

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/202307 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/014152

(22) 国際出願日: 2019年3月29日(29.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 五行 由磨(GOGYO, Yuma); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

(57) Abstract: A lithium ion secondary battery which is provided with: a positive electrode that contains, as a positive electrode active material, an active material into which lithium ions are intercalated and deintercalated at a potential of 4.5 V or more with respect to the lithium potential; a negative electrode that contains, as a negative electrode active material, an active material into which lithium ions are intercalated and deintercalated at a potential of 0.4 V or more with respect to the lithium potential; a separator that is interposed between the positive electrode and the negative electrode; and an electrolyte solution that contains a lithium salt and a nonaqueous solvent. This lithium ion secondary battery is configured such that: the nonaqueous solvent contains a phosphoric acid ester that contains fluorine atoms; and the content of the phosphoric acid ester that contains fluorine atoms is more than 5% by volume with respect to the total amount of the nonaqueous solvent.

(57) 要約: リチウム電位に対して4.5 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を正極活物質として含む正極と、リチウム電位に対して0.4 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を負極活物質として含む負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、リチウム塩及び非水溶媒を含む電解液と、を備え、前記非水溶媒は、フッ素原子を含むリン酸エステルを含み、前記フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して5体積%超であるリチウムイオン二次電池。

WO 2020/202307 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度の二次電池であり、その特性を活かして、ノートパソコン、携帯電話等のポータブル機器の電源に使用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、近年、小型化が進む電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源等としても注目されており、更なる高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池が要求されている。

エネルギー密度を向上させる手段としては、例えば、高い作動電位を示すスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を正極活物質に用いる方法がある。しかし、高い電位のため、従来の環状カーボネート及び鎖状カーボネートを用いた電解液では、正極活物質と電解液との接触部分で環状カーボネート又は鎖状カーボネートが酸化分解することがある。さらに、この酸化分解により生じた生成物は、低電位である負極側に堆積又は析出して抵抗になり、リチウムイオン二次電池の容量を低下させることがある。これらの現象により、高い作動電位を示す正極活物質を用いるリチウムイオン二次電池では、十分な充放電サイクル特性が得られないという課題があった。

これを解決する手段として、負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物を有する負極と、ジエチルカーボネート（DEC）の含有率が80体積%以上の非水溶媒を含む電解液と、を用いるリチウムイオン二次電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-66341号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1には、ジエチルカーボネートは、正極近傍での非水溶媒の酸化分解の低減に貢献する点が言及されている。そのため、特許文献1によれば、電解液の酸化分解により生じた生成物の負極側での堆積又は析出を抑制することができるようになると考えられる。

しかしながら、負極のリチウムチタン複合酸化物が触媒的に働くことにより、環状カーボネート、鎖状カーボネート等の非水溶媒の還元分解が促進され、水素等のガスが発生しやすいという問題がある。

[0006] 本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであり、ガスの発生が抑制されたりチウムイオン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

[0007] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> リチウム電位に対して4.5V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を正極活物質として含む正極と、

リチウム電位に対して0.4V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を負極活物質として含む負極と、

前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、

リチウム塩及び非水溶媒を含む電解液と、を備え、

前記非水溶媒は、フッ素原子を含むリン酸エステルを含み、前記フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して5体積%超であるリチウムイオン二次電池。

<2> 前記フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して90体積%以下である<1>に記載のリチウムイオン二次電池。

<3> 前記非水溶媒は、ジメチルカーボネートをさらに含む<1>又は<2>に記載のリチウムイオン二次電池。

<4> 前記ジメチルカーボネートの含有率は、前記非水溶媒の全量に対し

て5体積%～80体積%である<3>に記載のリチウムイオン二次電池。

<5> 前記フッ素原子を含むリン酸エステルと前記ジメチルカーボネートとの含有体積比（フッ素原子を含むリン酸エステル／ジメチルカーボネート）は、0.05～2.5である<3>又は<4>に記載のリチウムイオン二次電池。

<6> 前記フッ素原子を含むリン酸エステルは、リン酸トリス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）を含む<1>～<5>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池。

<7> 前記負極の負極容量と前記正極の正極容量との容量比（負極容量／正極容量）は、1以下である<1>～<6>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池。

<8> 前記セパレータの空孔率は、20%～80%である<1>～<7>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池。

<9> 前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルスルホン、ビニレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルからなる群より選択されるその他の非水溶媒をいずれも含まないか、又は、前記その他の非水溶媒の合計含有率は、前記非水溶媒の全量に対して30体積%未満である<1>～<8>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、ガスの発生が抑制されたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示のリチウムイオン二次電池の一例を示す斜視図である。

[図2]電極群を構成する正極板、負極板及びセパレータを示す斜視図である。

[図3]本開示のリチウムイオン二次電池の他の形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池の実施形態について説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、本開示において各成分の含有率は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、当該複数種の物質の合計率を意味する。また、本開示において各成分の粒径は、各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、特に断らない限り、当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「膜」とは、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。

本開示において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構成に加え、一部に形成されている形状の構成も包含される。「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

本開示において、正極合剤又は負極合剤の「固形分」とは、正極合剤又は

負極合剤から有機溶剤等の揮発性成分を除いた残りの成分を意味する。

[0011] 「リチウムイオン二次電池」

本開示のリチウムイオン二次電池は、リチウム電位に対して4.5 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質（以下、「特定正極活物質」と称することがある）を正極活物質として含む正極と、リチウム電位に対して0.4 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質（以下、「特定負極活物質」と称することがある）を負極活物質として含む負極と、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、リチウム塩及び非水溶媒を含む電解液と、を備え、前記非水溶媒は、フッ素原子を含むリン酸エステルを含み、前記フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して5体積%超である。

[0012] なお、本開示のリチウムイオン二次電池は、負極が、リチウム電位に対して0.4 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する負極活物質を含有しているため、本開示のリチウムイオン二次電池は、負極の電位が0.4 V以上において「電池」として実質的に作動するものである。例えば、負極に黒鉛を主に用いた従来型のリチウムイオン二次電池を過放電状態としたときに負極電位が上昇して0.4 V以上に至ることが仮にあったとしても、このような電池は、実態として、負極が0.4 V以上の電位で作動するリチウムイオン二次電池とはいえず、本発明の範囲から除外される。本発明において、負極がリチウム電位に対して0.4 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する負極活物質を含んでいるというためには、リチウムイオン二次電池が通常使用される条件下において放電が行われるとき、その放電電気量の少なくとも50%以上が、負極電位が0.4 V以上の負極作動領域と対応して担われていることを要する。すなわち、実質的に、負極の作動電位が Li / Li^+ に対して0.4 V以上であることを要する。

[0013] 本開示のリチウムイオン二次電池は、電解液の非水溶媒がフッ素原子を含むリン酸エステルを5体積%超含むため、ガスの発生が抑制されている。その理由は明確ではないが、以下のように推察される。

フッ素原子を含むリン酸エステルは、耐酸化性に優れるため、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物等を正極活物質として含むような高電位の正極を用いた場合でも分解されにくい。さらに、フッ素原子を含むリン酸エステルは、リチウムチタン複合酸化物（LTO）等の触媒作用を受けないため還元分解されにくい。よって、電解液の非水溶媒がフッ素原子を含むリン酸エステルを所定量含むことで、非水溶媒の分解によるガスの発生が抑制されていると考えられる。

[0014] （正極活物質）

本開示のリチウムイオン二次電池では、特定正極活物質が正極活物質として用いられる。正極活物質に占める特定正極活物質の含有率は、50質量%～100質量%であることが好ましい。正極活物質に占める特定正極活物質の含有率が50質量%以上であれば、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度がより向上する傾向にある。

正極活物質に占める特定正極活物質の含有率は、70質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることがさらに好ましい。

