

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5494347号  
(P5494347)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int. Cl. F 1  
 HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/0567  
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-183563 (P2010-183563)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成22年8月19日 (2010.8.19)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2012-43632 (P2012-43632A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年3月1日 (2012.3.1)	(72) 発明者	渡部 一貴
審査請求日	平成25年2月14日 (2013.2.14)		茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
		(72) 発明者	古田土 稔
			株式会社三菱化学科学技術研究センター内
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
			株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		審査官	山下 裕久

最終頁に続く

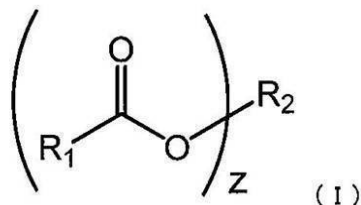
(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(Ⅰ)で表される不飽和カルボン酸エステルを含有することを特徴とする非水系電解液。

【化1】



( R<sub>1</sub> は炭素数 2 以上 6 以下の不飽和有機基を表し、 R<sub>2</sub> は炭素数 1 以上 5 以下のハロゲン原子を有する有機基を表す。 z は 1 以上 4 以下の整数である。 )

【請求項2】

前記式(Ⅰ)で表される不飽和カルボン酸エステルを、電解液中に 0.001 質量% 以上 50 質量% 以下含有することを特徴とする請求項1に記載に記載の非水系電解液。

【請求項3】

前記非水系電解液が、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩が

らなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載に記載の非水系電解液。

【請求項 4】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

携帯電話機、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器の急速な進歩に伴い、その主電源やバックアップ電源に用いられる電池に対する高容量化への要求が高くなっており、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池等の非水系電解液二次電池が注目されている。

リチウムイオン二次電池の電解液としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の低粘度溶媒との混合溶媒に溶解させた非水系電解液が代表例として挙げられる。

20

【0003】

また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる炭素質材料が用いられており、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素等が代表例として挙げられる。更に高容量化を目指してシリコンやスズ等を用いた金属又は合金系の負極も知られている。正極活物質としては主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる遷移金属複合酸化物が用いられており、遷移金属の代表例としてはコバルト、ニッケル、マンガン、鉄等が挙げられる。

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池は、活性の高い正極と負極を使用しているため、電極と電解液との副反応により、充放電容量が低下することが知られており、電池特性を改良するために、非水系溶媒や電解質について種々の検討がなされている。例えば特許文献 1 には、電解液に環状炭酸エステル誘導体と、ビニルエステル誘導体とを含有することにより、サイクル特性を向上させると共に、高温保存時の電池厚みの増加などを抑制することが提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2007 - 242496 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、近年の電池に対する高性能化への要求は、ますます高くなっており、高容量、高温保存特性、サイクル特性等の種々の電池特性を高い次元で達成することが求められている。

更にサイクル特性については、電池がおかれる様々な環境に対応するため、常温下のみならず高温下における特性も重要となっている。しかしながら、特許文献 1 に記載されている電解液を用いた非水系電解液二次電池では、未だ満足しうるものではなかった。

本発明は、上記の問題を解決すべくされたものであり、非水系電解液二次電池において、特に高温下において充放電サイクルによる容量劣化を抑制する非水系電解液と、この非水

50

系電解液を用いた非水系電解液二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

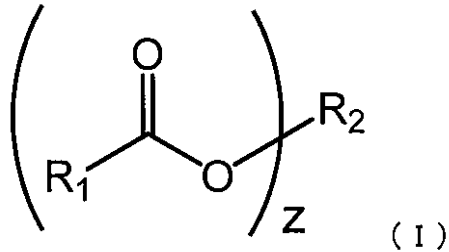
本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の化合物を電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の要旨は、下記に存する。

(1) 下記式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルを含有する非水系電解液。

【0008】

【化1】



10

【0009】

(R<sub>1</sub> は炭素数 2 以上 6 以下の不飽和有機基を表し、R<sub>2</sub> は炭素数 1 以上 5 以下のハロゲン原子を有する有機基を表す。z は 1 以上 4 以下の整数である。)

20

(2) 前記式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルを、電解液中に 0.01 質量% 以上 50 質量% 以下含有することを特徴とする(1)に記載の非水系電解液。

(3) 炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有していることを特徴とする(1)または(2)に記載の非水系電解液。

(4) リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が(1)乃至(3)の何れか一つに記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、特に高温下におけるサイクル特性に優れた非水系電解液電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

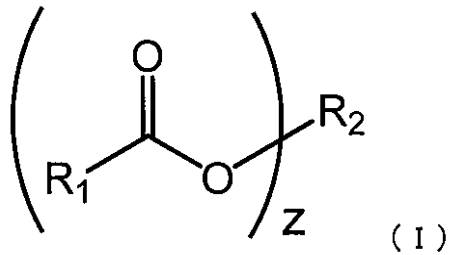
<非水系電解液>

40

本発明の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様に、通常はその主成分として、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を有し、更に下記式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルを非水系電解液中に含有する。

【0012】

## 【化2】



## 【0013】

(R<sub>1</sub>は炭素数2以上21以下の不飽和有機基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数1以上20以下のハロゲン原子を有する有機基を表す。zは1以上8以下の整数である。)

[式(I)で表される不飽和カルボン酸エステル]

前記不飽和カルボン酸エステルは、上記式(I)で表される構造を有する限り特に限定されないが、化合物の分子量は、通常90以上であり、通常2000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは500以下である。

## 【0014】

R<sub>1</sub>は炭素数2以上21以下の不飽和有機基を表し、特に限定されないが、上限値としては16以下が好ましく、11以下であるのがより好ましく、6以下であるのが特に好ましい。

R<sub>2</sub>は炭素数1以上20以下のハロゲン原子を有する有機基を表し、特に限定されないが、上限値としては15以下が好ましく、10以下であるのがより好ましく、5以下であるのが特に好ましい。

