

(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
2016年4月28日(28.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/063964 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/079884
- (22) 国際出願日: 2015年10月22日(22.10.2015)
- (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 2014-215007 2014年10月22日(22.10.2014) JP
特願 2014-234052 2014年11月18日(18.11.2014) JP
特願 2014-234053 2014年11月18日(18.11.2014) JP
特願 2014-234054 2014年11月18日(18.11.2014) JP
特願 2014-234055 2014年11月18日(18.11.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 張 涵(ZHANG, Han); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森 あゆみ(MORI, Ayumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

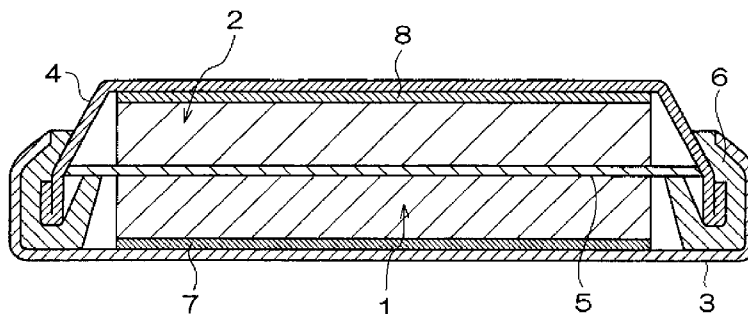
井化学株式会社内 Chiba (JP). 重松 明仁(SHIGEMATSU, Akihito); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 飯室 ゆう(HIMURO, Yu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 永川 桂大(NAGAKAWA, Keita); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 千田 光昭(CHIDA, Mitsuaki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 林 貴臣(HAYASHI, Takaomi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大西 仁志(ONISHI, Hitoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 宮里 将敬(MIYASATO, Masataka); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤山 聡子(FUJIYAMA, Satoko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: A lithium secondary battery which is provided with: a positive electrode containing a positive electrode active material that are capable of absorbing and desorbing lithium; a negative electrode containing a negative electrode active material that are capable of absorbing and desorbing lithium; and a nonaqueous electrolyte solution. At least one of the positive electrode and the negative electrode contains a polymer that is a reaction product of a compound (A) and a compound (B), and the nonaqueous electrolyte solution contains an additive (X). The additive (X) is at least one compound that is selected from the group consisting of carbonate compounds having a carbon-carbon unsaturated bond, carbonate compounds having a halogen atom, alkali metal salts, sulfonic acid ester compounds, sulfuric acid ester compounds, nitrile compounds, dioxane compounds and substituted aromatic hydrocarbon compounds. The compound (A) is at least one compound that is selected from the group consisting of amine compounds, amide compounds, imide compounds, maleimide compounds and imine compounds. The compound (B) is a compound having two or more carbonyl groups in each molecule, said compound being other than the compound (A).

(57) 要約: リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極及び上記負極の少なくとも一方が、化合物(A)と化合物(B)との反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が添加剤(X)を含有するリチウム二次電池。添加剤(X)は、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物; ハロゲン原子を有するカーボネート化合物; アルカリ金属塩; スルホン酸エステル化合物; 硫酸エステル化合物; ニトリル化合物; ジオキサン化合物; 並びに; 置換された芳香族炭化水素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。化合物(A)は、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。化合物(B)は、一分子内にカルボニル基を2つ以上有する、化合物(A)以外の化合物である。



WO 2016/063964 A1



H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、携帯電子機器の電源、車載、及び電力貯蔵などに利用される充放電可能なリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器、或いは電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。特に最近では、ハイブリッド自動車や電気自動車に搭載可能な、高容量で高出力かつエネルギー密度の高い電池の要望が急拡大している。

[0003] かかるリチウム二次電池は、主に、リチウムを吸蔵放出可能な材料を含む正極及びリチウムを吸蔵・放出可能な材料を含む負極、並びに、リチウム塩と非水溶媒とを含む非水電解液から構成される。

[0004] 正極に用いられる正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 のようなリチウム金属酸化物が用いられる。

[0005] また、非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどカーボネート類の混合溶媒（非水溶媒）に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ のようなLi電解質を混合した溶液が用いられている。

[0006] 一方、負極に用いられる負極用活物質としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（金属単体、酸化物、リチウムとの合金など）や炭素材料が知られており、特にリチウムを吸蔵、放出が可能なコークス、人造黒鉛、天然黒鉛を採用したリチウム二次電池が実用化されている。

[0007] リチウム二次電池の電池性能を改善する試みとして、種々の添加剤を非水電解液に含有させることが提案されている。

例えば、添加剤として、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレン

カーボネート（VEC）、フッ化エチレンカーボネート（FEC）等の環状カーボネート類を含有する非水電解液が知られている（例えば、下記特許文献1及び2参照）。

[0008] また、添加剤として、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、またはジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム等のリチウム塩タイプ化合物類を含有する非水電解液が知られている（例えば、下記特許文献3及び4参照）。

[0009] また、添加剤として環状硫酸エステルを含有する非水電解液が知られている（例えば、下記特許文献5参照）。

[0010] また、正極と非水電解質との反応を抑制でき、且つ低温環境下におけるサイクル特性に優れた電池として、非水電解液に特定構造を有するキレート化合物と、ニトリル化合物と、を含む非水電解質二次電池が知られている（例えば、下記特許文献6参照）。

また、電池のサイクル特性、電池容量、保存特性などの電池特性を向上できるリチウム二次電池用非水電解液として、非水溶媒に電解質が溶解されたり、さらにニトリル化合物とS=O基含有化合物とを含有するリチウム二次電池用非水電解液が知られている（例えば、下記特許文献7参照）。

[0011] また、低温特性や保存特性などの電池特性に悪影響を及ぼさなく、かつ電池の安全性を確保した電流遮断封口体を電池容器に備えるリチウム二次電池を与え得る非水系電解液として、主として電解質としてリチウム塩を溶解する非水溶媒とからなり、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体またはシクロアルキルベンゼン誘導体を含有する非水系電解液が知られている（例えば、下記特許文献8参照）。

[0012] 一方、高容量、高出力でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の安全性が大きな課題となっている。

安全性を高める手法として、窒素含有ポリマーを正極活物質上に被覆する技術が開示されている（例えば、下記特許文献9参照）。この窒素含有ポリマーは、リチウム二次電池に異常が発生してリチウム二次電池の温度が上昇

する際、架橋反応を起こすことにより、熱暴走を抑制するとされている。

- [0013] 特許文献1：特許第3573521号公報
特許文献2：特許第4489207号公報
特許文献3：特許第3439085号公報
特許文献4：特許第3722685号公報
特許文献5：特許第3978881号公報
特許文献6：特許第5289091号公報
特許文献7：特開2004-179146号公報
特許文献8：特許第3113652号公報
特許文献9：特開2010-157512号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] しかし、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、電池抵抗の上昇が抑えられたリチウム二次電池を提供することが求められている。

従って、本発明の一態様の目的は、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、電池抵抗の上昇が抑えられたリチウム二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 上記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

- [0016] <1> リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、

前記正極及び前記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し前記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマーを含有し、

前記非水電解液が、

炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；
 ハロゲン原子を有し炭素－炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；
 アルカリ金属塩；
 スルホン酸エステル化合物；
 硫酸エステル化合物；
 ニトリル化合物；
 ジオキサン化合物；並びに；
 ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物；
 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である添加剤(X)
 を含有するリチウム二次電池。

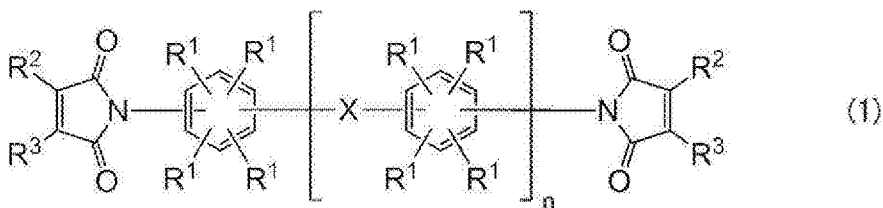
[0017] <2> 前記ポリマーが、前記マレイミド化合物と前記化合物(B)との反応生成物である<1>に記載のリチウム二次電池。

<3> 前記化合物(B)が、バルビツール酸及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である<1>又は<2>に記載のリチウム二次電池。

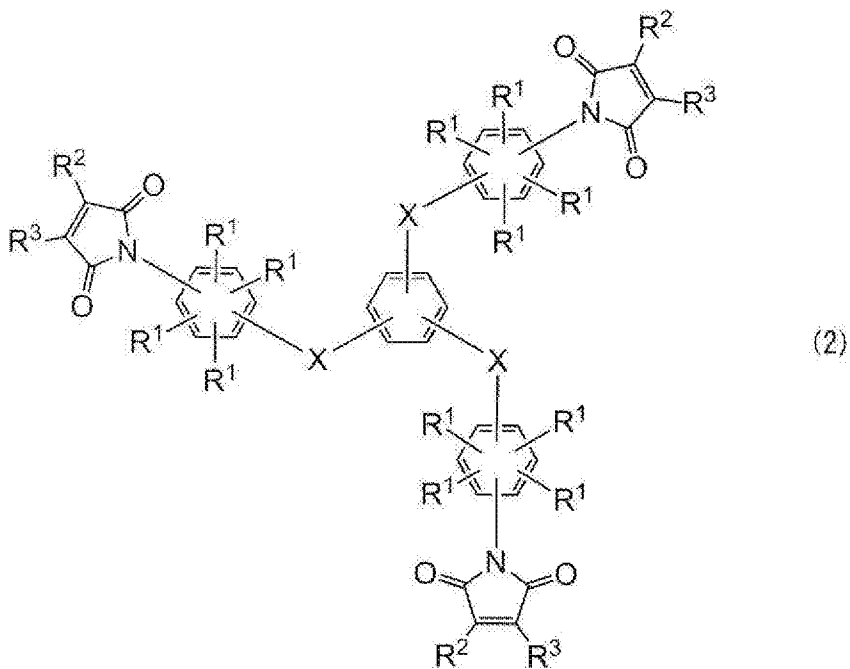
<4> 前記ポリマーが、反応性二重結合を有する<1>～<3>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<5> 前記マレイミド化合物が、一般式(1)～(4)のいずれか1つで表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である<1>～<4>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

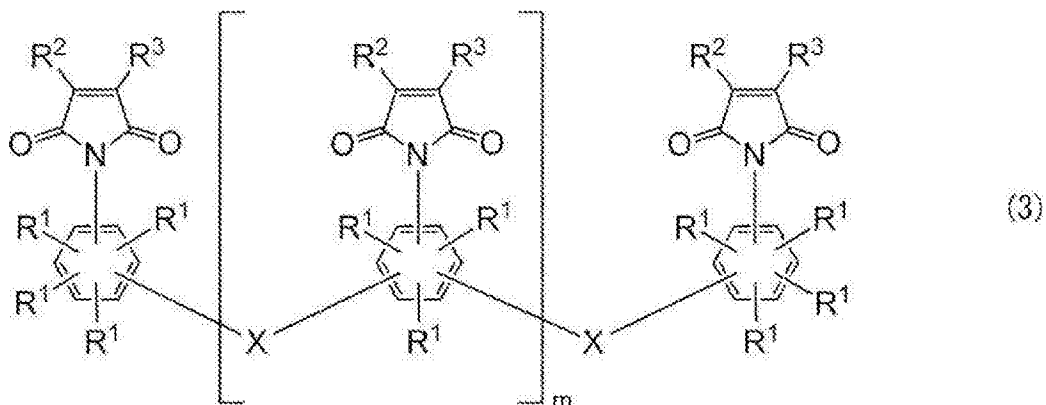
[0018] [化1]



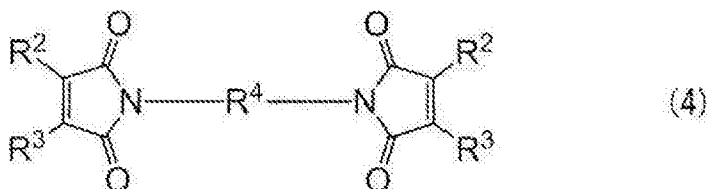
[0019] [化2]



[0020] [化3]



[0021] [化4]



[0022] 一般式 (1) 中、n は 0 以上の整数である。

一般式 (3) 中、m は 1 以上 1000 以下の実数を表す。

一般式 (1) ~ (3) 中、X は -O-、-SO₂-、-S-、-CO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CR=CR- (R は水素

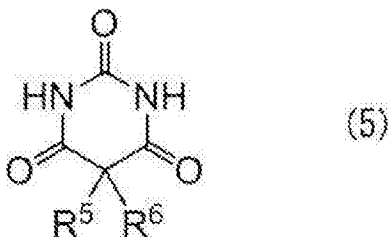
原子又はアルキル基)、又は単結合を表す。一般式(1)～(3)中、一分子内に複数のXが存在するときは、複数のXは同一であっても異なってもよい。

一般式(1)～(3)中、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を表す。一般式(1)～(3)中、一分子内に複数存在するR¹は、同一であっても異なってもよい。一般式(1)～(3)中、R²及びR³はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。

一般式(4)中、R⁴は側鎖を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基、-NR³-, -C(O)CH₂-, -CH₂OCH₂-, -C(O)-, -O-, -O-O-, -S-, -S-S-, -S(O)-, -CH₂S(O)CH₂-, 又は-SO₂-を表す。一般式(4)中、R²及びR³はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。

[0023] <6> 前記バルビツール酸及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が、一般式(5)で表される化合物である<3>に記載のリチウム二次電池。

[0024] [化5]



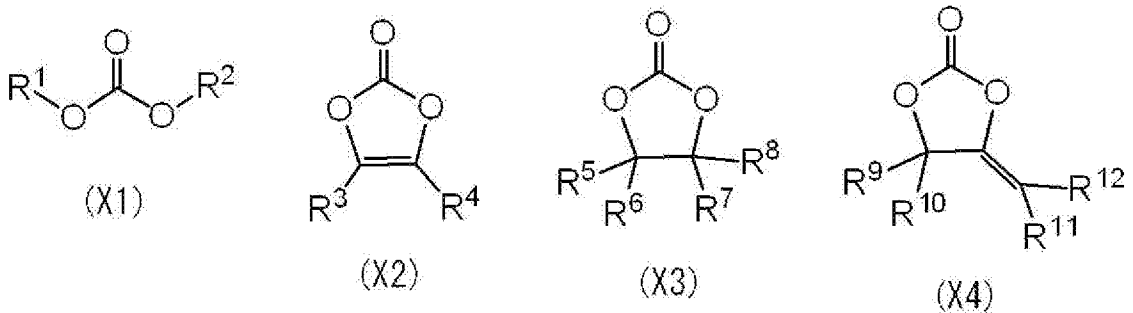
[0025] 一般式(5)中、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基又は2-ペンチル基を表す。

[0026] <7> 前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、前記ポリマーを含有する合材層を含み、前記合材層中における前記ポリマーの含有量が、0.01質量%～5質量%である<1>～<6>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<8> 前記炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物が、一般式

(X1) で表される鎖状カーボネート化合物、一般式 (X2) で表される環状カーボネート化合物、一般式 (X3) で表される環状カーボネート化合物、及び一般式 (X4) で表される環状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である<1>~<7>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[0027] [化6]



[0028] 一般式 (X1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1~12 の基を表し、当該炭素数 1~12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。 R^1 及び R^2 のうちの少なくとも1つは、炭素-炭素不飽和結合を有する。

一般式 (X2) 中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1~12 の基を表し、当該炭素数 1~12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。

一般式 (X3) 中、 R^5 ~ R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1~12 の基を表し、当該炭素数 1~12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。 R^5 ~ R^8 のうちの少なくとも1つは、炭素-炭素不飽和結合を有する。 R^5 又は R^6 と R^7 又は R^8 とが一体となって、それぞれが結合する炭素原子と共に、ベンゼン環構造又はシクロヘキシル環構造を形成してもよい。

一般式 (X4) 中、 R^9 ~ R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1~12 の基を表し、当該炭素数 1~12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。

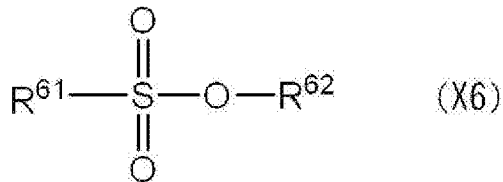
[0029] <9> 前記アルカリ金属塩が、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸

塩、オキサラト塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、イミド塩及びメチド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である<1>~<8>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<10> 前記アルカリ金属塩が、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である<9>に記載のリチウム二次電池。

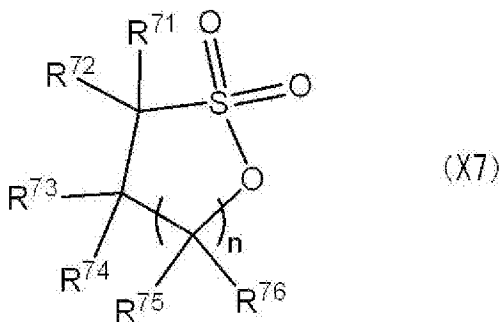
<11> 前記スルホン酸エステル化合物が、一般式(X6)で表される鎖状スルホン酸エステル化合物、一般式(X7)で表される環状スルホン酸エステル化合物、一般式(X8)で表される環状スルホン酸エステル化合物、及び一般式(X9)で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である<1>~<10>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[0030] [化7]



[0031] 一般式(X6)中、 R^{61} 及び R^{62} は、それぞれ独立に、炭素数1~12の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数6~12のアリール基、又は、炭素数6~12のヘテロ環基を表す。いずれの基においても、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

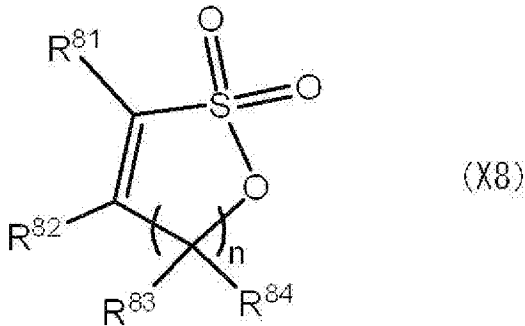
[0032] [化8]



[0033] 一般式(X7)中、 R^{71} ~ R^{76} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン

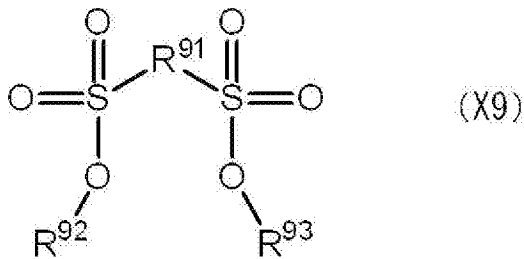
原子、又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、nは0～3の整数である。

[0034] [化9]



[0035] 一般式 (X8) 中、 $R^{81} \sim R^{84}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、nは0～3の整数である。

[0036] [化10]



[0037] 一般式 (X9) 中、 R^{91} は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は炭素数1～3のハロゲン化アルキレン基を表す。

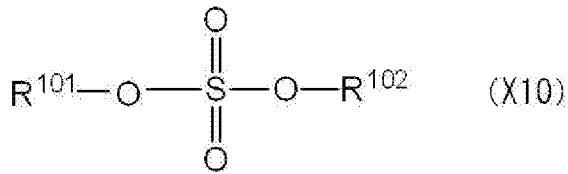
一般式 (X9) 中、 R^{92} 及び R^{93} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、若しくはアリール基を表すか、又は、

一体となって、炭素数1～10のアルキレン基、若しくは1, 2-フェニレン基を表し、前記1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。

[0038] <12> 前記硫酸エステル化合物が、一般式 (X10) で表される鎖状硫酸エステル化合物及び一般式 (X11) で表される環状硫酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である<1>～<11>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

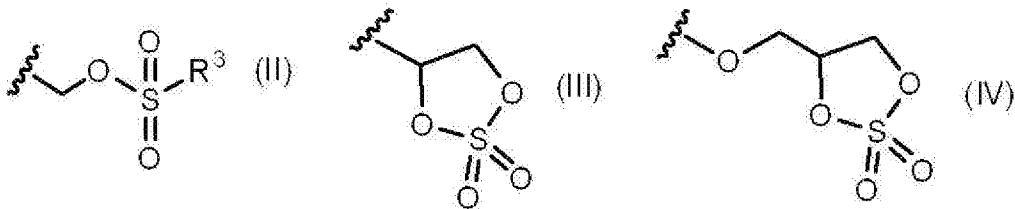
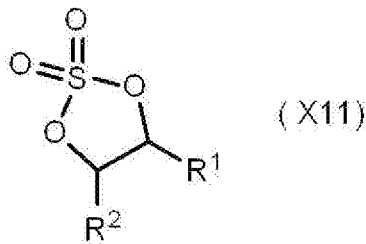
[0039]

[化11]



[0040] 一般式 (X10) 中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は、炭素数 6 ~ 12 のヘテロ環基を表す。いずれの基においても、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0041] [化12]



[0042] 一般式 (X11) 中、 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、一般式 (II) で表される基若しくは式 (III) で表される基を表すか、又は、 R^1 及び R^2 が一体となって、 R^1 が結合する炭素原子及び R^2 が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基を表す。

一般式 (II) 中、 R^3 は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又は式 (III) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、及び式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (X11) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 (II) で表される基は、同

一であっても互いに異なってもよい。

[0043] <13> 前記ニトリル化合物が、一般式 (X12) で表されるニトリル化合物である<1>~<12>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[0044] [化13]



[0045] 一般式 (X12) 中、Aは、水素原子又はニトリル基を表す。

一般式 (X12) 中、Xは、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^{11}-$ 、 $-CFR^{12}-$ 、 $-CR^{13}R^{14}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、又は $-NR^{15}-$ を表す。

$R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~5の炭化水素基又はニトリル基を表す。

一般式 (X12) 中、nは1以上の整数を表す。

一般式 (X12) 中、nが2以上の整数であるとき、複数のXは同一であっても異なってもよい。

[0046] <14> 前記芳香族炭化水素化合物が、フッ素原子、塩素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のハロゲン化アルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、及び、炭素数6~12のハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物である<1>~<13>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<15> 30℃における電池抵抗値R0に対する150℃における電池抵抗値R1の比〔R1/R0〕が3.8以上である<1>~<14>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[0047] <16> リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、

30℃における電池抵抗値R0に対する150℃における電池抵抗値R1の比〔R1/R0〕が3.8以上であり、

前記非水電解液が、
炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；
ハロゲン原子を有し炭素－炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；
アルカリ金属塩；
スルホン酸エステル化合物；
硫酸エステル化合物；
ニトリル化合物；
ジオキサン化合物；並びに；
ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物
からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である添加剤(X)
を含有するリチウム二次電池。

