



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I670880 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：108108280

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/056(2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2017/03/17	日本	2017-052257
2017/03/17	日本	2017-052254
2017/03/17	日本	2017-052255
2017/03/17	日本	2017-052256
2017/03/17	日本	2017-052396
2017/03/17	日本	2017-052397
2017/03/17	日本	2017-052258
2017/03/17	日本	2017-052085
2017/03/17	日本	2017-052086
2017/03/17	日本	2017-052088
2017/03/17	日本	2017-052259
2017/03/17	日本	2017-052260
2017/03/17	日本	2017-052398
2017/03/17	日本	2017-052399
2017/03/17	日本	2017-052400

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：松岡直樹 MATSUOKA, NAOKI (JP)；加味根丈主 KAMINE, HIROKAZU (JP)；高橋真生 TAKAHASHI, MASAKI (JP)；藤原一行 FUJIWARA, KAZUYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103891028A

JP 2015-164126A

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：46 項 圖式數：6 共 241 頁

(54)名稱

非水系電解液、非水系二次電池、單元組及併合系統

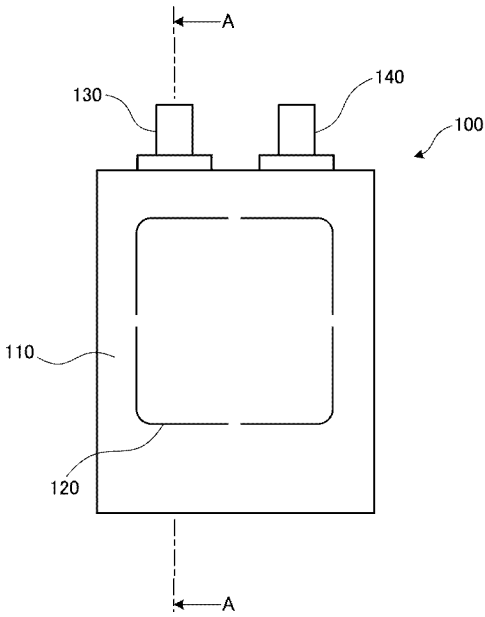
(57)摘要

本發明之目的在於提供一種尤其是能夠使用乙腈而提高所期望之電池性能之非水系電解液、非水系二次電池、單元組、及併合系統。本發明之非水系電解液之特徵在於含有：乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐。本發明之非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：上述非水系電解液中含有乙腈、與鋰鹽，上述非水系二次電池於 85°C 下進行 4 小時保存試驗後，用 5C 放電電容除以 1C 放電電容所算出之電容維持率為 70% 以上。又，上述非水系二次電池之特徵在於：於 85°C 下進行 4 小時保存試驗後之 0°C 下之離子導電度為 10 mS/cm 以上。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 100 非水系二次電池
- 110 電池外裝
- 120 電池外裝之空間
- 130 正極引線體
- 140 負極引線體



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水系電解液、非水系二次電池、單元組及併合系統

【技術領域】

本發明係關於一種非水系電解液、非水系二次電池、單元組、及併合系統。

【先前技術】

以鋰離子電池(LIB)為首之非水系二次電池之較大特徵在於輕量、高能量及長壽命，而廣範圍地用作各種可攜式電子機器電源。近年來，亦廣泛地用於以電動工具等動力工具為代表之產業用；電動汽車、電動自行車等之車載用。進而，於住宅用蓄電系統等蓄電領域中亦受到關注。

於專利文獻1所記載之發明中，揭示有關於應用於鋰離子電池等非水系二次電池之非水系電解質的發明。於專利文獻1中，揭示有添加雙順丁烯二醯亞胺與其他添加劑而製備之非水系電解質。

根據專利文獻2，可提供一種非水電解質電池，其可顯示出充分低之OCV(開路電壓)且可顯示出優異之壽命特性。

於專利文獻3所記載之發明中，記載有關於鋰離子電池之電解液的發明。於專利文獻3中，藉由高溫循環試驗等而測定特定循環後之電容以進行關於耐久性之評價。

根據專利文獻4，與現有之碳酸酯系之電解液相比，可使高溫下之保存特性及增長特性提高，使用該電解液之鋰離子電池於電容、效率、低溫、壽命等特性上可實現與先前者同等以上之性能。

於專利文獻5所記載之發明中，揭示有關於作為鋰離子電池用電解液

之溶劑及添加劑有用之碳酸伸乙烯酯的發明。

於專利文獻6所記載之發明中，揭示有關於具備含有鋰鹽、及非水系溶劑之電解液之非水系二次電池的發明。

於專利文獻7所記載之發明中，揭示有關於在非水系電解液中添加有氫氟酸或有機酸之非水電解液二次電池的發明。

根據專利文獻8，可提高充放電、循環特性。

於專利文獻9所記載之發明中，揭示有關於含有非水性有機溶劑、鋰鹽、及供於與過渡金屬螯合之錯合物形成添加劑之鋰離子電池用電解質的發明。根據專利文獻9，可提供過量充電特性等電池之安全性優異之鋰離子電池。

於專利文獻10所記載之發明中，揭示有關於可抑制由抗氧化劑引起之高溫環境下之電池特性劣化之非水電解質的發明。

於專利文獻11所記載之發明中，揭示有關於可使常溫及低溫下之初期電容及輸出特性提高之鋰離子電池用非水電解液的發明。於專利文獻11中，揭示有於非水電解液中包含有機溶劑、鋰鹽、及磷系化合物。

於專利文獻12所記載之發明中，揭示有關於改良二次電池用正極材料而提高了長壽命化、及速率特性等之電池的發明。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2016-143536號公報

[專利文獻2]日本專利特開2016-35901號公報

[專利文獻3]日本專利特開2014-194930號公報

[專利文獻4]日本專利特開2005-72003號公報

[專利文獻5]日本專利特開2012-25764號公報

[專利文獻6]國際公開第2013/062056號

[專利文獻7]日本專利特開2000-12079號公報

[專利文獻8]日本專利特開2009-218056號公報

[專利文獻9]日本專利特開2006-245001號公報

[專利文獻10]日本專利特開2011-154987號公報

[專利文獻11]日本專利特表2016-531388號公報

[專利文獻12]日本專利特開平10-208742號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然，關於以乙腈為基礎之電解液，可知需於負極表面形成用以抑制還原電解之覆膜，先前以來所使用之覆膜形成劑並不充分。

根據此前之研究可知，若未充分地形成可耐受乙腈電解液之覆膜，則於初期充電時或高溫環境下之各試驗時還原分解會進行，而導致產生氣體或電容降低等。

另一方面，若形成耐久性較強之覆膜，則向負極之鋰離子之插入、脫離受到阻礙，因此無法發揮作為乙腈之特徵之高離子傳導性。

因此，本發明係用以解決上述先前之課題者，其目的在於提供一種尤其於乙腈電解液中可提高所期望之電池性能之非水系電解液、非水系二次電池、單元組、及併合系統。

[解決問題之技術手段]

本發明之非水系電解液之特徵在於含有：乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐。

本發明中，較佳為上述非水系電解液含有 PF_6 陰離子。

本發明中，較佳為上述 PF_6 陰離子係 LiPF_6 解離所獲得者。

本發明中，較佳為上述環狀酸酐含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種。

本發明中，較佳為上述環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。

本發明中，較佳為進而含有鏈狀碳酸酯。

本發明中，較佳為上述鏈狀碳酸酯為選自由碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯及碳酸二甲酯所組成之群中之至少1種。

本發明中，較佳為上述鏈狀碳酸酯相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.15以上且2以下。

本發明中，較佳為上述鏈狀碳酸酯相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.25以上且2以下。

本發明中，較佳為上述鏈狀碳酸酯相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.4以上且2以下。

本發明中，較佳為上述非水系電解液含有水。

本發明中，較佳為上述水之含量相對於非水系電解液為1 ppm以上且200 ppm以下。

本發明中，較佳為上述非水系電解液含有醯亞胺鹽。

本發明中，較佳為上述醯亞胺鹽為選自由 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 所組成之群中之至少1種。

本發明中，較佳為進而含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯。

本發明中，較佳為上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳

酸伸乙酯及碳酸伸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

本發明中，較佳為上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為碳酸伸乙
烯酯，且碳酸伸乙烯酯之量於非水系電解液中為0.5體積%以上且4體積%
以下。

本發明中，較佳為進而含有作為上述環狀碳酸酯之氯加成物之有機
氯化合物。

本發明中，較佳為上述非水系電解液之-30℃下之離子導電度為3
mS/cm以上。

本發明中，較佳為上述非水系電解液之-10℃下之離子導電度為10
mS/cm以上。

本發明中，較佳為上述非水系電解液之20℃下之離子導電度為15
mS/cm以上。

本發明中，較佳為進而含有乙酸。

本發明中，較佳為進而含有丙腈。

本發明中，較佳為進而含有乙醛。

本發明中，較佳為進而含有2,6-二第三丁基對甲酚。

本發明中，較佳為進而含有具有以下之式(1)之化合物。

[化1]

式(1)

-N=

本發明中，較佳為上述化合物為含氮環狀化合物。

本發明中，較佳為上述鋰鹽之主成分為上述醯亞胺鹽，或者含有等量之上述醯亞胺鹽、與上述醯亞胺鹽以外之上述鋰鹽作為主成分。

本發明中，較佳為以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度含有上述醯亞胺鹽。

本發明中，較佳為上述醯亞胺鹽之含量相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3.0 mol以下。

本發明中，較佳為 PF_6 陰離子相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.01以上且未達0.08。

本發明中，較佳為上述鋰鹽含有 PO_2F_2 陰離子。

本發明中，較佳為上述 PO_2F_2 陰離子之含量相對於非水系電解液為0.001質量%以上且1質量%以下。

本發明中，較佳為上述非水系電解液於離子傳導中之活化能量於 $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ 下為15 kJ/mol以下。

本發明之非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：上述非水系二次電池中含有具有選自由 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{NH}_4$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}-\text{NH}-$ 、及 $(\text{NO}_3)-$ 所組成之群中之至少一種官能基之化合物，上述非水系二次電池於 85°C 下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

本發明之非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：上述非水系二次電池中含有選自由有機酸及其鹽、酸酐、以及 Li_2O 所組成之群中之至少一種化合物，上述有機酸含

有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種，上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

本發明之非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：上述非水系二次電池中含有具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物，上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

本發明之非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：上述非水系二次電池中含有選自由有機酸及其鹽、酸酐、以及Li₂O所組成之群中之至少一種化合物，上述有機酸含有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種，上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

本發明中，較佳為正極活性物質為Li_zMO₂(M含有Ni，且含有選自由Mn、Co、Al、及Mg所組成之群中之1種以上之金屬元素，進而Ni之元素含有比高於50%。又，z表示超過0.9且未達1.2之數)所表示之含鋰複合金屬氧化物。

本發明中，較佳為上述非水系電解液於注液前後之負極電位差為0.3 V以上。

本發明中，較佳為60℃下之200小時儲存試驗中之氣體產生量每1 mAh為0.008 ml以下。

本發明中，較佳為60℃下之720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率為400%以下。

本發明之單元組之特徵在於：其係具備如上述記載之非水系二次電池者，且於上述正極活性物質層中含有包含Fe之含鋰化合物，於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及B所組成之群中之至少1種以上之元素，於上述非水系電解液中含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種，將由4個單元之上述非水系二次電池串聯連接而成之模組以1個模組、或2個模組以上並聯連接之方式構成上述單元組，或者將由2個單元以上之上述非水系二次電池並聯連接而成之模組以4個模組串聯連接之方式構成上述單元組，每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V，於上述模組中搭載有BMS。

本發明之併合系統之特徵在於：其係將如上述所記載之單元組、與包含鋰離子電池以外之二次電池之模組或單元組加以組合而成。

本發明之單元組之特徵在於：其係具備如上述記載之非水系二次電池者，且於上述正極活性物質層中含有包含Fe之含鋰化合物，於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及B所組成之群中之至少1種以上之元素，於上述非水系電解液中含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種，將基於式(2)規定了上述非水系二次電池之單元數及模組數之上述單元組1個、或2個以上並聯連接而構成上述單元組，或者將由2個單元以上之上述

非水系二次電池並聯連接而成之模組基於式(2)及式(3)加以連接而構成上述單元組，每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V，於上述模組中搭載有BMS。

式(2)

每1個模組之單元串聯連接數X： $X=2、4、8、16$

式(3)

每個單元組之模組串聯連接數Y： $Y=16/X$

本發明之併合系統之特徵在於：其係將如上述記載之單元組、與包含鋰離子電池以外之二次電池之模組或單元組加以組合而成。

[發明之效果]

根據本發明之非水系電解液，可延遲高溫作動時及過量充電時之氣體產生，或可強化負極SEI，而獲得良好之低溫特性或輸出特性、進而高溫特性。

如上所述，根據本發明之非水系電解液、及使用其之非水系二次電池，於乙腈電解液中可提高所期望之電池性能。

【圖式簡單說明】

圖1係概略性地表示本實施形態之非水系二次電池之一例之俯視圖。

圖2係圖1之非水系二次電池之A-A線剖視圖。

圖3(a)、(b)係第43實施形態之單元組之概略說明圖。

圖4係第44實施形態之併合系統之概略說明圖。

圖5係第45實施形態之單元組之概略說明圖。

圖6係第46實施形態之併合系統之概略說明圖。

【實施方式】

以下，對用以實施本發明之形態(以下，僅稱為「本實施形態」)詳細地進行說明。

<第1實施形態：非水系電解液>

第1實施形態之非水系電解液之特徵在於含有：乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐。

於第1實施形態中，於乙腈中含有鋰鹽及環狀酸酐，於乙腈之還原分解前可強化並形成包含環狀酸酐之負極SEI(Solid Electrolyte Interface，固體電解質界面膜)。藉此，可有效地抑制由熱歷程引起之經時性之內部電阻之增加。

使用第1實施形態之非水系電解液之非水系二次電池藉由初次充電而可作為電池發揮功能，但於初次充電時由於電解液之一部分分解而穩定化。此時，有環狀酸酐原本於電解液中之含量較少，而且摻入至負極SEI等，從而初次充電後成分檢測困難之情形。

因此，關於使用乙腈電解液之非水系二次電池，只要於實施過初次充電之狀態下具有如下述所記載之特性，則可推測為具有本實施形態之非水系電解液之構成成分者。

又，於第1實施形態中，較佳為將上述電解液應用於包含於較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下插入、脫離鋰離子之負極之非水系二次電池。第1實施形態中之使用有非水系電解液之非水系二次電池由於會在1.0 V~0.4 V下分解之環狀酸酐之反應得到促進，故而即便包含對於還原分解較弱之乙腈，亦有利地作用於負極SEI之強化。

此時，負極較佳為含有會於較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。

另一方面，關於正極及、間隔件、及電池外裝，並無特別限定。

例如，於第1實施形態中，可藉由在85℃下保存4小時之試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率進行判別。具體而言，電容維持率較佳為70%以上。

<第2實施形態：非水系電解液>

第2實施形態中，較佳為於第1實施形態之非水系電解液含有PF₆陰離子。PF₆陰離子亦可為鋰鹽之LiPF₆於電解液中解離所獲得者。

如上所述，藉由含有PF₆陰離子，而氫自乙腈之 α 位置脫離以促進HF之產生，從而有效地形成作為負極SEI之構成要素之LiF。又，適量之水分更有效地促進環狀酸酐之負極SEI之形成反應。因此，藉由含有PF₆陰離子，而負極SEI之有機/無機複合化高效率地進行。第2實施形態之具體組成及用途例如與第1實施形態相同。

<第3實施形態：非水系電解液>

第3實施形態中，較佳為於第2實施形態之非水系電解液中，非水系電解液含有PF₆陰離子，PF₆陰離子係鋰鹽之LiPF₆於電解液中解離所獲得者。

如上所述，藉由含有PF₆陰離子，而氫自乙腈之 α 位置脫離以促進HF之產生，從而有效地形成作為負極SEI之構成要素之LiF。因此，藉由含有PF₆陰離子，而負極SEI之有機/無機複合化高效率地進行。第3實施形態之具體組成及用途例如與第1實施形態相同。

<第4實施形態：非水系電解液>

第4實施形態中，較佳為於第1實施形態至第3實施形態之任一種非水系電解液中，環狀酸酐含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中

之至少1種。可僅包含該等環狀酸酐之一種，亦可包含複數種。或者，亦可包含該等環狀酸酐以外之環狀酸酐。

又，環狀酸酐之含量較佳為相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下之範圍。又，環狀酸酐之含量更佳為相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。

根據含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種之非水系電解液，可於負極形成牢固之SEI，而更有效地抑制高溫加熱時之電阻增加。尤佳為至少含有琥珀酸酐。藉此，可更有效地於負極形成牢固之SEI。

<第5實施形態：非水系電解液>

於第5實施形態中，較佳為於第1實施形態至第4實施形態之任一種非水系電解液中，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。

環狀酸酐之含量係以相對於構成非水系電解液之全部成分之合計質量之質量百分率算出。更佳為環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.7質量%以下。

藉此，可更有效地促進負極SEI之強化。

第5實施形態之具體組成及用途例如與第1實施形態相同。

<非水系溶劑>

此處，對非水系溶劑進行說明。本實施形態中所謂「非水系溶劑」，係指自電解液中去除了鋰鹽及添加劑之要素。

於本實施形態中，含有乙腈作為必須成分，但除乙腈以外，亦可包含其他非水系溶劑。作為乙腈以外之非水系溶劑，例如可列舉：甲醇、乙

醇等醇類；非質子性溶劑等。其中，較佳為非質子性極性溶劑。

上述非水系溶劑中，作為非質子性溶劑之具體例，例如可列舉：碳酸仲乙酯、碳酸丙二酯、碳酸1,2-丁二酯、反式-碳酸2,3-丁二酯、順式-碳酸2,3-丁二酯、碳酸1,2-戊二酯、反式-碳酸2,3-戊二酯、順式-碳酸2,3-戊二酯、及碳酸仲乙烯酯、碳酸4,5-二甲基仲乙烯酯、及碳酸乙基仲乙酯所代表之環狀碳酸酯；4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,4-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、順式-4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、反式-4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,4,5-三氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,4,5,5-四氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、及4,4,5-三氟-5-甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮所代表之氟碳酸仲乙酯； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -戊內酯、 δ -己內酯、及 ϵ -己內酯所代表之內酯；亞硫酸乙二酯、亞硫酸丙二酯、亞硫酸丁二酯、亞硫酸戊烯、環丁磺、3-環丁烯磺、3-甲基環丁磺、1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、1-丙烷1,3-磺內酯、二甲基亞磺、四亞甲基亞磺、及乙二醇亞硫酸酯所代表之硫化合物；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、及1,3-二噁烷所代表之環狀醚；碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、異丙基碳酸甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸二丁酯、碳酸乙丙酯、及碳酸甲基三氟乙酯所代表之鏈狀碳酸酯；三氟碳酸二甲酯、三氟碳酸二乙酯、及三氟碳酸甲酯乙酯所代表之鏈狀氟化碳酸酯；丙腈、丁腈、戊腈、苯甲腈、及丙烯腈所代表之單腈；甲氧基乙腈及3-甲氧基丙腈所代表之烷氧基取代腈；丙二腈、琥珀腈、戊二腈、己二腈、1,4-二氰基庚烷、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷、2,6-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、2,7-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、2,8-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,6-二氰基癸烷、及2,4-二

甲基戊二腈所代表之二腈；苯甲腈所代表之環狀腈；丙酸甲酯所代表之鏈狀酯；二甲氧基乙烷、二乙醚、1,3-二氧雜環戊烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、及四乙二醇二甲醚所代表之鏈狀醚； Rf^4-OR^5 (Rf^4 為含有氟原子之烷基， R^5 為亦可含有氟原子之有機基)所代表之氟化醚；丙酮、甲基乙基酮、及甲基異丁基酮所代表之酮類等，此外，亦可列舉該等氟化物所代表之鹵化物。該等可單獨使用1種，或組合2種以上使用。

又，該等其他之非水系溶劑中，更佳為使用環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯中之1種以上。此處，可僅選擇使用作為環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯例示於上述中者中之1種，亦可使用2種以上(例如，上述例示之環狀碳酸酯中之2種以上、上述例示之鏈狀碳酸酯中之2種以上、或包含上述例示之環狀碳酸酯中之1種以上及上述例示之鏈狀碳酸酯中之1種以上之2種以上)。該等之中，作為環狀碳酸酯，更佳為碳酸仲乙酯、碳酸丙二酯、碳酸仲乙烯酯、或氟碳酸仲乙酯，作為鏈狀碳酸酯，更佳為碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲酯、或碳酸二乙酯。

乙腈易於被電化學性地還原分解。因此，較佳為進行如下操作中之至少1者：將乙腈與其他溶劑進行混合；及添加用以對電極形成保護覆膜之電極保護用添加劑。

為了提高有助於非水系二次電池之充放電之鋰鹽之游離度，非水系溶劑較佳為含有環狀之非質子性劑性溶劑之1種以上，更佳為包含環狀碳酸酯之1種以上。

以下，對關於非水系溶劑之較佳形態具體地進行說明。

<第6實施形態：非水系電解液>

第6實施形態中，較佳為於第1實施形態至第5實施形態之任一種非水

系電解液中，進而含有上述所記載之鏈狀碳酸酯。

藉由將乙腈與鏈狀碳酸酯併用，而有利地作用於乙腈與 LiPF_6 之締合抑制。

第6實施形態中，例如可設為含有乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、鋰鹽、及琥珀酸酐(SAH)之構成。

此時，負極較佳為含有會於較0.4 V vs. Li/Li^+ 低之電位下吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。

另一方面，正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。

藉由以上之構成，對於非水系二次電池之高溫耐久性顯現出顯著之效果，即便於高溫環境下亦可獲得長壽命。

<第7實施形態：非水系電解液>

第7實施形態中，較佳為於第6實施形態之非水系電解液中，例如作為鏈狀碳酸酯，為選自由碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、及碳酸二甲酯所組成之群中之至少1種。

作為第7實施形態之具體組成，為包含 LiPF_6 、乙腈(AcN)、及碳酸二乙酯(DEC)之非水系電解液。進而，亦可含有 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)及 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)作為鋰鹽。進而，較佳為含有琥珀酸酐(SAH)、順丁烯二酸酐(MAH)、及鄰苯二甲酸酐(PAH)作為環狀酸酐。

使用第7實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可用於寒冷地用。

<第8實施形態：非水系電解液>

第8實施形態中，較佳為於第6實施形態或第7實施形態之非水系電解

液中，鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.15以上且2以下。

藉由將乙腈與鏈狀碳酸酯併用，而有利地作用於乙腈與 LiPF_6 之締合抑制。其中，鏈狀碳酸酯係極性較低。因此，為了即便含有鏈狀碳酸酯亦適當地抑制低溫區域下之離子導電度之降低，而調節鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率。

即，於第8實施形態中，主要將鏈狀碳酸酯相對於會對溶解性造成影響之乙腈之混合莫耳比率調節為特定範圍。關於鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率，若設為乙腈之莫耳數A與鏈狀碳酸酯之莫耳數C，則以C/A表示。

即，於第8實施形態中，將鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率(C/A)調整為0.15以上且2以下。

於本實施形態中，更佳為滿足如下全部情況：(1)含有 LiPF_6 與非水系溶劑，且含有乙腈與鏈狀碳酸酯作為非水系溶劑；(2) LiPF_6 含量相對於水系溶劑1 L為1.5 mol以下；(3) LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比為0.08以上且0.16以下；(4)鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.15以上且2以下。

藉此，可更有效地解決 LiPF_6 之締合防止、與離子導電度之降低抑制之權衡問題。

第8實施形態之具體組成及用途例如與第7實施形態相同。

<第9實施形態：非水系電解液>

第9實施形態中，較佳為於第6實施形態或第7實施形態之非水系電解液中，鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.25以上且2以下。

第9實施形態係進一步限定第8實施形態者。藉此，即便含有鏈狀碳

酸酯，亦可更有效地將低溫區域下之離子導電度降低抑制為恰當程度。

<第10實施形態：非水系電解液>

第10實施形態中，較佳為於第6實施形態或第7實施形態之非水系電解液中，鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.4以上且2以下。

第10實施形態係進一步限定第9實施形態者。藉此，即便含有鏈狀碳酸酯，亦可進一步有效地將低溫區域下之離子導電度降低抑制為恰當程度。具體而言，未發現作為締合物之白色沈澱之析出，且於-30℃下可獲得3 mS/cm以上之離子導電度。根據本實施形態，較佳為無由締合物引起之離子傳導阻礙，且於-30℃下可獲得3.5 mS/cm以上之離子導電度，更佳為無由締合物引起之離子傳導阻礙，且可獲得4 mS/cm以上之離子導電度，進而較佳為不會形成締合物，且可獲得4.5 mS/cm以上之離子導電度。

<第11實施形態：非水系電解液>

第11實施形態中，較佳為於第1實施形態至第10實施形態之任一種非水系電解液中，含有水。藉由添加微量之水，可促進環狀酸酐之負極SEI之形成反應，可使過量充電時之氣體產生較先前延遲。

如上所述，環狀酸酐有助於負極SEI(Solid Electrolyte Interface)之形成。又，藉由水而促進環狀酸酐之負極SEI形成反應，而可使過量充電時之膨脹氣體之產生延遲。

使用第11實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可設為如下構成：具有於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且基於2C過量充電試驗之達到60℃之時間為20分鐘以上。

又，使用第11實施形態之非水系電解液之非水系二次電池並無特別限定，可較佳地應用於袋型單元。再者，亦稱為層壓型。即，本實施形態之非水系二次電池於袋型單元中可抑制過量充電時之膨脹，可較先前提高安全性。

使用第11實施形態之非水系電解液之非水系二次電池並無特別限定，但可較佳地應用於供於進行滿充電之智慧型手機或行動IT機器用之袋型單元電池。

根據以上之構成，可抑制非水系二次電池之過量充電時之膨脹，而獲得優異之安全性。

<第12實施形態：非水系電解液>

第12實施形態中，較佳為於第11實施形態之非水系電解液中，水之含量相對於非水系電解液為1 ppm以上且200 ppm以下。

對於以至開發出第11實施形態及第12實施形態之技術之發展進行說明。關於以乙腈為基礎之電解液，與現有之碳酸酯電解液相比，於過量充電時較早地鼓出。其原因在於：乙腈電解液於過量充電時容易產生氣體。因此，本發明者等人適當選擇對於乙腈電解液之添加劑，進而適當調節添加劑之含量，以至開發出與先前相比可使過量充電時之氣體產生延遲之非水系電解液及使用其之非水系二次電池。

即，本實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、及鋰鹽，進而含有1 ppm以上且200 ppm以下之水、及環狀酸酐。

如上所述，於本實施形態中，除乙腈、鋰鹽以外，亦含有1 ppm以上且200 ppm以下之水、及環狀酸酐。水較佳為1 ppm以上且150 ppm以下，更佳為10 ppm以上且100 ppm以下。

環狀酸酐有助於形成負極SEI。於本實施形態中，藉由添加微量之水，可促進環狀酸酐之負極SEI之形成反應，使過量充電時之氣體產生較先前延遲。再者，水較佳為於SEI形成反應中被消耗。於水之添加量過多之情形時，有即便於SEI形成反應以後，於電解液中亦殘留水，而於並非過量充電之通常使用時之階段進行電解之虞。

於本實施形態中，根據基於2C過量充電試驗之達到60℃之時間進行評價。認識到藉由如本實施形態般含有1 ppm以上且200 ppm以下之水、及環狀酸酐，與不包含水及環狀酸酐之至少一者之非水系電解液相比，可使達到60℃之時間延遲，而使氣體產生較比較例得到抑制。

又，於本實施形態中，雖無特別限定，但可將基於2C過量充電試驗之達到60℃之時間設為20分鐘以上，較佳為設為22分鐘以上。

第12實施形態之非水系電解液之具體組成例如可設為含有乙腈(AcN)、鋰鹽、1 ppm~200 ppm之水、及作為環狀酸酐之琥珀酸酐(SAH)之構成。

<第13實施形態：非水系電解液>

第13實施形態中，較佳為於第1實施形態至第12實施形態之任一種非水系電解液中，含有鹽亞胺鹽。

對於以至開發出第13實施形態之技術之發展進行說明。既知電解液係以提高離子導電度及電池之循環特性等為目的，而使用雙(氟磺鹽)亞胺鋰(LiFSI)等鹽亞胺鹽。此處，所謂鹽亞胺鹽，係 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [m係0~8之整數]所表示之鋰鹽。然而，包含鹽亞胺鹽之非水電解液存在如下問題：由於充放電而鹽亞胺鹽與用作鋰離子電池之正極集電體之鋁形成可溶性錯合物，因此腐蝕進行而使鹽亞胺鹽溶出至電解液中。因此，本發明者

等人以提供如下電解液為目的而以至開發出本發明，該電解液係即便包含醯亞胺鹽，鋁亦難以因充放電而溶出。

第13實施形態之特徵在於：含有乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐，且鋰鹽含有醯亞胺鹽。

此處，於第13實施形態中，較佳為包含第2實施形態之 PF_6 陰離子。 PF_6 陰離子係與水反應而產生氟化氫(以下，記載為 HF)與 PF_5 。源自 HF 之游離之氟離子係與作為正極集電體之鋁進行反應而於表面製作鈍態覆膜。藉此，抑制包含鋁之正極之腐蝕，而抑制鋁向電解液中溶出。

又，乙腈若於 PF_5 之存在下發熱，則氫自 α 位脫離而促進源自 PF_6 陰離子之 HF 產生。藉此，即便於鋁之腐蝕進行之高溫環境下，亦促進鈍態覆膜之修復，而進一步抑制鋁之溶出。即，即便進行充放電，亦可抑制鋁之溶出。

又，第13實施形態中，非水系電解液較佳為含有1 ppm以上且200 ppm以下之水，尤佳為含有1 ppm以上且30 ppm以下之水。其原因在於：於非水系電解液中，適量之水有助於鋁之鈍態化。

作為第13實施形態之具體組成，係含有乙腈(AcN)作為非水系溶劑，包含 LiPF_6 及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)等醯亞胺鹽、以及水作為鋰鹽之非水系電解液。進而，亦可包含順丁烯二酸酐、琥珀酸酐或鄰苯二甲酸酐作為環狀酸酐。

此時，負極並無特別限定。另一方面，正極亦無限定，作為正極活性物質，較佳為具有層狀岩鹽型之結晶之含鋰化合物。又，間隔件及電池外裝並無特別限定。

<第14實施形態：非水系電解液>

第14實施形態中，較佳為於第13實施形態之非水系電解液中，醯亞胺鹽包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種。可僅包含該等醯亞胺鹽之一者，亦可包含兩者。或者，亦可包含該等醯亞胺鹽以外之醯亞胺鹽。

於第14實施形態中，亦與第13實施形態同樣地，藉由氫自乙腈之 α 位置脫離而促進源自 PF_6 陰離子之 HF 產生，即便於使用醯亞胺鹽之情形時，亦可促進鋁鈍態之形成。

再者，於第14實施形態中，較佳為於 LiPF_6 系乙腈電解液中添加 LiPO_2F_2 、環狀酸酐、及醯亞胺鹽。藉此，可兼顧高溫加熱時之電阻增加抑制與低溫特性。

又，第14實施形態中，較佳為對於 LiPF_6 系乙腈電解液，添加0.01～1質量%之 LiPO_2F_2 、0.01～1質量%之環狀酸酐、及成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度之醯亞胺鹽。藉此， LiPO_2F_2 與環狀酸酐強化負極SEI，而抑制高溫加熱時之電阻增加。又，藉由醯亞胺鹽而發揮優異之低溫特性。

又，第14實施形態中，較佳為添加相對於乙腈電解液為0.1～0.5質量%之 LiPO_2F_2 、及相對於電解液為0.01～0.5質量%之環狀酸酐。又，醯亞胺鹽(尤其是 LiFSI)之含量較佳為相對於非水系溶劑1 L為0.5～3 mol。藉此， LiPO_2F_2 與環狀酸酐強化負極SEI，而抑制高溫加熱時之電阻增加。

<第15實施形態：非水系電解液>

第15實施形態中，較佳為於第1實施形態至第14實施形態之任一種非水系電解液中，進而含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯。

對於以至開發出第15實施形態之技術之發展進行說明。例如，使用現有之乙腈電解液之電池存在如下情形：若於 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ (意指 50°C 以上

且60℃以下)下使用或放置，則電池性能明顯地降低，而迎來動作極限。其原因在於：若乙腈於PF₅之存在下發熱，則氫自 α 位脫離而促進產生HF，而使電池性能急遽地降低。因此，本發明者等人以減少50℃～60℃下之HF之產生量為目的而以至開發出本發明。即，第15實施形態中，不含有具有飽和二級碳之非水系溶劑。

本發明者等人發現如下傾向：若於非水系溶劑中包含飽和二級碳，則質子容易脫離，因此促進50℃～60℃下之HF之產生。即，發現，於本實施形態之非水系電解液中，藉由不含有具有飽和二級碳之非水系溶劑，而可減少50℃～60℃下之HF之產生量。

此處，所謂「飽和二級碳」，係指鍵結至碳原子之相鄰之碳原子之數為2個者。又，所謂飽和，意指不具有雙鍵、三鍵。

具有飽和二級碳之非水系溶劑之具體例例如為碳酸丙二酯、1,2-碳酸丁二酯、反式-碳酸2,3-丁二酯、順式-碳酸2,3-丁二酯、碳酸1,2-戊二酯、反式-碳酸2,3-戊二酯、順式-碳酸2,3-戊二酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -己內酯、2-甲基四氫呋喃、異丙基碳酸甲酯，並無特別限定。

又，發現，藉由使用不具有飽和二級碳之碳酸酯系溶劑作為非水系溶劑，可抑制50℃～60℃下之HF之產生。

又，發現，藉由將不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯以乙腈以上之體積比率含有，而進一步抑制由乙腈引起之於50℃～60℃下之HF之產生促進。

第15實施形態之非水系電解液之其他態樣之特徵在於：其係含有含有乙腈之非水系溶劑、及LiPF₆者，且60℃下之氟化氫之產生量相對於25℃下之氟化氫之產生量的增加率為165%以下。如上所述，可藉由減少60

℃下之氟化氫之產生量相對於25℃下之氟化氫之產生量的增加比率，可獲得即便於夏季之屋外及熱帶地區(下述)使用或放置，電池性能亦不會明顯降低，而適於夏季之屋外用、熱帶地區用之非水系二次電池。

第15實施形態中，較佳為LiPF₆系乙腈電解液經不具有飽和三級碳之非水系溶劑稀釋。具有飽和二級碳之碳酸酯(例如，碳酸丙二酯)由於質子容易脫離，故而有促進50～60℃下之HF產生之傾向，但若利用不具有飽和三級碳之非水系溶劑進行稀釋，則可有效地抑制HF產生。

作為第15實施形態之更具體之組成，係包含六氟磷酸鋰(LiPF₆)、乙腈(AcN)、碳酸仲乙酯(EC)及/或碳酸仲乙烯酯(VC)、以及碳酸二乙酯(DEC)之非水系電解液。進而，亦可含有LiN(SO₂F)₂(LiFSI)LiN(SO₂CF₃)₂(LiTFSI)、及LiB(C₂O₄)₂(LiBOB)作為鋰鹽。

此時，負極並無特別限定。另一方面，正極亦無限定，作為正極活性物質，較佳為具有層狀岩鹽型之結晶之含鋰化合物。

又，間隔件及電池外裝並無特別限定。

如上所述，根據第15實施形態之非水系電解液，可抑制50℃～60℃下之HF之產生。

使用第15實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可應用於通用品或汽車等，但均適於夏季之屋外用、在熱帶、乾燥帶等中使用之所謂熱帶地區用。例如，本實施形態中，電池外裝可應用與先前同樣之構成。即，即便將電池外裝設為與先前同樣之構成，亦可獲得適於夏季之屋外用、熱帶地區用之非水系二次電池。因此，製造製程不繁雜而可適當地抑制製造費用之上升。