[0015] 本開示において、特定正極活物質とは、「リチウムイオンの挿入反応及び脱離反応が、リチウム電位に対して4.5Vより卑な電位ではほとんど起こらず、リチウム電位に対して4.5V以上の電位にて専らなされる活物質」のことである。

具体的には、「リチウム電位に対して4.5V以上の電位においてリチウムイオンの挿入反応及び脱離反応が活物質の単位質量当たり少なくとも80mAh/g以上の電気化学的容量を伴ってなされる活物質」のことである。例えば、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物が挙げられる。

[0016] 本開示のリチウムイオン二次電池の正極活物質に用いられ得るスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.3 < x < 0.7$) で表される化合物であることが好ましく、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}$

$x\text{O}_4$ ($0.4 < x < 0.6$) で表される化合物であることがより好ましく、安定性の観点からは $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ であることがさらに好ましい。

[0017] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶構造をより安定させるために、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の Mn 、 Ni 又は O サイトの一部をほかの元素で置換してもよい。

また、過剰のリチウムをスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶内に存在させてもよい。さらには、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の O サイトに欠損を生じさせた化学物質を用いることもできる。

[0018] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の Mn 又は Ni サイトを置換することのできる元素としては、例えば、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Zn 、 Cu 、 W 、 Mg 、 Al 及び Ru を挙げることができる。スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の Mn 又は Ni サイトは、1 種又は 2 種以上のこれら金属元素で置換することができる。これらの置換可能な元素のうち、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶構造の更なる安定化の観点からは、 Ti を用いるのが好ましい。

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の O サイトを置換することのできる元素としては、例えば、 F 及び B を挙げることができる。スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の O サイトは、1 種又は 2 種以上のこれら元素で置換することができる。これらの置換可能な元素のうち、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の結晶構造の更なる安定化の観点からは、 F を用いるのが好ましい。

[0019] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物は、高エネルギー密度の観点から、充電状態における電位が Li/Li^+ に対して、 $4.5\text{ V} \sim 5.1\text{ V}$ であることが好ましく、 $4.6\text{ V} \sim 5.0\text{ V}$ であることがより好ましい。

[0020] スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の BET 比表面積は、保存特性を向上できる観点から、 $2.9\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好まし

く、 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがさらに好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。また、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のBET比表面積は、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。入出力特性を向上できる観点からは、BET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のBET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがさらに好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。また、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物のBET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。

[0021] BET比表面積は、例えば、JIS Z 8830:2013に準じて窒素吸着能から測定することができる。評価装置としては、例えば、QUANTACHROME社:AUTOSORB-1(商品名)を用いることができる。BET比表面積の測定を行う際には、試料表面及び構造中に吸着している水分がガス吸着能に影響を及ぼすと考えられることから、まず、加熱による水分除去の前処理を行うことが好ましい。

前処理では、 0.05 g の測定試料を投入した測定用セルを、真空ポンプで 10 Pa 以下に減圧した後、 110°C の温度下に3時間以上保持した後、減圧した状態を保ったまま常温(25°C)まで自然冷却する。この前処理を行った後、評価温度を 77 K とし、評価圧力範囲を相対圧(飽和蒸気圧に対する平衡圧力)にて1未満として測定する。

[0022] また、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の粒子のメジアン径 D_{50} (一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径 D_{50})は、粒子の分散性の観点から、 $0.5 \mu\text{m} \sim 10$

0 μm であることが好ましく、1 μm ～50 μm であることがより好ましい。

なお、メジアン径D50は、レーザー回折・散乱法により得られた粒度分布から求めることができる。具体的には、純水中に1質量%となるようにリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を投入し、超音波で15分間分散し、その後、レーザー回折・散乱法により測定する。

[0023] 本開示のリチウムイオン二次電池における正極活物質は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質を含んでいてもよい。

リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}^1_{1-y}\text{O}_z$ ($\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}^1_{1-y}\text{O}_z$ 中、 M^1 はNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ 中、 M^2 はNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}^3_y\text{O}_4$ ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}^3_y\text{O}_4$ 中、 M^3 はNa、Mg、Sc、Y、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)が挙げられる。ここで、 x は $0 < x \leq 1.2$ の範囲であり、 y は $0 \sim 0.9$ の範囲であり、 z は $2.0 \sim 2.3$ の範囲である。また、リチウムのモル比を示す x 値は、充放電により増減する。

[0024] 正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質が含まれる場合、その他の正極活物質のBET比表面積は、保存特性を向上できる観点から、 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがさらに好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好まし

い。また、その他の正極活物質のBET比表面積は、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。入出力特性を向上できる観点からは、BET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

その他の正極活物質のBET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがさらに好ましく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。また、その他の正極活物質のBET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。

その他の正極活物質のBET比表面積は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0025] また、正極活物質としてスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物以外のその他の正極活物質が含まれる場合、その他の正極活物質の粒子のメジアン径D50（一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径D50）は、粒子の分散性の観点から、 $0.5 \mu\text{m}$ ～ $100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ ～ $50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。なお、その他の正極活物質のメジアン径D50は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0026] （負極活物質）

本開示のリチウムイオン二次電池では、特定負極活物質を含む負極活物質が用いられる。負極活物質に占める特定負極活物質の含有率は、50質量%～100質量%であることが好ましい。負極活物質に占める特定負極活物質の含有率が50質量%以上であれば、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度がより向上する傾向にある。

負極活物質に占める特定負極活物質の含有率は、70質量%～100質量%であることがより好ましく、80質量%～100質量%であることがさらに好ましい。

[0027] 本開示において、特定負極活物質とは、「リチウムイオンの挿入反応及び脱離反応が、リチウム電位に対して0.4 Vより卑な電位ではほとんど起こらず、リチウム電位に対して0.4 V以上の電位にて専らなされる活物質」のことである。

具体的には、「リチウム電位に対して0.4 V以上の電位においてリチウムイオンの挿入反応及び脱離反応が活物質の単位質量当たり少なくとも100 mAh/g以上の電気化学的容量を伴ってなされる活物質」のことである。

[0028] 特定負極活物質は、負極でのリチウムの析出を抑制する観点から、充電状態における電位がリチウム電位に対して、0.8 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する負極活物質であってもよく、1.0 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する負極活物質であってもよく、1.2 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する負極活物質であってもよい。

[0029] 特定負極活物質としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のリチウムチタン複合酸化物、酸化モリブデン、五酸化ニオブ、硫化鉄、硫化チタン、二酸化チタン、チタンニオブ酸化物(TiNb_2O_7)、酸化鉄(Fe_2O_3)、バナジウム酸リチウム(Li_3VO_4)、酸化タングステン(WO_3)、酸化マンガン(Mn_2O_3)及び $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ が挙げられる。これらの中でも、リチウムチタン複合酸化物(LTO)であることが好ましい。リチウムチタン複合酸化物としては、例えば、チタン酸リチウムが挙げられる。

[0030] 特定負極活物質は、リチウムイオンの挿入反応及び脱離反応が、リチウム電位に対して0.4 V以上の電位でほとんど起こるため、カーボン系負極活物質に比べて作動電位が高く、負極でのリチウムの析出が抑制される。さらに、カーボン系負極活物質を用いたときのように初回充電時に負極表面にその後の非水溶媒の分解を抑制するSEI(固体電解質)の皮膜が生成されず、非水溶媒が分解される挙動も相違する。そのため、特定負極活物質は、黒鉛等のカーボン系負極活物質と作用が大きく異なり、特定負極活物質を用い

たりチウムイオン二次電池とカーボン系負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池とは、電池の種類としても大きく相違する。

[0031] 本開示のリチウムイオン二次電池の負極活物質に用いられ得るリチウムチタン複合酸化物は、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物であることが好ましい。スピネル型のリチウムチタン複合酸化物の基本的な組成式は、 $\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で表される。

スピネル型のリチウムチタン複合酸化物の結晶構造をより安定化させるために、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物のLi、Ti又はOサイトの一部をほかの元素で置換してもよい。

