

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 22 日(22.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/114605 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2011/000198

(22) 国際出願日:

2011 年 1 月 17 日(17.01.2011)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2010-064172 2010 年 3 月 19 日(19.03.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 第一工業製薬株式会社(DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP). 学校法人関西大学(A SCHOOL CORPORATION KANSAI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5648680 大阪府吹田市山手町 3 丁目 3 番 3 5 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 杉本 敏規(SUGIMOTO, Toshinori) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 東崎 哲也(HI-GASHIZAKI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 石古 恵理子(ISHIKO, Eriko) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 河野 通之(KONO, Michiyuki) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式

会社内 Kyoto (JP). 石川 正司(ISHIKAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒5648680 大阪府吹田市山手町 3 丁目 3 番 3 5 号 学校法人関西大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 薦田 璋子, 外(TSUTADA, Akiko et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町 1 丁目 7 番 1 0 号 ニッセイ備後町ビル 9 階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY USING IONIC LIQUID

(54) 発明の名称: イオン液体を用いたリチウム二次電池

(57) Abstract: Provided is a flame-retardant lithium secondary battery, which exerts excellent battery performance and which has high safety compared to conventional batteries. Specifically, provided is a lithium secondary battery which uses a non-aqueous electrolyte solution using, as the solvent, an ionic liquid containing: bis(fluorosulfonyl)imide anion as the anionic component; and a positive electrode containing a positive electrode active material represented by general formula (1). The general formula (1) is $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$, wherein, in the formula (1), x and y represent a number that satisfies the following relationships: $x+y=2$, and $x:y=27.5:72.5$ to $22.5:77.5$.

(57) 要約: 従来の電池よりも優れた電池性能と高い安全性を持ち合わせた難燃性のリチウム二次電池を提供する。リチウム二次電池において、下記一般式(1)で表される正極活物質を含む正極と、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を溶媒として用いた非水電解液を用いる。 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ (1) 但し、式(1)中、 x 、 y は、 $x+y=2$ であり、かつ $x:y=27.5:72.5$ である関係を満たす数である。



WO 2011/114605 A1

明 細 書

発明の名称： イオン液体を用いたリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性の非水電解液としてイオン液体を用いたリチウム二次電池に関し、より詳しくはビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを含有する非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、小型軽量の充電可能な電池で、単位容積あるいは単位重量あたり蓄電容量が大きく、携帯電話、ノートパソコン、携帯情報端末(PDA)、ビデオカメラ、デジタルカメラなどに広く利用され、小型軽量で比較的電力消費の大きな各携帯型機器には必要不可欠なものとなっている。また、近年では電動自転車や電動自動車に搭載する中型もしくは大型のリチウム電池の開発が進められており、環境負荷を低減させる手段としてもその開発に期待が寄せられている。

[0003] 従来、リチウム二次電池の非水電解液に使用される非水溶媒としては、リチウム塩を溶解しやすく、かつ電気分解しにくい極性非プロトン性の有機溶媒が使用されているが、これらは引火点が非常に低いために、過充電時や短絡時の発熱による引火や爆発などのおそれがあり、電池の安全性について大きな問題を抱えている。特に近年では電子機器の小型・軽量化や電動自動車の開発に伴って、大容量、高出力のリチウム二次電池の開発が急務となり、安全性の問題はますます重要な解決課題となっている。このため、リチウム二次電池の非水電解液に難燃性のイオン液体を使用することが種々検討されている。

[0004] 特に、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン(FSIアニオン)をアニオン成分として含むイオン液体は、他のイオン液体と比較して粘度が低く、高率の充放電時においても高い性能を持ち、高エネルギー密度、高電圧である上に不燃性であるため、このイオン液体を非水電解液の溶媒に用いるこ

とにより、安全性に優れるリチウム電池を提供することが可能である（特許文献１）。

[0005] しかしながら、通常の黒鉛化性炭素電極とイオン液体の組み合わせを用いたリチウム電池は、有機溶媒系の電池と比較すると、内部抵抗が高く、出力特性に劣り、負極表面でのリチウム及び分解物の析出等に起因して寿命特性が低い傾向があり、実用化レベルには至っていないのが現状である。