## 【0015】

zは1以上8以下の整数であり、この範囲であれば特に限定されないが、上限値としては6以下が好ましく、5以下であるのがより好ましく、4以下であるのが特に好ましい。

式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

## 【0016】

アクリル酸モノフルオロメチル、アクリル酸ジフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸2-モノフルオロエチル、アクリル酸2,2-ジフルオロエチル、アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、アクリル酸1,1,2,2-テトラフルオロエチル、アクリル酸1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、アクリル酸3-モノフルオロプロピル、アクリル酸3,3-ジフルオロプロピル、アクリル酸3,3,3-トリフルオロプロピル、アクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、アクリル酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、アクリル酸1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、アクリル酸1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル、アクリル酸モノフルオロシクロヘキシル、アクリル酸ジフルオロシクロヘキシル、アクリル酸トリフルオロシクロヘキシル、アクリル酸テトラフルオロシクロヘキシル、アクリル酸ペンタフルオロシクロヘキシル、3-ブチン酸モノフルオロメチル、3-ブチン酸ジフルオロメチル、3-ブチン酸トリフルオロメチル、3-ブチン酸2-モノフルオロエチル、3-ブチン酸2,2-ジフルオロエチル、3-ブチン酸2,2,2-トリフルオロエチル、3-ブチン酸1,1,2,2-テトラフルオロエチル、3-ブチン酸1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、3-ブチン酸3-モノフルオロプロピル、3-ブチン酸3,3-ジフルオロプロピル、3-ブチン酸3,3,3-トリフルオロプロピル、3-ブチン酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、3-ブチン酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、3-ブチン酸1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、3-ブチン酸1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル、3-ブチン酸モノフルオロシクロヘキシル、3-ブチン酸ジフルオロシクロヘキシル、3-ブチン酸トリフルオロシクロヘキシル、3-ブチン酸テトラフルオロシクロヘキシル、3-ブチン酸

10

20

30

40

50

ペンタフルオロシクロヘキシル、クロトン酸モノフルオロメチル、クロトン酸ジフルオロメチル、クロトン酸トリフルオロメチル、クロトン酸2-モノフルオロエチル、クロトン酸2,2-ジフルオロエチル、クロトン酸2,2,2-トリフルオロエチル、クロトン酸1,1,2,2-テトラフルオロエチル、クロトン酸1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、クロトン酸3-モノフルオロプロピル、クロトン酸3,3-ジフルオロプロピル、クロトン酸3,3,3-トリフルオロプロピル、クロトン酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、クロトン酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、クロトン酸1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、クロトン酸1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル、クロトン酸モノフルオロシクロヘキシル、クロトン酸ジフルオロシクロヘキシル、クロトン酸トリフルオロシクロヘキシル、クロトン酸テトラフルオロシクロヘキシル、クロトン酸ペンタフルオロシクロヘキシル、イソクロトン酸モノフルオロメチル、イソクロトン酸ジフルオロメチル、イソクロトン酸トリフルオロメチル、イソクロトン酸2-モノフルオロエチル、イソクロトン酸2,2-ジフルオロエチル、イソクロトン酸2,2,2-トリフルオロエチル、イソクロトン酸1,1,2,2-テトラフルオロエチル、イソクロトン酸1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、イソクロトン酸3-モノフルオロプロピル、イソクロトン酸3,3-ジフルオロプロピル、イソクロトン酸3,3,3-トリフルオロプロピル、イソクロトン酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、イソクロトン酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、イソクロトン酸1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、イソクロトン酸1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル、イソクロトン酸モノフルオロシクロヘキシル、イソクロトン酸ジフルオロシクロヘキシル、イソクロトン酸トリフルオロシクロヘキシル、イソクロトン酸テトラフルオロシクロヘキシル、イソクロトン酸ペンタフルオロシクロヘキシル、等のR<sub>1</sub>が鎖状の不飽和有機基を有する不飽和カルボン酸エステル、  
 【0017】

10

20

メタクリル酸モノフルオロメチル、メタクリル酸ジフルオロメチル、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸2-モノフルオロエチル、メタクリル酸2,2-ジフルオロエチル、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1,1,2,2-テトラフルオロエチル、メタクリル酸1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、メタクリル酸3-モノフルオロプロピル、メタクリル酸3,3-ジフルオロプロピル、メタクリル酸3,3,3-トリフルオロプロピル、メタクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、メタクリル酸1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、メタクリル酸1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル、メタクリル酸モノフルオロシクロヘキシル、メタクリル酸ジフルオロシクロヘキシル、メタクリル酸トリフルオロシクロヘキシル、メタクリル酸テトラフルオロシクロヘキシル、メタクリル酸ペンタフルオロシクロヘキシル、アンゲリカ酸モノフルオロメチル、アンゲリカ酸ジフルオロメチル、アンゲリカ酸トリフルオロメチル、アンゲリカ酸2-モノフルオロエチル、アンゲリカ酸2,2-ジフルオロエチル、アンゲリカ酸2,2,2-トリフルオロエチル、アンゲリカ酸1,1,2,2-テトラフルオロエチル、アンゲリカ酸1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル、アンゲリカ酸3-モノフルオロプロピル、アンゲリカ酸3,3-ジフルオロプロピル、アンゲリカ酸3,3,3-トリフルオロプロピル、アンゲリカ酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、アンゲリカ酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、アンゲリカ酸1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル、アンゲリカ酸1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル、アンゲリカ酸モノフルオロシクロヘキシル、アンゲリカ酸ジフルオロシクロヘキシル、アンゲリカ酸トリフルオロシクロヘキシル、アンゲリカ酸テトラフルオロシクロヘキシル、アンゲリカ酸ペンタフルオロシクロヘキシル、等のR<sub>1</sub>が分岐鎖状の不飽和有機基を有する不飽和カルボン酸エステル、  
 【0018】

30

40

安息香酸モノフルオロメチル、安息香酸ジフルオロメチル、安息香酸トリフルオロメチル、安息香酸2-モノフルオロエチル、安息香酸2,2-ジフルオロエチル、安息香酸2,

50

2, 2 - トリフルオロエチル、安息香酸 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル、安息香酸 1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル、安息香酸 3 - モノフルオロプロピル、安息香酸 3, 3 - ジフルオロプロピル、安息香酸 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、安息香酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、安息香酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、安息香酸 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル、安息香酸 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロピル、安息香酸モノフルオロシクロヘキシル、安息香酸ジフルオロシクロヘキシル、安息香酸トリフルオロシクロヘキシル、安息香酸テトラフルオロシクロヘキシル、安息香酸ペンタフルオロシクロヘキシル、等の R<sub>1</sub> がアリール基を有する不飽和カルボン酸エステル、

