



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104362371 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201410520752. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 30

H01M 10/056 (2010. 01)

(30) 优先权数据

2011-018561 2011. 01. 31 JP

2011-024873 2011. 02. 08 JP

(62) 分案原申请数据

201280006906. 3 2012. 01. 30

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田博明 重松保行 古田土稔

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 金世煜 苗堃

权利要求书2页 说明书59页

(54) 发明名称

非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池

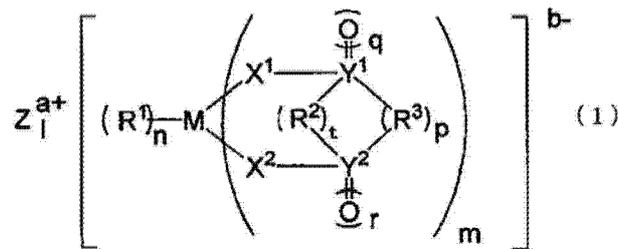
(57) 摘要

本发明的目的是提供低温放电特性和 / 或循环特性优异的二次电池用非水系电解液和非水系电解液二次电池。该非水系电解液是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液, 所述非水系电解液二次电池具备能够吸留和释放金属离子的负极和正极、以及非水系电解液, 其中, 该非水系电解液含有以下的 (A) 和 (B): (A) 不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物; (B) 选自自由具有不饱和键的碳酸酯、下述通式 (1) 所示的化合物、具有 S = O 基的化合物、具有 NCO 基的化合物、单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物。

1. 一种非水系电解液, 是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液, 所述非水系电解液二次电池具备能够吸留和释放金属离子的负极和正极、以及非水系电解液, 该非水系电解液含有以下的 (A) 和 (B),

(A) 不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物,

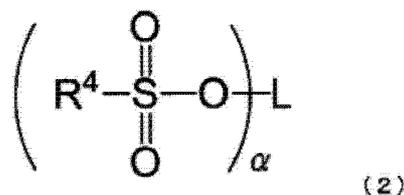
(B) 选自自由具有不饱和键的碳酸酯、下述通式 (1) 所示的化合物、具有 S=O 基的化合物、具有 NCO 基的化合物、单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物,



通式 (1) 中, M 表示过渡金属、元素周期表的第 13 族、第 14 族或第 15 族元素、或者碳原子数 1~6 的可以具有杂原子的烃基; M 为过渡金属、或者元素周期表的第 13 族、第 14 族或第 15 族元素时,  $Z^{a+}$  为金属离子、质子或铵离子, a 表示 1~3, b 表示 1~3, l 表示 b/a, m 表示 1~4, n 表示 1~8, t 表示 0~1, p 表示 0~3, q 表示 0~2, r 表示 0~2; M 为碳原子数 1~6 的可以具有杂原子的烃基时, 不存在  $Z^{a+}$ ,  $a = b = l = n = 0$ ,  $m = 1$ , t 表示 0~1, p 表示 0~3, q 表示 0~2, r 表示 0~2;

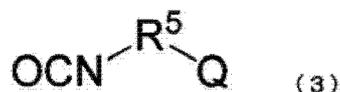
$R^1$  表示卤素原子、碳原子数 1~20 的可以具有杂原子的烃基、或者  $X^3R^4$ , 存在 n 个的  $R^1$  可以各自键合而形成环,  $R^2$  表示直接键合或碳原子数 1~6 的可以具有杂原子的烃基,  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  各自独立地表示 O、S 或  $NR^5$ ,  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  各自独立地表示氢、碳原子数 1~10 的可以具有杂原子的烃基, 存在多个的  $R^3$ 、 $R^4$  可以各自键合而形成环,  $Y^1$ 、 $Y^2$  各自独立地表示 C、S 或 Si; 其中,  $Y^1$  或  $Y^2$  为 C 或 Si 时, q 或 r 各自为 0 或 1,  $Y^1$  或  $Y^2$  为 S 时, q 和 r 各自为 2。

2. 根据权利要求 1 所述的非水系电解液, 其中, 所述具有 S=O 基的化合物为下述通式 (2) 所示的化合物,



通式 (2) 中, L 表示可以具有取代基的  $\alpha$  价有机基团,  $R^4$  表示卤素原子、碳原子数 1~4 的烃基或烷氧基;  $\alpha$  为 1 以上的整数,  $\alpha$  为 2 以上时, 多个  $R^4$  相互可以相同也可以不同;  $R^4$  和 L 可以相互键合而形成环。

3. 根据权利要求 1 所述的非水系电解液, 其中, 所述具有 NCO 基的化合物为下述通式 (3) 所示的化合物,

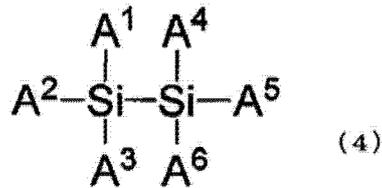


通式 (3) 中,  $R^5$  表示可以具有支链结构和 / 或芳香族基团的碳原子数为 1 至 20 的有机

基团, Q 表示氢原子或 NCO 基。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的非水系电解液, 其中, 选自由所述具有不饱和键的碳酸酯、所述通式 (1) 所示的化合物、所述通式 (2) 所示的化合物和所述通式 (3) 所示的化合物组成的组中的至少一种化合物为选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、碳酸乙炔亚乙酯、甲基炔丙基碳酸酯、二炔丙基碳酸酯、双(草酸根)合硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根)合磷酸锂、二氟双(草酸根)合磷酸锂、四氟草酸根合磷酸锂、硫酸乙炔亚乙酯、乙烯基磺酸丙炔酯、六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种化合物。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的非水系电解液, 其中, 所述不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物为下述通式 (4) 所示的化合物,



通式 (4) 中,  $A^1 \sim A^6$  可以相同也可以不同, 表示氢原子、卤素原子、可以具有杂原子的碳原子数 1~10 的烃基、或可以具有取代基的硅原子数 1~10 的硅氢基,  $A^1 \sim A^6$  可以相互键合而形成环; 其中,  $A^1 \sim A^6$  都不是带不饱和键的脂肪族取代基。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的非水系电解液, 其中, 所述不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物为选自自由六甲基二硅烷、六乙基二硅烷、1, 2-二苯基四甲基二硅烷和 1, 1, 2, 2-四苯基二硅烷组成的组中的至少一种。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解液, 其中, 含有 0.01 质量%~10 质量%的所述不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物。

8. 一种非水系电解液二次电池, 具备能够吸留和释放金属离子的碳系负极和正极、以及非水系电解液, 该非水系电解液为权利要求 1~7 中任一项所述的非水系电解液。

## 非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次 电池

[0001] 本申请是中国申请号为 201280006906.3 的发明专利申请的分案申请（原申请的发明名称为“非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池”，原申请的申请日为 2012 年 1 月 30 日）。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池，更详细地说，涉及含有特定成分的锂二次电池用非水系电解液和使用该非水系电解液的锂二次电池。

### 背景技术

[0003] 伴随由近代产业急速发展所致的电子机器的小型化，殷切期望二次电池更高容量化。因此，开发出了能量密度比镍·镉电池和镍·氢电池高的锂二次电池，而且到目前为止反复进行了提高其性能的研究。

[0004] 近年来，以环境问题和能量问题等地球规模的课题为背景，也迫切期待锂二次电池向车载用电源和固定型电源等大型电源的应用。但是，由于预计这样的电池一般要暴露于户外空气的环境下使用，所以开发时重视在如冰点下那样的低温环境下的电池特性、特别是低温放电特性。除此以外，出于其用途还要求高于现有锂二次电池的寿命性能。

[0005] 构成锂二次电池的成分主要大致分为正极、负极、隔离件和电解液。它们中，电解液一般使用将  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$  等电解质溶解在碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等链状碳酸酯； $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等环状酯类；乙酸甲酯、丙酸甲酯等链状酯类等非水系溶剂中而得到的非水系电解液。

[0006] 为了改善这样得到的锂二次电池的低温放电特性、循环特性，对非水系溶剂和电解质进行了各种研究。例如，专利文献 1 中，通过使用含有碳酸乙烯亚乙酯化合物的电解液，将电解液的分解抑制在最小限度，可以制作保存特性、循环特性优异的电池，专利文献 2 中，通过使用含有丙烷磺内酯的电解液，可以使保存后的恢复容量增加。

[0007] 另外，专利文献 3 中公开了通过使用含有具有不饱和键的环状磺酸酯的电解液，制作即使高温环境下也可以抑制电解液分解的电池的内容。

[0008] 然而，含有这样的化合物时，虽然具有一定程度的提高保存特性和循环特性的效果，但是由于在负极侧形成了电阻高的被膜，所以存在低温放电特性降低的问题。

[0009] 作为用于提高锂二次电池的低温放电特性的一项研究，进行了通过添加特定的化合物来抑制低温放电状态下体系内的反应电阻的研究。

[0010] 专利文献 4 中报道了，通过在电解液中加入硅酮系消泡剂来改善低温放电容量。

[0011] 另外，专利文献 5～专利文献 7 中报道了，通过利用在电解液中加入具有不饱和键的硅化合物的技术，抑制低温时的内部电阻。

[0012] 另一方面,专利文献 8 中报道了,通过使用以 Si 和 Sn 等为主成分的负极,并且在电解液中加入碳酸亚乙酯衍生物和规定的含 Si 化合物,从而使电池的膨胀抑制和循环寿命提高。

[0013] 另外,专利文献 9 和专利文献 10 中介绍了添加六甲基二硅烷作为添加剂以抑制负极中的不可逆容量的降低和负极中的电解液的分解反应的技术。

[0014] 另外,专利文献 11 和专利文献 12 中报道了,通过在电解液中添加膦腈衍生物,从而抑制电解液的界面电阻,使低温放电特性得到改善。

[0015] 另外,专利文献 13~专利文献 15 中报道了,通过利用在电解液中添加规定的磷酸化合物的技术,从而改善低温放电特性。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献 1: 日本特开 2001-006729 号公报

[0019] 专利文献 2: 日本特开平 10-050342 号公报

[0020] 专利文献 3: 日本特开 2002-329528 号公报

[0021] 专利文献 4: 日本特开平 11-185804 号公报

[0022] 专利文献 5: 日本特开 2002-134169 号公报

[0023] 专利文献 6: 日本特开 2003-173816 号公报

[0024] 专利文献 7: 日本特开 2003-323915 号公报

[0025] 专利文献 8: 美国专利申请公开第 2010/159336 号说明书

[0026] 专利文献 9: 日本特开 2010-116475 号公报

[0027] 专利文献 10: 日本特开 2010-9940 号公报

[0028] 专利文献 11: 日本特开 2001-217006 号公报

[0029] 专利文献 12: 日本特开 2002-83628 号公报

[0030] 专利文献 13: 日本特开 2007-141830 号公报

[0031] 专利文献 14: 日本特开 2007-165292 号公报

[0032] 专利文献 15: 日本特开 2010-62164 号公报

[0033] 如上所述,进行了各种致力于改善低温放电特性和循环特性的研究,但在达成充分的电池特性方面尚不能足够,在寻求进一步的改善。

## 发明内容

[0034] 上述专利文献 5~7 中报道了,在电解液中加入规定的含有 Si-Si 键的化合物,由此改善低温特性的技术。

[0035] 专利文献 5~7 中记载的技术在于,通过使用易于自聚的具有不饱和键的硅烷化合物,在循环初期于电极界面发生聚合反应,从而形成稳定的被膜,可以抑制伴随循环所致的界面电阻的增加。

[0036] 然而,如果使用易于自聚的化合物,虽然被膜稳定化,但是会形成超出必要的被膜,有时成为使用初期高电阻化的重要原因。

[0037] 另外,专利文献 8 中报道了在电解液中添加规定的含 Si 化合物的技术,但该技术是限定于以 Si 和 Sn 等为主成分的负极的技术,而且公开了循环特性并不优异。

[0038] 进而,专利文献9和专利文献10中介绍了为了在负极表面形成被膜而添加六甲基二硅烷的技术,但其中仅作为多数添加剂例的一例进行了介绍,而且也没有记载有关将这些添加剂彼此组合的技术,进而对它们的效果没有具体验证。

[0039] 另外,根据专利文献9和专利文献10,通过在电解液中添加六甲基二硅烷而获得的效果仅是抑制不可逆容量的降低和负极中的电解液的分解反应,并不知晓对低温放电特性和/或循环特性有怎样的影响。

[0040] 本发明是鉴于上述背景技术做出的,提供低温放电特性和/或循环特性优异的二次电池用非水系电解液和使用该非水系电解液的二次电池。

[0041] 本发明人等着眼于自聚性较低的取代基,发现,通过使用不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物,在不提高被膜的聚合度的情况下抑制低温时的内部电阻、改善电池的低温特性,进而发现,通过添加特定的其他化合物,在维持与以往同等程度的循环特性的同时大大改善低温放电特性,实现了本发明。

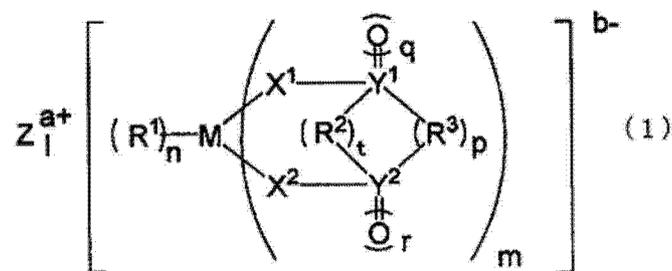
[0042] 即,本发明提供如下所示的非水系电解液。

[0043] <1> 一种非水系电解液,是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液,所述非水系电解液二次电池具备能够吸留和释放金属离子的负极和正极、以及非水系电解液,该非水系电解液含有以下的(A)和(B)。

[0044] (A) 不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物

[0045] (B) 选自自由具有不饱和键的碳酸酯、下述通式(1)所示的化合物、具有 S=O 基的化合物、具有 NCO 基的化合物、单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物

[0046]

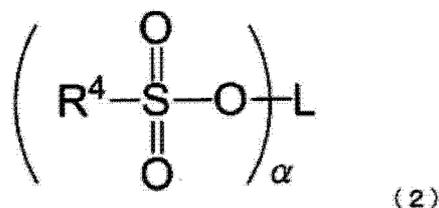


[0047] [通式(1)中,M表示过渡金属、元素周期表的第13族、第14族或第15族元素、或者碳原子数1~6的可以具有杂原子的烃基。M为过渡金属、或者元素周期表的第13族、第14族或第15族元素时,Z<sup>a+</sup>为金属离子、质子或镧离子,a表示1~3,b表示1~3,l表示b/a,m表示1~4,n表示1~8,t表示0~1,p表示0~3,q表示0~2,r表示0~2。M为碳原子数1~6的可以具有杂原子的烃基时,不存在Z<sup>a+</sup>,a=b=1=n=0,m=1,t表示0~1,p表示0~3,q表示0~2,r表示0~2。

[0048] R<sup>1</sup>表示卤素原子、碳原子数1~20的可以具有杂原子的烃基、或者X<sup>3</sup>R<sup>4</sup>(存在n个的R<sup>1</sup>可以各自键合而形成环),R<sup>2</sup>表示直接键合或碳原子数1~6的可以具有杂原子的烃基,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>各自独立地表示O、S或NR<sup>5</sup>,R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>各自独立地表示氢、碳原子数1~10的可以具有杂原子的烃基(存在多个的R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>可以各自键合而形成环),Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>各自独立地表示C、S或Si。其中,Y<sup>1</sup>或Y<sup>2</sup>为C或Si时,q或r各自为0或1,Y<sup>1</sup>或Y<sup>2</sup>为S时,q和r各自为2。]

[0049] <2> 根据上述 <1> 所述的非水系电解液,其中,上述具有 S = O 基的化合物为下述通式 (2) 所示的化合物。

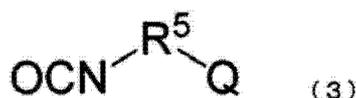
[0050]



[0051] (通式 (2) 中, L 表示可以具有取代基的  $\alpha$  价有机基团,  $\text{R}^4$  表示卤素原子、碳原子数 1 ~ 4 的烃基或烷氧基。  $\alpha$  为 1 以上的整数,  $\alpha$  为 2 以上时, 多个  $\text{R}^4$  相互可以相同也可以不同。  $\text{R}^4$  和 L 可以相互键合而形成环)

[0052] <3> 根据上述 <1> 所述的非水系电解液,其中,上述具有 NCO 基的化合物为下述通式 (3) 所示的化合物。

[0053]



[0054] (通式 (3) 中,  $\text{R}^5$  表示可以具有支链结构和 / 或芳香族基团的碳原子数为 1 至 20 的有机基团, Q 表示氢原子或 NCO 基)

[0055] <4> 根据上述 <2> 或 <3> 所述的非水系电解液,其中,选自由上述具有不饱和键的碳酸酯、上述通式 (1) 所示的化合物、上述通式 (2) 所示的化合物和上述通式 (3) 所示的化合物组成的组中的至少一种化合物为选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、碳酸乙炔亚乙酯、甲基炔丙基碳酸酯、二炔丙基碳酸酯、双(草酸根)合硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根)合磷酸锂、二氟双(草酸根)合磷酸锂、四氟草酸根合磷酸锂、硫酸乙炔亚乙酯、乙烯基磺酸丙炔酯、六亚甲基二异氰酸酯中的至少一种化合物。

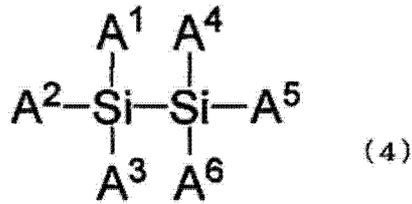
[0056] <5> 根据上述 <1> 所述的非水系电解液,其中,上述选自由单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物为选自由单氟磷酸锂、二氟磷酸锂、氟磺酸锂、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  和  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  组成的组中的至少一种化合物。

[0057] <6> 一种非水系电解液,是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液,所述非水系电解液二次电池具备能够吸留和释放金属离子的正极、含有碳质材料的负极、以及非水系电解液,该非水系电解液含有不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物、和具有卤素原子的碳酸酯。

[0058] <7> 根据上述 <6> 所述的非水系电解液,其中,上述具有卤素原子的碳酸酯为选自单氟碳酸亚乙酯、4, 4- 二氟碳酸亚乙酯和 4, 5- 二氟碳酸亚乙酯中的至少一种化合物。

[0059] <8> 根据上述 <1> ~ <7> 中任一项所述的非水系电解液,其中,上述不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物为下述通式 (4) 所示的化合物。

[0060]



[0061] (通式(4)中,  $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  可以相同也可以不同, 表示氢原子、卤素原子、可以具有杂原子的碳原子数 1 ~ 10 的烃基、或可以具有取代基的硅原子数 1 ~ 10 的硅氢基,  $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  可以相互键合而形成环。其中,  $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  都不是带不饱和键的脂肪族取代基。)

[0062] <9> 根据上述 <1> ~ <8> 中任一项所述的非水系电解液, 其中, 上述不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物为选自六甲基二硅烷、六乙基二硅烷、1, 2-二苯基四甲基二硅烷和 1, 1, 2, 2-四苯基二硅烷组成的组中的至少一种。

[0063] <10> 根据上述 <1> ~ <9> 中任一项所述的非水电解液, 其中, 含有 0.01 质量% ~ 10 质量% 的上述不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物。

[0064] <11> 一种非水系电解液二次电池, 是具备能够吸留和释放金属离子的碳系负极和正极、以及非水系电解液的非水系电解液二次电池, 该非水系电解液为上述 <1> ~ <10> 中任一项所述的非水系电解液。

[0065] 根据本发明, 可以提供低温放电特性和 / 或循环特性特别优异的非水系电解液以及使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池。

### 具体实施方式

[0066] 以下, 对本发明的实施方式详细地进行说明, 但以下记载的构成要件的说明是本发明的实施方式的一例 (代表例), 并不特定于这些内容。可以在其要旨的范围内进行各种变形来实施。

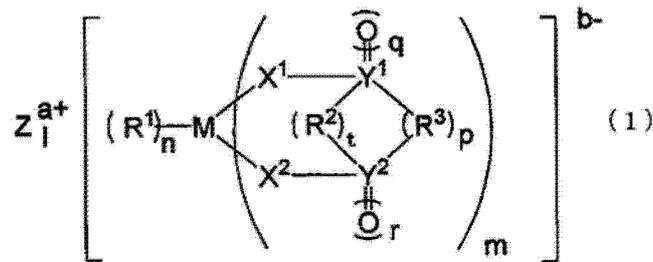
[0067] 本说明书中, “质量%” 与 “重量%”、“质量 ppm” 与 “重量 ppm” 以及 “质量份” 与 “重量份” 分别为同义。另外, 仅记载为 “ppm” 时表示 “重量 ppm”。

[0068] 另外, 式 (X) 所示的化合物也记载为 “化合物 (X)”。

[0069] <1-0. 本发明效果的推定机制>

[0070] 本发明的效果认为如后述的实施例 1-1 ~ 1-9 所示, 通过在非水系电解液中加入不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物, 还加入选自具有不饱和键的碳酸酯、下述通式 (1) 所示的化合物、具有 S = O 基的化合物和含有 NCO 基的化合物组成的组中的至少一种化合物, 从而在以往水平下维持由后者产生的负极被膜的稳定化和由此带来的循环特性的提高效果的同时, 发挥由前者产生的对电池内部电阻的抑制效果, 由此也同时发挥了低温放电特性的提高效果。另外, 通过后述的实施例 1-10 和实施例 1-11 也可知, 根据本发明可获得超过以往地提高循环特性的这样的效果。