[0006] このため、難燃性のイオン液体を使用したリチウム二次電池に関し、新たな電池構成材料の開発や添加物の検討による電池性能の向上が模索されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００７－２０７６７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、リチウム二次電池に強く要求されている安全性の向上という上記課題に鑑みてなされたものであり、従来の電池よりも優れた電池性能と高い安全性を兼ね備えた難燃性のリチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、前記正極と負極との間に設けたセパレータ、及びリチウム塩を含む非水電解液からなるリチウム二次電池であって、上記の課題を解決するために、正極が下記一般式（１）で表される正極活物質を含み、非水電解液がビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を溶媒として用いたものとする。

[0010]
$$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4 \quad (1)$$

但し、式（１）中、 x 、 y は、 $x + y = 2$ であり、かつ $x : y = 27.5 : 72.5 \sim 22.5 : 77.5$ である関係を満たす数である。

[0011] 上記した本発明のリチウム二次電池は、満充電時の電圧が4.4 V以上であり、放電平均電圧が4.0 V以上であるものとすることができる。

発明の効果

[0012] 本発明のリチウム二次電池は、難燃性のイオン液体を用いたことにより、電池の使用環境の悪さや事故の際の内部温度上昇によってもたらされるおそれのある電池の短絡、発火、爆発といった問題を解決し、過充電時や短絡時の発熱時においても引火や爆発の危険性のない安全性に優れる電池となる。

[0013] また、上記イオン液体としてビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を用い、かつマンガンとニッケルの原子比が所定の割合であるリチウムマンガンニッケル系複合酸化物を正極に用いたことにより、優れた電位平坦性を有し、かつ、高電位部分の充放電特性が優れるものとなる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のリチウム二次電池に含まれるイオン液体は、上記の通りビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンをアニオン成分として含む。なお、本発明の目的から外れない範囲であればビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドアニオン等の他のアニオン成分を含んでいてもよい。

[0015] カチオン成分としては、特に制限されるものではないが、N、P、S、O、C、Siのいずれか、もしくは2種類以上の元素を構造中に含み、鎖状、または5員環や6員環などの環状構造を骨格に有する化合物を用いることができる。具体的には窒素元素を含むカチオンの例として、トリメチルーN-プロピルアンモニウム、トリエチルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム、エチルメチルイミダゾリウム、ブチルメチルイミダゾリウムなどのイミダゾリウム、N-メチルーN-プロピルピロリジニウムなどのピロリジニウム、N-メチルーN-プロピルピペリジニウムなどのピペリジニウムが好ましい例として挙げられる。

[0016] 本発明において、非水電解液の支持電解質として上記イオン液体に溶解されるリチウム塩は、非水電解液用電解質として通常使用されているリチウム

塩を、特に限定されることなく使用することができる。そのようなリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiBC_4O_8 等が挙げられる。

[0017] このようなリチウム塩は、通常、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/kg}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.5 \text{ mol/kg}$ の濃度で、イオン液体中に含まれていることが望ましい。

[0018] 次に、本発明で用いる正極は、リチウム、マンガン、ニッケルを含むスピネル型複合酸化物を正極活物質として用いたものであり、この複合酸化物においてはニッケルとマンガンの原子比が $\text{Ni}:\text{Mn}=27.5:72.5 \sim 22.5:77.5$ であることが好ましく、 $\text{Ni}:\text{Mn}=25:75$ であることがより好ましい。好ましい具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ が挙げられる。但し、本発明の目的から外れない範囲であれば、 Al 、 Ca 、 Fe 、 Cu を含んでいてもよい。このようなリチウムマンガンニッケル系複合酸化物正極材料の調製方法は特に制限されるものではなく、複合炭酸塩法などの公知の方法で製造することができる。

[0019] 上記イオン液体を用いた非水電解液とこれら複合酸化物を正極材料とする正極とを併用することで、従来から使用されているリチウム金属酸化物を主体とした正極活物質を用いた電池と比較して、充放電サイクル特性が向上し、かつ高電位領域での繰り返し充放電による電圧低下が少なく、高容量を維持できるものとなる。