[0048] <17> <1>～<16>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

発明の効果

[0049] 本発明の一態様によれば、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、電池抵抗の上昇が抑えられたリチウム二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0050] [図1]本発明の一態様に係るリチウム二次電池の一例を示すコイン型電池の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0051] 以下、本発明の第1態様～第9態様について説明する。

第1態様～第9態様のうちの少なくとも2つは、概念的に重複する部分を有していてもよい。

[0052] [第1態様]

第1態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活

物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、

前記正極及び前記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し前記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマー(以下、「特定ポリマー」ともいう)を含有し、

前記非水電解液が、添加剤(X)を含有するリチウム二次電池である。

ここで、添加剤(X)は、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；アルカリ金属塩；スルホン酸エステル化合物；硫酸エステル化合物；ニトリル化合物；ジオキサン化合物；並びに；ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリアル基、及び、ハロゲン化アリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0053] 第1態様によれば、正極及び負極の少なくとも一方が上記特定ポリマーを含有することと、非水電解液が添加剤(X)を含有することと、の組み合わせにより、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善される。

更に、第1態様によれば、上記の組み合わせにより、電池抵抗の上昇(特に、繰り返し充放電による電池抵抗の上昇)が抑えられる。

[0054] 本明細書において、「繰り返し充放電」の概念には、後述の実施例における「トリクル充電」の概念も包含される。

ここで、「トリクル充電」とは、リチウム二次電池の自然放電を補うために、絶えず微小電流により充電することを指す。

[0055] 上記の組み合わせにより、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、かつ、電池抵抗の上昇が抑制される理由は必ずしも定かではないが、以下のように推測される。

即ち、添加剤（X）は充放電初期において、正極活物質及び負極活物質の少なくとも一方（以下、「活物質」ともいう）の表面上で反応することにより、活物質の表面を被覆する保護膜を形成する。この保護膜が、繰り返し充放電による活物質の劣化を抑制して、良好な容量維持率の維持や電気抵抗上昇の抑制に寄与する。しかし、添加剤（X）のみでは、活物質の表面に、保護膜によって被覆されていない部分（例えば、保護膜の境界領域）が存在し、その部分で活物質の劣化が進行する場合がある。

一方、正極及び負極の少なくとも一方に含有される上記特定ポリマーは、繰り返し充放電を実施することにより、ごく僅かではあるが、次第に活物質と反応する。

添加剤（X）と特定ポリマーとの組み合わせを含む第1態様では、まず、充放電初期において、添加剤（X）が、活物質の表面を被覆する保護膜を形成する。次いで、繰り返し充放電時において、特定ポリマーと活物質との反応が進行し、活物質表面の、保護膜によって被覆されていない部分（例えば、保護膜の境界領域）を強化する。

以上のように、第1態様では、添加剤（X）と特定ポリマーとが協働し、繰り返し充放電後の放電容量維持率を改善し、かつ、電池抵抗の上昇を抑制すると考えられる。

[0056] 上述した特定ポリマーと活物質との反応は、特定ポリマーが反応性二重結合を有する場合に、より進行し易くなると考えられる。

特定ポリマーの好ましい範囲については後述する。

[0057] また、第1態様に係るリチウム二次電池は、30℃における電池抵抗値R0に対する150℃における電池抵抗値R1の比〔R1/R0〕が3.8以上であることが好ましい。

上記比〔R1/R0〕が3.8以上であることにより、繰り返し充放電後の放電容量維持率がより効果的に改善され、電池抵抗の上昇（特に、繰り返し充放電による電池抵抗の上昇）がより抑制される。

この理由は必ずしも定かではないが、以下のように推測される。

上記比〔R1/R0〕が3.8以上であること、即ち、リチウム二次電池の温度が上昇した場合にこのリチウム二次電池の電池抵抗が上昇することは、繰り返し充放電時において、上述した特定ポリマーと活物質との反応が効果的に進行することを意味している。

従って、上記比〔R1/R0〕が3.8以上であると、上述した、添加剤(X)と特定ポリマーとの組み合わせの効果がより効果的に発揮され、その結果、繰り返し充放電後の放電容量維持率がより効果的に改善され、電池抵抗の上昇(特に、繰り返し充放電による電池抵抗の上昇)がより抑制されると考えられる。

[0058] 上記比〔R1/R0〕は、3.8以上であるが、3.9以上が好ましく、4.0以上がより好ましい。

また、上記比〔R1/R0〕の上限には特に制限はないが、上限は、100であることが好ましく、100であることがより好ましい。

[0059] 以下、第1態様に係るリチウム二次電池における、正極及び負極(以下、これらをまとめて「リチウム二次電池用電極」と称することがある)について説明し、次いで非水電解液について説明する。

[0060] ≪リチウム二次電池用電極(正極及び負極)≫

第1態様に係るリチウム二次電池は、リチウム二次電池用電極(正極及び負極)を備える。

[0061] <正極活物質>

正極は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む。

正極活物質としては、リチウムの吸蔵放出が可能な材料であれば特に限定されず、リチウムイオン二次電池に通常用いられる正極活物質を用いることができる。

正極活物質として、具体的には、リチウム-マンガン複合酸化物(LiMn₂O₄など)、リチウム-ニッケル複合酸化物(LiNiO₂など)、リチウム-コバルト複合酸化物(LiCoO₂など)、リチウム-鉄複合酸化物(LiFeO₂など)、リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物(LiNi_{0.5}

Mn_{0.5}O₂など)、リチウム-ニッケル-コバルト複合酸化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂など)、リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物(LiFePO₄など)、リチウム-遷移金属硫酸化合物(Li_xFe₂(SO₄)₃など)、固溶体化合物(Li₂MO₃-LiMO₂(ここで、Mは、Ni、Co、又はMnである))、酸化バナジウム系化合物、ケイ酸塩系化合物、硫黄系化合物、等が挙げられる。

[0062] 正極に含まれる正極活物質は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

正極が、正極活物質を含む合材層を備える場合、合材層中における正極活物質の含有割合は、合材層全量に対し、例えば10質量%以上、好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。また、正極活物質の含有割合は、合材層全量に対し、例えば99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。

合材層については後述する。

[0063] <負極活物質>

負極は、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む。

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な酸化物、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種(単独で用いてもよいし、これらの2種以上を含む混合物を用いてもよい)を用いることができる。

[0064] リチウム(又はリチウムイオン)との合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金、チタン酸リチウムなどを挙げることができる。

[0065] 負極活物質としては、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料が好ましい。

このような炭素材料としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料(人

造黒鉛、天然黒鉛）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。

上記炭素材料の形態は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってもよい。

[0066] 上記非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、1500℃以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチカーボンファイバー（MCF）などが例示される。

[0067] 上記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。

人造黒鉛としては、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが用いられる。

また、黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができる。また、黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したもの、非晶質炭素で被覆したもの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

[0068] これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。上記炭素材料としては、特にX線解析で測定した（002）面の面間隔 d （002）が0.340nm以下の炭素材料が好ましい。

また、炭素材料としては、真密度が 1.70 g/cm^3 以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料も好ましい。

以上のような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度をより高くすることができる。

[0069] <特定ポリマー>

第1態様において、正極及び負極の少なくとも一方は、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（A）と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し前記化合物（A）以外の化合物（B）と、の反応生成物であるポリマー（「特定ポリマー」）を含有する。

[0070] 特定ポリマーは、正極のみに含有されていてもよいし、負極のみに含有されていてもよいし、正極及び負極の両方に含有されていてもよい。

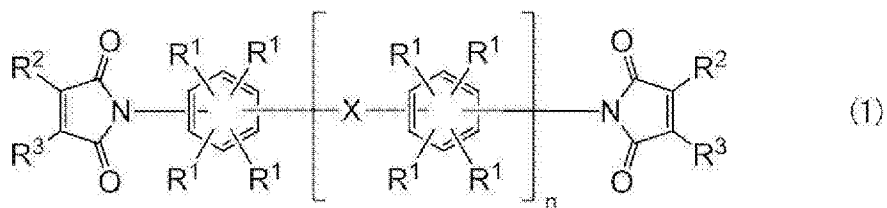
特定ポリマーは、少なくとも正極に含有されていることが好ましい。

[0071] また、特定ポリマーを製造する際、化合物（A）及び化合物（B）は、それぞれ1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

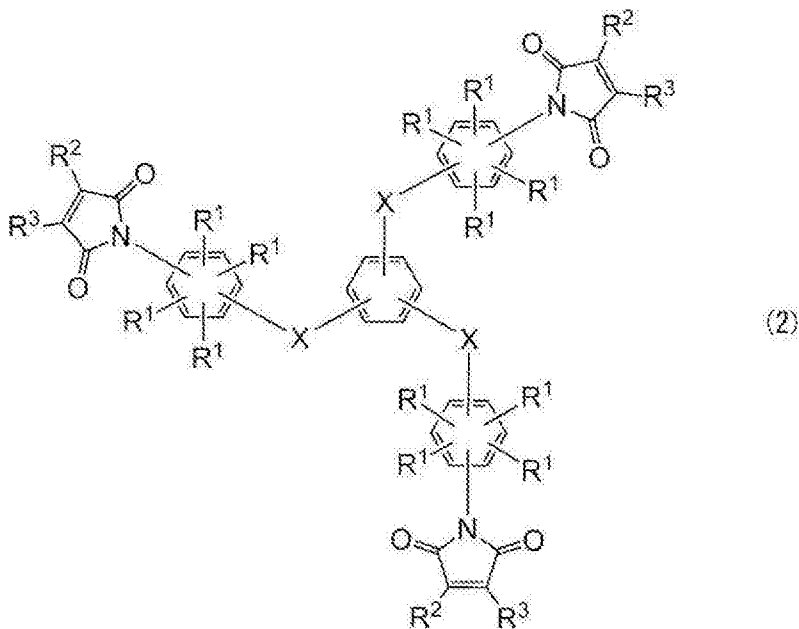
[0072] 化合物（A）としては、マレイミド化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

化合物（A）としては、一般式（1）～（4）のいずれか1つで表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0073] [化14]

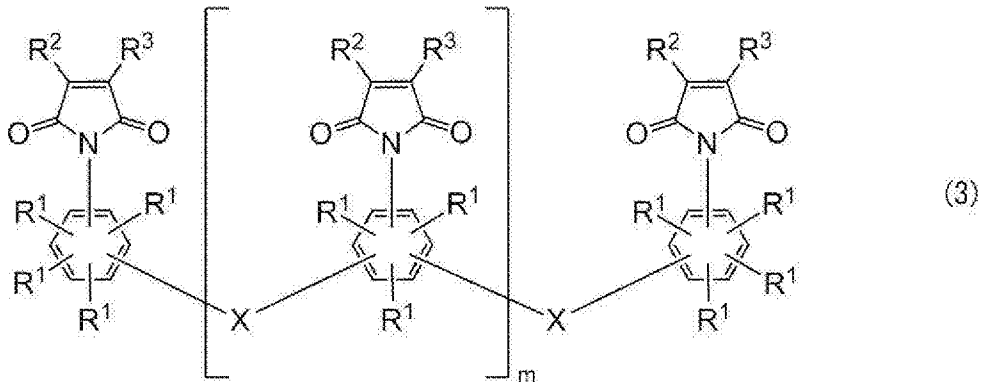


[0074] [化15]

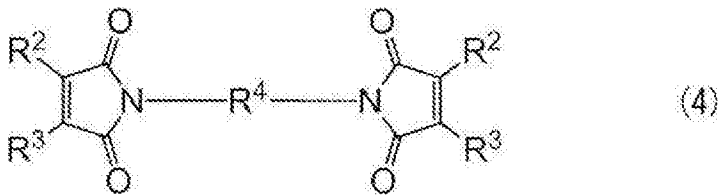


[0075]

[化16]



[0076] [化17]



[0077] 一般式 (1) 中、 n は 0 以上の整数である。一般式 (1) 中、 n は 1 から 10 が好ましい。

一般式 (3) 中、 m は 1 以上 1000 以下の実数を表す。

[0078] マレイミド化合物として一般式 (3) で表される化合物を用いる場合、一般式 (3) 中の m が異なる複数の化合物を用いてもよい。

[0079] 一般式 (1) ~ (3) 中、 X は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CR=CR-$ (R は水素原子又はアルキル基)、又は単結合を表す。一般式 (1) ~ (3) 中、一分子内に複数の X が存在するときは、複数の X は同一であっても異なってもよい。

一般式 (1) ~ (3) 中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を表す。一般式 (1) ~ (3) 中、一分子内に複数存在する R^1 は、同一であっても異なってもよい。

一般式 (1) ~ (3) 中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。

一般式 (4) 中、 R^4 は、側鎖を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン

基、 $-NR^3-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-CH_2S(O)CH_2-$ 、又は $-SO_2-$ を表す。

一般式(4)中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。

[0080] 一般式(3)で表される化合物としては、 m が1以上100以下であり、 R^1 および R^2 が水素原子であり、 X が $-CH_2-$ である化合物が好ましい。

[0081] マレイミド化合物としては、以下の具体例から選ばれる少なくとも1種のビスマレイミド化合物が特に好ましい。

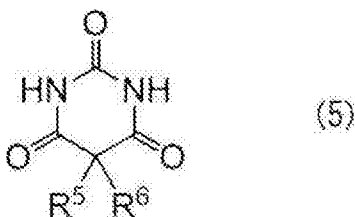
即ち、特に好ましいビスマレイミド化合物の具体例としては、

1, 1' - (メチレンジ-4, 1-フェニレン) ビスマレイミド、
 N, N' - (1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジイル) ビスマレイミド、
 N, N' - (4-メチル-1, 3-フェニレン) ビスマレイミド、
 1, 1' - (3, 3' - ジメチル1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジイル)
) ビスマレイミド、
 N, N' - エチレンジマレイミド、
 N, N' - (1, 2-フェニレン) ジマレイミド、
 N, N' - (1, 3-フェニレン) ジマレイミド、
 N, N' - ケトンジマレイミド、
 N, N' - メチレンビスマレイミド、
 ビスマレイミドメチルエーテル、
 1, 2-ビス(マレイミド)-1, 2-エタンジオール、
 N, N' - 4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、及び
 4, 4' - ビス(マレイミド) - ジフェニルスルホンが挙げられる。

[0082] 化合物(B)は、バルビツール酸及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

バルビツール酸及びその誘導体としては、一般式(5)で表される化合物がより好ましい。

[0083] [化18]



[0084] 一般式(5)中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基又は2-ペンチル基を表す。

[0085] また、特定ポリマーは、マレイミド化合物と化合物(B)との反応生成物であることが好ましい。

[0086] また、特定ポリマーは、窒素原子を含むこと(即ち、窒素含有ポリマーであること)が好ましい。

[0087] また、前述のとおり、特定ポリマーは、反応性二重結合を有することが好ましい。これにより、特定ポリマーと活物質との反応がより進行し易くなるため、繰り返し充放電後の放電容量維持率がより改善され、かつ、電池抵抗の上昇がより抑制される。

[0088] 特定ポリマーは、反応性二重結合を複数有することがより好ましい。

また、特定ポリマーの原料の一つとしてマレイミド化合物を用いる場合、反応性二重結合は、マレイミド骨格に含まれる反応性二重結合であることが好ましい。

[0089] また、特定ポリマーの原料として、マレイミド化合物と一般式(5)で表される化合物とを用いる場合、特定ポリマーが生成される反応は、マレイミド化合物のマレイミド骨格中の二重結合と、一般式(5)で表される化合物の環状構造中の-NH-及び-C R^5 R R^6 -の少なくとも一方と、の反応を含むことが好ましい。

この場合、特定ポリマーが生成される反応では、マレイミド化合物全体における複数の二重結合のうちの一部が反応し、残りが反応性二重結合として残存することがより好ましい。

[0090] また、特定ポリマーの重量平均分子量 (M_w) には特に制限はないが、1000~500000であることが好ましく、2000~200000であることがより好ましく、10000~100000であることが更に好ましく、10000~50000であることが特に好ましい。

また、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比である分子量分布 [M_w/M_n] は、200以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、70以下であることが特に好ましい。

分子量分布 [M_w/M_n] は、理想的には1であるが、5以上であってもよく、また、10以上であってもよい。

ここで、 M_w 及び M_n は、いずれもゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定された、PEG/PEO換算の値を意味する。

[0091] 正極及び負極の少なくとも一方に含有され得る特定ポリマーは、1種のみであっても2種以上であってもよい。

また、特定ポリマーは、正極及び負極の少なくとも一方の合材層に含有されることが好ましい。

合材層については後述する。

[0092] 第1態様におけるリチウム二次電池用電極は (即ち、正極及び負極の各々は)、集電体と合材層とを備え得る。

集電体の少なくとも一部と合材層の少なくとも一部とは、接触していることが好ましい。

[0093] <集電体>

集電体としては、各種のものを使用することができるが、例えば、金属や合金を用いることができる。

正極における集電体としては、アルミニウム、ニッケル、SUS等が挙げられる。

負極における集電体としては、銅、ニッケル、SUS等が挙げられる。

[0094] <合材層>

合材層は、活物質 (正極活物質又は負極活物質) 及びバインダーを含み得

る。合材層は、更に、導電助剤を含んでいてもよい。

特に、正極における合材層は、導電助剤を含むことが好ましい。

[0095] 正極における合材層及び負極における合材層の少なくとも一方は、上述した特定ポリマーを含有することが好ましい。

特定ポリマーは、少なくとも正極における合材層に含有されることがより好ましい。

合材層に含有され得る特定ポリマーは、1種のみであっても2種以上であってもよい。

合材層中における特定ポリマーの含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、第1態様による効果をより効果的に奏する観点から、合材層の全量に対し、0.001質量%～20質量%であることが好ましく、0.01質量%～5質量%の範囲であることがより好ましい。

[0096] (活物質)

正極が備え得る合材層は、活物質として、正極活物質を含み得る。

負極が備え得る合材層は、活物質として、負極活物質を含み得る。

正極活物質及び負極活物質の各々の好ましい態様は、前述したとおりである。

[0097] (バインダー)

バインダーとしては、水系バインダーを用いてもよいし、非水系バインダーを用いてもよい。

非水系バインダーとしては、たとえば、「最新リチウムイオン二次電池～安全性向上及び高機能化に向けた材料開発～」(235ページ、出版社 情報機構、出版年 2008)に記載の非水系バインダーが挙げられる。

非水系バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

水系バインダーとしては、SBRラテックスが特に好ましい。

[0098] (導電助剤)

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラックと、公知の導電助剤である炭素材料と、を組み合わせ使用することができる。

公知の導電助剤としては、導電性を有する炭素材料であれば特に限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、導電性炭素繊維（カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンファイバー）、フラーレン等を、単独で又は2種類以上を併せて使用することができる。

市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等（東海カーボン社製、ファーネスブラック）、プリンテックスL等（デグサ社製、ファーネスブラック）、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975 ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等（コロンビヤン社製、ファーネスブラック）、#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等（三菱化学社製、ファーネスブラック）、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、Black Pearls2000等（キャボット社製、ファーネスブラック）、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、SuperP-Li（TIMCAL社製）、ケッチェンブラックEC-300J、EC-600JD（アクゾ社製）、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35（電気化学工業社製、アセチレンブラック）、等が挙げられる。

グラファイトとしては、例えば、人造黒鉛、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

導電助剤中に含まれるアセチレンブラックの含有量は、好ましくは5質量%以上である。

[0099]（その他の成分）

合材層は、上述した成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。

例えば、合材層が合材スラリーから形成される場合、合材層には、その合材スラリー由来の各種配合成分が含まれていてもよい。

合材スラリー由来の各種配合成分の例として、増粘剤、界面活性剤、分散剤、濡れ剤、消泡剤、等が挙げられる。各種配合成分の具体例は、次述する「合材層の形成方法」の項に記載されている。

[0100] (合材層の形成方法)

合材層は、例えば、合材スラリーを作製した後、集電体上にこの合材スラリーを塗布し、乾燥することによって製造することができる。

特定ポリマーを含む合材層（以下、「特定合材層」とする）を形成する場合、例えば、活物質、バインダー、導電助剤、及び特定ポリマーを含む合材スラリーを塗布して特定合材層を形成してもよい；まず、活物質、バインダー、及び導電助剤を含む合材スラリーを塗布して塗膜を得、得られた塗膜上に特定ポリマーを含む溶液を塗布して特定合材層を形成してもよい。

[0101] 合材スラリーは、溶媒を含むことが好ましい。

溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンなどに代表される非プロトン性極性溶媒もしくはこれらの混合液を選択できる。

また、溶剤としては、水等のプロトン性極性溶剤を選択することもできる。

溶媒として非プロトン性極性溶媒を用いる場合には、バインダーとして非水系バインダーを用いることが好ましい。

溶媒としてプロトン性極性溶媒を用いる場合には、バインダーとして水系バインダーを用いることが好ましい。

[0102] 合材スラリーは、増粘剤を含んでいてもよい。

増粘剤としては、電気化学セル用として用いられる公知のものを使用することができ、たとえば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；（変性）ポリ（メタ）アクリル酸およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；（変性）ポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールとの共重合体、

無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールとの共重合体などのポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール；ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン；変性ポリアクリル酸；酸化スターチ；リン酸スターチ；カゼイン；各種変性デンプン；などが挙げられる。

[0103] 合材スラリーは、必要に応じ、添加剤を含んでいてもよい。

添加剤としては特に制限されないが、添加剤として、例えば、界面活性剤、分散剤、濡れ剤、消泡剤などが挙げられる。

[0104] 合材スラリーは、例えば、活物質及びバインダー（及び、必要に応じ、導電助剤、特定ポリマー、溶媒等のその他の成分）を攪拌機に加え、攪拌することで作製することができる。

合材スラリーを作製する上で、攪拌機の種類に制限されない。

攪拌機の例としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサー、高速攪拌機などが挙げられる。

[0105] 集電体上に合材スラリーを塗布し、乾燥する上で、塗布方法及び乾燥方法は特に限定されない。

塗布方法としては、例えば、スロット・ダイコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、グラビアコーティングなどの方法が挙げられる。

乾燥方法としては、温風、熱風、又は低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線による乾燥などの方法が挙げられる。乾燥時間や乾燥温度については、特に限定されないが、乾燥時間は例えば1分～30分であり、乾燥温度は例えば40℃～180℃である。

[0106] 第1態様におけるリチウム二次電池用電極の製造方法には特に制限はないが、上述した合材層の形成方法によって集電体上に合材層を形成する工程を有する製造方法が好ましい。

かかる好ましい製造方法は、更に、上記合材層を形成する工程の後、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により合材層の空隙率を低くす

る工程を有することがより好ましい。

[0107] <正極（正極板）>

第1態様における正極としては、板状の正極（以下、「正極板」ともいう）が好適である。

正極（例えば正極板）は、活物質として正極活物質を用い、上述した合材層の形成方法によって好適に得られる。

正極（例えば正極板）は、少なくとも正極活物質及びバインダーを含む合材スラリーを調製した後、この合材スラリーを集電体に塗布して合材層を形成する工程を含むことで得られる。