【0019】

1 - シアノブテン酸モノフルオロメチル、テレフタル酸 1, 4 - ジ (モノフルオロメチル)、アクリル酸 2 - [メチル[(ヘプタデカフルオロオクチル)スルホニル]アミノ]エチル、2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸モノフルオロメチル、等の不飽和カルボン酸エステル、

【0020】

2 - フルオロアクリル酸モノフルオロメチル、2 - フルオロアクリル酸ジフルオロメチル、2 - フルオロアクリル酸トリフルオロメチル、2 - フルオロアクリル酸 2 - モノフルオロエチル、2 - フルオロアクリル酸 2, 2 - ジフルオロエチル、2 - フルオロアクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2 - フルオロアクリル酸 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル、2 - フルオロアクリル酸 1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル、2 - フルオロアクリル酸 3 - モノフルオロプロピル、2 - フルオロアクリル酸 3, 3 - ジフルオロプロピル、2 - フルオロアクリル酸 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、2 - フルオロアクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、2 - フルオロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、2 - フルオロアクリル酸 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル、2 - フルオロアクリル酸 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸モノフルオロメチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸ジフルオロメチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸トリフルオロメチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2 - モノフルオロエチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2, 2 - ジフルオロエチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 3 - モノフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 3, 3 - ジフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸モノフルオロメチル、4 - フルオロ安息香酸ジフルオロメチル、4 - フルオロ安息香酸トリフルオロメチル、4 - フルオロ安息香酸 2 - モノフルオロエチル、4 - フルオロ安息香酸 2, 2 - ジフルオロエチル、4 - フルオロ安息香酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、4 - フルオロ安息香酸 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル、4 - フルオロ安息香酸 1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル、4 - フルオロ安息香酸 3 - モノフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸 3, 3 - ジフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル、4 - フルオロ安息香酸 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロピル、等の R<sub>1</sub> がハロゲン原子を有する不飽和カルボン酸エステル、

【0021】

10

20

30

40

50

アクリル酸 1 - フルオロビニル、アクリル酸 2 - フルオロビニル、アクリル酸 2 , 2 - ジフルオロメチル、アクリル酸 1 , 2 , 2 - トリフルオロメチル、  
アクリル酸 1 - フルオロアリル、アクリル酸 1 , 1 - ジフルオロアリル、アクリル酸 2 - フルオロアリル、アクリル酸 1 , 1 , 2 - トリフルオロアリル、アクリル酸 3 - フルオロアリル、アクリル酸 2 , 3 , 3 - トリフルオロアリル、

## 【 0 0 2 2 】

アクリル酸フルオロフェニル、アクリル酸ジフルオロフェニル、アクリル酸トリフルオロフェニル、アクリル酸テトラフルオロフェニル、アクリル酸ペンタフルオロフェニル、メタクリル酸 1 - フルオロビニル、メタクリル酸 2 - フルオロビニル、メタクリル酸 2 , 2 - ジフルオロメチル、メタクリル酸 1 , 2 , 2 - トリフルオロメチル、メタクリル酸 1 - フルオロアリル、メタクリル酸 1 , 1 - ジフルオロアリル、メタクリル酸 2 - フルオロアリル、メタクリル酸 1 , 1 , 2 - トリフルオロアリル、メタクリル酸 3 - フルオロアリル、メタクリル酸 2 , 3 , 3 - トリフルオロアリル、メタクリル酸 1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ペンタフルオロアリル、メタクリル酸フルオロフェニル、メタクリル酸ジフルオロフェニル、メタクリル酸トリフルオロフェニル、メタクリル酸テトラフルオロフェニル、メタクリル酸ペンタフルオロフェニル、等の  $R_2$  が不飽和結合を有する不飽和カルボン酸エステル、

## 【 0 0 2 3 】

2 - フルオロアクリル酸 1 - フルオロビニル、2 - フルオロアクリル酸 2 - フルオロビニル、2 - フルオロアクリル酸 2 , 2 - ジフルオロメチル、2 - フルオロアクリル酸 1 , 2 , 2 - トリフルオロメチル、2 - フルオロアクリル酸 1 - フルオロアリル、2 - フルオロアクリル酸 1 , 1 - ジフルオロアリル、2 - フルオロアクリル酸 2 - フルオロアリル、2 - フルオロアクリル酸 1 , 1 , 2 - トリフルオロアリル、2 - フルオロアクリル酸 3 - フルオロアリル、2 - フルオロアクリル酸 2 , 3 , 3 - トリフルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1 - フルオロビニル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2 - フルオロビニル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2 , 2 - ジフルオロメチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1 , 2 , 2 - トリフルオロメチル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1 - フルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1 , 1 - ジフルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2 - フルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1 , 1 , 2 - トリフルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 3 - フルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 2 , 3 , 3 - トリフルオロアリル、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ペンタフルオロアリル、等の  $R_1$  がハロゲン原子を有し、 $R_2$  が不飽和結合を有する不飽和カルボン酸エステル、

## 【 0 0 2 4 】

2 , 3 - ジ(アクリロイルオキシ)フマル酸ジ(トリフルオロメチル)、2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロベンゼン - 1 , 4 - ジオールビスアクリレート、2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロベンゼン - 1 , 4 - ジオールビスメタクリレート、2 , 2 - ジトリフルオロメチル - 1 , 3 - プロパンジオールジアクリレート、等の  $z$  が 2 以上の不飽和カルボン酸エステル、等が挙げられ、中でも、電池の抵抗上昇が小さいことから、

## 【 0 0 2 5 】

アクリル酸モノフルオロメチル、アクリル酸ジフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸 2 - モノフルオロエチル、アクリル酸 2 , 2 - ジフルオロエチル、アクリル酸 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル、アクリル酸 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル、アクリル酸 1 , 1 , 2 , 2 , 2 - ペンタフルオロエチル、アクリル酸 3 - モノフルオロプロピル、アクリル酸 3 , 3 - ジフルオロプロピル、アクリル酸 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル、アクリル酸 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル、アクリル酸 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピル、アクリル酸 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロピル、アクリル酸 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘプタフルオロプロピル、メタクリル酸モノフルオロメチル、メタクリル酸ジフルオロメチル、メタクリル酸トリ