[0071]



[0072] (M表示过渡金属、元素周期表的第13、14、15列元素、或者碳原子数1~6的具有杂原子的烃基。M为过渡金属、元素周期表的第13族、第14族或第15族元素时，Z<sup>a+</sup>为金属离子、质子或镧离子，a表示1~3，b表示1~3，l表示b/a，m表示1~4，n表示1~8，t表示0~1，p表示0~3，q表示0~2，r表示0~2，M为碳原子数1~6的具有杂原子的烃基时，不存在Z<sup>a+</sup>，a=b=l=n=0，m=1，t表示0~1，p表示0~3，q表示0~2，r表示0~2。R<sup>1</sup>表示卤素原子、碳原子数1~20的具有杂原子的烃基、或者X<sup>3</sup>R<sup>4</sup>(存在n个的R<sup>1</sup>可以各自键合而形成环)，R<sup>2</sup>表示直接键合或碳原子数1~6的具有杂原子的烃基，X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>各自独立地表示O、S或NR<sup>5</sup>，R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>各自独立地表示氢、碳原子数1~10的具有杂原子的烃基(存在多个的R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>可以各自键合而形成环)，Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>各自独立地表示C、S或Si。其中，Y<sup>1</sup>或Y<sup>2</sup>为C或Si时，q或r各自为0或1，Y<sup>1</sup>或Y<sup>2</sup>为S时，q和r各自为2。)

[0073] 此外，认为，在本发明中通过使用不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物，从而在不提高被膜的聚合度的情况下，抑制低温时的内部电阻，改善电池的低温特性。

[0074] 作为其理由，推测不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物并不是通过自聚来形成被膜，而是能够通过和碳系负极的表面官能团进行化学相互作用或化学反应来形成被膜。

[0075] 另外，本发明中，如后述的实施例1-12和实施例1-13所示，通过使用含有碳质材料的负极，并使非水系电解液含有不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物以及具有卤素原子的碳酸酯，从而成功地在超出以往水平的程度上同时提高了循环特性和低温放电特性。

[0076] 作为该效果的表现机制，推测是由于，在Li离子对负极进行插入/脱离的碳质负极的边缘部，具有卤素原子的碳酸酯发生反应，由该反应生成的来源于具有卤素原子的碳酸酯的分解物促进不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物的反应，由此在碳质负极的边缘部选择性地形成来源于不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物的被膜。此外，在使用Si负极时没有发挥与本发明相同的效果，这在参考例1-14中得到确认。

[0077] 进而，认为，本发明如后述的实施例2-1或2-2所示，通过在非水系电解液中加入六氟磷酸盐和不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物，还加入选自自由单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物，从而两者的抑制电池内部电阻的效果协同发挥作用，发挥出超出单纯加和的效果。

[0078] 作为其理由，推测是由如下原因所致：不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有Si-Si键的化合物在负极上形成低电阻的被膜，另一方面，选自自由单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、

氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物发挥抑制正极电阻的效果,并且前者的负极被膜的一部分扩散到正极侧,从而使后者产生的正极电阻抑制效果提高。

[0079] <1-1. 电解质>

[0080] 对于本发明非水系电解液所用的电解质没有限制,可以任意采用作为电解质使用的公知化合物,使其含在目标非水系电解液二次电池中。在将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时,电解质优选锂盐。

[0081] 作为电解质的具体例,例如,可以举出

[0082]  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$  等无机锂盐;

[0083]  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等含氟有机锂盐;

[0084] 双(草酸根)合硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、三(草酸根)合磷酸锂、二氟双(草酸根)合磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等含二羧酸络合物锂盐;

[0085]  $\text{KPF}_6$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  等钠盐或钾盐等。

[0086] 这些中,优选  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  或双(草酸根)合硼酸锂,特别优选  $\text{LiPF}_6$  或  $\text{LiBF}_4$ 。

[0087] 电解质可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。其中,合用两种特定无机锂盐或将无机锂盐和含氟有机锂盐合用时,可抑制连续充电时的气体产生,或者抑制高温保存后的劣化,所以是优选的。

[0088] 特别优选  $\text{LiPF}_6$  与  $\text{LiBF}_4$  的合用,或将  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等无机锂盐与  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等含氟有机锂盐合用。

[0089] 进而,在合用  $\text{LiPF}_6$  与  $\text{LiBF}_4$  时,优选相对于电解质整体以通常 0.01 质量%以上且通常 20 质量%以下的比例含有  $\text{LiBF}_4$ 。 $\text{LiBF}_4$  的解离度低,如果比例过高,则有时使非水系电解液的电阻变高。

[0090] 另一方面,将  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等无机锂盐与  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等含氟有机锂盐合用时,优选无机锂盐在锂盐整体中所占的比例为通常 70 质量%以上且通常 99 质量%以下的范围。一般,与无机锂盐相比,含氟有机锂盐的分子量大,如果其比例过高,则非水系溶剂在非水系电解液整体中所占的比例降低,有时使非水系电解液的电阻变高。

[0091] 另外,本发明的非水系电解液的最终组成中的锂盐的浓度只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但通常为 0.5mol/L 以上、优选为 0.6mol/L 以上、更优选为 0.8mol/L 以上,并且通常为 3mol/L 以下、优选为 2mol/L 以下、更优选为 1.5mol/L 以下的范围。如果该浓度过低,则非水系电解液的导电率有时变得不充分,如果浓度过高,则因粘度上升而使导电率降低,使用本发明的非水系电解液的非水系电解液二次电池的性能有时降低。

[0092] 特别是在非水系电解液的非水系溶剂以碳酸亚烷基酯、碳酸二烷基酯这样的碳酸酯化合物为主体的情况下,可以单独使用  $\text{LiPF}_6$ ,但与  $\text{LiBF}_4$  合用时可抑制由连续充电所导致的容量劣化,所以是优选的。它们合用时  $\text{LiBF}_4$  相对  $\text{LiPF}_6$  的摩尔比通常为 0.005 以上,优选为 0.01 以上,特别优选为 0.05 以上,并且通常为 0.4 以下,优选为 0.2 以下。如果该摩尔比过大,则高温保存后的电池特性有降低的倾向;相反如果该摩尔比过小,则变得难以

获得对连续充电时的气体产生和容量劣化的抑制效果。

[0093] 另外,非水系电解液的非水系溶剂含有 50 体积%以上的  $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等环状羧酸酯化合物时,优选  $\text{LiBF}_4$  占锂盐整体的 50mol% 以上。

[0094] <1-2. 非水系溶剂>

[0095] 本发明的非水系电解液含有的非水系溶剂只要是制成电池时不对电池特性产生不良影响的溶剂,就没有特别限制,优选为以下列举的非水系电解液所用的溶剂中的一种以上。

[0096] 作为通常使用的非水系溶剂的例子,可以举出链状和环状碳酸酯、链状和环状羧酸酯、链状和环状醚、含磷有机溶剂、含硫有机溶剂等。

[0097] 另外,对链状碳酸酯的种类没有限制,作为通常使用的链状碳酸酯的例子,优选碳酸二烷基酯,构成的烷基的碳原子数各自优选为 1 ~ 5,特别优选为 1 ~ 4。

[0098] 具体可以举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、碳酸二正丙酯等。

[0099] 这些中,从工业上的获得性和非水系电解液二次电池的各种特性良好的观点出发,优选碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯。

[0100] 对环状碳酸酯的种类没有限制,作为通常使用的环状碳酸酯,构成环状碳酸酯的亚烷基的碳原子数优选为 2 ~ 6,特别优选为 2 ~ 4。

[0101] 具体可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯(2-乙基碳酸亚乙酯、顺式和反式 2,3-二甲基碳酸亚乙酯)等。

[0102] 这些中,从非水系电解液二次电池的各种特性良好的观点出发,优选碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

[0103] 进而,对链状羧酸酯的种类也没有限制,作为通常使用的链状羧酸酯的例子,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯、丙酸异丁酯、丙酸叔丁酯等。

[0104] 这些中,从工业上的获得性和非水系电解液二次电池的各种特性良好的观点出发,优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯或丙酸乙酯。

[0105] 另外,对环状羧酸酯的种类也没有限制,但作为通常使用的环状羧酸酯的例子,可以举出  $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯等。

[0106] 这些中,从工业上的获得性和非水系电解液二次电池的各种特性良好的观点出发,优选  $\gamma$ -丁内酯。

[0107] 进而,对链状醚的种类也没有限制,作为通常使用的链状醚的例子,可以举出二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷、乙氧基甲氧基乙烷等。

[0108] 这些中,从工业上的获得性和非水系电解液二次电池的各种特性良好的观点出发,优选二甲氧基乙烷或二乙氧基乙烷。

[0109] 另外,对环状醚的种类也没有限制,作为通常使用的环状醚的例子,可以举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃等。

[0110] 进而,对含磷有机溶剂的种类也没有特别限制,作为通常使用的例子,可以举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯等磷酸酯类;亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯

酯等亚磷酸酯类；三甲基氧化磷、三乙基氧化磷、三苯基氧化磷等氧化磷类等。

[0111] 另外，对含硫有机溶剂的种类也没有特别限制，作为通常使用的例子，可以举出亚硫酸亚乙酯、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、甲磺酸甲酯、丁二醇二甲磺酸酯 (Busulfan)、环丁砜、环丁烯砜、二甲基砜、二苯基砜、甲基苯基砜、二丁基二硫化物、二环己基二硫化物、四甲基秋兰姆单硫化物、N,N-二甲基甲磺酰胺、N,N-二乙基甲磺酰胺等。

[0112] 这些中，从非水系电解液二次电池的各种特性良好的观点出发，优选链状和环状碳酸酯或者链状和环状羧酸酯，其中，更优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯，进一步优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、 $\gamma$ -丁内酯。

[0113] 这些可以单独使用，也可以两种以上合用，但优选合用两种以上的化合物。例如，优选将环状碳酸酯类的高介电常数溶剂与链状碳酸酯类、链状酯类等低粘度溶剂合用。

[0114] 非水系溶剂的优选组合之一是以环状碳酸酯类和链状碳酸酯类为主体的组合。其中，环状碳酸酯类和链状碳酸酯类的合计在非水系溶剂整体中占 80 体积%以上、优选 85 体积%以上、更优选 90 体积%以上，并且相对于环状碳酸酯类和链状碳酸酯类的合计，环状碳酸酯类的体积为 5 体积%以上、优选为 10 体积%以上、更优选为 15 体积%以上、且通常为 50 体积%以下、优选为 35 体积%以下、更优选为 30 体积%以下。使用这些非水系溶剂的组合时，由于使用其制作的电池的循环特性与高温保存特性（特别是高温保存后的残存容量和高负荷放电容量）的平衡变好，所以是优选的。

[0115] 作为环状碳酸酯类和链状碳酸酯类的优选组合的具体例，可以举出碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯；碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯；碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯；碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯；碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯；碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯；碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯等。

[0116] 在碳酸亚乙酯和链状碳酸酯类的这些组合中，作为优选的组合，还可以举出进一步添加有碳酸亚丙酯的组合。含有碳酸亚丙酯时，碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的体积比优选为 99:1 ~ 40:60，特别优选为 95:5 ~ 50:50。进而，设定碳酸亚丙酯在非水系溶剂整体中所占的量为 0.1 体积%以上、优选为 1 体积%以上、更优选为 2 体积%以上、且通常为 10 体积%以下、优选为 8 体积%以下、更优选为 5 体积%以下时，在维持碳酸亚乙酯和链状碳酸酯类的组合的特性的同时，进而充放电负荷特性优异，所以是优选的。

[0117] 这些中，更优选含有非对称链状碳酸酯类，特别是碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯；碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯；碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯这样的含有碳酸亚乙酯、对称链状碳酸酯类和非对称链状碳酸酯类的非水系溶剂、或进而含有碳酸亚丙酯的非水系溶剂，由于循环特性与充放电负荷特性的平衡好，所以是优选的。其中，非对称链状碳酸酯类优选为碳酸甲乙酯，另外，构成碳酸二烷基酯的烷基的碳原子数优选 1 ~ 2。

[0118] 优选的混合溶剂的其他例子为含有链状酯的混合溶剂。从电池的充放电负荷特性提高的观点出发，特别优选在上述环状碳酸酯类和链状碳酸酯类的混合溶剂中含有链状酯，作为链状酯，特别优选乙酸乙酯、丙酸甲酯。链状酯在非水系溶剂中所占的体积通常为 5%以上，优选为 8%以上，更优选为 15%以上，且通常为 50%以下，优选为 35%以下，更优选为 30%以下，进一步优选为 25%以下。

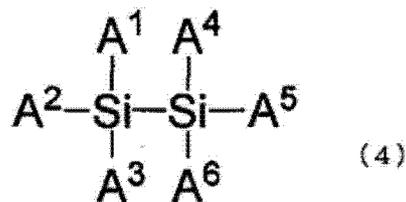
[0119] 其他的优选非水系溶剂的例子是选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯、 $\gamma$ -丁内酯和  $\gamma$ -戊内酯组成的组中的一种有机溶剂或由选自该组中的两种以上有机溶剂构成的混合溶剂占整体的 60 体积%以上的溶剂。这样的混合溶剂优选闪点为 50℃ 以上,其中特别优选闪点为 70℃ 以上。使用该溶剂的非水系电解液即使在高温下使用也较少发生溶剂的蒸发和漏液。其中,使用碳酸亚乙酯和  $\gamma$ -丁内酯的合计占非水系溶剂的 80 体积%以上、优选 90 体积%以上、且碳酸亚乙酯与  $\gamma$ -丁内酯的体积比为 5:95 ~ 45:55 的溶剂、或者碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的合计占非水系溶剂的 80 体积%以上、优选 90 体积%以上、且碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的体积比为 30:70 ~ 80:20 的溶剂时,一般,循环特性与充放电电荷特性等的平衡良好。

[0120] <1-3. 特定 Si 化合物>

[0121] 本发明中使用的“不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物”(以下有时称为“特定 Si 化合物”)可以使用一种,也可以为任意两种以上的合用。以下,对本发明中的“特定 Si 化合物”进行更具体地说明。

[0122] 本发明中的“特定 Si 化合物”只要是不具有带不饱和键的脂肪族取代基而具有 Si-Si 键的化合物,就没有特别限制,然而从工业上的获得性和在电解液中的溶解性的观点出发,优选为下述通式 (4) 所示的化合物。

[0123]



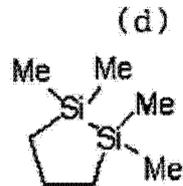
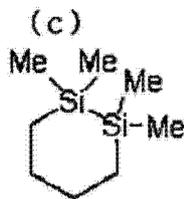
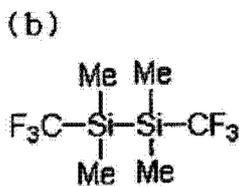
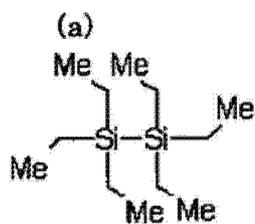
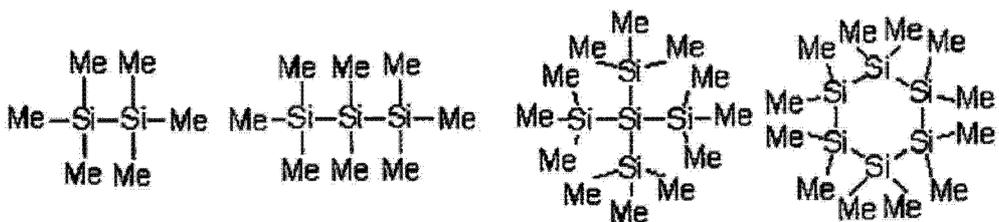
[0124] ( $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  可以相同或不同,表示氢原子、卤素原子、可以具有杂原子的碳原子数 1 ~ 10 的烃基、或可以具有取代基的硅原子数 1 ~ 10 的硅氢基,  $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  可以相互键合而形成环。其中,  $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  都不是具有不饱和键的脂肪族取代基。)

[0125] 其中,  $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$  优选为碳原子数 1 ~ 10 的烃基或氢原子,特别优选为碳原子数 1 ~ 10 的烃基。作为碳原子数 1 ~ 10 的烃基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丙基、叔丁基、苯基或氢原子,特别优选为甲基、乙基、苯基或氢原子。

[0126] 另外,作为本发明中具有 Si-Si 键的特定化合物不具有带不饱和键的脂肪族取代基的理由,是为了防止由脂肪族取代基的自聚而形成的高电阻被膜对由“特定 Si 化合物”产生的电池内部电阻的抑制效果造成损害。

[0127] 作为“特定 Si 化合物”的优选的具体例,可以举出下述式 (a) ~ (q) 所示的化合物等,更优选 (a)、(b)、(e)、(g)、(i) ~ (k)、(n),进一步优选 (a)、(e)、(j)、(k)、(n),最优选 (a) 六甲基二硅烷、(e) 六乙基二硅烷、(j) 1, 2- 二苯基四甲基二硅烷、(k) 1, 1, 2, 2- 四苯基二硅烷。

[0128]

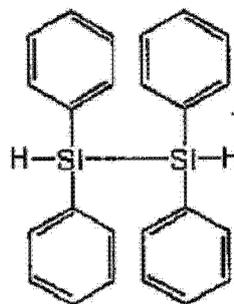
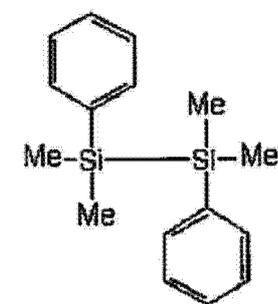
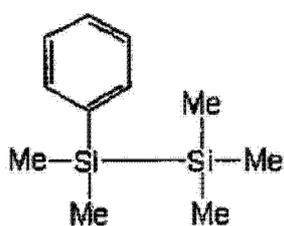


(e)

(f)

(g)

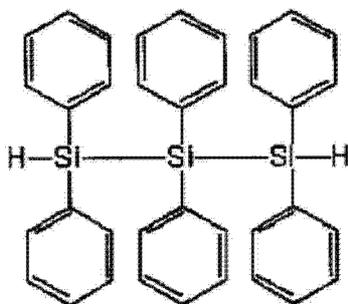
(h)



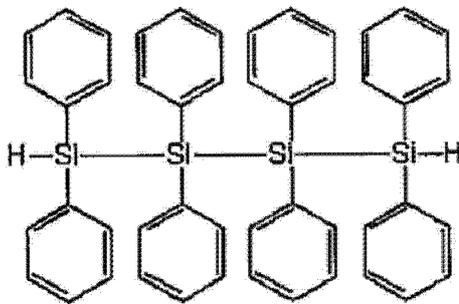
(i)

(j)

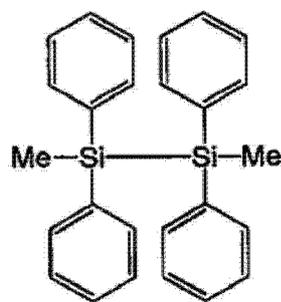
(k)



(l)

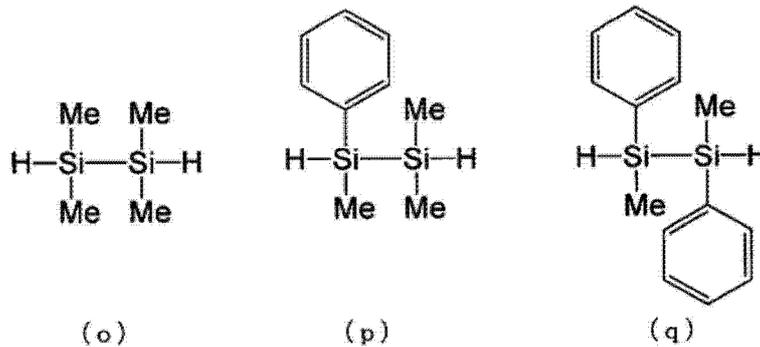


(m)



(n)

[0129]



[0130] 作为优选上述化合物的理由,可以举出:工业上容易获得,从而使电解液的制造成本得到控制;由于“特定 Si 化合物”易于溶解于非水电解液中,所以利用由“特定 Si 化合物”形成的优质被膜,更有效地发挥抑制电池内部电阻的效果。

[0131] 在将本发明的“特定 Si 化合物”配合于电解液时,“特定 Si 化合物”的配合量只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但相对于非水系电解液整体,下限值优选为 0.01 质量%以上,更优选为 0.1 质量%以上,上限值优选为 10 质量%以下,更优选为 5 质量%以下,进一步优选为 2 质量%以下,最优选为 1 质量%以下。在上述范围内时,在可以充分获得“特定 Si 化合物”的效果、并且抑制超出必要的反应的方面特别优异。

[0132] <1-4. 具有不饱和键的碳酸酯、通式 (1) 所示的化合物、具有 S=O 基的化合物和含有 NCO 基的化合物、以及单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐 >

[0133] 下面,对于本发明中的、具有不饱和键的碳酸酯、通式 (1) 所示的化合物、具有 S=O 基的化合物和含有 NCO 基的化合物(以下有时简称为“特定化合物”)进行详细说明。进而,以下对于本发明中的“选自由单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐组成的组中的至少一种化合物”(以下有时称为“特定的盐”)进行详细说明。特定化合物和特定的盐可以使用一种,也可以合用任意两种以上。