なお、バインダーとしては、水系バインダー及び非水系バインダーのいずれを用いてもよい。

ただし、特定ポリマーを含む合材層を形成する場合には、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンなどの非水系バインダーを用いることが好ましい。

[0108] <負極（負極板）>

第1態様における負極としては、板状の負極（以下、「負極板」ともいう）が好適である。

負極（例えば負極板）としては、従来公知の構成の負極を用いることができるし、上述したリチウム二次電池用電極である負極を用いることもできる。

負極（例えば負極板）は、例えば、負極活物質を含む合材スラリーを調製した後、集電体の表面にこの合材スラリーを塗布し、乾燥することによって製造することができる。

合材スラリーの調製方法、塗布方法、及び乾燥方法は、上述した合材層の形成方法を参照できる。

なお、合材スラリーの調製には、水系バインダー及び非水系バインダーのいずれを用いてもよいが、SBRラテックスなどの水系バインダーを用いることが好ましい。

また、合材スラリーは、カーボンブラックなどの導電助剤を含んでいても

よい。

[0109] <<非水電解液>>

第1態様に係るリチウム二次電池における非水電解液は、添加剤(X)を含む。

添加剤(X)は、

炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；

ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；

アルカリ金属塩；

スルホン酸エステル化合物；

硫酸エステル化合物；

ニトリル化合物；

ジオキサン化合物；

並びに；

ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0110] 非水電解液が添加材(X)を含有することにより、繰り返し充放電後(特に、トリクル充電後)の放電容量維持率が改善される。詳細には、初期の放電容量に対する繰り返し充放電後(特に、トリクル充電後)の容量低下が低減される。

かかる効果を得られる理由は、以下のように推測される。

[0111] 即ち、放電容量が低下する要因のひとつとして、負極表面における溶媒の分解が考えられる。具体的には、負極表面では、充電条件で負極活物質中にリチウム金属が存在することから、溶媒の還元分解反応が起こると考えられる。このような還元分解反応が継続的に起これば、放電容量が低下することになる。

この点に関し、第1態様に係るリチウム二次電池によれば、非水電解液に含まれる添加剤(X)と、正極及び負極の少なくとも一方に含まれる特定ポリマーと、の組み合わせにより、繰り返し充放電後の放電容量の低下が効果的に抑制される。

このため、第1態様に係るリチウム二次電池には、電池の寿命を延ばす効果(即ち、充放電を繰り返す実使用条件下での電池寿命向上の効果)を有することが期待される。

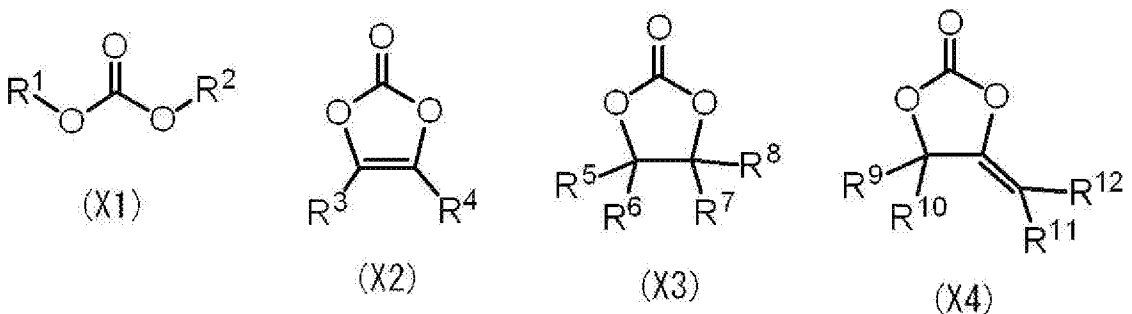
[0112] 非水電解液中における添加剤(X)の含有量(2種以上である場合には総含有量)には特に制限はないが、繰り返し充放電後の放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%~20質量%であることが好ましく、0.05質量%~10質量%であることがより好ましく、0.1質量%~5質量%であることが特に好ましい。

[0113] <炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物>

非水電解液は、添加剤(X)として、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物を含み得る。

炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物としては、一般式(X1)で表される鎖状カーボネート化合物、一般式(X2)で表される環状カーボネート化合物、一般式(X3)で表される環状カーボネート化合物、及び一般式(X4)で表される環状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0114] [化19]



[0115] 一般式(X1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素数1~12の基を表し、当該炭素数1~12の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合

又は炭素－ハロゲン結合を有してもよい。R¹及びR²のうちの少なくとも1つは、炭素－炭素不飽和結合を有する。

一般式(X2)中、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の基を表し、当該炭素数1～12の基は、炭素－炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素－ハロゲン結合を有してもよい。

一般式(X3)中、R⁵～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の基を表し、当該炭素数1～12の基は、炭素－炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素－ハロゲン結合を有してもよい。R⁵～R⁸のうちの少なくとも1つは、炭素－炭素不飽和結合を有する。R⁵又はR⁶とR⁷又はR⁸とが一体となって、それぞれが結合する炭素原子と共に、ベンゼン環構造又はシクロヘキシル環構造を形成してもよい。

一般式(X4)中、R⁹～R¹²は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の基を表し、当該炭素数1～12の基は、炭素－炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素－ハロゲン結合を有してもよい。

[0116] 炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物として、具体的には、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、メチルアリルカーボネート、エチルアリルカーボネート、ジアリルカーボネート、メチルプロピニルカーボネート、エチルプロピニルカーボネート、ジプロピニルカーボネート、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などの鎖状カーボネート類；ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,4-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4,4-ジアリルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルエチレンカーボネート、メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4,4-ジエチニルエチレンカーボネート、4,5-ジエチニルエチレンカーボネート、プロピニルエチレンカ

ーボネート、4, 4-ジプロピニルエチレンカーボネート、4, 5-ジプロピニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、フェニレンカーボネートなどの環状カーボネート類；などが挙げられる。

[0117] これらの中でも、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、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、又はフェニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、又はフェニレンカーボネートがさらに好ましい。

[0118] 非水電解液は、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物を、1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0119] 非水電解液が添加剤(X)として炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物を含有する場合、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物の含有量(2種以上である場合には総含有量)には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%~20質量%であることが好ましく、0.05質量%~10質量%であることがより好ましく、0.1質量%~5質量%であることが特に好ましい。

[0120] <ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物>

非水電解液は、添加剤(X)として、ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物を含み得る。

上記カーボネート化合物におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子が好ましく、フッ素原子又は塩素原子がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0121] ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物

としては、少なくとも1個のハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又は塩素原子、より好ましくはフッ素原子）によって置換されたエチレンカーボネートが好ましい。

ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物として、特に好ましくは、4-フルオロエチレンカーボネート（FEC）、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、又は4,5-ジフルオロエチレンカーボネートである。

[0122] 非水電解液は、ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物を、1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0123] 非水電解液が添加剤（X）としてハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物を含有する場合、このカーボネート化合物の含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～20質量%であることが好ましく、0.05質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0124] <アルカリ金属塩>

非水電解液は、添加剤（X）として、アルカリ金属塩を含み得る。

上記アルカリ金属塩としては、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、イミド塩及びメチド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であるアルカリ金属塩が好ましい。

ここでいうモノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、イミド塩及びメチド塩は、いずれもアルカリ金属塩である。

アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、又はCsが挙げられるが、第1態様による効果をより効果的に奏する観点から、Li、Na、又はKが好ましく、Liがより好ましい。

[0125] アルカリ金属塩の中でも、第1態様による効果がより効果的に奏される観点から、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの塩は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0126] (モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩)

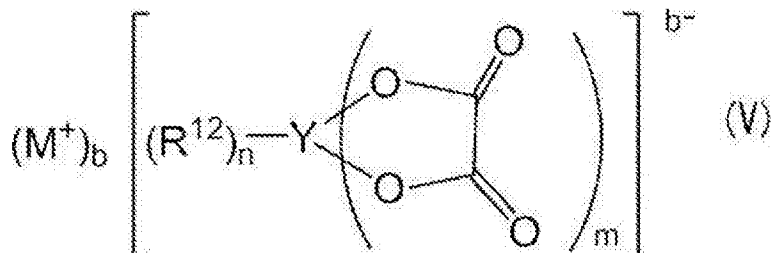
モノフルオロリン酸塩としては、モノフルオロリン酸リチウム (LiPO_3F) が好ましい。

ジフルオロリン酸塩としては、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2) が好ましい。

[0127] (オキサラト塩)

オキサラト塩としては、下記一般式 (V) で表されるオキサラト塩が挙げられる。

[0128] [化20]



[0129] 一般式 (V) において、Mは、アルカリ金属を表し、Yは、周期律表の13族元素、14族元素、15族元素又は16族元素を表し、bは1~3の整数を表す。また、一般式 (V) 中のmは1~4の整数、一般式 (V) 中のnは0~8の整数を表す。R¹²は、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン化アリール基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また、一般式 (V) 中のnが2~8の場合はn個のR¹²はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。）、又は-Q³R¹³を表す。Q³は、O、S又はNR¹⁴を表す。R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10の

ハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリール基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、 R^{13} および/または R^{14} が複数個存在する場合はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）を表す。

[0130] 一般式(V)で表される塩において、Mは、アルカリ金属であり、Yは、周期律表の13族元素、14族元素、15族元素又は16族元素である。Yとしては、このうちAl、B、Ti、Si、Ge、Sn、Ga、Bi、P、As、Sb、又はSであることが好ましく、Al、B、P、又はSであることがより好ましい。YがAl、B又はPの場合には、アニオン化合物の合成が比較的容易になり、製造コストを抑えることができる。アニオンの価数及びカチオンの個数を表すbは1～3の整数であり、1であることが好ましい。bが3より大きい場合は、アニオン化合物の塩が混合有機溶媒に溶解しにくくなる傾向があるので好ましくない。また、一般式(V)中の定数m、nは、配位子の数に関係する値であり、Yの種類によって決まってくるものであるが、一般式(V)中のmは1～4の整数、一般式(V)中のnは0～8の整数である。

[0131] R^{12} は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基又は $-Q^3R^{13}$ (Q^3 、 R^{13} については後述する。)を表す。

R^{12} におけるこれらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基又はハロゲン化アリール基は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよく、また、一般式(V)中のnが2～8のときにはn個の R^{12} は、それぞれ結合して環を形成してもよい。 R^{12} としては、電子吸引性の基が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

[0132] Q^3 は、O、S又はNR¹⁴を表す。つまり、配位子はこれらヘテロ原子を介してYに結合することになる。

[0133] R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル

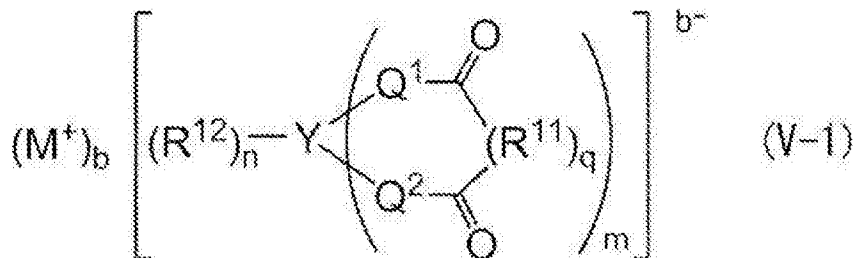
基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6～20 のアリアル基、又は炭素数 6～20 のハロゲン化アリアル基を表す。これらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリアル基、又はハロゲン化アリアル基は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよい。また、 R^{13} 及び R^{14} は複数個存在する場合にはそれぞれが結合して環を形成してもよい。

[0134] M におけるアルカリ金属としては、例えば Li、Na、K、Rb、又は Cs が挙げられる。中でも、第 1 態様による効果をより効果的に奏する観点から、Li、Na、又は K が好ましく、Li がより好ましい。

一般式 (V) 中の n としては、0～4 の整数が好ましい。

[0135] 第 1 態様における非水電解液は、オキサラト塩に代えて、又はオキサラト塩に加えて下記一般式 (V-1) で表されるアルカリ金属塩も本願の効果を奏する上で用いることができる。

[0136] [化21]



[0137] 一般式 (V-1) において、M、Y、 m 、 n 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、一般式 (V) 中の M、Y、 m 、 n 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} と同義である。また、 b は 1～3 の整数、 q は 0 又は 1 を表す。 R^{11} は、炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6～20 のアアリーレン基、又は炭素数 6～20 のハロゲン化アアリーレン基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、また、一般式 (V-1) 中の q が 1 で一般式 (V-1) 中の m が 2～4 の場合には m 個の R^{11} はそれぞれが結合していてもよい。）を表す。一般式 (V-1) において、 Q^1 、 Q^2 は、一般式 (V) 中の Q^3 と同義である。

[0138] 一般式 (V-1) で表される塩において、定数 q が 1 の場合にはキレートリングが六員環となる。

一般式 (V-1) における R^{11} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基又は炭素数 6 ~ 20 のハロゲン化アリーレン基を表す。これらのアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基又はハロゲン化アリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよい。具体的には、これらの基の水素原子の代わりに、ハロゲン原子、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、又は水酸基を置換基として含んでいてもよい。また、これらの基の炭素元素の代わりに、窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子が導入された構造であってもよい。また、一般式 (V) 中の q が 1 で一般式 (V) 中の m が 2 ~ 4 のときには、 m 個の R^{11} はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げるができる。

[0139] Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、それぞれ独立に、O、S 又は NR^{14} を表す。つまり、配位子はこれらヘテロ原子を介して Y に結合することになる。

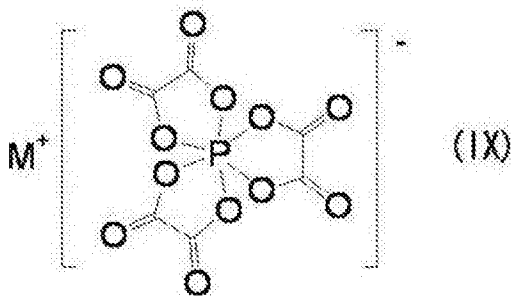
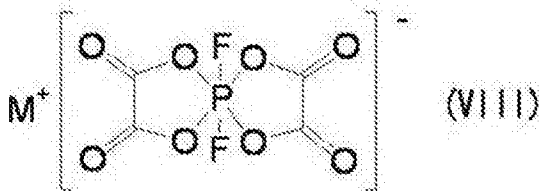
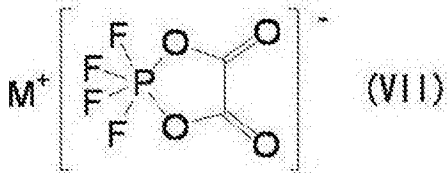
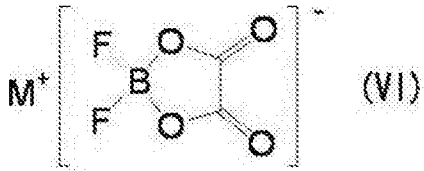
[0140] 第 1 態様における非水電解液が一般式 (V) で表されるオキサラト塩を含む場合、非水電解液は前記一般式 (V) で表されるオキサラト塩を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。一般式 (V-1) で表される電解質化合物についても同様である。

オキサラト塩としては、下記一般式 (VI) で表されるオキサラト塩、下記一般式 (VII) で表されるオキサラト塩、下記一般式 (VIII) で表されるオキサラト塩、及び、下記一般式 (IX) で表されるオキサラト塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩又はビスオキサラトホウ酸リチウムが挙げられ、一般式 (VI) ~ (IX) で表されるオキサラト塩が好ましい。また、一般式 (VI) ~ (IX) で表されるオキサラト塩においては、M がリチウム、ナトリウム、又はカリウムである塩が、一般式 (V) で表されるオキサラト塩の好ましい塩として挙げられる。

一般式 (VI) ~ (IX) で表されるオキサラト塩としては、具体的に、例え

ば一般式 (VI) 中のMがリチウムであるジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウム；一般式 (VII) 中のMがリチウムであるテトラフルオロ (オキサラト) リン酸リチウム；一般式 (VIII) 中のMがリチウムであるジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム；一般式 (IX) 中のMがリチウムであるトリス (オキサラト) リン酸リチウム；が挙げられる。

[0141] [化22]



[0142] また、オキサラト塩の中でも、更に好ましくは一分子内に一つ以上のフッ素原子を有するオキサラト塩であり、更に好ましくは一般式 (VI) ~ (VIII) で表されるオキサラト塩である。これらのオキサラト塩の中でも、特に好ましくはジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム、テトラフルオロ (オキサラト) リン酸リチウムである。

[0143] 一般式 (VI) ~ (IX) 中、Mは一般式 (V) におけるMと同義である。

[0144] (スルホン酸塩)

スルホン酸塩としては、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiFSO_3 、 NaFSO_3 、 KFSO_3 、 CsFSO_3 等が挙げられる。これらの中でも、フルオロスルホン酸塩が好ましい。

フルオロスルホン酸塩としては、式 (F1) : $\text{M}(\text{FSO}_3)$ で表されるフルオロスルホン酸塩が挙げられる。式 (F1) 中、Mは、アルカリ金属である。アルカリ金属としては、例えばLi、Na、K、Rb、又はCsが挙げられる。好ましいフルオロスルホン酸塩としては、 LiFSO_3 、 NaFSO_3 、 KFSO_3 、 CsFSO_3 等が挙げられる。中でも、 LiFSO_3 、 NaFSO_3 、 KFSO_3 が特に好ましく、 LiFSO_3 が電解液への溶解性の観点から最も好ましい。

[0145] (カルボン酸塩)

カルボン酸塩としては、 HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等が挙げられる。

[0146] (イミド塩)

イミド塩としては、 $\text{LiN}(\text{FCO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等が挙げられる。

[0147] (メチド塩)

メチド塩としては、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。

[0148] (他のアルカリ金属塩)

添加剤（X）としては、上記以外の他のアルカリ金属塩を用いることもできる。

他のアルカリ金属塩としては、 LiAlF_4 、 LiSBF_6 等が挙げられる。

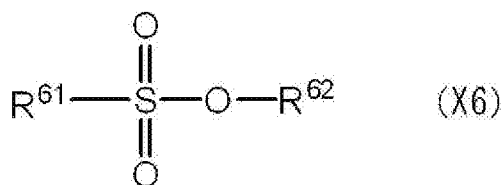
[0149] 非水電解液が添加剤（X）としてアルカリ金属塩を含有する場合、アルカリ金属塩の含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～20質量%であることが好ましく、0.05質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0150] <スルホン酸エステル化合物>

非水電解液は、添加剤（X）として、スルホン酸エステル化合物を含み得る。

スルホン酸エステル化合物は、一般式（X6）で表される鎖状スルホン酸エステル化合物、一般式（X7）で表される環状スルホン酸エステル化合物、一般式（X8）で表される環状スルホン酸エステル化合物、及び一般式（X9）で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0151] [化23]



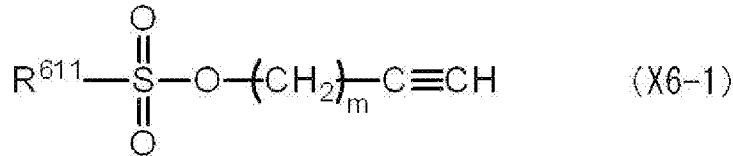
[0152] 一般式（X6）中、 R^{61} 及び R^{62} は、それぞれ独立に、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又は、炭素数6～12のヘテロ環基を表す。いずれの基においても、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

脂肪族炭化水素基は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基及びアルキニルオキシ基の少なくとも1つによって置換されていてもよい。また、ヘテロ環

に含まれるヘテロ原子は酸素原子又は窒素原子であることが好ましい。

[0153] 一般式 (X6) で表される鎖状スルホン酸エステル化合物としては、具体的に、一般式 (X6-1) ~ (X6-3) で表される鎖状スルホン酸エステル化合物が挙げられる。

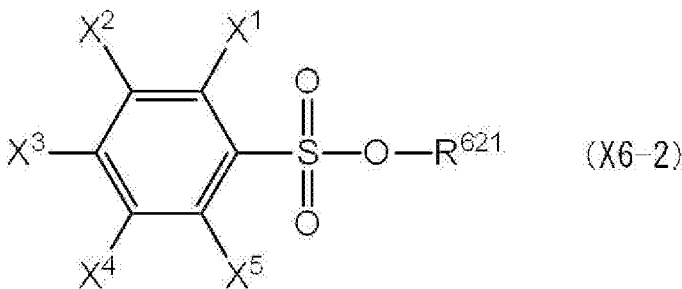
[0154] [化24]



[0155] 一般式 (X6-1) 中、 R^{611} は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、一般式 (X6-1) 中、 m は 1 又は 2 である。

一般式 (X6-1) 中、 R^{611} は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることが好ましい。

[0156] [化25]



[0157] 一般式 (X6-2) 中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$ はそれぞれ独立してフッ素原子又は水素原子を表す。

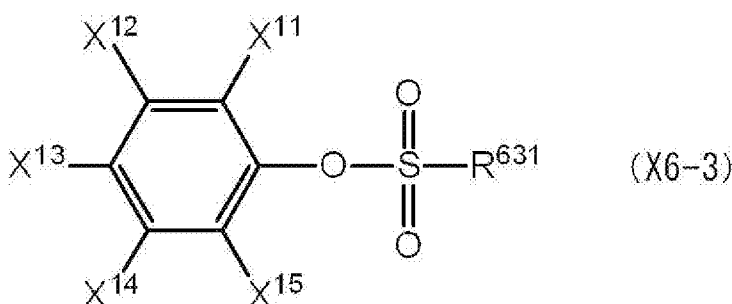
一般式 (X6-2) 中、 R^{621} は、炭素数 3 ~ 6 のアルキニル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。炭素数 3 ~ 6 のアルキニル基としては、2-プロピニル基 (プロパルギル基と同義)、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1-メチル-2-ブチニル基、1,1-ジメチル-2-プロピニル等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基等が挙げ

られる。

[0158] 一般式 (X6-2) で表されるスルホン酸エステル化合物としては、具体的に X^1 = フッ素原子、 $X^2 = X^3 = X^4 = X^5$ = 水素原子の場合は、2-フルオロベンゼンスルホン酸プロパルギル、2-フルオロベンゼンスルホン酸2-ブチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸3-ブチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸4-ペンチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸5-ヘキシニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸1-メチル-2-プロピニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸1-メチル-2-ブチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸フェニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸ビフェニル等が挙げられる。

また、3-フルオロベンゼンスルホン酸エステル、4-フルオロベンゼンスルホン酸エステル、2, 4-ジフルオロベンゼンスルホン酸エステル、2, 6-ジフルオロベンゼンスルホン酸エステル、2, 4, 6-トリフルオロベンゼンスルホン酸エステル、及び2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホン酸エステルの場合についても、上記と同様に対応するスルホン酸エステル化合物が挙げられる。