また、過剰のリチウムをスピネル型のリチウムチタン複合酸化物の結晶内に存在させてもよい。さらには、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物のOサイトに欠損を生じさせた化学物質を用いることもできる。

[0032] スピネル型のリチウムチタン複合酸化物のLi又はTiサイトを置換することのできる元素としては、例えば、Nb、V、Mn、Ni、Cu、Co、Zn、Sn、Pb、Al、Mo、Ba、Sr、Ta、Mg及びCaを挙げることができる。スピネル型のリチウムチタン複合酸化物のLi又はTiサイトは、1種又は2種以上のこれら元素で置換することができる。これらの置換可能な元素のうち、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物の結晶構造の更なる安定化の観点からは、Alを用いるのが好ましい。

スピネル型のリチウムチタン複合酸化物のOサイトを置換することのできる元素としては、例えば、F及びBを挙げることができる。スピネル型のリチウムチタン複合酸化物のOサイトは、1種又は2種以上のこれら元素で置換することができる。これらの置換可能な元素のうち、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物の結晶構造の更なる安定化の観点からは、Fを用いるのが好ましい。

[0033] 負極活物質のBET比表面積は、保存特性を向上できる観点から、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがさらに好ましく、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるこ

とが特に好ましい。入出力特性を向上できる観点からは、BET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。また、負極活物質のBET比表面積は、 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。一方、負極活物質のBET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

負極活物質のBET比表面積は、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがより好ましく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることがさらに好ましく、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが特に好ましい。また、負極活物質のBET比表面積は、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよく、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であってもよい。

負極活物質のBET比表面積は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0034] また、負極活物質の粒子のメジアン径D50（一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子のメジアン径D50）は、粒子の分散性の観点から、 $0.5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

負極活物質のメジアン径D50は、スピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物と同様の方法により、測定できる。

[0035] <リチウムイオン二次電池の全体構成>

（正極）

本開示のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池に適用可能な以下に示す正極を有する。本開示の正極（正極板）は、集電体及びその両

面又は片面に形成された正極合剤を有する。正極合剤は、上述の正極活物質を含有する。

[0036] リチウムイオン二次電池の正極は、特定正極活物質と、導電剤とを混合し、必要に応じ適当な結着剤及び溶剤を加えて、ペースト状の正極合剤としたものを、アルミニウム箔等の金属箔の集電体表面に塗布及び乾燥し、その後、必要に応じてプレス等によって正極合剤の密度を高めることによって形成することができる。

なお、上記成分を用いて正極合剤を構成することもできるが、リチウムイオン二次電池の特性改善等を目的として、正極合剤に公知のオリビン型リチウム塩、カルコゲン化合物、二酸化マンガン等を含有させてもよい。

[0037] 正極合剤の集電体への片面塗布量は、エネルギー密度及び入出力特性の観点から、正極合剤の固形分として、 $100\text{ g/m}^2 \sim 250\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $110\text{ g/m}^2 \sim 200\text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、 $130\text{ g/m}^2 \sim 170\text{ g/m}^2$ であることがさらに好ましい。

正極合剤の密度は、エネルギー密度と入出力特性の観点から、正極合剤の固形分として、 $1.8\text{ g/cm}^3 \sim 3.3\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $2.0\text{ g/cm}^3 \sim 3.2\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $2.2\text{ g/cm}^3 \sim 3.1\text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。

[0038] (負極)

本開示のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池に適用可能な以下に示す負極を有する。本開示の負極（負極板）は、集電体及びその両面又は片面に形成された負極合剤を有する。負極合剤は、上述の負極活物質を含有する。

[0039] 負極は、リチウムチタン複合酸化物等の特定負極活物質を含む負極活物質と、導電剤とを混合し、必要に応じ適当な結着剤及び溶媒を加えて、ペースト状の負極合剤としたものを、銅等の金属箔の集電体表面に塗布及び乾燥し、その後、必要に応じプレス等によって負極合剤の密度を高めることによって形成することができる。

なお、上記成分を用いて負極合剤を構成することもできるが、リチウムイオン二次電池の特性改善等を目的として、負極合剤に公知の炭素材料等を含含有させてもよい。

[0040] 負極合剤の集電体への片面塗布量は、エネルギー密度及び入出力特性の観点から、負極合剤の固形分として、 $10\text{ g/m}^2 \sim 225\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $50\text{ g/m}^2 \sim 200\text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、 $80\text{ g/m}^2 \sim 160\text{ g/m}^2$ であることがさらに好ましい。

負極合剤の密度は、エネルギー密度と入出力特性の観点から、負極合剤の固形分として、 $1.0\text{ g/cm}^3 \sim 3.3\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.2\text{ g/cm}^3 \sim 3.2\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $1.4\text{ g/cm}^3 \sim 2.8\text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。

[0041] 正極に用いる導電剤（以下、正極導電剤という）としては、入出力特性をより向上できる観点から、アセチレンブラックであることが好ましい。正極導電剤の含有率は、入出力特性の観点から、正極合剤の固形分全量を基準として、4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、5.5質量%以上であることがさらに好ましい。上限は、電池容量の観点から、10質量%以下であることが好ましく、9質量%以下であることがより好ましく、8.5質量%以下であることがさらに好ましい。

正極導電剤の含有率は、正極合剤の固形分全量を基準として、4質量%～10質量%であることが好ましく、5質量%～9質量%であることがより好ましく、5.5質量%～8.5質量%であることがさらに好ましい。

[0042] ガスの発生をより抑制する観点から、正極導電剤は黒鉛を含んでいてもよい。黒鉛としては、人造黒鉛、熱分解黒鉛、天然黒鉛、球状黒鉛、薄片黒鉛、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、気相法炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、還元型酸化グラフェン等が挙げられる。

[0043] また、負極に用いる導電剤（以下、負極導電剤という）としては、入出力特性をより向上できる観点から、アセチレンブラックであることが好ましい。負極導電剤の含有率は、入出力特性の観点から、負極合剤の固形分全量を

基準として、1質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることがさらに好ましい。上限は、電池容量の観点から、15質量%以下であることが好ましく、12質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

負極導電剤の含有率は、負極合剤の固形分全量を基準として、1質量%～15質量%であることが好ましく、4質量%～12質量%であることがより好ましく、6質量%～10質量%であることがさらに好ましい。

[0044] (結着剤)

結着剤は、特に限定されず、ペースト状の正極合剤又は負極合剤の調製に用いられる溶媒に対する溶解性又は分散性が良好な材料が選択される。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレンーブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレングム等のゴム状高分子；スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレンープロピレンージエン三元共重合体）、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1, 2ーポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、プロピレンー α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレンーフッ化ビニリデン共重合体等のフッ素系高分子、ポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基を付加した共重合体；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物などが挙げられる。なお、これらのうち、1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。正極及び負極ともに、高密着性の観点から、ポリフッ化ビニリデ

ン（P V d F）又はポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基を付加した共重合体を用いることが好ましく、更なる充放電サイクル特性の向上の観点からポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基を付加した共重合体がより好ましい。

[0045] 結着剤の含有率について、正極合剤の固形分全量を基準とする結着剤の含有率の範囲は次のとおりである。範囲の下限は、正極活物質を十分に結着して十分な正極の機械的強度が得られ、充放電サイクル特性等の電池性能が安定する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることがさらに好ましい。上限は、電池容量及び導電性を向上できる観点から、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

正極合剤の固形分全量を基準とする結着剤の含有率は、0.1質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、2質量%～10質量%であることがさらに好ましい。

負極合剤の固形分全量を基準とする結着剤の含有率は、次のとおりである。範囲の下限は、負極活物質を十分に結着して十分な負極の機械的強度が得られ、充放電サイクル特性等の電池性能が安定する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましい。上限は、電池容量及び導電性を向上できる観点から、40質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることがさらに好ましい。