[0134] (1-4-1. 具有不饱和键的碳酸酯)

[0135] 对具有不饱和键的碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但通常为 50 以上,优选为 80 以上,且通常为 250 以下,优选为 150 以下。在上述分子量范围内时,具有不饱和键的碳酸酯在非水系电解液中的溶解性优异,易于发挥更优异的效果。

[0136] 另外,对具有不饱和键的碳酸酯的制造方法也没有特别限制,可任意选择公知的方法进行制造。

[0137] 另外,具有不饱和键的碳酸酯可以在本发明的非水系电解液中单独含有任一种,也可以以任意的组合和比例同时存在两种以上。

[0138] 另外,对具有不饱和键的碳酸酯相对于本发明的非水系电解液的合作量没有限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,理想的是,相对于本发明的非水系电解液,以通常为 0.01 质量%以上、优选为 0.1 质量%以上、更优选为 0.3 质量%以上、且通常为 70 质量%以下、优选为 50 质量%以下、更优选为 40 质量%以下的浓度含有。

[0139] 如果在上述范围内,则在将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时,易于更充分地体现出循环特性提高效果。进而,高温保存特性和连续充电特性也有提高的倾向,特别是可以抑制气体产生量,可以防止容量维持率的降低。

[0140] 作为本发明的具有不饱和键的碳酸酯,只要是具有碳-碳双键、碳-碳三键等碳-碳不饱和键的碳酸酯,就没有其他限制,可以使用任意的具有不饱和键的碳酸酯。另外,上述具有不饱和键的碳酸酯可以具有卤素原子。此外,具有芳香环的碳酸酯也包含在具有不饱和键的碳酸酯中。

[0141] 作为具有不饱和键的碳酸酯的例子,可以举出碳酸亚乙烯酯衍生物类、被具有芳香环或碳-碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类、碳酸苯酯类、碳酸乙烯酯类、碳酸烯丙酯类等。

[0142] 作为碳酸亚乙烯酯衍生物类的具体例,可以举出碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯、儿茶酚碳酸酯等。

[0143] 作为被具有芳香环或碳-碳不饱和键的取代基取代的碳酸亚乙酯衍生物类的具体例,可以举出碳酸乙炔亚乙酯、4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、苯基碳酸亚乙酯、4,5-二苯基碳酸亚乙酯、碳酸乙炔亚乙酯等。

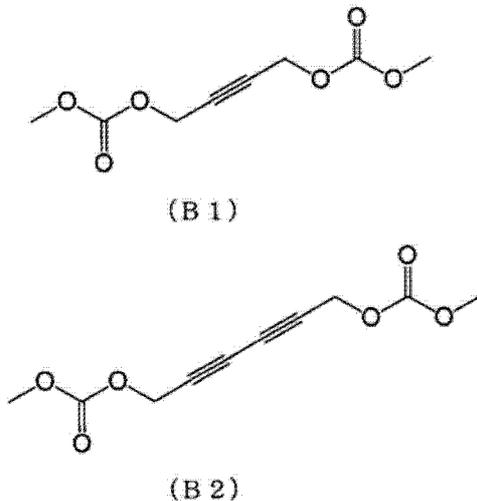
[0144] 作为碳酸苯酯类的具体例,可以举出碳酸二苯酯、乙基苯基碳酸酯、甲基苯基碳酸酯、叔丁基苯基碳酸酯等。

[0145] 作为碳酸乙烯酯类的具体例,可以举出碳酸二乙烯酯、甲基乙烯基碳酸酯等。

[0146] 作为碳酸烯丙酯类的具体例,可以举出碳酸二烯丙酯、烯丙基甲基碳酸酯等。

[0147] 另外,作为其他的优选的具体例,可以举出甲基炔丙基碳酸酯、碳酸二炔丙酯、以下示出的式(B1)、式(B2)的化合物等。

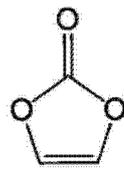
[0148]



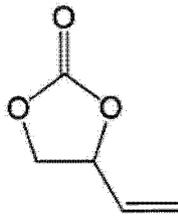
[0149] 这些具有不饱和键的碳酸酯中,优选碳酸亚乙烯酯衍生物类、被具有芳香环或碳-碳不饱和键的取代基取代的乙烯衍生物类,特别是碳酸亚乙烯酯、4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、碳酸乙炔亚乙酯由于形成稳定的界面保护被膜,所以更适合使用。

[0150] 上述各种优选的具有不饱和键的碳酸酯中,作为特别优选的化合物,可以举出式(B3)~式(B7)所示的化合物,其中最优选式(B3)、式(B5)所示的化合物。

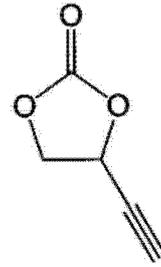
[0151]



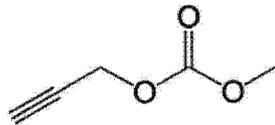
(B 3)



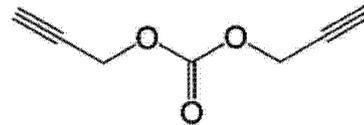
(B 4)



(B 5)



(B 6)

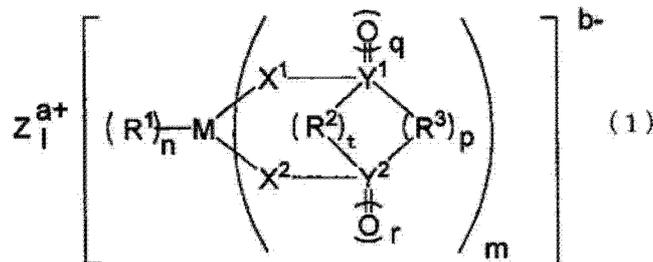


(B 7)

[0152] (1-4-2. 通式 (1) 所示的化合物)

[0153] 对“特定化合物”中的下述通式 (1) 所示的化合物的分子量没有特别限制, 只要不显著损害本发明的效果就可以为任意, 但通常为 100 以上, 优选为 140 以上, 并且通常为 400 以下, 优选为 350 以下。在上述分子量的范围内时, 下述通式 (1) 所示的化合物在非水系电解液中的溶解性优异, 易于发挥更优异的效果。

[0154]



[0155] (M 表示过渡金属、元素周期表的第 13 族、第 14 族或第 15 族元素、或者碳原子数 1 ~ 6 的可以具有杂原子的烃基。M 为过渡金属、或者元素周期表的第 13 族、第 14 族或第 15 族元素时,  $Z_1^{a+}$  为金属离子、质子或铵离子, a 表示 1 ~ 3, b 表示 1 ~ 3, l 表示 b/a, m 表示 1 ~ 4, n 表示 1 ~ 8, t 表示 0 ~ 1, p 表示 0 ~ 3, q 表示 0 ~ 2, r 表示 0 ~ 2。M 为碳原子数 1 ~ 6 的可以具有杂原子的烃基时, 不存在  $Z_1^{a+}$ , a = b = l = n = 0, m = 1, t 表示 0 ~ 1, p 表示 0 ~ 3, q 表示 0 ~ 2, r 表示 0 ~ 2。

[0156]  $R^1$  表示卤素原子、碳原子数 1 ~ 20 的可以具有杂原子的烃基、或者  $X^3R^4$  (存在 n 个的  $R^1$  可以各自键合而形成环),  $R^2$  表示直接键合或碳原子数 1 ~ 6 的可以具有杂原子的烃基,  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  各自独立地表示 O、S 或  $NR^5$ ,  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  各自独立地表示氢、碳原子数 1 ~ 10 的可以具有杂原子的烃基 (存在多个的  $R^3$ 、 $R^4$  可以各自键合而形成环),  $Y^1$ 、 $Y^2$  各自独立地表示 C、S 或 Si。其中,  $Y^1$  或  $Y^2$  为 C 或 Si 时, q 或 r 各自为 0 或 1,  $Y^1$  或  $Y^2$  为 S 时, q 和 r 各自为 2。)

[0157] 另外, 对上述通式 (1) 所示的化合物的制造方法也没有特别限制, 可任意选择公知的方法进行制造。

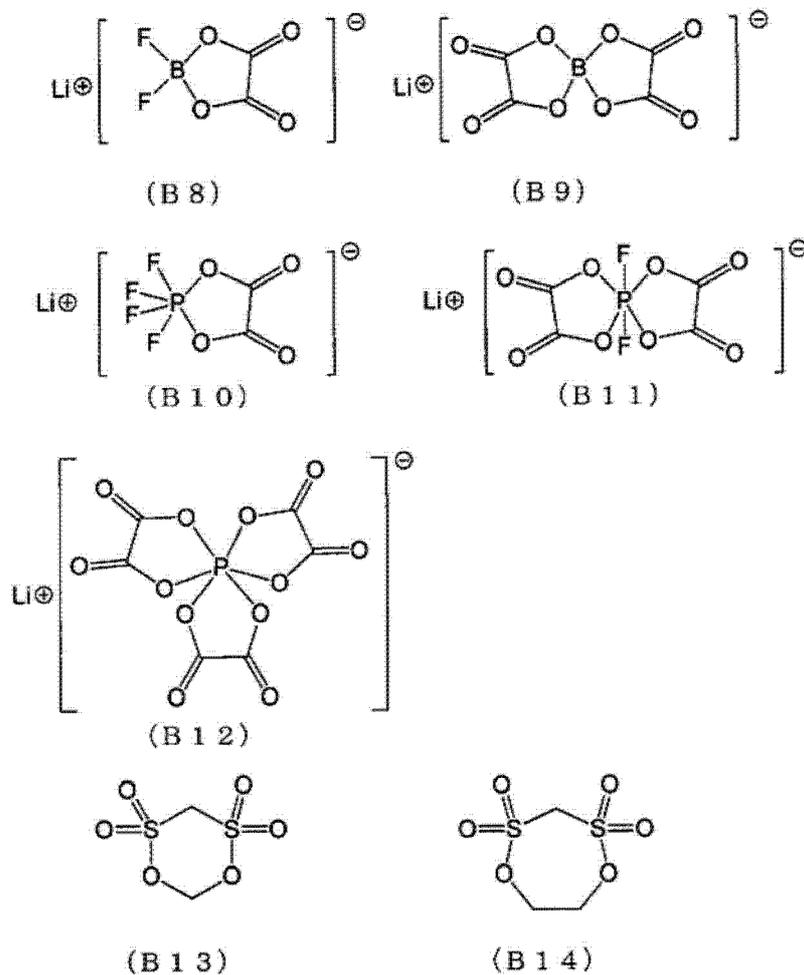
[0158] 另外,上述通式(1)所示的化合物可以在本发明的非水系电解液中单独含有任一种,也可以以任意的组合和比例同时存在两种以上。

[0159] 另外,上述通式(1)所示的化合物相对于本发明的非水系电解液的配合量没有限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但理想的是,相对于本发明的非水系电解液,以通常为0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上、更优选为0.2质量%以上、并且通常为70质量%以下、优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下的浓度含有。

[0160] 如果在上述范围内,则将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时,易于更充分地体现出循环特性提高效果。进而,高温保存特性和连续充电特性也有提高的倾向。

[0161] 作为上述通式(1)所示的化合物的优选具体例,可以举出式(B8)~式(B14)所示的化合物等,其中更优选式(B9)、(B11)、(B13)所示的化合物。

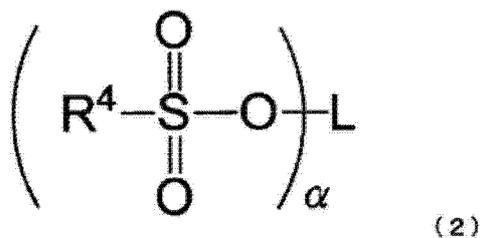
[0162]



[0163] (1-4-3. 具有 S = O 基的化合物)

[0164] 作为“特定化合物”中的具有 S = O 基的化合物的例子,可以举出下述通式(2)所示的化合物。

[0165]



[0166] (L 表示可以具有取代基的  $\alpha$  价有机基团,  $\text{R}^4$  表示卤素原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基或烷氧基。  $\alpha$  为 1 以上的整数,  $\alpha$  为 2 以上时, 多个  $\text{R}^4$  相互可以相同也可以不同。  $\text{R}^4$  和 L 可以相互键合而形成环)

[0167] 以下, 作为上述通式 (2) 的化合物的具体例, 分成硫酸酯和磺酸酯进行详细描述。

[0168] (1-4-3-1. 硫酸酯)

[0169] “特定化合物”中的硫酸酯的分子量没有特别限制, 只要不显著损害本发明的效果就可以为任意, 但通常为 100 以上, 优选为 120 以上, 并且通常为 250 以下, 优选为 180 以下。在上述分子量的范围内时, 硫酸酯在非水系电解液中的溶解性优异, 易于发挥更优异的效果。

[0170] 另外, 对硫酸酯的制造方法也没有特别限制, 可任意选择公知的方法进行制造。

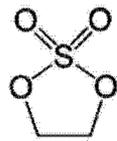
[0171] 另外, 硫酸酯可以在本发明的非水系电解液中单独含有任一种, 也可以以任意的组合和比例同时存在两种以上。

[0172] 另外, 硫酸酯相对于本发明的非水系电解液的配合量没有限制, 只要不显著损害本发明的效果就可以为任意, 但理想的是, 相对于本发明的非水系电解液, 以通常为 0.01 质量%以上、优选为 0.1 质量%以上、更优选为 0.2 质量%以上、并且通常为 70 质量%以下、优选为 50 质量%以下、更优选为 40 质量%以下的浓度含有。

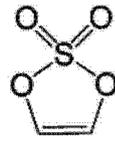
[0173] 如果在上述范围内, 则将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时, 易于更充分地体现出循环特性提高效果。进而, 高温保存特性和连续充电特性也有提高的倾向。

[0174] 作为硫酸酯的优选具体例, 可以举出式 (B15) ~ (B22) 所示的化合物等, 其中更优选式 (B15)、(B17)、(B18)、(B22) 所示的化合物。

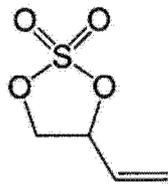
[0175]



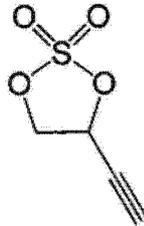
(B 1 5)



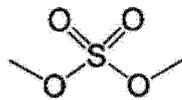
(B 1 6)



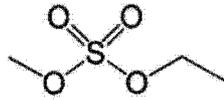
(B 1 7)



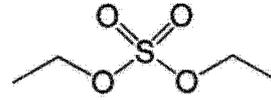
(B 1 8)



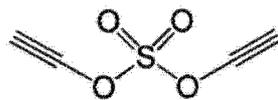
(B 1 9)



(B 2 0)



(B 2 1)



(B 2 2)

[0176] (1-4-3-2. 磺酸酯)

[0177] 对“特定化合物”中的磺酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但通常为 100 以上,优选为 120 以上,并且通常为 250 以下,优选为 150 以下。在上述分子量的范围内时,磺酸酯在非水系电解液中的溶解性优异,易于发挥更优异的效果。

[0178] 另外,对磺酸酯的制造方法也没有特别限制,可任意选择公知的方法进行制造。

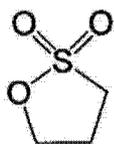
[0179] 另外,磺酸酯可以在本发明的非水系电解液中单独含有任一种,也可以以任意的组合和比例同时存在两种以上。

[0180] 另外,磺酸酯相对于本发明的非水系电解液的配合量没有限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但理想的是,相对于本发明的非水系电解液,以通常为 0.01 质量%以上、优选为 0.1 质量%以上、更优选为 0.2 质量%以上、并且通常为 70 质量%以下、优选为 50 质量%以下、更优选为 40 质量%以下的浓度含有。

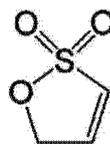
[0181] 如果在上述范围内,则将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时,易于更充分地体现出循环特性提高效果。进而,高温保存特性和连续充电特性也有提高的倾向。

[0182] 作为磺酸酯的优选具体例,可以举出式 (B23) ~ (B36) 所示的化合物等,其中更优选式 (B23)、(B24)、(B27)、(B28)、(B31) ~ (B36) 所示的化合物。

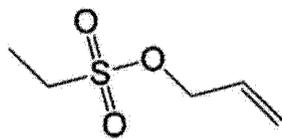
[0183]



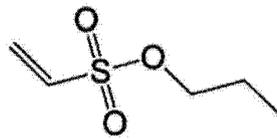
(B 2 3)



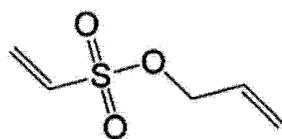
(B 2 4)



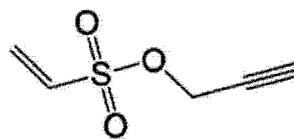
(B 2 5)



(B 2 6)



(B 2 7)

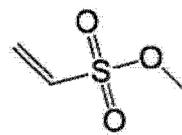


(B 2 8)

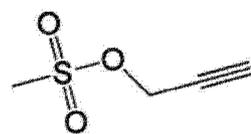
[0184]



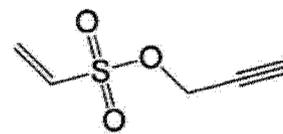
(B 2 9)



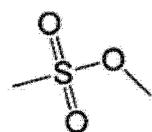
(B 3 0)



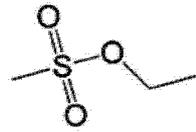
(B 3 1)



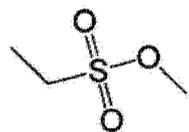
(B 3 2)



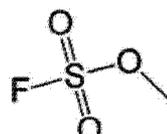
(B 3 3)



(B 3 4)



(B 3 5)

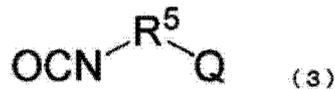


(B 3 6)

[0185] (1-4-3. 含有 NCO 基的化合物)

[0186] 作为“特定化合物”中的含有 NCO 基的化合物的例子,可以举出下述通式 (3) 那样的化合物。

[0187]



[0188] ( $\text{R}^5$  表示可以具有支链结构和 / 或芳香族的碳原子数 1 至 20 的有机基团, Q 表示氢原子或 NCO 基)

[0189] 对含有 NCO 基的化合物的分子量没有特别限制, 只要不显著损害本发明的效果就可以为任意, 但通常为 50 以上, 优选为 70 以上, 并且通常为 250 以下, 优选为 220 以下。在上述分子量的范围内时, 含有 NCO 基的化合物在非水系电解液中的溶解性优异, 易于发挥更优异的效果。

[0190] 另外, 对含有 NCO 基的化合物的制造方法也没有特别限制, 可任意选择公知的方法进行制造。

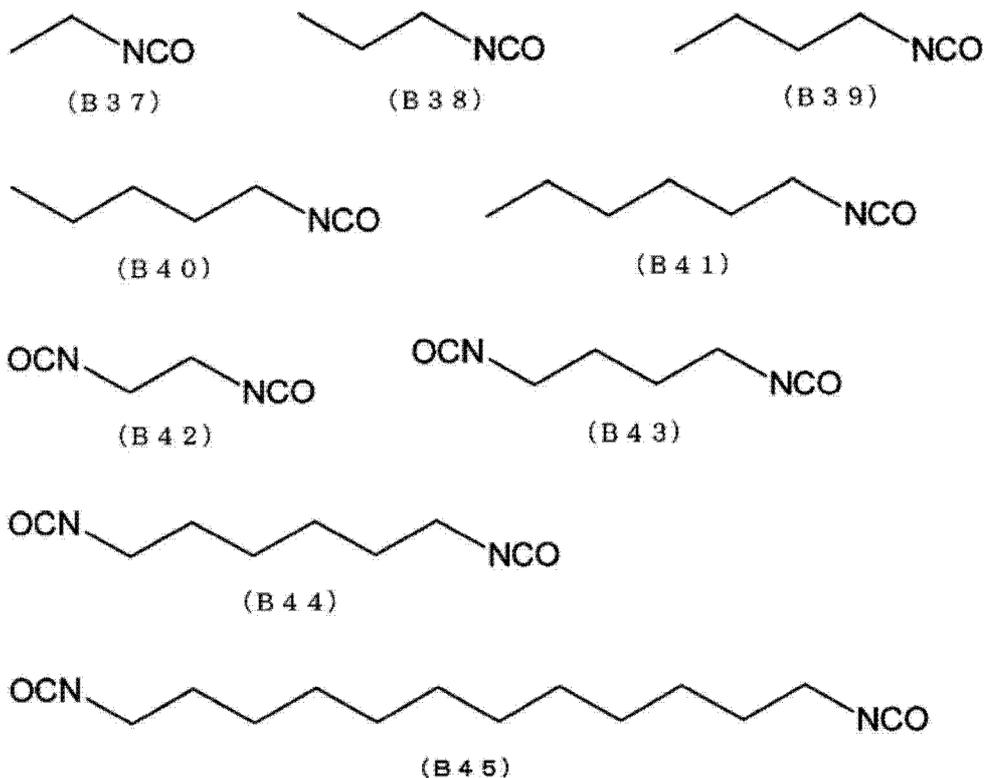
[0191] 另外, 含有 NCO 基的化合物可以在本发明的非水系电解液中单独含有任一种, 也可以以任意的组合和比例同时存在两种以上。