[0159] [化26]



[0160] 一般式 (X6-3) 中、 $X^{11} \sim X^{15}$ は、それぞれ独立してフッ素原子又は水素原子を表し、その内2~4個はフッ素原子であり、 R^{631} は、炭素数1~

6の直鎖又は分枝のアルキル基、水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換された炭素数1～6の直鎖又は分枝のアルキル基、又は炭素数6～9のアリール基を表す。

一般式(X6-3)中におけるR⁶³¹である、炭素数1～6の直鎖又は分枝のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、2-ヘキシル基等が挙げられる。一般式(X6-3)中におけるR⁶³¹である、水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換された炭素数1～6の直鎖又は分枝のアルキル基としては、前記のアルキル基が有する水素原子のうち少なくとも1つがハロゲン原子で置換された置換基が挙げられ、その具体例として、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基が挙げられる。

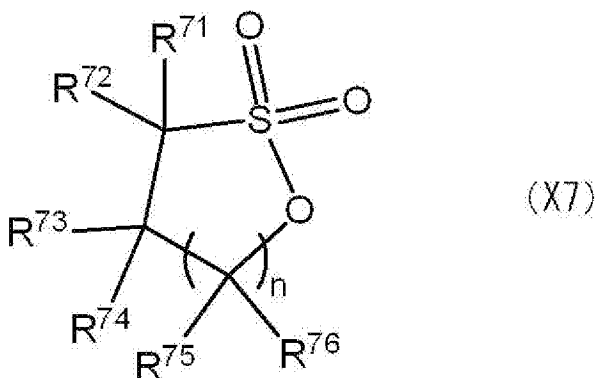
一般式(X6-3)中におけるR⁶³¹である、炭素数6～9のアリール基としては、フェニル基、トシル基、メシチル等が挙げられる。

[0161] 一般式(X6-3)で表されるスルホン酸エステル化合物の好適例としては、R⁶³¹がメチル基の場合、2, 3-ジフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 4-ジフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 5-ジフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 6-ジフルオロフェニルメタンスルホネート、3, 4-ジフルオロフェニルメタンスルホネート、3, 5-ジフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 3, 4-トリフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 3, 5-トリフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 3, 6-トリフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 4, 5-トリフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 4, 6-トリフルオロフェニルメタンスルホネート、3, 4, 5-トリフルオロフェニルメタンスルホネート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルメタンスルホネート等が挙げられる。

また、R⁶³¹がエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基

、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基等の場合は、上記と同様に対応するスルホン酸エステル化合物が好適に挙げられる。

[0162] [化27]



[0163] 一般式 (X7) 中、 $R^{71} \sim R^{76}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数が1~6のアルキル基を表し、 n は0~3の整数である。

[0164] 一般式 (X7) 中、炭素数が1~6のアルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基であってもよい。

一般式 (X7) 中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0165] 一般式 (X7) 中、「炭素数1~6のアルキル基」とは、炭素数が1以上6以下である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基がより好ましい。

一般式 (X7) 中、「炭素数1~6のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基」とは、炭素数が1以上6以下である直鎖又は分岐鎖のハロゲ

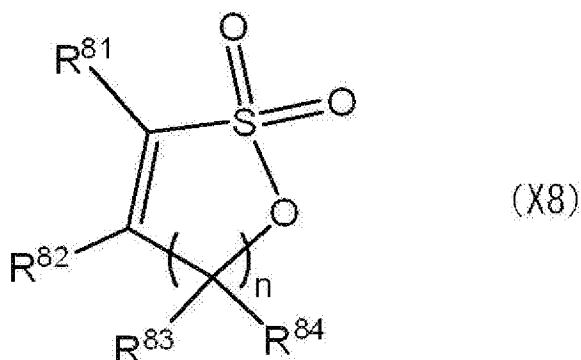
ン化アルキル基であり、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブromoメチル基、ブromoエチル基、ブromoプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基などが具体例として挙げられる。

炭素数1～6のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～3のハロゲン化アルキル基がより好ましい。

[0166] $R^{71} \sim R^{76}$ の好ましい組み合わせとしては、 R^{71} 及び R^{72} が、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基であり、 R^{73} 及び R^{74} が、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のアルキル基であり、 R^{75} が、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基であり、 R^{76} が、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基であり、一般式(7)中、 n が1～3である組み合わせが挙げられる。

一般式(X7)中、 n は、1～3が好ましく、1～2がより好ましく、1が特に好ましい。

[0167] [化28]



[0168] 一般式(X8)中、 $R^{81} \sim R^{84}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数が1～6のアルキル基を表し、 n は0～3の整数である。

炭素数が1～6のアルキル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基であってもよい。

[0169] 一般式(X8)中、「ハロゲン原子」は、一般式(X7)中の「ハロゲン原子」と同義であり、一般式(X8)中の「ハロゲン原子」の具体例及び好ましい範囲は、一般式(7)中の具体例及び好ましい範囲と同様である。

一般式(X8)中、「炭素数1～6のアルキル基」は、一般式(X7)中の「炭素数1～6のアルキル基」と同義であり、一般式(X8)中の「炭素数1～6のアルキル基」の具体例は、一般式(X7)中の具体例と同様である。

一般式(X8)中、「炭素数1～6のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基」は、一般式(X7)中の「炭素数1～6のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基」と同義であり、一般式(X8)中の「炭素数1～6のハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基」の具体例は、一般式(X7)中の具体例と同様である。

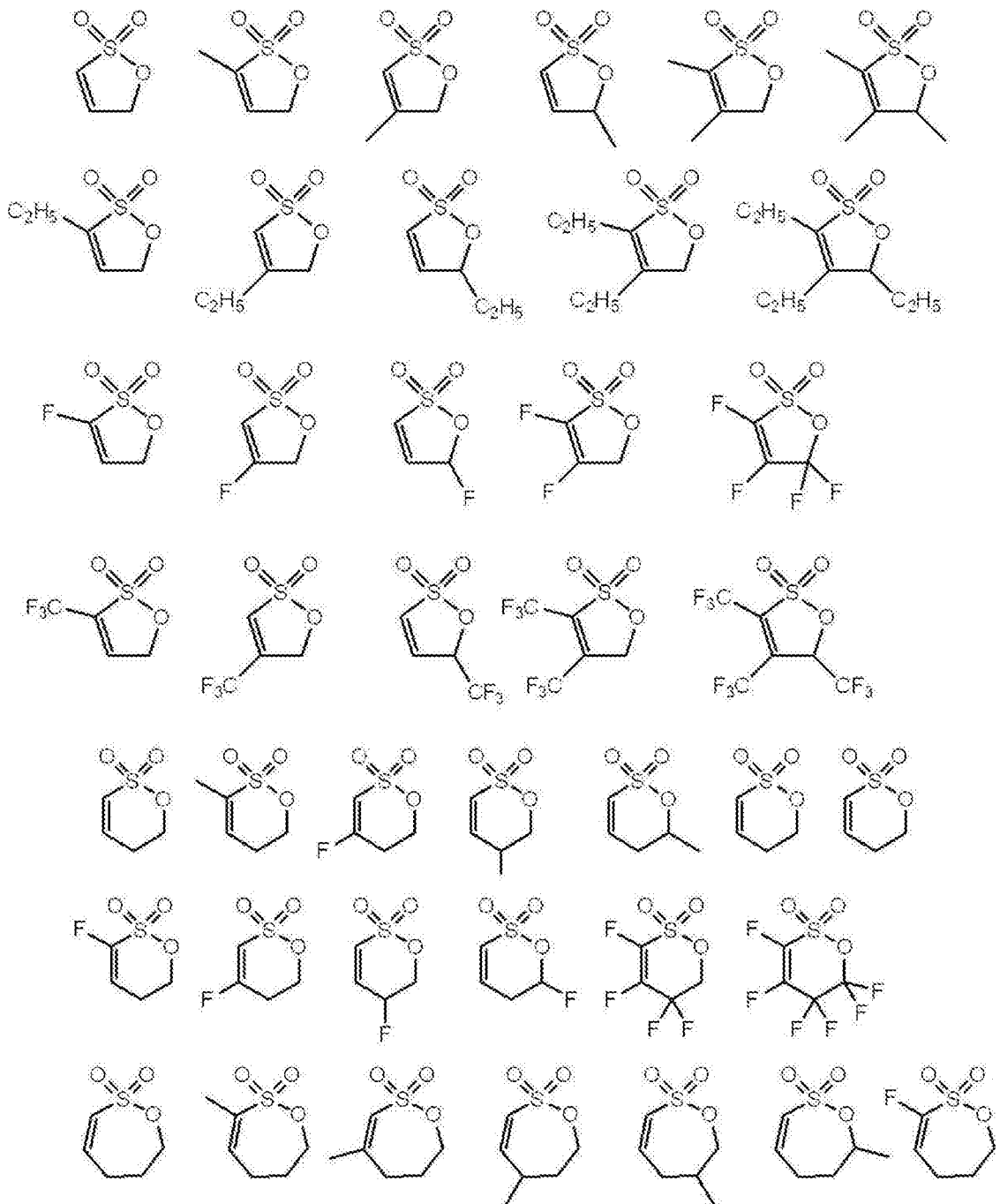
[0170] R^{81} ～ R^{84} の好ましい組み合わせとしては、 R^{81} が、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のフッ素原子を含んでもよいアルキル基であり、 R^{82} が、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のアルキル基であり、 R^{83} が、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のフッ素原子を含んでもよいアルキル基であり、 R^{84} が、水素原子、フッ素原子、又は炭素原子1～2のフッ素原子を含んでもよいアルキル基であり、一般式(X8)中、 n が1～3である組み合わせが挙げられる。

一般式(X8)中、 n は、1～3が好ましく、1～2がより好ましく、1が特に好ましい。

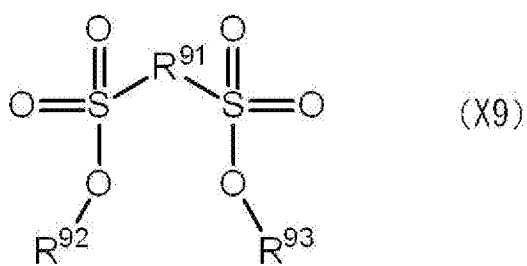
[0171] 一般式(X8)で表される環状スルホン酸エステル化合物(不飽和スルホン化合物)としては、具体的には、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

但し、一般式(X8)で表される環状スルホン酸エステル化合物(不飽和スルホン化合物)は、以下の化合物に限られない。

[0172] [化29]



[0173] [化30]



[0174] 一般式 (X9) 中、 R^{91} は、炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は炭素数 1~3 のハロゲン化アルキレン基を表す。

一般式 (X9) 中、 R^{92} 及び R^{93} は、それぞれ独立に、炭素数 1~6 のアルキル基、若しくはアリール基を表すか、又は、一体となって、炭素数 1~10 のアルキレン基、若しくは 1, 2-フェニレン基を表し、前記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1~12 のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。

[0175] 一般式 (X9) 中、 R^{91} において、炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1~10 個である直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基（好ましくは、炭素数が 1~10 個である直鎖又は分岐鎖のアルキレン基）である。

炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基 ($-CH_2-$ 基)、ジメチレン基 ($-(CH_2)_2-$ 基)、トリメチレン基 ($-(CH_2)_3-$ 基)、テトラメチレン基 ($-(CH_2)_4-$ 基)、ペンタメチレン基 ($-(CH_2)_5-$ 基)、ヘキサメチレン基 ($-(CH_2)_6-$ 基)、ヘプタメチレン基 ($-(CH_2)_7-$ 基)、オクタメチレン基 ($-(CH_2)_8-$ 基)、ノナメチレン基 ($-(CH_2)_9-$ 基)、デカメチレン基 ($-(CH_2)_{10}-$ 基) が挙げられる。

また、炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基としては、メチルメチレン基 ($-CH(CH_3)-$ 基)、ジメチルメチレン基 ($-C(CH_3)_2-$ 基)、ビニルメチレン基、ジビニルメチレン基、アリルメチレン基、ジアリルメチレン基、等の置換メチレン基も挙げられる。

炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1~3 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、ジメチルメチレン基が更に好ましく、メチレン基、ジメチレン基が更に好ましい。

[0176] 一般式 (X9) 中、 R^{91} において、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキレン基は、炭素数が 1~3 個である直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキレン基であり、例えば、フルオロメチレン基 ($-CHF-$ 基)、ジフルオロメチレン基 ($-CF_2-$ 基)、テトラフルオロジメチレン基 ($-CF_2CF_2-$ 基)、等

が挙げられる。

[0177] 一般式 (X 9) 中、 R^{92} 及び R^{93} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はフェニル基を表す。

又は、一般式 (9) 中、 R^{92} 及び R^{93} は、一体となって、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、若しくは 1, 2-フェニレン基を表し、前記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。

[0178] 一般式 (X 9) 中、 R^{92} 及び R^{93} において、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、炭素数が 1 ~ 6 個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

一般式 (X 9) 中、 R^{92} 及び R^{93} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

[0179] 一般式 (X 9) 中、 R^{92} 及び R^{93} が一体となって、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表す場合、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基は、炭素数が 1 ~ 10 個である直鎖又は分岐鎖のアルキレン基である。

R^{92} 及び R^{93} が一体となって、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表す場合における炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基の例及び好ましい範囲は、 R^{91} における炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基の例及び好ましい範囲と同様である。

[0180] 一般式 (X 9) 中、 R^{92} 及び R^{93} において、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基は、炭素数が 1 ~ 12 個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル

基、デシル基、ウンデカニル基、ドデカニル基が挙げられる。

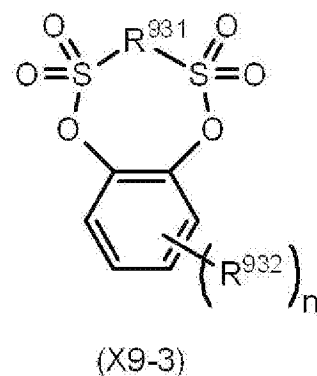
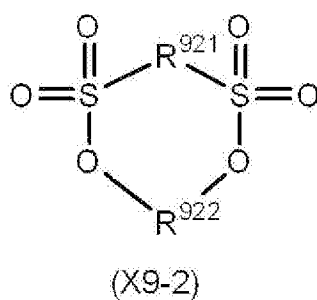
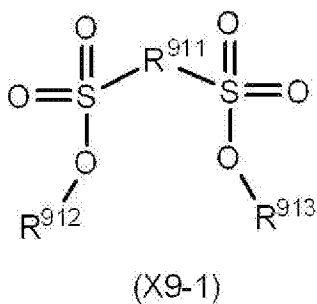
炭素数 1～12 のアルキル基としては、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基が特に好ましい。

[0181] 一般式 (X9) で表されるジスルホン酸エステル化合物のうち、 R^{92} 及び R^{93} が、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、若しくはフェニル基を表す形態の化合物は、下記一般式 (X9-1) で表される化合物である。

一般式 (X9) で表されるジスルホン酸エステル化合物のうち、 R^{92} 及び R^{93} が一体となって炭素数 1～10 のアルキレン基を表す形態の化合物は、下記一般式 (X9-2) で表される化合物である。

また、一般式 (X9) で表されるジスルホン酸エステル化合物のうち、 R^{92} 及び R^{93} が一体となって 1, 2-フェニレン基を表し、前記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、又はシアノ基によって置換されていてもよい形態の化合物は、下記一般式 (X9-3) で表される化合物である。

[0182] [化31]



[0183] 一般式 (X9-1)～(X9-3) 中、 R^{911} 、 R^{921} 及び R^{931} は、一般式 (X9) 中の R^{91} と同義である。

一般式 (X9-1) 中、 R^{912} 及び R^{913} は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表す。

一般式 (X9-2) 中、 R^{922} は、炭素数 1～10 のアルキレン基を表す。

一般式 (X9-3) 中、 R^{932} は、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキ

ル基、又はシアノ基を表し、 n は、0～4の整数（好ましくは0、1又は2、特に好ましくは0）を表す。

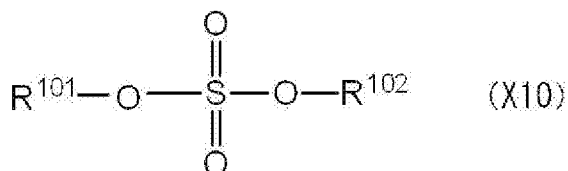
[0184] 非水電解液が添加剤（X）としてスルホン酸エステル化合物を含有する場合、スルホン酸エステル化合物の含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～20質量%であることが好ましく、0.05質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0185] <硫酸エステル化合物>

非水電解液は、添加剤（X）として、硫酸エステル化合物を含み得る。

硫酸エステル化合物は、一般式（X10）で表される鎖状硫酸エステル化合物及び一般式（X11）で表される環状硫酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0186] [化32]

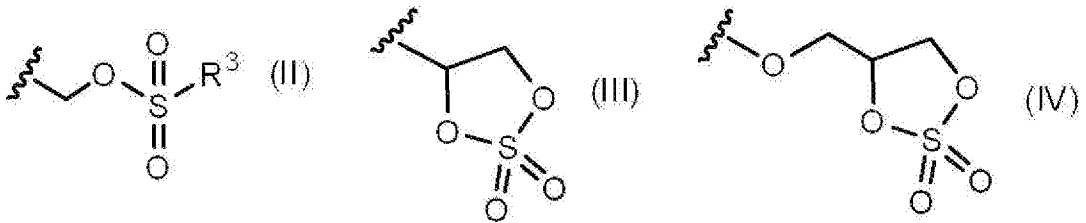
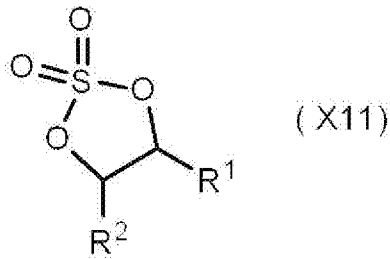


[0187] 一般式（X10）中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12のアリール基、又は、炭素数6～12のヘテロ環基を表す。いずれの基においても、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

脂肪族炭化水素基は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基及びアルキニルオキシ基の少なくとも1つによって置換されていてもよい。また、ヘテロ環に含まれるヘテロ原子は酸素原子又は窒素原子であることが好ましい。

[0188]

[化33]



[0189] 一般式 (X11) 中、 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、一般式 (II) で表される基若しくは式 (I II) で表される基を表すか、又は、 R^1 及び R^2 が一体となって、 R^1 が結合する炭素原子及び R^2 が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基を表す。

一般式 (II) 中、 R^3 は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は式 (I V) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、および式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (X11) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。

[0190] 一般式 (II) 中、「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0191] 一般式 (X11) 及び (II) 中、「炭素数 1～6 のアルキル基」とは、炭素数が 1 以上 6 以下である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec

ーブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基がより好ましい。

[0192] 一般式(II)中、「炭素数1~6のハロゲン化アルキル基」とは、炭素数が1~6である直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキル基であり、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、ブロモプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基がより好ましい。

[0193] 一般式(II)中、「炭素数1~6のアルコキシ基」とは、炭素数が1以上6以下である直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、1-エチルプロポキシ基、ヘキシルオキシ基、3, 3-ジメチルブトキシ基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のアルコキシ基としては、炭素数1~3のアルコキシ基がより好ましい。

[0194] 一般式(X11)における好ましい態様は、R¹が、一般式(II)で表される基(一般式(II)において、R³は、フッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、

又は式 (IV) で表される基であることが好ましい。) 若しくは式 (III) で表される基であり、かつ、 R^2 が、水素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、一般式 (II) で表される基、若しくは式 (III) で表される基であるか、又は、 R^1 及び R^2 が一体となって、 R^1 が結合する炭素原子及び R^2 が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基である態様である。

[0195] 一般式 (X 1 1) 中の R^2 として、より好ましくは、水素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、前記一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) において、 R^3 は、フッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は、式 (IV) で表される基であることがさらに好ましい。)、又は前記式 (III) で表される基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0196] 一般式 (X 1 1) 中の R^1 が一般式 (II) で表される基である場合、一般式 (II) 中の R^3 は前述のとおり、ハロゲン原子、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基であるが、 R^3 としてより好ましくは、フッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は、式 (IV) で表される基であり、更に好ましくは、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は、式 (IV) で表される基である。

一般式 (X 1 1) 中の R^2 が一般式 (II) で表される基である場合、一般式 (II) 中の R^3 の好ましい範囲については、一般式 (I) 中の R^1 が一般式 (I) で表される基である場合における R^3 の好ましい範囲と同様である。

[0197] 一般式 (X 1 1) における R^1 及び R^2 の好ましい組み合わせとしては、 R^1 が、一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) 中、 R^3 はフッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基であることが好ましい)、又は式 (III) で表される基であり、 R^2 が、水素原子、炭素数 1~3 のアルキル

基、一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) 中、 R^3 はフッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基であることが好ましい。)、又は式 (III) で表される基である組み合わせである。

一般式 (X 1 1) における R^1 及び R^2 のより好ましい組み合わせとしては、 R^1 が一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) 中、 R^3 はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式 (IV) で表される基であることが好ましい) 又は式 (III) で表される基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基である組み合わせである。

[0198] 一般式 (X 1 1) で表される環状硫酸エステル化合物としては、例えば、カテコールサルフェート、1, 2-シクロヘキシルサルフェート、及び下記例示化合物 1~30 で示される化合物が挙げられる。但し、一般式 (X 1 1) で表される環状硫酸エステル化合物は、これらに限られない。

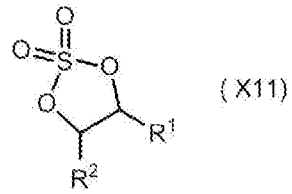
下記例示化合物の構造中、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「tBu」はターシャリーブチル基を、「Pent」はペンチル基を、「Hex」はヘキシル基を、「OMe」はメトキシ基を、「OEt」はエトキシ基を、「OPr」はプロポキシ基を、「OBu」はブトキシ基を、「OPent」はペンチルオキシ基を、「OHex」はヘキシルオキシ基を、それぞれ表す。また、 R^1 ~ R^3 における「波線」は、結合位置を表す。

なお、2, 2-ジオキソ-1, 3, 2-ジオキサチオラン環の 4 位及び 5 位の置換基に由来する立体異性体が生じる場合があるが、両者とも一般式 (X 1 1) で表される硫酸エステル化合物に該当する化合物である。

また、一般式 (X 1 1) で表される硫酸エステル化合物のうち、分子内に 2 個以上の不斉炭素が存在する場合はそれぞれ立体異性体 (ジアステレオマー) が存在するが、特に記載しない限りは、対応するジアステレオマーの混合物である。

[0199]

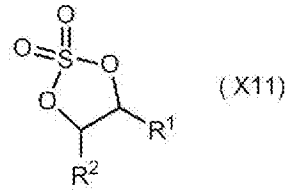
[化34]