<第16實施形態：非水系電解液>

第16實施形態中，於第15實施形態之非水系電解液中，作為不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，例如可列舉：碳酸仲乙酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸4,5-二甲基仲乙烯酯、及氟碳酸仲乙酯。

該等之中，較佳為選自由碳酸仲乙酯、碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種。

第16實施形態之具體組成及用途係與第15實施形態相同。

<第17實施形態：非水系電解液>

第17實施形態中，較佳為於第16實施形態之非水系電解液中，不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為碳酸仲乙烯酯，且碳酸仲乙烯酯之量於非水系電解液中為0.5體積%以上且4體積%以下。

為了於負極表面抑制乙腈之還原分解反應而需添加劑，若添加劑不足，則電池性能急遽地降低。另一方面，過度之覆膜形成會導致低溫性能之降低。

因此，第17實施形態中，藉由將作為添加劑之碳酸仲乙烯酯之添加量調整為上述範圍內，可將界面(覆膜)電阻抑制為較低，而可抑制低溫時之循環劣化。

又，第17實施形態中，較佳為碳酸仲乙烯酯之量未達3體積%。藉此，可更有效地提高低溫耐久性，而可提供低溫性能優異之二次電池。

作為第17實施形態之更具體之組成，係如下非水系電解液，其含有乙腈、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)等鹽亞胺鹽、碳酸仲乙烯酯及琥珀酸酐(SAH)，且碳酸仲乙烯酯於非水系電解液中包含0.1體積%以上且4體積%以下、較佳為0.2體積%以上且未達3體積%、進

而較佳為0.5體積%以上且未達2.5體積%，琥珀酸酐於非水系電解液中包含未達1質量%。

<第18實施形態：非水系電解液>

第18實施形態中，較佳為於第15實施形態至第17實施形態之任一種非水系電解液中，進而含有作為環狀碳酸酯之氯加成物之有機氯化合物。

此處，環狀碳酸酯並無限定，於本實施形態中，較佳為使用碳酸伸乙烯酯(VC)。於以下之實施形態中，具體地表示碳酸伸乙烯酯之氯加成物。

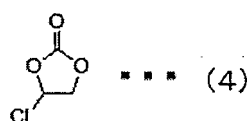
第18實施形態中，較佳為於乙腈電解液中添加有機氯化合物(源自VC原料之氯化物)與環狀酸酐。藉此，可強化負極SEI。

又，第18實施形態中，較佳為添加相對於乙腈電解液為0.1～500 ppm之有機氯化合物、及相對於電解液為0.01～1質量%之環狀酸酐。藉由強化負極SEI，可提高使用乙腈電解液之電池之高溫耐久性能。

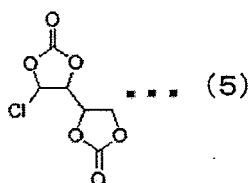
又，第18實施形態中，較佳為添加相對於乙腈電解液為0.5～10 ppm之有機氯化合物、及相對於電解液為0.01～0.5質量%之環狀酸酐。會於低電位下分解之有機氯化合物可促進環狀酸酐之負極SEI形成反應，而強化SEI。藉此，可提高使用乙腈電解液之電池之高溫耐久性能。

本實施形態中，有機氯化合物較佳為選自由下述式(4)～(7)所表示之化合物所組成之群中之1種以上之化合物。

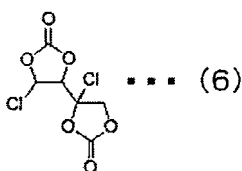
[化2]



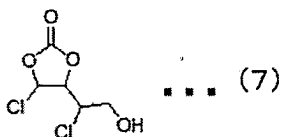
[化3]



[化4]



[化5]



可將式(4)至式(7)所示之有機氯化合物單獨地使用，亦可將種類不同之2種以上之有機氯化合物複合而使用。

非水系溶劑之中，藉由使用屬於易於還原之種類之源自碳酸伸乙烯酯之氯加成物，而於乙腈之還原分解前SEI之形成反應確實地進行，因此可謀求負極SEI之進一步強化，而可更有效地提高非水系二次電池之高溫耐久性。

又，該等其他非水系溶劑之中，更佳為使用環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯中之1種以上。此處，可僅選擇使用作為環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯例示

於上述中者中之1種，亦可使用2種以上(例如，上述例示之環狀碳酸酯中之2種以上、上述例示之鏈狀碳酸酯中之2種以上、或包含上述例示之環狀碳酸酯中之1種以上及上述例示之鏈狀碳酸酯中之1種以上之2種以上)作為環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯。該等之中，作為環狀碳酸酯，更佳為碳酸仲乙酯、碳酸丙二酯、碳酸仲乙烯酯、或氟碳酸仲乙酯，作為鏈狀碳酸酯，更佳為碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲酯、或碳酸二乙酯。

第18實施形態以此為前提，應用於非水系電解液，其含有乙腈、及鋰鹽，進而包含有機氯化物、及環狀酸酐。

如上所述，第18實施形態中，較佳為除乙腈、及鋰鹽以外，亦包含有機氯化物、及環狀酸酐。有機氯化物例如為源自碳酸仲乙烯酯(VC)原料之氯化物。藉由包含有機氯化物、及環狀酸酐而可強化負極SEI。有機氯化物由於氯之吸電子性效果而LUMO(最低非佔據分子軌道)能量較低。由於電子進入LUMO之反應為還原反應，故而LUMO能量與添加劑之還原性存在相關關係，LUMO能量越低，還原電位越高，即意指容易還原。本實施形態中之有機氯化物係較乙腈容易被充分還原之化合物，而暗示較乙腈之還原分解，電化學反應會先進行。然而，於單獨地使用有機氯化物之情形時，不會有助於形成有效之SEI。相對於此，若同時使用有機氯化物與環狀酸酐，則不僅對於負極SEI之形成有效，亦可藉由協同效應而抑制由還原性過高引起之非電化學之副反應，而抑制反覆充放電循環時之內部電阻增加。如上所述，由於可強化負極SEI，故而根據使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池，可使高溫耐久性提高。

本實施形態中，以50℃下之循環試驗(100個循環)之電容維持率評價

高溫耐久性。此時，電容維持率越高，越抑制反覆充放電循環時之內部電阻增加，因此可得出如下結論：強化負極SEI而高溫耐久性提高。

並且，第18實施形態中，較佳為上述所記載之有機氯化物為環狀碳酸酯之氯加成物。

有機氯化物之含量較佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且500 ppm以下。有機氯化物之含量係以相對於構成非水系電解液之全部成分之合計重量之質量ppm算出。有機氯化物之含量更佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且300 ppm以下。

又，第18實施形態中，較佳為環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。環狀酸酐之含量係以相對於構成非水系電解液之全部成分之合計質量之質量百分率算出。更佳為環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.05質量%以上且1質量%以下。

藉此，可謀求負極SEI之更為強化，而可更有效地提高使用乙腈電解液之非水系二次電池之高溫耐久性能。

又，本實施形態中，進而較佳為有機氯化物之含量相對於非水系電解液為0.5 ppm以上且10 ppm以下。又，進而較佳為環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。進而更佳為環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.3質量%以下。藉由如上述般規定含量，會於低電位下分解之有機氯化物促進環狀酸酐之負極SEI形成反應，而可謀求負極SEI之進一步強化。藉此，可更確實地提高使用乙腈電解液之非水系二次電池之高溫耐久性能。

本實施形態中，雖並無特別限定，但可將進行過50℃下之循環試驗100個循環時之電容維持率設為60%以上，較佳為設為70%以上，進而較

佳為設為80%以上。

關於50°C之循環試驗方法，於下文詳述，進行100個循環之充放電，根據將第1個循環之放電電容設為100%時之第100個循環之放電電容而求出電容維持率。

<第19實施形態：非水系電解液>

第19實施形態中，較佳為於第13實施形態及第14實施形態之任一種非水系電解液中，-30°C下之離子導電度為3 mS/cm以上。

對於以至開發出第19實施形態之技術之發展進行說明。例如，使用現有電解液之電池於-20°C左右迎來動作極限。其原因在於：現有電解液中，-20°C下之離子導電度變得過小而無法獲得動作所需之輸出。因此，本發明者等人係以即便於較-20°C低之溫度(具體而言-30°C)下，亦至少獲得現有電解液之-20°C相當之離子導電度為目的而以至開發出本發明。

第19實施形態之非水系電解液較佳為含有非水系溶劑及LiPF₆(鋰鹽)。並且，第19實施形態之非水系電解液之特徵在於：-30°C下之離子導電度為3 mS/cm以上。

含有環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯、及LiPF₆之現有電解液之於-20°C下之離子導電度為約2.7 mS/cm。因此，關於第19實施形態之非水系電解液之離子導電度，於-30°C下具有現有電解液之-20°C相當之離子導電度程度、或者高於其之離子導電度。藉此，即便於在-30°C之低溫下使用利用第19實施形態之非水系電解液之非水系二次電池的情形時，亦可獲得與將使用現有電解液之電池於-20°C之環境下使用時相同程度以上之輸出。再者，-20°C係現有LIB之動作範圍之下限界。因此，可使動作極限較先前移至更低溫區域。

又，本實施形態中，較佳為 -30°C 下之離子導電度為3.5以上。更佳為 -30°C 下之離子導電度為4.0以上。又，進而較佳為 -30°C 下之離子導電度為4.5以上。藉此，可使動作極限較先前移至進一步低溫區域，而可獲得更穩定之低溫特性。

又，第19實施形態中，較佳為含有乙腈作為非水系溶劑。即，作為非水系溶劑，含有乙腈作為必須成分，亦可單獨地含有乙腈，或者含有乙腈以外之非水系溶劑。

然而，於含有乙腈及 LiPF_6 之非水系溶劑時，乙腈與 LiPF_6 之締合防止、與離子導電度之降低抑制係權衡關係。即，若促進乙腈與 LiPF_6 之締合防止，則離子導電度降低，另一方面，若促進離子導電度之降低抑制，則變得容易形成締合物。

因此，第19實施形態中，調節 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率。關於 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率，若設為乙腈之莫耳數A、與 LiPF_6 之莫耳數B，則以 B/A 表示。

LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率主要對締合物量造成影響。第18實施形態中，較佳為 LiPF_6 含量相對於非水系溶劑1 L為1.5 mol以下，並且 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率為0.08以上且0.16以下。藉此，可實現較高之離子導電度。

較佳為一併含有乙腈與鏈狀碳酸酯作為非水系溶劑。即，作為非水系電解液，包含 LiPF_6 、及作為非水系溶劑之乙腈及鏈狀碳酸酯。鏈狀碳酸酯之種類並無限定，例如作為鏈狀碳酸酯，可選擇碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲酯等。

作為第19實施形態之具體組成，係包含六氟磷酸鋰(LiPF_6)、乙腈

(AcN)、以及碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)中之1種以上之非水系電解液。進而，亦可包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{LiTFSI})$ 及 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{LiBOB})$ 作為鋰鹽。

第19實施形態中，較佳為含有 LiPF_6 與非水系溶劑， LiPF_6 含量相對於非水系溶劑1 L為1.5 mol以下，非水系溶劑含有乙腈與鏈狀碳酸酯， LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比為0.08以上且0.4以下，且鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.3以上且2以下。若於此種組成範圍內，則可解決乙腈與 LiPF_6 之締合防止(增加鏈狀碳酸酯)與低溫區域下之離子導電度之降低抑制(增加乙腈)之權衡問題。

根據第19實施形態之非水系電解液，可較先前使低溫區域下之離子導電度提高。具體而言，於 -30°C 下具有現有電解液之 -20°C 相當之離子導電度、或者高於其之離子導電度。第19實施形態中，於乙腈電解液中，可使配位有於 -10°C 以下出現之2個以上之 Li^+ 之 PF_6 陰離子締合物量為特定量以下。

使用第19實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可應用於通用品或汽車等，但均適於寒冷地區用。例如，於本實施形態中，電池外裝可應用與先前同樣之構成。即，即便將電池外裝設為與先前同樣之構成，亦可獲得適於寒冷地區用之非水系二次電池。因此，製造製程不繁雜而可適當地抑制製造費用之上升。

<第20實施形態：非水系電解液>

第20實施形態中，較佳為於第1實施形態至第18實施形態之任一種非水系電解液中， -10°C 下之離子導電度為10 mS/cm以上。

對於以至開發出第20實施形態之技術之發展進行說明。關於使用乙

腈與環狀碳酸酯作為溶劑且包含 LiPF_6 作為鋰鹽之電解液，藉由環狀碳酸酯而抑制乙腈與 LiPF_6 之締合而維持 LiPF_6 之離子解離。藉此，該電解液於常溫下顯示出較高之離子導電度。然而，環狀碳酸酯由於為高黏度，故而有低溫下 Li 離子之擴散受到阻礙而離子導電度降低之問題。本發明者等人發現，於 -10°C 附近下電解液之離子導電度急遽地降低，藉此產生使用電解液之電池之輸出降低。因此，本發明者等人以即便於 -10°C 下亦獲得相當於常溫之離子導電度為目的而以至開發出本發明。

含有環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及 LiPF_6 之現有電解液之於 25°C 下之離子導電度為 8 mS/cm 以上且 9 mS/cm 以下。因此，本實施形態之非水系電解液之離子導電度具有 -10°C 下現有電解液之 25°C 相當之離子導電度程度、或者高於其之離子導電度。藉此，即便於在 -10°C 之低溫下使用利用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池的情形時，亦可獲得與將使用現有電解液之電池於 25°C 之環境下使用時相同程度以上之輸出。因此，可使動作極限較先前移至更低溫區域。

又，本實施形態中，較佳為 -10°C 下之離子導電度為 10.5 mS/cm 以上。更佳為 -10°C 下之離子導電度為 11.0 mS/cm 以上。又，進而較佳為 -10°C 下之離子導電度為 11.5 mS/cm 以上。又，進而更佳為 -10°C 下之離子導電度為 12.0 mS/cm 以上。藉此，可使動作極限較先前移至進一步低溫區域，而可獲得更穩定之低溫特性。

又，本實施形態中，作為非水系溶劑，並無特別限定，較佳為含有乙腈。即，作為非水系溶劑，含有乙腈作為必須成分，亦可單獨地含有乙腈、或者含有乙腈以外之非水系溶劑。

如第19實施形態所記載，於含有乙腈及 LiPF_6 之非水系溶劑時，乙腈

與 LiPF_6 之締合防止、與離子導電度之降低抑制係權衡關係。即，若促進締合防止，則低溫下離子導電度降低，另一方面，若促進低溫下之離子導電度之降低抑制，則變得容易形成締合物。

因此，於第20實施形態中，亦調節 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率。關於 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率，若設為乙腈之莫耳數A、與 LiPF_6 之莫耳數B，則以 B/A 表示。

LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率主要對於締合物量造成影響。第20實施形態中，較佳為 LiPF_6 含量相對於非水系溶劑1 L為1.5 mol以下，並且 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率為0.01以上且未達0.08。藉此，可有效地抑制締合物之形成。

又，較佳為一併含有乙腈與環狀碳酸酯作為非水系溶劑。即，包含 LiPF_6 作為非水系電解液，含有乙腈、及環狀碳酸酯作為非水系溶劑。例如，作為環狀碳酸酯，可選擇碳酸仲乙酯、碳酸丙二酯、碳酸仲乙烯酯、氟碳酸仲乙酯等。

藉由併用乙腈與環狀碳酸酯，而有利地作用於乙腈與 LiPF_6 之締合抑制。其中，環狀碳酸酯於低溫下阻礙 Li 離子之擴散。因此，於包含環狀碳酸酯之電解液中，於 -10°C 附近離子導電度急遽地降低。因此，即便於電解液中含有環狀碳酸酯，亦適當地抑制 -10°C 下之離子導電度之降低，因此調節環狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率。

即，將主要對於締合物量造成影響之 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率、與主要對於溶解性造成影響之環狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率調節為特定範圍。關於環狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率，若設為乙腈之莫耳數A與環狀碳酸酯之莫耳數C，則以 C/A 表示。

具體而言，較佳為 LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比率(B/A)大於0且為0.13以下，環狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比率(C/A)為0.05以上且3.1以下。藉此，於含有乙腈之電解液中，可將配位有於 -10°C 以下出現之2個以上之 Li^+ 之 PF_6 陰離子締合物量設為特定量以下。所謂特定量以下，意指於電解液中未見白色沈澱之析出。

又，更佳為滿足如下全部情況：(1)含有 LiPF_6 與非水系溶劑，且含有乙腈與環狀碳酸酯作為非水系溶劑；(2) LiPF_6 含量相對於非水系溶劑1 L為1.5 mol以下；(3) LiPF_6 相對於乙腈之混合莫耳比為0.01以上且未達0.08；(4)環狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.05以上且3以下。

藉此，即便為包含於低溫下視為不利之環狀碳酸酯之電解液，亦可於低溫區域下發揮較高之離子導電度，並且可防止乙腈與 LiPF_6 之締合。具體而言，未見作為締合物之白色沈澱之析出，且於 -10°C 下可獲得10 mS/cm以上之離子導電度。根據本實施形態，較佳為無離子傳導阻礙，且於 -10°C 下可獲得10.5 mS/cm以上之離子導電度，更佳為無離子傳導阻礙，且可獲得11.0 mS/cm以上之離子導電度，進而較佳為無離子傳導阻礙，且可獲得11.5 mS/cm以上之離子導電度，進而更佳為無離子傳導阻礙，且可獲得12.0 mS/cm以上之離子導電度。

根據第20實施形態之非水系電解液，可較先前提高低溫區域下之離子導電度。具體而言，具有 -10°C 下現有電解液之 25°C 相當之離子導電度、或者高於其之離子導電度。

使用第20實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可應用於通用品或汽車等，但均適用於寒冷地區用。例如於本實施形態中，電池外裝可應用與先前同樣之構成。即，即便將電池外裝設為與先前同樣之構成，亦

可獲得適於寒冷地區用之非水系二次電池。因此，製造製程不繁雜，而可適當地抑制製造費用之上升。

第20實施形態之非水系電解液之具體組成係包含六氟磷酸鋰(LiPF_6)、乙腈(AcN)、以及碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)中之1種以上之非水系電解液。進而，亦可包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{LiFSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{LiTFSI})$ 、及 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{LiBOB})$ 作為鋰鹽。

<第21實施形態：非水系電解液>

第21實施形態中，較佳為於第1實施形態至第18實施形態之任一種非水系電解液中， 20°C 下之離子導電度為 15 mS/cm 以上。

即便於設計出體積能量密度較高之電極活性物質層之情形時，亦可發揮高輸出性能。又， 20°C 下之離子導電度更佳為 20 mS/cm 以上，進而較佳為 25 mS/cm 以上。若電解液於 20°C 下之離子導電度為 15 mS/cm 以上，則電極活性物質層內之鋰離子傳導充分地進行，因此可實現大電流之充放電。又， 20°C 下之離子導電度之上限並無特別限定，就抑制各種電池構件之溶出劣化或剝離劣化等無法預期之電池劣化的觀點而言，離子導電度較佳為 50 mS/cm 以下，較佳為 49 mS/cm 以下，進而較佳為 48 mS/cm 以下。此處，電解液之離子導電度例如可藉由調整非水系溶劑之黏度及/或極性而進行控制，更具體而言，可藉由將低黏度之非水系溶劑與高極性之非水系溶劑進行混合，而將電解液之離子導電度控制為較高。又，藉由使用低黏度且具有高極性之非水系溶劑，亦可將電解液之離子導電度控制為較高。

<第22實施形態：非水系電解液>

第22實施形態中，較佳為於第1實施形態至第21實施形態之非水系電

解液中，進而含有乙酸。乙酸係過量充電時迅速地進行反應。

<第23實施形態：非水系電解液>

第23實施形態中，較佳為於第22實施形態之非水系電解液中，進而含有丙腈。

對於以至開發出第22實施形態及第23實施形態之技術之發展進行說明。關於以乙腈為基礎之電解液，伴隨由過量充電引起之燃燒(以下，稱為過量充電燃燒時)而產生有害性之HF氣體。因此，本發明者等人適當選擇對於乙腈電解液之添加劑，進而適當調節添加劑之含量，而以至開發出可抑制過量充電燃燒時之HF氣體之產生之非水系電解液及使用其之非水系二次電池。

於第23實施形態之非水系電解液中，包含乙酸、及丙腈兩者。

乙酸係於過量充電時迅速地反應，而有助於丙腈之 α 奪氫。藉此，於電池單元燃燒之前膨脹而破裂。其結果為，可較先前使過量充電燃燒時之HF氣體之產生量減少。再者，於燃燒前產生之氣體主要為CO₂與H₂。

本實施形態中，進行過量充電燃燒時之氣體分析，確認到HF氣體之產生量與不含乙酸、及丙腈之至少一者之非水系電解液相比較少。

又，乙酸之含量較佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且10 ppm以下。又，乙酸之含量更佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且7 ppm以下。

又，丙腈之含量較佳為相對於非水系電解液為1 ppm以上且300 ppm以下。又，丙腈之含量更佳為相對於非水系電解液為1 ppm以上且250 ppm以下。

如上所述，藉由調節乙酸與丙腈之含量，可無損通常之電壓範圍內

之電池性能而較先前有效地減少過量充電燃燒時之HF氣體之產生量。

又，乙酸之含量進而較佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且5 ppm以下。

又，丙腈之含量進而較佳為相對於非水系電解液為1 ppm以上且200 ppm以下。

如上所述，藉由調節乙酸與丙腈之含量，可無損通常之電壓範圍內之電池性能而較先前更有效地減少過量充電燃燒時之HF氣體之產生量。

第22實施形態及第23實施形態並無特比限定，可將過量充電試驗時之HF氣體產生量每1 Ah設為0.5 mg以下，較佳為設為0.1 mg以下，更佳為設為0.05 mg以下。

又，使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池並無特別限定，可較佳地應用於袋型單元。再者，亦稱為層壓型。即，本實施形態之非水系二次電池可於袋型單元中在電池單元燃燒之前膨脹而破裂，因此，可抑制過量充電燃燒時之HF氣體產生量，而可較先前提高安全性。

又，本實施形態之非水系二次電池較佳為具備安全閥。藉由具備安全閥，可於著火前使安全閥適當地作動，使過量充電狀態下所產生之氣體自安全閥向外部釋出，而確實地減少燃燒時之HF氣體之產生量。若具備安全閥，則亦可為圓筒型單元或方型單元，但此時，若為袋型單元，則可藉由自安全閥釋出氣體而於熱失控前抑制產生破裂。

又，使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池並無特別限定，可應用於車載用或通用品用之充電電池。尤其是於車載用充電電池中，可抑制著火時之有害性之HF氣體之產生，因此可確保車輛內之人體之安全性。

又，於本實施形態中，如上述般，可較佳地應用於袋型單元、或具備安全閥之非水系二次電池，例如可應用於行動IT機器用之袋型單元電池。

關於第22實施形態及第23實施形態之非水系電解液之具體組成，例如可設為非水系電解液含有乙腈(AcN)、鋰鹽、乙酸(AA)、丙腈(PrN)、及環狀酸酐之構成。例如，關於鋰鹽，可添加 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)。

此時，關於負極、正極、間隔件、及電池外裝，並無特別限定。其中，關於電池外裝，較佳為袋型單元，又較佳為具備安全閥。

根據以上之構成，可有效地抑制非水系二次電池之過量充電燃燒時之HF氣體之產生量，而可獲得優異之安全性。

<第24實施形態：非水系電解液>

第24實施形態中，較佳為於第1實施形態至第23實施形態之任一種非水系電解液中，進而含有乙醛。

如上所述，於第24實施形態中，含有乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐，且進而含有乙醛。藉此，乙醛可促進利用環狀酸酐之於負極上之SEI形成反應，可抑制過量充電前之氣體之產生。

又，於本實施形態中，較佳為進而含有包含選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之腈錯合物。

如上所述，本實施形態中，除乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐以外，亦包含乙醛、及含有選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之腈錯合物。此處，腈錯合物包含陽離子之狀態。於過量充電時，由於含有選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之腈錯合物促進乙腈之 α 氫脫

離，故而可於電池單元燃燒之前膨脹而破裂。其結果為，可較先前使過量充電燃燒時之CO氣體之產生量減少。再者，燃燒前所產生之氣體主要為CO₂與H₂。

本實施形態中，確認到過量充電燃燒時之CO氣體之產生量與不包含乙醛、環狀酸酐、及含有選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之腈錯合物之至少任一種之比較例的非水系電解液相比較少。

於上述之第24實施形態中，乙醛之含量並無特別限定，乙醛之含量較佳為相對於非水系電解液為1 ppm以上且3000 ppm以下。又，乙醛之含量更佳為相對於非水系電解液為10 ppm以上且2500 pm以下。乙醛之含量更佳為相對於非水系電解液為30 ppm以上且2000 pm以下。

如上所述，藉由調節乙醛之含量，可更有效地促進利用環狀酸酐之於負極上之SEI形成反應，可抑制過量充電前之氣體之產生。

又，第24實施形態中，環狀酸酐之含量並無特別限定，環狀酸酐之含量較佳為相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。

又，環狀酸酐之含量進而較佳為相對於非水系電解液為0.1質量%以上且1質量%以下。

如上所述，藉由調節環狀酸酐之含量，可更有效地促進環狀酸酐之負極SEI之形成反應，可有效地抑制過量充電前之氣體之產生。

又，於本實施形態中，腈錯合物較佳為藉由非水系電解液、與含有選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之正極活性物質之接觸而獲得之腈錯合物。

於將正極活性物質所包含之過渡金屬元素設為上述腈錯合物之構成要素之情形時，於過量充電前在正極側不會氧化劣化而可在電池內穩定地

存在。因此，可確實地製作適於過量充電對策之電解液。

又，腈錯合物之含量較佳為相對於非水系電解液，以過渡金屬計為0.01 ppm以上且500 ppm以下。腈錯合物之含量更佳為相對於非水系電解液，以過渡金屬計為100 ppm以上且500 ppm以下。又，腈錯合物之含量較佳為相對於非水系電解液，以過渡金屬計為200 ppm以上且500 ppm以下。

第24實施形態中，較佳為以下述方式規定含量。即，(1)乙醛之含量相對於非水系電解液為1 ppm以上且3000 ppm以下；(2)環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下；(3)腈錯合物之含量相對於非水系電解液，以過渡金屬計為0.01 ppm以上且500 ppm以下。

藉由滿足上述之(1)至(3)，可更有效地促進利用乙醛之環狀酸酐之負極SEI之形成反應，且促進過量充電時之腈錯合物之乙腈之 α 氫脫離，可確實地減少過量充電燃燒時之CO氣體之產生量。

本實施形態中，雖無特別限定，但可將過量充電試驗時之CO氣體產生量設為每1 Ah為1 g以下，較佳為可設為0.7 g以下。

使用第24實施形態之非水系電解液之非水系二次電池並無特別限定，可較佳地應用於袋型單元。再者，亦稱為層壓型。即，本實施形態之非水系二次電池可於袋型單元中在電池單元燃燒之前膨脹而破裂，因此，可抑制過量充電燃燒時之HF氣體產生量，而可較先前提高安全性。

又，本實施形態之非水系二次電池較佳為具備安全閥。藉由具備安全閥，可於著火前使安全閥適當地作動，使過量充電狀態下所產生之氣體自安全閥向外部釋出，而確實地減少燃燒時之CO氣體之產生量。若具備安全閥，則亦可為圓筒型單元或方型單元，但此時，若為袋型單元，則可

藉由自安全閥釋出氣體而於熱失控前抑制產生破裂。

使用第24實施形態之非水系電解液之非水系二次電池並無特別限定，可應用於車載用或通用品用之充電電池。尤其是於車載用充電電池中，可抑制著火時之有害性之CO氣體之產生，因此可確保車輛內之人體之安全性。

又，於第24實施形態中，如上述般，可較佳地應用於袋型單元、或具備安全閥之非水系二次電池，例如可應用於行動IT機器用之袋型單元電池。

第24實施形態之非水系電解液可設為含有乙腈、及鋰鹽，進而包含乙醛、環狀酸酐、及含有選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之腈錯合物的構成。又，關於環狀酸酐，可添加琥珀酸酐(SAH)。

此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。其中，關於電池外裝，較佳為袋型單元，又較佳為具備安全閥。

根據以上之構成，可有效地抑制過量充電燃燒時之CO氣體之產生量，可獲得優異之安全性。

<第25實施形態：非水系電解液>

第25實施形態中，較佳為於第1實施形態至第24實施形態之任一種非水系電解液中，進而含有2,6-二第三丁基對甲酚。

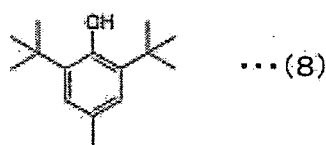
本發明者等人對於以至開發出本發明之技術之發展進行說明。關於以乙腈為基礎之電解液，負極SEI之耐久性較差，由反覆充放電引起之內部電阻增加成為問題，但並未確定適當地解決其之方法。因此，本發明者等人適當選擇對於乙腈電解液之添加劑，進而適當調節添加劑之含量，而以至開發出較先前抑制內部電阻之增加，可使循環性能提高之非水系電解

液及使用其之非水系二次電池。即，本實施形態具備以下之特徵部分。

第25實施形態之非水系電解液之特徵在於：含有乙腈，進而包含2,6-二第三丁基對甲酚、環狀酸酐、及鋰鹽。

如上所述，第25實施形態中，除乙腈以外，亦包含2,6-二第三丁基對甲酚、鋰鹽、及環狀酸酐。2,6-二第三丁基對甲酚係由以下之式(8)表示。

[化6]



第25實施形態中，藉由包含2,6-二第三丁基對甲酚、與環狀酸酐，可強化負極SEI，可抑制內部電阻之增加。一般而言，SEI係藉由添加劑於負極還原分解而形成，但亦同時產生不會作為SEI發揮功能之負極上之沈積物、即電阻成分。尤其是於使用環狀酸酐作為添加劑之情形時，獲得可耐受乙腈之較高溶解性之負極SEI，另一方面，亦成為由於與其他有機化合物之反應性較高而過量地產生多餘之沈積物之要因。然而，若使2,6-二第三丁基對甲酚共存，則不會阻礙有效之SEI之形成而可抑制多餘之沈積物之產生。如上述般可抑制內部電阻之增加，因此，可有效地提高使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池之循環性能。

第25實施形態中，藉由25℃下之循環試驗、與交流阻抗試驗進行評價。藉由具備第25實施形態之非水系電解液之成分，與不包含2,6-二第三丁基對甲酚、及環狀酸酐之至少一者之非水系電解液相比，可使充放電循環試驗中之電容維持率變高，且可抑制交流阻抗之增加，而可獲得優異之循環性能。

第25實施形態中，2,6-二第三丁基對甲酚、及環狀酸酐之各含量並無特別限定，2,6-二第三丁基對甲酚之含量較佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且100 ppm以下。2,6-二第三丁基對甲酚之含量係以相對於構成非水系電解液之全部成分之合計質量之質量百分率算出。2,6-二第三丁基對甲酚之含量更佳為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且50 ppm以下，進而較佳為30 ppm以下。

又，第25實施形態中，環狀酸酐之含量較佳為相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。環狀酸酐之含量係以相對於構成非水系電解液之全部成分之合計質量之質量百分率算出。環狀酸酐之含量更佳為相對於非水系電解液為0.05質量%以上且0.7質量%以下。

藉此，可抑制負極SEI形成劑之高分子量化，進而可抑制由2,6-二第三丁基對甲酚自身之分解反應引起之內部電阻之增大。藉此，可抑制使用乙腈電解液之電池之內部電阻之增加，可有效地提高循環性能。

又，2,6-二第三丁基對甲酚之含量進而較佳為相對於非水系電解液為0.5 ppm以上且10 ppm以下。又，環狀酸酐之含量進而較佳為相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。

藉由如上述般進一步限定2,6-二第三丁基對甲酚及環狀酸酐之含量，可更有效地於添加例如碳酸伸乙烯酯(VC)作為負極SEI形成劑之情形時抑制碳酸伸乙烯酯之均聚合，並且環狀酸酐可促進負極SEI形成反應而強化負極SEI。藉此，可更確實地抑制使用乙腈電解液之電池之內部電阻之增加，可更進一步提高循環性能。

又，第25實施形態中，如第4實施形態中所說明般，環狀酸酐較佳為含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種。該等環狀酸

酐中，可包含單獨成分，亦可將2種以上混合。

根據含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及、鄰苯二甲酸酐中之至少1種之非水系電解液，可更牢固地形成負極SEI，如25℃循環試驗所示般，可獲得較高之電容維持率。

第25實施形態中，雖無特別限定，但可將進行過25℃下之循環試驗100個循環時之電容維持率設為80%以上，較佳為大於85%。

關於25℃之循環試驗方法，進行100個循環之充放電，根據將第1個循環之放電電容設為100%時之第100個循環之放電電容而求出電容維持率。

又，第25實施形態中，雖無特別限定，但於交流阻抗試驗中，可將50個循環時之1 kHz下之交流阻抗抑制為4 Ω 以下，將100個循環時之1 kHz下之交流阻抗抑制為5 Ω 以下。較佳為將50個循環時之1 kHz下之交流阻抗抑制為小於3.4 Ω ，將100個循環時之1 kHz下之交流阻抗抑制為3.8 Ω 以下。

使用第25實施形態之非水系電解液之非水系二次電池藉由初次充電而可作為電池發揮功能，但於初次充電時由於電解液之一部分分解而穩定化。此時，有2,6-二第三丁基對甲酚、或環狀酸酐原本於電解液中之含量較少，而且摻入至負極SEI等，從而初次充電後成分檢測困難之情形。

因此，關於使用乙腈電解液之非水系二次電池，只要於實施過初次充電之狀態下具有上述特性，則可推測為具有本實施形態之非水系電解液之構成成分者。

使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可設為如下構成：具有於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之

單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且作為非水系電解液，使用上述之第25實施形態之非水系電解液。

此時，負極較佳為含有會於較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。如上所述，藉由使用較0.4V低之金屬作為負極活性物質，可提高電池電壓，而有利地作用於負極SEI之強化。

或者，本實施形態之非水系二次電池可設為如下構成：具有於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且進行過25℃下之循環試驗100個循環時之電容維持率為80%以上。

使用第25實施形態之非水系電解液之非水系二次電池係循環特性優異，可抑制電池之劣化。本實施形態之非水系二次電池可應用於通用品或汽車等，例如可較佳地應用於夏季之屋外用途等。

第25實施形態之非水系電解液之具體組成可設為含有乙腈(AcN)、2,6-二第三丁基對甲酚、及琥珀酸酐(SAH)之構成。又，亦可包含碳酸仲乙烯酯(VC)。

此時，負極較佳為含有會於較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。

另一方面，正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。

根據以上之構成，對於非水系二次電池之循環特性顯現明顯之效果，可抑制電池之劣化而可獲得長壽命。

<第26實施形態：非水系電解液>

第26實施形態中，較佳為於第1實施形態至第25實施形態之任一種非水系電解液中，含有具有以下之式(1)之化合物。

[化7]

式(1)

-N=

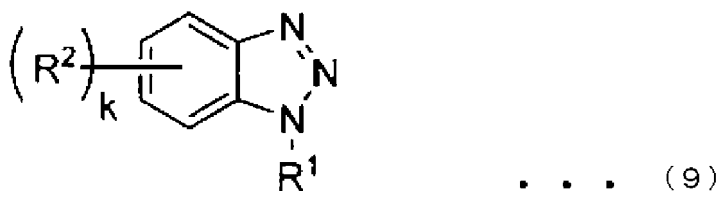
第26實施形態所示之式(1)係相當於以下之第27實施形態所示之含氮環狀化合物的最小單元。又，第26實施形態例如可與上述之第25實施形態合併使用，藉此，可更有效地抑制電池劣化。