負極合剤の固形分全量を基準とする結着剤の含有率は、0.1質量%～40質量%であることが好ましく、0.5質量%～25質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることがさらに好ましい。

[0046] これら活物質、導電剤、結着剤等を溶解又は分散させる溶剤としては、N-メチルー2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

[0047] (集電体)

正極及び負極には、集電体が用いられる。集電体の材料は、正極集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス、ニッケル、導電性高分子等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウム、銅等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等を付着させる処理を施した材料などを使用できる。

集電体の材料は、負極集電体としては、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、チタン、導電性高分子、アルミニウム-カドミウム合金等の他に、接着性、導電性及び耐還元性を向上させる目的で、銅、アルミニウム等の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀等を付着させる処理を施した材料などが使用できる。

[0048] (セパレータ)

セパレータは、正極と負極との間を電子的には絶縁しつつもイオン透過性を有し、かつ、正極側における酸化性及び負極側における還元性に対する耐性を備えるものであれば特に制限はない。このような特性を満たすセパレータの材料(材質)としては、樹脂、無機物等が用いられる。

[0049] 上記樹脂としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリアミド、ナイロン等が用いられる。具体的には、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート、不織布などを用いることが好ましい。

[0050] 無機物としては、アルミナ、二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミニウム、窒化珪素等の窒化物類、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩類、ガラスなどが用いられる。例えば、繊維形状又は粒子形状の上記無機物を、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状の基材に付着させたシートをセパレータとして用いることができる。

薄膜形状の基材としては、孔径が $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であり、厚さが $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の基材が好適に用いられる。また、例えば、繊維形状又は粒

子形状の上記無機物を、樹脂等の結着剤を用いて複合多孔層としたシートをセパレータとして用いることができる。さらに、この複合多孔層を、正極又は負極の表面に形成し、セパレータとしてもよい。或いは、この複合多孔層を他のセパレータの表面に形成し、多層セパレータとしてもよい。例えば、90%粒径(D90)が1 μ m未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として結着させた複合多孔層を、正極の表面又はセパレータの正極と対向する面に形成してもよい。

[0051] セパレータの空孔率は、20%以上であることが好ましく、20%~80%であることがより好ましく、25%~70%であることがさらに好ましく、30%~70%であることが特に好ましい。

セパレータの空孔率が20%以上であると電解液の浸透性が向上し、多くの電解液を注液できるため、サイクル特性が向上する傾向にある。さらに、リチウム電位に対して0.4V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を負極活物質として用いているため、セパレータの空孔率が高い場合であっても負極におけるリチウムの析出が抑制される傾向にある。また、比較的粘度が高いフッ素原子を含むリン酸エステルを用いた場合であっても、セパレータの空孔率を高めることにより、入出力特性の低下を抑制できると考えられる。

セパレータの空孔率が80%以下であれば、短絡の発生が抑制される傾向にある。

セパレータの空孔率は、水銀ポロシメーター測定から得られる値である。水銀ポロシメーター測定の条件は以下に示すとおりである。

- ・装置：株式会社島津製作所 オートポアⅠV 9500
- ・水銀圧入圧： 0.51 psia
- ・各測定圧力での圧力保持時間： 10 s
- ・試料と水銀との接触角： 140°
- ・水銀の表面張力： 485 dynes/cm
- ・水銀の密度： 13.5335 g/mL

[0052] (電解液)

本開示の電解液は、電解質であるリチウム塩と、これを溶解する非水溶媒とを含む。

本開示で用いられる非水溶媒は、フッ素原子を含むリン酸エステルを含む。フッ素原子を含むリン酸エステルは比較的融点が高いため、広い温度範囲で電池特性を確保しやすいと考えられる。

[0053] フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、非水溶媒の全量に対して5体積%を超えていればよく、7体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であることがより好ましく、15体積%以上であることがさらに好ましく、20体積%以上であることが特に好ましい。フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率が10体積%以上であることにより、電解液の融点が高くなり、低温特性に優れるという効果が得られる。

フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、入出力特性の観点から、非水溶媒の全量に対して90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましく、60体積%以下であることがさらに好ましく、50体積%以下であることが特に好ましい。

[0054] フッ素原子を含むリン酸エステルは、リン酸が持つ三つの水素原子の全てが有機基で置換された構造を備えており、三つの有機基の少なくとも一つがフッ素原子を含んでいれば特に限定されない。

フッ素原子を含む有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、ヘテロアラルキル基等の少なくとも一つの水素原子がフッ素原子に置換されている基が挙げられる。

また、フッ素原子を含まない有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、ヘテロアラルキル基等が挙げられる。

[0055] フッ素原子を含むリン酸エステルとしては、具体的には、リン酸トリス（トリフルオロメチル）、リン酸トリス（2，2－ジフルオロエチル）、リン

酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）、リン酸トリス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）、リン酸トリス（２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル）、リン酸トリス（ヘキサフルオロイソプロピル）、リン酸トリス（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル）、リン酸トリス（２，２，３，３，４，４，５，５，５－ノナフルオロペンチル）、リン酸トリス（３，３，４，４，５，５，６，６，６－ノナフルオロヘキシル）、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）メチル、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）エチル、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）２，２－ジフルオロエチル、リン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）２，２，３，３－テトラフルオロプロピル、リン酸ビス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）２，２，２－トリフルオロエチル及びリン酸ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）等が挙げられる。中でも、リチウムチタン複合酸化物（ＬＴＯ）等の触媒作用を特に受けないため、リン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）が好ましい。これらフッ素原子を含むリン酸エステルとしては、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] 非水溶媒は、ジメチルカーボネートをさらに含むことが好ましい。ジメチルカーボネートは、耐酸化性及び耐還元性に優れており、電解液に添加することでリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性が向上すると推察される。

[0057] 非水溶媒がジメチルカーボネートを含む場合、ジメチルカーボネートの含有率は、充放電サイクル特性の観点から、非水溶媒の全量に対して、５体積％以上であることが好ましく、１５体積％以上であることがより好ましく、３０体積％以上であることがさらに好ましく、５０体積％以上であることが特に好ましい。また、低温特性の観点から、非水溶媒の全量に対して、８０体積％以下であることが好ましく、７０体積％以下であることがより好ましく、６５体積％以下であることがさらに好ましく、５５体積％以下であるこ

とが特に好ましい。

[0058] フッ素原子を含むリン酸エステルとジメチルカーボネートとの含有体積比（フッ素原子を含むリン酸エステル／ジメチルカーボネート）は、充放電サイクル特性及びガス発生抑制の観点から、0.05～2.5であることが好ましく、0.05～1.5であることがより好ましく、0.1～1.4であることがさらに好ましく、0.15～1.2であることが特に好ましい。

[0059] 本開示の電解液は、フッ素原子を含むリン酸エステル及びジメチルカーボネート以外のその他の非水溶媒を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

その他の非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、エチルメチルスルホン（EMS）、ビニレンカーボネート（VC）、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル等のカルボン酸エステル及び1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルからなる群より選択されるものであってもよい。

[0060] 電解液がその他の非水溶媒を含む場合、その他の非水溶媒の合計含有率は、非水溶媒の全量に対して、30体積%未満であることが好ましく、25体積%以下であることがより好ましく、15体積%以下であることがさらに好ましく、10体積%以下であることが特に好ましい。その他の非水溶媒の合計含有率は、非水溶媒の全量に対して、0体積%であってもよいが、安全性、入出力特性、低温特性等を向上させる観点から5体積%以上であるとよい。

電解液がその他の非水溶媒を含む場合、その他の非水溶媒は、1種単独でもよく、2種以上の組み合わせでもよい。1種単独の場合、前述のその他の非水溶媒の合計含有率は、その他の非水溶媒の含有率と読み替えるものとす