例示化合物 番号	R ¹	R ²	R ³
1		H	Me
2		H	Et
3		H	Pr
4		H	iPr
5		H	Bu
6		H	tBu
7		H	Pent
8		H	Hex
9		H	CF ₃
10		H	CHF ₂

[0200]

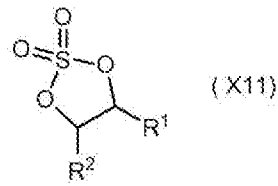
[化35]



例示化合物 番号	R ¹	R ²	R ³
11		H	CH ₂ CF ₃
12		H	CH ₂ CH ₂ CF ₃
13		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
14		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
15		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
16		H	
17		Me	Me
18		Et	Me
19		Hex	Me
20			Me

[0201]

[化36]



例示化合物 番号	R ¹	R ²	R ³
21			Et
22		H	-
23			-
24		H	F
25		H	OMe
26		H	OEt
27		H	OPr
28		H	OBu
29		H	OPent
30		H	OHex

[0202] 非水電解液が添加剤（X）として硫酸エステル化合物を含有する場合、硫

酸エステル化合物の含有量（２種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、０．００１質量％～２０質量％であることが好ましく、０．０５質量％～１０質量％であることがより好ましく、０．１質量％～５質量％であることが特に好ましい。

[0203] <ニトリル化合物>

非水電解液は、添加剤（X）として、ニトリル化合物を含み得る。

ニトリル化合物としては、一分子中に、ニトリル基を少なくとも１つ含む化合物であれば特に限定はない。

本明細書中において、ニトリル基は、 $-CN$ 基（即ち、シアノ基）を指す。

[0204] 上記ニトリル化合物としては、例えば、特許第５２８９０９１号公報、特開２００４－１７９１４６号公報、特開平７－１７６３２２号公報、特開２００９－３２６５３号公報、特開２０１０－１５９６８号公報に記載された公知のニトリル化合物を特に制限なく用いることができる。

[0205] ニトリル化合物一分子中に含まれるニトリル基の数には特に制限はないが、１個～４個が好ましく、１個～３個がより好ましく、１個又は２個が更に好ましく、２個が特に好ましい。

[0206] ニトリル化合物として、より具体的には、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリル、オクタンニトリル、ウンデカンニトリル、デカンニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、ベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル等の、一分子中にニトリル基（シアノ基）を１つ含む化合物（モノニトリル化合物）；

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、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert-ブチルマロノニトリル

、メチルスクシノニトリル、2, 2-ジメチルスクシノニトリル、2, 3-ジメチルスクシノニトリル、トリメチルスクシノニトリル、テトラメチルスクシノニトリル、3, 3'-オキシジプロピオニトリル、3, 3'-チオジプロピオニトリル、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジプロピオニトリル、3, 3'-(エチレンジチオ)ジプロピオニトリル、1, 2-ベンゾジニトリル、1, 3-ベンゾジニトリル、1, 4-ベンゾジニトリル、1, 2-ジシアノシクロブタン、1, 1-ジシアノエチルアセテート、2, 3-ジシアノヒドロキノン、4, 5-ジシアノイミダゾール、2, 4-ジシアノ-3-メチルグルタアミド、9-ジシアノメチレン-2, 4, 7-トリニトロフルオレン、2, 6-ジシアノトルエン等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を2つ含む化合物(ジニトリル化合物)；

1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル、1, 2, 3-トリス(2-シアノエトキシ)プロパン、1, 3, 5-ベンゼントリカルボニトリル等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を3つ含む化合物(トリニトリル化合物)；

テトラシアノエチレン、テトラシアノエチレンオキシド、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、1, 1, 3, 3-テトラシアノプロパン等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を4つ含む化合物(テトラニトリル化合物)；

等が挙げられる。

[0207] ニトリル化合物は、第1態様による効果をより効果的に奏する観点から、一般式(X12)で表されるニトリル化合物であることが好ましい。

[0208] [化37]



[0209] 一般式(X12)中、Aは、水素原子又はニトリル基を表す。

一般式(X12)中、Xは、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^{11}-$ 、 $-CFR^{12}-$ 、 $-CR^{13}R^{14}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、又は $-NR^{15}-$ を表す。

一般式 (X 1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1～5 の炭化水素基又はニトリル基を表す。

一般式 (X 1 2) 中、 n は 1 以上の整数を表す。

一般式 (X 1 2) 中、 n が 2 以上の整数であるとき、複数の X は同一であっても異なってもよい。

一般式 (X 1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{15}$ が複数存在するときは、複数の $R^{11} \sim R^{15}$ は、同一であっても異なってもよい。

[0210] 一般式 (X 1 2) 中、 n の上限には特に制限はないが、 n としては、1～12 の整数が好ましく、1～8 の整数がより好ましく、1～6 の整数が特に好ましい。

[0211] 一般式 (X 1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{15}$ において、「置換基を有していてもよい炭素数 1～5 の炭化水素基」における置換基としては、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～3 のアルコキシ基、より好ましくは、メトキシ基、エトキシ基）、ニトリル基が挙げられる。

[0212] 一般式 (X 1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{15}$ において、「置換基を有していてもよい炭素数 1～5 の炭化水素基」としては、無置換の炭素数 1～5 の炭化水素基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、等の炭素数 1～5 のアルキル基が挙げられる。

炭素数 1～5 の炭化水素基としては、炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましい。

[0213] 一般式 (X 1 2) 中、 $R^{11} \sim R^{15}$ において、「置換基を有していてもよい炭素数 1～5 の炭化水素基」としては、置換基を有する炭素数 1～5 の炭化水素基として、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、メ

トキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、等が挙げられる。

[0214] 一般式 (X 1 2) 中、Xとしては、電池内部での安定性の点から、
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{15}-$ が好ましく、
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 、 $-\text{O}-$ であることがより好ましく、
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、 $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ であることが更に好ましく、
 $-\text{CH}_2-$ であることが最も好ましい。

[0215] また、一般式 (X 1 2) におけるAは、前述のとおり、水素原子又はニトリル基であるが、ニトリル基であることが好ましい。

[0216] 一般式 (X 1 2) における更に好ましい形態は、
nが、1~8の整数であり、
Xが、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CFH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHR}^{11}-$ 、 $-\text{CFR}^{12}-$ 、又は $-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ であり、
 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基である形態である。

一般式 (X 1 2) における更に好ましい形態は、

nが、1~6の整数であり、

Xが、 $-\text{CH}_2-$ である形態である。

一般式 (X 1 2) における特に好ましい形態は、

nが、1~6の整数であり、

Xが、 $-\text{CH}_2-$ であり、

Aが、ニトリル基である形態である。

[0217] 非水電解液が添加剤 (X) としてニトリル化合物を含有する場合、ニトリ

ル化合物の含有量（２種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、０．００１質量％～２０質量％であることが好ましく、０．０５質量％～１０質量％であることがより好ましく、０．１質量％～５質量％であることが特に好ましい。

[0218] <ジオキサン化合物>

非水電解液は、添加剤（X）として、ジオキサン化合物を含み得る。

ジオキサン化合物として、置換又は無置換の１，３－ジオキサン、置換又は無置換の１，４－ジオキサン、等が挙げられる。

置換１，３－ジオキサン及び置換１，４－ジオキサンにおける置換基としては、炭素数１～６のアルキル基が挙げられる。

ジオキサン化合物として、無置換の１，３－ジオキサン（以下、単に「１，３－ジオキサン」又は「１３DOX」ともいう）が特に好ましい。

[0219] 非水電解液は、ジオキサン化合物を、１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。

[0220] 非水電解液が添加剤（X）としてジオキサン化合物を含有する場合、ジオキサン化合物の含有量（２種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、０．００１質量％～２０質量％であることが好ましく、０．０５質量％～１０質量％であることがより好ましく、０．１質量％～５質量％であることが特に好ましい。

[0221] <置換された芳香族炭化水素化合物>

非水電解液は、添加剤（X）として、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物（以下、「特定芳香族炭化水素化合物」ともいう）を含み得る。

[0222] 特定芳香族炭化水素化合物における「ハロゲン原子」としては、フッ素原

子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

特定芳香族炭化水素化合物における「アルキル基」としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。炭素数1～6のアルキル基としては、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

ハロゲン化アルキル基とは、少なくとも1つのハロゲン原子によって置換されたアルキル基を表す。特定芳香族炭化水素化合物における「ハロゲン化アルキル基」としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキル基が挙げられ、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基が好ましい。炭素数1～6のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～3のハロゲン化アルキル基がより好ましい。

特定芳香族炭化水素化合物における「アルコキシ基」としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基が挙げられ、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。炭素数1～6のアルコキシ基としては、炭素数1～3のアルコキシ基がより好ましい。

ハロゲン化アルコキシ基とは、少なくとも1つのハロゲン原子によって置換されたアルコキシ基を表す。特定芳香族炭化水素化合物における「ハロゲン化アルコキシ基」としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルコキシ基が挙げられ、炭素数1～6のハロゲン化アルコキシ基が好ましい。炭素数1～6のハロゲン化アルコキシ基としては、炭素数1～3のハロゲン化アルコキシ基がより好ましい。

特定芳香族炭化水素化合物における「アリール基」としては、炭素数6～20のアリール基が挙げられ、炭素数6～12のアリール基が好ましい。

ハロゲン化アリール基とは、少なくとも1つのハロゲン原子によって置換されたアリール基を表す。特定芳香族炭化水素化合物における「ハロゲン化アリール基」としては、炭素数6～20のハロゲン化アリール基が挙げられ、炭素数6～12のハロゲン化アリール基が好ましい。

[0223] 特定芳香族炭化水素化合物は、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物（言い換えれば、未置換芳香族炭化水素化合物が、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換されてなる置換芳香族炭化水素化合物）であり、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロゲン化アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、及び、炭素数6～12のハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物が好ましい。

上記未置換芳香族化合物としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニル等の芳香族炭化水素化合物；ピリジン、ジベンゾフラン等の複素芳香族化合物；などが挙げられる。

上記未置換芳香族炭化水素化合物としては、炭素数6～20の未置換芳香族炭化水素化合物が好ましく、炭素数6～12の未置換芳香族炭化水素化合物がより好ましく、ベンゼン、ビフェニルが特に好ましい。

[0224] 特定芳香族炭化水素化合物としては、例えば、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2-ジフルオロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリフルオロベンゼン、1, 2, 4-トリフルオロベンゼン、1, 3, 5-トリフルオロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンなどのハロゲン化ベンゼン類；2-フルオロトルエン、2-クロロトルエン、3-フルオロトルエン、3-クロロトルエン、4-フルオロトルエン、4-クロロトルエン、2, 3-ジフルオロトルエン、2

、4-ジフルオロトルエン、2,5-ジフルオロトルエン、2,6-ジフルオロトルエン、 α -フルオロトルエン、 α , α -ジフルオロトルエン、 α , α , α -トリフルオロトルエン、テトラフルオロトルエン、ペンタフルオロトルエン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼンなどのハロゲン化トルエン類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、ヘキシルベンゼンなどの鎖状アルキルベンゼン類；シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンなどの環状アルキルベンゼン類、及びハロゲン化アルキルベンゼン類；ビフェニル、4-メチルビフェニル、4,4-ジメチルビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-クロロビフェニル、3-フルオロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-フルオロビフェニル、4-クロロビフェニル、2,2'-ジフルオロビフェニル、3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジフルオロビフェニルなどのビフェニル、アルキルビフェニル類、及びハロゲン化ビフェニル類；o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル、1,2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビシクロヘキシル、1,2-ジフェニルシクロヘキサン、o-シクロヘキシルビフェニルなどのターフェニル類及びその部分水素化体；ジフェニルエーテル、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などのアルコキシベンゼン類、及びハロゲン化アルコキシベンゼン類；ジベンゾフランなどの複素環芳香族炭化水素化合物などが挙げられる。

この中でも、好ましくは、フルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエン、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼンである。

[0225] 非水電解液が特定芳香族炭化水素化合物を含有する場合、特定芳香族炭化水素化合物の含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、繰り返し充放電後も放電容量をより効果的に維持する観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～20質量%であることが好ましく、0.05質量%～10質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

[0226] 次に、非水電解液の他の成分について説明する。

非水電解液は、一般的には、電解質と非水溶媒とを含有する。

[0227] <非水溶媒>

非水溶媒としては、種々公知のものを適宜選択することができるが、環状の非プロトン性溶媒及び鎖状の非プロトン性溶媒から選ばれる少なくとも一方を用いることが好ましい。

[0228] 電池の安全性の向上のために、溶媒の引火点の向上を志向する場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。

[0229] （環状の非プロトン性溶媒）

環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、環状スルホン、環状エーテルを用いることができる。

[0230] 環状の非プロトン性溶媒は単独で使用してもよいし、複数種混合して使用してもよい。

環状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%～100質量%、さらに好ましくは20質量%～90質量%、特に好ましくは30質量%～80質量%である。このような比率にすることによって、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

[0231] 環状カーボネートの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。負極活物質に黒鉛を使用し

た電池の場合は、エチレンカーボネートがより好ましい。また、これら環状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

[0232] 環状カルボン酸エステルとして、具体的には γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、あるいはメチル γ -ブチロラクトン、エチル γ -ブチロラクトン、エチル δ -バレロラクトンなどのアルキル置換体などを例示することができる。

[0233] 環状カルボン酸エステルは、蒸気圧が低く、粘度が低く、かつ誘電率が高く、電解液の引火点と電解質の解離度を下げることなく電解液の粘度を下げるることができる。このため、電解液の引火性を高くすることなく電池の放電特性に関わる指標である電解液の伝導度を高めることができるという特徴を有するので、溶媒の引火点の向上を指向する場合は、前記環状の非プロトン性溶媒として環状カルボン酸エステルを使用することが好ましい。環状カルボン酸エステルの中でも、 γ -ブチロラクトンが最も好ましい。

[0234] また、環状カルボン酸エステルは、他の環状の非プロトン性溶媒と混合して使用することが好ましい。例えば、環状カルボン酸エステルと、環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートとの混合物が挙げられる。

[0235] 環状スルホンの例としては、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルプロピルスルホンなどが挙げられる。

環状エーテルの例としてジオキソランを挙げることができる。

[0236] (鎖状の非プロトン性溶媒)

鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、鎖状リン酸エステルなどを用いることができる。

[0237] 鎖状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%~100質量%、さらに好ましくは20質量%~90質量%、特に好ましくは30質量%~80質量%である。

[0238] 鎖状カーボネートとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メ

チルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、エチルペンチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、メチルヘプチルカーボネート、エチルヘプチルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、メチルヘキシルカーボネート、エチルヘキシルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルオクチルカーボネート、エチルオクチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

[0239] 鎖状カルボン酸エステルとして具体的には、ピバリン酸メチルなどが挙げられる。

鎖状エーテルとして具体的には、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

鎖状リン酸エステルとして具体的には、リン酸トリメチルなどが挙げられる。

[0240] (溶媒の組み合わせ)

非水電解液で使用する非水溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。

また、環状の非プロトン性溶媒のみを1種類又は複数種類用いても、鎖状の非プロトン性溶媒のみを1種類又は複数種類用いても、又は環状の非プロトン性溶媒及び鎖状のプロトン性溶媒を混合して用いてもよい。電池の負荷特性、低温特性の向上を特に意図した場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒を組み合わせ使用することが好ましい。

[0241] さらに、電解液の電気化学的安定性から、環状の非プロトン性溶媒には環状カーボネートを、鎖状の非プロトン性溶媒には鎖状カーボネートを適用することが最も好ましい。また、環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートの組み合わせによっても電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

[0242] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの組み合わせとして、具体的には、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メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、プロピ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プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピ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ジメチルカーボネートとメチル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ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエ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メチルエ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プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピ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プロピレンカーボネートとメチルエ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プロピレンカーボネートとメチルエ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プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

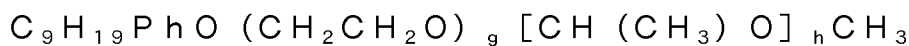
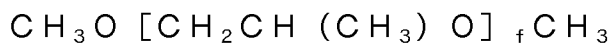
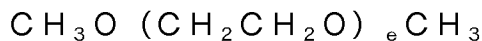
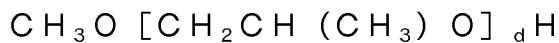
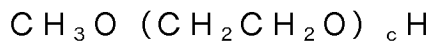
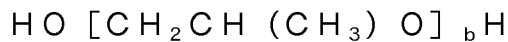
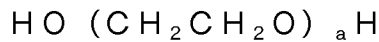
[0243] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、質量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、5：95～80：20、さらに好ましくは10：90～70：30、特に好ましくは15：85～55：45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるため、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。また、電解質の溶解度をさらに高めることができる。よって、常温又は低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができるため、常温から低温での電池の負荷特性を改善することができる。

[0244] 環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートの組み合わせの例として、具体的には、 γ -ブチロラクトンとエチレンカー

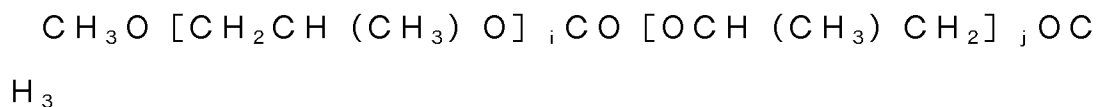
ネートなどが挙げられる。

[0245] (その他の溶媒)

非水電解液は、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよい。他の溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N, N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリメチルシリル等のホウ素化合物、及び下記的一般式で表されるポリエチレングリコール誘導体などを挙げることができる。



(Phはフェニル基)



上記式中、a~fは、5~250の整数、g~jは2~249の整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。

[0246] <電解質>

非水電解液は、種々公知の電解質を含有することができる。

電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

[0247] 電解質の具体例としては、前述のアルカリ金属塩が挙げられる。

さらに、電解質の具体例としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NAsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{S}$

$i F_6$ 、 $(C_2H_5)_4NOSO_2C_kF_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $(C_2H_5)_4NPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数) などのテトラアルキルアンモニウム塩、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数) などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で表されるリチウム塩も使用することができる。

[0248] $LiC(SO_2R^{27})(SO_2R^{28})(SO_2R^{29})$ 、 $LiN(SO_2OR^{30})(SO_2OR^{31})$ 、 $LiN(SO_2R^{32})(SO_2R^{33})$ (ここで $R^{27}\sim R^{33}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素数 $1\sim 8$ のパーフルオロアルキル基である)。これらの電解質は単独で使用してもよく、また2種類以上を混合してもよい。

[0249] これらのうち、特にリチウム塩が望ましく、さらには、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiNSO_2[C_kF_{(2k+1)}]_2$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数) が好ましい。

[0250] 電解質は、通常は、非水電解液中に $0.1\text{ mol/L}\sim 3\text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.5\text{ mol/L}\sim 2\text{ mol/L}$ の濃度で含まれることが好ましい。

[0251] 非水電解液において、非水溶媒として、 γ -ブチロラクトンなどの環状カルボン酸エステルを併用する場合には、特に $LiPF_6$ を含有することが望ましい。 $LiPF_6$ は、解離度が高いため、電解液の伝導度を高めることができ、さらに負極上での電解液の還元分解反応を抑制する作用がある。 $LiPF_6$ は単独で使用してもよいし、 $LiPF_6$ とそれ以外の電解質を使用してもよい。それ以外の電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されるものであれば、いずれも使用することができるが、前述のリチウム塩の具体例のうち $LiPF_6$ 以外のリチウム塩が好ましい。

[0252] 具体例としては、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ と $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]_2$ 、 $LiN(SO_2R^{32})(SO_2R^{33})$ 、 $LiN(SO_2OR^{30})(SO_2OR^{31})$ 、 $LiC(SO_2R^{27})(SO_2R^{28})(SO_2R^{29})$ 、 $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数) が好ましい。

$_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ と $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)などが例示される。

[0253] リチウム塩中に占める $LiPF_6$ の比率は、1質量%~100質量%、好ましくは10質量%~100質量%、さらに好ましくは50質量%~100質量%が望ましい。このような電解質は、0.1mol/L~3mol/L、好ましくは0.5mol/L~2mol/Lの濃度で非水電解液中に含まれることが好ましい。

[0254] ≪リチウム二次電池の好ましい形態≫

上述したとおり、第1態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備える。

第1態様に係るリチウム二次電池の好ましい形態として、正極としての正極板と、負極としての負極板と、セパレータと、非水電解液と、外装材と、を含み、正極板と負極板とはセパレータを挟んで対向し、且つ、電池全体を非水電解液が満たしている形態が挙げられる。

上記の好ましい形態において、正極板及び負極板の好ましい範囲は、それぞれ前述したとおりである。

[0255] <セパレータ>

上記の好ましい形態では、正極板と負極板の間にセパレータが配置される。

セパレータの材質としては、(微)多孔性ポリエチレン、(微)多孔性ポリプロピレン、テフロン(登録商標)フィルム、ポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリアニリンフィルム、ポリイミドフィルム、不織布、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンセルロース、またはそれらポリマーを2つ以上組み合わせた多層複合構造体がある。この多層複合構造体には、熱安定性に優れる他の樹脂がコーティングされていてもよい。

また、上記の例において、負極板とセパレータとの間には、耐熱性フィラ

ー及びバインダーを含む多孔質耐熱層が存在していてもよい。

耐熱性フィラーとしては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、イットリアなどの無機酸化物、セラミックス、ガラスなどを用いることができる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

バインダーとしては、前記合材層の製造方法に記載の水系及び非水系のいずれのバインダーを用いることも出来るが、ポリフッ化ビニリデンなどの非水系バインダーを用いることが好ましい。耐熱性フィラーが100質量部に対して、バインダー0.5質量部～20質量部（固形分換算）であることが好ましい。

[0256] <外装材>

上記の好ましい形態では、外装材が用いられる。

外装材としては、金属製の缶、例えば鉄、ステンレススチール、アルミニウムなどからなる缶が好ましい。

また、外装材としては、極薄のアルミを樹脂でラミネートしたフィルム状の袋を使用しても構わない。

外装材の形状は円筒型、角型、薄型、コイン型などいずれでも構わない。

[0257] 第1態様に係るリチウム二次電池は、種々公知の形状をとることができ、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。

しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

第1態様に係るリチウム二次電池の例として、図1に示すコイン型電池が挙げられる。

[0258] 図1に示すコイン型電池では、円盤状負極2、非水電解液を注入したセパレータ5、円盤状正極1、必要に応じて、ステンレス、又はアルミニウムなどのスペーサー板7、8が、この順序に積層された状態で、正極缶3（以下、「電池缶」ともいう）と封口板4（以下、「電池缶蓋」ともいう）との間