10

20

30

40

50

フルオロメチル、メタクリル酸 2 - モノフルオロエチル、メタクリル酸 2, 2 - ジフルオロエチル、メタクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、メタクリル酸 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル、メタクリル酸 1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル、メタクリル酸 3 - モノフルオロプロピル、メタクリル酸 3, 3 - ジフルオロプロピル、メタクリル酸 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、メタクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、メタクリル酸 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピル、メタクリル酸 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロピル、が好ましく、特に化合物の安定性と電池内での反応性のバランスの観点から、アクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、アクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、メタクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、が好適である。

10

## 【0026】

式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルの含有量は、電解液中に、下限値として0.001質量%以上であり、0.01質量%以上が好ましい。一方上限値としては、50質量%以下であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。上記含有量の範囲であると高温下におけるサイクル特性の向上がより顕著に発揮される。

20

## 【0027】

[炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩]

本発明の非水系電解液は、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することができる。

## 【0028】

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物は、負極の表面に安定な保護被膜を形成し、負極と電解液成分との副反応を抑制し、サイクル特性や高温保存後の特性を向上することができる。

30

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を含有させ、本発明の不飽和カルボン酸エステルと併用することにより、サイクル特性の更なる向上が得られるので好ましい。

## 【0029】

(炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物)

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、1, 2 - ジメチルビニレンカーボネート、1, 2 - ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；ビニルエチレンカーボネート、1 - メチル - 2 - ビニルエチレンカーボネート、1 - エチル - 2 - ビニルエチレンカーボネート、1 - n - プロピル - 2 - ビニルエチレンカーボネート、1 - メチル - 2 - ビニルエチレンカーボネート、1, 1 - ジビニルエチレンカーボネート、1, 2 - ジビニルエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物；1, 1 - ジメチル - 2 - メチレンエチレンカーボネート、1, 1 - ジエチル - 2 - メチレンエチレンカーボネート等のメチレンエチレンカーボネート化合物；エチニルエチレンカーボネート、1, 2 - ジエチニルエチレンカーボネート等のエチニルエチレンカーボネート化合物等が挙げられる。これらのうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1, 2 - ジビニルエチレンカーボネートがサイクル特性や高温保存後の容量維持特性向上の点から好ましく、中でもビニレンカーボネート又はビニルエチレンカー

40

50

ボネートがより好ましく、特にビニレンカーボネートが好ましい。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0030】

2種以上を併用する場合は、ビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートとを併用するのが好ましい。

また、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物やモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩と併用しても良く、サイクル特性向上や高温保存特性向上の点から、併用するのが好ましい。

【0031】

(フッ素原子を有する環状カーボネート化合物)

フッ素原子を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロエチレンカーボネート、1-フルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、1-フルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらのうち、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1-フルオロ-2-メチルエチレンカーボネートがサイクル特性向上や高温保存特性向上の点から好ましい。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0032】

また、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物やモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩と併用しても良く、サイクル特性向上や高温保存特性向上の点から、併用するのが好ましい。

(モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩)

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び、 $NR^1R^2R^3R^4$  (式中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~12の有機基を表わす。)で表されるアンモニウム等が例示として挙げられる。

【0033】

上記アンモニウムの $R^1 \sim R^4$ で表わされる炭素数1~12の有機基としては特に限定はないが、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でも $R^1 \sim R^4$ として、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は窒素原子含有複素環基等が好ましい。

【0034】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩の具体例としては、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム等が挙げられ、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムが好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。

【0035】

これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物やフッ素原子を有する環状カーボネート化合物と併用して用いても良く、サイクル特性向上や高温保存後の特性向上の点から併用するのが好ましい。

非水系電解液中における炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の合計の割合は、0.001質量%以上

10

20

30

40

50

、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。割合が小さすぎると、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果を十分に発揮できない場合がある。逆に割合が大きすぎると、高温保存時にガス発生量が増大したり、低温での放電特性が低下する場合があるので、40質量%以下である。

#### 【0036】

(電解質)

本発明の非水系電解液に用いる電解質に制限は無く、目的とする非水系電解液二次電池に電解質として用いられるものであれば公知のものを任意に用いることができる。

本発明の非水系電解液をリチウム二次電池に用いる場合には、通常は、電解質としてリチウム塩を用いる。

#### 【0037】

電解質の具体例としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 等の無機リチウム塩； $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩；リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩；等が挙げられる。

#### 【0038】

これらのうち、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミドが好ましく、特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が好ましい。

また、これらのリチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。中でも、特定の無機リチウム塩の2種の併用や、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩との併用により、高温保存時のガス発生が抑制され、若しくは高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。

#### 【0039】

特に、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ との併用や、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等の無機リチウム塩と、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、及びリチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド等の含フッ素有機リチウム塩とを併用することが好ましい。

#### 【0040】

$\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ を併用する場合には、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ の合計に占める $\text{LiBF}_4$ の含有割合は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは3質量%以下である。この範囲未満の場合には所望する効果が得られないことがあり、この範囲を超える場合は高負荷放電特性等の電池の特性が低下することがある。

#### 【0041】

一方、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等の無機リチウム塩と、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、及びリチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、両者の合計に占める無機リチウム塩の含有

10

20

30

40

50

割合は、70質量%以上、99質量%以下であることが望ましい。

【0042】

非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.5モル/リットル以上、好ましくは0.8モル/リットル以上、より好ましくは1.0モル/リットル以上であるが、1.1モル/リットル以上が更に好ましく、1.2モル/リットル以上が特に好ましい。また、通常3モル/リットル以下、好ましくは2モル/リットル以下、より好ましくは1.8モル/リットル以下、更に好ましくは1.6モル/リットル以下である。濃度が低すぎると、電解液の電気伝導度が十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、電池性能が低下する場合がある。

10

【0043】

(非水溶媒)

非水溶媒も、従来から非水系電解液の溶媒として公知のものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、含硫黄有機溶媒、含燐有機溶媒等が挙げられる。