る。

EC、EMS等の引火点が高い溶媒を用いることで、電解液を安全化することができるが、これら化合物は耐還元性に劣ることがある。そのため、その他の非水溶媒を用いる場合、非水溶媒の全量に対するその他の非水溶媒の含有率が30体積%未満であれば、充放電サイクル特性の低下を抑制できる傾向にある。

酢酸メチル等の融点の低いカルボン酸エステルを溶媒として用いることで、低温特性を改善することができる。

1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル等の粘度が低い溶媒を用いることで入出力特性を改善することができる。

[0061] リチウム塩としては、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）、 LiBF_4 、 LiFSI （リチウムビスフルオロスルホニルイミド）、 LiTFSI （リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド）、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、溶媒に対する溶解性、リチウムイオン二次電池とした場合の充放電特性、入出力特性、充放電サイクル特性等を総合的に判断すると、リチウム塩はヘキサフルオロリン酸リチウムであることが好ましい。

[0062] 電解液におけるリチウム塩の濃度は、安全性の観点から、 $0.8\text{ mol/L} \sim 4.0\text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $1.0\text{ mol/L} \sim 3.0\text{ mol/L}$ であることがより好ましく、 $1.2\text{ mol/L} \sim 2.5\text{ mol/L}$ であることがさらに好ましい。リチウム塩の濃度を $1.2\text{ mol/L} \sim 2.0\text{ mol/L}$ と高濃度化することで、引火点を上げ、電解液をより安全化することができる。

[0063] 電解液は、必要に応じて添加剤を含んでもよい。

添加剤としては、リチウムイオン二次電池の電解液用の添加剤であれば特

に制限されず、例えば、窒素を含有する複素環化合物、硫黄を含有する複素環化合物、窒素及び硫黄を含有する複素環化合物、環状カルボン酸エステル、フッ素含有環状カーボネート、含フッ素ホウ酸エステル並びにその他の分子内に不飽和結合を有する化合物が挙げられる。また、上記添加剤以外に、求められる機能に応じて過充電防止剤、負極皮膜形成剤、正極保護剤、高入出力剤等の他の添加剤を用いてもよい。

[0064] 電解液が添加剤を含むことにより、高温での保存特性、充放電サイクル特性及び入出力特性の向上を図ることができる。

[0065] (負極の負極容量と正極の正極容量との容量比)

本開示において、容量比(負極容量/正極容量)は、充放電サイクル特性とエネルギー密度の観点から1以下であることが好ましい。例えば、容量比(負極容量/正極容量)が1以下であることにより、正極電位の上昇を抑制できるため、ジメチルカーボネート等の非水溶媒の分解反応を抑制でき、充放電サイクル特性が良好となる傾向にある。さらに、前述のように非水溶媒としてフッ素原子を含むリン酸エステルを用いることにより、負極側でのガス発生も抑制できる。

[0066] 容量比(負極容量/正極容量)は0.6以上1未満であることが好ましい。容量比が0.6以上の場合は、電池容量が向上し、体積エネルギー密度が向上する傾向となる。容量比(負極容量/正極容量)は、0.7~0.98であることがより好ましく、体積エネルギー密度及び入力特性の観点から0.75~0.95であることがさらに好ましい。

[0067] なお、「正極容量」及び「負極容量」は、それぞれ、対極を金属リチウムとする電気化学セルを構成して定電流充電一定電流放電を行ったときに得られる可逆的に利用できる最大の容量を意味する。

また、負極容量とは、[負極の放電容量]を示し、正極容量とは、[正極の放電容量]を示す。

ここで、[負極の放電容量]とは、負極活物質に挿入されているリチウムイオンが脱離するときに充放電装置で算出されるものと定義する。また、[正極

の放電容量]とは、正極活物質へリチウムイオンが挿入されるときに充放電装置で算出されるものと定義する。

例えば、正極活物質にスピネル型のリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物を、負極活物質にLTOを用いた場合には、「正極容量」及び「負極容量」は、上記電気化学セルにおいて、電圧範囲をそれぞれ4.95V～3.5V及び1.0V～2.0Vとし、定電流充電及び定電流放電時の電流密度を、正極容量については0.37mA/cm²、負極容量については0.37mA/cm²とする上記充放電を行って評価した場合に得られる容量とする。

なお、上記電気化学セルにおいて、リチウムチタン複合酸化物等の負極活物質から、リチウムイオンが挿入される方向を充電と、リチウムイオンが脱離する方向を放電と、定義する。また、上記電気化学セルにおいて、正極活物質であるリチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物から、リチウムイオンが脱離する方向を充電と、リチウムイオンが挿入される方向を放電と、定義する。

[0068] 本開示において、正極容量は、正極に含まれる正極活物質の量を多くすることにより大きくなり、量を少なくすることにより小さくなる傾向にある。負極容量は、正極容量と同様、負極活物質の量によって増減する。正極容量及び負極容量を調整することで、本開示のリチウムイオン二次電池の容量比（負極容量／正極容量）を1以下に調整することが可能となる。

[0069] 本開示のリチウムイオン二次電池の形状は、円筒型、積層型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状とすることができる。いずれの形状をとる場合であっても、正極と負極との間にセパレータを介在させ電極体とし、正極集電体及び負極集電体から外部に通ずる正極端子及び負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続し、この電極体を電解液とともに電池ケースに密閉してリチウムイオン二次電池が完成する。

以下に、正極板と負極板とをセパレータを介して積層した積層型リチウムイオン二次電池について説明するが、本開示はこれに制限されない。

[0070] 図1は本開示のリチウムイオン二次電池の一例を示す斜視図である。また

、図2は、電極群を構成する正極板、負極板及びセパレータを示す斜視図である。

なお、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。また、実質的に同一の機能を有する部材には全図面を通して同じ符号を付与し、重複する説明は省略する場合がある。

図1のリチウムイオン二次電池10は、ラミネートフィルムの電池外装体6内に、電極群20と電解液を収容したものであり、正極集電タブ2と負極集電タブ4を電池外装体6外に取り出すようにしている。

[0071] そして、図2に示すように、電極群20は正極集電タブ2を取り付けた正極板1、セパレータ5、及び負極集電タブ4を取り付けた負極板3を積層したものである。

なお、正極板、負極板、セパレータ、電極群及び電池の大きさ、形状等は任意のものとすることができ、図1及び図2に示されるものに限定されるわけではない。

電池外装体6の材料としては、アルミニウム製のラミネートフィルム、SUS、アルミニウム、銅、ステンレス等が挙げられる。

[0072] リチウムイオン二次電池の他の実施形態としては、例えば、正極板と負極板とをセパレータを介し積層してなる積層体を巻回して得られた電極群を円筒型の電池外装体内に封入した円筒型リチウムイオン二次電池を挙げることができる。

図3は本開示のリチウムイオン二次電池の他の形態を示す断面図である。

図3に示すように、リチウムイオン二次電池11は、ニッケルメッキが施されたスチール製で有底円筒状の電池外装体16を有している。電池外装体16には、電極群15が収容されている。電極群15は、帯状の正極板12及び負極板13がポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン製多孔質シートのセパレータ14を介して断面渦巻状に捲回されている。セパレータ14は、例えば、幅が58mm、厚さが20 μ mに設定される。電極群1

5の上端面には、一端部を正極板12に固定されたアルミニウム製でリボン状の正極タブ端子が導出されている。正極タブ端子の他端部は、電極群15の上側に配置され正極外部端子となる円盤状の電池蓋の下面に超音波溶接で接合されている。一方、電極群15の下端面には、一端部を負極板13に固定されたニッケル製でリボン状の負極タブ端子が導出されている。負極タブ端子の他端部は、電池外装体16の内底部に抵抗溶接で接合されている。したがって、正極タブ端子及び負極タブ端子は、それぞれ電極群15の両端面の互いに反対側に導出されている。なお、電極群15の外周面全周には、図示を省略した絶縁被覆が施されている。電池蓋は、絶縁性の樹脂製ガスケットを介して電池外装体16の上部にカシメ固定されている。このため、リチウムイオン二次電池11の内部は密封されている。また、電池外装体16内には、図示しない電解液が注液されている。