[0192] 另外, 含有 NCO 基的化合物相对于本发明的非水系电解液的配合量没有限制, 只要不显著损害本发明的效果就可以为任意, 但理想的是, 相对于本发明的非水系电解液, 以通常为 0.01 质量% 以上、优选为 0.05 质量% 以上、更优选为 0.1 质量% 以上、并且通常为 70 质量% 以下、优选为 50 质量% 以下、更优选为 40 质量% 以下的浓度含有。

[0193] 如果在上述范围内, 则将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时, 易于更充分地体现出循环特性提高效果。进而, 高温保存特性和连续充电特性也有提高的倾向。

[0194] 作为含有 NCO 基的化合物的优选具体例, 可以举出式 (B37) ~ (B45) 所示的化合物等, 其中更优选式 (B41)、(B42)、(B43)、(B44) (六亚甲基二异氰酸酯) 所示的化合物。

[0195]



[0196] 上述特定化合物中,对于碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、碳酸乙炔亚乙酯、甲基炔丙基碳酸酯、碳酸二炔丙酯、双(草酸根)合硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根)合磷酸锂、二氟双(草酸根)合磷酸锂、四氟草酸根合磷酸锂、硫酸乙炔亚乙酯、乙烯基磺酸丙炔酯、六亚甲基二异氰酸酯、特别是碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、双(草酸根)合硼酸锂、二氟双(草酸根)合磷酸锂和六亚甲基二异氰酸酯,将在负极形成被膜而使循环特性提高的效果与引发内部电阻增大的效果比较时,相对于后者,前者的效果的比例较大,在这一点上是非常优选的。

[0197] (1-4-6. 具有卤素原子的碳酸酯)

[0198] 对具有卤素原子的碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但通常为 50 以上,优选为 80 以上,并且通常为 250 以下,优选为 150 以下。在上述分子量的范围内时,具有卤素原子的碳酸酯在非水系电解液中的溶解性优异,易于发挥更优异的效果。

[0199] 另外,对具有卤素原子的碳酸酯的制造方法也没有特别限制,可任意选择公知的方法进行制造。

[0200] 另外,具有卤素原子的碳酸酯可以在本发明的非水系电解液中单独含有任一种,也可以以任意的组合和比例同时存在两种以上。

[0201] 另外,具有卤素原子的碳酸酯相对于本发明的非水系电解液的配合量没有限制,只要不显著损害本发明的效果就可以为任意,但理想的是,相对于本发明的非水系电解液,以通常为 0.01 质量%以上、优选为 0.1 质量%以上、更优选为 0.3 质量%以上、并且通常为 70 质量%以下、优选为 50 质量%以下、更优选为 40 质量%以下的浓度含有。

[0202] 如果在上述范围内,则将本发明的非水系电解液用于非水系电解液二次电池时,易于更充分地体现出循环特性提高效果。进而,高温保存特性和连续充电特性也有提高的倾向,特别是可以抑制气体产生量,可以防止容量维持率的降低。

[0203] 作为具有卤素原子的碳酸酯(以下有时简称为“卤代碳酸酯”),只要具有卤素原子,就没有其他的特别限制,可以使用任意的卤代碳酸酯。

[0204] 作为卤素原子的具体例,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。其中,优选为氟原子或氯原子,特别优选氟原子。另外,卤代碳酸酯具有的卤素原子的数目只要是 1 以上,就没有特别限制,但通常为 6 以下,优选为 4 以下。卤代碳酸酯具有多个卤素原子时,它们可以相互相同,也可以不同。

[0205] 作为卤代碳酸酯的例子,可以举出碳酸亚乙酯衍生物类、碳酸二甲酯衍生物类、碳酸甲乙酯衍生物类、碳酸二乙酯衍生物类等。

[0206] 作为碳酸亚乙酯衍生物类的具体例,可以举出单氟碳酸亚乙酯、单氯碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯、4,4-二氯碳酸亚乙酯、4,5-二氯碳酸亚乙酯、4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氯-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氯-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4-氯-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氯-5-甲基碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(氯甲基)-碳酸亚乙酯、4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(二氯甲基)-碳酸亚乙酯、4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(三氯甲基)-碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-4-氟碳酸亚乙酯、4-(氯甲基)-4-氯碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-5-氟碳酸亚乙酯、4-(氯甲基)-5-氯碳酸亚

乙酯、4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4-氯-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氯-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氯-5,5-二甲基碳酸亚乙酯等。

[0207] 作为碳酸二甲酯衍生物类的具体例,可以举出碳酸(氟甲基)(甲基)酯、碳酸(二氟甲基)(甲基)酯、碳酸(三氟甲基)(甲基)酯、碳酸双(氟甲基)酯、碳酸双(二氟甲基)酯、碳酸双(三氟甲基)酯、碳酸(氯甲基)(甲基)酯、碳酸(二氯甲基)(甲基)酯、碳酸(三氯甲基)(甲基)酯、碳酸双(氯甲基)酯、碳酸双(二氯甲基)酯、碳酸双(三氯甲基)酯等。

[0208] 作为碳酸甲乙酯衍生物类的具体例,可以举出碳酸(2-氟乙基)(甲基)酯、碳酸(乙基)(氟甲基)酯、碳酸(2,2-二氟乙基)(甲基)酯、碳酸(2-氟乙基)(氟甲基)酯、碳酸(乙基)(二氟甲基)酯、碳酸(2,2,2-三氟乙基)(甲基)酯、碳酸(2,2-二氟乙基)(氟甲基)酯、碳酸(2-氟乙基)(二氟甲基)酯、碳酸(乙基)(三氟甲基)酯、碳酸(2-氯乙基)(甲基)酯、碳酸(乙基)(氯甲基)酯、碳酸(2,2-二氯乙基)(甲基)酯、碳酸(2-氯乙基)(氯甲基)酯、碳酸(乙基)(二氯甲基)酯、碳酸(2,2,2-三氯乙基)(甲基)酯、碳酸(2,2-二氯乙基)(氯甲基)酯、碳酸(2-氯乙基)(二氯甲基)酯、碳酸(乙基)(三氯甲基)酯等。

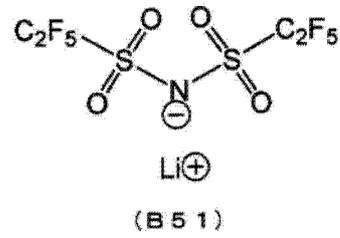
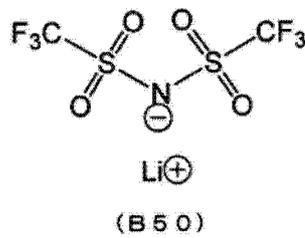
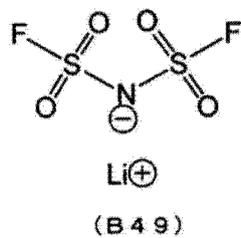
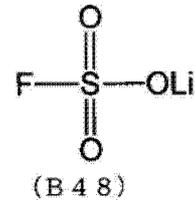
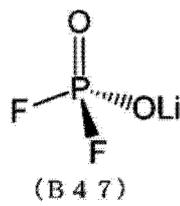
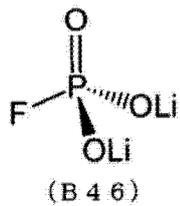
[0209] 作为碳酸二乙酯衍生物类的具体例,可以举出乙基-(2-氟乙基)碳酸酯、乙基-(2,2-二氟乙基)碳酸酯、碳酸双(2-氟乙基)酯、乙基-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2,2-二氟乙基-2'-氟乙基碳酸酯、碳酸双(2,2-二氟乙基)酯、2,2,2-三氟乙基-2'-氟乙基碳酸酯、2,2,2-三氟乙基-2',2'-二氟乙基碳酸酯、碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯、乙基-(2-氯乙基)碳酸酯、乙基-(2,2-二氯乙基)碳酸酯、碳酸双(2-氯乙基)酯、乙基-(2,2,2-三氯乙基)碳酸酯、2,2-二氯乙基-2'-氯乙基碳酸酯、碳酸双(2,2-二氯乙基)酯、2,2,2-三氯乙基-2'-氯乙基碳酸酯、2,2,2-三氯乙基-2',2'-二氯乙基碳酸酯、碳酸双(2,2,2-三氯乙基)酯等。

[0210] 这些卤代碳酸酯中,优选具有氟原子的碳酸酯,更优选具有氟原子的碳酸亚乙酯衍生物类,特别是单氟碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯形成具有界面保护功能的 LiF,在这一点上更适合使用。

[0211] (1-4-7. 单氟磷酸盐、二氟磷酸盐、氟磺酸盐和酰亚胺盐)

[0212] 作为单氟磷酸盐,可以举出单氟磷酸锂、单氟磷酸钠、单氟磷酸钾、单氟磷酸镁、单氟磷酸钙等,作为二氟磷酸盐,可以举出二氟磷酸锂、二氟磷酸钠、二氟磷酸钾、二氟磷酸镁、二氟磷酸钙等,作为氟磺酸盐,可以举出氟磺酸锂、氟磺酸钠、氟磺酸钾、氟磺酸镁、氟磺酸钙等,作为酰亚胺盐,可以举出  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  等。其中作为更优选的化合物,可以举出单氟磷酸锂、二氟磷酸锂、氟磺酸锂、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  等,以下作为式 (B46) ~ (B51) 示出。其中,特别优选式 (B47) ~ (B50) 所示的化合物。作为其理由,是由于它们在非水电解液中的溶解性高,所以可以更有效地发挥特定的盐的效果。另外,还可以举出下述优点:通过为阳离子中具有锂离子的盐,从而在锂离子二次电池等电池中,能够可逆地进行锂离子对通常用作负极的碳质材料的插入·脱离反应,所以不会对电池产生特别不好的影响。

[0213]



[0214] 在将本发明的“特定的盐”配合于电解液时，“特定的盐”的配合量只要不显著损害本发明的效果就可以为任意，但相对于非水系电解液整体，通常优选为 0.01 质量%以上，更优选为 0.1 质量%以上，并且通常为 20 质量%以下，优选为 10 质量%以下。在上述范围内时，在可以充分获得“特定的盐”的效果、并且抑制超出必要的反应的方面特别优异。

[0215] <1-5. 添加剂>

[0216] 在不显著损害本发明效果的范围内，本发明的非水系电解液可以含有各种添加剂。在追加添加剂进行调制处理时，可以任意使用现有公知的物质。此外，添加剂可以单独使用一种，也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0217] <1-5-1. 其他添加剂>

[0218] 以下，对除“特定化合物”以外的添加剂进行说明。作为除“特定化合物”以外的添加剂，可以举出防过充电剂、用于改善高温保存后的容量维持特性和循环特性的助剂等。

[0219] <1-5-1-1. 防过充电剂>

[0220] 作为防过充电剂的具体例，可以举出甲苯、二甲苯等甲苯衍生物；联苯、2-甲基联苯、3-甲基联苯、4-甲基联苯等无取代或被烷基取代的联苯衍生物；邻三联苯、间三联苯、对三联苯等无取代或被烷基取代的三联苯衍生物；无取代或被烷基取代的三联苯衍生物的部分氢化物；环戊基苯、环己基苯等环烷基苯衍生物；枯烯、1,3-二异丙基苯、1,4-二异丙基苯等具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物；叔丁基苯、叔戊基苯、叔己基苯等具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；二苯醚、二苯并呋喃等具有氧原子的芳香族化合物；等芳香族化合物。

[0221] 此外，这些防过充电剂可以单独使用一种，也可以以任意的组合并用两种以上。另外，在以任意的组合并用时，可以是上述例示中同一分类的化合物的并用，也可以是不同分类的化合物的并用。

[0222] 作为并用不同分类的化合物时的具体例，可以举出甲苯衍生物和联苯衍生物；甲苯衍生物和三联苯衍生物；甲苯衍生物和三联苯衍生物的部分氢化物；甲苯衍生物和环烷基苯衍生物；甲苯衍生物和具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物；甲苯衍生物和具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；甲苯衍生物和具有氧原子的芳香族化合物；联苯衍生物和三联苯衍生物；联苯衍生物和三联苯衍生物的部分氢化物；联苯衍生物和环烷基苯衍生物；联苯衍生物和具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物；联苯衍生物和具

有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；联苯衍生物和具有氧原子的芳香族化合物；三联苯衍生物和三联苯衍生物的部分氢化物；三联苯衍生物和环烷基苯衍生物；三联苯衍生物和具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物；三联苯衍生物和具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；三联苯衍生物和具有氧原子的芳香族化合物；三联苯衍生物的部分氢化物和环烷基苯衍生物；三联苯衍生物的部分氢化物和具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物；三联苯衍生物的部分氢化物和具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；三联苯衍生物的部分氢化物和具有氧原子的芳香族化合物；环烷基苯衍生物和具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物；环烷基苯衍生物和具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；环烷基苯衍生物和具有氧原子的芳香族化合物；具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物和具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物；具有与苯环直接键合的叔碳的烷基苯衍生物和具有氧原子的芳香族化合物；具有与苯环直接键合的季碳的烷基苯衍生物和具有氧原子的芳香族化合物；等。

[0223] 作为它们的具体例,可举出联苯与邻三联苯的组合、联苯与间三联苯的组合、联苯与三联苯衍生物的部分氢化物的组合、联苯与枯烯的组合、联苯与环戊基苯的组合、联苯与环己基苯的组合、联苯与叔丁基苯的组合、联苯与叔戊基苯的组合、联苯与二苯醚的组合、联苯与二苯并呋喃的组合、

[0224] 邻三联苯与三联苯衍生物的部分氢化物的组合、邻三联苯与枯烯的组合、邻三联苯与环戊基苯的组合、邻三联苯与环己基苯的组合、邻三联苯与叔丁基苯的组合、邻三联苯与叔戊基苯的组合、邻三联苯与二苯醚的组合、邻三联苯与二苯并呋喃的组合、

[0225] 间三联苯与三联苯衍生物的部分氢化物的组合、间三联苯与枯烯的组合、间三联苯与环戊基苯的组合、间三联苯与环己基苯的组合、间三联苯与叔丁基苯的组合、间三联苯与叔戊基苯的组合、间三联苯与二苯醚的组合、间三联苯与二苯并呋喃的组合、

[0226] 三联苯衍生物的部分氢化物与枯烯的组合、三联苯衍生物的部分氢化物与环戊基苯的组合、三联苯衍生物的部分氢化物与环己基苯的组合、三联苯衍生物的部分氢化物与叔丁基苯的组合、三联苯衍生物的部分氢化物与叔戊基苯的组合、三联苯衍生物的部分氢化物与二苯醚的组合、三联苯衍生物的部分氢化物与二苯并呋喃的组合、

[0227] 枯烯与环戊基苯的组合、枯烯与环己基苯的组合、枯烯与叔丁基苯的组合、枯烯与叔戊基苯的组合、枯烯与二苯醚的组合、枯烯与二苯并呋喃的组合、

[0228] 环己基苯与叔丁基苯的组合、环己基苯与叔戊基苯的组合、环己基苯与二苯醚的组合、环己基苯与二苯并呋喃的组合、

[0229] 叔丁基苯与叔戊基苯的组合、叔丁基苯与二苯醚的组合、叔丁基苯与二苯并呋喃的组合、

[0230] 叔戊基苯与二苯醚的组合、叔戊基苯与二苯并呋喃的组合、

[0231] 二苯醚与二苯并呋喃的组合等。

[0232] 本发明的非水系电解液含有防过充电剂时,只要不显著损害本发明的效果,其浓度为任意,但理想的是,相对于非水系电解液整体,通常为 0.1 质量%~5 质量%的范围。

[0233] 在不显著损害本发明的效果的范围内使本发明的非水系电解液含有防过充电剂时,即使万一由于错误的使用法或充电装置异常等而形成过充电保护电路不正常工作的状况、发生过充电,非水系电解液二次电池的安全性也高,所以是优选的。

[0234] <1-5-1-2. 助剂>

[0235] 作为用于改善高温保存后的容量维持特性和循环特性的助剂的具体例,可以举出琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸等二羧酸的酸酐;

[0236] 四氢呋喃二醇(erythritan)碳酸酯、螺-双-二亚甲基碳酸酯等除相当于“特定碳酸酯”的化合物以外的碳酸酯化合物;

[0237] 亚硫酸亚乙酯、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、甲磺酸甲酯、丁二醇二甲磺酸酯、环丁砜、环丁烯砜、二甲基砜、二苯基砜、甲基苯基砜、二丁基二硫化物、二环己基二硫化物、四甲基秋兰姆单硫化物、N,N-二甲基甲磺酰胺、N,N-二乙基甲磺酰胺等含硫化合物;

[0238] 1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-哌啶酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-甲基琥珀酰亚胺等含氮化合物;

[0239] 庚烷、辛烷、环庚烷等烃化合物等。

[0240] [2. 非水系电解液二次电池]

[0241] 本发明的非水系电解液二次电池具备能够吸留和释放离子的负极和正极、以及上述的本发明非水系电解液。

[0242] <2-1. 电池构成>

[0243] 本发明的非水系电解液二次电池对于除负极和非水系电解液以外的构成与现有公知的非水系电解液二次电池相同,通常具有如下的形态:通过含浸有本发明的非水系电解液的多孔膜(隔离件)层叠正极与负极,并且将它们收纳于壳体(外装体)内。因此,本发明的非水系电解液二次电池的形状没有特别限制,可以为圆筒型、方形、层合型、硬币型、大型等中的任一种。

[0244] <2-2. 非水系电解液>

[0245] 作为非水系电解液,使用上述的本发明的非水系电解液。此外,在不脱离本发明主旨的范围内,也可在本发明的非水系电解液中配合其他的非水系电解液来使用。

[0246] <2-3. 负极>

[0247] 下面,对负极所用的负极活性物质进行描述。

[0248] 作为负极活性物质,只要是能电化学地吸留和释放锂离子的物质,就没有特别限制。作为其具体例,可以举出碳质材料、合金系材料、含有锂的金属复合氧化物材料等。

[0249] <2-3-1. 碳质材料>

[0250] 作为用作负极活性物质的碳质材料,选自下述(2-3-1-1)~(2-3-1-4)中的碳质材料的初期不可逆容量、高电流密度充放电特性的平衡良好,因而优选。

[0251] (2-3-1-1)天然石墨,

[0252] (2-3-1-2)将人造碳质物质和人造石墨质物质在400至3200°C的范围进行一次以上热处理而成的碳质材料,

[0253] (2-3-1-3)负极活性物质层由至少两种以上具有不同结晶性的碳质构成、并且/或者具有该不同结晶性的碳质相接的界面的碳质材料,

[0254] (2-3-1-4)负极活性物质层由至少两种以上具有不同取向性的碳质构成、并且/或者具有该不同取向性的碳质相接的界面的碳质材料。

[0255] 另外,(2-3-1-1)~(2-3-1-4)的碳质材料可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0256] 作为上述 (2-3-1-2) 的人造碳质物质和人造石墨质物质的具体例,可以举出天然石墨、煤系焦炭、石油系焦炭、煤系沥青、石油系沥青或将这些沥青进行氧化处理而成的物质、针状焦炭、沥青焦炭和将它们部分石墨化而成的碳材料、炉法炭黑、乙炔黑、沥青系碳纤维等有机物的热分解物、能够碳化的有机物和它们的碳化物、或者将能够碳化的有机物溶解于苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有机溶剂中而成的溶液以及它们的碳化物等。

[0257] 此外,作为上述的能够碳化的有机物的具体例,可以举出从软沥青到硬沥青的煤焦油沥青、或干馏液化油等煤系重质油、常压残油、减压残油的直流系重质油、原油、石脑油等在热分解时副反应产生的乙烯焦油等分解系石油重质油、以及萘烯、十环烯、蒽、菲等芳香族烃、吩嗪或吡啶等含氮原子的杂环式化合物、噻吩、二噻吩等含硫原子的杂环式化合物、联苯、三联苯等聚苯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、这些化合物的不溶化处理品、含氮性的聚丙烯腈、聚吡咯等有机高分子、含硫性的聚噻吩、聚苯乙烯等有机高分子、纤维素、木质素、甘露聚糖、聚半乳糖醛酸、壳聚糖、蔗糖所代表的多糖类等天然高分子、聚苯硫醚、聚苯醚等热塑性树脂、糠醇树脂、苯酚-甲醛树脂、酰亚胺树脂等热固性树脂等。

[0258] <2-3-2. 碳质负极的构成、物性、制备方法>

[0259] 对于有关碳质材料的性质、含有碳质材料的负极电极和电极化方法、集电体、非水系电解液二次电池,优选同时满足如下所示的 (2-3-2-1) ~ (2-3-2-18) 中的任一项或多项。

[0260] (2-3-2-1) X 射线参数

[0261] 碳质材料通过基于学振法的 X 射线衍射求出的晶格面 (002 面) 的 d 值 (层间距离) 通常为 0.335 ~ 0.340nm, 特别优选为 0.335 ~ 0.338nm、尤其为 0.335 ~ 0.337nm。另外,通过基于学振法的 X 射线衍射求出的微晶尺寸 (Lc) 通常为 1.0nm 以上、优选为 1.5nm 以上、特别优选为 2nm 以上。

[0262] 作为石墨表面被非晶态碳覆盖的碳质材料,优选以 X 射线衍射中的晶格面 (002 面) 的 d 值为 0.335 ~ 0.338nm 的石墨为核材,在其表面附着有 X 射线衍射中的晶格面 (002 面) 的 d 值比该核材大的碳质材料,且核材与 X 射线衍射中的晶格面 (002 面) 的 d 值比核材大的碳质材料的比例以重量比计为 99/1 ~ 80/20。如果使用该材料,则可以制造高容量且不易与电解液反应的负极。