【0044】

環状カーボネート類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の炭素数2~4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネート類が挙げられ、これらの中では、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが電池特性向上の点から好ましく、特に、エチレンカーボネートが好ましい。また、これらの化合物の水素の一部をフッ素で置換していてもよい。

20

【0045】

鎖状カーボネート類としては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数は、それぞれ、1~5が好ましく、より好ましくは1~4である。また、アルキル基の水素の一部をフッ素で置換していてもよい。

具体的には例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート等の対称鎖状アルキルカーボネート類；エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等の非対称鎖状アルキルカーボネート類等のジアルキルカーボネートが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが電池特性向上の点から好ましい。

30

【0046】

環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられるが挙げられる。

鎖状エーテル類としては、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等及び、これらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物として、ビス(トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシトリフルオロエトキシエタン、メトキシトリフルオロエトキシエタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ3-メトキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ3-エトキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ3-プロポキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、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、2,2-ジフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。

40

【0047】

環状カルボン酸エステル類としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物が挙げられる。

鎖状カルボン酸エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル

50

、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、吉草酸メチル、吉草酸エチル等及びトリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸ブチル等のこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられ、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸メチルがより好ましい。

【 0 0 4 8 】

含硫黄有機溶媒としては、スルホラン、2 - メチルスルホラン、3 - メチルスルホラン、ジエチルスルホン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物が挙げられる。

含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、2種以上の化合物を併用するのが好ましい。例えば、アルキレンカーボネート類や環状カルボン酸エステル類等の高誘電率溶媒と、ジアルキルカーボネート類や鎖状カルボン酸エステル類等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

非水溶媒の好ましい組合せの一つは、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートを主体とする組合せである。なかでも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの合計が、70容量%以上、好ましくは80容量%以上、より好ましくは90容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの合計に対するエチレンカーボネートの割合が5容量%以上、好ましくは10容量%以上、より好ましくは15容量%以上であり、通常50容量%以下、好ましくは35容量%以下、より好ましくは30容量%以下、更に好ましくは25容量%以下のものである。これらの非水溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）のバランスが良くなるので好ましい。

【 0 0 5 0 】

エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

これらのエチレンカーボネートとジアルキルカーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比（エチレンカーボネート / プロピレンカーボネート）は、1.0以上が好ましく、より好ましくは1.2以上、特に好ましくは1.5以上である。更に、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの割合は、下限は、通常0.1容量%以上、好ましくは1容量%以上、より好ましくは2容量%以上、また上限は、通常20容量%以下、好ましくは8容量%以下、より好ましくは5容量%以下である。この濃度範囲でプロピレンカーボネートを含有すると、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせの特性を維持したまま、更に低温特性が優れるので好ましい。

【 0 0 5 2 】

エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせの中で、ジアルキルカーボネートとして非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレ

10

20

30

40

50

ンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートといったエチレンカーボネートと対称鎖状アルキルカーボネート類と非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。中でも、非対称鎖状アルキルカーボネート類がエチルメチルカーボネートであるのが好ましく、又、アルキルカーボネートのアルキル基は炭素数 1 ~ 2 が好ましい。

また、非水溶媒中にジエチルカーボネートを含有する場合は、全非水溶媒中に占めるジエチルカーボネートの割合が、下限は、通常 10 容量%以上、好ましくは 20 容量%以上、より好ましくは 25 容量%以上、更に好ましくは 30 容量%以上であり、また、上限は、通常 90 容量%以下、好ましくは 80 容量%以下、より好ましくは 75 容量%以下、更に好ましくは、70 容量%以下となる範囲で含有させると、高温保存時におけるガス発生が抑制されるので好ましい。

#### 【0053】

また、非水溶媒中にジメチルカーボネートを含有する場合は、全非水溶媒中に占めるジメチルカーボネートの割合が、下限は、通常 10 容量%以上、好ましくは 20 容量%以上、より好ましくは 25 容量%以上、更に好ましくは 30 容量%以上であり、また上限は、通常 90 容量%以下、好ましくは 80 容量%以下、より好ましくは 75 容量%以下、更に好ましくは、70 容量%以下となる範囲で含有させると、電池の負荷特性が向上するので好ましい。

#### 【0054】

また、上記アルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類を主体とする組合せにおいては、他の溶媒を混合してもよい。

好ましい非水溶媒の他の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートよりなる群から選ばれた 1 種の有機溶媒、又は該群から選ばれた 2 以上の有機溶媒からなる混合溶媒を全体の 40 容量%以上を占めるものである。この混合溶媒を用いた非水系電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。中でも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの合計が、40 容量%以上、好ましくは 50 容量%以上、更に好ましくは 60 容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比（エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート）が 1.0 以下、好ましくは 0.9 以下であるものを用いると、一般にサイクル特性と高温保存特性等のバランスがよくなる。

#### 【0055】

なお、本明細書において、非水溶媒の容量は 25 での測定値であるが、エチレンカーボネートのように 25 での固体のものは融点での測定値を用いる。

（その他の化合物）

本発明に係る非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲で、従来公知の過充電防止剤等の種々の他の化合物を助剤として含有していてもよい。

#### 【0056】

過充電防止剤としては、ビフェニル、2-メチルビフェニル、2-エチルビフェニル等のアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス-1-プロピル-4-フェニルシクロヘキサン、トランス-1-プロピル-4-フェニルシクロヘキサン、シス-1-ブチル-4-フェニルシクロヘキサン、トランス-1-ブチル-4-フェニルシクロヘキサン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(2-t-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(3-t-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(4-t-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(2-t-アミルフェニル)ホスフェート、トリス(3-t-アミルフェニル)ホスフェート、トリス(4-t-アミルフェニル)ホスフェート、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、トリス(3-シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、トリス(4-シクロヘキシルフ

エニル)ホスフェート等の芳香族化合物；2 - フルオロビフェニル、3 - フルオロビフェニル、4 - フルオロビフェニル、4, 4' - ジフルオロビフェニル、o - シクロヘキシルフルオロベンゼン、p - シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール、2, 6 - ジフルオロアニソール、3, 5 - ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。