[0020] 本発明のリチウム二次電池は、上記正極活物質と非水電解液を用いる以外は、以下のように従来のリチウム二次電池に準じて製造することができる。

[0021] 正極は上記正極活物質を導電剤成分と混合し、この粉体混合物をバインダーに添加して分散させ、必要に応じて分散媒を加えて所望の濃度に希釈した正極塗料となし、得られた塗料をアルミ箔等の正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより得られる。その後、必要に応じて所定のプレス密度となるようロールプレス処理等を行う。

- [0022] 上記正極集電体の表面に形成される正極活物質及び導電剤を含有する正極合材層の厚みは、正極合材層自体の電子伝導性を高レートの電流での充放電においても十分に維持するために、片面あたり $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。正極合材層厚みが厚くなりすぎると、正極合材層の厚み方向での電子伝導性が低下し、抵抗が大きくなるため、高レートな充放電において寿命特性が著しく低下するおそれがある。
- [0023] 負極は、金属リチウムまたはリチウムイオンを挿入／脱離することができるものであれば特に限定なく使用でき、合金系、シリコン系、ハードカーボン等、公知の材料を用いることができる。
- [0024] 具体的には、負極活物質と結着剤とを混合して得られた材料が集電体に塗布されてなるものを用いることができる。
- [0025] 負極活物質としては、公知の活物質を特に限定なく用いることができる。たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素などの炭素材料、金属リチウムや合金、スズ化合物などの金属材料、リチウム遷移金属窒化物、結晶性金属酸化物、非晶質金属酸化物、導電性ポリマーなどを挙げることができる。
- [0026] 正極及び負極に用いられる導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料を特に制限なく使用することができる。通常、アセチレンブラックやケッチンブラック等のカーボンブラックが使用されるが、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人造黒鉛、カーボンウイスキー、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉末、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料でもよい。これらは2種類以上の混合物として含ませることができる。その添加量は活物質質量に対して $1\sim 30$ 重量%が好ましく、特に $2\sim 20$ 重量%が好ましい。
- [0027] 電極活物質の集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でも使用可能である。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高

分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。また、負極用集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理したものをを用いることができる。

[0028] これらの集電体材料は表面を酸化処理することも可能である。また、その形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体等の成形体も用いられる。厚みは特に限定はないが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のものが通常用いられる。

[0029] 上記活物質を正極や負極に結着させるバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、PVDFとヘキサフルオロプロピレン(HFP)やパーフルオロメチルビニルエーテル(PFMV)及びテトラフルオロエチレン(TFE)との共重合体などのPVDF共重合体樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素ゴムなどのフッ素系樹脂や、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、エチレンープロピレングム(EPDM)スチレンーアクリロニトリル共重合体などのポリマーが挙げられ、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の多糖類、ポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂などを併用することができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。その添加量としては、活物質に対して $1 \sim 30$ 重量%が好ましく、特に $2 \sim 20$ 重量%が好ましい。

[0030] また、セパレータとしては、多孔性の膜が使用され、微多孔性ポリマーフィルムや不織布が好適に使用される。特に、ポリオレフィンポリマーからなる多孔性フィルムが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン製フィルムの微多孔膜、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルム、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等からなる

不織布、及びそれらの表面にシリカ、アルミナ、チタニア等のセラミック微粒子を付着させたものが挙げられる。

- [0031] 本発明のリチウム二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができ、電池の基本構成は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更して実施することができる。例えば、円筒型では、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、セパレータを介して捲回した捲回体を電池缶に収納し、非水電解液を注入し、上下に絶縁板を載置した状態で密封して得られる。また、コイン型リチウム二次電池に適用する場合には、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が積層された状態でコイン型電池缶に収納され、非水電解液が注入され密封される。

実施例

- [0032] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に指定した以外は配合比及び「%」は重量基準とする。

- [0033] [実施例 1]

<正極の作製>

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を 100 g、導電剤としてカーボンブラック（Timcal 社製、商品名 Super-P）を 7.8 g、バインダーとして PVDF を 3.3 g、分散媒として N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を 38.4 g、それぞれを遊星型ミキサーで混合し、固形分 56% の正極塗工液を調製した。この塗工液を塗工機で厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にコーティングし、 130°C で乾燥後ロールプレス処理を行い、正極活物質重量 $7.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ の正極を得た。