<第27實施形態：非水系電解液>

第27實施形態中，較佳為於第26實施形態之非水系電解液中，具有式(1)之化合物為含氮環狀化合物。含氮環狀化合物較佳為2環性含氮環狀化合物。

具體而言，含氮環狀化合物較佳為於孤電子對周邊無位阻之含氮環狀化合物。作為含氮環狀化合物之具體例，例如亦可含有下述式(9)所表示之含氮環狀化合物：

[化8]



{式(9)中，R¹係碳數1~4之烷基、烯丙基、丙炔基、苯基、苄基、吡啶基、胺基、吡咯啶基甲基、三甲基矽烷基、腈基、乙醯基、三氟乙醯基、氯甲基、甲氧基甲基、異氰基甲基、甲磺醯基、苯磺醯基、疊氮化磺

醯基、吡啶基磺醯基、2-(三甲基矽烷基)乙氧基羰氧基、雙(N,N'-烷基)胺基甲基、或雙(N,N'-烷基)胺基乙基， R^2 係碳數1~4之烷基、碳數1~4之氟取代烷基、碳數1~4之烷氧基、碳數1~4之氟取代烷氧基、腈基、硝基、胺基、或鹵素原子，並且， k 為0~4之整數}。

上述式(9)所表示之含氮有機化合物尤佳為 $R^1 = CH_3$ 、 $k = 0$ 。

關於第27實施形態之電解液中之含氮環狀化合物之含量，並無特別限制，以電解液之總量作為基準，較佳為0.01~10質量%，更佳為0.02~5質量%，進而較佳為0.03~3質量%。於本實施形態中，含氮環狀化合物係藉由與具有草酸基之有機鋰鹽一併使用而形成牢固之SEI。

於第26實施形態及第27實施形態中，作為具體組成，包含1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)。使用第26實施形態及第27實施形態之非水系電解液之非水系二次電池之用途係與第25實施形態相同。

<第28實施形態：非水系電解液>

第28實施形態中，較佳為於第13實施形態或第14實施形態之非水系電解液中，鋰鹽之主成分為醯亞胺鹽，或者含有等量之上述醯亞胺鹽、與上述醯亞胺鹽以外之上述鋰鹽作為主成分。

此處所謂「主成分」，係電解液所最多包含之鋰鹽，醯亞胺鹽之莫耳量相對於電解液所包含之鋰鹽之總莫耳量之百分率較佳為50%以上，更佳為60%以上。

鋰鹽中，醯亞胺鹽可單獨地包含最多，或者除醯亞胺鹽以外，存在最多包含之鋰鹽。

本實施形態之非水系電解液中，可使用 $LiPF_6$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)及 $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSI)作為鋰鹽。

根據本實施形態之非水系電解液，由充放電引起之鋁之溶出較少。又，由於包含醯亞胺鹽，故而可提高離子導電度及電池之循環特性。

因此，使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可應用於通用品或汽車等，有由充放電引起之電壓降低較少之優點。

<第29實施形態：非水系電解液>

第29實施形態中，較佳為於第13實施形態、第14實施形態、第28實施形態之任一種非水系電解液中，以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度含有醯亞胺鹽。

第29實施形態中，較佳為鋰鹽含有 LiPO_2F_2 ，且 LiPO_2F_2 之含量相對於非水系電解液為0.001質量%以上且1質量%以下之範圍。又，環狀酸酐之含量較佳為相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下之範圍。並且，較佳為以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度含有醯亞胺鹽。此處， LiPO_2F_2 之含量、及環狀酸酐之含量係以將包括乙腈、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、環狀酸酐、及醯亞胺鹽在內之構成非水系電解液之全部成分之和設為100質量%時的質量比率表示。又， LiPF_6 及醯亞胺鹽之莫耳濃度係相對於非水系溶劑1 L而測定。

第29實施形態中，藉由如上述般規定含量及莫耳濃度，而於負極上 LiPO_2F_2 與環狀酸酐形成牢固之SEI。如上述般於負極上形成稱為SEI之鈍態覆膜，而有效地抑制高溫加熱時之電阻增加。

又，藉由以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度含有醯亞胺鹽，可抑制低溫下之離子導電度之減少，而獲得優異之低溫特性。

又，本實施形態中， LiPO_2F_2 之含量更佳為相對於非水系電解液為0.05質量%以上且1質量%以下。又，環狀酸酐之含量更佳為相對於非水系

電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。進而，醯亞胺鹽之含量較佳為相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3 mol以下。藉由如上述般限定含量，可更有效地抑制高溫加熱時之電阻增加，並且獲得更優異之低溫特性。

第29實施形態中，醯亞胺鹽並無限定，較佳為如第14實施形態般，醯亞胺鹽包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種。可僅包含該等醯亞胺鹽之一者，亦可包含兩者。或者，亦可包含該等醯亞胺鹽以外之醯亞胺鹽。此時，較佳為以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度包含醯亞胺鹽。又，醯亞胺鹽之含量較佳為相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3 mol以下。

根據包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種之非水系電解液，可有效地抑制 -10°C 或 -30°C 之低溫區域下之離子導電度之降低，可獲得優異之低溫特性。

第29實施形態之非水系電解液可設為含有乙腈； LiPF_6 ； LiPO_2F_2 ；作為醯亞胺鹽之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種；及作為環狀酸酐之琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種之構成。較佳為含有琥珀酸酐(SAH)作為環狀酸酐。

此時，負極並無特別限定。另一方面，正極亦無限定，作為正極活性物質，較佳為具有層狀岩鹽型之結晶之含鋰化合物。

又，間隔件及電池外裝並無特別限定。

藉由以上之構成，具有兼顧高溫加熱時之電阻增加之抑制、與低溫特性兩者之顯著效果。

使用第29實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可用於夏季之

屋外用途。

<第30實施形態：非水系電解液>

第30實施形態中，較佳為於第13實施形態、第14實施形態、第28實施形態、第29實施形態之任一種非水系電解液中，醯亞胺鹽之含量相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3 mol以下。

第30實施形態中，更佳為鋰鹽含有 LiPO_2F_2 ，且 LiPO_2F_2 之含量相對於非水系電解液為0.05質量%以上且1質量%以下。又，環狀酸酐之含量更佳為相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。並且，醯亞胺鹽之含量較佳為相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3 mol以下。

第30實施形態中，醯亞胺鹽並無限定，較佳為如第14實施形態般，醯亞胺鹽包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種。可僅包含該等醯亞胺鹽之一者亦可包含兩者。或者，亦可包含該等醯亞胺鹽以外之醯亞胺鹽。此時，較佳為如第29實施形態所示般，以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度包含醯亞胺鹽。又，醯亞胺鹽之含量較佳為相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3 mol以下。

根據包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種之非水系電解液，可有效地抑制 -10°C 或 -30°C 之低溫區域下之離子導電度之減少，可獲得優異之低溫特性。

第30實施形態中，可提示如下構成：使用 LiPF_6 及 LiFSI 作為鋰鹽，並且含有琥珀酸酐(SAH)作為環狀酸酐。

第30實施形態中，可兼顧高溫加熱時之電阻增加抑制與低溫特性。

第29實施形態及第30實施形態中，可將 60°C 下之720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率抑制為400%以下。又，較佳為可將電阻增加率抑制

為300%以下。更佳為可將電阻增加率抑制為250%以下。

於電阻增加率之測定中，求出60℃下之滿充電保存前之電阻值、與60℃下之滿充電保存試驗後之電阻值，而算出電阻增加率。

又，本實施形態中，較佳為-10℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。更佳為-10℃下之離子導電度為12 mS/cm以上，進而較佳為-10℃下之離子導電度為12.5 mS/cm以上。

第30實施形態之具體組成及用途例如與第29實施形態相同。

<第31實施形態：非水系電解液>

第31實施形態中，較佳為於第13實施形態、第14實施形態、第28實施形態至第30實施形態之任一種非水系電解液中，PF₆陰離子相對於乙腈之混合莫耳比為0.01以上且未達0.08。

藉此，不會產生不溶成分而可更有效地促進負極SEI之形成反應，從而進一步有效地延遲過量充電時之氣體之產生。即，第31實施形態中，可藉由水而促進環狀酸酐之反應，而延遲過量充電時之膨脹氣體之產生。

第31實施形態之具體組成及用途例如與第1實施形態相同。

<第32實施形態：非水系電解液>

第32實施形態中，較佳為於第1實施形態至第31實施形態之任一種非水系電解液中，鋰鹽含有PO₂F₂陰離子。PO₂F₂陰離子係LiPO₂F₂於電解液中解離所獲得者。

<第33實施形態：非水系電解液>

第33實施形態中，較佳為於第32實施形態之非水系電解液中，PO₂F₂陰離子之含量相對於非水系電解液為0.001質量%以上且1質量%以下之範圍。

對於以至開發出第32實施形態及第33實施形態之技術之發展進行說明。 LiPF_6 系乙腈電解液存在高溫加熱時之內部電阻之增大、及低溫特性之降低之課題，且同時解決該等之先前技術並不存在。因此，本發明者等人以適當調節添加於 LiPF_6 系乙腈電解液中之添加劑之種類、進而適當調節含量，而同時解決高溫時及低溫時所出現之各問題點為目的，以至開發出本發明。

第32實施形態及第33實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、環狀酸酐、及鹽亞胺鹽。其中， LiPO_2F_2 與環狀酸酐有助於抑制在高溫加熱時內部電阻增大。又，鹽亞胺鹽有助於改善低溫特性。此處，所謂鹽亞胺鹽，係 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [m 係0~8之整數]所表示之鋰鹽。

藉由本實施形態之非水系電解液之構成成分，可抑制高溫加熱時之內部電阻之增大，並且可獲得良好之低溫特性。

再者，關於低溫特性，可根據低溫時(具體而言， -10°C 或 -30°C)之離子導電度而判別。

第33實施形態中， PO_2F_2 陰離子(LiPO_2F_2)之含量相對於非水系電解液為0.001質量%以上且1質量%以下之範圍。此外，環狀酸酐之含量較佳為相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下之範圍。進而，較佳為以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 鹽亞胺鹽之莫耳濃度含有鹽亞胺鹽。此處， LiPO_2F_2 之含量、及環狀酸酐之含量係以將包括乙腈、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、環狀酸酐、及鹽亞胺鹽在內之構成非水系電解液之全部成分的和設為100質量%時之質量比率表示。又， LiPF_6 及鹽亞胺鹽之莫耳濃度係相對於非水系溶劑1 L進行測定。

藉由如上述般規定含量及莫耳濃度，而於負極上 LiPO_2F_2 與環狀酸酐形成牢固之SEI。如上述般於負極上形成稱為SEI之鈍態覆膜，而有效地抑制高溫加熱時之電阻增加。

又，藉由以成為 LiPF_6 鹽亞胺鹽之莫耳濃度含有鹽亞胺鹽，可抑制低溫下之離子導電度之減少，而獲得優異之低溫特性。

又， LiPO_2F_2 之含量更佳為相對於非水系電解液為0.05質量%以上且1質量%以下。又，環狀酸酐之含量更佳為相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。

進而，鹽亞胺鹽之含量較佳為相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3 mol以下。

藉此，可更有效地抑制高溫加熱時之電阻增加，並且可獲得更優異之低溫特性。

本實施形態中，藉由如第14實施形態所記載般，包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種作為鹽亞胺鹽，可有效地抑制 -10°C 或 -30°C 之低溫區域下之離子導電度之降低，而可獲得優異之低溫特性。

又，本實施形態中，藉由如第4實施形態所記載般，含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種作為環狀酸酐，可於負極上形成牢固之SEI，而更有效地抑制高溫加熱時之電阻增加。

本實施形態中，雖無特別限定，但可將 60°C 下之720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率抑制為400%以下。又，較佳為可將電阻增加率抑制為300%以下。更佳為可將電阻增加率抑制為250%以下。

又，本實施形態中，雖無特別限定，但 -10°C 下之離子導電度較佳為10 mS/cm以上。更佳為 -10°C 下之離子導電度為12 mS/cm以上，進而較

佳為-10℃下之離子導電度為12.5 mS/cm以上。

又，本實施形態中，雖無特別限定，但-30℃下之離子導電度較佳為3 mS/cm以上，更佳為5 mS/cm以上。進而較佳為-30℃下之離子導電度為6 mS/cm以上，進而更佳為-30℃下之離子導電度為6.5 mS/cm以上。

使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池藉由初次充電而可作為電池發揮功能，但於初次充電時由於電解液之一部分解而穩定化。此時，有 LiPO_2F_2 或環狀酸酐原本於電解液中之含量較少，而且摻入至負極SEI等，從而初次充電後成分檢測困難之情形。

因此，於使用 LiPF_6 系乙腈電解液之非水系二次電池時，只要於實施過初次充電之狀態下具有上述之特性，則可推測為具有本實施形態之非水系電解液之構成成分者。

使用第32實施形態及第33實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可設為如下構成：具有正極、負極、及非水系電解液，且60℃下之720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率為400%以下，且-10℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

使用第32實施形態及第33實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可抑制高溫加熱時之電阻增加率且兼顧優異之低溫特性。

因此，本實施形態之非水系二次電池可應用於自約60℃直至-30℃之廣泛溫度區域，例如，可從夏天之屋外用途應用至寒冷地區用。

第32實施形態及第33實施形態之非水系電解液可設為含有乙腈； LiPF_6 ； LiPO_2F_2 ；作為醯亞胺鹽之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種；及作為環狀酸酐之琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種之構成。

此時，負極並無特別限定。另一方面，正極亦無限定，作為正極活性物質，較佳為具有層狀岩鹽型之結晶之含鋰化合物。

又，間隔件及電池外裝並無特別限定。

藉由以上之構成，而具有兼顧高溫加熱時之電阻增加之抑制、及低溫特性兩者之顯著效果。

<第34實施形態：非水系電解液>

第34實施形態中，較佳為於第13實施形態、第14實施形態、第28實施形態、第30實施形態、第31實施形態之任一種非水系電解液中，離子傳導中之活化能量於 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下為 15 kJ/mol 以下。

對於以至開發出第34實施形態之技術之發展進行說明。使用乙腈作為溶劑且例如包含 LiPF_6 作為鋰鹽之電解液於常溫下顯示較高之離子導電度。然而，存在於 0°C 以下之低溫區域中，電解液之離子導電度產生非連續變化，而使用該電解液之電池之輸出降低之問題。此種現象係具有高離子傳導性之非水系電解液所特有之課題，且此前未認識到存在此種課題本身。因此，本發明者等人以調節鋰鹽之種類、及電解液中之鋰鹽之含量，而即便於低溫下亦使離子導電度穩定為目的，以至開發出本發明。

本實施形態之非水系電解液於 0°C 以下、更佳為 -10°C 以下之低溫區域中，具有與包含 LiPF_6 與碳酸酯溶劑之現有電解液同等、或者低於其之活化能量。藉此，於 0°C 以下之低溫區域中，抑制電解液之離子導電度之非連續變化，而使離子導電度穩定。因此，即便於 0°C 以下、更佳為 -10°C 以下之低溫下使用利用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池的情形時，亦可獲得與在常溫下使用利用現有電解液之電池時相同程度以上之輸出。因此，可使動作極限較先前移至更低溫區域。

又，本實施形態中，較佳為離子傳導中之活化能量於 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下為 14.5 kJ/mol 以下。更佳為於 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下為 14.0 kJ/mol 以下。藉此，可使動作極限較先前移至更低溫區域，而可獲得更穩定之低溫特性。

又，作為另一實施形態，較佳為離子傳導之活化能量於 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ 下為 15 kJ/mol 以下。藉此，可於 0°C 以下之低溫區域中使電解液之活化能量降低，並且即便於大於 0°C 之區域中，亦可維持與現有電解液同等、或者低於其之活化能量。因此，自低溫至常溫之區域，抑制電解液之離子導電度之非連續變化而使離子導電度穩定。因此，使用本實施形態之非水系電解液之非水系二次電池無論於低溫下使用之情形時，還是於常溫區域下使用之情形時，均可獲得相同之輸出，可不受溫度條件之影響而使用。

又，本實施形態中，離子傳導中之活化能量較佳為於 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ 下為 14.5 kJ/mol 以下。更佳為於 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ 下為 14.0 kJ/mol 以下。藉此，可使動作極限較先前移至較廣之溫度區域中。

第34實施形態中，使用乙腈作為溶劑且包含 LiPF_6 作為鋰鹽之電解液係有效。

第34實施形態中，較佳為包含 LiPO_2F_2 與醯亞胺鹽(LiFSI 、 LiTFSI)作為鋰鹽。作為本實施形態之更具體組成，係含有乙腈(AcN)、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2(\text{LiFSI})$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{LiTFSI})$ 之非水系電解液。進而，亦可包含 LiPF_6 鋰鹽。

又，於第34實施形態中，較佳為離子導電度之活化能量於 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下為 15 kJ/mol 以下，且於 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ 下為 15 kJ/mol 以下。可使醯亞胺鹽於低溫區域下發揮功能，藉由 LiPO_2F_2 而抑制電極之著色。

使用第34實施形態之非水系電解液之非水系二次電池可用於寒冷地

區用途。

<非水系二次電池之整體構成>

本實施形態之非水系電解液可用於非水系二次電池。作為本實施形態之非水系二次電池，並非對於負極、正極、間隔件、及電池外裝賦予特別制限者。

又，雖無限定，但作為本實施形態之非水系二次電池，可列舉如下鋰離子電池，其具備含有可吸藏及釋出鋰離子之正極材料作為正極活性物質之正極、及含有可吸藏及釋出鋰離子之負極材料、以及選自由金屬鋰所組成之群中之1種以上之負極材料作為負極活性物質之負極。

作為本實施形態之非水系二次電池，具體而言，亦可為圖1及2所圖示之非水系二次電池。此處，圖1係概略性地表示非水系二次電池之俯視圖，圖2係圖1之A-A線剖視圖。

圖1、圖2所示之非水系二次電池100係以袋型單元構成。非水系二次電池100係於由2片鋁層壓膜所構成之電池外裝110之空間120內收容有將正極150與負極160隔著間隔件170積層而構成之積層電極體、與非水系電解液(未圖示)。電池外裝110係藉由在其外周部將上下之鋁層壓膜進行熱熔而密封。於將正極150、間隔件170、及負極160依序積層而成之積層體中含浸有非水系電解液。

構成電池外裝110之鋁層壓膜較佳為鋁箔之兩面經聚烯烴系樹脂塗佈所獲得者。

正極150係於非水系二次電池100內與正極引線體130連接。雖未圖示，但負極160亦於非水系二次電池100內與負極引線體140連接。並且，正極引線體130及負極引線體140係以分別可與外部之機器等連接之方

式，將一端側引出至電池外裝110之外側，且將該等之離子聚合物部分與電池外裝110之1邊一併熱熔。

圖1及2所圖示之非水系二次電池100具有正極150及負極160各1片之積層電極體，根據電容設計而可適當增加正極150及負極160之積層片數。於具有正極150及負極160各複數片之積層電極體之情形時，亦可藉由焊接等將同一極之引板(leadtab)彼此接合後，藉由焊接等接合至1個引線體而取出至電池外部。作為上述同一極之引板，可為包含集電體之露出部之態樣、將金屬片焊接至集電體之露出部而構成之態樣等。

正極150係包含由正極混合劑製作之正極活性物質層、與正極集電體。負極160係包含由負極混合劑製作之負極活性物質層、與負極集電體。正極150及負極160係以正極活性物質層與負極活性物質層隔著間隔件170相對向之方式配置。

作為該等之各構件，並無特別限定，可使用先前之鋰離子電池所具備之材料。以下，對於非水系二次電池之各構件詳細地進行說明。

<非水系電解液>

關於非水系電解液，只要具備上述之各實施形態所示之特徵部分，則可應用先前之鋰離子電池之非水系電解液所使用之材料。

本實施形態中之所謂「非水系電解液」，係指相對於非水系電解液，水為1%以下之電解液。較佳為水之比例為300 ppm以下，進而較佳為第12實施形態所示之200 ppm以下。

關於「非水系溶劑」，由於已於上述進行了說明，故而欲參照那處。

<鋰鹽>

本實施形態之非水系電解液只要關於鋰鹽於各實施形態中並無限

定，則無特別限定。例如，於本實施形態中，包含 LiPF_6 或鹽亞胺鹽作為鋰鹽。

所謂鹽亞胺鹽，係 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})_2$ [m 係0～8之整數]所表示之鋰鹽，具體而言，如第14實施形態所記載般，較佳為包含 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之至少1種。

又，亦可包含 LiPF_6 以外之含氟無機鋰鹽，可列舉： LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ [b 係0～3之整數]等含氟無機鋰鹽。所謂「含氟無機鋰鹽」，係指陰離子不包含碳原子，陰離子包含氟原子之鋰鹽。含氟無機鋰鹽係於在作為正極集電體之金屬箔之表面形成鈍態覆膜，而抑制正極集電體之腐蝕之方面上優異。該等含氟無機鋰鹽可單獨地使用1種，或組合2種以上使用。代表性之含氟無機鋰鹽係溶解而釋出 PF_6 陰離子之 LiPF_6 。

關於本實施形態之非水系電解液中之含氟無機鋰鹽之含量，並無特別限制，相對於非水系溶劑1 L較佳為0.1 mol以上，更佳為0.2 mol以上，進而較佳為0.25 mol以上。於含氟無機鋰鹽之含量處於上述範圍內之情形時，有離子導電度增大而可顯現出高輸出特性之傾向。

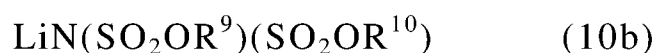
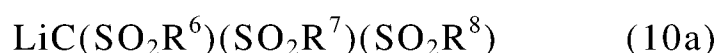
本實施形態之非水系電解液亦可進而包含有機鋰鹽。所謂「有機鋰鹽」，係指陰離子包含碳原子之鋰鹽。

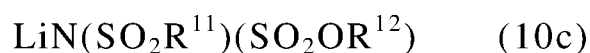
作為有機鋰鹽，可列舉：具有草酸基之有機鋰鹽。作為具有草酸基之有機鋰鹽之具體例，例如可列舉： $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、及 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 之各自所表示之有機鋰鹽等，其中，較佳為選自 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 及 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 所表示之鋰鹽中之至少1種鋰鹽。又，更佳為將該等中之1種或2種以上與含氟無機鋰鹽一併使用。

關於上述具有草酸基之有機鋰鹽之對於非水系電解液之添加量，就更良好地確保由使用其所帶來之效果之觀點而言，以非水系電解液之非水系溶劑每1 L之量計，較佳為0.005莫耳以上，更佳為0.02莫耳以上，進而較佳為0.05莫耳以上。但是，有若上述具有草酸基之有機鋰鹽之非水系電解液中之量過多則析出之虞。因此，關於上述具有草酸基之有機鋰鹽之對於非水系電解液之添加量，以非水系電解液之非水系溶劑每1 L之量計，較佳為未達1.0莫耳，更佳為未達0.5莫耳，進而較佳為未達0.2莫耳。

已知上述具有草酸基之有機鋰鹽對於極性較低之有機溶劑、尤其是鏈狀碳酸酯為難溶性。具有草酸基之有機鋰鹽有時含有微量之草酸鋰，進而於作為非水系電解液進行混合時，亦有時與其他原料所包含之微量之水分進行反應，而新產生草酸鋰之白色沈澱。因此，本實施形態之非水系電解液中之草酸鋰之含量並無限定，較佳為0～500 ppm。

作為本實施形態中之鋰鹽，除上述以外，亦可輔助性地添加一般用於非水系二次電池用之鋰鹽。作為其他鋰鹽之具體例，例如可列舉： LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、氯硼烷鋰等陰離子不包含氟原子之無機鋰鹽； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、低級脂肪族羧酸鋰、四苯基硼酸鋰等有機鋰鹽； $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 等 $\text{LiPF}_n(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})_{6-n}$ [n 係1～5之整數， p 係1～8之整數]所表示之有機鋰鹽； $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 等 $\text{LiBF}_q(\text{C}_s\text{F}_{2s+1})_{4-q}$ [q 係1～3之整數， s 係1～8之整數]所表示之有機鋰鹽；與多價陰離子鍵結之鋰鹽；下述式(10a)、(10b)、及(10c)；





{式中， R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及 R^{12} 相互可相同亦可不同，表示碳數1~8之全氟烷基}之各自所表示之有機鋰鹽等，可將該等中之1種或2種以上與 LiPF_6 一併使用。

(其他任意之添加劑)

本實施形態中，亦可於非水系電解液中適當地含有例如選自酸酐、磺酸酯、二苯二硫醚、環己基苯、聯苯、氟苯、第三丁基苯、磷酸酯[磷醯基乙酸乙基二乙酯(EDPA)： $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{P}=\text{O})-\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、磷酸三(三氟乙基)酯(TFEP)： $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、磷酸三苯酯(TPP)： $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ ： $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、磷酸三烯丙酯等]等、及該等化合物之衍生物等中之任意添加劑。尤其是上述之磷酸酯有抑制儲存時之副反應之作用而有效。

進而，於本實施形態之非水系電解液中可包含第27實施形態所示之於孤電子對周邊無位阻之含氮環狀化合物。

<正極>

正極150係包含由正極混合劑製作之正極活性物質層、與正極集電體。正極150只要為作為非水系二次電池之正極發揮作用者，則無特別限定，亦可為公知者。

正極活性物質層含有正極活性物質，且視情形進而含有導電助劑及黏合劑。

正極活性物質層較佳為含有可吸藏及釋出鋰離子之材料作為正極活性物質。正極活性物質層較佳為含有正極活性物質，並且視需要含有導電助劑及黏合劑。於使用此種材料之情形時，有可獲得高電壓及高能量密度

之傾向，故而較佳。

作為正極活性物質，例如可列舉：下述之式(11a)及(11b)：



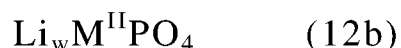
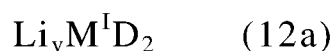
{式中，M係表示包含至少1種過渡金屬元素之1種以上之金屬元素，x表示0～1.1之數，y表示0～2之數}各自所表示之含鋰化合物、及其他之含鋰化合物。

作為式(11a)及(11b)各自所表示之含鋰化合物，例如可列舉：LiCoO₂所代表之鋰鈷氧化物；LiMnO₂、LiMn₂O₄、及Li₂Mn₂O₄所代表之鋰錳氧化物；LiNiO₂所代表之鋰鎳氧化物；Li_zMO₂(M表示包含選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素，且選自由Ni、Mn、Co、Al、及Mg所組成之群中之2種以上之金屬元素，z表示超過0.9且未達1.2之數)所表示之含鋰複合金屬氧化物等。

作為式(11a)及(11b)各自所表示之含鋰化合物以外之含鋰化合物，只要為含有鋰者，則無特別限定。作為此種含鋰化合物，例如可列舉：包含鋰與過渡金屬元素之複合氧化物、含有鋰之金屬硫族元素化物、包含鋰與過渡金屬元素之磷酸金屬化合物、及包含鋰與過渡金屬元素之矽酸金屬化合物(例如Li_tM_uSiO₄，M係與式(11a)含義相同，t表示0～1之數，u表示0～2之數)。就獲得更高之電壓之觀點而言，作為含鋰化合物，尤佳為包含鋰、及選自由鈷(Co)、鎳(Ni)、錳(Mn)、鐵(Fe)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鉻(Cr)、釩(V)、及鈦(Ti)所組成之群中之至少1種過渡金屬元素之複合氧化物、及磷酸金屬化合物。

作為含鋰化合物，更具體而言，更佳為包含鋰與過渡金屬元素之複

合氧化物或者包含鋰與過渡金屬元素之金屬硫族元素化物、及具有鋰之磷酸金屬化合物，例如各以下之式(12a)及(12b)：



{式中，D表示氧或硫族元素， M^{I} 及 M^{II} 分別表示1種以上之過渡金屬元素，v及w之值係根據電池之充放電狀態決定，v表示0.05～1.10，w表示0.05～1.10之數}各自所表示之化合物。

上述之式(12a)所表示之含鋰化合物具有層狀結構，上述之式(12b)所表示之化合物具有橄欖石結構。該等含鋰化合物就使結構穩定等目的而言，亦可為過渡金屬元素之一部分經Al、Mg、或其他過渡金屬元素取代者、使該等金屬元素含於晶粒界中者、氧原子之一部分經氟原子等取代者、正極活性物質表面之至少一部分經其他正極活性物質被覆者等。

作為本實施形態中之正極活性物質，可僅使用如上述之含鋰化合物，亦可將其他正極活性物質與該含鋰化合物併用。

作為此種其他正極活性物質，例如可列舉：具有隧道結構及層狀結構之金屬氧化物或金屬硫族元素化物；硫；導電性高分子等。作為具有隧道結構及層狀結構之金屬氧化物、或者金屬硫族元素化物，例如可列舉： MnO_2 、 FeO_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、及 NbSe_2 所代表之鋰以外之金屬之氧化物、硫化物、硒化物等。作為導電性高分子，例如可列舉：聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、及聚吡咯所代表之導電性高分子。

上述之其他正極活性物質可單獨地使用1種，或者組合2種以上使用，並無特別限定。然而，就可逆穩定地吸藏及釋出鋰離子，且可實現高能量密度之方面而言，較佳為上述正極活性物質層含有選自Ni、Mn、及

Co中之至少1種過渡金屬元素。

於併用含鋰化合物與其他正極活性物質作為正極活性物質之情形時，作為兩者之使用比例，以含鋰化合物相對於正極活性物質之全部之使用比例計，較佳為80質量%以上，更佳為85質量%以上。

作為導電助劑，例如可列舉：石墨、乙炔黑、及科琴黑所代表之碳黑、以及碳纖維。導電助劑之含有比例相對於正極活性物質100質量份，較佳為設為10質量份以下，更佳為1～5質量份。

作為黏合劑，例如可列舉：聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸、苯乙烯丁二烯橡膠、及氟橡膠。黏合劑之含有比例相對於正極活性物質100質量份，較佳為設為6質量份以下，更佳為0.5～4質量份。

正極活性物質層係藉由如下方式形成：將混合正極活性物質與視需要之導電助劑及黏合劑而成之正極混合劑分散於溶劑中而獲得含有正極混合劑之漿料，將該含有正極混合劑之漿料塗佈於正極集電體並進行乾燥(溶劑去除)，且視需要進行加壓。作為此種溶劑，並無特別限制，可使用先前公知者。例如可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、水等。

正極集電體例如藉由鋁箔、鎳箔、不鏽鋼箔等金屬箔而構成。正極集電體可於表面實施碳塗佈，亦可加工成網狀。正極集電體之厚度較佳為5～40 μm ，更佳為7～35 μm ，進而較佳為9～30 μm 。

<負極>

負極160包含由負極混合劑製作之負極活性物質層、與負極集電體。負極160只要為作為非水系二次電池之負極發揮作用者，則無特別限定，

亦可為公知者。

負極活性物質層就提高電池電壓之觀點而言，較佳為含有於較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下可吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。負極活性物質層較佳為含有負極活性物質，並且視需要含有導電助劑及黏合劑。

作為負極活性物質，例如可列舉：非晶形碳(硬質碳)、人造石墨、天然石墨、石墨、熱分解碳、焦炭、玻璃狀碳、有機高分子化合物之燒成體、中間相碳微球、碳纖維、活性碳、石墨、碳膠體、及碳黑所代表之碳材料，此外，亦可列舉：金屬鋰、金屬氧化物、金屬氮化物、鋰合金、錫合金、矽合金、金屬間化合物、有機化合物、無機化合物、金屬錯合物、有機高分子化合物等。

負極活性物質可單獨使用1種，或組合2種以上使用。

作為導電助劑，例如可列舉：石墨、乙炔黑、及科琴黑所代表之碳黑、以及碳纖維。導電助劑之含有比例相對於負極活性物質100質量份，較佳為設為20質量份以下，更佳為0.1～10質量份。

作為黏合劑，例如可列舉：PVDF、PTFE、聚丙烯酸、苯乙烯丁二烯橡膠、及氟橡膠。黏合劑之含有比例相對於負極活性物質100質量份，較佳為設為10質量份以下，更佳為0.5～6質量份。

負極活性物質層係藉由如下方式形成：將混合負極活性物質與視需要之導電助劑及黏合劑而成之負極混合劑分散於溶劑中而獲得含有負極混合劑之漿料，將該含有負極混合劑之漿料塗佈於負極集電體並進行乾燥(溶劑去除)，且視需要進行加壓。作為此種溶劑，並無特別限制，可使用先前公知者。例如可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、水等。

負極集電體例如藉由銅箔、鎳箔、不鏽鋼箔等金屬箔而構成。又，負極集電體可於表面實施碳塗佈，亦可加工成網狀。負極集電體之厚度較佳為 $5\sim 40\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $6\sim 35\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $7\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

<間隔件>

本實施形態中之非水系二次電池100就正極150及負極160之短路防止、停機等安全性賦予之觀點而言，較佳為於正極150與負極160之間具備間隔件170。作為間隔件170，並無限定，亦可使用與公知之非水系二次電池所具備者相同者，較佳為離子透過性較大，機械強度優異之絕緣性之薄膜。作為間隔件170，例如可列舉：織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等，該等之中，較佳為合成樹脂製微多孔膜。

作為合成樹脂製微多孔膜，例如可較佳地使用含有聚乙烯或聚丙烯作為主成分之微多孔膜、或者含有該等聚烯烴之兩者之微多孔膜等聚烯烴系微多孔膜。作為不織布，例如可列舉：玻璃製、陶瓷製、聚烯烴製、聚酯製、聚醯胺製、液晶聚酯製、芳香族聚醯胺製等耐熱樹脂製之多孔膜。

間隔件170可為將單層或複數層之1種微多孔膜積層而成之構成，亦可為將2種以上之微多孔膜積層而成者。間隔件170亦可為使用將2種以上之樹脂材料熔融混練而成之混合樹脂材料積層為單層或複數層而成之構成。

<電池外裝>

本實施形態中之非水系二次電池100之電池外裝110之構成並無特別限定，例如可使用電池罐及層壓膜外裝體之任一種電池外裝。作為電池罐，例如可使用包含鋼絲或鋁之金屬罐。作為層壓膜外裝體，例如，可使用包含熱熔融樹脂/金屬膜/樹脂之3層構成之層壓膜。

層壓膜外裝體可以如下狀態用作外裝體，即於將熱熔融樹脂側朝向內側之狀態下重疊2片，或以成為使熱熔融樹脂側朝向內側之狀態之方式彎折並藉由熱密封將端部密封。於使用層壓膜外裝體之情形時，亦可將正極引線體130(或者與正極端子及正極端子連接之引板)連接於正極集電體，將負極引線體140(或者與負極端子及負極端子連接之引板)連接於負極集電體。於該情形時，亦可於將正極引線體130及負極引線體140(或與正極端子及負極端子各自連接之引板)之端部引出至外裝體之外部之狀態下密封層壓膜外裝體。

<非水電解液之製造方法>

本實施形態之非水電解液可利用任意之方法於作為非水系溶劑之乙腈中混合鋰鹽、環狀酸酐、及進而各實施形態所示之添加劑而製造。再者，各添加劑之含量係如各實施形態所示。

<電池之製造方法>

本實施形態中之非水系二次電池100係使用上述之非水系電解液、於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極150、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極160、及電池外裝110、以及視需要之間隔件170，藉由公知之方法進行製作。

首先，形成包含正極150及負極160、以及視需要之間隔件170之積層體。例如，可為：將長條之正極150與負極160於在正極150與負極160之間介存有該長條之間隔件的積層狀態下捲繞而形成捲繞結構之積層體的態樣；將正極150及負極160切割成具有一定面積與形狀之複數片薄片而獲得正極薄片與負極薄片，將該正極薄片與負極薄片隔著間隔件薄片交替地積層而形成積層結構之積層體之態樣；使長條之間隔件為Z形，於該成為