【0057】

これらの中でもビフェニル、2 - メチルビフェニル等のアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス - 1 - プロピル - 4 - フェニルシクロヘキサン、トランス - 1 - プロピル - 4 - フェニルシクロヘキサン、シス - 1 - ブチル - 4 - フェニルシクロヘキサン、トランス - 1 - ブチル - 4 - フェニルシクロヘキサン、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(4 - t - ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(4 - シクロヘキシルフェニル)ホスフェート等の芳香族化合物；2 - フルオロビフェニル、3 - フルオロビフェニル、4 - フルオロビフェニル、4, 4' - ジフルオロビフェニル、o - シクロヘキシルフルオロベンゼン、p - シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物が好ましく、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス - 1 - プロピル - 4 - フェニルシクロヘキサン、トランス - 1 - プロピル - 4 - フェニルシクロヘキサン、シス - 1 - ブチル - 4 - フェニルシクロヘキサン、トランス - 1 - ブチル - 4 - フェニルシクロヘキサン、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(4 - t - ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(4 - シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、o - シクロヘキシルフルオロベンゼン、p - シクロヘキシルフルオロベンゼンがより好ましく、ターフェニルの部分水素化体及びシクロヘキシルベンゼンが特に好ましい。

【0058】

これらは2種以上併用して用いてもよい。2種以上併用する場合は、特に、ターフェニルの部分水素化体やシクロヘキシルベンゼンとt - ブチルベンゼンやt - アミルベンゼンとの組み合わせや、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれるものと、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれるものとを併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

【0059】

非水系電解液中におけるこれらの過充電防止剤の含有割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。濃度が低すぎると所望する過充電防止剤の効果がほとんど発現しない場合がある。逆に濃度が高すぎると高温保存特性等の電池の特性が低下する傾向がある。他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロ - ビス - ジメチレンカーボネート、メトキシエチル - メチルカーボネート、メトキシエチル - エチルカーボネート、エトキシエチル - メチルカーボネート、エトキシエチル - エチルカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジアリル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス(トリフルオロメチル)、マレイン酸ビス(ペンタフルオロエチル)、マレイン酸ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)等のジカルボン酸ジエステル化合物；2,

10

20

30

40

50

4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン、3, 9 - ジビニル - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン等のスピロ化合物；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、1, 3 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1, 3 - プロペンスルトン、1, 4 - ブテンスルトン、メチルメタンスルホネート、エチルメタンスルホネート、メチル - メトキシメタンスルホネート、メチル - 2 - メトキシエタンスルホネート、ブスルファン、ジエチレングリコールジメタンスルホネート、1, 2 - エタンジオールビス ( 2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート )、1, 4 - ブタンジオールビス ( 2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート )、スルホラン、3 - スルホレン、2 - スルホレン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジフェニルスルホン、N, N - ジメチルメタンスルホンアミド、N, N - ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；1 - メチル - 2 - ピロリジノン、1 - メチル - 2 - ピペリドン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン及びN - メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、n - ブチルシクロヘキサン、t - ブチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシル等の炭化水素化合物；フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等のフッ化ベンゼン；2 - フルオロトルエン、2 - フルオロトルエン、4 - フルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド等のフッ化トルエン；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル等のニトリル化合物；メチルジメチルホスフィネート、エチルジメチルホスフィネート、エチルジエチルホスフィネート、トリメチルホスホノフォルメート、トリエチルホスホノフォルメート、トリメチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、トリメチル - 3 - ホスホノプロピオネート、トリエチル - 3 - ホスホノプロピオネート等の含リン化合物等が挙げられる。これらの中で、高温保存後の電池特性向上の点からエチレンサルファイト、1, 3 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1, 3 - プロペンスルトン、1, 4 - ブテンスルトン、ブスルファン、1, 4 - ブタンジオールビス ( 2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート ) 等の含硫黄化合物；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル等のニトリル化合物が好ましい。

#### 【 0 0 6 0 】

これらは2種以上併用して用いてもよい。

非水系電解液中におけるこれらの助剤の含有割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上であり、通常8質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。この下限より低濃度では助剤の効果がほとんど発現しない場合がある。また、逆に濃度が高すぎると高負荷放電特性等の電池の特性が低下する場合がある。

また、上記助剤のうちフッ化ベンゼン、フッ化トルエンは溶媒としても使用することが可能であり、そのときのフッ化ベンゼン、フッ化トルエンの濃度は、非水系電解液全体に対し8質量%以上、50質量%以下の範囲とすることが好ましい。

#### 【 0 0 6 1 】

( 電解液の調製 )

本発明の請求項1に係る非水系電解液は、非水溶媒に、電解質、化学式 ( I ) で表される不飽和カルボン酸エステルと、必要に応じて他の化合物を溶解することにより調製できる。非水系電解液の調製に際しては、各原料は、電解液とした場合の水分を低減させるため予め脱水しておくのが好ましい。通常50ppm以下、好ましくは30ppm以下、特に好ましくは10ppm以下までそれぞれ脱水するのがよい。また、電解液調製後に、脱水、脱酸処理等を実施してもよい。

本発明の非水系電解液は、非水系電解液電池の中でも二次電池用、即ち非水系電解液二

次電池、例えばリチウム二次電池用の非水系電解液として用いるのに好適である。以下、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池について説明する。

【0062】

<非水系電解液二次電池>

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が上記本発明の非水系電解液であることを特徴とするものである。

【0063】

(電池構成)

本発明に係る非水系電解液二次電池は、上記本発明の非水系電解液を用いて作製される以外は従来公知の非水系電解液二次電池と同様、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であり、通常、正極と負極とを上記本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜を介してケースに収納することで得られる。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

10

【0064】

(負極)

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。その具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。

20

これらの負極活物質は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。中でも好ましいものは炭素質材料、合金系材料である。

【0065】

黒鉛は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335~0.338nm、特に0.335~0.337nmであるものが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常10nm以上、好ましくは50nm以上、特に好ましくは100nm以上である。灰分は、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下である。

【0066】

黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものとして好ましいのは、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.338nmである黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料との割合が質量比で99/1~80/20であるものである。これを用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

30

【0067】

炭素質材料の粒径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上、最も好ましくは7μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは30μm以下である。