なお、正極板、負極板、セパレータ、電極群及び電池の大きさ、形状等は任意のものとすることができ、図3に示されるものに限定されるわけではない。

実施例

[0073] 以下、実施例に基づき本開示をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

[0074] [比較例1]

正極は、正極活物質であるスピネル型リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、BET比表面積： $0.31\text{ m}^2/\text{g}$ 、メジアン径 D_{50} ： $16.9\text{ }\mu\text{m}$)を93質量部、導電剤としてアセチレンブラック（デンカ株式会社）を5質量部、結着剤としてポリアクリロニトリル骨格にアクリル酸及び直鎖エーテル基を付加した共重合体（合成例1のバインダ樹脂組成物）を2質量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の正極合剤スラリーを得た。このスラリーを正極用の集電体である厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に実質的に均等かつ均質に正極合剤の固形分として $145\text{ g}/\text{m}^2$ になるように塗布した。

その後、乾燥処理を施し、乾燥塗膜を得た。この乾燥塗膜を、正極合剤の固形分として密度が 2.3 g/cm^3 になるまでプレスにより圧密化し、シート状の正極を作製した。正極合剤を含む層の厚さは $63 \mu\text{m}$ であった。これを幅 30 mm 、長さ 45 mm に切断して正極板とし、図2に示すようにこの正極板に正極集電タブを取り付けた。

[0075] 負極は、負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物の一種であるチタン酸リチウム（BET比表面積： $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メジアン径 $D50: 7.3 \mu\text{m}$ ）を91質量部、導電剤としてアセチレンブラック（Li400、デンカ株式会社）を4質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（KFポリマー#9130、株式会社クレハ）を5質量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の負極合剤スラリーを得た。このスラリーを負極用の集電体である厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に負極合剤の固形分として 100 g/m^2 になるように塗布した。その後、乾燥処理を施し、乾燥塗膜を得た。この乾燥塗膜を、負極合剤の固形分として密度が 2.0 g/cm^3 になるまでプレスにより圧密化し、シート状の負極を作製した。負極合剤を含む層の厚さは $50 \mu\text{m}$ であった。これを幅 30 mm 、長さ 45 mm に切断して負極板とし、図2に示すようにこの負極板に負極集電タブを取り付けた。

[0076] 正極で使用した結着剤の合成例を以下に示す。

[0077] <合成例1>

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した3リットルのセパラブルフラスコに、精製水 1804 g を仕込み、窒素ガス通気量 200 ml/分 の条件下、攪拌しながら、 74°C まで昇温した後、窒素ガスの通気を止めた。次いで、重合開始剤の過硫酸アンモニウム 0.968 g を精製水 76 g に溶かした水溶液を添加し、直ちに、ニトリル基含有単量体のアクリロニトリル 183.8 g 、カルボキシル基含有単量体のアクリル酸 9.7 g （アクリロニトリル1モルに対して 0.039 モルの割合）及び単量体のメトキシトリエチレングリコールアクリレート（新中村化学工業株式会社、商品名

: NKエステルAM-30G) 6.5 g (アクリロニトリル1モルに対して0.0085モルの割合)の混合液を、反応系の温度を $74 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、2時間かけて滴下した。続いて、懸濁した反応系に、過硫酸アンモニウム0.25 gを精製水21.3 gに溶かした水溶液を添加し、 84°C まで昇温した後、反応系の温度を $84 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、2.5時間反応を進めた。その後、1時間かけて 40°C まで冷却した後、攪拌を止めて一晩室温で放冷し、バインダ樹脂組成物が沈殿した反応液を得た。この反応液を吸引ろ過し、回収した湿潤状態の沈殿を精製水1800 gで3回洗浄した後、 80°C で10時間真空乾燥して、単離及び精製し、バインダ樹脂組成物を得た。

[0078] (電極群の作製)

作製した正極板と負極板とを、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 35 mm 、長さ 50 mm のポリプロピレン単層膜(空孔率50%)からなるセパレータを介して対向させ、積層状の電極群を作製した。

[0079] (電解液の調製)

下記表1に示す非水溶媒に、電解質である LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解させ、電解液を調製した。なお、表1中のECはエチレンカーボネートを表し、TFEPはリン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)を表し、DMCはジメチルカーボネートを表す。

[0080] (リチウムイオン二次電池の作製)

上記電極群を、図1に示すように、アルミニウム製のラミネートフィルムで構成された電池外装体内に収容させると共に、この電池外装体内に、電解液を注入後、上記の正極集電タブと負極集電タブとを外部に取り出すようにして電池容器の開口部を封口させて、比較例1のリチウムイオン二次電池を作製した。なお、アルミニウム製のラミネートフィルムは、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム/アルミニウム箔/シーラント層(ポリプロピレン等)の積層体である。

作製したリチウムイオン二次電池について、室温で半日放置後、 40°C 、

電流値 0.2 C で $2.0\text{ V} \sim 3.5\text{ V}$ の電圧範囲で定電流充電及び定電流放電を3サイクル行った。

[0081] (正極容量及び負極容量の測定)

ー正極容量の測定ー

幅 31 mm 、長さ 46 mm に切断した厚さ 0.5 mm のリチウム箔を、幅 31 mm 、長さ 46 mm に切断した銅メッシュに貼り付け、対極とした。対極には、集電タブを取り付けた。作製した正極板と対極とを、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 35 mm 、長さ 50 mm のポリプロピレン単層膜（空孔率 50% ）からなるセパレータを介して対向させ、積層状の電極群を作製した。この電極群を、図1に示すように、アルミニウム製のラミネートフィルムで構成された電池外装体内に收容させ、この電池外装体内に、電解液を注入後、正極集電タブと対極の集電タブとを外部に取り出すようにして電池外装体の開口部を封口させて、リチウムイオン二次電池を作製した。なお、アルミニウム製のラミネートフィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム／アルミニウム箔／シーラント層（ポリプロピレン等）の積層体である。電解液は LiPF_6 濃度が 1.2 mol/L の EC/DMC 混合溶媒（ $\text{EC}:\text{DMC}$ は体積比で $3:7$ ）を用いた。正極容量は、電圧範囲を $4.95\text{ V} \sim 3.5\text{ V}$ とし、定電流充電及び定電流放電時の電流密度を 0.37 mA/cm^2 とする充放電を行って評価した場合に得られる放電容量とした。

なお、測定の結果、比較例1についての正極の容量は 25 mAh であった。

[0082] ー負極容量の測定ー

正極容量の測定において、作製した正極板に替えて負極板を用い、電圧範囲 $1.0\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ とし、定電流充電及び定電流放電時の電流密度を 0.30 mA/cm^2 とする充放電を行って評価した以外は正極容量の測定と同様にして、負極容量の測定を行った。

なお、測定の結果、比較例1についての負極の容量は 21 mAh であった。

比較例 1 についての正極の容量と負極の容量とから、容量比（負極容量／正極容量）は 0.85 と算出された。

[0083] （ガスの発生量の測定）

比較例 1 のリチウムイオン二次電池の体積を比重計（MDS-300、アルファミラージュ株式会社）で測定した（初期体積）。

次に、上記のリチウムイオン二次電池を、充放電装置（BATTERY TEST UNIT、株式会社 IEM）を用いて、50℃において電流値 1 C、充電終止電圧 3.5 V で定電流充電し、15 分間休止後、電流値 1 C、放電終止電圧 2.6 V で定電流放電を行った。なお、電流値の単位として用いた C とは、“電流値（A）／電池容量（Ah）”を意味する。この操作を 100 回繰り返した後、このリチウムイオン二次電池の体積を上記の比重計を用いて測定した（100 サイクル後の体積）。