[0263] (2-3-2-2) 灰分

[0264] 碳质材料中所含有的灰分优选相对于碳质材料的总质量为 1 质量% 以下、尤其 0.5 质量% 以下、特别是 0.1 质量% 以下,作为下限优选为 1ppm 以上。如果灰分的重量比例超过上述的范围,则有时不可忽视由充放电时与非水系电解液反应而导致的电池性能的劣化。另外,如果低于上述范围,则制造时需要很多时间、能量和用于防止污染的设备,有时成本升高。

[0265] (2-3-2-3) 体积基准平均粒径

[0266] 碳质材料的体积基准平均粒径是通过激光衍射-散射法求出的体积基准的平均粒径 (中值径),通常为 1  $\mu\text{m}$  以上,优选 3  $\mu\text{m}$  以上,更优选 5  $\mu\text{m}$  以上,特别优选 7  $\mu\text{m}$  以上,并且通常为 100  $\mu\text{m}$  以下,优选 50  $\mu\text{m}$  以下,更优选 40  $\mu\text{m}$  以下,进一步优选 30  $\mu\text{m}$  以下,特别优选 25  $\mu\text{m}$  以下。体积基准平均粒径低于上述范围时,有时不可逆容量增大而导致初期的电池容量的损失。另外,高于上述范围时,有时在通过涂布而制作电极时容易形成不均匀

的涂面,在电池制造工序上不理想。

[0267] 体积基准平均粒径的测定是使碳粉末分散于作为表面活性剂的聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单月桂酸酯的0.2质量%水溶液(约10mL)中,使用激光衍射-散射式粒度分布计(堀场制作所公司制造的LA-700)进行。将通过该测定求出的中值粒径定义为本发明中的碳质材料的体积基准平均粒径。

[0268] (2-3-2-4) 拉曼R值、拉曼半值宽度

[0269] 碳质材料的拉曼R值是使用氦离子激光拉曼光谱法测定的值,通常为0.01以上,优选0.03以上,更优选0.1以上,并且通常为1.5以下,优选1.2以下,更优选1以下,特别优选0.5以下。

[0270] 拉曼R值低于上述范围时,粒子表面的结晶性过高,有时伴随充放电Li进入层间的位点减少。即,有时充电接受性降低。另外,涂布于集电体后,通过加压使负极高密度化时晶体易于在与电极板平行的方向上取向,有时导致负荷特性降低。另一方面,高于上述范围时,粒子表面的结晶性降低,与非水系电解液的反应性增大,有时导致效率降低、气体产生的增加。

[0271] 另外,碳质材料的 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼半值宽度没有特别限制,通常为 $10\text{cm}^{-1}$ 以上,优选 $15\text{cm}^{-1}$ 以上,并且通常为 $100\text{cm}^{-1}$ 以下,优选 $80\text{cm}^{-1}$ 以下,更优选 $60\text{cm}^{-1}$ 以下,特别优选 $40\text{cm}^{-1}$ 以下。

[0272] 拉曼半值宽度低于上述范围时,粒子表面的结晶性过高,有时伴随充放电Li进入层间的位点减少。即,有时充电接受性降低。另外,涂布于集电体后,通过加压使负极高密度化时晶体易于在与电极板平行方向上取向,有时导致负荷特性降低。另一方面,高于上述范围时,粒子表面的结晶性降低,与非水系电解液的反应性增大,有时导致效率降低、气体产生的增加。

[0273] 拉曼光谱的测定是通过使用拉曼分光器(日本分光公司制造的拉曼分光器),使试样向测定单元内自然落下而进行填充,边对单元内的样品表面照射氦离子激光,边使单元在与激光垂直的面内旋转而进行的。对于得到的拉曼光谱,测定 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰PA的强度IA和 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的峰PB的强度IB,算出其强度比R( $R = IB/IA$ )。将由该测定算出的拉曼R值定义为本发明的碳质材料的拉曼R值。另外,测定得到的拉曼光谱的 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰PA的半值宽度,将其定义为本发明的碳质材料的拉曼半值宽度。

[0274] 另外,上述的拉曼测定条件如下。

[0275] • 氦离子激光波长 :514.5nm

[0276] • 试样上的激光功率 :15 ~ 25mW

[0277] • 分辨率 : $10 \sim 20\text{cm}^{-1}$

[0278] • 测定范围 : $1100\text{cm}^{-1} \sim 1730\text{cm}^{-1}$

[0279] • 拉曼R值、拉曼半值宽度解析 :背景处理

[0280] • 平滑处理 :单纯平均、卷积5点

[0281] (2-3-2-5) BET比表面积

[0282] 碳质材料的BET比表面积是采用BET法测定的比表面积的值,通常为 $0.1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,优选 $0.7\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,更优选 $1.0\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,特别优选 $1.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,并且通常为 $100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下,优选 $25\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下,更优选 $15\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下,特别优选 $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。

[0283] BET 比表面积的值如果低于该范围,则用作负极材料的情况下充电时锂的接受性易于变差,锂易于在电极表面析出,稳定性有可能降低。另一方面,如果高于该范围,则用作负极材料时与非水系电解液的反应性增加,气体产生易于增多,有时难以获得理想的电池。

[0284] 基于 BET 法的比表面积的测定如下进行:使用表面积计(大仓理研制造的全自动表面积测定装置),对试样在氮流通下于 350℃ 进行预干燥 15 分钟后,利用氮相对于大气压的相对压力值精确调整为 0.3 的氮氮混合气体,通过基于气体流动法的氮吸附 BET 单点法进行测定。将通过该测定求出的比表面积定义为本发明的碳质材料的 BET 比表面积。

[0285] (2-3-2-6) 细孔径分布

[0286] 碳质材料的细孔径分布通过测定汞压入量来计算。通过使用汞压测孔仪(汞压入法),测定结果是碳质材料的粒子内的空隙、由粒子表面的阶梯所致的凹凸和由粒子间的接触面等所致的细孔相当于直径 0.01 μm ~ 1 μm 的细孔时,所测定的碳质材料理想的是具有通常 0.01 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以上、优选 0.05 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以上、更优选 0.1 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以上、并且通常 0.6 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以下、优选 0.4 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以下、更优选 0.3 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以下的细孔径分布。

[0287] 如果细孔径分布高于上述范围,则有时极板化时需要大量粘结剂。另外,如果低于上述范围,则有时高电流密度充放电特性降低,且无法获得充放电时电极膨胀收缩的缓和效果。

[0288] 另外,利用汞压测孔仪(汞压入法)求出的、相当于直径 0.01 μm ~ 100 μm 的细孔的总细孔容积通常为 0.1 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以上,优选 0.25 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以上,更优选 0.4 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以上,并且通常为 10 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以下,优选 5 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以下,更优选 2 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup> 以下。如果总细孔容积高于上述范围,则有时极板化时需要大量粘结剂。另外,如果低于上述范围,则有时极板化时无法获得增稠剂、粘结剂的分散效果。

[0289] 另外,平均细孔径通常为 0.05 μm 以上,优选 0.1 μm 以上,更优选 0.5 μm 以上,并且通常为 50 μm 以下,优选 20 μm 以下,更优选 10 μm 以下。如果平均细孔径高于上述范围,则有时需要大量粘结剂。另外,如果低于上述范围,则有时高电流密度充放电特性降低。

[0290] 汞压入量的测定使用汞压仪(AutoPore 9520;Micromeritics 公司制造)作为汞压测孔仪用的装置来进行。作为前处理,将试样约 0.2g 封入粉末用单元中,在室温、真空下(50 μmHg 以下)脱气 10 分钟。接着,减压到 4psia(约 28kPa),导入汞,从 4psia(约 28kPa)到 40000psia(约 280MPa)以阶梯状升压,然后降压至 25psia(约 170kPa)。升压时的阶梯数设定为 80 点以上,各阶梯中平衡时间为 10 秒,然后测定汞压入量。

[0291] 由这样得到的汞压入曲线,利用 Washburn 公式,算出细孔径分布。此外,汞的表面张力(γ)为 485dyne · cm<sup>-1</sup>(1dyne = 10 μN),接触角(ψ)为 140°。平均细孔径采用累积细孔体积成为 50%时的细孔径。

[0292] (2-3-2-7) 圆形度

[0293] 作为碳质材料的球形程度,对圆形度进行测定时,优选在以下的范围内。应予说明,圆形度用“圆形度 = (具有与粒子投影形状相同面积的当量圆的周长)/(粒子投影形状的实际周长)”来定义,圆形度为 1 时形成理论上的正圆。

[0294] 碳质材料的粒径在 3 ~ 40 μm 范围的粒子的圆形度越接近 1 越理想,另外,优选 0.1 以上,其中优选 0.5 以上,更优选 0.8 以上,进一步优选 0.85 以上,特别优选 0.9 以上。

[0295] 圆形度越大,高电流密度充放电特性越高。因此,圆形度低于上述范围时,负极活

性物质的填充性降低,有时粒子间的电阻增大而短时间高电流密度充放电特性降低。

[0296] 圆形度的测定使用流动式粒子图像分析装置 (Sysmex 公司制造的 FPIA) 进行。使试样约 0.2g 分散于作为表面活性剂的聚氧乙烯 (20) 山梨糖醇酐单月桂酸酯的 0.2 质量% 水溶液 (约 50mL) 中,以输出功率 60W 照射 28kHz 的超声波 1 分钟,然后将检测范围指定为 0.6 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,对粒径为 3 ~ 40  $\mu\text{m}$  范围的粒子进行测定。将由该测定求出的圆形度定义为本发明中的碳质材料的圆形度。

[0297] 对提高圆形度的方法没有特别限定,然而优选实施球形化处理而形成球形的方法,该方法因为制成电极体时的粒子间空隙的形状统一,所以是优选的。作为球形化处理的例子,可以举出通过给予剪切力、压缩力而以机械方式使其接近球形的方法、将多个微粒通过粘结剂或粒子自身具有的附着力进行造粒的机械·物理的处理方法等。

[0298] (2-3-2-8) 真密度

[0299] 碳质材料的真密度通常为  $1.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,优选  $1.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $1.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $2.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,并且通常为  $2.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下。真密度低于上述范围时,碳的结晶性过低,有时初期不可逆容量增大。此外,上述范围的上限为石墨真密度的理论上限值。

[0300] 碳质材料的真密度通过使用丁醇的液相置换法 (比重瓶 (Pycnometer) 法) 测定。将通过该测定求出的值定义为本发明中的碳质材料的真密度。

[0301] (2-3-2-9) 振实密度

[0302] 碳质材料的振实密度通常为  $0.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,优选  $0.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $0.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $0.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,并且优选  $2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下,更优选  $1.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下,特别优选  $1.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下。

[0303] 如果振实密度低于上述范围,则用作负极时难以提高填充密度,有时无法获得高容量的电池。另外,如果高于上述范围,则电极中的粒子间的空隙过少,难以确保粒子间的导电性,有时不易获得优选的电池特性。

[0304] 振实密度的测定中,使试样通过网孔 300  $\mu\text{m}$  的筛而落在  $20\text{cm}^3$  的振实容器 (tapping cell) 中,将试样填满至容器的上端面后,利用粉体密度测定器 (例如, Seishin Enterprise 公司制造的 Tapdenser),进行 1000 次冲程长 10mm 的振实,根据此时的体积和试样的重量计算出振实密度。将通过该测定计算出的振实密度定义为本发明中的碳质材料的振实密度。

[0305] (2-3-2-10) 取向比

[0306] 碳质材料的取向比通常为 0.005 以上,优选 0.01 以上,更优选 0.015 以上,并且通常为 0.67 以下。取向比低于上述范围时,有时高密度充放电特性降低。此外,上述范围的上限为碳质材料取向比的理论上限值。

[0307] 取向比通过将试样加压成型后采用 X 射线衍射进行测定。将试样 0.47g 填充入直径 17mm 的成型机中以  $58.8\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$  进行压缩而得到成型体,将得到的成型体使用粘土以与测定用试样架的面为同一面的方式进行固定,测定 X 射线衍射。由得到的碳的 (110) 衍射和 (004) 衍射的峰强度,算出由 (110) 衍射峰强度 / (004) 衍射峰强度表示的比。将由该测定算出的取向比定义为本发明的碳质材料的取向比。

[0308] X 射线衍射测定条件如下所示。此外,“ $2\theta$ ”表示衍射角。

[0309] • 靶 :Cu(K $\alpha$  射线) 石墨单色器

[0310] • 狭缝 :

[0311] 发散狭缝 = 0.5 度

[0312] 受光狭缝 = 0.15mm

[0313] 散射狭缝 = 0.5 度

[0314] • 测定范围和步进角度 / 计测时间 :

[0315] (110) 面 :75 度  $\leq 2\theta \leq 80$  度 1 度 /60 秒

[0316] (004) 面 :52 度  $\leq 2\theta \leq 57$  度 1 度 /60 秒

[0317] (2-3-2-11) 长宽比 (粉)

[0318] 碳质材料的长宽比通常为 1 以上,且通常为 10 以下,优选 8 以下,更优选 5 以下。长宽比高于上述范围时,有时在极板化时产生筋,无法得到均匀的涂布面,高电流密度充放电特性降低。此外,上述范围的下限为碳质材料的长宽比的理论下限值。

[0319] 长宽比的测定是将碳质材料的粒子用扫描型电子显微镜放大观察而进行的。选择任意 50 个固定在厚度 50  $\mu\text{m}$  以下的金属端面的石墨粒子,使固定有试样的台旋转、倾斜,对各粒子进行三维观察,测定观察时碳质材料粒子的最长的直径 A 和与其正交的最短的直径 B,求出 A/B 的平均值。将由该测定求出的长宽比 (A/B) 定义为本发明中的碳质材料的长宽比。

[0320] (2-3-2-12) 副材混合

[0321] 副材混合是指,在负极电极中和 / 或负极活性物质中含有两种以上性质不同的碳质材料。此处所说的性质表示选自 X 射线衍射参数、中值径、长宽比、BET 比表面积、取向比、拉曼 R 值、振实密度、真密度、细孔分布、圆形度、灰分量的组中的 1 个以上特性。

[0322] 作为这些副材混合的特别优选的例子,可以举出在体积基准粒度分布以中值径为中心时左右不对称、含有两种以上拉曼 R 值不同的碳质材料以及 X 射线参数不同等。

[0323] 作为副材混合的效果的一例,可以举出通过含有天然石墨、人造石墨等石墨 (graphite)、乙炔黑等炭黑、针状焦炭等无定形碳等碳质材料作为导电材料,使电阻降低。

[0324] 作为副材混合,混合导电材料时,可以单独混合一种,也可以以任意的组合和比例混合两种以上。另外,导电材料相对于碳质材料的混合比例通常为 0.1 质量%以上,优选 0.5 质量%以上,更优选 0.6 质量%以上,并且通常为 45 质量%以下,优选 40 质量%以下。混合比低于上述范围时,有时难以获得导电性提高的效果。另外,高于上述范围时,有时导致初期不可逆容量增大。

[0325] (2-3-2-13) 电极制作

[0326] 对于电极的制造,只要不显著损害本发明的效果,则可以使用公知的任意方法。例如,通过在负极活性物质中加入粘结剂、溶剂、根据需要的增稠剂、导电材料、填充材料等制成浆料,将其涂布在集电体上并干燥,然后进行加压,由此可以形成电极。

[0327] 在即将进行电池的非水系电解液注液工序之前的阶段中每一面的负极活性物质层的厚度通常为 15  $\mu\text{m}$  以上,优选 20  $\mu\text{m}$  以上,更优选 30  $\mu\text{m}$  以上,并且通常为 150  $\mu\text{m}$  以下,优选 20  $\mu\text{m}$  以下,更优选 100  $\mu\text{m}$  以下。这是因为,负极活性物质的厚度高于该范围时,非水系电解液难以渗透至集电体界面附近,有时导致高电流密度充放电特性降低。另外,低于该范围时,集电体相对于负极活性物质的体积比增加,有时电池的容量减少。另外,可以

通过辊压成型将负极活性物质制成片状电极,也可以通过挤压成型制成丸状电极 (pellet electrode)。

[0328] (2-3-2-14) 集电体

[0329] 作为保持负极活性物质的集电体,可以任意使用公知的集电体。作为负极的集电体,例如,可以举出铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属材料,从加工容易性和成本的观点出发,特别优选铜。

[0330] 另外,对于集电体的形状,当集电体为金属材料时,例如可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、多孔金属、冲压金属、发泡金属等。其中,优选为金属薄膜,更优选为铜箔,进一步优选通过压延法得到的压延铜箔和通过电解法得到的电解铜箔,它们都可以用作集电体。

[0331] 另外,铜箔的厚度小于  $25\ \mu\text{m}$  时,可以使用强度高于纯铜的铜合金(磷青铜、钛铜、科森合金、Cu-Cr-Zr 合金等)。

[0332] 由通过压延法制作的铜箔形成的集电体由于铜结晶在压延方向排列,所以即使将负极紧密地揉成团,或把锐角弄圆,也不易破损,可以很好地适用于小型的圆筒状电池。

[0333] 电解铜箔是如下得到的:例如,将金属制的鼓浸渍于溶解有铜离子的非水系电解液中,一边使其旋转,一边流通电流,由此使铜在鼓的表面析出,将其剥离,得到电解铜箔。也可以通过电解法使铜析出在上述压延铜箔的表面。也可以对铜箔的单面或两面实施粗面化处理、表面处理(例如,厚度达到数  $\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$  左右的铬酸盐处理、Ti 等基底处理等)。

[0334] 对集电体基板进一步优选如下物性。

[0335] (2-3-2-14-1) 平均表面粗糙度 (Ra)

[0336] 对 JIS B0601-1994 中记载的方法所规定的集电体基板的负极活性物质薄膜形成面的平均表面粗糙度 (Ra) 没有特别限制,但通常为  $0.05\ \mu\text{m}$  以上,优选  $0.1\ \mu\text{m}$  以上,更优选  $0.15\ \mu\text{m}$  以上,并且通常为  $1.5\ \mu\text{m}$  以下,优选  $1.3\ \mu\text{m}$  以下,更优选  $1.0\ \mu\text{m}$  以下。这是因为,集电体基板的平均表面粗糙度 (Ra) 在上述范围内时,可以期待良好的充放电循环特性。而且,与负极活性物质薄膜的界面的面积变大,与负极活性物质薄膜的密合性提高。此外,平均表面粗糙度 (Ra) 的上限值没有特别限制,但平均表面粗糙度 (Ra) 超过  $1.5\ \mu\text{m}$  时,作为对于电池来说实用的厚度的箔一般难以获得,因而通常使用  $1.5\ \mu\text{m}$  以下的集电体基板。

[0337] (2-3-2-14-2) 拉伸强度

[0338] 拉伸强度是指试验片直至破裂为止所需要的最大拉伸应力除以试验片的截面积而得的值。本发明中的拉伸强度以与 JIS Z 2241 (金属材料拉伸试验方法) 的记载相同的装置和方法测定。

[0339] 集电体基板的拉伸强度没有特别限制,但通常为  $100\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,优选  $250\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,更优选  $400\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,特别优选  $500\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上。拉伸强度的值越高,越优选,但从工业上获得的可能性的观点出发,通常为  $1000\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以下。只要是拉伸强度高的集电体基板,就可以抑制由伴随充电-放电产生的负极活性物质薄膜的膨胀-收缩所导致的集电体基板的龟裂,可以得到良好的循环特性。

[0340] (2-3-2-14-3) 0.2% 屈服强度

[0341] 0.2% 屈服强度是给予 0.2% 的塑性 (永久) 变形所需的负荷的大小,意味着施加

该大小的负荷后即使除去负荷也有 0.2% 变形。0.2% 屈服强度用与拉伸强度相同的装置和方法测定。

[0342] 集电极基板的 0.2% 屈服强度没有特别限制,但通常为  $30\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,优选为  $150\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,特别优选为  $300\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上。0.2% 屈服强度的值越高,越优选,然而从工业上获得的可能性的观点出发,通常优选  $900\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以下。只要是 0.2% 屈服强度高的集电极基板,就可以抑制由伴随充电 - 放电产生的负极活性物质薄膜的膨胀 - 收缩所致的集电极基板的塑性变形,可以得到良好的循环特性。

[0343] (2-3-2-14-4) 集电极的厚度

[0344] 集电极的厚度为任意,但通常为  $1\mu\text{m}$  以上,优选  $3\mu\text{m}$  以上,更优选  $5\mu\text{m}$  以上,并且通常为  $1\text{mm}$  以下,优选  $100\mu\text{m}$  以下,更优选  $50\mu\text{m}$  以下。金属被膜的厚度低于  $1\mu\text{m}$  时,由于强度降低,所以有时涂布变难。另外,高于  $100\mu\text{m}$  时,有时使卷绕等电极形状变形。此外,集电极也可以为网状。

[0345] (2-3-2-15) 集电极与负极活性物质层的厚度比

[0346] 集电极与负极活性物质层的厚度比没有特别限定,但“(即将注入非水系电解液前的单面的负极活性物质层厚度)/(集电极的厚度)”的值优选 150 以下,更优选 20 以下,特别优选 10 以下,并且,优选 0.1 以上,更优选 0.4 以上,特别优选 1 以上。

[0347] 如果集电极与负极活性物质层的厚度比高于上述范围,则有时高电流密度充放电时集电极产生基于焦耳热的放热。另外,如果低于上述范围,则集电极相对于负极活性物质的体积比增加,有时电池的容量减少。