Z形之間隔件彼此之間交替地插入正極體薄片與負極體薄片而形成積層結構之積層體的態樣；等。

繼而，於電池外裝110(電池盒)內收容上述之積層體，將本實施形態之電解液注液至電池盒內部，將積層體浸漬於電解液中並進行封印，藉此可製作本實施形態中之非水系二次電池。

或者，亦可藉由使電解液含浸於包含高分子材料之基材中，而預先製作凝膠狀態之電解質膜，使用薄片狀之正極150、負極160、及電解質膜、以及視需要之間隔件170而形成積層結構之積層體後，收容於電池外裝110內而製作非水系二次電池100。

本實施形態中之非水系二次電池100之形狀並無特別限定，例如可應用於圓筒形、橢圓形、角形柱形、鈕扣形、硬幣形、扁平形、層壓形等，本實施形態中，尤其是可較佳地應用於層壓型。

再者，於存在負極活性物質層之外周端與正極活性物質層之外周端重疊之部分的方式，或者於負極活性物質層之非對向部分存在寬度過小之部位之方式設計電極之配置的情形時，於組裝電池時產生電極之位置偏移，藉此有非水系二次電池中之充放電循環特性降低之虞。因此，該非水系二次電池所使用之電極體較佳為預先藉由聚醯亞胺膠帶、聚苯硫醚膠帶、PP膠帶等膠帶類、接著劑等而固定電極之位置。

本實施形態中之非水系二次電池100藉由初次充電而可作為電池發揮功能，但於初次充電時由於電解液之一部分分解而穩定化。關於初次充電之方法，並無特別限制，初次充電較佳為以0.001~0.3C進行，更佳為以0.002~0.25C進行，進而較佳為以0.003~0.2 C進行。於中途經由定電壓充電而進行初次充電之情況亦會帶來較佳結果。將設計電容於1小時內進

行放電之定電流為1C。藉由將鋰鹽參與電化學反應之電壓範圍設定為較長，而於電極表面形成SEI，有抑制包括正極150在內之內部電阻之增加之效果，此外，反應產物不會僅牢固地固定在負極160上，而以任何形態對於正極150、間隔件170等負極160以外之構件亦賦予良好之效果。因此，非常有效的是考慮溶解於非水系電解液中之鋰鹽之電化學反應而進行初次充電。

本實施形態中之非水系二次電池100亦可以將複數個非水系二次電池100串聯或並聯連接而成之單元組的形式使用。就管理單元組之充放電狀態之觀點而言，非水系二次電池每1個之使用電壓範圍較佳為2~5 V，更佳為2.5~5 V，尤佳為2.75 V~5 V。

繼而，對於非水系二次電池之較佳實施形態進行說明。

<第35實施形態：非水系二次電池>

第35實施形態中，非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，且於非水系二次電池中含有具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物。並且，非水系二次電池之特徵在於：於85℃下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

第35實施形態中，如上述般於非水系二次電池中含有具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物。藉此，可抑制內部電阻之增加。具體而言，非水系二次電池係用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。如上述般，第35實施形態之非水系二次電池可獲得良好之速率特性。

又，第35實施形態中，較佳為於非水系電解液中含有含N化合物，且於初次充電時於3.5 V以下時老化。於源自正極活性物質之過渡金屬之離子化產生之前，具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、及-NH-NH-、(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物保護正極表面。藉此，可抑制由熱歷程引起之經時性之內部電阻之增加。

又，第35實施形態中，較佳為上述老化溫度為35℃以上且60℃以下。藉由賦予未達60℃之熱歷程，保護覆膜於初期使正極表面之活性部位惰性化，而可抑制於高溫條件下之內部電阻之上升。

第35實施形態中之非水系二次電池係具有於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液而構成。

非水系電解液較佳為含有乙腈、LiPF₆、及1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)。又，第35實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定，負極之負極活性物質層較佳為含有可於較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。藉此，可提高電池電壓，而有利地作用於負極SEI之強化。

根據第35實施形態，可良好地應用於因高功能化所致之高輸出化而被要求高速率特性之動力工具。

<第36實施形態：非水系二次電池>

第36實施形態中，非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，且於非水系二次電池中含有選自由有機酸及其

鹽、酸酐、以及 Li_2O 所組成之群中之至少一種化合物。此時，有機酸含有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種。並且，非水系二次電池之特徵在於：於 85°C 下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

若將非水系二次電池應用於因高功能化所致之高輸出化而被要求高速率特性之動力工具，則為無法避免電解液之熱歷程之用途，因此產生隨著使用而速率特性降低之問題。鑒於此種先前之問題點，以至第36實施形態之發明。

第36實施形態中，藉由控制初次充電時之老化條件，可抑制內部電阻之增加，而對於熱歷程可變強。

又，第36實施形態中，較佳為於非水系電解液中含有環狀酸酐，且於初次充電時於3.5 V以下時老化。第36實施形態中，藉由負極SEI覆膜包含選自有機酸(乙酸、草酸、甲酸)及其鹽、酸酐、及 Li_2O 中之至少一種化合物，可抑制由熱歷程引起之經時性之內部電阻之增加。

又，第36實施形態中，較佳為上述老化溫度為 35°C 以上且 60°C 以下。藉此，可適當地抑制於 60°C 以上時所產生之 LiPF_6 之熱分解。

第36實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、 LiPF_6 、及鄰苯二甲酸酐。又，第36實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定，負極之負極活性物質層較佳為含有可於較0.4 V vs. Li/Li^+ 低之電位下吸藏鋰離子之材料作為負極活性物質。藉此，可提高電池電壓，而有利地作用於負極SEI之強化。

根據第36實施形態，可良好地應用於因高功能化所致之高輸出化而

被要求高速率特性之動力工具。

<第37實施形態：非水系二次電池>

第37實施形態中，非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，且於非水系二次電池中含有具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物。並且，非水系二次電池之特徵在於：於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

如上所述，關於第37實施形態之非水系二次電池，可較先前提高於4.2 V充電狀態下暴露於85℃之熱中後將溫度降低至0℃時的0℃下之離子導電度。如上所述，對於熱歷程可變強。因此，即便自高溫之環境下移至低溫環境下時，亦可保持較高之離子導電度。因此，即便於熱歷程較大之用途中使用之情形時，亦可獲得優異之低溫特性，根據本實施形態，即便於較使用現有電解液之情形時之動作範圍之極限溫度低的溫度下亦可動作。

第37實施形態中，藉由規定混合非水系電解液之順序，可抑制含氮化合物之分解物，而作為正極保護膜之形成劑有效地發揮作用。

又，第37實施形態中，使用加入有乙腈與含氮化合物之非水系電解液，藉此，可適當地形成正極保護覆膜，而可抑制成為內部電阻之增加因素之HF之產生。

又，第37實施形態中，較佳為將投入含氮化合物時之溫度上升抑制為50℃以下。藉此，可適當地抑制60℃以上時所產生之含氮化合物之熱分解。

第37實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、 LiPF_6 、及1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)。又，第37實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。

第37實施形態之非水系二次電池例如適於用作車載用之寒冷地區對應蓄電池。

<第38實施形態：非水系二次電池>

第38實施形態中，非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，且於非水系二次電池中含有選自由有機酸及其鹽、酸酐、以及 Li_2O 所組成之群中之至少一種化合物。又，有機酸含有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種。並且，非水系二次電池之特徵在於：於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

非水系二次電池存在隨著在無法避免非水系電解液之熱歷程之用途中之使用而低溫特性降低的問題。

第38實施形態中，較佳為確定混合非水系電解液之順序，藉此，可抑制 LiPF_6 分解物而對於熱歷程可變強。第38實施形態中，較佳為加入乙腈與環狀酸酐後，投入 LiPF_6 而獲得非水系電解液。藉此，抑制投入 LiPF_6 時之急遽之溫度上升，並且環狀酸酐犧牲性地反應，藉此可抑制成為內部電阻之增加因素之HF之產生。

又，第38實施形態中，較佳為將投入 LiPF_6 時之溫度上升抑制為50℃以下。藉此，可抑制60℃以上時所產生之 LiPF_6 之熱分解。

第38實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、 LiPF_6 、及鄰苯二甲

酸酐。又，第38實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。

第38實施形態之非水系二次電池可較佳地應用於車載用途。

<第39實施形態：非水系二次電池>

第39實施形態中，就提高非水系二次電池之能量密度之觀點而言，較佳為於第35實施形態至第38實施形態之非水系二次電池中，正極活性物質為 Li_zMO_2 (M含有Ni，且含有選自由Mn、Co、Al、及Mg所組成之群中之1種以上之金屬元素，進而Ni之元素含有比高於50%。又，z表示超過0.9且未達1.2之數)所表示之含鋰複合金屬氧化物。

<第40實施形態：非水系二次電池>

第40實施形態中，較佳為於第35實施形態至第39實施形態之非水系二次電池中，非水系電解液於注液前後之負極電位差為0.3 V以上。

第40實施形態係鑒於如下情況以至發明，即若於電解液之注液後不進行充放電試驗而將電池保存長時間，則標準電極電位較高之金屬溶出而安全性降低。此處，所謂標準電極電位，係將標準氫電極之電位作為基準(0V)而表示之電位。

第40實施形態中，使用含有乙腈及鋰鹽之非水系電解液作為非水系電解液。第40實施形態中，可使注液後電池之負極電位降低至接近2.6 V vs. Li/Li^+ 。其結果為，可回避銅集電體溶出之電位。先前公知之非水系二次電池只要不通電，則不會產生電位差，但本實施形態中之非水系二次電池具有如下極特異之特徵：即便於通電前，亦於注液後產生電位差。推測該電位差係因高離子傳導性而向負極之自發性Li離子之插入反應，期待

亦有助於形成緻密之SEI。

第40實施形態中，較佳為於負極電極中，含有至少1種以上之標準電極電位為0 V以上之金屬。使用現有之碳酸酯電解液之負極於注液後具有接近3.1 V vs. Li/Li⁺之電位，因此由於長時間保存而標準電極電位較高之金屬元素之溶出慢慢地進行。另一方面，使用乙腈之電解液即便於注液後保存長時間，亦不會引起溶出，因此可延長包括含侵時間在內之製造管理之期限。

第40實施形態中，較佳為負極集電體為銅。藉此，可不賦予充放電之歷程而抑制銅之溶出。

又，第40實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。

<第41實施形態：非水系二次電池>

第41實施形態中，較佳為於第35實施形態至第40實施形態之任一種非水系二次電池中，60℃下之200小時儲存試驗中之氣體產生量每1 mAh為0.008 ml以下。

含有乙腈與LiPF₆之非水系電解液存在如下問題：於高溫下乙腈與LiPF₆進行反應而激烈地分解，從而內部電阻之電阻增加率明顯地上升。第41實施形態中，較佳為含有乙腈與乙酸及環狀酸酐，藉此，乙酸及環狀酸酐對於耐還原性發揮作用，藉此可抑制乙腈還原分解而產生氣體。

第41實施形態中，較佳為含有乙腈與乙酸及環狀酸酐之袋型之非水系二次電池。藉由乙酸及環狀酸酐而於負極之表面形成SEI，從而可於高溫下適當地抑制乙腈之還原得到促進之情況。

又，第41實施形態中，較佳為將乙酸之含量設為相對於非水系電解

液為0.1 ppm以上且5 ppm以下。藉此，可更有效地將60℃下之200小時儲存試驗中之氣體產生量每1 mAh設為0.008 ml以下。

第41實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、與鄰苯二甲酸酐。又，第41實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。

<第42實施形態：非水系二次電池>

第42實施形態中，較佳為於第35實施形態至第41實施形態之非水系二次電池中，60℃下之720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率為400%以下。

第42實施形態係鑒於如下問題以至發明，即於含有乙腈與LiPF₆之非水系電解液中，於高溫下乙腈與LiPF₆反應而激烈地分解，從而內部電阻之電阻增加率明顯地上升。

第42實施形態係適於使用含有乙腈之非水系二次電池之寒冷地區對應蓄電池。根據第42實施形態，可抑制高溫加熱時之內部電阻之增大，並且可獲得良好之低溫特性。

又，第42實施形態中，較佳為以成為LiPF₆≤醯亞胺鹽之莫耳濃度含有醯亞胺鹽。此處，LiPO₂F₂與環狀酸酐係有助於抑制於高溫加熱時內部電阻增大。又，醯亞胺鹽係有助改善低溫特性。根據第42實施形態，可抑制低溫下之離子導電度之減少，而獲得優異之低溫特性。

又，根據第42實施形態，較佳為使用含有乙腈與琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種之非水系電解液。藉此，可兼顧高溫加熱時之內部電阻之增大抑制、與良好之低溫特性。

第42實施形態之非水系電解液較佳為含有乙腈、 LiPF_6 、琥珀酸酐。

又，第42實施形態之非水系二次電池較佳為使用第1實施形態至第34實施形態之任一種非水系電解液。此時，負極、正極、間隔件及電池外裝並無特別限定。

<第43實施形態：單元組>

第43實施形態之單元組具備第35實施形態至第42實施形態中任一項所記載之非水系二次電池。

於第35實施形態至第42實施形態中任一項所記載之非水系二次電池之正極活性物質層中，含有包含Fe之含鋰化合物。又，於負極活性物質層中，含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及B所組成之群中之至少1種以上之元素。

又，於非水系電解液中含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種。

又，第43實施形態中，將4個單元之非水系二次電池串聯連接而成之模組以1個模組、或2個模組以上並聯連接之方式構成單元組，或者將由2個單元以上之上述非水系二次電池並聯連接而成之模組以4個模組串聯連接之方式構成單元組。進而，每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V。並且，有如下特徵：於模組中搭載有用以診斷電池之充電狀態或健康狀態之電池管理系統(BMS)。此處，所謂模組，係將複數個單元連接而成者，單元組係將複數個模組連接而成者，單元組係包括模組在內之用語。又，所謂平均作動電壓，係將所充電之電量以相對於電容之比率表示之百分率(State of charge：SOC)為50%

時之電壓。

於將以乙腈作為主溶劑之電解液用於鋰離子電池之情形時，於石墨負極電位下還原分解會進行，因此使用有於0.4 V(vs. Li/Li⁺)以上可吸藏之負極，但於第43實施形態中，藉由使用包含碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯之電解液、與磷酸鐵鋰(LiFePO₄:LFP)正極/石墨負極，可使高溫時之循環壽命提高。LFP係與鈷酸鋰(LiCoO₂：LCO)或三元系正極(Li(Ni/Co/Mn)O₂：NCM)等正極材料相比，高溫特性優異。又，於將以乙腈作為主溶劑之電解液用於鋰離子電池之情形時，於石墨負極電位下還原分解會進行，因此使用有於0.4 V(vs Li/Li⁺)以上可吸藏之負極。並且，碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯於石墨負極上還原分解，藉此形成高溫耐久性優異之覆膜。

第43實施形態中，藉由將每1個單元之作動電壓範圍設為1.8 V-3.7 V之範圍內，而可4個單元串聯以代替現有12 V鉛蓄電池。電力系統之規格係基於鉛蓄電池之作動電壓範圍而確定，因此確定每1個單元之作動電壓範圍極為重要。因此，較佳為搭載用以精確地管理電壓之BMS。

又，第43實施形態中，於上述單元中，較佳為含有-30℃下之離子導電度為3 mS/cm以上之非水系電解液。藉此，可兼顧高溫耐久性與低溫性能。

第43實施形態之單元組係適於行動用途或固定用途。作為行動用途，適合的是HEV(Hybrid Electric Vehicle，混合動力車)、堆高車、高爾夫球車、電氣摩托車、無人搬送車(AGV)、鐵路、船舶等。又，作為固定用途，適合的是無停電電源裝置(UPS)、應急用電源裝置、蓄電裝置。

<第44實施形態：併合系統>

第44實施形態之併合系統之特徵在於：其係將第43實施形態所記載之單元組、與包含鋰離子電池以外之二次電池之模組或單元組加以組合而成。

將模組與第2二次電池並聯連接而構成電源系統，於藉由車輛減速等制動而進行充電時，利用可接收大電流之LIB補充無法接收大電流之電池中所流通之電流，藉此可以再生能量之形式高效率地利用行駛車輛之制動時之能量。作為第2二次電池，例如亦可列舉：鉛蓄電池、氫化鎳電池、Ni-Cd電池、電雙層電容器(EDLC)、鋰離子電容器(LIC)等。又，全固態電池、鋰硫電池、鋰空氣電池、鈉離子電池、鎂離子或鈣離子等多價離子電池等下一代電池或革新電池。再者，本實施形態中之鋰離子電池以外之二次電池並不限定於該等。

亦可為與燃料電池或太陽電池等發電型能量裝置組合而成之電源系統。

第44實施形態中，較佳為將第43實施形態所記載之LIB模組、與鉛蓄電池以外之二次電池併用並組合而成之併合系統。此處，所謂模組，係將複數個單元連接而成者，單元組係將複數個模組連接而成者，單元組係包括模組在內之用語。先前之LIB藉由對電解液使用有機溶劑，而於低溫下電解液之黏度增加，內部電阻大幅上升。其結果為，LIB與鉛蓄電池相比，低溫下之輸出降低。另一方面，鉛蓄電池於25℃下之輸出較低，於-10℃下之輸出優異。

因此，第44實施形態中，將LIB模組與鉛蓄電池以外之二次電池並聯連接而構成12 V之車輛用電源系統，於藉由車輛減速等制動而進行充電時，利用可接收大電流之第43實施形態所記載之LIB模組加以補充。藉

此，可以再生能量之方式高效率地利用汽車等行駛車輛之制動時之能量。

又，第44實施形態中，LIB較佳為使用磷酸鐵鋰(LiFePO_4)作為正極活性物質，負極活性物質使用石墨，且電解液於 20°C 下之離子導電度為 18 mS/cm 以上。磷酸鐵鋰由於電子電導性低於NCM或LCO，故而於充放電時出現問題。因此，與LIB以外之二次電池併用時之優勢容易降低。因此，藉由使用離子導電度較高之電解液，可自低溫直至常溫廣泛地補充大電流之充放電，而可延長壽命。

<第45實施形態：單元組>

第45實施形態之單元組具備第35實施形態至第42實施形態中任一項所記載之非水系二次電池。

於第35實施形態至第42實施形態中任一項所記載之非水系二次電池之正極活性物質層中，含有包含Fe之含鋰化合物。又，於負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及B所組成之群中之至少1種以上之元素。

於非水系電解液中含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種。

又，將1個、或2個以上之基於以下之式(2)及式(3)規定了上述非水系二次電池之單元數及模組數之上述單元組並聯連接而構成上述單元組；或者將由2個單元以上之上述非水系二次電池並聯連接而成之模組基於式(2)及式(3)加以連接而構成上述單元組。

式(2)

每1個模組之單元串聯連接數X： $X=2、4、8、16$

式(3)

每個單元組之模組串聯連接數 Y ： $Y = 16/X$

並且特徵在於：每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V，於上述模組中搭載有BMS。此處，所謂平均作動電壓，係將所充電之電量以相對於電容之比率表示之百分率(State of charge：SOC)為50%時之電壓。

LFP係與NCM或LCO相比，電子電導性不足，大電流之釋出、接收性能較低。另一方面，於車載用途中，由於設置有要求大電流之電子機器，故而存在導入困難之問題，但於第45實施形態中，藉由使用包含碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯之電解液、與LFP正極/石墨負極，可使高溫時之循環壽命提高。LFP與NCM、LCO等正極材料相比，高溫特性優異。又，碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯藉由在石墨負極上進行還原分解而形成高溫耐久性優異之覆膜。

本實施形態中，較佳為如下單元組，其係將每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V，於模組或系統中搭載BMS並串聯連接而成之模組以1個模組或1個模組以上並聯連接的方式構成。或者，較佳為如下單元組，其係將由2個單元以上之第35實施形態至第42實施形態中任一項所記載之非水系二次電池並聯連接而成之模組以將14~16個模組串聯連接的方式構成。藉由如上述般將每1個單元之作動電壓範圍設為1.8 V-3.7 V之範圍內，可以16個單元串聯之方式連接於與48 V電源標準LV148(2011年制定)對應之電氣機器而使用。

又，第45實施形態中，關於單元，較佳為使用將乙腈用於溶劑之電解液、高空隙率之間隔件、正極之活性物質粒子之表面經碳塗佈之構件、

含有5質量%以上之導電助劑之正極混合劑層、及正極集電箔之表面經碳塗佈之構件。如上所述，關於離子傳導部，於電解液中添加離子導電度較高之乙腈，使用空隙率較高之不織布，電子遷移部係於各構件使自集電箔直至粒子間之導電路徑提高，藉此可達成較高之輸出性能。

第45實施形態之單元組係適於行動用途或固定用途。作為行動用途，適合的是HEV(Hybrid Electric Vehicle，混合動力車)、堆高車、高爾夫球車、電氣摩托車、無人搬送車(AGV)、鐵路、船舶等。又，作為固定用途，適合的是無停電電源裝置(UPS)、應急用電源裝置、蓄電裝置。

<第46實施形態：併合系統>

第46實施形態之併合系統之特徵在於：其係將第45實施形態所記載之單元組、與包含鋰離子電池以外之二次電池之模組或單元組加以組合而成。

藉此，併設48 V與12 V之電源系統，因此即便一個電源系統停止，另一個電源系統亦可對其加以補充。例如，48 V係歐洲用電池之規格，12 V係世界共通規格。

第46實施形態中，較佳為將第45實施形態所記載之LIB模組、與鉛蓄電池併用並組合而成之系統。藉此，藉由將48 V之電源系統設為LIB，將12 V電源系統設為LIB以外，可製成能量密度與系統成本之平衡性優異之電源系統。

又，第46實施形態中，LIB較佳為使用磷酸鐵鋰(LiFePO_4)作為正極活性物質，負極活性物質使用石墨，且電解液於20℃下之離子導電度為15 mS/cm以上。磷酸鐵鋰由於電子電導性低於NCM或LCO，故而於充放電時出現問題，而與鉛蓄電池併用時之優勢降低。因此，藉由使用離子導

電度較高之電解液，可補充鉛蓄電池之常溫附近之大電流之充放電，而可延長至更換電池為止之壽命。

以上，對用以實施本發明之形態進行了說明，但本發明並不限定於上述之實施形態。本發明可於不偏離其主旨之範圍內實現各種變化。

[實施例]

再者，於實施本實施例及本比較例時，乙腈係使用岸田化學(股份)製造之鋰電池級。

首先，以下對第1實施形態至第10實施形態之實施例進行說明。

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm 之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物($\text{Ni/Mn/Co} = 1/1/1$ (元素比)；密度 4.70 g/cm^3)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度 2.26 g/cm^3)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度 1.95 g/cm^3)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度 1.75 g/cm^3)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為 12.0 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm 、寬度200 mm之鋁箔之單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7\ \mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 $2.23\ \text{g/cm}^3$)及數量平均粒徑 $6.5\ \mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 $2.27\ \text{g/cm}^3$)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 $1.60\ \text{g/cm}^3$)溶液(固形物成分濃度 1.83%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C ，乾燥時之數量平均粒徑： $120\ \text{nm}$ 、密度 $1.00\ \text{g/cm}^3$ 、分散介質：水、固形物成分濃度 40%)以 $87.2:9.7:1.4:1.7$ 之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分 45% 之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以單位面積重量成為 $5.3\ \text{mg/cm}^2$ 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\ \mu\text{m}$ 、寬度 $200\ \text{mm}$ 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 $1.30\ \text{g/cm}^3$ 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓成直徑 $16\ \text{mm}$ 之圓盤狀所獲得者。自其上設置將聚乙烯微多孔膜衝壓成直徑 $19\ \text{mm}$ 之圓盤狀所獲得者，注入電解液 $100\ \mu\text{L}$ 後，以使負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑 $16\ \text{mm}$ 之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於 25°C 下保持 24 小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

[硬幣型非水系二次電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，依據實施例及比較例所記載之

各順序而進行初次充電處理。繼而依據(2-1)、(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之85℃滿充電保存試驗

對於進行過初次充放電處理(關於初次放電之老化處理，記載於各實施例或比較例之欄中)之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之3 mA之定電流充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。繼而，將該非水系二次電池於85℃之恆溫槽中保存4小時。其後，使電池之周圍溫度恢復至25℃。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之輸出試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過85℃滿充電保存試驗之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以相當於1C之3 mA之電流值進行放電直至3.0 V。繼而，將定電流放電時之電流值變更為相當於5C之15 mA，除此以外，進行與上述相同之充放電，算出下述之電容維持率。

$$\text{電容維持率} = (\text{5C放電時之電容} / \text{1C放電時之電容}) \times 100[\%]$$

[實施例1]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：35：16：4之方式進行混合而獲得

混合溶劑。進而，使琥珀酸酐(環狀酸酐)以作為電解液而最終成為0.15質量%之方式溶解於該混合溶劑中。其後，每1 L混合溶劑添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與1.3 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，而獲得實施例1之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至2.8 V後，於2.8 V之定電壓下進行1.5小時充電。其後，將周圍溫度設定為55℃，保存6小時後，再次將電池之周圍溫度設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例2]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：35：16：4之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，使琥珀酸酐(環狀酸酐)以作為電解液而最終成為0.3質量%之方式溶解於該混合溶劑中。其後，每1 L混合溶劑添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，而獲得實施例2之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至2.8 V後，於2.8 V之定電壓下進行1.5小時充電。其後，將周圍溫度設定為45℃，保存72小時後，再次

將電池之周圍溫度設定為 25°C ，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於 0.1C 之 0.3 mA 之定電流進行充電而達到 4.2 V 後，於 4.2 V 之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於 0.3C 之 0.9 mA 之定電流進行放電直至 3.0 V 。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例3]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為 $35:40:21:4$ 之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，使順丁烯二酸酐(環狀酸酐)以作為電解液而最終成為 0.15% 質量%之方式溶解於該混合溶劑中。其後，每 1 L 混合溶劑添加 1.2 mol 之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，而獲得實施例3之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於 0.1C 之 0.3 mA 之定電流進行充電直至 3.0 V 後，於 3.0 V 之定電壓下進行1.5小時充電。其後，將周圍溫度設定為 55°C ，保存6小時後，再次將電池之周圍溫度設定為 25°C ，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於 0.1C 之 0.3 mA 之定電流進行充電而達到 4.2 V 後，於 4.2 V 之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於 0.3C 之 0.9 mA 之定電流進行放電直至 3.0 V 。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例4]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯

(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為57：14：22：7之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，使鄰苯二甲酸酐(環狀酸酐)以作為電解液而最終成為0.5質量%之方式溶解於該混合溶劑中。其後，每1 L混合溶劑添加0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與0.6 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)，而獲得實施例4之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至3.0 V後，於3.0 V之定電壓下進行1.5小時充電。其後，將周圍溫度設定為 60°C ，保存6小時後，再次將電池之周圍溫度設定為 25°C ，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[比較例1]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：42：11之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，而獲得比較例1之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初

次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。比較例1中，未進行初次充電之老化處理。

[比較例2]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：49：4之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與1.0 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，而獲得比較例2之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至2.8 V後，於2.8 V之定電壓下進行1.5小時充電。其後，將周圍溫度保持在 25°C 之狀態，保存72小時後，將電池之周圍溫度直接設定為 25°C ，並靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[比較例3]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：49：4之方式進行混合而獲得混合溶劑。其後，每1 L混合溶劑添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與1.0 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)，而獲得比較例3之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25

℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，將周圍溫度設為85℃，保存24小時後，將電池之周圍溫度直接設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

於以下之表1中表示實施例1至實施例4、及比較例1至比較例3之各非水系電解液之構成成分。

[表1]

	溶劑						鋰鹽			添加劑	鏈狀碳酸酯 /AcN (莫耳比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	LiN(SO ₂ F) ₂ (mol/1 L溶劑)	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ (mol/1 L溶劑)	環狀酸酐 (質量%)	
實施例1	45	35	0	0	16	4	0.3	1.3	-	SAH 0.15	0.34
實施例2	45	0	0	35	16	4	1.3	-	-	SAH 0.3	0.40
實施例3	35	0	0	40	21	4	1.2	-	-	MAH 0.15	0.58
實施例4	57	0	14	0	22	7	0.6	-	0.6	PAH 0.5	0.15
比較例1	47	42	0	0	0	11	1.3	-	-	-	0.39
比較例2	47	49	0	0	0	4	0.3	1.0	-	-	0.45
比較例3	47	49	0	0	0	4	0.3	-	1.0	-	0.45

又，於以下之表2中，表示實施例1至實施例4、及比較例1至比較例3之老化條件。

[表2]

	老化電壓[V]	老化溫度[℃]	老化時間[h]
實施例1	2.8	55	6.0
實施例2	2.8	45	72.0
實施例3	3.0	55	6.0
實施例4	3.0	60	6.0

比較例1	-	-	-
比較例2	2.8	25	72.0
比較例3	4.2	85	24.0

又，於以下之表3中表示實施例1至實施例4、及比較例1至比較例3中之於85℃下保存4小時後之電容維持率。電容維持率係用5C放電電容除以1C放電電容所算出。

[表3]

	85℃4小時保存試驗輸出試驗電容維持率(%)
實施例1	78
實施例2	75
實施例3	74
實施例4	76
比較例1	0(短路)
比較例2	0(短路)
比較例3	0(短路)

如上述表3所示，可知於實施例1至實施例4中均電容維持率為70%以上。又，實施例1至實施例4中可獲得74%以上之電容維持率。

根據以上情況可知，較佳為如實施例1至實施例4之非水系電解液般含有乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐。又，如表2所示般，於實施例1至實施例4中，均進行過將老化電壓設定為3.0 V以下之熱處理。另一方面，比較例1中，未進行老化處理，於比較例2中未進行熱處理。又，於比較例3中，老化電壓高於3 V。

又，基於實施例1至實施例4及比較例，如下情況視為較佳，即以環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下之方式進行調節。又，基於實施例1至實施例4，如下情況視為更佳，即，使環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且1質量%以下。

又，基於實施例1至實施例4，將熱處理溫度(老化溫度)調節為35℃以上且60℃以下視為較佳。

又，根據實施例1至實施例4，鋰鹽含有PF₆陰離子視為較佳。

此處，PF₆陰離子係LiPF₆解離所獲得者。

又，基於實施例，環狀酸酐含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種視為較佳。

又，基於實施例，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下視為較佳。

又，基於本實施例，進而含有鏈狀碳酸酯視為較佳。

又，基於本實施例，鏈狀碳酸酯為選自由碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯及碳酸二甲酯所組成之群中之至少1種視為較佳。

又，基於本實施例，上述鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.15以上且2以下視為較佳。

又，基於本實施例，上述鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.25以上且2以下視為較佳。

又，基於本實施例2至實施例4，上述鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.4以上且2以下視為較佳。

以下，對於第11實施形態至第12實施形態之實施例進行說明。

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以86：8：6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。

於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 11.5 mg/cm^2 之方式一面進行調節一面塗佈於成為正極集電體之鋁箔兩面。將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以複合材料層之密度成為 2.8 mg/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以塗佈部之面積成為 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之石墨、作為導電助劑之乙炔黑、及作為黏合劑之PVDF以86：7：7之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 6.9 mg/cm^2 之方式一面進行調節一面塗佈於銅箔之兩面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以複合材料層之密度成為 1.3 mg/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以塗佈部之面積成為 $152 \text{ mm} \times 152 \text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

(1-3)積層層壓電池之組裝

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製樹脂膜重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於鋁層壓片外裝體內，為了去除水分，而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作積層層壓型非水系二次電池(袋型單元電池。以下，亦簡稱為「積層層壓電池」)。

該積層層壓電池係設計電容值為約10 Ah、額定電壓值為4.2 V者。

[積層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之積層層壓電池，依據以下之順序進行初次充放電處理。繼而測定電容，接著實施2C過量充電試驗，測定直至成為60℃為止之時間(分鐘)。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。於下述中，意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至2.7 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)積層層壓電池之初次充放電處理

將積層層壓電池之周圍溫度設定為25℃，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，以4.2 V進行1小時之定電壓充電。其後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至2.7 V。其後，於控制為露點－60℃以下之手套箱內，將電池之密封部開口而進行排氣。排氣後，於相同環境下進行真空密封。

(2-2)電容測定

對於上述初次充放電處理後之積層層壓電池，於25℃下，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電，其後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V。將該等操作

進行計3次，其後，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，以4.2 V進行1小時之定電壓充電後，將充電後之積層層壓電池於25℃下保存24小時。

於保存24小時後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V後，於25℃下以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電，其後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V，而測定電容。

(2-3)2C過量充電試驗

對於上述電容測定後之積層層壓電池，於25℃下以0.2C之電流值進行定電流充電直至成為4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電。將該充電後之積層層壓電池以於電極端子安裝有電流負載線與電壓測量線，且於電池表面安裝有熱電偶之狀態設置於約350 mm見方的金屬製試驗容器中。容器內係置換為氬氣氣氛而進行試驗。

試驗係對於充電後之積層層壓電池以2C之電流值進行定電流充電，測定於溫度緩慢上升之過程中達到60℃為止之時間(分鐘)。

[實施例5]

將特定量之下述之表4所示之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)、及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為47：38：11：4之方式進行添加並混合。進而，每1 L該混合液添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.1 mol之LiN(SO₂F)₂(LiFSI)。又，添加50 ppm之水及0.2質量%之作為環狀酸酐之琥珀酸酐(SAH)，而獲得實施例5之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行積

層層壓電池之評價。

[實施例6]

將特定量之下述之表4所示之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)、及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為39：35：21：5之方式進行添加並混合。進而，每1 L該混合液添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)。又，添加100 ppm之水及0.15質量%之作為環狀酸酐之順丁烯二酸酐(MAH)，而獲得實施例6之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行積層層壓電池之評價。

[實施例7]

將特定量之下述之表4所示之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯(EC)、及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為65：8：22：5之方式進行添加並混合。進而，每1 L該混合液添加0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)、0.05 mol之雙草酸硼酸鋰(LiB(C₂O₄)₂)(LiBOB)、及0.6 mol之雙(氟磺鹽)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)(LiFSI)。又，添加75 ppm之水及0.5質量%之作為環狀酸酐之鄰苯二甲酸酐(PAH)，而獲得實施例7之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行積層層壓電池之評價。

[比較例4]

將特定量之下述之表4所示之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙烯酯(VC)、及亞硫酸乙二酯(ES)以體積比成為47：38：11：4之方式進行添加並混合。

進而，每1 L該混合液添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.05 mol之雙草酸硼酸鋰(LiB(C₂O₄)₂)(LiBOB)。又，添加0.05質量%之作為環狀酸酐之琥珀酸酐(SAH)，而獲得比較例4之電解液。再者，於比較例4中，不添加水。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行積層層壓電池之評價。

[比較例5]

將特定量之下述之表4所示之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：42：11之方式進行添加並混合。進而，每1 L該混合液添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)，並且添加200 ppm之水，而獲得比較例5之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行積層層壓電池之評價。

於以下表示實施例5至實施例7、及比較例4至比較例5之各非水系電解液之構成成分。

[表4]

	溶劑						鋰鹽			添加劑		鏈狀碳酸酯/AcN (莫耳比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	ES (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	LiBOB (mol/1 L 溶劑)	LiN(SO ₂ F) ₂ (mol/1 L溶 劑)	環狀酸酐 (質量%)	H ₂ O (ppm)	
實施例5	47	38	0	11	4	0	0.3	-	1.1	SAH 0.2	50	0.35
實施例6	39	35	0	21	5	0	1.3	-	-	MAH 0.15	100	0.39
實施例7	65	0	8	22	5	0	0.6	0.05	0.6	PAH 0.5	75	0.08
比較例4	47	38	0	0	11	4	1.3	0.05	-	SAH 0.05	-	0.35
比較例5	47	42	0	0	11	0	1.3	-	-	-	200	0.39

又，於以下之表5中表示使用實施例5至實施例7、及比較例4至比較例5之非水系電解液之電池之基於2C過量充電試驗之達到60℃之時間。

[表5]