に収納される。正極缶 3 と封口板 4 とはガスケット 6 を介してかしめ密封する。

[0259] この一例では、セパレータ 5 に注入される非水電解液として、第 1 態様における非水電解液を用いることができる。

[0260] なお、第 1 態様に係るリチウム二次電池は、負極と、正極と、非水電解液と、を含むリチウム二次電池（充放電前のリチウム二次電池）を、充放電させて得られたリチウム二次電池であってもよい。

即ち、第 1 態様に係るリチウム二次電池は、まず、負極と、正極と、非水電解液と、を含む充放電前のリチウム二次電池を作製し、次いで、この充放電前のリチウム二次電池を 1 回以上充放電させることによって作製されたりリチウム二次電池（充放電されたりリチウム二次電池）であってもよい。

[0261] [第 2 態様]

第 2 態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活性物質を含む正極と、負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物（A）と、一分子内にカルボニル基を 2 つ以上有し上記化合物（A）以外の化合物（B）と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物である添加剤（X）を含有するリチウム二次電池である。

[0262] 従来、不飽和結合構造を有する環状カーボネート類の添加剤を非水電解液に含有させることが行われている（上記特許文献 1 及び 2 参照）。しかし、本発明者らの検討によれば不飽和結合構造を有する環状カーボネート類の添加剤を非水電解液に含有させた場合、電池抵抗の上昇を伴うことがあった。

また、上記特許文献 9 に記載の窒素含有ポリマーを正極に添加すると、容量維持率の低下が認められることがあった。

[0263] この点に関し、第 2 態様に係るリチウム二次電池によれば、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、電池抵抗の上昇が抑えられる。

[0264] 第2態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第2態様に係るリチウム二次電池は、添加剤(X)が炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物である点で、添加剤(X)が炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と異なる。

第2態様における炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物の好ましい範囲は、第1態様における炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物の好ましい範囲と同様である。

[0265] [第3態様]

第3態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活性物質を含む正極と、負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し上記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物である添加剤(X)を含有するリチウム二次電池である。

[0266] 第3態様に係るリチウム二次電池によれば、電池抵抗の上昇(特に、繰り返し充放電(トリクル充電を含む)による電池抵抗の上昇)が抑えられる。更に、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善される効果も期待される。

[0267] 第3態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第3態様に係るリチウム二次電池は、添加剤(X)がハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物である点で、添加剤(X)がハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と

異なる。

第3態様におけるハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物の好ましい範囲は、第1態様におけるハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物の好ましい範囲と同様である。

[0268] [第4態様]

第4態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し上記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、イミド塩及びメチド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であるアルカリ金属塩である添加剤(X)を含有するリチウム二次電池である。

[0269] 第4態様に係るリチウム二次電池によれば、トリクル充電による電池抵抗の変化が抑制され、トリクル充電後の容量維持率が改善される。

[0270] 第4態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第4態様に係るリチウム二次電池は、添加剤(X)が、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、イミド塩及びメチド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であるアルカリ金属塩である点で、添加剤(X)がかかるアルカリ金属塩であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と異なる。第4態様におけるアルカリ金属塩の好ましい範囲は、第1態様におけるアルカリ金属塩の好ましい範囲と同様である。

[0271] [第5態様]

第5態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し上記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、スルホン酸エステル化合物及び硫酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である添加剤(X)を含有するリチウム二次電池である。

[0272] 第5態様に係るリチウム二次電池によれば、トリクル充電による電池抵抗の変化が抑制され、トリクル充電後の容量維持率が改善される。

[0273] 第5態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第5態様に係るリチウム二次電池は、添加剤(X)が、スルホン酸エステル化合物及び硫酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である点で、添加剤(X)がかかる化合物であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と異なる。第5態様におけるスルホン酸エステル化合物及び硫酸エステル化合物の好ましい範囲は、それぞれ、第1態様におけるスルホン酸エステル化合物及び硫酸エステル化合物の好ましい範囲と同様である。

[0274] [第6態様]

第6態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合

物（A）と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し上記化合物（A）以外の化合物（B）と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、ニトリル化合物である添加剤（X）を含有するリチウム二次電池である。

[0275] 第6態様に係るリチウム二次電池によれば、電池の容量維持率が改善される。例えば、充放電サイクルを経た後も放電容量が低下せず、初期容量が維持される。

[0276] 第6態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第6態様に係るリチウム二次電池は、添加剤（X）が、ニトリル化合物である点で、添加剤（X）がニトリル化合物であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と異なる。第6態様におけるニトリル化合物の好ましい範囲は、第1態様におけるニトリル化合物の好ましい範囲と同様である。

[0277] [第7態様]

第7態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（A）と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し上記化合物（A）以外の化合物（B）と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、ジオキサン化合物である添加剤（X）を含有するリチウム二次電池である。

[0278] 第7態様に係るリチウム二次電池によれば、電池抵抗の上昇（特に、繰り返し充放電（トリクル充電を含む）による電池抵抗の上昇）が抑えられる。更に、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善される効果も期待される。

[0279] 第7態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリ

チウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第7態様に係るリチウム二次電池は、添加剤(X)が、ジオキサン化合物である点で、添加剤(X)がジオキサン化合物であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と異なる。第7態様におけるジオキサン化合物の好ましい範囲は、第1態様におけるジオキサン化合物の好ましい範囲と同様である。

[0280] [第8態様]

第8態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、上記正極又は上記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し上記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマーを含有し、上記非水電解液が、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物である添加剤(X)を含有するリチウム二次電池である。

[0281] 第8態様に係るリチウム二次電池によれば、電池の容量維持率が改善される。例えば、充放電サイクルを経た後も放電容量が低下せず、初期容量が維持される。

[0282] 第8態様に係るリチウム二次電池は、以下の点を除き、第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

即ち、第8態様に係るリチウム二次電池は、添加剤(X)が、上記芳香族炭化水素化合物である点で、添加剤(X)が上記芳香族炭化水素化合物であることには限定されない第1態様に係るリチウム二次電池と異なる。第8態様における上記芳香族炭化水素化合物の好ましい範囲は、第1態様における特定芳香族炭化水素化合物の好ましい範囲と同様である。

[0283] [第9態様]

第9態様に係るリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、

30℃における電池抵抗値R0に対する150℃における電池抵抗値R1の比〔R1/R0〕が3.8以上であり、

前記非水電解液が、

炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；

ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；

アルカリ金属塩；

スルホン酸エステル化合物；

硫酸エステル化合物；

ニトリル化合物；

ジオキサン化合物；

並びに；

ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である添加剤(X)

を含有するリチウム二次電池である。

[0284] 第9態様に係るリチウム二次電池によれば、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、電池抵抗の上昇が抑えられる。

この理由は必ずしも定かではないが、以下のように推測される。

上記比〔R1/R0〕が3.8以上であること、即ち、リチウム二次電池の温度が上昇した場合にこのリチウム二次電池の電池抵抗が上昇することは、繰り返し充放電時において、活物質を被覆する保護膜が効果的に形成されることを意味している。

更に、第1態様に関する記載で説明したとおり、添加剤(X)は、充放電初期において、活物質の表面を被覆する保護膜を形成する作用を有する。

従って、上記比〔R1/R0〕が3.8以上であることと、非水電解液が添加剤(X)を含有することと、の組み合わせにより、繰り返し充放電後の放電容量維持率が改善され、電池抵抗の上昇が抑えられると考えられる。

[0285] 第9態様における比〔R1/R0〕の好ましい範囲は、第1態様における比〔R1/R0〕の好ましい範囲と同様である。

[0286] 第9態様において、「上記比〔R1/R0〕が3.8以上であること」を達成する手段としては、正極及び負極の少なくとも一方に、第1態様で説明した特定ポリマーを含有させる手段が特に効果的である。

しかし、第9態様においては、上記手段には限定されず、正極及び負極の少なくとも一方に対し、繰り返し充放電時に活物質と反応する、特定ポリマー以外の物質を含有させる手段を採用することもできる。

[0287] 上述のとおり、第9態様に係るリチウム二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方が特定ポリマーを含有することには限定されない。

この点を除き、第9態様に係るリチウム二次電池は第1態様に係るリチウム二次電池と同義であり、好ましい範囲も同様である。

実施例

[0288] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、特にことわりのない限り、「部」は質量部を表し、「wt%」は質量%を表す。

また、以下の実施例において、「添加量」は、最終的に得られる非水電解液中における含有量（即ち、最終的に得られる非水電解液全量に対する量）を表す。

[0289] [ポリマーP1溶液の作製]

まず、ポリマーP1のNMP溶液である、ポリマーP1溶液を作製した。

ここで、ポリマーP1は、前述した特定ポリマー（アミン化合物、アミド

化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し前記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマー)の一例である。

[0290] 内容積190 mLのSUSオートクレーブと攪拌子を十分に乾燥させた。

乾燥後のオートクレーブの容器内に、N, N'-ジフェニルメタンビスマレイミド(大和化成工業(株)) (以下、単に「マレイミド」もいう) 5.82 gと、バルビツール酸(Ruicheng County Xinyu chemical plant社製) 1.01 gと、を入れた(マレイミド:バルビツール酸=2:1(mol))。

ここで、N, N'-ジフェニルメタンビスマレイミドは、前述の一般式(1)において、全てのR¹が水素原子であり、全てのR²が水素原子であり、全てのR³が水素原子であり、Xが-CH₂-であり、nが1である化合物である。

また、バルビツール酸は、前述の一般式(5)において、R⁵及びR⁶が、いずれも水素原子である化合物である。

[0291] 次に、上記容器内(マレイミド及びバルビツール酸が入った容器内)に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 129.82 gを加え、容器を密閉した(総質量136.65 g、固形分濃度5質量%、容器内の占有率70体積%)。密閉した容器に対し、容器内の圧力が5.0 MPaとなるまで窒素ガスを導入し次いで容器内の圧力を常圧まで戻す操作を5回繰り返した。これにより容器内を窒素置換した。

次に、ヒートブロックにオートクレーブを設置し、120 rpmで攪拌しながら内温が100°Cになるよう加熱した。

内温が100°Cに達した時点を反応開始点として、内温を100°Cに保ったまま24時間攪拌を続けた(以下、この操作を「反応」とする)。反応終了後、容器を冷却し、茶褐色のポリマーP1溶液を得た。

[0292] [ポリマーP1溶液のHPLC分析]

ポリマーP1溶液を、水（0.1質量%リン酸水溶液）／アセトニトリル混合系の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で分析した。

HPLCのサンプル溶液としては、ポリマーP1溶液600mgと内部標準物質希釈溶液（N-フェニルスクシンイミド／アセトニトリル＝10mg／g）800mgとの混合液を、アセトニトリルで体積50mLとなるまで希釈した溶液を用いた。

HPLCのカラムとしては、日本ウォーターズ株式会社の「Atlantis T3」（5 μ m、4.6 \times 250mm）を使用した。

HPLCの溶離液としては、0.1質量%リン酸水溶液（以下、単に「水」とする）と、アセトニトリルと、を用いた。

HPLCのグラジエント条件は、体積比（水／アセトニトリル）を99／1から20／80まで25分間かけて連続的に変化させ、次いで体積比（水／アセトニトリル）20／80のまま10分間保持し、次いで3分間かけて体積比（水／アセトニトリル）を20／80から99／1まで変化させる条件とした。

検出器としては、株式会社島津製作所のUV検出器を用いた。検出波長は、分析開始から4.83分までは210nm、それ以降は230nmとした。

以上のHPLCの結果、マレイミド（25.5min）、バルビツール酸（4.6min）、及び内部標準物質（17.2min）がそれぞれ検出された。定量した結果、転化率は、それぞれ、マレイミド94mol%、バルビツール酸99mol%であった。これにより、上記ポリマーP1溶液の製造では、マレイミドとバルビツール酸との反応生成物としてポリマーP1が製造されたことが確認された。

[0293] [ポリマーP1の重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw／Mn）]

ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）を用い、以下のようにして、ポリマーP1の重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw／Mn）を測定した。

まず、ポリマーP1溶液（600mg）を展開溶媒で希釈することにより

、ポリマーP1の濃度が10mg/mLとなるサンプル溶液(3g)を準備した。

得られたサンプル溶液0.1mLを、溶媒(ジメチルホルムアミド(臭化リチウム30mM及びリン酸1wt%))、温度40℃、0.8mL/分の流速でカラムに導入し、カラムで分離されたサンプル溶液中のサンプル濃度を示差屈折計で測定した。別途PEG/PEO標準試料にてユニバーサル検量線を作成し、ユニバーサル検量線及びサンプル濃度の測定結果に基づき、ポリマーP1の重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

ここで、GPC測定装置及びカラムとしては、以下のものを用いた。

—GPC測定装置—

島津サイエンス社製GPC

—カラム—

PLgel 5 μ m MIXED-D 300 \times 7.5mm及びPLgel 5 μ m MIXED-C 300 \times 7.5mm(いずれもAgilent Technologies社製)

[0294] 以上の測定の結果、ポリマーP1のMwは17000~23000であり、ポリマーP1のMw/Mnは10~70であった。

[0295] [ポリマーP1の水素化実験]

70mLオートクレーブの容器内に、パラジウム触媒(エヌ・イー ケムキャット E1533 xRSA/W 5%Pd)(107.7mg)及びポリマーP1溶液(10.183g)を加え、容器を密閉した。密閉した容器内を窒素ガスにより0.3MPaまで加圧し、ガス漏れがないことを確認した。

次に、容器内を水素ガスで置換し、更に0.248MPaまで水素ガスで加圧した。この状態で、容器を20℃の水浴につけながら容器内を攪拌した(水素化反応)。1時間攪拌を続け、容器内の圧力変化が安定したことを確認した時点(水素化反応の終点)の圧力は0.232MPaであり、攪拌開始時からの圧力変化は0.016M

Paであった。

上記圧力変化から、水素化反応における消費水素量は、 0.39 mmol と計算された。

以上の結果から、ポリマーP1が反応性二重結合を有していることが確認された。

[0296] ー対照実験ー

N, N' -ジフェニルメタンビスマレイミドを用いなかったこと以外はポリマーP1溶液の作製と同様にして、対照溶液Aを作製した。

また、バルビツール酸を用いなかったこと以外はポリマーP1溶液の作製と同様にして、対照溶液Bを作製した。

対照溶液A及び対照溶液Bのそれぞれについて、ポリマーP1の水素化実験と同様の水素化実験を行った。

これらの結果、水素化反応における消費水素量は、それぞれ、 0 mmol (対照溶液A) 及び 2.4 mmol (対照溶液B) であった。

[0297] 以上の水素化実験の結果から、ポリマーP1中に存在している反応性二重結合は、N, N' -ジフェニルメタンビスマレイミドに由来する反応性二重結合であることがわかった。

更に、ポリマーP1中の反応性二重結合の量は、ポリマーP1の原料として用いたN, N' -ジフェニルメタンビスマレイミド中の反応性二重結合の量に対し、 $16\text{ mol}\%$ [算出式： $(0.39\text{ mmol} / 2.4\text{ mmol}) \times 100$] であることがわかった。

[0298] 以上の結果から、ポリマーP1が生成される反応には、マレイミド中の反応性二重結合と、バルビツール酸と、の反応が含まれていることがわかった。

また、ポリマーP1が生成される反応では、原料であるマレイミドにおける反応性二重結合のうちの一部が反応し、残りが反応性二重結合としてポリマーP1中に残存していることがわかった。

[0299] [実施例1-1]

以下の手順にて、コイン型のリチウム二次電池（コイン型電池）を作製した。

[0300] <負極の作製>

人造黒鉛100部、カルボキシメチルセルロース1.1部及びSBRラテックス1.5部を水溶媒で混練してペースト状の負極合材スラリーを調製した。

次に、この負極合材スラリーを厚さ18 μ mの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極集電体と負極活物質層からなるシート状の負極を得た。このときの負極活物質層の塗布密度は10.8mg/cm²であり、充填密度は1.3g/mLであった。

[0301] <正極の作製>

LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂（90部）、アセチレンブラックSP（4部）、グラファイトKS6（2部）、ポリフッ化ビニリデン（2部）、上記ポリマーP1溶液（固形分量0.5部に相当する量）、及び溶媒としてのN-メチルピロリドン混練してペースト状の正極合材スラリーを調製した。

次に、この正極合材スラリーを厚さ20 μ mの帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質とからなるシート状の正極を得た。このときの正極活物質層の塗布密度は20mg/cm²であり、充填密度は2.9g/mLであった。

[0302] <非水電解液の調製>

非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（EMC）とをそれぞれ30：70（体積比）の割合で混合し、混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒中に、電解質であるLiPF₆を、最終的に得られる非水電解液中における電解質濃度が1mol/Lとなるように溶解させた。

前記で得られた溶液に対して、添加剤（X）としてのビニレンカーボネート（以下、「VC」という）（添加量2wt%）を添加し、非水電解液を得た。

VCは、添加剤(X)としての炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物の一例である。

[0303] <コイン型電池の作製>

上述の負極を直径14.5mmで、上述の正極を直径13mmで、それぞれ円盤状に打ち抜いて、コイン状の電極(負極及び正極)を得た。また、厚さ20 μ mの微多孔性ポリエチレンフィルムを直径16mmの円盤状に打ち抜きセパレータを得た。

得られたコイン状の負極、セパレータ及びコイン状の正極を、この順序でステンレス製の電池缶(2032サイズ)内に積層し、上記非水電解液40 μ Lを注入してセパレータと正極と負極とに含漬させた。

さらに、正極上にアルミニウム製の板(厚さ1.2mm、直径16mm)及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより電池を密封し、直径20mm、高さ3.2mmの、図1で示す構成を有するコイン型電池(コイン型のリチウム二次電池)を作製した。

[0304] [比較例1-1]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0305] [比較例1-2]

非水電解液の調製において、VCを用いなかったこと以外は実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0306] [比較例1-3]

正極の作製においてポリマーP1溶液を用いず、かつ、非水電解液の調製においてVCを用いなかったこと以外は実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0307] [電圧4.2Vにおける評価]

実施例1-1及び比較例1-1~1-3で作製されたコイン型電池について、それぞれ、電圧4.2Vにおける評価を実施した。以下、詳細を説明する。

電圧 4.2 V における評価は、ASKA 充放電装置 (ASKA CHARGE DISCHARGE SYSTEM ACD-M01A, ASKA Electronic Co., Ltd., Japan)、Bio-Logic社標準型ポテンシオスタット／ガルバナスタット (VMP3, VSP, SP-150, HOKUTO DENKO CORP., Japan)、及び恒温槽 (LU-113, ESPEC CORP., Japan) を用いて行った。

[0308] <コンディショニング、及び、トリクル充電前の容量の確認>

恒温槽内 (25°C) において、コイン型電池を、電流値 0.2 C、CC-CV にて 4.2 V まで充電してから電流値 0.2 C にて CC 放電する工程を 4 回繰り返した (コンディショニング)。この時の 4 回目の放電容量を確認し、トリクル充電前の容量とした。

結果を表 1 に示す。

このトリクル充電前の容量を、後述する容量維持率の基準値とした。

ここで、「CC」は定電流 (Constant Current) を意味し、「CV」は定電圧 (Constant Voltage) を意味し、「CC-CV」は定電流定電圧を意味する (以下、同様である)。

[0309] <トリクル充電>

トリクル充電前の容量を確認したコイン型電池について、55°C において、トリクル充電を行った。トリクル充電は、前述のとおり、二次電池の自然放電を補うために、絶えず微小電流により充電する操作である。

詳細には、トリクル充電前の容量を確認したコイン型電池について、恒温槽内 (55°C) において、電流値 0.2 C 及び電圧 4.2 V とする CC-CV の条件にて、7 日間トリクル充電を行った。

[0310] <トリクル充電後の残存容量の確認>

上記 7 日間のトリクル充電が施されたコイン型電池について、25°C において、電流値 0.2 C にて CC 放電した。この時の放電容量を、トリクル充電後の残存容量として確認した。結果を表 1 に示す。

[0311] <残存の容量維持率>

トリクル充電後の残存容量を基準値 (トリクル充電前の容量、即ち、電流

値0.2Cでの4回目の放電容量)で割って100を乗じた値を、残存の容量維持率(%)とした。結果を表1に示す。

[0312] [表1]

	コイン型電池		電圧4.2Vにおける評価結果		
	ポリマーP1	VC	トリクル充電前の容量 [mAh g ⁻¹]	トリクル充電後の残存容量 [mAh g ⁻¹]	残存の容量維持率 [%]
実施例 1-1	有り	有り	162.3	151.8	93.5
比較例 1-1	無し	有り	159.8	147.4	92.2
比較例 1-2	有り	無し	162.5	145.9	89.7
比較例 1-3	無し	無し	160.1	147.8	92.3

[0313] 表1に示すように、ポリマーP1及びVCをいずれも含む実施例1-1のコイン型電池は、93.5%という高い容量維持率を示した。

これに対し、ポリマーP1及びVCのいずれか一方、又は両方を含まない比較例1-1~1-3のコイン型電池では、容量維持率が低下していることがわかる。

実施例1-1と各比較例とでは、7日間のトリクル充電において、容量維持率に1%以上の差が見られる。これにより、実用下での年数経過後は、容量維持率により大きな差が表れることが予想される。従って、ポリマーP1及びVCの組み合わせは、電池寿命の向上に大きく寄与することがわかる。

[0314] [電圧4.3Vにおける評価]

実施例1-1及び比較例1-1~1-3で作製された各コイン型電池について、それぞれ、電圧4.3Vにおける評価を実施した。以下、詳細を説明する。

但し、以下における直流抵抗に関する評価は、実施例1-1、比較例1-1、及び比較例1-3で作製された各コイン型電池について行った。

なお、電圧4.3Vにおける評価は、電圧4.2Vにおける評価で用いた装置と同じ装置を用いて行った。

[0315] <コンディショニング、及び、トリクル充電前の容量維持率の確認>

恒温槽内(25℃)において、コイン型電池を、電流値0.2C、CC-

CVにて4.3Vまで充電してから電流値0.2CにてCC放電する工程を4回繰り返した（コンディショニング）。この時の4回目の放電容量を後述する各容量維持率の基準値とした。

その後、電流値0.2C、CC-CVにて4.3Vまで充電してから、電流値1CにてCC放電し、再度、電流値0.2C、CC-CVにて4.3Vまで充電してから、電流値2CにてCC放電を行った。

上記電流値1CにてCC放電した時の放電容量を上記「4回目の放電容量」で割って100を乗じた値を、トリクル充電前の1Cの容量維持率（%）とした。結果を表2に示す。

また、上記電流値2CにてCC放電した時の放電容量を上記「4回目の放電容量」で割って100を乗じた値を、トリクル充電前の2Cの容量維持率（%）とした。結果を表2に示す。

なお、表2には、対比のために、「4回目の放電容量」（基準値）を「4回目の放電容量」（基準値）で割って100を乗じた値（即ち、100%）も、トリクル充電前の0.2Cの容量維持率（%）として示した。