以下の式から 100 サイクル後のガスの発生量を算出した。得られた結果を表 1 及び図 4 に示す。

ガスの発生量（mL）＝（100 サイクル後の体積）－（初期体積）

[0084] [実施例 1～11、比較例 2]

非水溶媒の配合を表 1 に記載のように変更した以外は、比較例 1 と同様にして実施例 1～11 及び比較例 2 のリチウムイオン二次電池を作製し、比較例 1 と同様に評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

なお、実施例 1～11 及び比較例 2 については、容量比（負極容量／正極容量）が 0.85 となるように、正極合剤の片面塗布量と正極合剤密度を固定したうえで、負極合剤の片面塗布量及び負極合剤密度を変更した。

[0085]

[表1]

	非水溶媒				容量比 (負極容量/ 正極容量)	ガスの発生量 (mL)
	EC	TFEP	DMC	カルボン酸 エステル		
比較例1	10	5	85	0	0.85	0.31
比較例2	10	0	90	0	0.85	0.33
実施例1	10	10	80	0	0.85	0.27
実施例2	10	30	60	0	0.85	0.11
実施例3	10	50	40	0	0.85	0.02
実施例4	0	50	50	0	0.85	0.03
実施例5	0	50	25	トリフルオロ 酢酸エチル 25	0.85	0.03
実施例6	0	50	25	ジフルオロ 酢酸メチル 25	0.85	0.03
実施例7	0	50	25	酢酸メチル 25	0.85	0.13
実施例8	0	50	25	酢酸エチル 25	0.85	0.17
実施例9	0	50	25	プロピオン酸 メチル 25	0.85	0.06
実施例10	0	50	25	プロピオン酸 エチル 25	0.85	0.07
実施例11	0	50	25	酢酸メチル 25	0.85	0.18

[0086] 電解液がTFEPを5体積%超含む実施例1～11では、ガス発生量が0.3mL以下であり、電解液が5体積%のTFEPを含む比較例1及び電解液がTFEPを含まない比較例2に比べてガスの発生量が抑制されていた。

[0087] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0088] 1、12…正極板、2…正極集電タブ、3、13…負極板、4…負極集電タブ、5、14…セパレータ、6、16…電池外装体、10、11…リチウムイオン二次電池、15、20…電極群

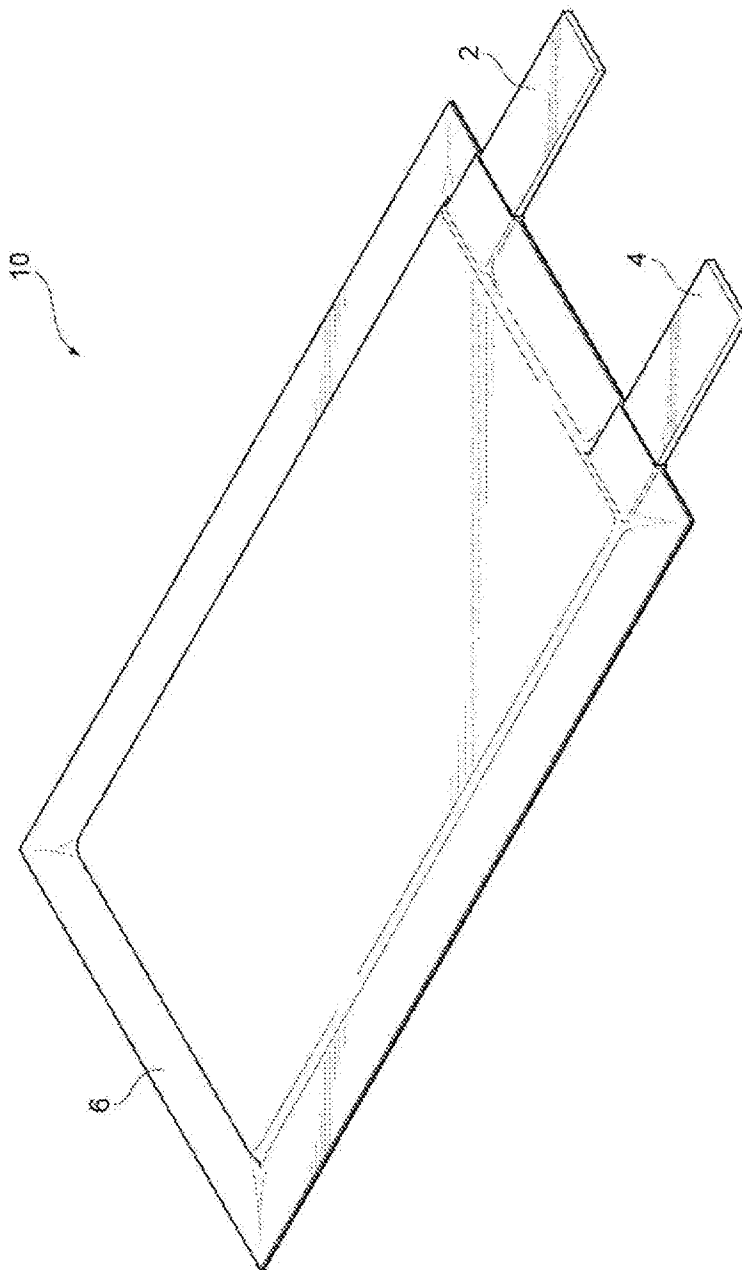
請求の範囲

- [請求項1] リチウム電位に対して4.5 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を正極活物質として含む正極と、
- リチウム電位に対して0.4 V以上の電位にてリチウムイオンが挿入及び脱離する活物質を負極活物質として含む負極と、
- 前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、
- リチウム塩及び非水溶媒を含む電解液と、を備え、
- 前記非水溶媒は、フッ素原子を含むリン酸エステルを含み、前記フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して5体積%超であるリチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記フッ素原子を含むリン酸エステルの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して90体積%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 前記非水溶媒は、ジメチルカーボネートをさらに含む請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項4] 前記ジメチルカーボネートの含有率は、前記非水溶媒の全量に対して5体積%～80体積%である請求項3に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 前記フッ素原子を含むリン酸エステルと前記ジメチルカーボネートとの含有体積比（フッ素原子を含むリン酸エステル／ジメチルカーボネート）は、0.05～2.5である請求項3又は請求項4に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記フッ素原子を含むリン酸エステルは、リン酸トリス（2,2,2-トリフルオロエチル）を含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記負極の負極容量と前記正極の正極容量との容量比（負極容量／正極容量）は、1以下である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