	60℃到達時間 (分鐘)
實施例5	25
實施例6	20
實施例7	23
比較例4	17
比較例5	15

如上述表5所示，可知於實施例5至實施例7中，均60℃到達時間為20分鐘以上。又，可知於實施例5及實施例7中，可將60℃到達時間設為22分鐘以上。如上所述，實施例較比較例60℃到達時間較長。其原因在於：實施例較比較例抑制了過量充電時之電解液分解反應，甚至於60℃以後可抑制急遽產生之袋型單元電池之過量充電時之膨脹。

根據以上情況可知，較佳為如實施例5至實施例7之非水系電解液般含有乙腈、與鋰鹽，進而含有1 ppm以上且200 ppm以下之水、與環狀酸酐。另一方面，於比較例4及比較例5中，不包含水及環狀酸酐之任一者。

又，如包括實施例5至實施例7，不包括比較例5般，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下視為較佳。

又，如實施例5至實施例7所示，非水系電解液含有PF₆陰離子視為較佳。

又，如實施例5、及實施例7所示，PF₆陰離子相對於乙腈之混合莫耳比為0.01以上且未達0.08視為較佳。

又，基於實施例及比較例之實驗結果可知，藉由為包含PF₆陰離子、乙腈、環狀酸酐及水分之電解液，且水分以1～200 ppm存在，而可形成牢固之負極SEI。

又，根據實施例6、及實施例7之實驗結果可知，較佳為包含上述電解液、與在較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位下插入、脫離鋰離子之負極的非水系二次電池。藉由負極電位為較0.4 V vs. Li/Li⁺低之電位，可促進於1.0 ~ 0.4 V下分解之環狀酸酐之反應。

又，基於實施例，含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種作為環狀酸酐成分視為較佳。

以下，對於第13實施形態至第14實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

於惰性氣氛下，使各種鹽亞胺鹽以表6所示之含量(莫耳量)溶解於1 L之乙腈中。繼而，將所獲得之混合液之乙腈、及其他溶劑以表6所示之組成進行混合。進而，於所獲得之混合液中以表6所示之含量添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)、水(H₂O)、及各種環狀酸酐並使該等溶解，而獲得實施例8至實施例11及比較例6至比較例8之電解液。再者，表6中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺鹽)亞胺鋰，「LiN(SO₂CF₃)₂」表示雙(三氟甲磺鹽)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

LiPF₆之含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。水之含量係以相對於構成非水系電解液之全部成分之合計重量之質量ppm算出。環狀酸酐之含量係以將構成非水系電解液之全部成分之和設為100質量%時之質量比率表示。

對於所獲得之電解液，如下述般，以下述方式求出PF₆陰離子相對於

乙腈之混合莫耳比(PF₆/AcN(莫耳比))。

$$\text{PF}_6/\text{AcN(莫耳比)} = \text{LiPF}_6\text{-之莫耳量}/\text{AcN-之莫耳量}$$

[表6]

	溶劑					鋰鹽			添加劑		鏈狀碳酸 酯/AcN (莫耳比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹼亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	H ₂ O (ppm)	
							種類	含量 (mol/1 L 溶劑)			
實施例8	50	25	0	20	5	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2	10	0.22
實施例9	25	35	0	30	10	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	2.0	MAH 0.15	30	0.61
實施例10	45	13	0	25	17	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1.5	PAH 0.5	15	0.13
實施例11	45	19	25	0	11	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.5	SAH 0.2	5	0.53
比較例6	65	15	0	10	10	0.2	LiN(SO ₂ F) ₂	1.5	SAH 0.05	-	0.10
比較例7	47	28	0	20	5	0.1	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	MAH 0.15	-	0.26
比較例8	40	0	35	20	5	0	LiN(SO ₂ F) ₂	1.5	SAH 0.5	-	0.55

[評價]

對於實施例8至實施例11、比較例6至比較例8之電解液，利用以下所記載之方法製作電池後，利用以下所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。將結果示於表7、表8。

(1)電池製作

(1-1)正極之製作

將作為(A)正極活性物質之數量平均粒徑11 μm之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物(Ni/Mn/Co = 1/1/1(元素比)；密度4.70 g/cm³)、作為導電助劑之(B)數量平均粒徑6.5 μm之石墨碳粉末(密度2.26 g/cm³)及(C)數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度1.95 g/cm³)、及作為(D)黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度1.75 g/cm³)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。

於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固

形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為 24.0 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之鋁箔之單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.90 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為(a)負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7 \text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.23 g/cm^3)及(b)數量平均粒徑 $6.5 \text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.27 g/cm^3)、作為(c)黏合劑之羧甲基纖維素(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形物成分濃度1.83質量%)、及(d)二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散介質：水、固形物成分濃度40質量%)以87.2：9.7：1.4：1.7之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。

於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分45質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以單位面積重量成為 10.6 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 1.50 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者。自其上設置將玻璃纖維濾紙(Advantec

公司製造之玻璃纖維濾紙GA-100)衝壓成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者，注入電解液150 μ L後，以使負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於25℃下保持24小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

(2)硬幣型非水系二次電池之評價

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(2-1)之順序進行初次充電處理。繼而，依據(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之1.8 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。將該結果示於表7。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之輸出試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以相當於1C

之6 mA之電流值進行放電直至3.0 V。繼而，將定電流放電時之電流值變更為相當於5C之30 mA，除此以外，進行相同之充放電。輸出試驗後，對於相當於5C之30 mA之電流值之放電曲線進行確認。放電曲線係以橫軸為時間，縱軸為電池電壓進行繪製所得。

將放電曲線之縱軸所繪製之電池電壓之推移未出現異常之情形判定為「○(Al箔無腐蝕)」，將電池電壓之推移出現如上下混亂之異常之情形判定為「×(Al箔有腐蝕)」。將該結果示於表7。

[表7]

	初次效率 [%]	輸出試驗 (Al箔腐蝕)
實施例8	85	○
實施例9	85	○
實施例10	84	○
實施例11	85	○
比較例6	83	×
比較例7	84	×
比較例8	83	×

(2-3)60℃ 保存試驗

對於以上述方式獲得之評價用電池，將電池之周圍溫度設定為25℃、以相當於1C之6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，於60℃下保存100小時，測定向電解液中之鋁(Al)溶出量(單位：ppm)。

鋁溶出量係藉由ICP/MS測定而算出。將該結果示於表8。

[表8]

	60℃ 保存試驗 Al溶出量 [ppm]
實施例8	4
實施例9	9
實施例10	5
實施例11	2
比較例6	112
比較例7	289
比較例8	599

如表7所示，比較之輸出試驗係成為「×(Al箔有腐蝕)」之評價結果。

相對於此，於實施例中，均於輸出試驗中成為「○(Al箔無腐蝕)」之評價結果。

又，如表8所示，於比較例中，均60℃保存後之鋁溶出量遠遠超過10 ppm。

相對於此，於實施例中，均60℃保存後之鋁溶出量成為10 ppm以下。

根據該等結果可知，即便添加鹽亞胺鹽，亦藉由含有乙腈、鋰鹽、水、及PF₆陰離子，而防止鋁箔之腐蝕，可將鋁溶出抑制為10 ppm以下。即，藉由氫自乙腈之α位置脫離，而促進源自PF₆之HF產生，即便於使用鹽亞胺鹽之情形時，亦可促進鋁鈍態之形成。

又，基於實施例及比較例之實驗結果可知，藉由氫自乙腈之α位置脫離，而促進源自PF₆之HF產生，適量之水分有助於鋁鈍態之形成。

又，基於實施例之實驗結果，可設為即便充放電，鋁亦不會溶出之

構成。

繼而，於以下，對於第15實施形態至第16實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及電解質以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表9。再者，表9中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「PC」表示碳酸丙二酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐。

將電解質除外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表9]

	溶劑						鋰鹽			環狀酸酐 (質量%)	HF產生量(ppm)		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	PC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹽亞胺鹽					
								種類	含量 (mol/1 L 溶劑)				
實施例12	49	0	49	0	2	0	1.5	-	-	MAH 0.2	26	39	81
實施例13	55	13	0	22	10	0	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2	30	42	82
比較例9	60	0	0	0	10	30	1	-	-	-	28	216	360
比較例10	46	0	0	0	4	50	1	-	-	-	24	235	352
比較例11	38	0	0	30	2	30	1	-	-	-	25	182	298

[電解液之加熱NMR測定]

於氫氣盒內，將實施例及比較例之電解液採取至NMR管內管(直徑3 mm)中，蓋上蓋後，使用封口膜進行密封。自氫氣盒中取出NMR管內管，插入至裝有添加有C₆H₂F₄之DMSO-d₆溶液之外管中，藉由二重管法

進行NMR測定。NMR測定裝置係使用JEOL RESONANCE公司製造之ECS400。測定係以如下條件下進行，即脈衝寬度45℃、累計次數256次、升溫時之等待時間係25℃為5秒、60℃為7秒、85℃為10秒。將試驗結果示於表9。

如表9所示，於比較例中，均HF之產生量與25℃時相比，於60℃及85℃時明顯地增加。

相對於此，於實施例中，HF之產生量與25℃時相比，於60℃及85℃時未如預期般變化，且少於比較例。

求出60℃下氟化氫之產生量相對於25℃下氟化氫之產生量的增加率(以下，記載為HF產生量增加率)時，實施例12為150%，實施例13為140%。相對於此，比較例9為771%，比較例10為979%，比較例11為728%。

自該等結果確認到，於不包含具有飽和二級碳之碳酸丙二酯之實施例12至實施例13之電解液中，減少了50℃～60℃下之HF之產生量。

又，實施例12之電解液與實施例13之電解液相比，減少了60℃及85℃下之HF之產生量。自該結果確認到，於將不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯以乙腈以上之體積比率含有之情形時，於50℃～60℃下之HF之產生抑制效果較高。

又，基於實施例及比較例之實驗結果，較佳為LiPF₆系乙腈電解液經不具有飽和三級碳之非水系溶劑稀釋。具有飽和二級碳之碳酸酯(例如，碳酸丙二酯)由於質子容易脫離，故而有於50～60℃下促進HF產生之傾向，若經不具有飽和三級碳之非水系溶劑稀釋，則可有效地抑制HF產生。

繼而，以下對第17實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表10中。再者，表10中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺鹽)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表10]

	溶劑						鋰鹽			添加劑
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹼亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)
								種類	含量 (mol/1 L溶劑)	
實施例14	50	0	0	28	20	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2
實施例15	70	0	0	13	15	2	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.2
實施例16	50	28.5	0	0	20	1.5	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.4
比較例12	41	30	0	0	22	7	1.5	-	-	SAH 1.2
比較例13	0	41	20	0	33	6	0.1	LiN(SO ₂ F) ₂	1.2	-
比較例14	0	30	12	17	36	5	1.2	-	-	-

[電池製作]

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物(LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：3.5：3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而

進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為約 95.0 g/m^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之厚度 $15 \text{ }\mu\text{m}$ 之鋁箔單面。將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為 2.74 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為 $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 且包含鋁箔之露出部之方式切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為黏合劑之羧甲基纖維素、及同樣為黏合劑之苯乙烯-丁二烯乳膠以 $100:1.1:1.5$ 之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約 61.0 g/m^2 之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之銅箔的單面。將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為 1.20 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為 $32 \text{ mm} \times 52 \text{ mm}$ 且包含銅箔之露出部之方式切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式

隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度21 μm)加以重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於90 mm×80 mm之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為23 mAh、額定電壓值為4.2 V者。

[單層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(1-1)之順序進行初次充電處理。繼而依據(1-2)之順序評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至2.5 V並於1小時內結束放電之電流值。

(1-1)單層層壓電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之2.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之6.9 mA之定電流進行放電直至2.5 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。

(1-2)單層層壓電池之-10℃充放電循環試驗

對於利用上述(1-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，實施循環試驗。再者，循環試驗係於將電池之周圍溫度設定為-10℃後之3小時後開始。首先，以相當於0.2C之4.6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V

後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以4.6 mA之定電流進行放電直至2.5 V。將進行充電與放電各1次之該步驟設為1個循環，進行20個循環之充放電。將以第1個循環之放電電容作為100%時之第20個循環之放電電容設為電容維持率。

[交流阻抗測定]

對於利用上述(1-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，實施交流阻抗測定。交流阻抗測定係使用Solartron公司製造之頻率應答分析儀1400(商品名)與Solartron公司製造之Potentio-galvanostat 1470E(商品名)。於1000 kHz～0.01 Hz內改變頻率並且提供交流信號，根據電壓、電流之應答信號測定阻抗，將與複合阻抗平面圖(cole-cole plot)之橫軸交叉之值作為體電阻，將高頻率側之圓弧之橫寬作為界面電阻而求出。又，電阻值均使用實數部分(橫軸)之值。施加之交流電壓之振幅係設為±5 mV。又，測定交流阻抗時，於電池之周圍溫度為25℃時實施，測定係於各溫度設定之1小時30分鐘後開始。又，自該等結果算出下述之值。

實驗中，進行25℃之交流阻抗測定。將其實驗結果示於以下之表11中。又，於以下之表11中，表示實施例14至實施例16及比較例12至比較例14之於-10℃下之充放電循環試驗(20個循環後)中的電容維持率。

[表11]

	交流阻抗		-10℃循環試驗 電容維持率 [%]
	體電阻 (Ω)	界面電阻 (Ω)	
實施例14	0.2	0.9	96
實施例15	0.2	0.7	97
實施例16	0.2	1.3	96
比較例12	0.2	1.9	75
比較例13	0.3	1.8	20
比較例14	0.3	1.6	28

如上述表11所示，可知於實施例14至實施例16中，均電容維持率為90%以上。另一方面，可知於比較例12至比較例14中，均電容維持率為80%以下。

根據以上情況可知，較佳為如實施例14至實施例16之非水系電解液般，碳酸伸乙烯酯(VC)包含0.5體積%以上且4體積%以下之量。

繼而，於以下，對於第18實施形態之實施例進行說明。

[電池製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm 之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物($\text{Ni/Mn/Co} = 1/1/1$ (元素比)；密度 4.70 g/cm^3)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度 2.26 g/cm^3)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度 1.95 g/cm^3)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度 1.75 g/cm^3)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為 12.0 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm 、寬度200 mm之鋁箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑12.7 μm 之石墨碳粉末(密度 2.23 g/cm^3)及數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度 2.27 g/cm^3)、作為黏合

劑之羧甲基纖維素(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形物成分濃度 1.83%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散介質：水、固形物成分濃度 40%)以 $87.2:9.7:1.4:1.7$ 之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分 45% 之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以單位面積重量成為 5.3 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 1.30 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者。於其上設置將玻璃纖維濾紙(Advantec公司製造之玻璃纖維濾紙GA-100)衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者，注入電解液 $150\text{ }\mu\text{L}$ 後，以使負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於 25°C 下保持24小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

[硬幣型非水系二次電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(2-1)之順序進行初次充電處理。繼而，依據(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電

係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之50℃充放電循環試驗

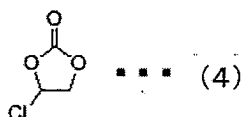
對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，將電池之周圍溫度設定為50℃，以相當於1C之3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以3 mA之定電流進行放電直至3 V。將進行充電與放電各1次之該步驟設為1個循環，進行100個循環之充放電。將以第1個循環之放電電容作為100%時之第100個循環之放電電容設為電容維持率。

[實施例17]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為60：25：11：4之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.35 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.8 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，並且添加下述之式(4)所示之有機氯化化合物5 ppm、作為環狀酸酐之琥珀酸酐0.2質量%並進行混合，而獲得實施例17

之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、氯化物及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

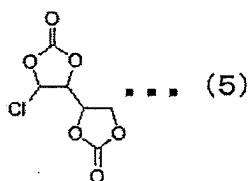
[化9]



[實施例18]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為38：18：18：20：6之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使1.2 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.3 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，並且添加下述之式(5)所示之有機氯化化合物0.5 ppm、作為環狀酸酐之順丁烯二酸酐0.15質量%並進行混合，而獲得實施例18之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、氯化物及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

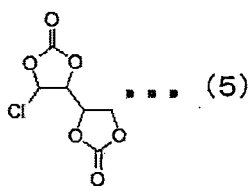
[化10]



[實施例19]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為38：18：18：20：6之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使1.2 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)溶解，並且添加下述之式(5)所示之有機氯化化合物25 ppm、與作為環狀酸酐之琥珀酸酐0.15質量%並進行混合，而獲得實施例19之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、氯化物及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

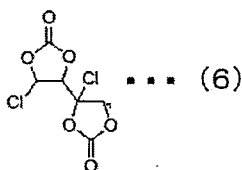
[化11]



[實施例20]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為30：11：52：7之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.6 mol之雙(三氟甲磺基)亞胺鋰(LiN(SO₂CF₃)₂)溶解，並且添加下述之式(6)所示之有機氯化化合物300 ppm、與作為環狀酸酐之順丁烯二酸酐0.5質量%並進行混合，而獲得實施例20之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、氯化物及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

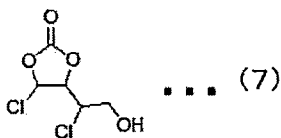
[化12]



[實施例21]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為65：4：20：11之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.5 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.0 mol之雙(氟磺鹽)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，並且添加下述之式(7)所示之有機氯化化合物4 ppm、與作為環狀酸酐之鄰苯二甲酸酐0.8質量%並進行混合，而獲得實施例21之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、氯化物及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

[化13]



[比較例15]

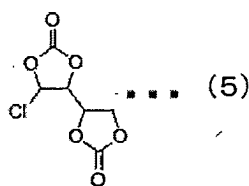
於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：49：4之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.2 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.0 mol之雙(氟磺鹽)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)

溶解，並且添加作為環狀酸酐之琥珀酸酐0.05質量%並進行混合，而獲得比較例15之電解液。再者，比較例15中，不添加有機氯化物。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

[比較例16]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為60：25：11：4之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.35 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.8 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，並且添加下述之式(5)所示之有機氯化物5 ppm並進行混合，而獲得比較例16之電解液。再者，於比較例16中，不添加環狀酸酐。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、氯化物全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序進行測定。

[化14]



於以下表示實施例17至實施例21、及比較例15至比較例16之各非水系電解液之構成成分。

[表12]

	溶劑						鋰鹽			添加劑				
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹽亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	有機氟化	有機氟化	有機氟化	有機氟化
								種類	含量 (mol/1 L 溶劑)		化合物	化合物	化合物	化合物
											式(4) (ppm)	式(5) (ppm)	式(6) (ppm)	式(7) (ppm)
實施例17	60	25	0	0	11	4	0.35	LiN(SO ₂ F) ₂	1.8	SAH 0.2	5	0	0	0
實施例18	38	18	0	18	20	6	1.2	LiN(SO ₂ F) ₂	0.3	MAH 0.15	0	0.5	0	0
實施例19	38	18	0	18	20	6	1.2	-	-	SAH 0.15	0	25	0	0
實施例20	30	0	11	0	52	7	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	MAH 0.5	0	0	300	0
實施例21	65	4	0	0	20	11	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	PAH 0.8	0	0	0	4
比較例15	47	49	0	0	0	4	0.2	LiN(SO ₂ F) ₂	1	SAH 0.05	0	0	0	0
比較例16	60	25	0	0	11	4	0.35	LiN(SO ₂ F) ₂	1.8	-	0	5	0	0

又，於以下之表13中，表示實施例17至實施例21、及比較例15至比較例16之於50℃下之充放電循環試驗中的電容維持率。

[表13]

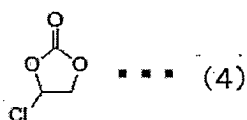
	初期充放電 初次效率 [%]	50℃循環試驗 電容維持率[%]
實施例17	86	85
實施例18	85	84
實施例19	85	74
實施例20	85	75
實施例21	84	77
比較例15	85	59
比較例16	84	56

如上述表13所示，可知於比較例15及比較例16中，均電容維持率未達60%。另一方面，可知於實施例17至實施例21中，可獲得70%以上之電容維持率，進而於實施例17及實施例18中，可獲得80%以上之電容維持率。

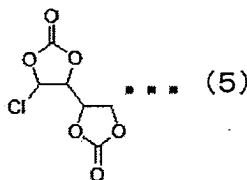
根據以上情況可知，較佳為如實施例17至實施例21之非水系電解液般含有乙腈、與鋰鹽，進而包含有機氯化物、與環狀酸酐。另一方面，於比較例15及比較例16中，不包含有機氯化物及環狀酸酐之任一者。有機氯化物較佳為源自VC原料之氯化物。

又，可知於本實施例17至實施例21中，均有有機氯化物為環狀碳酸酯之氯加成物，又，環狀碳酸酯之氯加成物係選自由下述之式(4)～(7)所表示之化合物所組成之群。

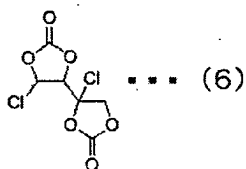
[化15]



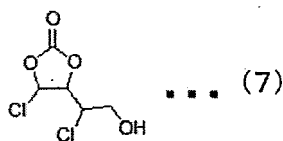
[化16]



[化17]



[化18]



又，關於有機氯化化合物之含量，不包括比較例15，相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且500 ppm以下。又，關於環狀酸酐之含量，不包括比較例16，相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。

又，基於實施例17至實施例18，將有機氯化化合物之含量相對於非水系電解液為0.5 ppm以上且10 ppm以下，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下之範圍設定為較佳範圍。可知藉此獲得80%以上之電容維持率。

又，基於實施例，含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種作為環狀酸酐成分視為較佳。

繼而，以下對第19實施形態之實施例進行說明。

[電解液之調整]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表14。再者，表14中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiBOB」表示雙草酸硼酸鋰(LiB(C₂O₄)₂)，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺鹽)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

將鋰鹽除外之各成分係非水系溶劑，將各非水系溶劑合並且以成為1 L之方式進行調整。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表14]

	溶劑						鋰鹽				添加劑	LiPF ₆ /AcN (莫耳比)	鏈狀碳酸酯 /AcN (莫耳比)	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	LiBOB (mol/1 L 溶劑)	鹵亞胺鹽					環狀碳酸酐 (質量%)
									種類	含量 (mol/1 L 溶劑)				
實施例22	50	40	0	0	0	10	1.3	0	-	-	MAH 0.1	0.14	0.35	
實施例23	20	30	20	20	0	10	1.4	0	LiN(SO ₂ F) ₂	0.1	SAH 0.1	0.37	1.79	
實施例24	30	20	0	40	0	10	0.9	0	-	-	PAH 0.1	0.16	0.98	
實施例25	55	0	36	0	5	4	1.1	0.05	-	-	MAH 0.2	0.11	0.41	
比較例17	100	0	0	0	0	0	1.5	0	-	-	-	0.08	-	
比較例18	10	90	0	0	0	0	1.3	0	-	-	-	0.68	4.64	
比較例19	30	0	10	0	50	10	1	0	-	-	-	0.18	0.21	
比較例20	70	10	0	0	10	10	1.5	0	-	-	-	0.11	0.06	

[交流阻抗測定]

將上述所製備之電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ ×0.35 mmt)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接線。進而，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。恆溫槽之溫度係設定為-30℃，測定係於溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

[離子導電度]

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取Z''=0中之Z'值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d / (R \cdot S)$$

此處，d係電極間距離(0.35 cm)，S係電極面積(4.522 cm²)。

以表14所示之組成於25℃下製備電解液，利用上述之方法組裝單元並實施交流阻抗測定。根據所獲得之資料製作奈奎斯特線圖並讀取Z'值，根據上述之式，計算出實施例22至實施例25、及比較例17至比較例20之離子導電度。將結果示於以下之表15。

[表15]

	離子導電度 [mS/cm]
	-30℃
實施例22	3.5
實施例23	3.6
實施例24	4.6
實施例25	4.2
比較例17	無法測定
比較例18	1.6
比較例19	1.0
比較例20	2.3

如表15所示，可知於比較例中，均-30℃下之離子導電度遠遠大於3.0 mS/cm。又，於比較例17中，由於在放入至恆溫槽中之前之階段白色沈澱物析出，故而不得不中止離子導電度測定。

相對於此，可知於實施例中，均-30℃下之離子導電度為3.0 mS/cm以上。

於實施例22至實施例25中，相對於非水系溶劑1 L，LiPF₆含量為1.5 mol以下。又，可知LiPF₆/AcN之混合莫耳比為0.08以上且0.4以下。

又，作為不包含比較例17至比較例20之結果的範圍，規定鏈狀碳酸酯/AcN之混合莫耳比為0.25以上且4.0以下之範圍。

又，可知於實施例22至實施例25中，鏈狀碳酸酯/AcN之混合莫耳比為0.3以上且2.0以下。

基於本實施例之實驗結果，較佳為含有LiPF₆與非水系溶劑，LiPF₆含量相對於非水系溶劑1 L為1.5 mol以下，非水系溶劑含有乙腈與鏈狀碳酸酯，LiPF₆相對於乙腈之混合莫耳比為0.08以上且0.4以下，且鏈狀碳酸酯相對於乙腈之混合莫耳比為0.3以上且2以下。

以下，對第20實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表16。再者，表16中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「(LiN(SO₂F)₂)」表示雙(氟磺鹽)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表16]

	溶劑					鋰鹽			添加劑	LiPF ₆ /AcN (莫耳比)	鏈狀碳 酸酯 /AcN (莫耳比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹽亞胺鹽				
							種類	含量 (mol/1 L 溶劑)			
實施例26	25	0	40	25	10	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.5	SAH 0.2	0.06	0.81
比較例21	47	49	0	0	4	1.3	-	-	PAH 3.0	0.15	0.45
比較例22	20	0	0	70	10	0.6	-	-	SAH 0.02	0.16	0.00

(離子導電度測定)

將電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ × 0.35 mmt)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接線。進而，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。恆溫槽之溫度係設定為-10℃，測定係於溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取Z''=0中之Z'值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d / (R \cdot S)$$

此處，d係電極間距離(0.35 cm)，S係電極面積(4.522 cm²)。

將其實驗結果示於以下之表17中。

[表17]

	離子導電度 [mS/cm]
	-10℃
實施例26	12.2
比較例21	8.8
比較例22	8.2

可知於實施例中，-10℃下之離子導電度為10 mS/cm。又，可知於比較例中，均-10℃下之離子導電度遠遠低於10 mS/cm。

繼而，於以下對第21實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表18。再者，表18中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表18]

	溶劑						鋰鹽			添加劑
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	DMC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	醯亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)
								種類	含量 (mol/1 L 溶劑)	
實施例27	50	0	0	28	20	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2
實施例28	70	0	0	13	15	2	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.2
實施例29	50	28.5	0	0	20	1.5	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.9	SAH 0.4
比較例23	0	41	20	0	33	6	0.1	LiN(SO ₂ F) ₂	1.2	-
比較例24	0	30	12	17	36	5	1.2	-	-	-

[電池製作]

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物(LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：3.5：3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而

進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為約 95.0 g/m^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之厚度 $15\text{ }\mu\text{m}$ 之鋁箔單面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為 2.74 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為 $30\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 且包含鋁箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為黏合劑之羧甲基纖維素、及同樣為黏合劑之苯乙烯-丁二烯乳膠以 $100:1.1:1.5$ 之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約 61.0 g/m^2 之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之銅箔的單面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為 1.20 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為 $32\text{ mm}\times 52\text{ mm}$ 且包含銅箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式

隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度21 μm)加以重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於90 mm×80 mm之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為23 mAh、額定電壓值為4.2 V者。

[單層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(1-1)之順序進行初次充電處理。繼而依據(1-2)及(1-3)之順序而評價各電池。再者，充電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至2.5 V並於1小時內結束放電之電流值。

(1-1)單層層壓電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之2.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之6.9 mA之定電流進行放電直至2.5 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。

(1-2)單層層壓電池之交流阻抗測定

對於利用上述(1-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，實施交流阻抗測定。交流阻抗測定係使用Solartron公司製造之頻率應答分析儀1400(商品名)與Solartron公司製造之Potentio-galvanostat 1470E(商品

名)。於1000 kHz～0.01 Hz內改變頻率並且提供交流信號，根據電壓、電流之應答信號測定阻抗，將與複合阻抗平面圖(cole-cole plot)之橫軸交叉之值作為體電阻，將高頻率側之圓弧之橫寬作為界面電阻而求出。又，電阻值均使用實數部分(橫軸)之值。施加之交流電壓之振幅係設為±5 mV。又，測定交流阻抗時之電池之周圍溫度係設為25℃。又，自該等結果算出下述之表19所示之值。

(1-3)單層層壓電池之於-10℃下之充放電循環試驗

對於利用上述(1-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，實施循環試驗。首先，將電池之周圍溫度設定為-10℃，以相當於0.2C之4.6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以4.6 mA之定電流進行放電直至2.5 V。將進行充電與放電各1次之該步驟設為1個循環，進行20個循環之充放電。將以第1個循環之放電電容作為100%時之第20個循環之放電電容設為電容維持率。

於實驗中，對於-10℃下之充放電循環試驗前之電池進行交流阻抗測定。將其實驗結果示於以下之表19中。又，於以下之表19中，表示實施例27至實施例29及比較例23至比較例24之於-10℃下之充放電循環試驗(20個循環後)中的電容維持率。

[表19]

	交流阻抗		-10℃循環試驗 電容維持率[%]
	體電阻 (Ω)	界面電阻 (Ω)	
實施例27	0.2	0.9	96
實施例28	0.2	0.7	97
實施例29	0.2	1.3	96
比較例23	0.3	1.8	20
比較例24	0.3	1.6	28

(離子導電度測定)

將電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ × 0.35 mmt)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接線。進而，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。恆溫槽之溫度係設定為20 °C，測定係於溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取Z'' = 0中之Z'值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d / (R \cdot S)$$

此處，d係電極間距離(0.35 cm)，S係電極面積(4.522 cm²)。

將其實驗結果示於以下之表20中。

[表20]

	離子導電度 [mS/cm]
	20°C
實施例27	22.0
實施例28	23.4
實施例29	21.9
比較例23	8.3
比較例24	12.6

如表19所示，可知於實施例中，可將界面(覆膜)電阻抑制為較低。藉此，可知可抑制低溫時之循環劣化及低溫時之離子導電度之降低。

如表20所示，可知於實施例中，20℃下之離子導電度為15 mS/cm以上。較佳為可將20℃下之離子導電度設為20 mS/cm以上。

以下，對第22實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表21。再者，表21中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiBOB」表示雙草酸硼酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺鹽)亞胺鋰，「LiN(SO₂CF₃)₂」表示雙(三氟甲磺鹽)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表21]

	溶劑					鋰鹽				添加劑	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	LiBOB (mol/1 L 溶劑)	鹽亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	乙酸 (ppm)
								種類	含量 (mol/1 L 溶劑)		
實施例30	50	35	0	11	4	0.3	0	LiN(SO ₂ F) ₂	1.50	SAH 0.2	0.1
實施例31	35	0	40	21	4	1.2	0	-	-	MAH 0.15	1
實施例32	65	25	0	6	4	0.3	0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1.20	PAH 0.5	5
比較例25	47	42	0	0	11	1.3	0.1	-	-	MAH 0.1	-
比較例26	85	11	0	0	4	1	0	-	-	-	5

[電池製作]

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：3.5：3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為約 95.0 g/m^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之厚度 $15 \text{ }\mu\text{m}$ 之鋁箔單面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為 2.50 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為 $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 且包含鋁箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為黏合劑之羧甲基纖維素、及同樣為黏合劑之苯乙烯-丁二烯乳膠以100：1.1：1.5之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約 61.0 g/m^2 之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之銅箔的單面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為 1.35 g/cm^3

之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為32 mm×52 mm且包含銅箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於80℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度21 μm)加以重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於90 mm×80 mm之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為23 mAh、額定電壓值為4.2 V者。

[單層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之單層層壓電池，依據以下之順序進行初次充放電處理。繼而評價60℃下之4.2 V儲存特性。充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-73S(商品名)而進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。於下述中，意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

[單層層壓電池之初次充放電處理]

將單層層壓電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.05C之1.15 mA之定電流進行充電直至電池電壓達到4.2 V為止後，以4.2 V之定電壓繼續

充電，進行3小時之充電。其後，以相當於0.3C之6.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。

[60°C 下之儲存特性]

對於上述初次充放電處理後之單層層壓電池，於25°C 下，以0.3C之電流值進行定電流充電直至成為4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電。然後，將該充電後之單層層壓電池儲存於60°C 之恆溫槽內。經過200小時後，將單層層壓電池自恆溫槽中取出，恢復至室溫後，藉由測定各層壓單元之氣體產生量與電壓之方法，評價單層層壓電池之4.2 V儲存特性。氣體產生量係使用如下阿基米德法，即於裝有超純水之容器中投入單層層壓電池，根據其前後之重量變化而測定單層層壓電池之體積。作為根據重量變化測定體積之裝置，係使用Alfa Mirage公司製造之比重計MDS-300。

[實施例、比較例]

實施例、比較例均以表21所示之組成製作電解液，利用上述之方法製作正極及負極，組裝單層層壓電池並對其進行評價。將結果示於表22。

[表22]

	60°C 儲存試驗中之氣體產生量 (ml)	每1 mAh之換算值 (ml)
實施例30	0.12	0.0052
實施例31	0.16	0.0070
實施例32	0.14	0.0061
比較例25	0.38	0.0165
比較例26	停止評價	停止評價

關於在60°C 下儲存200小時後之層壓單元中之氣體產生量，於比較例25中每1 mAh為0.0165 ml。於比較例26中，24小時後氣體產生量成為

1.56 ml，氣體產生量極多，故而停止評價。於實施例30至實施例32中，每1 mAh為0.008 ml以下。如上所述，與比較例25、26相比，於實施例30至實施例32中，氣體產生量較少。可知於實施例30至實施例32中，於非水系電解液中含有乙腈，進而含有乙酸與環狀酸酐。另一方面，於比較例中，不含乙酸及環狀酸酐之任一者。

根據該等結果可知，於含有乙腈之非水系電解液中，乙酸及環狀酸酐對於耐還原性發揮作用。即，可知藉由乙酸及環狀酸酐而於負極之表面形成有SEI。因此，於高溫下乙腈之還原促進得到抑制，抑制乙腈還原分解而產生氣體。

因此，作為乙酸之下限值，基於實施例30而設為0.1 ppm以上，又，作為上限值，基於實施例32而設定為10 ppm以下。又，作為環狀酸酐之下限值，基於實施例31及比較例25而設為0.01質量%以上，上限值係基於實施例32而設為1質量%以下。藉由調節乙酸與環狀酸酐之含量，而進一步強化SEI。

又，基於實施例，將乙酸之含量規定為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且5 ppm以下。又，作為環狀酸酐之下限值，除比較例25外，設為0.11質量%以上，將環狀酸酐之含量規定為相對於非水系電解液為0.11質量%以上且0.5質量%以下。藉由進一步調節乙酸與環狀酸酐之含量，而進一步強化SEI。

又，基於實施例，較佳為含有琥珀酸酐(SAH)、順丁烯二酸酐(MAH)、及鄰苯二甲酸酐(PAH)中之至少1種作為環狀酸酐成分。藉此，恰當地形成有SEI。

繼而，於以下對第23實施形態之實施例進行說明。

[非水系電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以86：8：6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 11.5 mg/cm^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之鋁箔兩面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以複合材料層之密度成為 2.8 mg/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以塗佈部之面積成為 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之石墨、作為導電助劑之乙炔黑、及作為黏合劑之PVDF以86：7：7之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 6.9 mg/cm^2 之方式一面調節一面塗佈於銅箔之兩面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以複合材料層之密度成為 1.3 mg/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得

包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以塗佈部之面積成為152 mm×152 mm之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於80℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

(1-3)積層層壓電池之組裝

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製樹脂膜重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作積層層壓型非水系二次電池(袋型單元電池。以下，亦簡稱為「積層層壓電池」)。於正極端子與負極端子之無熔合邊形成有成為安全閥機構之孔。將孔之周圍熱熔成同心圓形狀。