[0316] <トリクル充電前の直流抵抗測定>

次に、トリクル充電前の容量維持率の確認を行ったコイン型電池について、トリクル充電前の直流抵抗測定を行った。以下の操作は、恒温槽内（25℃）で行った。

詳細には、まず、トリクル充電前の容量維持率の確認を行ったコイン型電池のSOC（State of Charge）を50%に調整した。

次に、このSOC50%のコイン型電池に対し、電流値0.2CでのCC10s放電、電流値0.2CでのCC-CV10s充電、電流値1CでのCC10s放電、電流値1CでのCC-CV10s充電、電流値2CでのCC10s放電、電流値2CでのCC-CV10s充電、電流値5CでのCC10s放電、及び電流値5CでのCC-CV10s充電をこの順に施した。ここで、「CC10s放電」とは10秒間のCC放電を意味し、「CC-CV10s充電」とは10秒間のCC-CV充電を意味する（以下、同様とする

)。

次に、上記の各充電電流における電流（以下、「休止電流」ともいう）と放電開始後10秒目の電圧（以下、「休止電圧」ともいう）との関係をプロットし、4点のプロットから得られた直線の傾きから直流抵抗を求めた。

得られた結果を表3に示す。

[0317] <トリクル充電>

トリクル充電前の容量を確認したコイン型電池について、恒温槽内（55℃）において、電流値0.2C及び電圧4.3VとするCC-CVの条件にて、7日間トリクル充電を行った。

[0318] <トリクル充電後の容量維持率の確認>

上記7日間のトリクル充電が施されたコイン型電池について、25℃において、電流値0.2CにてCC放電した。この時の放電容量を、トリクル充電後の残存容量として確認した。その後、電流値0.2C、CC-CVにて4.3Vまで充電してから、電流値1CにてCC放電し、再度、電流値0.2C、CC-CVにて4.3Vまで充電してから、電流値2CにてCC放電を行った。

上記トリクル充電後の残存容量を基準値（0.2C4回目の放電容量）で割って100を乗じた値を、トリクル充電後の残存の容量維持率（%）とした。

上記電流値1Cでの放電容量を上記基準値で割って100を乗じた値を、トリクル充電後の1Cの容量維持率（%）とした。

上記電流値2Cでの放電容量を前記基準値で割って100を乗じた値を、トリクル充電後の2Cの容量維持率（%）とした。

以上の結果を表2に示す。

[0319] <トリクル充電後の直流抵抗測定>

トリクル充電後の容量維持率を確認したコイン型電池について、トリクル充電前の直流抵抗測定と同様にして、トリクル充電後の直流抵抗を測定した。

結果を表3に示す。

[0320] <トリクル充電による直流抵抗変化率>

下記式により、トリクル充電による直流抵抗変化率を求めた。結果を表3に示す。

$$\text{直流抵抗変化率 (\%)} = \left(\frac{\text{トリクル充電後の直流抵抗} - \text{トリクル充電前の直流抵抗}}{\text{トリクル充電前の直流抵抗}} \right) \times 100$$

[0321] [表2]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマー P1	VC	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 1-1	有り	有り	100	93	78	96	88	48
比較例 1-1	無し	有り	100	93	83	94	83	43
比較例 1-2	有り	無し	100	93	76	95	78	48
比較例 1-3	無し	無し	100	93	81	95	75	40

[0322] 表2に示すように、電圧4.2Vにおける評価と同様に、電圧4.3Vにおける評価において、ポリマーP1及びVCを含む実施例1-1のコイン型電池は、トリクル充電後も96%という高い残存の容量維持率を示す。これに対し、ポリマーP1及びVCのいずれか一方、又は両方を含まない比較例1-1~1-3のコイン型電池では、残存の容量維持率が低下していることがわかる。

更に、ポリマーP1及びVCを含む実施例1-1のコイン型電池は、トリクル充電後の1Cの容量維持率が88%という高い値を示す。これに対し、ポリマーP1及びVCのいずれか一方、又は両方を含まない比較例1-1~1-3のコイン型電池では、トリクル充電後の1Cの容量維持率が低いことがわかる。

以上により、ポリマーP1とVCとを組み合わせることにより、トリクル充電後の容量維持率を向上できること、及び、電池寿命を向上できることがわかった。

[0323]

[表3]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	VC	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 1-1	有り	有り	17	23	36
比較例 1-1	無し	有り	14	24	71
比較例 1-3	無し	無し	15	22	47

[0324] 表3に示すように、ポリマーP1及びVCの両方を含まない比較例1-3のコイン型電池と比較して、ポリマーP1を含まずVCを含む比較例1-1のコイン型電池では、直流抵抗変化率が71%に上昇した。このように、VCのみの添加では、直流抵抗の増大が認められた。

比較例1-1のコイン型電池に対し、ポリマーP1及びVCの両方を含む実施例1-1のコイン型電池では、直流抵抗変化率を36%にまで抑制できた。

以上により、ポリマーP1及びVCを組み合わせることにより、トリクル充電後の直流抵抗を抑制するという予期外の効果が確認された。

[0325] [実施例1-2]

非水電解液の調製において、VCの代わりにビニルエチレンカーボネート(VEC)を用いた以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

VECは、添加剤(X)としての炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物の一例である。

[比較例1-4]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例1-2と同様にしてコイン型電池を作製した。

[実施例1-3]

非水電解液の調製において、VCの代わりに4-フルオロエチレンカーボネート(FEC)を用いた以外は、実施例1-1と同様にしてコイン型電池を作製した。

F E Cは、添加剤（X）としての、ハロゲン原子を有し炭素－炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物の一例である。

〔比較例 1－5〕

正極の作製において、ポリマー P 1 溶液を用いなかったこと以外は実施例 1－3 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0326] 実施例 1－2、比較例 1－4、実施例 1－3、及び比較例 1－5 のコイン型電池について、それぞれ、実施例 1－1 と同様にして「電圧 4. 3 V における評価」中の直流抵抗に関する評価を実施した。結果を表 4 及び表 5 に示す。

[0327] [表4]

	コイン型電池		電圧 4. 3V における評価結果		
	ポリマー P 1	V E C	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 1-2	有り	有り	17	23	36
比較例 1-4	無し	有り	18	26	44
比較例 1-3	無し	無し	15	22	47

[0328] [表5]

	コイン型電池		電圧 4. 3V における評価結果		
	ポリマー P 1	F E C	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 1-3	有り	有り	15	21	40
比較例 1-5	無し	有り	16	24	50
比較例 1-3	無し	無し	15	22	47

[0329] 表 4 に示すように、ポリマー P 1 及び V E C の組み合わせにおいて、トリクル充電後の直流抵抗を抑制する効果が確認された。

表 5 に示すように、ポリマー P 1 及び F E C の組み合わせにおいて、トリクル充電後の直流抵抗を抑制する効果が確認された。

[0330] [比〔R 1 / R 0〕の測定]

実施例 1－1 及び比較例 1－1 で作製されたコイン型電池について、それぞれ、3 0℃から 1 6 5℃まで 4℃ / m i n で昇温させ、昇温の過程で連続

して、1 kHzにおける電池抵抗を測定した。この間、30°Cにおける電池抵抗値R0及び150°Cにおける電池抵抗値R1を読み取り、その比〔R1/R0〕を求めた。

結果を表6に示す。

[0331] [表6]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	VC	直流抵抗[Ω]		比 〔R1/R0〕
			R0(30°C)	R1(150°C)	
実施例 1-1	有り	有り	0.453	2.656	5.9
比較例 1-1	無し	有り	0.336	1.251	3.7

[0332] 表6に示すように、ポリマーP1及びVCを含む実施例1-1のコイン型電池は、比〔R1/R0〕が3.8以上であることを満たしていた。

[0333] [実施例2-1]

非水電解液の調製に用いた添加剤(X)としてのVC(添加量2wt%)を、添加剤(X)としてのジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム(以下、「LiFOP」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」と同様の評価を行った。

結果を表7及び表8に示す。

なお、LiFOPは、添加剤(X)としてのアルカリ金属塩の一例である。

[0334] [実施例2-2]

添加剤(X)としてのLiFOP(添加量0.5wt%)を、添加剤(X)としてのビス(オキサラト)ホウ酸リチウム(以下、「LiBOB」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例2-1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例2-1における「電圧4.3Vにおける評価」中の直流抵抗に関する評価と同様の評価を行った。

結果を表9に示す。

なお、LiBOBは、添加剤(X)としてのアルカリ金属塩の一例である。

[0335] [比較例2-1]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例2-1と同様の操作を行った。結果を表7及び表8に示す。

[0336] [比較例2-2]

正極の作製においてポリマーP1溶液を用いず、かつ、非水電解液の調製においてLiFOPを用いなかったこと以外は実施例2-1と同様の操作を行った。結果を表7及び表8に示す。

[0337] [比較例2-3]

非水電解液の調製において、LiFOPを用いなかったこと以外は実施例2-1と同様の操作を行った。結果を表7及び表8に示す。

[0338] [比較例2-4]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例2-2と同様の操作を行った。結果を表9に示す。

[0339] [表7]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマーP1	LiFOP	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 2-1	有り	有り	100	93	78	94	82	57
比較例 2-1	無し	有り	100	94	85	92	69	37
比較例 2-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 2-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0340] 表7に示すように、ポリマーP1及びLiFOPの両方を含む実施例2-1のコイン型電池は、トリクル充電後の容量維持率(残存、1C、2C)が高かった。

これに対し、ポリマーP1を含まずLiFOPを含む比較例2-1のコイン型電池、ポリマーP1を含みLiFOPを含まない比較例2-3のコイン

型電池、並びにポリマーP1及びLiFOPの両方を含まない比較例2-2のコイン型電池は、いずれも実施例2-1に比べ、トリクル充電後の容量維持率が低かった。

以上のことから、ポリマーP1とLiFOPとの組み合わせにより、トリクル充電後の容量維持率の改善効果が得られることがわかった。

[0341] [表8]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマーP1	LiFOP	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率(%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 2-1	有り	有り	15.0	18.0	20.0
比較例 2-1	無し	有り	14.7	19.9	35.4
比較例 2-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 2-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0342] 表8に示すように、ポリマーP1及びLiFOPの両方を含む実施例2-1のコイン型電池は、トリクル充電後の直流抵抗変化率が低かった。

これに対し、ポリマーP1を含まずLiFOPを含む比較例2-1のコイン型電池、ポリマーP1を含みLiFOPを含まない比較例2-3のコイン型電池、並びにポリマーP1及びLiFOPの両方を含まない比較例2-2のコイン型電池は、いずれも実施例2-1のコイン型電池に比べ、トリクル充電後の直流抵抗変化率が高かった。

以上のことから、ポリマーP1及びLiFOPを組み合わせることにより、トリクル充電後の直流抵抗変化率を抑制する効果、すなわち、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が得られることがわかった。

[0343] [表9]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマーP1	LiBOB	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率(%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 2-2	有り	有り	16.4	19.6	19.5
比較例 2-4	無し	有り	15.0	21.2	41.3
比較例 2-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 2-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0344] 表9に示すように、ポリマーP1及びLiBOBの両方を含む実施例2-2のコイン型電池は、トリクル充電後の直流抵抗変化率が低かった。

これに対し、ポリマーP1を含まずLiBOBを含む比較例2-4のコイン型電池、ポリマーP1を含みLiBOBを含まない比較例2-3のコイン型電池、並びにポリマーP1及びLiBOBの両方を含まない比較例2-2のコイン型電池は、いずれも実施例2-2のコイン型電池に比べ、トリクル充電後の直流抵抗変化率が高かった。

以上のことから、ポリマーP1及びLiBOBを組み合わせることにより、トリクル充電後の直流抵抗変化率を抑制する効果、すなわち、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が得られることがわかった。

[0345] [実施例2-3]

添加剤(X)としてのLiFOP(添加量0.5wt%)を、添加剤(X)としてのジフルオロリン酸リチウム(以下、「LiDFP」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例2-1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例2-1における「電圧4.3Vにおける評価」中の直流抵抗に関する評価と同様の評価を行った。

結果を表10に示す。

[比較例2-5]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例2-3と同様の操作を行った。

結果を表10に示す。

[0346] [表10]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマーP1	LiDFP	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率(%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 2-3	有り	有り	16.0	16.0	0.0
比較例 2-5	無し	有り	14.0	18.0	29.0
比較例 2-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 2-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0347] 表10に示すように、ポリマーP1とLiDFPとの組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0348] [実施例2-4]

添加剤(X)としてのLiFOP(添加量0.5wt%)を、添加剤(X)としての四フッ化ホウ酸リチウム(以下、「LiBF4」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」と同様の評価を行った。

結果を表11及び表12に示す。

[比較例2-6]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例2-4と同様の操作を行った。結果を表11及び表12に示す。

[0349] [表11]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマーP1	LiBF4	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 2-4	有り	有り	100	93	87	89	87	74
比較例 2-6	無し	有り	100	93	87	89	83	64
比較例 2-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 2-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0350] [表12]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマーP1	LiBF4	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率(%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 2-4	有り	有り	15.0	18.0	20.0
比較例 2-6	無し	有り	16.0	20.0	25.0
比較例 2-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 2-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0351] 表11及び表12に示すように、ポリマーP1及びLiBF4の組み合わせにおいて、トリクル充電後の容量維持率の改善効果、及び、トリクル充電

による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0352] [実施例 3-1]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての VC (添加量 2 wt %) を、添加剤 (X) としての 1, 3-プロパンスルトン (以下、「PS」という) (添加量 0.5 wt %) に変更したこと以外は実施例 1-1 と同様にし、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例 1-1 における「電圧 4.3 V における評価」と同様の評価を行った。

結果を表 13 及び表 14 に示す。

なお、PS は、添加剤 (X) としてのスルホン酸エステルの一例である。

[0353] [比較例 3-1]

正極の作製において、ポリマー P1 溶液を用いなかったこと以外は実施例 3-1 と同様の操作を行った。結果を表 13 及び表 14 に示す。

[0354] [比較例 3-2]

正極の作製においてポリマー P1 溶液を用いず、かつ、非水電解液の調製において PS を用いなかったこと以外は実施例 3-1 と同様の操作を行った。結果を表 13 及び表 14 に示す。

[0355] [比較例 3-3]

非水電解液の調製において、PS を用いなかったこと以外は実施例 3-1 と同様の操作を行った。結果を表 13 及び表 14 に示す。

[0356] [表13]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマー P1	PS	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 3-1	有り	有り	100	93	76	93	77	48
比較例 3-1	無し	有り	100	94	85	91	61	27
比較例 3-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 3-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0357] 表 13 に示すように、ポリマー P1 及び PS の両方を含む実施例 3-1 の

コイン型電池は、トリクル充電後の容量維持率（残存、1 C、2 C）が高かった。

これに対し、ポリマー P 1 を含まず P S を含む比較例 3 - 1 のコイン型電池、ポリマー P 1 を含み P S を含まない比較例 3 - 3 のコイン型電池、並びにポリマー P 1 及び P S の両方を含まない比較例 3 - 2 のコイン型電池は、いずれも実施例 3 - 1 に比べ、トリクル充電後の容量維持率が低かった。

以上のことから、ポリマー P 1 と P S との組み合わせにより、トリクル充電後の容量維持率の改善効果が得られることがわかった。

[0358] [表14]

	コイン型電池		電圧 4.3V における評価結果		
	ポリマー P 1	P S	直流抵抗 [Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 3-1	有り	有り	16.2	20.5	26.5
比較例 3-1	無し	有り	15.5	20.7	33.5
比較例 3-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 3-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0359] 表 1 4 に示すように、ポリマー P 1 及び P S の両方を含む実施例 3 - 1 のコイン型電池は、トリクル充電後の直流抵抗変化率が低かった。

これに対し、ポリマー P 1 を含まず P S を含む比較例 3 - 1 のコイン型電池、ポリマー P 1 を含み P S を含まない比較例 3 - 3 のコイン型電池、並びにポリマー P 1 及び P S の両方を含まない比較例 3 - 2 のコイン型電池は、いずれも実施例 3 - 1 のコイン型電池に比べ、トリクル充電後の直流抵抗変化率が高かった。

以上のことから、ポリマー P 1 と P S との組み合わせにより、トリクル充電後の直流抵抗変化率を抑制する効果、すなわち、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が得られることがわかった。

[0360] [実施例 3 - 2]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての VC (添加量 2 w t %) を、添加剤 (X) としてのメチレンメタンジスルホン酸エステル (以下「M M D S」という) (添加量 0.5 w t %) に変更したこと以外は実施例 1 -

1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」中の直流抵抗に関する評価と同様の評価を行った。

結果を表15に示す。

なお、MMDSは、添加剤(X)としてのスルホン酸エステルの一例である。

[比較例3-4]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例3-2と同様の操作を行った。結果を表15に示す。

[0361] [表15]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマーP1	MMDS	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率(%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 3-2	有り	有り	16.0	16.0	0.0
比較例 3-4	無し	有り	15.0	15.0	0.0
比較例 3-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 3-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0362] 表15に示すように、ポリマーP1とMMDSとの組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0363] [実施例3-3]

非水電解液の調製に用いた添加剤(X)としてのVC(添加量2wt%)を、添加剤(X)としての1,3-プロペンスルトン(以下「PRS」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」と同様の評価を行った。

結果を表16及び表17に示す。

なお、PRSは、添加剤(X)としてのスルホン酸エステルの一例である。

[比較例3-5]

正極の作製において、ポリマー P 1 溶液を用いなかったこと以外は実施例 3-3 と同様の操作を行った。結果を表 1 6 及び表 1 7 に示す。

[0364] [表16]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマー P 1	PRS	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 3-3	有り	有り	100	93	86	95	91	79
比較例 3-5	無し	有り	100	94	85	94	90	74
比較例 3-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 3-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0365] [表17]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P 1	PRS	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 3-3	有り	有り	18.0	18.0	0.0
比較例 3-5	無し	有り	18.0	18.0	0.0
比較例 3-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 3-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0366] 表 1 6 に示すように、ポリマー P 1 と PRS との組み合わせにおいて、トリクル充電後の容量維持率の改善効果が確認された。

表 1 7 に示すように、ポリマー P 1 と PRS との組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0367] [実施例 3-4]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての VC (添加量 2 wt %) を、添加剤 (X) としての 4, 4' -ビス (2-オキソ-1, 3, 2-ジオキサチオラン) (以下「HT-7986」という) (添加量 0.5 wt %) に変更したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例 1-1 における「電圧 4.3 V における評価」と同様の評価を行った。

結果を表 1 8 及び表 1 9 に示す。

なお、HT-7986は、添加剤(X)としてのスルホン酸エステルの一
例である。

[比較例3-6]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例
3-4と同様の操作を行った。結果を表18及び表19に示す。

[0368] [表18]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマー P1	HT-7986	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 3-4	有り	有り	100	93	87	95	69	44
比較例 3-6	無し	有り	100	93	86	93	63	22
比較例 3-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 3-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0369] [表19]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	HT-7986	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 3-4	有り	有り	16.0	18.0	12.5
比較例 3-6	無し	有り	16.0	22.0	37.5
比較例 3-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 3-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0370] 表18に示すように、ポリマーP1とHT-7986との組み合わせにお
いて、トリクル充電後の容量維持率の改善効果が確認された。

また、表19に示すように、ポリマーP1とHT-7986との組み合わ
せにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認され
た。

[0371] [実施例3-5]

非水電解液の調製に用いた添加剤(X)としてのVC(添加量2wt%)
を、添加剤(X)としての4-プロピル-1,3,2-ジオキサチオラン-
2,2-ジオキソド(以下「PEGLST」という)(添加量0.5wt%)
)に変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、コイン型電池を作製し

た。

得られたコイン型電池について、実施例 1-1 における「電圧 4.3V における評価」と同様の評価を行った。

結果を表 20 及び表 21 に示す。

なお、PEGLST は、添加剤 (X) としてのスルホン酸エステルの一例である。

[比較例 3-7]

正極の作製において、ポリマー P1 溶液を用いなかったこと以外は実施例 3-5 と同様の操作を行った。結果を表 20 及び表 21 に示す。

[0372] [表20]

	コイン型電池		電圧 4.3V における評価結果					
	ポリマー P1	PEGLST	容量維持率 (%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 3-5	有り	有り	100	93	86	93	64	35
比較例 3-7	無し	有り	100	93	87	89	31	9
比較例 3-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 3-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0373] [表21]

	コイン型電池		電圧 4.3V における評価結果		
	ポリマー P1	PEGLST	直流抵抗 [Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 3-5	有り	有り	17.0	21.0	23.5
比較例 3-7	無し	有り	17.0	25.0	47.1
比較例 3-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 3-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0374] 表 20 に示すように、ポリマー P1 と PEGLST との組み合わせにおいて、トリクル充電後の容量維持率の改善効果が確認された。

表 21 に示すように、ポリマー P1 と PEGLST との組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0375] [実施例 4-1]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての VC (添加量 2 wt %)

を、添加剤（X）としてのアジポニトリル（以下、「ADPN」という）（添加量0.5wt%）に変更したこと以外は実施例1-1と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」と同様の評価を行った。

結果を表22及び表23に示す。

なお、ADPNは、添加剤（X）としてのニトリル化合物の一例である。

〔比較例4-1〕

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例4-1と同様の操作を行った。結果を表22及び表23に示す。

〔比較例4-2〕

正極の作製においてポリマーP1溶液を用いず、かつ、非水電解液の調製においてADPNを用いなかったこと以外は実施例4-1と同様の操作を行った。結果を表22及び表23に示す。

〔比較例4-3〕

非水電解液の調製において、ADPNを用いなかったこと以外は実施例4-1と同様の操作を行った。結果を表22及び表23に示す。

[0376] [表22]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果					
	ポリマーP1	ADPN	容量維持率(%)					
			トリクル充電前			トリクル充電後		
			0.2C	1C	2C	残存	1C	2C
実施例 4-1	有り	有り	100	93	77	93	88	60
比較例 4-1	無し	有り	100	94	81	92	70	38
比較例 4-2	無し	無し	100	93	82	90	64	32
比較例 4-3	有り	無し	100	93	76	92	75	45

[0377]

[表23]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	ADPN	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 4-1	有り	有り	16.0	20.0	25.0
比較例 4-1	無し	有り	17.0	27.0	58.8
比較例 4-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 4-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0378] 表22に示すように、ポリマーP1とADPNとの組み合わせにおいて、トリクル充電後の容量維持率の改善効果が確認された。

また、表23に示すように、ポリマーP1とADPNとの組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0379] [実施例5-1]

非水電解液の調製に用いた添加剤(X)としてのVC(添加量2wt%)を、添加剤(X)としてのオルトフルオロトルエン(以下、「OFT」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例1-1と同様にし、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」中の直流抵抗に関する評価と同様の評価を行った。

結果を表24に示す。

なお、OFTは、添加剤(X)としてのハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリアル基、及び、ハロゲン化アリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物の一例である。

[比較例5-1]

正極の作製において、ポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例5-1と同様の操作を行った。結果を表24に示す。