[0348] (2-3-2-16) 电极密度

[0349] 将负极活性物质形成电极时的电极结构没有特别限定,然而在集电极上存在的负极活性物质的密度优选  $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $1.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $1.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,并且,优选  $2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,更优选  $1.9\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,进一步优选  $1.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,特别优选  $1.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下。如果在集电极上存在的负极活性物质的密度高于上述范围,则有时负极活性物质粒子被破坏,导致初期不可逆容量的增加、由非水系电解液在集电极 / 负极活性物质界面附近的渗透性降低而引起的高电流密度充放电特性恶化。另外,如果低于上述范围,则有时负极活性物质间的导电性降低,电池电阻增大,每单位容积的容量降低。

[0350] (2-3-2-17) 粘结剂

[0351] 作为将负极活性物质粘结的粘结剂,只要是对非水系电解液和电极制造时使用的溶剂稳定的材料,就没有特别限制。

[0352] 作为具体例,可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、芳香族聚酰胺、纤维素、硝化纤维素等树脂系高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、乙烯-丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物;EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物等热塑性弹性体状高分子;间规-1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯炔共聚物等软质树脂状高分子;聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、氟化聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯-乙烯共聚物等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种

以上。

[0353] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是可将负极活性物质、粘结剂以及根据需要使用的增稠剂和导电材料溶解或分散的溶剂,对其种类就没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一种。

[0354] 作为水系溶剂的例子,可以举出水、醇等,作为有机系溶剂的例子,可以举出 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲氨基丙胺、四氢呋喃 (THF)、甲苯、丙酮、二乙醚、二甲基乙酰胺、六甲基磷酸胺、二甲基亚砷、苯、二甲苯、喹啉、吡啶、甲基萘、己烷等。

[0355] 特别是使用水系溶剂时,优选与增稠剂一起含有分散剂等,使用 SBR 等的乳胶进行浆料化。此外,这些溶剂可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0356] 粘结剂相对于负极活性物质的比例优选 0.1 质量%以上,更优选 0.5 量%以上,特别优选 0.6 质量%以上,并且,优选 20 质量%以下,更优选 15 质量%以下,进一步优选 10 质量%以下,特别优选 8 质量%以下。粘结剂相对于负极活性物质的比例高于上述范围时,粘结剂量无助于电池容量的粘结剂比例增加,有时导致电池容量的降低。另外,低于上述范围时,有时导致负极电极的强度降低。

[0357] 特别在主要成分中含有 SBR 所代表的橡胶状高分子的情况下,相对于负极活性物质的比例通常为 0.1 质量%以上,优选 0.5 质量%以上,更优选 0.6 质量%以上,并且通常为 5 质量%以下,优选 3 质量%以下,更优选 2 质量%以下。

[0358] 另外,在主要成分中含有聚偏二氟乙烯所代表的氟系高分子的情况下,粘结剂相对于负极活性物质的比例通常为 1 质量%以上,优选 2 质量%以上,更优选 3 质量%以上,并且通常为 15 质量%以下,优选 10 质量%以下,更优选 8 质量%以下。

[0359] 增稠剂通常用于调节浆料的粘度。作为增稠剂,没有特别限制,具体可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白和它们的盐等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0360] 进而,在使用增稠剂的情况下,增稠剂相对于负极活性物质的比例通常为 0.1 质量%以上,优选 0.5 质量%以上,更优选 0.6 质量%以上,并且通常为 5 质量%以下,优选 3 质量%以下,更优选 2 质量%以下。增稠剂相对于负极活性物质的比例低于上述范围时,涂布性有时显著降低。另外,高于上述范围时,负极活性物质在负极活性物质层中所占的比例降低,有时出现电池的容量降低的问题、负极活性物质间的电阻增大的问题。

[0361] (2-3-2-18) 极板取向比

[0362] 极板取向比通常为 0.001 以上,优选 0.005 以上,更优选 0.01 以上,并且通常为 0.67 以下。极板取向比低于上述范围时,高密度充放电特性有时降低。此外,上述范围的上限为碳质材料的极板取向比的理论上限值。

[0363] 极板取向比的测定通过对加压成目标密度后的负极电极利用 X 射线衍射测定电极的负极活性物质取向比来进行。具体方法没有特别限制,作为标准方法,通过对 X 射线衍射得到的碳的 (110) 衍射和 (004) 衍射的峰采用作为峰形函数的偏态 Pearson VII 进行拟合,从而进行峰分离,分别计算出 (110) 衍射和 (004) 衍射的峰的积分强度。由所得到的积分强度,计算出用 (110) 衍射积分强度 / (004) 衍射积分强度表示的比。将由该测定计算出的电极的负极活性物质取向比定义为本发明中的利用碳质材料得到的电极的极板取向比。

[0364] X 射线衍射测定条件如下。此外，“ $2\theta$ ”表示衍射角。

[0365] • 靶 :Cu( $K\alpha$  射线) 石墨单色器

[0366] • 狭缝 :发散狭缝 = 1 度、受光狭缝 = 0.1mm、散射狭缝 = 1 度

[0367] • 测定范围、以及步进角度 / 计测时间 :

[0368] (110) 面 : $76.5^\circ \leq 2\theta \leq 78.5^\circ$  0.01 度 /3 秒

[0369] (004) 面 : $53.5^\circ \leq 2\theta \leq 56.0^\circ$  0.01 度 /3 秒

[0370] • 试样制备 :用厚度 0.1mm 的双面胶带将电极固定在玻璃板上

[0371] <2-3-3. 金属化合物系材料、以及使用金属化合物系材料的负极的构成、物性、制备方法 >

[0372] 作为用作负极活性物质的金属化合物系材料,只要可吸留和释放锂就没有特别限定,可以为形成锂合金的单质金属或合金、或者它们的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物、磷化物等化合物中的任一种。作为这样的金属化合物,可以举出含有 Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn 等金属的化合物。其中,优选为形成锂合金的单质金属或合金,更优选为含有第 13 族或第 14 族的金属 - 准金属元素(即不包括碳)的材料,进一步优选为硅(Si)、锡(Sn)或铅(Pb)(以下,有时将这 3 种元素称为“特定金属元素”)的单质金属或含有这些原子的合金、或者这些金属(特定金属元素)的化合物。它们可以单独使用一种,或者也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0373] 作为具有选自特定金属元素中的至少一种原子的负极活性物质的例子,可以举出任一种特定金属元素的金属单质、由两种以上特定金属元素构成的合金、由一种或两种以上特定金属元素与其他的一种或两种以上金属元素构成的合金、以及含有一种或两种以上特定金属元素的化合物或该化合物的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物、磷化物等复合化合物。通过使用这些金属单质、合金或金属化合物作为负极活性物质,可使电池大容量化。

[0374] 另外,还可以举出这些复合化合物与金属单质、合金或非金属元素等数种元素复杂结合而成的化合物。更具体地说,例如对于硅、锡,可以使用这些元素与不作为负极工作的金属的合金。另外,例如在锡的情况下,也可以使用以锡、除硅以外的作为负极起作用的金属、以及不作为负极工作的金属和非金属元素的组合而包含 5~6 种元素的复杂化合物。

[0375] 这些负极活性物质中,任一种特定金属元素的金属单质、两种以上特定金属元素的合金、特定金属元素的氧化物、碳化物、氮化物等由于制成电池时每单位重量的容量大而优选,从每单位重量的容量和环境负担的观点出发,特别优选硅和 / 或锡的金属单质、合金、氧化物、碳化物、氮化物等。另外,含有硅和 / 或锡的以下化合物虽然与使用金属单质或合金时相比,在每单位重量的容量上差,但是循环特性优异,所以也是优选的。

[0376] • 硅和 / 或锡与氧的元素比通常为 0.5 以上、优选 0.7 以上、进一步优选 0.9 以上、并且通常为 1.5 以下、优选 1.3 以下、进一步优选 1.1 以下的“硅和 / 或锡的氧化物”。

[0377] • 硅和 / 或锡与氮的元素比通常为 0.5 以上、优选 0.7 以上、进一步优选 0.9 以上、并且通常为 1.5 以下、优选 1.3 以下、进一步优选 1.1 以下的“硅和 / 或锡的氮化物”。

[0378] • 硅和 / 或锡与碳的元素比通常为 0.5 以上、优选 0.7 以上、进一步优选 0.9 以上、并且通常为 1.5 以下、优选 1.3 以下、进一步优选 1.1 以下的“硅和 / 或锡的碳化物”。

[0379] 此外,上述的负极活性物质可以单独使用任一种,也可以以任意组合和比例合用

两种以上。

[0380] 本发明的非水系电解液二次电池中的负极可使用公知的任意方法进行制造。具体地说,作为负极的制造方法,例如,可以举出在上述的负极活性物质中加入粘结剂和导电材料等,将所得混合物直接进行辊压成型而制成片状电极的方法;进行挤压成型,制成丸状电极的方法,但通常采用在负极用的集电体(以下有时称为“负极集电体”)上通过涂布法、蒸镀法、溅射法、镀膜法等方法形成含有上述的负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)的方法。这种情况下,通过在上述的负极活性物质中加入粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等,形成浆料状,将其涂布在负极集电体上并干燥后,加压,实现高密度化,从而在负极集电体上形成负极活性物质层。

[0381] 作为负极集电体的材质,可以举出钢、铜合金、镍、镍合金、不锈钢等。这些中,从易于加工成薄膜的方面和成本的方面考虑,优选铜箔。

[0382] 负极集电体的厚度通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,且通常为 $100\mu\text{m}$ 以下、优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。这是因为,如果负极集电体的厚度过厚,则有时电池整体的容量过度降低,相反如果过薄,则有时处理变难。

[0383] 此外,为了提高与在表面形成的负极活性物质层的粘结效果,这些负极集电体的表面优选预先进行粗面化处理。作为表面的粗面化方法,可以举出喷砂处理、利用粗面辊进行的压延、用固着有研磨剂粒子的研磨布纸、磨石、金刚砂研磨、具备钢丝等的钢丝刷等研磨集电体表面的机械研磨法、电解磨光法、化学研磨法等。

[0384] 另外,为了使负极集电体的重量减小,提高电池的单位重量的能量密度,也可以使用如多孔金属或穿孔金属板那样的开孔型负极集电体。该类型的负极集电体通过变更其开口率,也可随意地改变重量。另外,在该类型的负极集电体的两面形成了负极活性物质层的情况下,通过穿过该孔的铆钉效果,更加难以引起负极活性物质层的剥离。但是,开口率相当高时,负极活性物质层与负极集电体的接触面积变小,所以有时粘接强度反而降低。

[0385] 用于形成负极活性物质层的浆料通常是相对于负极材料添加粘结剂、增稠剂等而制成的。此外,本说明书中的“负极材料”是指混合了负极活性物质和导电材料的材料。

[0386] 负极材料中的负极活性物质的含量通常为70质量%以上、特别优选75质量%以上,并且通常为97质量%以下,特别优选95质量%以下。这是因为,负极活性物质的含量过少时,使用所得负极的二次电池的容量有不足的倾向,过多时,粘结剂等的含量相对不足,导致所得负极的强度有不足的倾向。此外,在合用2种以上负极活性物质时,只要使得负极活性物质的总量满足上述范围即可。

[0387] 作为用于负极的导电材料,可以举出铜、镍等金属材料;石墨、炭黑等碳质材料等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。特别是作为导电材料使用碳质材料时,碳质材料也作为活性物质发挥作用,所以是优选的。负极材料中的导电材料的含量通常为3质量%以上、特别优选为5质量%以上,并且通常为30质量%以下、特别优选为25质量%以下。这是因为,导电材料的含量过少时,导电性有不足的倾向;过多时,负极活性物质等的含量相对不足,有电池容量和强度降低的倾向。此外,合用两种以上导电材料时,只要使得导电材料的总量满足上述范围即可。

[0388] 作为用于负极的粘结剂,只要是相对电极制造时使用的溶剂和电解液安全的材料,就可以使用任意材料。例如,可以举出聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙

烯-丁二烯橡胶·异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。相对于 100 重量份负极材料,粘结剂的含量通常为 0.5 重量份以上、特别优选为 1 重量份以上、并且通常为 10 重量份以下、特别优选为 8 重量份以下。这是因为,粘结剂的含量过少时,所得负极的强度有不足的倾向;过多时,负极活性物质等的含量相对不足,有电池容量和导电性不足的倾向。此外,合用两种以上粘结剂时,只要使得粘结剂的总量满足上述范围即可。

[0389] 作为用于负极的增稠剂,可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。增稠剂根据需要使用时即可,使用时,优选负极活性物质层中的增稠剂的含量通常以 0.5 质量%~5 质量%以下的范围使用。

[0390] 用于形成负极活性物质层的浆料是在上述负极活性物质中根据需要混合导电材料、粘结剂、增稠剂,使用水系溶剂或有机溶剂作为分散介质而制备的。作为水系溶剂,通常使用水,但也可以以相对于水为 30 质量%以下程度的比例合用乙醇等醇类、N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类等水以外的溶剂。另外,作为有机溶剂,通常可以举出 N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等直链状酰胺类;苯甲醚、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;丁醇、环己醇等醇类,其中,优选 N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等直链状酰胺类等。此外,这些可以单独使用任一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0391] 浆料的粘度只要是可在集电体上进行涂布的粘度,就没有特别限制。可以以形成能涂布的粘度的方式在浆料的制备时改变溶剂的用量等进行适当制备。

[0392] 将所得浆料涂布在上述的负极集电体上并干燥,然后加压,由此可形成负极活性物质层。涂布的方法没有特别限制,可以使用其自身已知的方法。对干燥的方法也没有特别限制,可以采用自然干燥、加热干燥、减压干燥等公知方法。

[0393] 对通过上述方法将负极活性物质形成电极时的电极结构没有特别限定,然而集电体上存在的活性物质的密度优选为  $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $1.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $1.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上,并且优选  $2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下,更优选  $1.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下,进一步优选  $1.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下,特别优选  $1.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下。

[0394] 集电体上存在的活性物质的密度如果高于上述范围,则活性物质粒子被破坏,有时导致初期不可逆容量的增加、由非水系电解液在集电体/活性物质界面附近的渗透性降低而引起的高电流密度充放电特性恶化。另外,如果低于上述范围,则活性物质间的导电性降低,有时电池电阻增大,每单位体积的容量降低。

[0395] <2-3-4. 含锂金属复合氧化物材料、以及使用含锂金属复合氧化物材料的负极的构成、物性、制备方法>

[0396] 作为用作负极活性物质的含锂金属复合氧化物材料,只要能够吸留和释放锂,就没有特别限制,然而优选包含钛的含锂复合金属氧化物材料,特别优选锂和钛的复合氧化物(以下简称为“锂钛复合氧化物”)。即,使非水系电解液二次电池用负极活性物质中含有具有尖晶石结构的锂钛复合氧化物时,输出电阻大大降低,因而特别优选。

[0397] 另外,还优选锂钛复合氧化物的锂、钛被其他金属元素、例如选自 Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn 和 Nb 组成的组中的至少一种元素取代的化合物。

[0398] 从锂离子嵌入、脱嵌时的结构稳定的方面出发,优选上述金属氧化物为通式(3)所示的锂钛复合氧化物,且通式(3)中, $0.7 \leq x \leq 1.5$ , $1.5 \leq y \leq 2.3$ , $0 \leq z \leq 1.6$ 。

[0399]  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{O}_4$  (3)

[0400] [通式(3)中,M表示选自自由Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn和Nb组成的组中的至少一种元素。]

[0401] 上述的通式(3)所示的组成中,下列(a)、(b)、(c)的结构 of 的电池的平衡良好,因而特别优选。

[0402] (a)  $1.2 \leq x \leq 1.4$ , $1.5 \leq y \leq 1.7$ , $z = 0$

[0403] (b)  $0.9 \leq x \leq 1.1$ , $1.9 \leq y \leq 2.1$ , $z = 0$

[0404] (c)  $0.7 \leq x \leq 0.9$ , $2.1 \leq y \leq 2.3$ , $z = 0$

[0405] 上述化合物的特别优选的代表性组成是,对于(a)为 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ,对于(b)为 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,对于(c)为 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 。另外,对于 $z \neq 0$ 的结构,例如,作为优选例可以举出 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 。

[0406] 作为本发明中的负极活性物质的锂钛复合氧化物优选除上述的要件以外,进一步满足下述的(2-3-4-1)~(2-3-4-13)所示的物性和形状等特征中的至少一种,特别优选同时满足两种以上。

[0407] (2-3-4-1) BET 比表面积

[0408] 用作负极活性物质的锂钛复合氧化物的 BET 比表面积是采用 BET 法测定的比表面积的值,优选  $0.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上,更优选  $0.7\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上,进一步优选  $1.0\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上,特别优选  $1.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上,并且,优选  $200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下,更优选  $100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下,进一步优选  $50\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下,特别优选  $25\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下。

[0409] BET 比表面积如果低于上述范围,则作为负极材料使用时与非水系电解液接触的反应面积减少,有时输出电阻增加。另一方面,如果高于上述范围,则含有钛的金属氧化物的结晶的表面和端面的部分增加,并且,由于此原因,也会产生结晶变形,所以不可逆容量变得不可忽视,有时难以获得理想的电池。

[0410] 基于 BET 法的比表面积的测定如下进行:使用表面积计(大仓理研制造的全自动表面积测定装置),对试样在氮流通下于  $350^\circ\text{C}$  预干燥 15 分钟后,利用氮相对于大气压的相对压力值精确调整为 0.3 的氮氢混合气体,通过基于气体流动法的氮吸附 BET 单点法进行测定。将通过该测定求出的比表面积定义为本发明中的锂钛复合氧化物的 BET 比表面积。

[0411] (2-3-4-2) 体积基准平均粒径

[0412] 锂钛复合氧化物的体积基准平均粒径(一次粒子凝集而形成二次粒子时,为二次粒径)用通过激光衍射-散射法求出的体积基准的平均粒径(中值径)来定义。

[0413] 锂钛复合氧化物的体积基准平均粒径通常为  $0.1\mu\text{m}$  以上,优选  $0.5\mu\text{m}$  以上,更优选  $0.7\mu\text{m}$  以上,并且通常为  $50\mu\text{m}$  以下,优选  $40\mu\text{m}$  以下,更优选  $30\mu\text{m}$  以下,特别优选  $25\mu\text{m}$  以下。

[0414] 体积基准平均粒径的测定是使碳粉末分散于作为表面活性剂的聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单月桂酸酯的 0.2 质量%水溶液(10mL)中,使用激光衍射-散射式粒度分布计(堀场制作所公司制造的 LA-700)进行的。将通过该测定求出的中值径定义为本发明中的碳质材料的体积基准平均粒径。

[0415] 锂钛复合氧化物的体积平均粒径如果低于上述范围,则电极制作时需要大量的粘结剂,结果有时电池容量降低。另外,如果高于上述范围,则电极极板化时,有时易于形成不均匀的涂面,在电池制作工序上不优选。

[0416] (2-3-4-3) 平均一次粒径

[0417] 在一次粒子凝集而形成二次粒子的情况下,锂钛复合氧化物的平均一次粒径通常为  $0.01\ \mu\text{m}$  以上,优选  $0.05\ \mu\text{m}$  以上,更优选  $0.1\ \mu\text{m}$  以上,特别优选  $0.2\ \mu\text{m}$  以上,并且通常为  $2\ \mu\text{m}$  以下,优选  $1.6\ \mu\text{m}$  以下,更优选  $1.3\ \mu\text{m}$  以下,特别优选  $1\ \mu\text{m}$  以下。体积基准平均一次粒径如果高于上述范围,则难以形成球状的二次粒子,有时对粉体填充性产生不良影响,或者比表面积大大降低,所以输出特性等电池性能降低的可能性增高。另外,如果低于上述范围,则通常结晶不发达,因此有充放电的可逆性差等使二次电池的性能降低的情况。

[0418] 此外,一次粒径通过使用扫描型电子显微镜 (SEM) 的观察来测定。具体地说,在粒子可以确认的倍率、例如  $10000 \sim 100000$  倍的倍率的照片中,对任意 50 个一次粒子求出一粒粒子相对于水平方向的直线的左右交界线所成的切片的最长值,取平均值,由此求出一粒粒径。

[0419] (2-3-4-4) 形状

[0420] 锂钛复合氧化物粒子的形状可使用如以往使用的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等,其中优选一次粒子凝集而形成二次粒子,且该二次粒子的形状为球状或椭圆球状。

[0421] 通常,电气化学元件伴随其的充放电,电极中的活性物质发生膨胀收缩,因此易于发生由该应力导致的活性物质的破坏、导电通路切断等劣化。因此与仅一次粒子的单一粒子活性物质相比,一次粒子凝聚而形成了二次粒子的粒子缓和膨胀收缩的应力而防止劣化。

[0422] 另外,与板状等轴取向性的粒子相比,球状或椭圆球状粒子在电极成型时的取向少,因而充放电时电极的膨胀收缩也少,而且制作电极时在与导电材料的混合上也易于均匀混合,因此优选。

[0423] (2-3-4-5) 振实密度

[0424] 锂钛复合氧化物的振实密度优选  $0.05\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $0.1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,进一步优选  $0.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $0.4\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,并且优选  $2.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,更优选  $2.4\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,特别优选  $2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下。振实密度如果低于上述范围,则用作负极时难以提高填充密度,并且由于粒子间的接触面积减少,所以粒子间的电阻增加,有时输出电阻增加。另外,如果高于上述范围,则电极中的粒子间的空隙过少,非水系电解液的流路减少,有时输出电阻增加。