該積層層壓電池係設計電容值為約10 Ah、額定電壓值為4.2 V者。

[積層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之積層層壓電池，依據以下之順序進行初次充放電處理。繼而實施2C過量充電試驗。此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。於下述，意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)積層層壓電池之初次充放電處理

充電裝置係使用菊水電子工業製造之 BATTERY TESTER PFX2011。將積層層壓電池之周圍溫度設定為25℃，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電。其後，

以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V。其後，於控制為露點－60℃以下之手套箱內，將電池之密封部開口並進行排氣。排氣後，於相同環境下進行真空密封。

(2-2)過量充電試驗

對於上述初次充放電處理後之積層層壓電池，於25℃下以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V，其後於4.2 V下進行1小時定電壓充電。對於已充電至滿充電狀態之電池，如下述般進行過量充電試驗。電源係使用菊水電子工業製造之直流電源PAT60-133T，設為室溫(25±5℃)、相當於2C之定電流、60 V之定電壓。試驗中之電流、電壓、各部位及氣氛之溫度係藉由日置電機製造之MEMORY HiLOGGER LR8400，每隔100 ms進行記錄。同時，亦藉由視像觀察、記錄電池外觀。

為了測定由於過量充電而電池著火從而釋出之HF氣體量，過量充電試驗係將電池設置於金屬製之試驗容器內(長寬高約350 mm)，於氬氣氣氛下進行。電池著火後，停止通電，於容器內注入容器體積量3倍之氬氣，將所產生之氣體回收至氣囊中。對於所回收之氣體，藉由液體捕獲IC法對所產生之HF進行定量分析。具體而言，於NaHCO₃(1.7 mM) + Na₂CO₃(1.8 mM)吸收液中導入回收氣體而使HF成分溶解，藉由離子層析法對溶解液之F⁻濃度進行定量，換算為HF產生量。

[實施例33]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)0.3 mol、雙

(氟磺鹽)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)1.0 mol。又，於非水系電解液中添加琥珀酸酐(SAH)1質量%、丙腈(PrN)11ppm(質量比)、乙酸(AA)0.2ppm(質量比)，而獲得實施例33之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[實施例34]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF_6)0.3 mol、雙(氟磺鹽)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)1.0 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)1質量%、丙腈(PrN)125 ppm(質量比)、乙酸(AA)1.0 ppm(質量比)，而獲得實施例34之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[實施例35]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF_6)1.3 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)1質量%、丙腈(PrN)10 ppm(質量比)、乙酸(AA)0.4 ppm(質量比)，而獲得實施例35之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)

～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[實施例36]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)1質量%、丙腈(PrN)90 ppm(質量比)、乙酸(AA)2.5 ppm(質量比)，而獲得實施例36之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例27]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)1質量%，而獲得比較例27之電解液。再者，於比較例27中，不添加乙酸及丙腈。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例28]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。

進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)0.3 mol、雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)1.0 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)1質量%、丙腈105 ppm，而獲得比較例28之電解液。再者，於比較例28中，不添加乙酸。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例29]

將下述之表23所示之特定量之各種溶劑及添加劑進行混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)1質量%、丙腈(PrN)500 ppm(質量比)、乙酸(AA)100 ppm(質量比)，而獲得比較例29之電解液。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[表23]

	溶劑				鋰鹽			添加劑			著火前安全 閥作動	HF產生量 (mg)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	醯亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	丙腈 (ppm)	乙酸 (ppm)		
						種類	含量 (mol/1 L 溶劑)					
實施例33	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 1.0	11	0.2	○	0.32
實施例34	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 1.0	125	1	○	0.35
支施例35	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 1.0	10	0.4	○	0.28
實施例36	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 1.0	90	2.5	○	0.4
比較例27	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 1.0	0	0	×	18
比較例28	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 1.0	105	0	×	14
比較例29	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 1.0	500	100	於過充電試驗前安全閥作動	

實驗中，對於實施例33至實施例36、及比較例27至比較例29，調查由於氣體產生而於著火前安全閥是否作動，進而測定HF產生量。關於其實驗結果，示於上述之表23中。

如表23所示，由於氣體產生而於著火前安全閥作動之情形係設為○，安全閥未作動之情形係設為×

即，對於著火前之電池外觀進行觀察時，實施例33至實施例36之電池係於即將著火前急遽地產生單元膨脹，安全閥作動，而內部之氣體被釋放。著火係於氣體之釋放後產生。相對於此，比較例27至比較例29之電池係於氣體自安全閥被釋放前產生著火。

比較例29中，添加過量之丙腈與乙酸之結果為，於已充電至滿充電狀態之階段較大地膨脹，而於過量充電試驗前安全閥作動。由於在通常電壓範圍內並非正常狀態，故而以後之過量充電試驗中止。

根據以上情況可知，較佳為如實施例33至實施例36之非水系電解液般於電解液中含有乙腈與鋰鹽，進而存在丙腈與乙酸。藉此，於電池單元燃燒之前產生氣體而使安全閥作動，從而可適當地發揮如下功能，即減少由燃燒導致之HF氣體之生成量。另一方面，於如比較例般丙腈與乙酸之兩種成分未齊全之情形時，由於氣體產生量較少，故而未使安全閥作動，從而於單元中殘留成為HF源之氟化合物，其結果為，由於著火而高濃度地產生HF。

又，基於實施例33至實施例36及比較例27至比較例29之實驗結果，如下情況視為較佳，即，將乙酸之含量設為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且10 ppm以下，且將丙腈之含量設為相對於非水系電解液為1 ppm以上且300 ppm以下。

進而，基於實施例33至實施例36之實驗結果，如下情況視為較佳，即，將乙酸之含量設為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且5 ppm以下，且將丙腈之含量設為相對於非水系電解液為1 ppm以上且200 ppm以下。

又，基於實施例33至實施例36，如下情況視為較佳，即過量充電試驗之HF氣體之產生量每1 Ah為0.5 mg以下。較佳為0.1 mg以下，更佳為0.05 mg以下。再者，該實驗中之積層層壓電池之設計電容值為約10 Ah，因此用表23所示之HF氣體之產生量除以10所得之值成為每1 Ah之HF氣體的產生量。繼而，於以下對第24實施形態之實施例進行說明。

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以86：8：6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 11.5 mg/cm^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體的鋁箔兩面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以複合材料層之密度成為 2.8 mg/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以塗佈部之面積成為 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C

下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之石墨、作為導電助劑之乙炔黑、及作為黏合劑之PVDF以86：7：7之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 6.9 mg/cm^2 之方式一面調節一面塗佈於銅箔的兩面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以複合材料層之密度成為 1.3 mg/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以塗佈部之面積成為 $152 \text{ mm} \times 152 \text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

(1-3)積層層壓電池之組裝

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製樹脂膜重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於 80°C 下進行5小時真空乾燥。繼而，將電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作積層層壓型非水系二次電池(袋型單元電池。以下，亦簡稱為「積層層壓電池」)。於正極端子與負極端子之無熔合邊形成有成為安全閥機構之孔。將孔之周圍熱熔成同心圓形狀。

該積層層壓電池係設計電容值為約10 Ah、額定電壓值為4.2 V者。

[積層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之積層層壓電池，依據以下之順序進行初次充放電處理。繼而實施2C過量充電試驗。此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。於下述中，意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)積層層壓電池之初次充放電處理

充電裝置係使用菊水電子工業製造之 BATTERY TESTER PFX2011。將積層層壓電池之周圍溫度設定為25℃，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電。其後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V。其後，於控制為露點－60℃以下之手套箱內，將電池之密封部開口並進行排氣。排氣後，於相同環境下進行真空密封。

(2-2)過量充電試驗

對於上述初次充放電處理後之積層層壓電池，於25℃下以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V，其後於4.2 V下進行1小時定電壓充電。對於已充電至滿充電狀態之電池，如下述般進行過量充電試驗。電源係使用菊水電子工業製造之直流電源PAT60-133T，設為室溫(25±5℃)、相當於2C之定電流、60 V之定電壓。試驗中之電流、電壓、各部位及氣氛之溫度係藉由日置電機製造之MEMORY HiLOGGER LR8400，每隔100 ms進行記錄。同時，亦藉由視像觀察、記錄電池外觀。

為了測定由於過量充電而產生之CO量，過量充電試驗係將電池設置於金屬製之試驗容器內(長寬高約350 mm)，於氬氣氣氛下進行。著火後，於容器內注入容器體積量3倍之氬氣，將所產生之氣體回收至氣囊

中。對於所回收之氣體，藉由GC-TCD法對CO進行定量分析。

[實施例37]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)0.3 mol、雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)1.0 mol。又，於非水系電解液中添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%、乙醛(AcA)52 ppm、及過渡金屬腈錯合物(MC)4008 ppm。如上所述，作為添加劑之乙醛、與過渡金屬之腈錯合物之添加量係以相對於溶解有電解質之電解液之重量比例(ppm)表示。

所添加之過渡金屬腈錯合物係以下述方式製作。即，將鋁層壓袋加工成2.7 cm×6 cm，將利用上述方法製作之正極衝壓成23 mm×17 mm，注入六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol/L之乙腈溶液，浸漬電極。注液後進行密封，將鋁層壓袋於豎立掛起之狀態下保持為60℃，保存10天。保存後將鋁層壓袋開封，回收內部所生成之凝膠狀之過渡金屬腈錯合物，並進行乾燥。於乾燥固體中含有5.6質量%之Ni、5.5質量%之Co、0.48質量%之Mn，金屬含有比例為11.6質量%。其以外之成分係乙腈、水分及PF₆陰離子。再者，於實施例38至實施例40、及比較例34中亦使用該過渡金屬腈錯合物。

對於具備以上述方式獲得之實施例37之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[實施例38]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電

解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)0.3 mol、雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)1.0 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%、乙醛(AcA)1595 ppm、及過渡金屬腈錯合物(MC)2190 ppm。對於具備以上述方式獲得之實施例38之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[實施例39]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%、乙醛(AcA)93 ppm、及過渡金屬腈錯合物(MC)2922 ppm。對於具備以上述方式獲得之實施例39之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[實施例40]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，對於非水系電解液，添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%、乙醛(AcA)1610

ppm、及過渡金屬腈錯合物(MC)1822 ppm。對於具備以上述方式獲得之實施例40之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例30]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)0.3 mol、雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)1.0 mol。於比較例30中，不添加琥珀酸酐(SAH)、乙醛(AcA)及過渡金屬腈錯合物(MC)。對於具備以上述方式獲得之比較例30之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例31]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol、雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)1.0 mol。又，於非水系電解液中添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%。於比較例31中，不添加乙醛(AcA)及過渡金屬腈錯合物(MC)。對於具備以上述方式獲得之比較例31之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例32]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電

解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol、雙(氟磺鹽)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)1.0 mol。又，於非水系電解液中添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%。於比較例32中，不添加乙醛(AcA)。對於具備以上述方式獲得之比較例32之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例33]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，於非水系電解液中添加琥珀酸酐(SAH)0.7質量%、乙醛(AcA)75 ppm。於比較例33中，不添加過渡金屬腈錯合物(MC)。對於具備以上述方式獲得之比較例33之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[比較例34]

將下述之表24所示之特定量之各種溶劑及添加劑混合，藉此製備電解液。即，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、及碳酸伸乙酯(EC)以體積比成為47：28：4：21之方式進行添加並混合。進而，該混合液中之非水系溶劑每1 L添加六氟磷酸鋰(LiPF₆)1.3 mol。又，於非水系電解液中添加乙醛(AcA)82 ppm、及過渡金屬腈錯合物(MC)3003 ppm。於比較例34中，不添加琥珀酸酐(SAH)。對於具備以上

述方式獲得之比較例34之電解液之積層層壓電池，利用上述(2-1)～(2-2)所記載之順序，進行積層層壓電池之評價。

[表24]

	溶劑				鋰鹽			添加劑			著火前安全閥作動	CO產生量(g)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹵亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	乙醛 (ppm)	過渡金屬 腈錯合物 (ppm)		
						種類	含量 (mol/1 L 溶劑)					
實施例37	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.7	52	4008	○	5.7
實施例38	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.7	1595	2190	○	6.5
實施例39	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 0.7	93	2922	○	4.9
實施例40	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 0.7	1610	1822	○	5.6
比較例30	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	-	-	-	過量充電試驗無法進行	
比較例31	47	28	21	4	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.7	-	-	×	13.3
比較例32	47	28	21	4	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.7	-	-	×	15.1
比較例33	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 0.7	75	-	×	11.2
比較例34	47	28	21	4	1.3	-	-	-	82	3003	過量充電試驗無法進行	

如表24所示，於各實施例及比較例中，調查由於氣體產生而於著火前安全閥是否作動，若於著火前作動，則設為○，若未作動，則設為×。又，將過量充電之CO產生量示於表24。

實施例37至實施例40所示之非水系二次電池係於著火前由於氣體產生而電池單元膨脹，而安全閥作動，將內部之氣體釋出。著火係於氣體之釋出後產生。相對於此，比較例31至比較例33所示之非水系二次電池係於氣體自安全閥被釋出前產生著火。

根據該事實可知，藉由使乙醛、環狀酸酐及過渡金屬腈錯合物之各成分存在於電解液中，而可於電池單元燃燒之前使氣體產生，而使安全閥作動，從而減少由燃燒引起之CO生成量。

另一方面，於如比較例般乙醛、環狀酸酐及過渡金屬腈錯合物之各成分未全部齊全之情形時，著火前之氣體產生量較少，因此安全閥未作動。因此，於電池單元中殘留成為CO源之化合物，其結果為，可知由於

著火而高濃度地產生CO氣體。再者，比較例30及比較例34之電池係於初次充放電處理之階段激烈地劣化並膨脹，因此無法實施過量充電試驗。

又，基於實施例37至實施例40、及比較例30至比較例34，乙醛之含量相對於非水系電解液為1 ppm以上且3000 ppm以下視為較佳。又，乙醛之含量更佳為相對於非水系電解液為10 ppm以上且2500 ppm以下，為30 ppm以上且2000 ppm以下視為進而較佳。

又，基於實施例37至實施例40、及比較例30至比較例34，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下視為較佳。又，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且1質量%以下視為更佳。

又，可知電解液中之腈錯合物係藉由非水系電解液、與含有選自Ni、Mn、及Co中之至少1種過渡金屬元素之正極活性物質之接觸而獲得之腈錯合物。

又，基於實施例37至實施例40、及比較例30至比較例34，腈錯合物之含量相對於非水系電解液以過渡金屬計為0.01 ppm以上且500 ppm以下視為較佳。又，基於實施例37至實施例40，腈錯合物之含量相對於非水系電解液以過渡金屬計為100 ppm以上且500 ppm以下視為更佳，為200 ppm以上且500 ppm以下視為進而較佳。

又，基於實施例37至實施例40，過量充電試驗之CO氣體之產生量每1 Ah為1 g以下視為較佳。CO氣體之產生量更佳為0.7 g以下。再者，該實驗中之積層層壓電池之設計電容值為約10 Ah，因此用表24所示之CO氣體之產生量除以10所得之值成為每1 Ah之CO氣體之產生量。

繼而，以下對第25實施形態之實施例進行說明。

[電池製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm 之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物($\text{Ni/Mn/Co} = 1/1/1$ (元素比)；密度 4.70 g/cm^3)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度 2.26 g/cm^3)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度 1.95 g/cm^3)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度 1.75 g/cm^3)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為 12.0 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm 、寬度200 mm之鋁箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑12.7 μm 之石墨碳粉末(密度 2.23 g/cm^3)及數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度 2.27 g/cm^3)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形物成分濃度1.83質量%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑：120 nm、密度 1.00 g/cm^3 、分散介質：水、固形物成分濃度40質量%)以87.2：9.7：1.4：1.7之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分45質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料

以單位面積重量成為 $5.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 $1.30\text{ g}/\text{cm}^3$ 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者。自其上設置將玻璃纖維濾紙(Advantec公司製造之玻璃纖維濾紙GA-100)衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者，注入電解液 $150\text{ }\mu\text{L}$ 後，以使負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑 16 mm 之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於 25°C 下保持24小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

[硬幣型非水系二次電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(2-1)之順序進行初次充電處理。繼而，依據(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自 4.2 V 之滿充電狀態以定電流進行放電直至 3.0 V 並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為 25°C 、以相當於 0.1C 之 0.3 mA 之定電流進行充電而達到 4.2 V 後，於 4.2 V 之定電壓下進行合計 15 小時充電。其後，以相當於 0.3C 之 0.9 mA 之定電流進行放電直至 3.0 V 。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之充放電循環試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，實施循環試驗。首先，將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於 1C 之 3 mA 之定電流進行充電而達到 4.2 V 後，於 4.2 V 之定電壓下進行合計 3 小時充電。其後，以 3 mA 之定電流進行放電直至 3 V 。將進行充電與放電各 1 次之該步驟設為 1 個循環，進行 100 個循環之充放電。將以第 1 個循環之放電電容作為 100% 時之第 100 個循環之放電電容設為電容維持率。

(2-3)交流阻抗測定

交流阻抗測定係使用Solartron公司製造之頻率應答分析儀1400(商品名)與Solartron公司製造之Potentio-galvanostat 1470E(商品名)。於 $1000\text{ kHz} \sim 0.01\text{ Hz}$ 內改變頻率並且提供交流信號，根據電壓、電流之應答信號測定阻抗，求出 1 kHz 下之交流阻抗值。施加之交流電壓之振幅係設為 $\pm 5\text{ mV}$ 。又，測定交流阻抗時之電池之周圍溫度係設為 25°C 。又，自該等結果算出下述之值。

作為供於進行測定之非水系二次電池，使用藉由上述(2-2)所記載之方法進行充放電循環測定時進行至第 1 個循環、第 50 個循環、及第 100 個循環之充電的時點之硬幣型非水系二次電池。於各特定循環次數之循環中之充電後進行測定，之後繼續充放電循環測定，供於下次之測定。

[實施例41]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為44：25：26：5之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.25 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.25 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，進而添加2,6-二第三丁基對甲酚(BHT)4 ppm、作為環狀酸酐之琥珀酸酐0.2質量%並進行混合，而獲得實施例41之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、BHT及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行測定。

[實施例42]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為35：40：21：4之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.6 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，進而添加2,6-二第三丁基對甲酚(BHT)1 ppm、作為環狀酸酐之順丁烯二酸酐0.15質量%並進行混合，而獲得實施例42之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、BHT及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行測定。

[實施例43]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：13：25：17之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使0.5 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.5 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂CF₃)₂)溶解，進而添加2,6-二第三丁基對甲酚(BHT)15 ppm、作為環狀酸酐之鄰苯二甲酸酐0.5質量%並進行混合，而

獲得實施例43之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽、BHT及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行測定。

[比較例35]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸丙二酯(PC)、碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為60：32：8之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使1.0 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.1 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解，進而添加作為環狀酸酐之順丁烯二酸酐0.07質量%並進行混合，而獲得比較例35之電解液。於該電解液中不添加BHT。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽及環狀酸酐全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行測定。

[比較例36]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為85：11：4之方式進行混合。進而，該混合液每1 L使1.1 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)溶解，進而添加2,6-二第三丁基對甲酚(BHT)5 ppm並進行混合，而獲得比較例36之電解液。再者，於該電解液中不添加環狀酸酐。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽及BHT全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行測定。

於以下表示實施例41至實施例43、及比較例35至比較例36之各非水系電解液之構成成分。

[表25]

	溶劑						鋰鹽			添加劑	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	PC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹽亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	2,6-二第 三丁基對 甲酚 (ppm)
								種類	含量 (mol/1 L 溶劑)		
實施例41	44	25	0	26	5	0	0.25	LiN(SO ₂ F) ₂	1.25	SAH 0.2	4
實施例42	35	0	40	21	4	0	0.6	LiN(SO ₂ F) ₂	0.6	MAH 0.15	1
實施例43	45	13	0	25	17	0	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1.5	PAH 0.5	15
比較例35	60	0	0	0	8	32	1.0	LiN(SO ₂ F) ₂	0.1	MAH 0.07	-
比較例36	85	11	0	0	4	0	1.1	-	-	-	5

又，於以下之表26中，表示實施例41至實施例43、及比較例35至比較例36之將25℃循環試驗進行100個循環時的電容維持率、及交流阻抗之值。

[表26]

	初期充放電 初次效率 [%]	25℃循環試驗 電容維持率[%]	1 kHz下之交流阻抗值[Ω]		
			1個循環	50個循環	100個循環
實施例41	86	90	2.6	3.1	3.6
實施例42	85	87	2.8	3.3	3.7
實施例43	85	85	3.0	3.4	3.9
比較例35	85	69	3.1	5.3	6.8
比較例36	84	66	3.0	5.8	8.2

如上述表26所示，可知於實施例41至實施例43中，均將25℃下之循環試驗進行100個循環時之電容維持率為80%以上。又，可知於實施例41及實施例42中，可獲得大於85%之電容維持率。

根據以上情況可知，較佳為如實施例41至實施例43之非水系電解液般含有乙腈，進而包含2,6-二第三丁基對甲酚、與環狀酸酐。另一方面，於比較例35及比較例36中，不包含2,6-二第三丁基對甲酚及環狀酸酐之任

一者。

又，關於2,6-二第三丁基對甲酚之含量，包括實施例41至實施例43且不包括比較例35，相對於非水系電解液設為0.1 ppm以上且100 ppm以下。又，關於環狀酸酐之含量，包括實施例41至實施例43且不包括比較例36，相對於非水系電解液設為0.01質量%以上且1質量%以下。

又，基於實施例41至實施例42，將2,6-二第三丁基對甲酚之含量相對於非水系電解液為0.5 ppm以上且10 ppm以下，環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下之範圍設定為較佳範圍。藉此，可知可使將25℃下之循環試驗進行100個循環時之電容維持率大於85%，且於交流阻抗試驗中，使50個循環時之交流阻抗小於3.4 Ω ，且將100個循環時之交流阻抗抑制為3.8 Ω 以下。

又，基於實施例，含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種作為環狀酸酐成分視為較佳。

繼而，以下對第26實施形態至第27實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表27。再者，表27中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺鹽)亞胺鋰，「MBTA」表示1-甲基-1H-苯并三唑，「SAH」表示琥珀酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表27]

	溶劑				鋰鹽			添加劑	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1L 溶劑)	鹽亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	含氮化合物 (質量%)
						種類	含量 (mol/1 L 溶劑)		
實施例44	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.14	MBTA 0.5
實施例45	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 0.14	MBTA 0.5
比較例37	47	28	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.14	-
比較例38	47	28	21	4	1.3	-	-	SAH 0.14	-

[電池製作]

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物 (LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：3.5：3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為約95.0 g/m²之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之厚度15 μm之鋁箔單面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為2.50 g/cm³之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為30 mm×50 mm且包含鋁箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於120℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為黏合劑之羧甲基纖維素、及同樣為黏合劑之苯乙烯-丁二烯乳膠以100：1.1：1.5之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約61.0 g/m²之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為10 μm之銅箔的單面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為1.35 g/cm³之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為32 mm×52 mm且包含銅箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於80℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度21 μm)加以重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於90 mm×80 mm之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為23 mAh、額定電壓值為4.2 V者。

[單層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(1-1)之順序進行初次充電處理。繼而依據(1-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公

司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(1-1)單層層壓電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之2.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之6.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。

(1-2)單層層壓電池之50℃充放電循環試驗

對於利用上述(1-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，實施循環試驗。再者，循環試驗係於將電池之周圍溫度設定為50℃後之3小時後開始。首先，以相當於2C之46 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以46 mA之定電流進行放電直至3.0 V。將進行充電與放電各1次之該步驟設為1個循環，進行100個循環之充放電。將以第1個循環之放電電容作為100%時之第100個循環之放電電容設為電容維持率。

(2)過渡金屬溶出量之測定

為了測定過渡金屬溶出量，而進行XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy，X射線光電子光譜法)分析。XPS分析裝置係使用ULVAC-PHI Versa probe II。關於分析條件，激發源係設為mono. AlK α 15 kV $\times$ 3.3 mA，分析尺寸係設為約200 μm ϕ ，光電子提取角係設為45°。又，測定試樣係將試驗前之電池解體，將取出之負極於乙腈中浸漬約1分

鐘，而將附著於試樣之電解液洗淨。其後，進行12小時風乾。乾燥之試樣係分別切成3 mm見方之小片，設為XPS分析用試樣。再者，關於試樣製作之一系列作業係於控制為露點－60℃以下之氬氣手套箱內實施。試樣向XPS裝置之搬送係使用專用治具於不暴露於大氣之條件下進行。使用所獲得之各波峰(C 1s、O 1s、F 1s、P 2p、N 1s、S 2p、Li 1s、Mn 3p、Ni 3p、Co 3p)之面積強度與裝置附帶之相對感度係數，而求出各元素之相對元素濃度。此處，針對於約40～80 eV所觀測到之Ni 3p、Co 3p、Mn 3p圖譜進行波峰分割，導出面積強度，求出Ni濃度、Co濃度、Mn濃度。

[表28]

	50℃循環試驗 電容維持率[%]	過渡金屬溶出量[ppm]		
		Mn	Ni	Co
實施例44	87	0.4	0.2	0.2
實施例45	85	0.4	0.3	0.3
比較例37	72	1.2	1.1	0.3
比較例38	66	1.5	1.3	0.5

如實施例44至實施例45所示般，獲得了75%以上之電容維持率。又，於實施例中，將Mn、Ni及Co之過渡金屬溶出量抑制為低於比較例。繼而，以下對第28實施形態至第31實施形態之實施例進行說明。

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物(Ni/Mn/Co = 1/1/1(元素比)；密度4.70 g/cm³)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm之石墨碳粉末(密度2.26 g/cm³)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度1.95 g/cm³)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；

密度 1.75 g/cm^3)以 $100:4.2:1.8:4.6$ 之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。

於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。

將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為 24.0 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之鋁箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.90 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.23 g/cm^3)及數量平均粒徑 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.27 g/cm^3)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形物成分濃度1.83質量%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散介質：水、固形物成分濃度40質量%)以 $87.2:9.7:1.4:1.7$ 之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。

於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分45質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。

將該含有負極混合劑之漿料以單位面積重量成為 10.6 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 1.50 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體

之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者。自其上設置將玻璃纖維濾紙(Advantec公司製造之玻璃纖維濾紙GA-100)衝壓成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者，注入電解液150 μ L後，以使負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於25℃下保持24小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

[硬幣型非水系二次電池之高溫特性評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(2-1)之順序進行初次充電處理。繼而，依據(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計15小時充電。其後，以相當於0.3C之1.8 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容

除以充電電容，藉此算出初次效率。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之60℃滿充電保存試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之6 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。繼而，將該非水系二次電池於60℃之恆溫槽中保存720小時。其後，使電池之周圍溫度恢復至25℃。

(2-3)交流阻抗測定

交流阻抗測定係使用Solartron公司製造之頻率應答分析儀1400(商品名)與Solartron公司製造之Potentio-galvanostat 1470E(商品名)。於1000 kHz～0.01 Hz內改變頻率並且提供交流信號，根據電壓、電流之應答信號測定阻抗，求出1 kHz下之交流阻抗值。施加之交流電壓之振幅係設為±5 mV。又，測定交流阻抗時之電池之周圍溫度係設為25℃。

作為供於進行測定之非水系二次電池，使用藉由上述(2-2)所記載之方法進行60℃滿充電保存試驗之前、進行60℃滿充電保存試驗後之硬幣型非水系二次電池。

又，根據該等結果算出下述之電阻增加率之值。

電阻增加率=(60℃滿充電保存試驗後之電阻值/60℃滿充電保存試驗前之電阻值)×100[%]

[非水系電解液之低溫特性評價]

(3-1)單元組裝、及交流阻抗測定

將上述所製備之電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ ×0.35 mm)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接

線，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。於溫度-30℃、-10℃、0℃、20℃之4點下實施，測定係於各溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

(3-2)離子導電度

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取 $Z''=0$ 中之 Z' 值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d/(R \cdot S)$$

此處， d 係電極間距離(0.35 cm)， S 係電極面積(4.522 cm²)。

[實施例46]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：35：16：4之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1.3 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)，並且使二氟磷酸鋰(LiPO₂F₂)0.1質量%(1000 ppm)、琥珀酸酐(SAH)0.5質量%溶解，而獲得實施例46之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

[實施例47]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為50：35：10：5之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與2.7 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)，並且使二氟磷酸鋰(LiPO₂F₂)0.8質量%(8000 ppm)、順丁烯二酸酐(MAH)0.2質量%溶解，而獲得實施例47之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

[實施例48]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為65：6：22：7之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.6 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂CF₃)₂)，並且使二氟磷酸鋰(LiPO₂F₂)0.005質量%(50 ppm)、鄰苯二甲酸酐(PAH)0.5質量%溶解，而獲得實施例48之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

[比較例39]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為47：42：11之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添

加 1.3 mol 之六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 與 0.3 mol 之雙(氟磺醯)亞胺鋰 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，並且使順丁烯二酸酐(MAH)0.05質量%溶解，而獲得比較例39之電解液。於比較例39中，不添加 LiPO_2F_2 。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)~(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

[比較例40]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為20：42：21：17之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加0.5 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與0.5 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，並且使 LiPO_2F_2 5 ppm溶解，而獲得比較例40之電解液。於比較例40中，不添加環狀酸酐。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)~(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

[比較例41]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為42：30：15：13之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加1.2 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，並且使二氟磷酸鋰(LiPO_2F_2)0.5質量%(5000 ppm)、順丁烯二酸酐(MAH)0.4質量%溶解，而獲得比較例41之電解液。於比較例41中，不添加醯亞胺鹽。對於所獲得

之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

[比較例42]

於惰性氣氛下，使4.2 mol之雙(氟磺鹽)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)溶解於1 L之乙腈(AcN)中，而獲得比較例42之電解液。於比較例42中，LiPF₆、LiPO₂F₂、及環狀酸酐均不添加。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價，利用(3-1)(3-2)所記載之順序算出各溫度之離子導電度。

於以下表示實施例46至實施例48、及比較例39至比較例42之各非水系電解液之構成成分。

[表29]

	溶劑						鋰鹽			添加劑		LiPF ₆ /AcN (莫耳比)
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹵亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (ppm)	
								種類	含量 (mol/1 L 溶劑)			
實施例46	45	0	0	35	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	SAH 0.5	1000	0.03
實施例47	50	35	0	0	10	5	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	2.7	MAH 0.2	8000	0.03
實施例48	65	0	6	0	22	7	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.5	50	0.05
比較例39	47	42	0	0	0	11	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	0.3	MAH 0.05	-	0.15
比較例40	20	0	0	42	21	17	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	0.5	-	5	0.13
比較例41	42	30	0	0	15	13	1.2	-	-	MAH 0.4	5000	0.15
比較例42	100	0	0	0	0	0	0	LiN(SO ₂ F) ₂	4.2	-	-	0.00

又，於以下之表30中，表示實施例46至實施例48、及比較例39至比較例42之60℃下之滿充電保存試驗中的電阻增加率。

[表30]

	1 kHz下之交流阻抗值[Ω]		電阻增加率 [%]	判定
	保存試驗前	保存試驗後		
實施例46	2.5	5.7	228	○
實施例47	3.1	6.3	203	○
實施例48	3.0	7.2	240	○
比較例39	3.0	15.2	507	×
比較例40	3.3	18.2	552	×
比較例41	3.1	7.0	226	×
比較例42	3.9	20.1	515	×

又，於以下之表31中表示實施例46至實施例48、及比較例39至比較例42之離子導電度。

[表31]

	離子導電度[mS/cm]			
	20℃	0℃	-10℃	-30℃
實施例46	21.0	16.0	13.5	7.1
實施例47	19.0	15.5	12.5	6.6
實施例48	20.0	15.5	12.0	6.2
比較例39	20.5	15.0	8.2	2.9
比較例40	16.5	13.5	11.9	5.8
比較例41	19.6	12.9	6.2	2.0
比較例42	11.9	6.9	5.4	1.2

如上述表30所示，可知於實施例46至實施例48、及比較例41中，均電阻增加率低於400%。又，可知於實施例46至實施例48、及比較例41中，均電阻增加率低於300%。進而，可知於實施例46至實施例48、及比較例41中，均電阻增加率低於250%。

又，如上述表31所示，可知於實施例46至實施例48、及比較例40中，-10℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。又，可知於實施例46至實施

例48中， -10°C 下之離子導電度為 12 mS/cm 以上。又，可知於實施例46及實施例47中， -10°C 下之離子導電度為 12.5 mS/cm 以上。

又，如上述表31所示，可知於實施例46至實施例48、及比較例40中， -30°C 下之離子導電度為 5 mS/cm 以上。又，可知於實施例46至實施例48中， -30°C 下之離子導電度為 6 mS/cm 以上。又，可知於實施例46及實施例47中， -30°C 下之離子導電度為 6.5 mS/cm 以上。

根據以上情況可知，較佳為如實施例46至實施例48之非水系電解液般具有乙腈、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、環狀酸酐、及鹽亞胺鹽。另一方面，於比較例中，不包含 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、環狀酸酐、及鹽亞胺鹽之任一者。

又， LiPO_2F_2 係有助於高溫加熱時之電阻增加率之降低。因此，作為 LiPO_2F_2 之下限值，不包括比較例40，設為 0.001 質量%以上，又，作為上限值，基於實施例47而設定為 1 質量%以下。

又，環狀酸酐係有助於高溫加熱時之電阻增加率之降低。因此，作為環狀酸酐之下限值，不包括比較例39，設為 0.01 質量%以上，上限值係基於實施例46及實施例48而設為 1 質量%以下。

可知於實施例46至實施例48之電解液中，電解液所包含之鹽亞胺鹽之莫耳量相對於鋰鹽之總莫耳量的百分率成為 50% 以上。即，可知實施例46至實施例48之電解液之鋰鹽中之主成分係鹽亞胺鹽。

又，可知於實施例46至實施例48中，均以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 鹽亞胺鹽之莫耳濃度含有鹽亞胺鹽。

又，基於實施例，鹽亞胺鹽之含量相對於非水系溶劑 1 L 為 0.5 mol 以上且 3.0 mol 以下視為較佳。

又，基於實施例， PF_6 陰離子相對於乙腈之混合莫耳比為 0.01 以上且

未達0.08視為較佳。

又，基於實施例，將 LiPO_2F_2 之含量規定為相對於非水系電解液為0.05質量%以上且1.0質量%以下。

又，基於實施例，將環狀酸酐之含量規定為相對於非水系電解液為0.1質量%以上且0.5質量%以下。

又，基於實施例，包含雙(氟磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、及雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)中之至少1種作為醯亞胺鹽成分視為較佳。

又，基於實施例，含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種作為環狀酸酐成分視為較佳。

以下，對於第32實施形態至第34實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表32。再者，表32中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「EC」表示碳酸仲乙酯，「VC」表示碳酸仲乙烯酯，「 LiPF_6 」表示六氟磷酸鋰，「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「 LiPO_2F_2 」表示二氟磷酸鋰，「SAH」表示琥珀酸酐。

除鋰鹽以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表32]

	溶劑					鋰鹽			添加劑	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/1 L 溶劑)	鹼亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	LiPO ₂ F ₂ (質量%)
							種類	含量 (mol/1 L 溶劑)		
實施例49	47	28	0	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.3	0.1
實施例50	65	0	16	8	11	0.2	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.8	SAH 0.3	0.05
比較例43	47	28	0	21	4	1.3	-	-	-	-

[交流阻抗測定]

將上述所製備之電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ×0.35 mmt)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接線。進而，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。恆溫槽之溫度係設定為-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃之5點，測定係於各溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

[離子導電度]

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取Z''=0中之Z'值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d/(R \cdot S)$$

此處，d係電極間距離(0.35 cm)，S係電極面積(4.522 cm²)。

<離子導電度之阿瑞尼氏圖>

使用根據上述式而獲得之各溫度下之Li離子導電度，自阿瑞尼氏之式： $\sigma = A \exp(-E_a/kT)$ (σ ：離子導電度、 A ：頻率因數、 k ：玻耳茲曼常數、 T ：絕對溫度) 求出-20～0℃與0～20℃之阿瑞尼氏圖之斜率。