[比較例5-2]

正極の作製においてポリマーP1溶液を用いず、かつ、非水電解液の調製においてOFTを用いなかったこと以外は実施例5-1と同様の操作を行っ

た。結果を表 2 4 に示す。

〔比較例 5 - 3〕

非水電解液の調製において、OFT を用いなかったこと以外は実施例 5 - 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 4 に示す。

[0380] [表24]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	OFT	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 5-1	有り	有り	16.0	18.0	12.5
比較例 5-1	無し	有り	16.0	27.0	68.8
比較例 5-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 5-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0381] 表 2 4 に示すように、ポリマー P 1 と OF T との組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0382] [実施例 5 - 2]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての VC (添加量 2 wt %) を、添加剤 (X) としてのオルトクロロトルエン (以下、「OCT」という) (添加量 0.5 wt %) に変更したこと以外は実施例 1 - 1 と同様にして、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例 1 - 1 における「電圧 4.3 V における評価」と同様の評価を行った。

結果を表 2 5 に示す。

なお、OCT は、添加剤 (X) としてのハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物の一例である。

〔比較例 5 - 4〕

正極の作製においてポリマー P 1 溶液を用いなかったこと以外は実施例 5 - 1 と同様の操作を行った。結果を表 2 5 に示す。

[0383]

[表25]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	OCT	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 5-2	有り	有り	16.0	18.0	12.5
比較例 5-4	無し	有り	19.0	26.0	36.8
比較例 5-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 5-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0384] 表25に示すように、ポリマーP1とOCTとの組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0385] [実施例5-3]

非水電解液の調製に用いた添加剤(X)としてのVC(添加量2wt%)を、添加剤(X)としての1,3-ジオキサン(以下、「13DOX」という)(添加量0.5wt%)に変更したこと以外は実施例1-1と同様にし、コイン型電池を作製した。

得られたコイン型電池について、実施例1-1における「電圧4.3Vにおける評価」と同様の評価を行った。

結果を表26に示す。

なお、13DOXは、添加剤(X)としてのジオキサン化合物の一例である。

[比較例5-5]

正極の作製においてポリマーP1溶液を用いなかったこと以外は実施例5-3と同様の操作を行った。結果を表26に示す。

[0386] [表26]

	コイン型電池		電圧4.3Vにおける評価結果		
	ポリマー P1	13DOX	直流抵抗[Ω]		直流抵抗変化率 (%)
			トリクル充電前	トリクル充電後	
実施例 5-3	有り	有り	17.0	22.0	29.4
比較例 5-5	無し	有り	17.0	31.0	82.4
比較例 5-2	無し	無し	14.8	22.3	50.7
比較例 5-3	有り	無し	16.6	22.2	33.7

[0387] 表26に示すように、ポリマーP1と13DOXとの組み合わせにおいて、トリクル充電による電池抵抗の変化を抑制する効果が確認された。

[0388] 日本国特許出願2014-215007、日本国特許出願2014-234052、日本国特許出願2014-234053、日本国特許出願2014-234054、及び日本国特許出願2014-234055の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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。

請求の範囲

[請求項1] リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、

前記正極及び前記負極の少なくとも一方が、アミン化合物、アミド化合物、イミド化合物、マレイミド化合物及びイミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(A)と、一分子内にカルボニル基を2つ以上有し前記化合物(A)以外の化合物(B)と、の反応生成物であるポリマーを含有し、

前記非水電解液が、

炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；

ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；

アルカリ金属塩；

スルホン酸エステル化合物；

硫酸エステル化合物；

ニトリル化合物；

ジオキサン化合物；並びに；

ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、

ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基

からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である添加剤(X)を含有するリチウム二次電池。

[請求項2] 前記ポリマーが、前記マレイミド化合物と前記化合物(B)との反応生成物である請求項1に記載のリチウム二次電池。

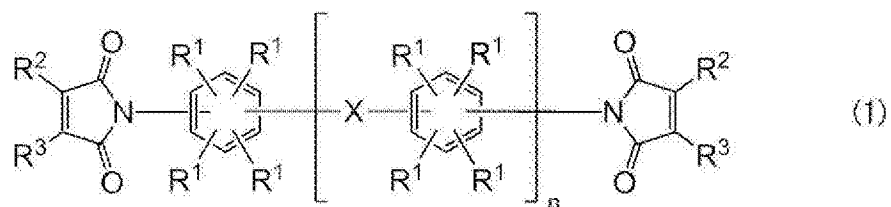
[請求項3] 前記化合物(B)が、バルビツール酸及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1又は請求項2に記

載のリチウム二次電池。

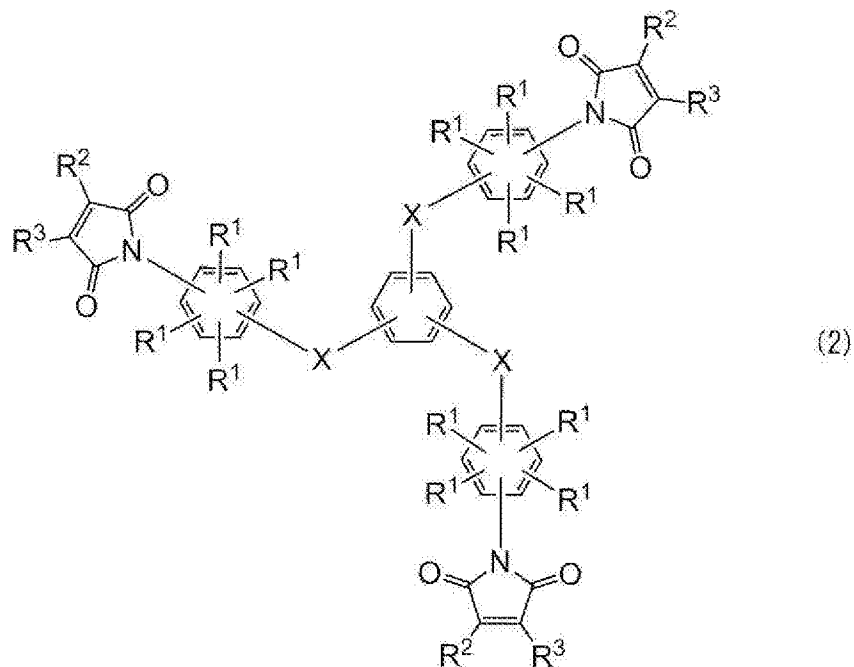
[請求項4] 前記ポリマーが、反応性二重結合を有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項5] 前記マレイミド化合物が、一般式(1)～(4)のいずれか1つで表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

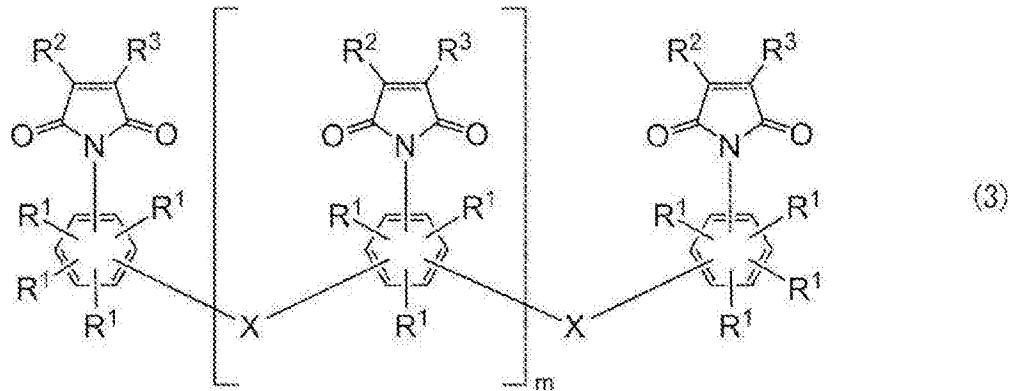
[化1]



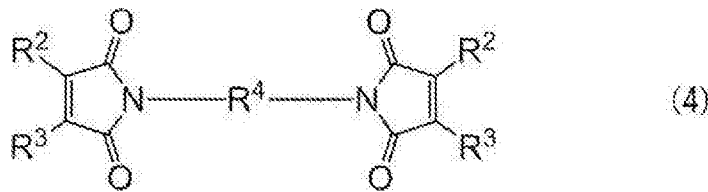
[化2]



[化3]



[化4]



〔一般式（１）中、 n は０以上の整数である。

一般式（３）中、 m は１以上１０００以下の実数を表す。

一般式（１）～（３）中、 X は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CR=CR-$ （ R は水素原子又はアルキル基）、又は単結合を表す。一般式（１）～（３）中、一分子内に複数の X が存在するときは、複数の X は同一であっても異なってもよい。

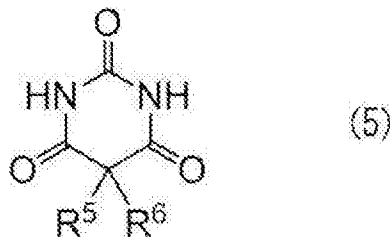
一般式（１）～（３）中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を表す。一般式（１）～（３）中、一分子内に複数存在する R^1 は、同一であっても異なってもよい。一般式（１）～（３）中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～３のアルキル基を表す。

一般式（４）中、 R^4 は側鎖を有してもよい炭素数１～１０のアルキレン基、 $-NR^3-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-CH_2S(O)CH_2-$ 、又は $-SO_2-$ を表す。一般式（４）

中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。]

[請求項6] 前記バルビツール酸及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が、一般式(5)で表される化合物である請求項3に記載のリチウム二次電池。

[化5]

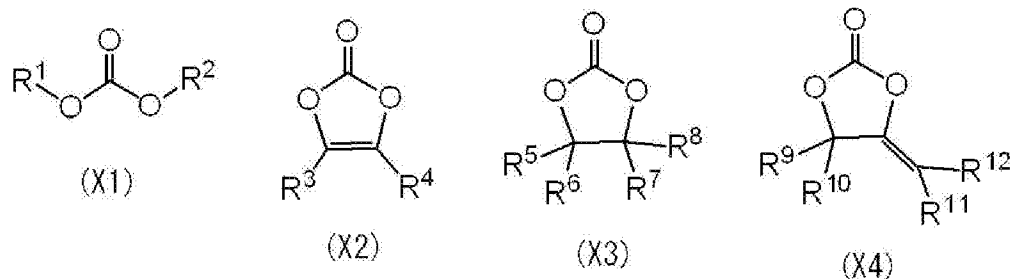


[一般式(5)中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基又は2-ペンチル基を表す。]

[請求項7] 前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、前記ポリマーを含有する合材層を含み、前記合材層中における前記ポリマーの含有量が、0.01質量%～5質量%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二次電池。

[請求項8] 前記炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物が、一般式(X1)で表される鎖状カーボネート化合物、一般式(X2)で表される環状カーボネート化合物、一般式(X3)で表される環状カーボネート化合物、及び一般式(X4)で表される環状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[化6]



[一般式 (X 1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の基を表し、当該炭素数 1 ~ 12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。 R^1 及び R^2 のうちの少なくとも 1 つは、炭素-炭素不飽和結合を有する。

一般式 (X 2) 中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の基を表し、当該炭素数 1 ~ 12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。

一般式 (X 3) 中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の基を表し、当該炭素数 1 ~ 12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。 $R^5 \sim R^8$ のうちの少なくとも 1 つは、炭素-炭素不飽和結合を有する。 R^5 又は R^6 と R^7 又は R^8 とが一体となって、それぞれが結合する炭素原子と共に、ベンゼン環構造又はシクロヘキシル環構造を形成してもよい。

一般式 (X 4) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の基を表し、当該炭素数 1 ~ 12 の基は、炭素-炭素不飽和結合、エーテル結合又は炭素-ハロゲン結合を有してもよい。]

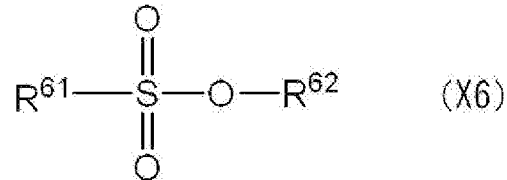
[請求項9] 前記アルカリ金属塩が、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、イミド塩及びメチド塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

[請求項10] 前記アルカリ金属塩が、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、オキサラト塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

[請求項11] 前記スルホン酸エステル化合物が、一般式 (X 6) で表される鎖状スルホン酸エステル化合物、一般式 (X 7) で表される環状スルホン

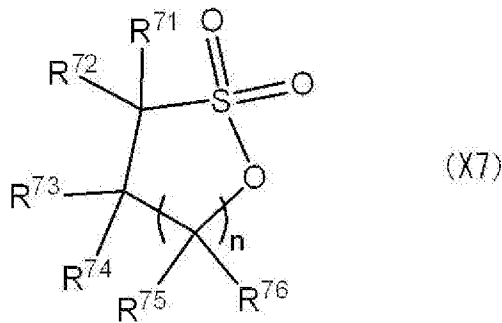
酸エステル化合物、一般式 (X 8) で表される環状スルホン酸エステル化合物、及び一般式 (X 9) で表されるジスルホン酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

[化7]



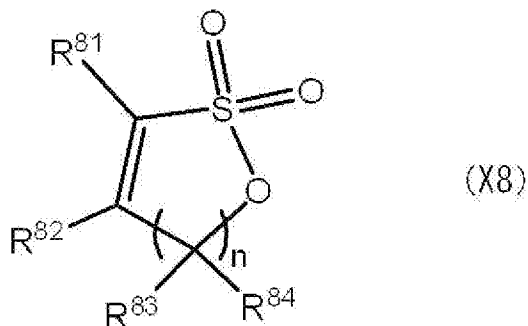
[一般式 (X 6) 中、 R^{61} 及び R^{62} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は、炭素数 6 ~ 12 のヘテロ環基を表す。いずれの基においても、ハロゲン原子で置換されていてもよい。]

[化8]



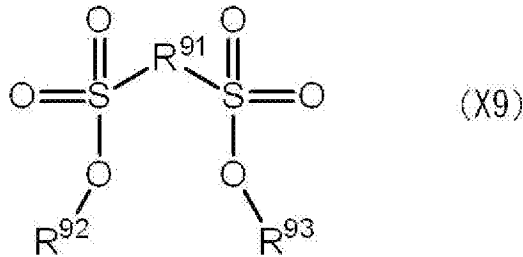
[一般式 (X 7) 中、 R^{71} ~ R^{76} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は 0 ~ 3 の整数である。]

[化9]



[一般式 (X 8) 中、 $R^{81} \sim R^{84}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 n は 0 ～ 3 の整数である。]

[化10]



[一般式 (X 9) 中、 R^{91} は、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 3 のハロゲン化アルキレン基を表す。

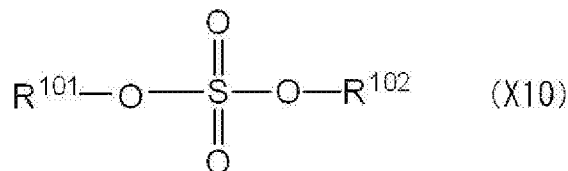
一般式 (X 9) 中、 R^{92} 及び R^{93} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、若しくはアリール基を表すか、又は、

一体となって、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、若しくは 1, 2-フェニレン基を表し、前記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。]

[請求項12]

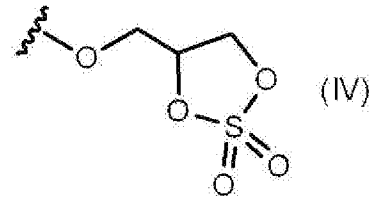
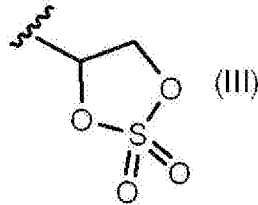
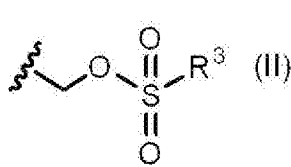
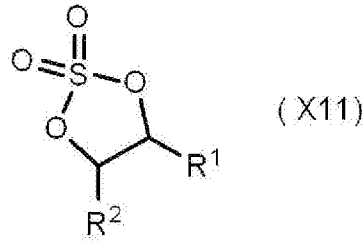
前記硫酸エステル化合物が、一般式 (X 10) で表される鎖状硫酸エステル化合物及び一般式 (X 11) で表される環状硫酸エステル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ～ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

[化11]



[一般式 (X 10) 中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 の直鎖若しくは分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、又は、炭素数 6 ～ 12 のヘテロ環基を表す。いずれの基においても、ハロゲン原子で置換されていてもよい。]

[化12]



〔一般式 (X 1 1) 中、R¹及びR²が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、一般式 (II) で表される基若しくは式 (III) で表される基を表すか、又は、R¹及びR²が一体となって、R¹が結合する炭素原子及びR²が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基を表す。

一般式 (II) 中、R³は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、及び式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (X 1 1) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。]

[請求項13]

前記ニトリル化合物が、一般式 (X 1 2) で表されるニトリル化合物である請求項 1～請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

[化13]



〔一般式 (X 1 2) 中、A は、水素原子又はニトリル基を表す。〕

一般式 (X 1 2) 中、Xは、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^{11}-$ 、 $-CFR^{12}-$ 、 $-CR^{13}R^{14}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、又は $-NR^{15}-$ を表す。

$R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1～5の炭化水素基又はニトリル基を表す。

一般式 (X 1 2) 中、nは1以上の整数を表す。

一般式 (X 1 2) 中、nが2以上の整数であるとき、複数のXは同一であっても異なってもよい。]

[請求項14] 前記芳香族炭化水素化合物が、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロゲン化アルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、及び、炭素数6～12のハロゲン化アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された芳香族炭化水素化合物である請求項1～請求項13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項15] 30℃における電池抵抗値R0に対する150℃における電池抵抗値R1の比〔R1/R0〕が3.8以上である請求項1～請求項14のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項16] リチウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、

30℃における電池抵抗値R0に対する150℃における電池抵抗値R1の比〔R1/R0〕が3.8以上であり、

前記非水電解液が、

炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；

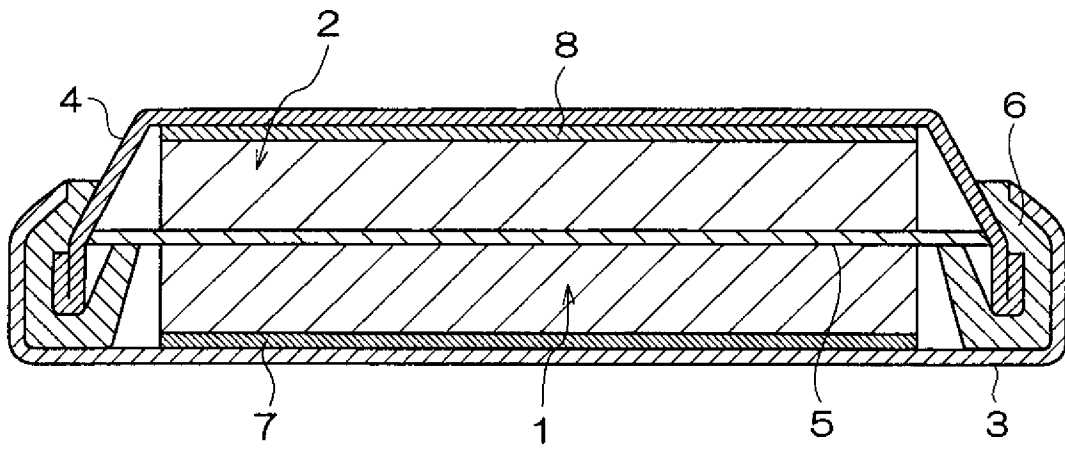
ハロゲン原子を有し炭素-炭素不飽和結合を有しないカーボネート化合物；

アルカリ金属塩；

スルホン酸エステル化合物；
硫酸エステル化合物；
ニトリル化合物；
ジオキサン化合物；並びに；
ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、
ハロゲン化アルコキシ基、アリール基、及び、ハロゲン化アリール基
からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって置換された
芳香族炭化水素化合物
からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である添加剤(X)
を含有するリチウム二次電池。

[請求項17] 請求項1～請求項16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池を
充放電させて得られたリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/079884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/0567(2010.01) i, H01M10/058(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M10/052, H01M4/62, H01M10/0567, H01M10/058

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-157512 A (Industrial Technology Research Institute), 15 July 2010 (15.07.2010), claims; examples & US 2010/0167129 A1 claims; examples	1-17
Y	Edited by The committee of Battery Technology, The Electrochemical Society of Japan, Denchi Handbook, 1st edition, 1st print, Ohmsha, Ltd., 10 February 2010 (10.02.2010), pages 533 to 546	1-17

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

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

Date of the actual completion of the international search 08 December 2015 (08.12.15)	Date of mailing of the international search report 15 December 2015 (15.12.15)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079884

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-150070 A (Ube Industries, Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), claims; examples & JP 2014-150070 A & JP 2004-179146 A & JP 2009-266825 A & JP 2010-205742 A & JP 2013-51207 A & JP 2013-80716 A & US 2004/0013946 A1 claims; examples & US 2008/0057402 A1 & US 2014/0227612 A1 & KR 10-2004-0010189 A & CN 1487621 A & CN 101604768 A & CN 101604769 A	1-17
A	JP 2012-138359 A (Industrial Technology Research Institute), 19 July 2012 (19.07.2012), claims; examples & US 2012/0164511 A1 claims; examples & TW 201228070 A & CN 102569875 A	1-17
A	JP 2012-134149 A (Industrial Technology Research Institute), 12 July 2012 (12.07.2012), claims; examples & US 2012/0164512 A1 claims; examples & TW 201228076 A & CN 102569874 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M10/052, H01M4/62, H01M10/0567, H01M10/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-157512 A（財団法人工業技術研究院）2010.07.15, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2010/0167129 A1, claims, examples	1-17
Y	電気化学会電池技術委員会 編集, 電池ハンドブック, 第一版第一 刷, 株式会社オーム社, 2010.02.10, 第533頁-第546頁	1-17

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	の日の後に公表された文献
「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 08.12.2015	国際調査報告の発送日 15.12.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 神野 将志 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	JP 2014-150070 A (宇部興産株式会社) 2014. 08. 21, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 2014-150070 A & JP 2004-179146 A & JP 2009-266825 A & JP 2010-205742 A & JP 2013-51207 A & JP 2013-80716 A & US 2004/0013946 A1, claims, examples & US 2008/0057402 A1 & US 2014/0227612 A1 & KR 10-2004-0010189 A & CN 1487621 A & CN 101604768 A & CN 101604769 A	1-17
A	JP 2012-138359 A (財団法人工業技術研究院) 2012. 07. 19, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2012/0164511 A1, claims, examples & TW 201228070 A & CN 102569875 A	1-17
A	JP 2012-134149 A (財団法人工業技術研究院) 2012. 07. 12, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2012/0164512 A1, claims, examples & TW 201228076 A & CN 102569874 A	1-17