- [0034] <負極の作製>

負極活物質であるグラファイトを 100 g、導電剤としてカーボンブラック（Timcal 社製、商品名 Super-P）を 0.55 g、バインダーとして PVDF 8.7 g、分散媒として NMP を 79.1 g、それぞれ遊星

型ミキサーで混合し、固形分 58% の負極塗工液を調製した。この塗工液を厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔上にコーティングし、 130°C で乾燥後ロールプレス処理を行い、負極活物質重量 3.2 mg/cm^2 の負極を得た。

[0035] <リチウム二次電池の作製>

上記により得られた正極、負極間に、セパレータとして厚み $40\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン系セパレータを挟んだ構造の積層体を作成し、端子を取り出すためのタブリードを溶接したのち、折り返したアルミラミネート包材に入れ、正極面積 18 cm^2 、負極面積 19.84 cm^2 のリチウム二次電池を作製した。電解液として N-メチル-N-プロピルピロリジニウム (MPPy)-FSI 溶媒に 1.2 mol/kg の LiTFSI を溶解した溶液を注入した後、開放部のアルミラミネートをヒートシーラーで封止し、試験用のリチウム二次電池を作製した。

[0036] [実施例 2～9、比較例 1～9]

正極活物質、負極活物質、非水電解液の溶媒（比較例 3 以外はイオン液体）及び支持電解質（リチウム塩）として表 1 に示したものをを用いた以外は実施例 1 と同様にして、試験用のリチウム二次電池を作製した。なお、実施例 5 では 2 種の溶媒を使用し、実施例 6 では 2 種の負極活物質を使用しているので、それらの配合比を表 1 の各欄の括弧内に示す。

[0037] 上記各実施例及び比較例で作製したリチウム二次電池について、性能試験として 20°C における初期放電容量及び 20 サイクル目の容量保持率を測定した。測定方法は以下の通りである。結果を表 1 に示す。

[0038] <正極活物質重量当り放電容量>

充放電試験装置を用いて、 25°C で初期放電容量を測定した。充電は、電流値 0.1 C で 4.8 V まで C. C. - C. V. （定電流・定電圧）で行い、充電時間 17 時間もしくは 0.05 C の電流値となったら充電終了とし、放電は電流値 0.1 C で 3.0 V まで C. C. （定電流）で行なった。得られた初期放電容量の測定値を正極活物質の重量で除することにより、正極活物質重量当り放電容量を求めた。

[0039] <放電平均電圧>

充放電装置（製品名：ACD-10APS、アスカ電子（株）製）にて測定した。

[0040] <20サイクル目の容量保持率>

電流値0.1Cで4.8VまでC.C.-C.V.（定電流・定電圧）で行い、充電時間12時間もしくは0.05Cの電流値となったら充電終了とした。放電は電流値0.1Cで3.0VまでC.C.（定電流）の条件で行った。1サイクル目の放電容量及び20サイクル目の放電容量を測定し、1サイクル目の放電容量を基準とした20サイクル目の放電容量の割合である「20サイクル目の放電容量維持率（%）」を算出した。

[0041]

[表1]

	正極活物質	正極厚み (箔抜き) [μm]	負極活物質 (配合比)	非水電解液溶媒 (配合比)	非水電解液 支持電解質 リチウム塩	正極活物質重量 当り放電容量 [mAh/g]	放電平均電圧 [V]	20cycle後の容量 保持率(%) [$Q_{20\text{cycle}}/Q_{1\text{cycle}}$]
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiTFSI	128	4.5	95
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	TMPA-FSI	LiTFSI	128	4.5	94
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiTFSI	126	4.5	95
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiFSI	128	4.5	93
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	MPPy-FSI : MPPI-FSI (50 : 50)	LiTFSI	128	4.5	95
実施例 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛 : 難黒鉛化性炭素 (50 : 50)	MPPy-FSI	LiTFSI	121	4.4	94
実施例 7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	NiSi_6C_7	MPPy-FSI	LiTFSI	120	4.2	92
実施例 8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	Li	MPPy-FSI	LiTFSI	128	4.6	98
実施例 9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	難黒鉛化性炭素	MPPy-FSI	LiTFSI	110	4.0	90
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	MPPy-TFSI	LiTFSI	0	0	0
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	TMPA-TFSI	LiTFSI	0	0	0
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	天然黒鉛	EC:DEC (30:70)	LiPF_6	128	4.5	93
比較例 5	$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	22	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiTFSI	148	3.7	94
比較例 6	LiMn_2O_4	27	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiTFSI	91	3.8	95
比較例 7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	21	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiTFSI	152	3.7	93
比較例 8	LiFePO_4	33	天然黒鉛	MPPy-FSI	LiTFSI	135	3.0	96
比較例 9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	27	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	MPPy-TFSI	LiTFSI	128	3.1	96