以表32所示之組成於25℃下製備電解液，利用上述方法組裝單元並實施交流阻抗測定。根據所獲得之資料製作奈奎斯特線圖，讀取 Z' 值，自上述之式計算出實施例49至實施例50、及比較例43之離子導電度。使用計算出之離子導電度，求出-20～0℃與0～20℃之阿瑞尼氏圖之斜率，根據阿瑞尼氏圖之斜率求出活化能量(E_a)。將結果示於以下之表33。

[表33]

	活化能量(kJ/mol)		E_{a2}/E_{a1}
	E_{a1} (-20～0℃)	E_{a2} (0～20℃)	
實施例49	13.5	11.5	0.852
實施例50	12.9	11.0	0.853
比較例43	16.0	16.0	0.516

如表33所示，可知於比較例中-20～0℃、0～20℃下之活化能量 E_{a1} 、 E_{a2} 遠遠大於15 kJ/mol。相對於此，可知於實施例中，均-20～0℃下之活化能量 E_{a1} 為15 kJ/mol以下。又，可知於實施例中0～20℃下之活化能量 E_{a2} 亦為15 kJ/mol以下。又，關於0～20℃下之活化能量 E_{a2} 相對於-20～0℃下之活化能量 E_{a1} 的值(E_{a2}/E_{a1})，比較例與實施例相比，遠遠地低於1。即，比較例係 E_{a1} 與 E_{a2} 有較大差異。藉此，可知比較例與實施例相比，能量不穩定，離子導電度產生非連續變化。相對於此，可知實施例係 E_{a2}/E_{a1} 接近1而能量穩定，即便於0℃以下之低溫區域中離子導電度亦穩定。

實施例49中，於電解液中含有乙腈以及作為鋰鹽之 LiPO_2F_2 及 LiFSI (鹽亞胺鹽)。又，實施例50中，於電解液中含有乙腈以及作為鋰鹽之 LiPO_2F_2 及 LiTFSI (鹽亞胺鹽)。

實施例49至實施例50之 LiPO_2F_2 之含量係相對於電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。又，可知於實施例49～50之電解液中，電解液所包含之鹽亞胺鹽之莫耳量相對於鋰鹽之總莫耳量的百分率成為50%以上。即，可知實施例49至實施例50之電解液之鋰鹽中之主成分為鹽亞胺鹽。

以下，對於第35實施形態之實施例進行說明。

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm 之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物($\text{Ni/Mn/Co} = 1/1/1$ (元素比)；密度4.70 g/cm^3)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度2.26 g/cm^3)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度1.95 g/cm^3)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度1.75 g/cm^3)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為12.0 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm 、寬度200 mm之鋁箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7\ \mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 $2.23\ \text{g/cm}^3$)及數量平均粒徑 $6.5\ \mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 $2.27\ \text{g/cm}^3$)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 $1.60\ \text{g/cm}^3$)溶液(固形物成分濃度 1.83%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： $120\ \text{nm}$ 、密度 $1.00\ \text{g/cm}^3$ 、分散介質：水、固形物成分濃度 40%)以 $87.2:9.7:1.4:1.7$ 之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分 45% 之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以單位面積重量成為 5.3mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\ \mu\text{m}$ 、寬度 $200\ \text{mm}$ 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 $1.30\ \text{g/cm}^3$ 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓成直徑 $16\ \text{mm}$ 之圓盤狀所獲得者。自其上設置將聚乙烯微多孔膜衝壓成直徑 $19\ \text{mm}$ 之圓盤狀所獲得者，注入電解液 $100\ \mu\text{L}$ 後，以將負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑 $16\ \text{mm}$ 之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於 25°C 下保持 24 小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

[硬幣型非水系二次電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，依據實施例及比較例所記載之

各順序而進行初次充電處理。繼而依據(2-1)、(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之85℃滿充電保存試驗

對於進行過初次充放電處理(關於初次放電之老化處理，記載於各實施例或比較例之欄中)之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。繼而，將該非水系二次電池於85℃之恆溫槽中保存4小時。其後，使電池之周圍溫度恢復至25℃。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之輸出試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過85℃滿充電保存試驗之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以相當於1C之3 mA之電流值進行放電直至3.0 V。繼而，將定電流放電時之電流值變更為相當於5C之15 mA，除此以外，進行與上述同樣之充放電，算出下述之電容維持率。

$$\text{電容維持率} = (\text{5C放電時之電容} / \text{1C放電時之電容}) \times 100[\%]$$

[實施例100]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：35：16：4之方式進行混合而獲得

混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.15質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與1.3 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，而獲得實施例100之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至2.8 V後，於2.8 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度設定為55℃，保存6小時後，再次將電池之周圍溫度設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例101]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：35：16：4之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.3質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)以作為電解液而最終成為0.2質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，而獲得實施例101之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電

直至2.8 V後，於2.8 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度設定為45℃，保存72小時後，再次將電池之周圍溫度設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例102]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為35：40：21：4之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使順丁烯二酸酐(MAH)以作為電解液而最終成為0.15質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)以作為電解液而最終成為0.1質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加1.2 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)，而獲得實施例102之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至3.0 V後，於3.0 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度設定為55℃，保存6小時後，再次將電池之周圍溫度設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載

之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例103]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為65：6：22：7之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.2質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使甲基琥珀腈以作為電解液而最終成為0.2質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與0.6 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)，而獲得實施例103之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至3.0 V後，於3.0 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度設定為60℃，保存6小時後，再次將電池之周圍溫度設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例104]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：30：23：2之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.2質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使1-甲基-1H-苯

并三唑(MBTA)以作為電解液而最終成為0.3質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加1.0 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，而獲得實施例104之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至3.3 V後，於3.3 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度設定為 55°C ，保存24小時後，再次將電池之周圍溫度設定為 25°C ，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[實施例105]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為50：30：18：2之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.2質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與1.0 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，而獲得實施例105之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為 25°C ，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至3.2 V後，於3.2 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度設定為 50°C ，保存48小時後，再次將電池之周圍溫度設

定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[比較例100]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：42：11之方式進行混合。於該混合溶劑中使順丁烯二酸酐(環狀酸酐)以作為電解液而最終成為0.14質量%之方式溶解。進而，每1 L該混合液添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.01 mol之雙(氟磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂F)₂)，而獲得比較例100之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。比較例100中，未進行初次充電之老化處理。

[比較例101]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為47：49：4之方式進行混合。進而，每1 L該混合液添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.05 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂CF₃)₂)，並且使琥珀酸酐(SAH)0.05質量%溶解，而獲得比較例

101之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至2.8 V後，於2.8 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，將周圍溫度保持在25℃之狀態，保存72小時後，將電池之周圍溫度直接設定為25℃，並靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

[比較例102]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為47：49：4之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.05質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)以作為電解液而最終成為2.5質量%之方式溶解。其後，每1 L混合溶劑添加0.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與1 mol之雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰(LiN(SO₂CF₃)₂)，而獲得比較例102之電解液。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。使用該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，進行初次充放電處理。將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之0.3 mA之定電流進行充電直至4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，將周圍溫度設為85℃，保存24小時後，將電池之周圍溫度直接設定為25℃，為了冷卻而靜置3小時。其後，以相當於0.1C之0.3 mA

之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行1個半小時充電。其後，以相當於0.3C之0.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。其後，利用上述(2-1)、(2-2)所記載之順序進行硬幣型非水系二次電池之評價。

於以下之表34中表示實施例100至實施例105；及比較例100至比較例102之各非水系電解液之構成成分。

[表34]

	溶劑						鹽類		添加劑	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	鹽類		含氮化合物 (質量%)
								種類	含量 (mol/l L 溶劑)	
實施例100	45	35	0	0	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	SAH 0.15
實施例101	45	0	35	0	16	4	1.3	-	-	SAH 0.3 MBTA 0.2
實施例102	35	0	40	0	21	4	1.2	-	-	MAH 0.15 MBTA 0.1
實施例103	65	0	0	6	22	7	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	SAH 0.2 甲基琥珀酸 0.2
實施例104	45	30	0	0	23	2	1.0	-	-	SAH 0.2 MBTA 0.3
實施例105	50	0	30	0	18	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.2
比較例100	47	42	0	0	0	11	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	0.01	MAH 0.14
比較例101	47	49	0	0	0	4	1.3	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.05	SAH 0.05
比較例102	47	49	0	0	0	4	0.3	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1	SAH 0.05 MBTA 2.5

電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜

又，於以下之表35中，表示實施例100至實施例105、及比較例100至比較例102之老化條件。

[表35]

	老化電壓[V]	老化溫度[°C]	老化時間[h]
實施例100	2.8	55.0	6
實施例101	2.8	45.0	72
實施例102	3.0	55.0	6
實施例103	3.0	60.0	6
實施例104	3.3	55.0	24
實施例105	3.2	50.0	48
比較例100	-	-	-
比較例101	2.8	25.0	72
比較例102	4.2	85.0	24

又，於以下之表36中表示實施例100至實施例105、及比較例100至比較例102中之於85℃下保存4小時後的電容維持率。電容維持率係用5C放電電容除以1C放電電容所算出。

[表36]

	-N=、-NH ₄ 、-N=O、C-N-N-C、-(NO ₃) [原子(atomic)%]	85℃4小時保存試驗後 輸出試驗 電容維持率[%]
實施例100	5.3	78
實施例101	9.8	75
實施例102	6.5	74
實施例103	4.9	76
實施例104	10.4	77
實施例105	5.1	76
比較例100	0.3	61
比較例101	0.4	63
比較例102	21.9	59

如上述之表36所示，可知於實施例100至實施105中，均電容維持率為70%以上。又，於實施例100至實施例105中，可獲得74%以上之電容維持率。

再者，本實施例中，進行電池內之正極表面部之XPS分析。作為XPS分析之裝置，使用ULVAC-PHI Versa probe II。關於分析條件，激發源係設為mono. AlK α 15 kV×3.3 mA，分析尺寸係設為約200 μ m ϕ ，光電子提取角係設為45°±20°。又，測定試樣係將試驗前之電池解體，將取出之電極於乙腈中浸漬3次，而將附著於試樣之電解液洗淨。其後，進行12小時風乾。乾燥之試樣係分別切成3 mm見方之小片，設為XPS分析用試樣。再者，關於試樣製作之一系列作業係於氬氣手套箱(露點－60℃以下)內實施。此處，依據XPS分析之結果，於在基於氮元素之394 eV～408

eV之範圍內進行光電子圖譜之波峰分割的情形時，關於氮濃度，較佳為包含0.5~20原子%。其係基於實施例100至實施例105及比較例100至比較例102之85℃4小時保存試驗後輸出試驗的結果。又，於上述波峰範圍內，於399 eV~400 eV中所觀測到之波峰具有-NH₄、及-NH-NH-、(NO₃)-鍵，於402 eV附近所觀測到之波峰具有-N=O鍵。表36所示之「原子%」係進行光電子圖譜之波峰分割之情形時將氮濃度以原子%表示者。

根據以上情況可知，較佳為如實施例100至實施例105之非水系電解液般，包含具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物。並且，非水系二次電池具有如下初期特性評價，即於85℃下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

又，根據實施例及比較例，含有含N之化合物，且初次充電時，於3.5 V以下老化視為較佳。藉此，於源自正極活性物質之過渡金屬之離子化產生之前，具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、及-NH-NH-、(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物保護正極表面。藉此，可抑制由熱歷程引起之經時性之內部電阻的增加。

又，根據實施例101至實施例105，上述老化溫度為35℃以上且60℃以下視為較佳。如上所述，藉由賦予60℃以下之熱歷程，保護覆膜於初期使正極表面之活性部位惰性化，而可抑制高溫條件下之內部電阻之上升。

以下，對於第36實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表37。再者，

表37中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「LiN(SO₂CF₃)₂」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「MBTA」表示1-甲基-1H-苯并三唑，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表37]

	溶劑						鋰鹽		添加劑		電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	鹽亞胺鹽		環狀碳酸酐 (質量%)							含氮化合物 (質量%)
								種類	含量 (mol/l L 溶劑)								
實施例106	41	37	0	0	19	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.15	-	硬幣(CR2032)		鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例107	45	5	30	0	15	5	1.1	-	-	SAH 0.15	MBTA 0.2	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例108	29	0	35	11	21	4	1.3	-	-	MAH 0.15	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例109	65	0	0	9	20	6	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.5	PAH 0.5	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例110	43	28	0	0	27	2	1.1	-	-	SAH 0.2	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例111	51	0	27	0	19	3	0.4	LiN(SO ₂ F) ₂	0.7	MAH 0.2	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例103	47	41	0	0	0	12	1.2	-	-	MAH 3.0	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例104	47	45	0	0	0	8	1.2	-	-	SAH 4.9	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例105	47	43	0	0	0	10	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.8	SAH 2.5	-	硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Mn _{1/2} Co _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物(Ni/Mn/Co=1/1/1(元素比)；密度4.70 g/cm³)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm之石墨碳粉末(密度2.26 g/cm³)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度1.95 g/cm³)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度1.75 g/cm³)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合，而獲得正極混

合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為 $12.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之鋁箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 $2.80\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 $2.23\text{ g}/\text{cm}^3$)及數量平均粒徑 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 $2.27\text{ g}/\text{cm}^3$)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 $1.60\text{ g}/\text{cm}^3$)溶液(固形物成分濃度1.83質量%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： 120 nm 、密度 $1.00\text{ g}/\text{cm}^3$ 、分散介質：水、固形物成分濃度40質量%)以87.2：9.7：1.4：1.7之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分45質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以單位面積重量成為 $5.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的單面，將溶劑乾燥去除。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 $1.30\text{ g}/\text{cm}^3$ 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

(1-3)硬幣型非水系二次電池之製作

於CR2032型之電池盒(SUS304/Al披覆層)中設置聚丙烯製襯墊，於其中央以使正極活性物質層朝上之方式設置將以上述方式獲得之正極衝壓

成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者。自其上設置將聚乙烯微多孔膜衝壓成直徑19 mm之圓盤狀所獲得者，注入電解液100 μ L後，以將負極活性物質層朝下之方式設置將以上述方式獲得之負極衝壓成直徑16 mm之圓盤狀所獲得者。進而設置間隔片與彈簧後，嵌入電池蓋，利用鉚接機鉚接。溢出之電解液係利用廢棉紗頭擦拭乾淨。於25℃下保持24小時，使電解液充分地融合於積層體而獲得硬幣型非水系二次電池。

[硬幣型非水系二次電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，依據實施例及比較例所記載之各順序而進行初次充電處理。繼而依據(2-1)、(2-2)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)硬幣型非水系二次電池之85℃滿充電保存試驗

對於進行過初次充放電處理(關於初次放電之老化處理，記載於各實施例或比較例之欄中)之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。繼而，將該非水系二次電池於85℃之恆溫槽中保存4小時。其後，使電池之周圍溫度恢復至25℃。

(2-2)硬幣型非水系二次電池之輸出試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過85℃滿充電保存試驗之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之3 mA之定電流進行充

電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。其後，以相當於1C之3 mA之電流值進行放電直至3.0 V。繼而，將定電流放電時之電流值變更為相當於5C之15 mA，除此以外，進行與上述同樣之充放電，而算出下述之電容維持率。

$$\text{電容維持率} = (\text{5C放電時之電容} / \text{1C放電時之電容}) \times 100[\%]$$

又，於以下之表38中，表示實施例106至實施例111、及比較例103至比較例105之老化條件。

[表38]

	老化電壓[V]	老化溫度[C]	老化時間[h]
實施例106	2.8	55.0	6
實施例107	2.8	45.0	72
實施例108	3.0	55.0	6
實施例109	3.0	60.0	6
實施例110	3.3	55.0	24
實施例111	3.2	50.0	48
比較例103	-	-	-
比較例104	2.8	25.0	72
比較例105	4.2	85.0	24

又，於以下之表39中表示實施例106至實施例111、及比較例103至比較例105中之85℃4小時保存後之電容維持率。電容維持率係用5C放電電容除以1C放電電容所算出。

[表39]

	有機酸或其鹽、Li ₂ O [原子%]	85°C 4小時保存試驗後輸出試驗 電容維持率[%]
實施例106	15.9	79
實施例107	24.5	73
實施例108	22.8	72
實施例109	26.1	79
實施例110	18.1	75
實施例111	17.3	74
比較例103	38.5	59
比較例104	39.1	41
比較例105	45.1	39

根據實驗結果，可具有如下初期特性評價，即於非水系二次電池中含有選自由有機酸及其鹽、酸酐、以及Li₂O所組成之群中之至少一種化合物，有機酸含有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種，非水系二次電池於85°C下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

再者，於本實施例中，進行電池內之負極表面部之XPS分析。作為XPS分析之裝置，使用ULVAC-PHI Versa probe II。關於分析條件，激發源係設為mono. AlK α 15 kV $\times$ 3.3 mA，分析尺寸係設為約200 μm ϕ ，光電子提取角係設為45° $\pm$ 20°。又，測定試樣係將試驗前之電池解體，將所取出之電極於乙腈中浸漬3次，而將附著於試樣之電解液洗淨。其後，進行12小時風乾。乾燥之試樣係分別切成3 mm見方之小片，設為XPS分析用試樣。與試樣製作相關之一系列作業係於氬氣手套箱(露點-60°C以下)內實施。此處，依據XPS分析之結果，於在基於氧元素之524 eV $\sim$ 540 eV之範圍內，進行光電子圖譜之波峰分割的情形時，關於氧濃度，較佳為包含10 $\sim$ 30原子%。其係基於實施例106至實施例111及比較例103至比較例

105之85°C 4小時保存試驗後輸出試驗之結果。又，於上述波峰範圍內，於527 eV附近所觀測到之波峰具有 Li_2O ，於530 eV~535 eV所觀測到之波峰具有有機物或其鹽。表39所示之「原子%」係進行光電子圖譜之波峰分割之情形時之將氧濃度以原子%表示者。

又，基於實施例及比較例，含有環狀酸酐，且於初次充電時，於3.5 V以下老化視為較佳。藉由在負極SEI中含有選自有機酸(乙酸、草酸、甲酸)及其鹽、酸酐、及 Li_2O 中之至少一種化合物，可抑制由熱歷程引起之經時性之內部電阻之增加。

又，基於實施例106至實施例111，上述老化溫度為35°C以上且60°C以下視為較佳。可抑制60°C以上時所產生之 LiPF_6 之熱分解。

以下，對於第37實施形態之實施例進行說明。

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm 之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物($\text{Ni/Mn/Co} = 1/1/1$ (元素比)；密度 4.70 g/cm^3)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm 之石墨碳粉末(密度 2.26 g/cm^3)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度 1.95 g/cm^3)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度 1.75 g/cm^3)以100 : 4.2 : 1.8 : 4.6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 11.5 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm 、寬度200 mm之鋁箔的兩面，將溶劑乾燥去除。於將含有正極

混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以塗佈部之面積成為 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.23 g/cm^3)及數量平均粒徑 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.27 g/cm^3)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形物成分濃度1.83質量%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散介質：水、固形物成分濃度40質量%)以87.2：9.7：1.4：1.7之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分45質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 6.9 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的兩面，將溶劑乾燥去除。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 1.30 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以塗佈部之面積成為 $152\text{ mm}\times 152\text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下

進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

(1-3)積層層壓型非水系二次電池之製作

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製樹脂膜重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作積層層壓型非水系二次電池(袋型單元電池。以下，亦簡稱為「積層層壓電池」)。

該積層層壓電池係設計電容值為約10 Ah、額定電壓值為4.2 V者。

[積層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之積層層壓電池，依據(2-1)之順序進行初次充放電處理。繼而依據(2-2)及(2-3)之順序而評價各電池。又，依據(2-4)之順序而評價電解液。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。於下述中，意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至2.7 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)積層層壓電池之初次充放電處理

充電裝置係使用菊水電子工業製造之 BATTERY TESTER PFX2011。將積層層壓電池之周圍溫度設定為25℃，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電。其後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V。其後，於控制為露點－60℃以下之手套箱內，將電池之密封部開口並進行排氣。排氣後，於相同環境下進行真空密封。

(2-2)積層層壓電池之85℃滿充電保存試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以1C之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。繼而，將該非水系二次電池於85℃之恆溫槽中保存4小時。其後，使電池之周圍溫度恢復至25℃。

(2-3)離子導電度測定

將電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ × 0.35 mm)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接線。進而，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。恆溫槽之溫度係分別設定為20℃與0℃，測定係於溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取 $Z''=0$ 中之 Z' 值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d/(R \cdot S)$$

此處， d 係電極間距離(0.35 cm)， S 係電極面積(4.522 cm²)。

離子導電度係於20℃與0℃下分別求出電解液之初期離子導電度、及85℃保存試驗後於控制為露點－60℃以下之手套箱內所採取之電解液之離子導電度兩者。

[實施例112]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯

(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為45：36：16：3之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.18質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)以作為電解液而最終成為0.1質量%之方式溶解。此時，混合液之溫度係30℃。其後，混合溶劑每1 L依序添加0.5 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)與1.0 mol之雙(氟磺鹽)亞胺鋰($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)，而獲得實施例112之電解液。此時，電解液之溫度為40℃，係僅遭受50℃以下之熱歷程而生成。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行評價，最終算出各溫度之離子導電度。

[實施例113]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸伸乙烯酯(VC)以體積比成為55：25：16：4之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使琥珀酸酐(SAH)以作為電解液而最終成為0.12質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)以作為電解液而最終成為0.25質量%之方式溶解。此時，混合液之溫度為30℃。其後，每1 L混合溶劑添加1.1 mol之六氟磷酸鋰(LiPF_6)，而獲得實施例113之電解液。此時，電解液之溫度為43℃，係僅遭受50℃以下之熱歷程而生成。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行評價，最終算出各溫度之離子導電度。

[實施例114]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為31：45：21：3之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使順丁烯二酸酐(MAH)以作為電解液而最終成為0.1質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使己二腈以作為電解液而最終成為0.1質量%之方式溶解。此時，混合液之溫度為31℃。其後，每1 L混合溶劑添加1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)，而獲得實施例114之電解液。此時，電解液之溫度為42℃，係僅遭受50℃以下之熱歷程而生成。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行評價，最終算出各溫度之離子導電度。

[實施例115]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為65：10：22：3之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使鄰苯二甲酸酐(PAH)以作為電解液而最終成為0.45質量%之方式溶解。進而，於該混合溶劑中使己二腈以作為電解液而最終成為0.4質量%之方式溶解。此時，混合液之溫度為29℃。其後，混合溶劑每1 L依序添加0.6 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)與0.6 mol之雙(三氟甲磺基)亞胺鋰(LiN(SO₂CF₃)₂)，而獲得實施例115之電解液。此時，電解液之溫度為41℃，係僅遭受50℃以下之熱歷程而生成。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行評價，最終算出各溫度之離子導電度。

[比較例106]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸甲酯乙酯(EMC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為45：35：17：3之方式進行混合而獲得混合溶劑。此時，混合溶劑之溫度為30℃。繼而，該混合溶劑每1 L，將1.3 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)加入至容器中，使混合溶劑自其上流入，並且使琥珀酸酐(SAH)0.02質量%、1-甲基-1H-苯并三唑(MBTA)0.02質量%溶解，而獲得比較例106之電解液。此時，電解液之溫度為63℃，係遭受50℃以上之熱歷程而生成。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行評價，最終算出各溫度之離子導電度。

[比較例107]

於惰性氣氛下，將乙腈(AcN)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸仲乙烯酯(VC)以體積比成為41：48：11之方式進行混合而獲得混合溶劑。進而，於該混合溶劑中使己二腈以作為電解液而最終成為2質量%之方式溶解。此時，混合溶劑之溫度為30℃。繼而，該混合溶劑每1 L，將2.0 mol之六氟磷酸鋰(LiPF₆)加入至容器中，使混合溶劑自其上流入，而獲得比較例107之電解液。此時，電解液之溫度為68℃，係遭受50℃以上之熱歷程而生成。對於所獲得之電解液，利用目視確認到鋰鹽全部溶解。再者，於比較例107中，不添加環狀酸酐。對於該電解液，利用上述(1-3)所記載之方法製作電池後，利用上述(2-1)～(2-3)所記載之順序進行評價，最終算出各溫度之離子導電度。

於以下表示實施例112至實施例115、及比較例106至比較例107之各非水系電解液之構成成分。

[表40]

	溶劑						鹽類		添加劑				電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	羧亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	含氮化合物 (質量%)	熱歷程						
								種類	含量 (mol/l L 溶劑)									
實施例112	45	0	36	0	16	3	0.5	LiN(SO ₂ F) ₂	1.0	SAH 0.18	MBTA 0.1	≤50℃	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例113	55	0	25	0	16	4	1.1	-	-	SAH 0.12	MBTA 0.25	≤50℃	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例114	31	0	45	0	21	3	1.3	-	-	MAH 0.1	己二腈0.1	≤50℃	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例115	65	0	0	10	22	3	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.45	己二腈0.4	≤50℃	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例106	45	0	35	0	17	3	1.3	-	-	SAH 0.02	MBTA 0.02	>60℃	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例107	41	48	0	0	0	11	2.0	-	-	-	己二腈2.0	>60℃	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜

又，於以下之表41中表示實施例112至實施例115、及比較例106至比較例107之離子導電度。

[表41]

	-N=、-NH ₄ 、-N=O、 C-N-N-C、-(NO ₃) [原子%]	初期離子導電度 [mS/cm]		85℃保存試驗後 離子導電度 [mS/cm]	
		20℃	0℃	20℃	0℃
實施例112	6.1	21.4	16.0	20.1	14.7
實施例113	10.2	19.5	15.5	18.2	14.4
實施例114	7.5	19.0	15.5	17.9	14.0
實施例115	9.5	20.7	15.4	19.3	13.9
比較例106	0.2	19.5	15.5	18.2	9.8
比較例107	0.4	17.8	14.8	16.3	9.4

如上述之表41所示，可知即便溫度自20℃變化為0℃，實施例112至實施例115、及比較例106、比較例107之初期離子導電度亦變化量無較大差異，實施例及比較例均0℃下之離子導電度為約15 mS/cm以上。

另一方面，關於85℃下之4小時保存試驗後之離子導電度，於實施例112至實施例115、與比較例106及比較例107之間可見較大差異。即，於實施例中，85℃下之4小時保存試驗後之0℃之離子導電度為10 mS/cm以

上。另一方面，比較例中，85℃下之4小時保存試驗後之0℃之離子導電度低於10 mS/cm。實施例中，可將85℃下之4小時保存試驗後之0℃之離子導電度設為較佳為12 mS/cm以上、更佳為13 mS/cm以上、進而較佳為13.5 mS/cm以上。

如表40所示，實施例112至實施例115所示之非水系電解液含有乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐，且以50℃以下之熱歷程生成。

又，基於實施例及比較例之實驗結果，使用加入有乙腈與含N化合物之電解液視為較佳。可形成正極保護覆膜，而可抑制成為內部電阻之增加因素之HF之產生。

又，基於實施例112至實施例115，將投入含N化合物時之溫度上升抑制為50℃以下視為較佳。藉此，可抑制60℃以上時所產生之 LiPF_6 之熱分解。

以下，對於第38實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表42。再者，表42中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「 LiPF_6 」表示六氟磷酸鋰，「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「MBTA」表示1-甲基-1H-苯并三唑，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

實施例中，加入乙腈與環狀酸酐後投入 LiPF_6 。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

實施例中，加入乙腈與環狀酸酐後投入LiPF₆。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表42]

	溶劑						鹽類		添加劑			電池型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件			
	AcN (vol %)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	羧酸酐鹽		環狀酸酐 (質量%)	含氮化合物 (質量%)							熱歷程		
								種類	含量 (mol/l L 溶劑)											
實施例116	47	0	35	0	16	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	-	1.3	SAH 0.15	-	-	≤ 50°C	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例117	45	0	36	0	16	3	1.3	-	-	-	SAH 0.35	-	-	≤ 50°C	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例118	36	0	40	0	20	4	1.2	-	-	-	MAH 0.15	MBTA 0.35	-	≤ 50°C	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例119	63	0	0	10	22	5	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	-	0.6	PAH 0.4	-	-	≤ 50°C	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例108	45	0	35	0	16	4	1.3	-	-	-	SAH 2.0	-	-	> 60°C	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例109	47	42	0	0	0	11	2.0	-	-	-	-	-	-	> 60°C	積層層壓單元	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜

[非水系二次電池之製作]

(1-1)正極之製作

將作為正極活性物質之數量平均粒徑11 μm之鋰與鎳、錳及鈷之複合氧化物(Ni/Mn/Co=1/1/1(元素比)；密度4.70 g/cm³)、作為導電助劑之數量平均粒徑6.5 μm之石墨碳粉末(密度2.26 g/cm³)及數量平均粒徑48 nm之乙炔黑粉末(密度1.95 g/cm³)、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVdF；密度1.75 g/cm³)以100：4.2：1.8：4.6之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中將作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮以成為固形物成分68質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為11.5 mg/cm²之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為正極集電體之厚度20 μm、寬度200 mm之鋁箔的兩面，將溶劑乾燥去除。於將含有正極混合劑

之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以塗佈部之面積成為 $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

(1-2)負極之製作

將作為負極活性物質之數量平均粒徑 $12.7\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.23 g/cm^3)及數量平均粒徑 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 之石墨碳粉末(密度 2.27 g/cm^3)、作為黏合劑之羧甲基纖維素(密度 1.60 g/cm^3)溶液(固形物成分濃度1.83質量%)、及二烯系橡膠(玻璃轉移溫度： -5°C 、乾燥時之數量平均粒徑： 120 nm 、密度 1.00 g/cm^3 、分散介質：水、固形物成分濃度40質量%)以87.2：9.7：1.4：1.7之固形物成分質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中將作為溶劑之水以成為固形物成分45質量%之方式投入，進而進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該含有負極混合劑之漿料以每單面之單位面積重量成為 6.9 mg/cm^2 之方式一面調節一面藉由刮刀法塗佈於成為負極集電體之厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、寬度 200 mm 之銅箔的兩面，將溶劑乾燥去除。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以實際電極密度成為 1.30 g/cm^3 之方式進行壓延，而獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以塗佈部之面積成為 $152\text{ mm}\times 152\text{ mm}$ 之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下

進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

(1-3)積層層壓型非水系二次電池之製作

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製樹脂膜重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作積層層壓型非水系二次電池(袋型單元電池。以下，亦簡稱為「積層層壓電池」)。

該積層層壓電池係設計電容值為約10 Ah、額定電壓值為4.2 V者。

[積層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之積層層壓電池，依據(2-1)之順序進行初次充放電處理。繼而，依據(2-2)及(2-3)之順序而評價各電池。又，依據(2-4)之順序而評價電解液。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。於下述中，意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至2.7 V並於1小時內結束放電之電流值。

(2-1)積層層壓電池之初次充放電處理

充電裝置係使用菊水電子工業製造之 BATTERY TESTER PFX2011。將積層層壓電池之周圍溫度設定為25℃，以0.2C之電流值進行定電流充電直至4.2 V後，於4.2 V下進行1小時之定電壓充電。其後，以相當於0.2C之定電流進行放電直至成為2.7 V。其後，於控制為露點-60℃以下之手套箱內，將電池之密封部開口並進行排氣。排氣後，於相同環境下進行真空密封。

(2-2)積層層壓電池之85℃滿充電保存試驗

對於利用上述(2-1)所記載之方法進行過初次充放電處理之電池，將電池之周圍溫度設定為25℃，以1C之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計3小時充電。繼而，將該非水系二次電池於85℃之恆溫槽中保存4小時。其後，使電池之周圍溫度恢復至25℃。

(2-3)離子導電度測定

將電解液加入至Toyo Corporation製造之密閉單元(單元尺寸：24 mm ϕ × 0.35 mm)中並密封，嵌入至支持器(SH1-Z)中並接線。進而，放入至恆溫槽中而進行交流阻抗測定。電極係使用金。自電解液之採取直至向密閉單元之填充、封入為止係於氬氣球形盒內進行。

交流阻抗測定時，使用Solartron公司製造之FRA1255。於振幅電壓5 mV下且自10 kHz直至1 MHz振動頻率而測定。恆溫槽之溫度係分別設定為20℃與0℃，測定係於溫度設定之1小時30分鐘後開始。測定資料係採用每隔5分鐘反覆測定所得之資料之變動未達0.1%之時點的資料。

所獲得之資料係以包含阻抗之實數成分(Z')與虛數成分(Z'')之奈奎斯特線圖表示。然後，讀取 $Z''=0$ 中之 Z' 值(R)，並藉由以下之式求出Li離子導電度。

$$\text{Li離子導電度(mS/cm)} = d/(R \cdot S)$$

此處， d 係電極間距離(0.35 cm)， S 係電極面積(4.522 cm²)。

離子導電度係於20℃與0℃下分別求出電解液之初期離子導電度、及於85℃保存試驗後於控制為露點－60℃以下之手套箱內採取之電解液之離子導電度兩者。

又，於以下之表43中，表示實施例116至實施例119、及比較例108及比較例109之離子導電度。

[表43]

	有機酸或其鹽、Li ₂ O [原子%]	初期離子導電度 [mS/cm]		85℃保存試驗後 離子導電度 [mS/cm]	
		20℃	0℃	20℃	0℃
實施例116	12.6	21.6	16.2	20.3	14.8
實施例117	18.7	19.7	15.7	18.3	14.6
實施例118	11.4	19.1	15.5	18.0	14.0
實施例119	15.9	20.1	15.0	19.0	13.8
比較例108	36.9	18.9	14.8	17.9	9.1
比較例109	41.4	17.1	14.1	15.1	8.7

如上述之表43所示，可知即便溫度自20℃變化為0℃，實施例116至實施例119、以及比較例108及比較例109之初期離子導電度亦變化量無較大差異，實施例及比較例均0℃下之離子導電度為約14 mS/cm以上。

另一方面，關於85℃下之4小時保存試驗後之離子導電度，於實施例116至實施例119、與比較例108及比較例109之間可見較大差異。即，實施例中，85℃下之4小時保存試驗後之0℃之離子導電度為10 mS/cm以上。另一方面，比較例中，85℃下之4小時保存試驗後之0℃之離子導電度低於10 mS/cm。實施例中，可將85℃下之4小時保存試驗後之0℃之離子導電度設為較佳為12 mS/cm以上、更佳為13 mS/cm以上、進而較佳為13.5 mS/cm以上。

如表42所示，實施例116至實施例119所示之非水系電解液含有乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐，且以50℃以下之熱歷程生成。

又，基於實施例及比較例之實驗結果，使用加入乙腈與環狀酸酐後投入LiPF₆所獲得之電解液視為較佳。藉由抑制投入LiPF₆時之急遽之溫度上升，並且環狀酸酐犧牲性地進行反應，而可抑制成為內部電阻之增加要素之HF之產生。

又，基於實施例116至實施例119之實驗結果，將投入 LiPF_6 時之溫度上升抑制為 50°C 以下視為較佳。藉此，可抑制 60°C 以上時所產生之 LiPF_6 之熱分解。

繼而，於以下，對於第39實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表44。再者，表44中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「 LiPF_6 」表示六氟磷酸鋰，「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「MBTA」表示1-甲基-1H-苯并三唑，「SAH」表示琥珀酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

製作使用表44所示之正極活性物質、負極活性物質及電解液之非水系二次電池。

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100:4.3:4.3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為約 180 g/m^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體

之厚度15 μm 之鋁箔單面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為2.80 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為14 mm×20 mm且包含鋁箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於120℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：2.2：5.4之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約110.0 g/m^2 之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為10 μm 之銅箔的單面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為1.5 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為15 mm×21 mm且包含銅箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於80℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度21 μm)加以重疊而製成積層電極

體。將該積層電極體收容於90 mm×80 mm之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為7.5 mAh、額定電壓值為4.2 V者。

[表44]