40

炭素質材料のBET法による比表面積は、通常0.3m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは0.5m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは0.7m<sup>2</sup>/g以上、更に好ましくは0.8m<sup>2</sup>/g以上であり、通常25.0m<sup>2</sup>/g以下、好ましくは20.0m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは15.0m<sup>2</sup>/g以下、更に好ましくは10.0m<sup>2</sup>/g以下である。

【0068】

また、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析し、1570~1620cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピークP<sub>A</sub>のピーク強度をI<sub>A</sub>、1300~1400cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピークP<sub>B</sub>のピーク強度をI<sub>B</sub>とした場合、I<sub>B</sub>とI<sub>A</sub>の比で表されるR値(=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>)が、0.01~0.7の範囲であるものが好ましい。また、1570~1620cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピークの半値幅が、26cm<sup>-1</sup>以下、特に25cm<sup>-1</sup>以下

50

であるものが好ましい。

【0069】

合金系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば特に限定はされず、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、リン化物等の化合物のいずれであってもよい。好ましくはリチウム合金を形成する単体金属及び合金を含む材料であり、13族及び14族の金属・半金属元素（即ち炭素を除く）を含む材料あることがより好ましく、更にはアルミニウム、ケイ素、及びスズ（これらを以下「特定金属元素」という場合がある）の単体金属、及びこれらの元素を含む合金又は化合物である事が好ましい。

【0070】

特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する負極活物質の例としては、何れか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、リン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

【0071】

また、これらの複合化合物が、金属単体、合金、又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も例として挙げることができる。より具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として動作しない金属との合金を用いることができる。また例えばスズでは、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

【0072】

これらの負極活物質の中でも、電池にしたときに単位質量当りの容量が大きいことから、何れか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素の合金、特定金属元素の酸化物や炭化物、窒化物等が好ましく、特に、ケイ素及び/又はスズの金属単体、合金、酸化物や炭化物、窒化物等が、単位質量当りの容量が大きく好ましい。

また、金属単体又は合金を用いるよりは単位質量当りの容量には劣るものの、サイクル特性に優れることから、ケイ素及び/又はスズを含有する以下の化合物も好ましい。

【0073】

・ケイ素及び/又はスズと酸素との元素比が通常0.5以上であり、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.1以下のケイ素及び/又はスズの酸化物。

・ケイ素及び/又はスズと窒素との元素比が通常0.5以上であり、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.1以下のケイ素及び/又はスズの窒化物。

・ケイ素及び/又はスズと炭素との元素比が通常0.5以上であり、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.1以下のケイ素及び/又はスズの炭化物。

【0074】

また、これらの合金系材料は粉末のものでも薄膜状のものでもよく、結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

合金系材料の平均粒径は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常50µm以下、好ましくは20µm以下、特に好ましくは10µm以下、通常0.1µm以上、好ましくは1µm以上、特に好ましくは2µm以上である。粒径が大きすぎる場合、電極の膨張が大きくなり、サイクル特性が低下してしまう可能性がある。また、小さ過ぎる場合、集電が取りにくくなり、容量が十分に発現しない可能性がある。

【0075】

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸

10

20

30

40

50

蔵・放出可能であれば、特に限定はされないが、リチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記する）が好ましい。

また、リチウムチタン複合酸化物のリチウムやチタンの一部が、他の金属元素、例えば、Na、K、Co、Al、Fe、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素で置換されているものも好ましい。

【0076】

更に、 $Li_x Ti_y M_z O_4$  で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、 $0.7 < x < 1.5$ 、 $1.5 < y < 2.3$ 、 $0 < z < 1.6$ であることが、リチウムイオンの吸蔵・放出の際の構造が安定であることから好ましい（Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす）。

10

【0077】

中でも、 $Li_x Ti_y M_z O_4$  で表されるリチウムチタン複合酸化物のx、y、zが以下の(a)～(c)のいずれかを満足する場合の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

(a)  $1.2 < x < 1.4$ 、 $1.5 < y < 1.7$ 、 $z = 0$

(b)  $0.9 < x < 1.1$ 、 $1.9 < y < 2.1$ 、 $z = 0$

(c)  $0.7 < x < 0.9$ 、 $2.1 < y < 2.3$ 、 $z = 0$

特に好ましい代表的な組成は、(a)では $Li_{4/3} Ti_{5/3} O_4$ 、(b)では $Li_{1/2} Ti_2 O_4$ 、(c)では $Li_{4/5} Ti_{11/5} O_4$ である。

20

また、 $Z = 0$ の場合の構造については、例えば、 $Li_{4/3} Ti_{4/3} Al_{1/3} O_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【0078】

(正極)

正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましく、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物等が挙げられる。

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 $LiCoO_2$ 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 $LiNiO_2$ 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2MnO_3$ 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したもの、即ち、 $LiCoO_2$ 等のリチウム・コバルト複合酸化物のCoの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したもの、 $LiNiO_2$ 等のリチウム・ニッケル複合酸化物のNiの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したもの、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2MnO_3$ 等のリチウム・マンガン複合酸化物のMnの一部をAl、Ti、V、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの中では、 $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ （a、bは0以上1未満の数字を表すが、a、bが共に0の場合を除く）、 $LiNi_{1-c-d-e}Co_cAl_dMg_eO_2$ （c、d、eは0以上1未満の数字を表すが、c、d、eが共に0の場合を除く）が好ましく、更には $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ （ $0 < a < 0.4$ 、 $0 < b < 0.4$ ）、 $LiNi_{1-c-d-e}Co_cAl_dMg_eO_2$ （ $0 < c < 0.3$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0 < e < 0.05$ ）が好ましく、特に $LiNi_{1/3}Co_{0.1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.03}Mg_{0.02}O_2$ が好ましい。

30

40

【0079】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 $LiFePO_4$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiFeP_2O_7$ 等のリン酸鉄類、 $LiCoPO_4$ 等のリン酸コバルト類

50

、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したものの、即ち、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ 等のリン酸鉄類のFeの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したもの、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリン酸コバルト類のCoの一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

#### 【0080】

これらの正極活物質は単独で用いても、複数を併用しても良い。

また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質（表面付着物質）が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

10

#### 【0081】

表面付着物質の量としては、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、正極活物質に対して質量で、好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上、更に好ましくは10ppm以上、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

20

#### 【0082】

（電極）

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有するポリマー、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー等が挙げられる。