[0425] 振实密度的测定中,使试样通过网孔  $300\ \mu\text{m}$  的筛而落在  $20\text{cm}^3$  的振实容器中,将试样填满至容器的上端面后,利用粉体密度测定器 (例如, Seishin Enterprise 公司制造的 Tapdenser),进行 1000 次冲程长 10mm 的振实,根据此时的体积和试样的重量计算出密度。将通过该测定计算出的振实密度定义为本发明中的锂钛复合氧化物的振实密度。

[0426] (2-3-4-6) 圆形度

[0427] 作为锂钛复合氧化物的球形程度,对圆形度进行测定时,优选在以下的范围内。圆形度用“圆形度 = (具有与粒子投影形状相同面积的当量圆的周长) / (粒子投影形状的实

际周长)”来定义,圆形成度为 1 时形成理论上的正圆。

[0428] 锂钛复合氧化物的圆形成度越接近 1 越理想,通常为 0.10 以上,优选 0.80 以上,更优选 0.85 以上,特别优选 0.90 以上。圆形成度越大,高电流密度充放电特性越高。因此,圆形成度低于上述范围时,负极活性物质的填充性降低,有时粒子间的电阻增大而短时间高电流密度充放电特性降低。

[0429] 圆形成度的测定使用流动式粒子图像分析装置 (Sysmex 公司制造的 FPIA) 进行。使试样约 0.2g 分散于作为表面活性剂的聚氧乙烯 (20) 山梨糖醇酐单月桂酸酯的 0.2 质量% 水溶液 (约 50mL) 中,以输出功率 60W 照射 28kHz 的超声波 1 分钟,然后指定检测范围为 0.6 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,对粒径为 3 ~ 40  $\mu\text{m}$  范围的粒子进行测定。将由该测定求出的圆形成度定义为本发明中的锂钛复合氧化物的圆形成度。

[0430] (2-3-4-7) 长宽比

[0431] 锂钛复合氧化物的长宽比通常为 1 以上,并且通常为 5 以下,优选 4 以下,更优选 3 以下,特别优选 2 以下。长宽比高于上述范围时,有时在极板化时产生筋,无法得到均匀的涂布面,短时间高电流密度充放电特性降低。此外,上述范围的下限为锂钛复合氧化物的长宽比的理论下限值。

[0432] 长宽比的测定是将锂钛复合氧化物的粒子用扫描型电子显微镜放大观察而进行的。选择任意 50 个固定在厚度 50  $\mu\text{m}$  以下的金属端面的粒子,使固定有试样的台旋转、倾斜,对于各粒子进行三维观察,测定观察时粒子的最长的直径 A 和与其正交的最短的直径 B,求出 A/B 的平均值。将由该测定求出的长宽比 (A/B) 定义为本发明中的锂钛复合氧化物的长宽比。

[0433] (2-3-4-8) 负极活性物质的制造法

[0434] 作为锂钛复合氧化物的制造法,只要在不超出本发明要旨的范围,就没有特别限制,可以举出几种方法,可采用作为无机化合物的制造法的普通方法。

[0435] 例如,可以举出将氧化钛等钛原料物质和根据需要的其他元素的原料物质与 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源均匀混合,在高温下烧制,得到活性物质的方法。

[0436] 特别是对于制作球状或椭圆球状活性物质可考虑各种方法。作为一例,可以举出下述方法:将氧化钛等钛原料物质和根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散在水等溶剂中,一边搅拌一边调节 pH 制作并回收球状的前体,根据需要将其干燥后,加入 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源,在高温下烧制,得到活性物质。

[0437] 另外,作为另一例,可以举出下述方法:将氧化钛等钛原料物质和根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散在水等溶剂中,用喷雾干燥机等将其干燥成型,制成球状或椭圆球状前体,向其中加入 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源,在高温下烧制,得到活性物质。

[0438] 作为另一方法,可以举出下述方法:将氧化钛等钛原料物质和 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源、以及根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散在水等溶剂中,将其用喷雾干燥机等干燥成型,制成球状或椭圆球状的前体,将其在高温下烧制,得到活性物质。

[0439] 另外,这些工序中,也可将除 Ti 以外的元素、例如 Al、Mn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、C、Si、Sn、Ag 以在含有钛的金属氧化物结构中和 / 或与含有钛的氧化物接触的形式存在。通过含有这些元素,可控制电池的工作电压、容量。

[0440] (2-3-4-9) 电极制作

[0441] 电极的制造可以采用公知的任意方法。例如,通过在负极活性物质中加入粘结剂、溶剂、根据需要的增稠剂、导电材料、填充材料等制成浆料,将其涂布于集电体上并干燥,然后加压,由此可以形成电极。

[0442] 在即将进行电池的非水系电解液注液工序之前的阶段中每一面的负极活性物质层的厚度通常为  $15\mu\text{m}$  以上、优选  $20\mu\text{m}$  以上、更优选  $30\mu\text{m}$  以上,上限为  $150\mu\text{m}$  以下、优选  $120\mu\text{m}$  以下、更优选  $100\mu\text{m}$  以下。

[0443] 高于该范围时,非水系电解液难以渗透至集电体界面附近,有时高电流密度充放电特性降低。另外,低于该范围时,集电体相对于负极活性物质的体积比增加,有时电池的容量减少。另外,可以通过辊压成型将负极活性物质制成片状电极,也可以通过挤压成型制成丸状电极。

[0444] (2-3-4-10) 集电体

[0445] 作为保持负极活性物质的集电体,可以任意使用公知的集电体。作为负极的集电体,可以举出铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属材料,其中,从加工容易性和成本的观点出发,特别优选铜。

[0446] 另外,对于集电体的形状,当集电体为金属材料时,例如可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、多孔金属、冲压金属、发泡金属等。其中,优选为含有铜(Cu)和/或铝(Al)的金属箔膜,更优选为铜箔、铝箔,进一步优选通过压延法得到的压延铜箔和通过电解法得到的电解铜箔,它们都可以用作集电体。

[0447] 另外,铜箔的厚度小于  $25\mu\text{m}$  时,可以使用强度高于纯铜的铜合金(磷青铜、钛铜、科森合金、Cu-Cr-Zr 合金等)。另外,由于铝箔的比重轻,所以用作集电体时,可使电池的重量减小,可以优选使用。

[0448] 由通过压延法制作的铜箔形成的集电体由于铜结晶在压延方向排列,所以即使将负极紧密地揉成团,或把锐角弄圆,也不易破损,可以很好地适用于小型的圆筒状电池。

[0449] 电解铜箔是如下得到的:例如,将金属制的鼓浸渍于溶解有铜离子的非水系电解液中,一边使其旋转,一边流通电流,由此使铜在鼓的表面析出,将其剥离,得到电解铜箔。也可以通过电解法使铜析出在上述压延铜箔的表面。也可以对铜箔的单面或两面实施粗面化处理、表面处理(例如,厚度达到数  $\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$  左右的铬酸盐处理、Ti 等基底处理等)。

[0450] 另外,对集电体基板进一步优选如下物性。

[0451] (2-3-4-10-1) 平均表面粗糙度 (Ra)

[0452] 对 JIS B0601-1994 中记载的方法所规定的集电体基板的活性物质薄膜形成面的平均表面粗糙度 (Ra) 没有特别限制,但通常为  $0.01\mu\text{m}$  以上,优选  $0.03\mu\text{m}$  以上,并且通常为  $1.5\mu\text{m}$  以下,优选  $1.3\mu\text{m}$  以下,更优选  $1.0\mu\text{m}$  以下。

[0453] 这是因为,集电体基板的平均表面粗糙度 (Ra) 在上述范围内时,可以期待良好的充放电循环特性。此外,这是因为,与活性物质薄膜的界面的面积变大,与负极活性物质薄膜的密合性提高。此外,平均表面粗糙度 (Ra) 的上限值没有特别限制,但平均表面粗糙度 (Ra) 超过  $1.5\mu\text{m}$  时,作为对于电池来说实用的厚度的箔一般难以获得,因而通常使用 Ra 为  $1.5\mu\text{m}$  以下的集电体基板。

[0454] (2-3-4-10-2) 拉伸强度

[0455] 拉伸强度是指试验片直至破裂为止所需要的最大拉伸应力除以试验片的截面积

而得的值。本发明中的拉伸强度用与 JIS Z 2241 (金属材料拉伸试验方法) 的记载相同的装置和方法测定。

[0456] 集电体基板的拉伸强度没有特别限制,但通常为  $50\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,优选  $100\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,更优选  $150\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上。拉伸强度的值越高,越优选,但从工业上获得的可能性的观点出发,通常为  $1000\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以下。

[0457] 只要是拉伸强度高的集电体基板,就可以抑制由伴随充电-放电产生的活性物质薄膜的膨胀-收缩所导致的集电体基板的龟裂,可以得到良好的循环特性。

[0458] (2-3-4-10-3) 0.2% 屈服强度

[0459] 0.2% 屈服强度是给予 0.2% 的塑性(永久)变形所需的负荷的大小,意味着施加该大小的负荷后即使除去负荷也有 0.2% 变形。0.2% 屈服强度用与拉伸强度相同的装置和方法测定。

[0460] 集电体基板的 0.2% 屈服强度没有特别限制,但通常为  $30\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,优选为  $100\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上,特别优选为  $150\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以上。0.2% 屈服强度的值越高,越优选,然而从工业上获得的可能性的观点出发,通常优选  $900\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  以下。

[0461] 这是因为,只要是 0.2% 屈服强度高的集电体基板,就可以抑制由伴随充电-放电产生的活性物质薄膜的膨胀-收缩所导致的集电体基板的塑性变形,可以获得良好的循环特性。

[0462] (2-3-4-10-4) 集电体的厚度

[0463] 集电体的厚度为任意,但通常为  $1\mu\text{m}$  以上,优选  $3\mu\text{m}$  以上,更优选  $5\mu\text{m}$  以上,并且通常为  $1\text{mm}$  以下,优选  $100\mu\text{m}$  以下,更优选  $50\mu\text{m}$  以下。

[0464] 金属被膜的厚度低于  $1\mu\text{m}$  时,由于强度降低,所以有时涂布变难。另外,高于  $100\mu\text{m}$  时,有时使卷绕等电极形状变形。此外,金属薄膜也可以为网状。

[0465] (2-3-4-11) 集电体与活性物质层的厚度比

[0466] 集电体与活性物质层的厚度比没有特别限定,但“(即将注入非水系电解液前的单面的活性物质层的厚度)/(集电体的厚度)”的值通常为 150 以下,优选 20 以下,更优选 10 以下,并且通常为 0.1 以上,优选 0.4 以上,更优选 1 以上。

[0467] 如果集电体与负极活性物质层的厚度比高于上述范围,则有时高电流密度充放电时集电体产生基于焦耳热的放热。另外,如果低于上述范围,则集电体相对于负极活性物质的体积比增加,有时电池的容量减少。

[0468] (2-3-4-12) 电极密度

[0469] 将负极活性物质形成电极时的电极结构没有特别限定,然而在集电体上存在的活性物质的密度优选  $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $1.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,进一步优选  $1.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $1.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,并且,优选  $3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,更优选  $2.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,进一步优选  $2.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,特别优选  $2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下。

[0470] 如果在集电体上存在的活性物质的密度高于上述范围,则有时集电体与负极活性物质的粘结变弱,电极与活性物质发生背离。另外,如果低于上述范围,则有时负极活性物质间的导电性降低,电池电阻增大。

[0471] (2-3-4-13) 粘结剂

[0472] 作为将负极活性物质粘结的粘结剂,只要是对非水系电解液、电极制造时使用的

溶剂稳定的材料,就没有特别限制。

[0473] 作为具体例,可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、芳香族聚酰胺、纤维素、硝化纤维素等树脂系高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、乙烯-丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物;EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物等热塑性弹性体状高分子;间规-1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等软质树脂状高分子;聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、氟化聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯-乙烯共聚物等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0474] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是可将负极活性物质、粘结剂、根据需要而使用的增稠剂和导电材料溶解或分散的溶剂,对其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一种。

[0475] 作为水系溶剂的例子,可以举出水、醇等,作为有机系溶剂的例子,可以举出N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲氨基丙胺、四氢呋喃(THF)、甲苯、丙酮、二甲醚、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷、苯、二甲苯、喹啉、吡啶、甲基萘、己烷等。特别是使用水系溶剂时,优选与上述的增稠剂一起加入分散剂等,使用SBR等的乳胶进行浆料化。此外,这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0476] 粘结剂相对于负极活性物质的比例通常为0.1质量%以上,优选0.5质量%以上,更优选0.6质量%以上,并且通常为20质量%以下,优选15质量%以下,更优选10质量%以下,特别优选8质量%以下。

[0477] 粘结剂相对于负极活性物质的比例高于上述范围时,粘结剂量无助于电池容量的粘结剂比例增加,有时电池容量降低。另外,低于上述范围时,有时导致负极电极的强度降低,在电池制作工序上不优选。

[0478] 特别在主要成分中含有SBR所代表的橡胶状高分子的情况下,粘结剂相对于活性物质的比例通常为0.1质量%以上,优选0.5质量%以上,更优选0.6质量%以上,并且通常为5质量%以下,优选3质量%以下,更优选2质量%以下。

[0479] 另外,在主要成分中含有聚偏二氟乙烯所代表的氟系高分子的情况下,相对于活性物质的比例为1质量%以上,优选2质量%以上,更优选3质量%以上,并且通常为15质量%以下,优选10质量%以下,更优选8质量%以下。

[0480] 增稠剂通常用于调节浆料的粘度。作为增稠剂,没有特别限制,具体可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白和它们的盐等。这些可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0481] 进而,在使用增稠剂的情况下,增稠剂相对于负极活性物质的比例为0.1质量%以上,优选0.5质量%以上,更优选0.6质量%以上,并且通常为5质量%以下,优选3质量%以下,更优选2质量%以下。增稠剂相对于负极活性物质的比例低于上述范围时,有时涂布性显著降低。另外,高于上述范围时,活性物质在负极活性物质层中所占的比例降低,

有时出现电池的容量降低的问题、负极活性物质间的电阻增大的问题。

[0482] <2-4 正极>

[0483] 以下,对本发明的非水系电解液二次电池中使用的正极进行说明。

[0484] <2-4-1 正极活性物质>

[0485] 以下,说明正极中使用的正极活性物质。

[0486] (2-4-1-1) 组成

[0487] 作为正极活性物质,只要是能够以电化学方式吸留和释放锂离子的物质就没有特别限制,然而优选例如含有锂和至少一种过渡金属的物质。作为具体例,可以举出锂过渡金属复合氧化物、含锂过渡金属磷酸化合物。

[0488] 作为锂过渡金属复合氧化物的过渡金属,优选 V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等,作为具体例,可以举出  $\text{LiCoO}_2$  等锂-钴复合氧化物;  $\text{LiNiO}_2$  等锂-镍复合氧化物;  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$  等锂-锰复合氧化物;成为这些锂过渡金属复合氧化物的主体的过渡金属原子的一部分被 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si 等其他金属置换的化合物等。

[0489] 作为置换得到的化合物的具体例,例如,可以举出  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  等。

[0490] 作为含锂过渡金属磷酸化合物的过渡金属,优选 V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等,作为具体例,例如,可以举出  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  等磷酸铁类、 $\text{LiCoPO}_4$  等磷酸钴类、成为这些锂过渡金属磷酸化合物的主体的过渡金属原子的一部分被 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si 等其他金属置换的化合物等。

[0491] (2-4-1-2) 表面被覆

[0492] 也可以使用在上述的正极活性物质的表面附着有组成与成为主体的构成正极活性物质的物质不同的物质(以下,适当称为“表面附着物质”)的材料。作为表面附着物质的例子,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锶、氧化铋等氧化物;硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐;碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;等。

[0493] 这些表面附着物质可以通过以下方法附着在正极活性物质表面,即,例如,使其溶解或悬浮于溶剂中而含浸添加于正极活性物质中后进行干燥的方法;使表面附着物质前体溶解或悬浮于溶剂中而含浸添加于正极活性物质中后,通过加热等进行反应的方法;添加于正极活性物质前体中同时进行烧制的方法等。

[0494] 在正极活性物质的表面附着的表面附着物质的质量相对于正极活性物质的质量通常为 0.1ppm 以上,优选 1ppm 以上,更优选 10ppm 以上,并且通常为 20% 以下,优选 10% 以下,更优选 5% 以下。

[0495] 通过表面附着物质,可以抑制正极活性物质表面上的非水系电解液的氧化反应,可以使电池寿命延长。但是,附着量低于上述范围时,该效果无法充分体现,而高于上述范围时,由于阻碍锂离子的进出,因而有时电阻增加,因此优选上述范围。

[0496] (2-4-1-3) 形状

[0497] 正极活性物质粒子的形状可使用如以往使用的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等,其中优选一次粒子凝集而形成二次粒子,并且该二次粒子的形状为球

状或椭圆球状。

[0498] 通常,电气化学元件伴随其的充放电,电极中的活性物质发生膨胀收缩,因此易于发生由该应力导致的活性物质的破坏、导电通路切断等劣化。因此与仅一次粒子的单一粒子活性物质相比,一次粒子凝聚而形成了二次粒子的粒子缓和膨胀收缩的应力而防止劣化。

[0499] 另外,与板状等轴取向性的粒子相比,球状或椭圆球状粒子在电极成型时的取向少,因而充放电时电极的膨胀收缩也少,而且制作电极时在与导电材料的混合上也易于均匀混合,因此优选。

[0500] (2-4-1-4) 振实密度

[0501] 正极活性物质的振实密度通常为  $1.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,优选  $1.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,更优选  $1.6\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,特别优选  $1.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上,并且通常为  $2.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下,优选  $2.4\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下。

[0502] 通过使用振实密度高的金属复合氧化物粉体,可以形成高密度的正极活性物质层。因此,正极活性物质的振实密度如果低于上述范围,则正极活性物质层形成时需要的分散介质量增加,并且导电材料和粘结剂的需要量增加,正极活性物质在正极活性物质层中的填充率受到限制,有时电池容量受到限制。另外,振实密度一般越大越好,没有特别的上限,但低于上述范围时,正极活性物质层内的以非水系电解液为介质的锂离子的扩散速度迅速,有时负荷特性易于降低。

[0503] 振实密度的测定中,使试样通过网孔  $300\ \mu\text{m}$  的筛而落在  $20\text{cm}^3$  的振实容器中,填满容器后,利用粉体密度测定器(例如,Seishin Enterprise 公司制造的 Tapdenser),进行 1000 次冲程长 10mm 的振实,根据此时的体积和试样的重量计算出密度。将通过该测定计算出的振实密度定义为本发明中的正极活性物质的振实密度。

[0504] (2-4-1-5) 中值径 d50

[0505] 正极活性物质的粒子的中值径 d50(一次粒子凝集而形成二次粒子时,为二次粒径)用激光衍射/散射式粒度分布测定装置也可以测定。

[0506] 中值径 d50 通常为  $0.1\ \mu\text{m}$  以上,优选  $0.5\ \mu\text{m}$  以上,更优选  $1\ \mu\text{m}$  以上,特别优选  $3\ \mu\text{m}$  以上,并且通常为  $20\ \mu\text{m}$  以下,优选  $18\ \mu\text{m}$  以下,更优选  $16\ \mu\text{m}$  以下,特别优选  $15\ \mu\text{m}$  以下。如果中值径 d50 低于上述范围,则有时无法得到堆积密度高的产品,如果高于上述范围,则由于粒子内锂的扩散需要花费时间,因此有时导致电池特性的降低,或者在电池的正极制作、即用溶剂将活性物质与导电材料、粘结剂等浆料化并涂布成薄膜状时,产生筋等问题。

[0507] 此外,通过将两种以上具有不同中值径 d50 的正极活性物质按任意的比例混合,可以进一步提高正极制作时的填充性。

[0508] 中值径 d50 的测定通过如下方式进行,即将 0.1 质量%六偏磷酸钠水溶液作为分散介质,使用堀场制作所公司制造的 LA-920 作为粒度分布计,在 5 分钟的超声波分散后设定测定折射率为 1.24 来进行测定。

[0509] (2-4-1-6) 平均一次粒径

[0510] 在一次粒子凝集而形成二次粒子的情况下,正极活性物质的平均一次粒径通常为  $0.01\ \mu\text{m}$  以上,优选  $0.05\ \mu\text{m}$  以上,更优选  $0.08\ \mu\text{m}$  以上,特别优选  $0.1\ \mu\text{m}$  以上,并且通常为

3 μm 以下, 优选 2 μm 以下, 更优选 1 μm 以下, 特别优选 0.6 μm 以下。如果高于上述范围, 则难以形成球状的二次粒子, 有时对粉体填充性产生不良影响, 或者比表面积大大降低, 所以输出特性等电池性能降低的可能性增高。另外, 如果低于上述范围, 则通常结晶不发达, 因此有充放电的可逆性差等使二次电池的性能降低的情况。

[0511] 此外, 平均一次粒径通过使用扫描型电子显微镜 (SEM) 的观察来测定。具体地说, 在 10000 倍的倍率的照片中, 对任意 50 个一次粒子求出一次粒子相对于水平方向的直线的左右交界线所成的切片的最长值, 取平均值, 由此求出平均一次粒径。