	溶劑						鹽類		添加劑		電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件		
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L溶劑)	鹵亞胺鹽		環狀碳酸酯 (質量%)							含氮化合物 (質量%)	
								種類	含量 (mol/l L溶劑)									
實施例120	51	24	0	0	21	4	1.2			SAH 0.2	MBTA 0.3	單層層壓		鋁箔	異鉛	銅箔	聚乙烯製微多孔膜	
實施例121	25	23	28	0	21	3	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		1.0	SAH 0.1	MBTA 0.4	單層層壓	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
實施例122	60	0	0	18	18	4	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂		0.7	SAH 0.2	MBTA 0.2	單層層壓	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例110	0	47	16	0	34	3	1.2			SAH 0.15			單層層壓	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
比較例111	0	0	20	45	33	2	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		0.9			單層層壓	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜

[單層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，依據下述之順序而評價各電池。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至2.5 V並於1小時內結束放電之電流值。

[單層層壓電池之4.2 V循環試驗]

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之7.5 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，以7.5 mA之定電流進行放電直至2.7 V。將進行充電與放電各1次之該步驟設為1個循環，進行100個循環之充放電。將以第1個循環之放電電容作為100%時之第100個循環之放電電容設為電容維持率。

[單層層壓電池之4.3 V循環試驗]

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於1C之7.5 mA之定電流進行充電而達到4.3 V後，以7.5 mA之定電流進行放電直至2.7 V。將進行充電與放電各1次之該步驟設為1個循環，進行100個循環之充放電。將以第1個循環之放電電容作為100%時之第100個循環之放電電容設為電容維持率。將其實驗結果示於表45。

[表45]

	4.2 V循環試驗 電容維持率[%]	4.3 V循環試驗 電容維持率[%]
實施例120	98	93
實施例121	99	93
實施例122	98	92
比較例110	38	55
比較例111	39	57

實施例中，可知第100個循環之電容維持率為70%以上，維持較高之電容維持率。

基於本實施例及比較例之實驗結果，上述正極活性物質之Ni之元素含有比較佳為高於50%。於伴隨著4.3 V充電之循環試驗中，可有效地將100個循環後之電容維持率設為75%以上。

又，根據實施例120至實施例122，於正極活性物質使用高鎳正極之非水系二次電池中，藉由將充電電壓設為4.3 V以上，可將每單位體積之設計電容設為150 Ah/L以上。

繼而，於以下，對於第40實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備

電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表46。再者，表46中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「LiN(SO₂CF₃)₂」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。製作使用表46所示之正極活性物質、負極活性物質、間隔件及電解液之非水系二次電池。

[表46]

	溶劑						鋰鹽			添加劑 環狀酸酐 (質量%)	電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	醯亞胺類 種類	含量 (mol/l L溶劑)								
實施例123	45	30	0	0	21	4	1.3	-		SAH 0.2	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜	
實施例124	47	28	0	0	21	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂		1.0	SAH 0.2	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜
實施例125	65	0	0	13	18	4	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂		0.6	MAH 0.2	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜
實施例126	47	0	30	0	20	3	0.6	LiN(SO ₂ F) ₂		0.6	SAH 0.2	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜
比較例112	0	72	0	0	24	4	1.2	-		-	-	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜
比較例113	0	0	66	0	32	2	1.0	-		-	-	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜
比較例114	0	25	0	48	25	2	0.7	LiN(SO ₂ F) ₂		0.5	-	單層層壓	LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	鋁箔	石墨	銅	聚乙烯製微多孔膜

實驗中，測定注液後1小時後之電池電壓。將其實驗結果示於以下之表47。

[表47]

	正極電位 [V vs. Li/Li ⁺]	負極電位 [V vs. Li/Li ⁺]	電池電位[V]
實施例123	3.2	2.60	0.60
實施例124	3.2	2.57	0.63
實施例125	3.2	2.57	0.63
實施例126	3.2	2.61	0.59
比較例112	3.2	3.13	0.07
比較例113	3.2	3.14	0.06
比較例114	3.2	3.12	0.08

如表47所示，於實施例中，均非水系電解液於注液前後之負極電位差為0.3 V以上。

又，根據實驗，如下情況視為較佳，即於負極電極中含有至少1種以上之標準電極電位為0 V以上之金屬。使用現有之碳酸酯電解液之非水系二次電池之負極於注液後保持接近3.1 V vs. Li/Li⁺之電位，因此由於長時間保存，標準電極電位較高之金屬元素之溶出緩慢地進行。另一方面，使用乙腈之電解液於注液後即便長時間保存亦不會引起溶出，因此可使包括含侵時間在內之製造管理之期限延長。

又，基於實施例123至實施例126之實驗結果，負極集電體為銅視為較佳。可不賦予充放電之歷程而抑制銅之溶出。

繼而，以下對第41實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表48。再者，表48中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiBOB」表示雙草酸硼酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「LiN(SO₂CF₃)₂」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表48]

	溶劑					锂鹽				添加劑			電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	LiBOB (mol/l L 溶劑)	醯亞胺鹽		環狀酸酐 (質量%)	乙酸							
								種類	含量 (mol/l L溶劑)									
實施例127	50	35	0	11	4	0.3	0	LiN(SO ₂ F) ₂	1.5	SAH 0.2	0.1	積層層壓	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜	
實施例128	35	0	40	21	4	1.2	0	-	-	MAH 0.15	1	積層層壓	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜	
實施例129	65	25	0	6	4	0.3	0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	1.2	PAH 0.5	5	積層層壓	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜	
比較例115	47	42	0	0	11	1.3	0.1	-	-	MAH 0.1	-	積層層壓	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜	
比較例116	85	11	0	0	4	1	0	-	-	-	5	積層層壓	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜	

[電池製作]

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物 (LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：3.5：3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以單位面積重量成為約95.0 g/m²之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之厚度15 μm之鋁箔單面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為2.74 g/cm³之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為30 mm×50 mm且包含鋁箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於120℃下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為黏合劑之羧甲基纖維素、及同樣

為黏合劑之苯乙烯-丁二烯乳膠以、100：1.1：1.5之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約 61.0 g/m^2 之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之銅箔的單面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為 1.20 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為 $32 \text{ mm} \times 52 \text{ mm}$ 且包含銅箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度 $21 \text{ }\mu\text{m}$)加以重疊而製成積層電極體。將該積層電極體收容於 $90 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於 80°C 下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為 23 mAh 、額定電壓值為 4.2 V 者。

實驗中，對於單層層壓電池，於 25°C 下以 0.05C 之電流值進行定電流充電直至成為 4.2 V 後，於 4.2 V 下進行1.5小時之定電壓充電。然後，將該充電後之單層層壓電池儲存於 60°C 之恆溫槽內。經過200小時後，將單層層壓電池自恆溫槽中取出而恢復至室溫中後，藉由測定各層壓單元之氣體產生量與電壓之方法，而評價單層層壓電池之 4.2 V 儲存特性。氣體產

生量係使用如下阿基米德法，其係於裝有超純水之容器中投入單層層壓電池，根據其前後之重量變化測定單層層壓電池之體積。作為根據重量變化測定體積之裝置，係使用Alfa Mirage公司製造之比重計MDS-300。

[表49]

	60℃ 儲存試驗中之 氣體產生量 (ml)	每1 mAh之換算值 (ml)	判定
實施例127	0.12	0.0052	○
實施例128	0.16	0.0070	○
實施例129	0.14	0.0061	○
比較例115	0.38	0.0165	×
比較例116	停止評價	停止評價	×

如表49所示，可知於實施例中，60℃下之200小時儲存試驗中之氣體產生量每1 mAh為0.008 ml以下。較佳為氣體產生量每1 mAh為0.007 ml以下。

本實施例中，含有乙腈、乙酸及環狀酸酐。又，調配LiPF₆時，較佳為以成為50℃以下之方式進行設定。乙酸及環狀酸酐對於耐還原性發揮作用，而可抑制乙腈還原分解而產生氣體。

又，本實施例中，可應用於含有乙腈、乙酸及環狀酸酐之袋型非水系二次電池。藉由乙酸及環狀酸酐而於負極之表面形成有SEI，可抑制於高溫下乙腈之還原促進。

又，基於實施例127至實施例129之實驗結果，較佳為將乙酸之含量設為相對於非水系電解液為0.1 ppm以上且5 ppm以下。可更有效地將60℃下之200小時儲存試驗中之氣體產生量設為每1 mAh為0.008 ml以下。

繼而，於以下，對於第42實施形態之實施例進行說明。

[電解液之製備]

將各種溶劑及添加劑以成為特定體積比之方式進行混合，藉此製備電解液。實施例及比較例中所使用之各電解液之組成係示於表50。再者，於表50中「AcN」表示乙腈，「DEC」表示碳酸二乙酯，「EMC」表示碳酸甲酯乙酯，「DMC」表示碳酸二甲酯，「EC」表示碳酸伸乙酯，「VC」表示碳酸伸乙烯酯，「LiPF₆」表示六氟磷酸鋰，「LiN(SO₂F)₂」表示雙(氟磺醯)亞胺鋰，「LiN(SO₂CF₃)₂」表示雙(三氟甲磺醯)亞胺鋰，「SAH」表示琥珀酸酐，「MAH」表示順丁烯二酸酐，「PAH」表示鄰苯二甲酸酐。

除鋰鹽及添加劑以外之各成分係非水系溶劑，合併各非水系溶劑並製備為1 L。鋰鹽含量係相對於非水系溶劑1 L之莫耳量。

[表50]

	溶劑						鋰鹽			添加劑	
	AcN (vol%)	DEC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)	EC (vol%)	VC (vol%)	LiPF ₆ (mol/l L 溶劑)	醯亞胺鹽			環狀醯酐 (質量%)
								種類	含量 (mol/l L溶劑)		
實施例130	45	0	35	0	16	4	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	SAH 0.5	
實施例131	50	35	0	0	10	5	0.3	LiN(SO ₂ F) ₂	2.7	MAH 0.2	
實施例132	65	0	0	6	22	7	0.6	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.6	PAH 0.5	
比較例117	47	42	0	0	0	11	1.3	LiN(SO ₂ F) ₂	1.3	MAH 0.05	
比較例118	20	0	42	0	21	17	0.5	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.5	-	
比較例119	100	0	0	0	0	0	0.0	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	4.2	-	

電池類型	正極活性物質	正極集電體	負極活性物質	負極集電體	間隔件
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜
硬幣(CR2032)	LiNi _{1/2} Co _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	鋁箔	石墨	銅箔	聚乙烯製微多孔膜

[電池製作]

[正極之製作]

將作為正極活性物質之鋰、鎳、錳、及鈷之複合氧化物(LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂)、作為導電助劑之乙炔黑粉末、及作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)以100：3.5：3之質量比進行混合，而獲得正極混合劑。於所獲得之正極混合劑中投入作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮，進而進行混合，而製備含有正極混合劑之漿料。將該含有正極混合劑之漿料以

單位面積重量成為約 95.0 g/m^2 之方式一面調節一面塗佈於成為正極集電體之厚度 $15 \text{ }\mu\text{m}$ 之鋁箔單面。於將含有正極混合劑之漿料塗佈於鋁箔時，以鋁箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以正極活性物質層之密度成為 2.74 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含正極活性物質層與正極集電體之正極。

繼而，將該正極以正極混合劑層之面積為 $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 且包含鋁箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鋁製引線片焊接於鋁箔之露出部，於 120°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之正極。

[負極之製作]

將作為負極活性物質之石墨、作為黏合劑之羧甲基纖維素、及同樣為黏合劑之苯乙烯-丁二烯乳膠以 $100:1.1:1.5$ 之質量比進行混合，而獲得負極混合劑。於所獲得之負極混合劑中添加適量之水後充分地進行混合，而製備含有負極混合劑之漿料。將該漿料以單位面積重量成為約 61.0 g/m^2 之方式一面調節一面以一定厚度塗佈於厚度為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 之銅箔的單面。於將含有負極混合劑之漿料塗佈於銅箔時，以銅箔之一部分露出之方式形成未塗佈區域。其後，利用輥壓以負極活性物質層之密度成為 1.20 g/cm^3 之方式進行壓延，藉此獲得包含負極活性物質層與負極集電體之負極。

繼而，將該負極以負極混合劑層之面積為 $32 \text{ mm} \times 52 \text{ mm}$ 且包含銅箔之露出部之方式進行切割。然後，將用以引出電流之鎳製引線片焊接於銅箔之露出部，於 80°C 下進行12小時真空乾燥，藉此獲得附引線之負極。

[單層層壓電池之組裝]

將附引線之正極與附引線之負極以各極之混合劑塗佈面對向之方式隔著聚乙烯製微微多孔膜間隔件(厚度 $21 \text{ }\mu\text{m}$)加以重疊而製成積層電極

體。將該積層電極體收容於90 mm×80 mm之鋁層壓片外裝體內，為了去除水分而於80℃下進行5小時真空乾燥。繼而，將上述之各電解液注入至外裝體內後，將外裝體進行密封，藉此製作單層層壓型(袋型)非水系二次電池(以下，亦簡稱為「單層層壓電池」)。該單層層壓電池係設計電容值為23 mAh、額定電壓值為4.2 V者。

[單層層壓電池之評價]

對於以上述方式獲得之評價用電池，首先，依據下述(1-1)之順序進行初次充電處理。繼而依據(1-2)(1-3)之順序而評價各電池。再者，充放電係使用ASKER電子(股份)製造之充放電裝置ACD-01(商品名)及二葉科學公司製造之恆溫槽PLM-63S(商品名)進行。

此處，所謂1C，意指期待將滿充電狀態之電池以定電流進行放電並於1小時內結束放電之電流值。意指期待自4.2 V之滿充電狀態以定電流進行放電直至3.0 V並於1小時內結束放電之電流值。

(1-1)單層層壓電池之初次充放電處理

將電池之周圍溫度設定為25℃，以相當於0.1C之2.3 mA之定電流進行充電而達到4.2 V後，於4.2 V之定電壓下進行合計1.5小時充電。其後，以相當於0.3C之6.9 mA之定電流進行放電直至3.0 V。用此時之放電電容除以充電電容，藉此算出初次效率。

(1-2)單層層壓電池之60℃滿充電保存試驗

實驗中，對於單層層壓電池，於25℃下以0.05C之電流值進行定電流充電直至成為4.2 V後，於4.2 V下進行1.5小時之定電壓充電。然後，將該充電後之單層層壓電池儲存於60℃之恆溫槽內。經過720小時後，將單層層壓電池自恆溫槽中取出並恢復至室溫中。

(1-3)交流阻抗測定

交流阻抗測定係使用Solartron公司製造之頻率應答分析儀1400(商品名)與Solartron公司製造之Potentio-galvanostat 1470E(商品名)。於1000 kHz～0.01 Hz內改變頻率並且提供交流信號，根據電壓、電流之應答信號測定阻抗，求出1 kHz下之交流阻抗值以作為電阻值。施加之交流電壓之振幅係設為±5 mV。又，測定交流阻抗時之電池之周圍溫度係設為25℃。又，自該等結果算出下述之值。

電阻增加率 = (60℃ 滿充電保存試驗後之電阻值 / 60℃ 滿充電保存試驗前之電阻值) × 100 [%]

作為供於進行測定之非水系二次電池，使用藉由上述(1-2)所記載之方法進行60℃ 滿充電保存試驗前、進行60℃ 滿充電保存試驗後的積層層壓電池。

實驗中，於60℃ 下儲存720小時前後進行交流阻抗測定。將其實驗結果示於以下之表51。

[表51]

	1 kHz下之交流阻抗值 [Ω]		電阻增加率 [%]	判定
	保存試驗前	保存試驗後		
實施例130	2.5	5.7	228	○
實施例131	3.1	6.3	203	○
實施例132	3.0	7.2	240	○
比較例117	3.0	15.2	507	×
比較例118	3.3	18.2	552	×
比較例119	3.9	20.1	515	×

如表51所示，可知於實施例中，60℃ 下720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率為400%以下。較佳為電阻增加率為350%以下，更佳為電阻增

加率為300%以下，進而較佳為電阻增加率為250%以下。

又，基於實施例及比較例之實驗結果可知，藉由以成為 LiPF_6 鹽亞胺鹽之莫耳濃度含有鹽亞胺鹽，可抑制低溫下之離子導電度之減少，而獲得優異之低溫特性。

又，基於實施例130至實施例132之實驗結果，如下情況視為較佳，即，使用含有乙腈與琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、及鄰苯二甲酸酐中之至少1種之電解液。藉此，可兼顧高溫加熱時之內部電阻之增大抑制、與良好之低溫特性。因此，適於使用含有乙腈之非水系二次電池之寒冷地區對應蓄電池。

以下，對第43實施形態之具體構成之一例進行說明。圖3係第43實施形態之單元組之概要說明圖。

圖3(a)之本實施例之單元組(無並聯)之符號1係非水系二次電池(LIB)，符號2係電壓監控電路(BMS)，符號3a係單元組(無並聯)。該單元組3a係能夠反覆充放電者，亦可將複數個單元組3a並聯連接。

詳細而言，如圖3(a)所示，該單元組3a具有4個單元串聯連接而成之非水系二次電池(LIB)1、與分別監控該等複數個非水系二次電池1每個之端子電壓之電壓監控電路(BMS)2。

圖3(b)之本實施例之單元組(有並聯)之符號1係非水系二次電池(LIB)，符號2係電壓監控電路(BMS)，符號3b係單元組(有並聯)。該單元組3b係能夠反覆充放電者，亦可將複數個單元組3b並聯連接。

詳細而言，如圖3(b)所示，該單元組3b具有4串聯之複數個單元並聯連接而成之非水系二次電池(LIB)1、與分別監控該等複數個非水系二次電池1每個之端子電壓之電壓監控電路(BMS)2。

此處，圖3(a)及圖3(b)中，非水系二次電池(LIB)1之特徵在於具備：於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且於正極活性物質層中含有包含Fe之磷酸鐵鋰(LiFePO_4)，上述負極活性物質層含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、B所組成之群中之至少1種以上之元素，且每1個單元之作動電壓範圍成為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓成為2.5 V-3.5 V，構成12 V級單元組。藉此，可代替現有12 V鉛蓄電池。電力系統之規格係以鉛蓄電池之作動電壓範圍為基準而確定，因此確定每1個單元之作動電壓範圍極為重要。因此，搭載有用以精確管理電壓之BMS2。

於將以乙腈作為主溶劑之電解液用於鋰離子電池之情形時，於石墨負極電位下還原分解會進行，因此使用有於0.4 V(vs. Li/Li^+)以上可吸藏之負極，但藉由使用包含碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯之電解液、與磷酸鐵鋰(LiFePO_4 :LFP)正極/石墨負極，可獲得提高了高溫時之循環壽命之12 V級單元組。該12 V級單元組於廣泛之溫度區域內具有高輸入輸出特性。

以下，對第44實施形態之具體構成之一例進行說明。圖4係本發明之併合系統之概要說明圖。此處，符號1係非水系二次電池(LIB)，符號2係電壓監控電路(BMS)，符號4a係電容器(LIB以外之二次電池)，符號5係小型併合系統。該小型併合系統5係能夠反覆充放電者。

詳細而言，如圖4所示，該小型併合系統5具有4單元串聯連接而成之非水系二次電池(LIB)1、與分別監控該等複數個非水系二次電池1每個之端子電壓之電壓監控電路(BMS)2。並且，包含與其並聯連接之電容器4a(LIB以外之二次電池)。電容器較佳為電雙層電容器或鋰離子電容器。

此處，非水系二次電池(LIB)1之特徵在於具備：於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且於正極活性物質層包含含有Fe之磷酸鐵鋰(LiFePO_4)，於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、B所組成之群中之至少1種以上之元素，每1個單元之作動電壓範圍成為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓成為2.5 V-3.5 V，構成12 V級併合系統。藉此，可代替現有12 V鉛蓄電池。電力系統之規格係以鉛蓄電池之作動電壓範圍為基準而確定，因此確定每1個單元之作動電壓範圍極為重要。因此，搭載有用以精確管理電壓之BMS。

於將以乙腈作為主溶劑之電解液用於鋰離子電池之情形時，於石墨負極電位下還原分解會進行，因此使用有於0.4 V(vs. Li/Li^+)以上可吸藏之負極，但藉由使用包含碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯之電解液、與磷酸鐵鋰(LiFePO_4 :LFP)正極/石墨負極，可獲得提高了高溫時之循環壽命之12 V級併合系統。該12 V級併合系統於廣泛之溫度區域內具有高輸入輸出特性。

第44實施形態中，尤佳為將第43實施形態所記載之LIB模組、與鉛蓄電池以外之二次電池併用且組合而成之併合系統。此處，所謂模組，係將複數個單元連接而成者，單元組係將複數個模組連接而成者，單元組係包括模組之用語。先前之LIB係由於電解液使用有機溶劑，故而若於低溫下則電解液之黏度增加，而內部電阻大幅上升。其結果為，LIB與鉛蓄電池相比，低溫下之輸出降低。另一方面，鉛蓄電池於25℃下之輸出較低，於-10℃下之輸出優異。

因此，於第44實施形態中，將第43實施形態所記載之LIB模組與鉛蓄電池以外之二次電池並聯連接而構成12 V之車輛用電源系統，於藉由車輛減速等制動而進行充電時，利用可接收大電流之第43實施形態所記載之LIB模組加以補充。藉此，可將汽車等行駛車輛之制動時之能量以再生能源之方式高效率地應用。

又，第44實施形態中，LIB較佳為使用磷酸鐵鋰(LiFePO_4)作為正極活性物質，負極活性物質使用石墨，電解液於20℃下之離子導電度為18 mS/cm以上。磷酸鐵鋰與NCM或LCO相比，電子電導性較低，因此於充放電時出現問題。因此，與LIB以外之二次電池併用時之優勢容易降低。因此，藉由使用離子導電度較高之電解液，可自低溫直至常溫廣泛地補充大電流之充放電，而可使壽命延長。

以下，對第45實施形態之具體構成之一例進行說明。圖5係第45實施形態之單元組之概要說明圖。此處，符號1係非水系二次電池(LIB)，符號2係電壓監控電路(BMS)，符號6係模組，符號7係單元組。該單元組7係能夠反覆充放電者，亦可將複數個單元組7並聯連接。

又，該單元組7係將1個、或2個以上之基於以下之式(2)規定了上述非水系二次電池(LIB)1之單元數之單元組並聯連接而構成模組6，將該模組6基於式(3)串聯連接而構成。再者，非水系二次電池1亦可各2個單元以上並聯連接。

式(2)

每1個模組之單元串聯連接數X： $X = 2、4、8、16$

式(3)

每個單元組之模組串聯連接數Y： $Y = 16/X$

並且，具有所連接之非水系二次電池(LIB)1、與分別監控該等複數個非水系二次電池1每個之端子電壓之電壓監控電路(BMS)2。

此處，非水系二次電池(LIB)1之特徵在於具備：於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且於正極活性物質層中含有包含Fe之磷酸鐵鋰(LiFePO_4)，於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、B所組成之群中之至少1種以上之元素，每1個單元之作動電壓範圍成為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓成為2.5 V-3.5 V，構成48 V級單元組。

於將以乙腈作為主溶劑之電解液用於鋰離子電池之情形時，於石墨負極電位下還原分解會進行，因此使用有於0.4 V(vs. Li/Li^+)以上可吸藏之負極，但藉由使用包含碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯之電解液、與磷酸鐵鋰(LiFePO_4 :LFP)正極/石墨負極，可獲得提高了高溫時之循環壽命之48 V級單元組。該48 V級單元組於廣泛之溫度區域內具有高輸入輸出特性。

以下，對第46實施形態之具體構成之一例進行說明。圖6係第46實施形態之併合系統之概要說明圖。此處，符號1係非水系二次電池(LIB)，符號2係電壓監控電路(BMS)，符號4b係鉛蓄電池(LIB以外之二次電池)，符號6係模組，符號7係單元組，符號8係大型併合系統。該大型併合系統8係能夠反覆充放電者。又，關於該單元組7，亦可將複數個單元組7並聯連接。

又，該單元組7係將1個、或2個以上之基於以下之式(2)規定了上述非水系二次電池(LIB)1之單元數之單元組並聯連接而構成模組6，將該模組6基於式(3)串聯連接而構成。再者，亦可將非水系二次電池1各2個單元

以上並聯連接。

式(2)

每1個模組之單元串聯連接數 X ： $X=2、4、8、16$

式(3)

每個單元組之模組串聯連接數 Y ： $Y=16/X$

並且，具有所連接之非水系二次電池(LIB)1、與分別監控該等複數個非水系二次電池1每個之端子電壓之電壓監控電路(BMS)2。

該大型併合系統8包含經由DC/DC轉換器與單元組7連接之鉛蓄電池4b(LIB以外之二次電池)。

又，第46實施形態中，LIB較佳為使用磷酸鐵鋰(LiFePO_4)作為正極活性物質，負極活性物質使用石墨，電解液於 20°C 下之離子導電度為 15 mS/cm 以上。磷酸鐵鋰與NCM或LCO相比，電子電導性較低，因此於充放電時出現問題，而與鉛蓄電池併用時之優勢降低。因此，藉由使用離子導電度較高之電解液，可補充鉛蓄電池之常溫附近之大電流之充放電，而可延長至更換電池為止之壽命。

此處，非水系二次電池(LIB)1之特徵在於具備：於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液，且於正極活性物質層中含有包含Fe之磷酸鐵鋰(LiFePO_4)，於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、B所組成之群中之至少1種以上之元素，每1個單元之作動電壓範圍成為 1.8 V - 3.7 V ，且平均作動電壓成為 2.5 V - 3.5 V ，構成 48 V 級併合系統。藉此，變得容易與現有 12 V 鉛蓄電池併用。電力系統之規格係以鉛蓄電池之作動電壓範圍為基準而確定，

因此確定每1個單元之作動電壓範圍極為重要。因此，搭載有用以精確管理電壓之BMS2。

於將以乙腈作為主溶劑之電解液用於鋰離子電池之情形時，於石墨負極電位下還原分解會進行，因此使用有於0.4 V(vs. Li/Li⁺)以上可吸藏之負極，但藉由使用包含碳酸仲乙酯或碳酸仲乙烯酯之電解液、與磷酸鐵鋰(LiFePO₄:LFP)正極/石墨負極，可獲得提高了高溫時之循環壽命之48 V級併合系統。該48 V級併合系統於廣泛之溫度區域內具有高輸入輸出特性。

本發明之非水系二次電池並無特別限定，例如可應用於行動電話、攜帶用影音設備、個人電腦、IC(Integrated Circuit)標籤等行動裝置；油電混合汽車、插電式油電混合汽車、電動汽車等汽車用充電池；住宅用蓄電系統、IT設備等。例如，可較佳地應用於袋型單元構造之非水系二次電池。又，應用於車載用充電池時，可較先前提高安全性。

又，本發明之非水系二次電池亦可應用於寒冷地區用之用途、或夏季之屋外用途等。

本申請案係基於2017年3月17日提出申請之日本專利特願2017-052257、日本專利特願2017-052086、日本專利特願2017-052398、日本專利特願2017-052256、日本專利特願2017-052254、日本專利特願2017-052396、日本專利特願2017-052258、日本專利特願2017-052085、日本專利特願2017-052088、日本專利特願2017-052397、日本專利特願2017-052399、日本專利特願2017-052259、日本專利特願2017-052260、日本專利特願2017-052400、日本專利特願2017-052255。其內容全部預先包含於本文中。

【符號說明】

1	非水系二次電池(LIB)
2	電壓監控電路(BMS)
3a	單元組(無並聯)
3b	單元組(有並聯)
4a	電容器(LIB以外之二次電池)
5	小型併合系統
6	模組
7	單元組
8	大型併合系統
100	非水系二次電池
110	電池外裝
120	電池外裝之空間
130	正極引線體
140	負極引線體
150	正極
160	負極
170	間隔件



I670880

【發明摘要】

【中文發明名稱】

非水系電解液、非水系二次電池、單元組及併合系統

【中文】

本發明之目的在於提供一種尤其是能夠使用乙腈而提高所期望之電池性能之非水系電解液、非水系二次電池、單元組、及併合系統。本發明之非水系電解液之特徵在於含有：乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐。本發明之非水系二次電池係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：上述非水系電解液中含有乙腈、與鋰鹽，上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。又，上述非水系二次電池之特徵在於：於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100	非水系二次電池
110	電池外裝
120	電池外裝之空間
130	正極引線體
140	負極引線體

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種非水系二次電池，其係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：

於上述非水系二次電池中含有具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物，

上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

【第2項】

一種非水系二次電池，其係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：

於上述非水系二次電池中含有選自由有機酸及其鹽、酸酐、以及Li₂O所組成之群中之至少一種化合物，

上述有機酸含有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種，

上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後，用5C放電電容除以1C放電電容所算出之電容維持率為70%以上。

【第3項】

一種非水系二次電池，其係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：

於上述非水系二次電池中含有具有選自由-N=、-NH₄、-N=O、-NH-

NH-、及(NO₃)-所組成之群中之至少一種官能基之化合物，

上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

【第4項】

一種非水系二次電池，其係具備於集電體之單面或兩面具有正極活性物質層之正極、於集電體之單面或兩面具有負極活性物質層之負極、及非水系電解液者，其特徵在於：

於上述非水系二次電池中含有選自由有機酸及其鹽、酸酐、以及Li₂O所組成之群中之至少一種化合物，

上述有機酸含有乙酸、草酸或甲酸中之至少1種，

上述非水系二次電池於85℃下進行4小時保存試驗後之0℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之非水系二次電池，其中正極活性物質為Li_zMO₂(M含有Ni，且含有選自由Mn、Co、Al、及Mg所組成之群中之1種以上之金屬元素，進而Ni之元素含有比高於50%；又，z表示超過0.9且未達1.2之數)所表示之含鋰複合金屬氧化物。

【第6項】

如請求項1至4中任一項之非水系二次電池，其中上述非水系電解液於注液前後之負極電位差為0.3 V以上。

【第7項】

如請求項1至4中任一項之非水系二次電池，其於60℃下之200小時儲存試驗中之氣體產生量係每1 mAh為0.008 ml以下。

【第8項】

如請求項1至4中任一項之非水系二次電池，其於60℃下之720小時滿充電保存試驗中之電阻增加率為400%以下。

【第9項】

如請求項1至4中任一項之非水系二次電池，其中上述非水系電解液含有乙腈、鋰鹽、及環狀酸酐。

【第10項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液含有PF₆陰離子。

【第11項】

如請求項10之非水系二次電池，其中上述PF₆陰離子係LiPF₆解離所獲得者。

【第12項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述環狀酸酐含有琥珀酸酐、順丁烯二酸酐及鄰苯二甲酸酐中之至少1種。

【第13項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述環狀酸酐之含量相對於非水系電解液為0.01質量%以上且1質量%以下。

【第14項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有鏈狀碳酸酯。

【第15項】

如請求項14之非水系二次電池，其中上述鏈狀碳酸酯為選自由碳酸

二乙酯、碳酸甲酯乙酯及碳酸二甲酯所組成之群中之至少1種。

【第16項】

如請求項14之非水系二次電池，其中上述鏈狀碳酸酯相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.15以上且2以下。

【第17項】

如請求項14之非水系二次電池，其中上述鏈狀碳酸酯相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.25以上且2以下。

【第18項】

如請求項14之非水系二次電池，其中上述鏈狀碳酸酯相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.4以上且2以下。

【第19項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液含有水。

【第20項】

如請求項19之非水系二次電池，其中上述水之含量相對於非水系電解液為1 ppm以上且200 ppm以下。

【第21項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液含有醯亞胺鹽。

【第22項】

如請求項21之非水系二次電池，其中上述醯亞胺鹽為選自由 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 及 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 所組成之群中之至少1種。

【第23項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有不具

有飽和二級碳之環狀碳酸酯。

【第24項】

如請求項23之非水系二次電池，其中上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【第25項】

如請求項24之非水系二次電池，其中上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為碳酸仲乙烯酯，且碳酸仲乙烯酯之量於非水系電解液中為0.5體積%以上且4體積%以下。

【第26項】

如請求項23之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有作為上述環狀碳酸酯之氯加成物的有機氯化化合物。

【第27項】

如請求項21之非水系二次電池，其中上述非水系電解液於-30℃下之離子導電度為3 mS/cm以上。

【第28項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液於-10℃下之離子導電度為10 mS/cm以上。

【第29項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液於20℃下之離子導電度為15 mS/cm以上。

【第30項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有乙酸。

【第31項】

如請求項30之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有丙腈。

【第32項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有乙醛。

【第33項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有2,6-二第三丁基對甲酚。

【第34項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述非水系電解液進而含有具有以下之式(1)之化合物，

[化1]

式(1)

-N=。

【第35項】

如請求項34之非水系二次電池，其中上述化合物為含氮環狀化合物。

【第36項】

如請求項21之非水系二次電池，其中上述鋰鹽之主成分為上述醯亞胺鹽，或者含有等量之上述醯亞胺鹽、與上述醯亞胺鹽以外之上述鋰鹽作為主成分。

【第37項】

如請求項21之非水系二次電池，其以成為 $\text{LiPF}_6 \leq$ 醯亞胺鹽之莫耳濃度含有上述醯亞胺鹽。

【第38項】

如請求項21之非水系二次電池，其中上述醯亞胺鹽之含量相對於非水系溶劑1 L為0.5 mol以上且3.0 mol以下。

【第39項】

如請求項21之非水系二次電池，其中 PF_6 陰離子相對於上述乙腈之混合莫耳比為0.01以上且未達0.08。

【第40項】

如請求項9之非水系二次電池，其中上述鋰鹽含有 PO_2F_2 陰離子。

【第41項】

如請求項40之非水系二次電池，其中上述 PO_2F_2 陰離子之含量相對於非水系電解液為0.001質量%以上且1質量%以下。

【第42項】

如請求項21之非水系二次電池，其中上述非水系電解液於離子傳導中之活化能量於 $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ 下為15 kJ/mol以下。

【第43項】

一種單元組，其特徵在於：其係具備如請求項1至42中任一項之非水系二次電池者，並且

於上述正極活性物質層中含有包含Fe之含鋰化合物，

於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及B所組成之群中之至少1種以上之元素，

於上述非水系電解液中含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種，

將由4個單元之上述非水系二次電池串聯連接而成之模組以1個模組、或2個模組以上並聯連接之方式構成上述單元組，或者將由2個單元以上之上述非水系二次電池並聯連接而成之模組以4個模組串聯連接之方式構成上述單元組，

每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V，

於上述模組中搭載有BMS。

【第44項】

一種併合系統，其特徵在於：其係將如請求項43之單元組、與包含鋰離子電池以外之二次電池之模組或單元組加以組合而成。

【第45項】

一種單元組，其特徵在於：其係具備如請求項1至42中任一項之非水系二次電池者，並且

於上述正極活性物質層中含有包含Fe之含鋰化合物，

於上述負極活性物質層中含有石墨、或選自由Ti、V、Sn、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Al、Si、及B所組成之群中之至少1種以上之元素，

於上述非水系電解液中含有不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯，上述不具有飽和二級碳之環狀碳酸酯為選自由碳酸仲乙酯及碳酸仲乙烯酯所組成之群中之至少1種，

將基於式(2)及式(3)規定了上述非水系二次電池之單元數及模組數之上述單元組1個、或2個以上並聯連接而構成上述單元組，或者將由2個單元以上之上述非水系二次電池並聯連接而成之模組基於式(2)及式(3)加以連接而構成上述單元組，

每1個單元之作動電壓範圍為1.8 V-3.7 V之範圍內，且平均作動電壓為2.5 V-3.5 V，於上述模組中搭載有BMS，

式(2)

每1個模組之單元串聯連接數 X ： $X=2、4、8、16$

式(3)

每個單元組之模組串聯連接數 Y ： $Y=16/X$ 。

【第46項】

一種併合系統，其特徵在於：其係將如請求項45之單元組、與包含鋰離子電池以外之二次電池之模組或單元組加以組合而成。