FSI: ビス(フルオロスルホンル)イミド

TFSI: ビス(トリフルオロメチルスルホンル)イミド

TMPA: トリメチル-N-プロピルアンモニウム

Mppv: N-メチル-N-プロピル-ピロリジニウム

Mppi: N-メチル-N-プロピル-ピベリジニウム

EC: エチレンカーボネート

DEC: ジエチルカーボネート

産業上の利用可能性

[0042] 本発明のリチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、携帯情報端末（PDA）、ビデオカメラ、デジタルカメラなどの各種の携帯型機器に使用することができる。さらに、電動自転車や電動自動車に搭載する中型ないし大型のリチウム電池としても有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 正極、負極、前記正極と負極との間に設けたセパレータ、及びリチウム塩を含む非水電解液からなるリチウム二次電池であって、
前記正極が下記一般式（１）で表される正極活物質を含み、
前記非水電解液がビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンをアニオン成分として含むイオン液体を溶媒として用いたものであることを特徴とするリチウム二次電池。
- $$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4 \quad (1)$$
- 但し、式（１）中、 x 、 y は、 $x + y = 2$ であり、かつ $x : y = 2.5 : 7.5 \sim 2.5 : 7.5$ である関係を満たす数である。
- [請求項2] 満充電時の電圧が 4.4 V 以上であり、放電平均電圧が 4.0 V 以上であることを特徴とする、請求項１に記載のリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/05-10/0587, H01M4/00-4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-511967 A (Toyota Motor Engineering & Manufacturing North America, Inc.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1, 2, 13, 17, 19 to 21; paragraphs [0006], [0013], [0014], [0026] to [0034] & JP 2007-529874 A & US 2006/0088767 A1 & US 2006/0024582 A1 & WO 2006/026773 A2 & WO 2005/089391 A & WO 2005/089391 A2	1, 2
Y	JP 2006-66341 A (Toshiba Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), paragraph [0004], [0030] to [0034] & US 2006/0046155 A1 & KR 10-2006-0050745 A & CN 1744368 A	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2011 (05.04.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-207675 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 18 August 2007 (18.08.2007), entire text & US 2009/0169992 A1 & EP 1995817 A1 & WO 2007/088677 A1 & CA 2641152 A & KR 10-2008-0105045 A & CN 101379653 A	1, 2
A	JP 2009-4289 A (Panasonic Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), claim 8 (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0568 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/05-10/0587, H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-511967 A（トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリング ノース アメリカ インコーポレイテッド）2008.04.17, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項13】、【請求項17】、【請求項19】－【請求項21】、【0006】、【0013】、【0014】、【0026】－【0034】 & JP 2007-529874 A & US 2006/0088767 A1 & US 2006/0024582 A1 & WO 2006/026773 A2 & WO 2005/089391 A & WO 2005/089391 A2	1, 2
Y	JP 2006-66341 A（株式会社東芝）2006.03.09, 【0004】、【00	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 5 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	30】－【0034】 & US 2006/0046155 A1 & KR 10-2006-0050745 A & CN 1744368 A	
A	JP 2007-207675 A (第一工業製薬株式会社) 2007.08.18, 全文 & US 2009/0169992 A1 & EP 1995817 A1 & WO 2007/088677 A1 & CA 2641152 A & KR 10-2008-0105045 A & CN 101379653 A	1, 2
A	JP 2009-4289 A (パナソニック株式会社) 2009.01.08, 【請求項8】 (ファミリーなし)	1, 2