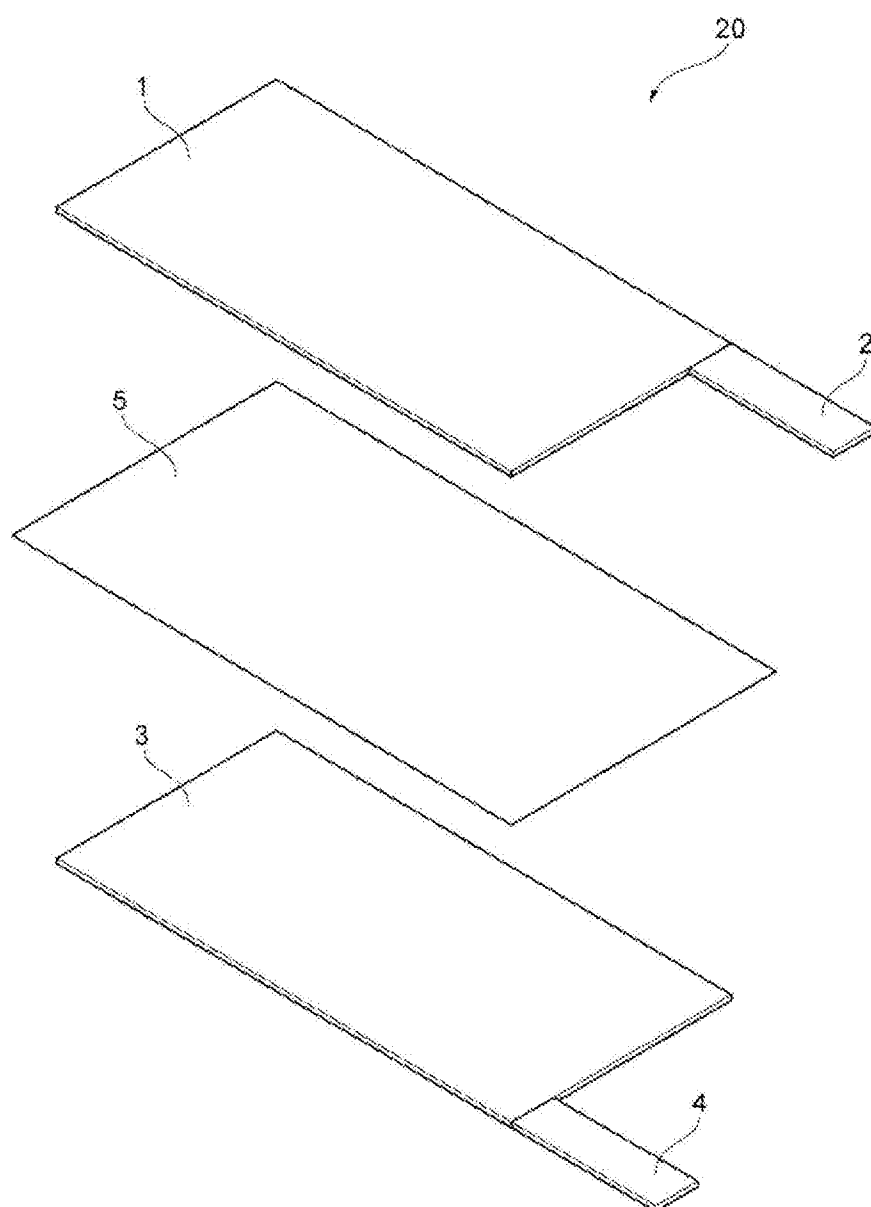
[請求項8] 前記セパレータの空孔率は、20%～80%である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項9] 前記非水溶媒は、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルスルホン、ビニレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル及び1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルからなる群より選択されるその他の非水溶媒をいずれも含まないか、又は、前記その他の非水溶媒の合計含有率は、前記非水溶媒の全量に対して30体積%未満である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池。

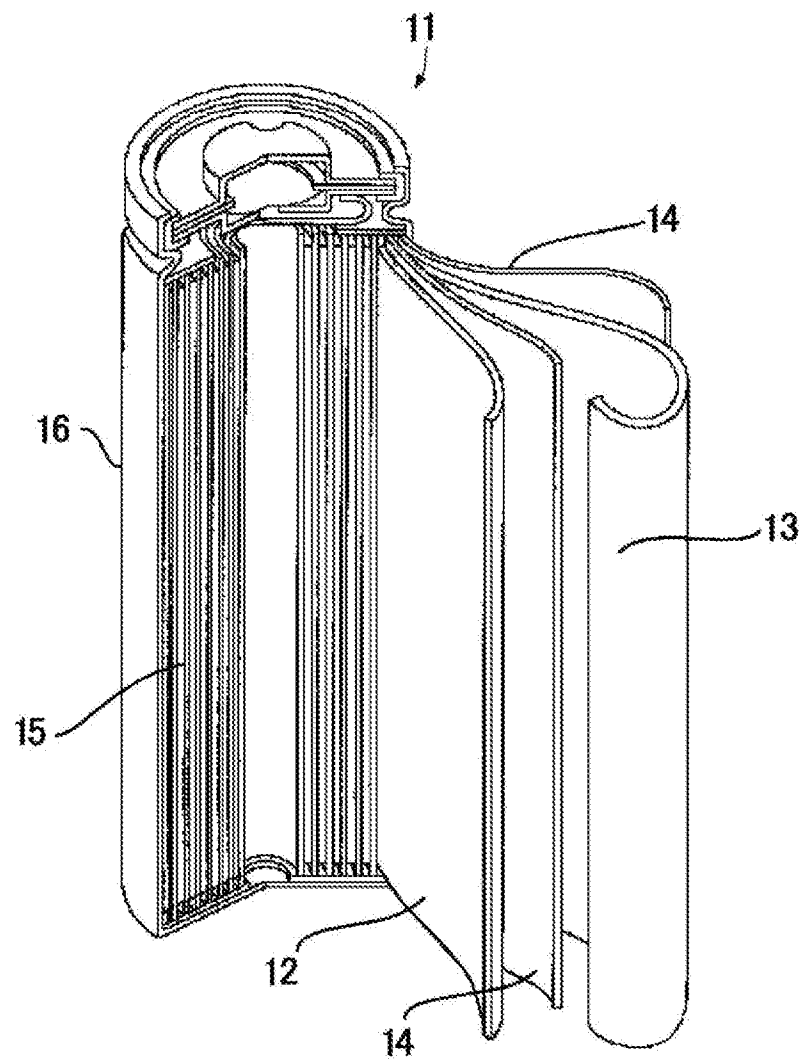
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/0569(2010.01) i, H01M10/052(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)

Int. Cl. H01M10/0569, H01M10/052

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
X Y	WO 2013/129428 A1 (NEC CORP.) 06 September 2013, claims 1-10, paragraphs [0034], [0039], [0042]-[0044], [0050], [0088], example 16 & US 2015/0132663 A1, claims 1-10, paragraphs [0038], [0044], [0047]-[0049], [0055], [0098], examples, line 6	1-2, 6, 9 3-9
X Y	JP 2014-209436 A (TOSHIBA CORP.) 06 November 2014, claims 1-11, paragraphs [0018]-[0020], examples 17-18 & US 2014/0295289 A1, claims 1-12, paragraphs [0020]-[0023], examples, lines 7-18 & EP 2784854 A1 & CN 104078699 A	1-2, 6, 9 3-9



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
12.06.2019

Date of mailing of the international search report
25.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/145497 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 31 August 2017, claims 1-4, paragraph [0016], example 20 & US 2019/0051927 A1, claims 1-4, paragraph [0033], example 20 & CN 108701857 A	3-9
Y	JP 2018-63916 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 19 April 2018, claims 1-4, paragraphs [0067], [0068] (Family: none)	7-9
Y	WO 2016/171276 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2016, claims 1-8, paragraph [0045] (Family: none)	8-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0569, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X Y	WO 2013/129428 A1（日本電気株式会社）2013.09.06, 請求項 1-10、 段落 0034, 0039, 0042-0044, 0050, 0088、実施例 16 & US 2015/0132663 A1, 請求項 1-10, [0038], [0044], [0047]-[0049], [0055], [0098], Example16	1-2, 6, 9 3-9
X Y	JP 2014-209436 A（株式会社東芝）2014.11.06, 請求項 1-11、段落 0018-0020、実施例 17-18 & US 2014/0295289 A1, 請求項 1-12, [0020]-[0023], Example17-18 & EP 2784854 A1 & CN 104078699 A	1-2, 6, 9 3-9

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

12.06.2019

国際調査報告の発送日

25.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

立木 林

4 X

1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	WO 2017/145497 A1 (日立化成株式会社) 2017. 08. 31, 請求項 1-4、 段落 0016、実施例 20 & US 2019/0051927 A1, 請求項 1-4, [0033], Example 20 & CN 108701857 A	3-9
Y	JP 2018-63916 A (日立化成株式会社) 2018. 04. 19, 請求項 1-4、段 落 0067-0068 (ファミリーなし)	7-9
Y	WO 2016/171276 A1 (日立化成株式会社) 2016. 10. 27, 請求項 1-8、 段落 0045 (ファミリーなし)	8-9