30

#### 【0083】

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤等を含有させてもよい。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

#### 【0084】

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料、グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

40

充填剤としてはアルミナ、シリカ等の金属酸化物等が挙げられる。

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極又は正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した後に、プレスすることによって形成することができる。

#### 【0085】

また、活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成型によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成することもできる。

負極活物質に黒鉛を用いた場合、負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常1.45g/cm<sup>3</sup>以上であり、好ましくは1.55g/cm<sup>3</sup>以上、より好ましくは1.60g

50

$\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、特に好ましくは $1.65\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、である。

【0086】

また、正極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、好ましくは $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。

集電体としては各種のものが用いることができるが、通常は金属や合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、好ましいのは銅である。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が挙げられ、好ましいのはアルミニウム又はその合金である。

【0087】

(セパレータ、外装体)

正極と負極の間には、短絡を防止するために多孔膜(セパレータ)を介在させる。この場合、電解液は多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば、特に制限はなく、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又は不織布等が好ましい。

本発明に係る電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン、ラミネートフィルム等が用いられる。

上記した本発明の非水系電解液二次電池の作動電圧は通常 $2\text{ V} \sim 6\text{ V}$ の範囲である。

【0088】

(作用機構)

本発明に係る非水系電解液が、サイクル特性を向上する理由は明らかではなく、また、本発明は下記作用機構に限定されるものではないが、次のように推察される。

化学式(I)で表される不飽和カルボン酸エステルは、負極表面で還元分解されることで負極の表面に熱安定性の高い保護皮膜を形成し、負極と電解液成分との副反応を抑制していると考えられる。電解液成分の副反応が抑制されることで充放電効率が向上し、サイクル特性が向上しているものと考えられる。

【実施例】

【0089】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

尚、下記実施例及び比較例で得られた電池の各評価方法を以下に示す。

【0090】

[初期容量評価]

非水系電解液二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、 $25^\circ\text{C}$ において、 $0.2\text{ C}$ に相当する定電流で $4.1\text{ V}$ まで充電した後、 $0.2\text{ C}$ の定電流で $3\text{ V}$ まで放電した。これを3サイクル行って電池を安定させた。次いで、 $0.7\text{ C}$ の定電流で $4.2\text{ V}$ まで充電後、 $4.2\text{ V}$ の定電圧で電流値が $0.05\text{ C}$ になるまで充電を実施した。この後、 $0.2\text{ C}$ の定電流で $3\text{ V}$ まで放電して、初期放電容量を求めた。

ここで、 $1\text{ C}$ とは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、例えば、 $0.2\text{ C}$ とはその $1/5$ の電流値を表す。

【0091】

[サイクル特性評価試験]

容量評価試験の終了したシート状電池を、 $45^\circ\text{C}$ において $0.7\text{ C}$ の定電流で $4.2\text{ V}$ まで充電後、 $4.2\text{ V}$ の定電圧で電流値が $0.05\text{ C}$ になるまで充電を実施し、次いで $1\text{ C}$ の定電流で $3\text{ V}$ まで放電した。この充放電サイクルを1サイクルとし、100サイクル繰り返した後の放電容量の、初期放電容量に対する割合を求め、これをサイクル後容量維持率(%)とした。

【0092】

(実施例1)

<非水系電解液の調製>

10

20

30

40

50

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（容量比 3 : 7）に、非水系電解液中の含有量としてメタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) 1 質量% を混合し、次いで十分に乾燥した  $\text{LiPF}_6$  を 1 モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した。

【0093】

< 正極の作製 >

正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 94 質量% と、導電材としてアセチレンブラック 3 質量% と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3 質量% とを、N - メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ 15  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が 3.1  $\text{g}/\text{cm}^3$  になるようにプレスして正極を作製した。

10

【0094】

< 負極の作製 >

負極活物質として人造黒鉛粉末 KS - 44 (ティムカル社製、商品名) 98 質量部に、増粘剤、バインダーとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパーション (カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%) 100 質量部、及び、スチレン - ブタジエンゴムの水性ディスパーション (スチレン - ブタジエンゴムの濃度 50 質量%) 2 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ 10  $\mu\text{m}$  の銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、負極活物質層の密度が 1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$  になるようにプレスして負極を作製した。

20

【0095】

< 二次電池の作製 >

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム (厚さ 40  $\mu\text{m}$ ) の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正・負極の端子を突設させながら挿入した後、非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。

この非水系電解液二次電池を用いて、サイクル特性評価試験を実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0096】

(実施例 2)

実施例 1 の電解液において、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) に代えて、メタクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル (PFPPMA) とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

30

【0097】

(実施例 3)

実施例 1 の電解液において、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) に代えて、アクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPAA) とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

40

【0098】

(実施例 4)

実施例 1 の電解液において、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) に代えて、アクリル酸 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル (PFPPAA) とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0099】

(比較例 1)

実施例 1 の電解液において、非水系電解液中の含有量としてメタクリル酸 2, 2, 3,

50

3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) 1 質量% を混合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0100】

(比較例 2)

実施例 1 の電解液において、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) に代えて、メタクリル酸プロピル (PMA) とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0101】

(比較例 3)

実施例 1 の電解液において、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) に代えて、メタクリル酸アリル (AMA) とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0102】

(比較例 4)

実施例 1 の電解液において、メタクリル酸 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル (TFPMA) に代えて、アクリル酸プロピル (PAA) とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、サイクル特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0103】

【表 1】

表 1

	サイクル後 容量維持率 (%)
実施例 1	76
実施例 2	74
実施例 3	75
実施例 4	72
比較例 1	69
比較例 2	65
比較例 3	58
比較例 4	60

【0104】

表 1 より、本発明にかかる非水系電解液を用いる (実施例 1 ~ 4) と、添加剤を含有しない場合 (比較例 1) や、化学式 (I) で表される不飽和カルボン酸エステルを含有しない場合 (比較例 2 ~ 4) に比べ、サイクル特性が向上することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明によれば、特に高温下におけるサイクル特性に優れた非水系電解液電池を提供することができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-118356(JP,A)  
特開2003-272700(JP,A)  
国際公開第2005/029631(WO,A1)  
国際公開第2006/077763(WO,A1)  
特開2009-295507(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-0587