[0512] (2-4-1-7) BET 比表面积

[0513] 正极活性物质的 BET 比表面积是采用 BET 法测定的比表面积的值, 通常为  $0.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 优选  $0.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 更优选  $0.4\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 并且通常为  $4.0\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下, 优选  $2.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下, 更优选  $1.5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下。BET 比表面积的值低于上述范围时, 电池性能易于降低。另外, 高于上述范围时, 振实密度难以提高, 有时正极活性物质形成时的涂布性降低。

[0514] BET 比表面积使用表面积计 (大仓理研制造的全自动表面积测定装置) 测定。对试样在氮流通下于  $150^\circ\text{C}$  进行预干燥 30 分钟后, 利用氮相对于大气压的相对压力值精确调整为 0.3 的氮氮混合气体, 通过基于气体流动法的氮吸附 BET 单点法进行测定。将通过该测定求出的比表面积定义为本发明中的阳极活性物质的 BET 比表面积。

[0515] (2-4-1-8) 正极活性物质的制造法

[0516] 作为正极活性物质的制造法, 只要在不超出本发明要旨的范围内, 就没有特别限制, 可以举出几种方法, 可以采用作为无机化合物的制造法的普通方法。

[0517] 特别是对于制作球状或椭圆球状活性物质可考虑各种方法, 例如作为其中之一, 可以举出下述方法: 将过渡金属硝酸盐、硫酸盐等过渡金属原料物质和根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散在水等溶剂中, 一边搅拌一边调节 pH 制作并回收球状的前体, 根据需要将其干燥后, 加入  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$  等 Li 源, 在高温下烧制, 得到活性物质。

[0518] 另外, 作为其他方法的例子, 可以举出下述方法: 将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质和根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散在水等溶剂中, 用喷雾干燥机等将其干燥成型, 制成球状或椭圆球状的前体, 向其中加入  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$  等 Li 源, 高温下烧制, 得到活性物质。

[0519] 作为再一方法的例子, 可以举出下述方法: 将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质和  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$  等 Li 源、以及根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散在水等溶剂中, 用喷雾干燥机等将其干燥成型, 制成球状或椭圆球状的前体, 将其在高温下烧制, 得到活性物质。

[0520] <2-4-2 电极结构和制作法>

[0521] 以下, 对本发明所使用的正极的构成及其制作法进行说明。

[0522] (2-4-2-1) 正极的制作法

[0523] 正极是在集电体上形成含有正极活性物质粒子和粘结剂的正极活性物质层而制作得到的。使用正极活性物质的正极的制造可以用公知的任意方法制作。即, 将正极活性物质和粘结剂、以及根据需要的导电材料和增稠剂等干式混合并制成片状, 将该片状物压接在正极集电体上, 或将这些材料溶解或分散在液体介质中制成浆料, 将其涂布在正极集

电体上并干燥,由此在集电体上形成正极活性物质层,从而可以得到正极。

[0524] 正极活性物质在正极活性物质层中的含量通常为 10 质量%以上,优选 30 质量%以上,特别优选 50 质量%以上,并且通常为 99.9 质量%以下,优选 99 质量%以下。这是因为,正极活性物质层中的正极活性物质的含量低于上述范围时,有时电容量变得不充分。另外,高于上述范围时,有时正极的强度变得不足。此外,本发明中的正极活性物质粉体可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上组成不同或粉体物性不同的正极活性物质。

[0525] (2-4-2-2) 导电材料

[0526] 作为导电材料,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例,可以举出铜、镍等金属材料;天然石墨、人造石墨等石墨(graphite);乙炔黑等炭黑;针状焦炭等无定形碳等碳质材料等。此外,这些材料可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0527] 以正极活性物质层中含有通常 0.01 质量%以上、优选 0.1 质量%以上、更优选 1 质量%以上、且通常 50 质量%以下、优选 30 质量%以下、更优选 15 质量%以下的方式使用导电材料。导电材料的含量低于上述范围时,有时导电性变得不充分。另外,高于上述范围时,有时电池容量降低。

[0528] (2-4-2-3) 粘结剂

[0529] 用于制造正极活性物质层的粘结剂只要是对非水系电解液和电极制造时使用的溶剂稳定的材料,就没有特别限定。

[0530] 采用涂布法的情况下,只要是对电极制造时使用的液体介质可溶解或分散的材料即可,作为具体例,可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、芳香族聚酰胺、纤维素、硝化纤维素等树脂系高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、氟橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物、EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物等热塑性弹性体状高分子;间规-1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等软质树脂状高分子;聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、氟化聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯-乙烯共聚物等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。此外,这些物质可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0531] 正极活性物质层中的粘结剂的比例通常为 0.1 质量%以上,优选 1 质量%以上,更优选 3 质量%以上,并且通常为 80 质量%以下,优选 60 质量%以下,更优选 40 质量%以下,特别优选 10 质量%以下。粘结剂的比例低于上述范围时,无法充分保持正极活性物质,正极的机械强度不足,有时使循环特性等电池性能恶化。另外,高于上述范围时,有时导致电池容量和导电性的降低。

[0532] (2-4-2-4) 液体介质

[0533] 作为用于形成浆料的液体介质,只要是可将正极活性物质、导电材料、粘结剂和根据需要使用的增稠剂溶解或分散的溶剂,对其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中的任一种。

[0534] 作为水系介质的例子,例如,可以举出水、醇与水的混合介质等。作为有机系介

质的例子,可以举出己烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、甲基萘等芳香族烃类;喹啉、吡啶等杂环化合物;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;乙酸甲酯、丙烯酸甲酯等酯类;二亚乙基三胺、N,N-二甲氨基丙胺等胺类;二乙醚、四氢呋喃(THF)等醚类;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类;六甲基磷酰胺、二甲基亚砷等非质子性极性溶剂等。此外,这些溶剂可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0535] (2-4-2-5) 增稠剂

[0536] 在使用水系介质作为用于形成浆料的液体介质的情况下,优选使用增稠剂和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等的乳胶进行浆料化。增稠剂通常用于调节浆料的粘度。

[0537] 作为增稠剂,只要没有显著限制本发明的效果就没有限定,具体可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白和它们的盐等。这些物质可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0538] 进而,在使用增稠剂的情况下,增稠剂相对于活性物质的比例通常为0.1质量%以上,优选0.5质量%以上,更优选0.6质量%以上,并且通常为5质量%以下,优选3质量%以下,更优选2质量%以下。低于上述范围时,有时涂布性显著降低,另外,高于上述范围时,活性物质在正极活性物质层中所占的比例降低,有时出现电池的容量降低的问题、正极活性物质间的电阻增大的问题。

[0539] (2-4-2-6) 压紧化

[0540] 为了提高正极活性物质的填充密度,通过涂布、干燥而得的正极活性物质层优选通过手动加压、辊加压等进行压紧化。正极活性物质层的密度优选 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上,更优选 $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上,特别优选 $2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上,并且,优选 $4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下,更优选 $3.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下,特别优选 $3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下。

[0541] 正极活性物质层的密度高于上述范围时,有时非水系电解液向集电极/活性物质界面附近的渗透性降低,尤其是高电流密度下的充放电特性降低。另外,低于上述范围时,活性物质间的导电性降低,有时电池电阻增大。

[0542] (2-4-2-7) 集电极

[0543] 作为正极集电极的材质没有特别限制,可以任意使用公知的材质。作为具体例,可举出铝、不锈钢、镀镍、钛、钽等金属材料;碳布、碳纸等碳质材料。其中优选金属材料,特别是铝。

[0544] 作为集电极的形状,为金属材料的情况下,可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、多孔金属、冲压金属、发泡金属等,在碳质材料的情况下,可以举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。这些中,优选金属薄膜。此外,薄膜可以形成为适当的网状。

[0545] 集电极的厚度为任意,但通常为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选 $3\mu\text{m}$ 以上,更优选 $5\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 $1\text{mm}$ 以下,优选 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选 $50\mu\text{m}$ 以下。薄膜薄于该范围时,有时作为集电极必需的强度不足。相反,薄膜厚于该范围时,有时有损操作性。

[0546] <2-5. 隔离件>

[0547] 为了防止短路,正极和负极之间通常存在隔离件。这时,通常使本发明的非水系电解液含浸于该隔离件中来使用。

[0548] 对于隔离件的材料、形状没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果,就可以任意采用公知的材料。其中,优选使用由对本发明的非水系电解液稳定的材料形成的树脂、玻

玻璃纤维、无机物等,使用保液性优良的多孔性片或无纺布状形态的材料等。

[0549] 作为树脂、玻璃纤维隔离件的材料,可以使用例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃滤器等。其中优选为玻璃滤器、聚烯烃,进一步优选为聚烯烃。这些材料可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0550] 上述隔离件的厚度为任意,但通常为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选 $10\mu\text{m}$ 以上,并且通常为 $50\mu\text{m}$ 以下,优选 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选 $30\mu\text{m}$ 以下。隔离件与上述范围相比过薄时,有时绝缘性、机械强度降低。另外,与上述范围相比过厚时,不仅有时速率特性等电池性能降低,而且有时作为非水系电解液二次电池整体的能量密度降低。

[0551] 进而,作为隔离件使用多孔性片、无纺布等多孔材料时,隔离件的空孔率为任意,但通常为20%以上,优选35%以上,更优选45%以上,并且通常为90%以下,优选85%以下,更优选75%以下。空孔率与上述范围相比过小时,存在膜电阻增大而速率特性恶化的倾向。另外,与上述范围相比过大时,存在隔离件的机械强度降低、绝缘性降低的倾向。

[0552] 另外,隔离件的平均孔径也为任意,但通常为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,优选 $0.2\mu\text{m}$ 以下,并且通常为 $0.05\mu\text{m}$ 以上。平均孔径高于上述范围时,变得容易发生短路。另外,低于上述范围时,有时膜电阻增大而速率特性降低。

[0553] 另一方面,作为无机物的材料,例如,可使用氧化铝、二氧化硅等氧化物类;氮化铝、氮化硅等氮化物类;硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐类,可使用粒子形状或纤维形状的材料。

[0554] 作为形态,可使用无纺布、织布、微多孔性膜等薄膜形状。薄膜形状中,优选使用孔径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的薄膜形状。除了上述的独立的薄膜形状以外,还可以使用采用树脂制的粘结剂在正极和/或负极的表层形成含有上述无机物的粒子的复合多孔层而成的隔离件。例如,可举出以氟树脂为粘结剂在正极的两面将90%粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝粒子形成多孔层。

[0555] <2-6. 电池设计>

[0556] [电极组]

[0557] 电极组可以是上述的正极板和负极板间隔着上述隔离件而成的层叠结构的组件、以及将上述的正极板和负极板间隔着上述隔离件卷绕成螺旋状结构的组件中的任一种。电极组的体积在电池内容积中所占的比例(以下,称为电极组占有率)通常为40%以上,优选50%以上,且通常为90%以下,优选80%以下。电极组占有率低于上述范围时,电池容量减小。另外,高于上述范围时,空隙空间少,因电池变为高温而导致部件膨胀或电解质的液体成分的蒸气压增高,从而内部压力上升,使作为电池的充放电循环性能、高温保存等各种特性降低,进而有时将内部压力释放到外部的的气体放出阀启动。

[0558] [集电结构]

[0559] 对集电结构没有特别限定,但是为了更有效地实现由本发明非水系电解液所致的放电特性的提高,优选形成降低配线部分和接合部分的电阻的结构。如此使内部电阻降低时,可以特别良好地发挥使用本发明的非水系电解液的效果。

[0560] 电极组为上述的层叠结构时,优选采用将各电极层的金属芯部分结成束并焊接在端子上而形成的结构。由于1片电极面积变大时,内部电阻变大,因而也优选采用在电极内设置多个端子而减小电阻的技术。电极组为上述的卷绕结构时,在正极和负极分别设置多个引线结构,并在端子上结成束,由此可以减小内部电阻。

### [0561] [外装壳]

[0562] 外装壳的材质只要是对所使用的非水系电解液稳定的物质就没有特别限制。具体可使用镀镍钢板、不锈钢、铝或铝合金、镁合金等金属类、或者树脂与铝箔的层叠膜（层合膜）。从轻量化的观点出发，优选使用铝或铝合金的金属、层合膜。

[0563] 对于使用上述金属类的外装壳，可以举出通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接而将金属彼此熔合而形成封装密闭结构的外装壳，或者介由树脂制衬垫使用上述金属类形成铆接结构的外装壳。对于使用上述层合膜的外装壳，可以举出通过将树脂层彼此热熔合而形成封装密闭结构的外装壳等。为了提高密封性，可以使与层合膜使用的树脂不同的树脂介于上述树脂层之间。特别是介由集电端子将树脂层热熔合而形成密闭结构时，由于成为金属与树脂的接合，因此，作为介于其间的树脂，优选使用具有极性基团的树脂、导入了极性基团的改性树脂。

### [0564] [保护元件]

[0565] 作为上述的保护元件，可以举出在异常发热或过大电流流过时电阻增大的 PTC（正温度系数，Positive Temperature Coefficient）、温度保险丝、热敏电阻、在异常放热时通过电池内部压力和内部温度的急剧升高而切断电路中流通的电流的阀（电流切断阀）等。上述保护元件优选选择在高电流的通常使用下不工作的条件的元件，从高输出的观点出发，更优选形成即使没有保护元件也不至于达到异常发热或热失控的设计。

### [0566] [外装体]

[0567] 本发明的非水系电解液二次电池通常将上述的非水系电解液、负极、正极、隔离件等收纳于外装体内而构成。该外装体没有限制，只要不显著损害本发明的效果，就可以任意采用公知的外装体。

[0568] 具体地说，外装体的材质为任意，通常使用例如实施了镍镀覆的铁、不锈钢、铝或其合金、镍、钛等。

[0569] 另外，外装体的形状也为任意，例如可以为圆筒型、方形、层合型、硬币型、大型等中的任一种。

### [0570] 实施例

[0571] 以下，列举实施例和参考例，更具体地说明本发明，但只要不超出其要旨，本发明就不限定于这些实施例。另外，使用的特定 Si 化合物、特定化合物和特定的盐的结构用上述的式子编号表示。

### [0572] [二次电池的制作]

#### [0573] <正极的制作>

[0574] 作为正极活性物质使用镍锰钴酸锂 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) 90 质量份，并混合炭黑 7 质量份和聚偏二氟乙烯 3 质量份，加入 N-甲基-2-吡咯烷酮进行浆料化，将其均匀涂布在厚度  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔的两面并进行干燥后，加压成正极活性物质层的密度为  $2.6\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，制成正极。

#### [0575] <负极的制作>

[0576] 在石墨中加入作为增稠剂的羧甲基纤维素钠的水性分散体（羧甲基纤维素钠的浓度为 1 质量%）和作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散体（苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度为 50 质量%），用分散机混合而浆料化。将得到的浆料均匀涂布在厚度  $12\ \mu\text{m}$  的

铜箔的单面并进行干燥后,加压成负极活性物质层的密度为  $1.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,制成负极。使用的石墨的  $d_{50}$  值为  $10.9\mu\text{m}$ ,比表面积为  $3.41\text{m}^2/\text{g}$ ,振实密度为  $0.985\text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,以干燥后的负极中成为石墨:羧甲基纤维素钠:苯乙烯-丁二烯橡胶=98:1:1的重量比的方式制作浆料。

[0577] <非水系电解液二次电池的制造>

[0578] 将上述的正极、负极和聚乙烯制的隔离件按负极、隔离件、正极的顺序层叠。将这样得到的电池元件用筒状的铝层合膜包住,注入后述的电解液后,真空密封,制作片状的非水系电解液二次电池。进而,为了提高电极间的密合性,用玻璃板夹住片状电池并加压。

[0579] [电池的评价]

[0580] <初期充放电试验>

[0581] 在  $25^\circ\text{C}$  的恒温槽中,将片状的非水系电解液二次电池以  $0.05\text{C}$  充电 10 小时后,停止 6 小时,其后以  $0.2\text{C}$  恒定电流充电至  $4.1\text{V}$ 。进而,停止 6 小时后,以  $0.2\text{C}$  恒定电流-恒定电压充电至  $4.1\text{V}$ ,接下来以  $1/3\text{C}$  恒定电流放电至  $3.0\text{V}$ 。其后,将  $1/3\text{C}$  恒定电流-恒定电压充电至  $4.1\text{V}$ 、和接续其后的  $1/3\text{C}$  恒定电流放电至  $3.0\text{V}$  作为 1 个循环,进行 2 个充放电循环。进而,以  $1/3\text{C}$  恒定电流-恒定电压充电至  $4.1\text{V}$  后,将电池在  $60^\circ\text{C}$  下保存 12 小时,由此使电池稳定。其后在  $25^\circ\text{C}$  进行 5 个  $1/3\text{C}$  恒定电流-恒定电压充电至  $4.1\text{V}$  和接续其后的  $1/3\text{C}$  恒定电流放电至  $3.0\text{V}$  的充放电循环。将此时的最后的放电容量作为初期容量。此外,  $1\text{C}$  是指用 1 小时使电池的总容量放电时的电流值。

[0582] <低温放电特性评价试验>

[0583] 对仅充电相当于 50% 的初期容量的电量的电池(以下,有时将该状态的电池称为 SOC50%) 在  $-30^\circ\text{C}$  的环境下分别以  $0.3\text{C}$ 、 $0.5\text{C}$ 、 $1.0\text{C}$ 、 $1.5\text{C}$ 、 $2.0\text{C}$  和  $2.5\text{C}$  放电,测定其 2 秒后的电压。在如此得到的电流-电压曲线中,计算出成为  $3\text{V}$  时的电流值,将该电流值与  $3\text{V}$  的积作为初期低温放电特性。

[0584] <循环特性评价试验>

[0585] 将实施了初期充放电的电池在  $60^\circ\text{C}$  以  $2\text{C}$  的恒定电流法充电至  $4.1\text{V}$  后,用  $1\text{C}$  的恒定电流法放电至  $3.0\text{V}$ ,进行 500 个这样的充放电循环。将此时的第 500 个循环放电容量相对于第 1 个循环放电容量的比例作为循环特性。

[0586] <500 个循环后低温放电特性评价试验>

[0587] 将 500 个循环后的电池调整为与初期的 SOC50% 同等的电压,对该电池在  $-30^\circ\text{C}$  的环境下分别以  $0.3\text{C}$ 、 $0.5\text{C}$ 、 $1.0\text{C}$ 、 $1.5\text{C}$ 、 $2.0\text{C}$  和  $2.5\text{C}$  放电,测定其 2 秒后的电压。在如此得到的电流-电压曲线中,计算出成为  $3\text{V}$  时的电流值,将该电流值与  $3\text{V}$  的积作为循环后低温放电特性。

[0588] [实施例 1-1]

[0589] 在干燥氩气氛下,在碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合物(体积比 3:3:4)中以相对于非水电解液总量为 1 摩尔/升的方式溶解经充分干燥的  $\text{LiPF}_6$ (有时将该电解液称为“基准电解液”)。在基准电解液中以相对于非水系电解液总量分别为 0.5 质量%的方式加入特定 Si 化合物 (a) 和化合物 (B3),制备非水系电解液。使用该电解液用上述的方法制作电池,测定初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0590] [ 实施例 1-2]

[0591] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.2 质量%的化合物 (B5), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0592] [ 实施例 1-3]

[0593] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (B9), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0594] [ 实施例 1-4]

[0595] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (B10), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0596] [ 实施例 1-5]

[0597] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (B11), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0598] [ 实施例 1-6]

[0599] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (B44), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0600] [ 实施例 1-7]

[0601] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (B36), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0602] [ 实施例 1-8]

[0603] 代替化合物 (a), 在电解液中加入 1.0 质量%的化合物 (j), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0604] [ 实施例 1-9]

[0605] 代替化合物 (a), 在电解液中加入 1.0 质量%的化合物 (j), 除此以外与实施例 1-3 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表

1。

[0606] [参考例 1-1]

[0607] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0608] [参考例 1-2]

[0609] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-2 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0610] [参考例 1-3]

[0611] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-3 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0612] [参考例 1-4]

[0613] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-4 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0614] [参考例 1-5]

[0615] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-5 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0616] [参考例 1-6]

[0617] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-6 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0618] [参考例 1-7]

[0619] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 1-7 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0620] [参考例 1-8]

[0621] 在电解液中不添加化合物 (B3), 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0622] [参考例 1-9]

[0623] 在电解液中不添加化合物 (B3), 除此以外与实施例 1-8 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 1。

[0624] [参考例 1-10]

[0625] 使用基准电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特

性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的初期低温放电特性和循环特性作为 1.00, 循环后的低温放电特性用相对于初期低温放电特性的比例来表示。

[0626] [表 1]

[0627]

	特定Si 化合物	特定化合物	初期低温 放电特性比	循环 特性比	循环后低温 放电特性比
实施例 1-1	(a)	B3(VC)	0.99	1.02	0.86
实施例 1-2	(a)	B5(EEC)	0.93	1.02	0.81
实施例 1-3	(a)	B9(LiBOB)	0.88	1.02	1.04
实施例 1-4	(a)	B10(LiF <sub>4</sub> OP)	0.93	1.01	1.15
实施例 1-5	(a)	B11(LiF <sub>2</sub> OP)	1.08	1.03	1.14
实施例 1-6	(a)	B44(HMDI)	0.72	1.05	0.82
实施例 1-7	(a)	B36(MeFSO <sub>3</sub> )	1.11	0.97	0.97
实施例 1-8	(j)	B3(VC)	1.05	1.02	0.85
实施例 1-9	(j)	B9(LiBOB)	1.08	1.01	1.02
参考例 1-1	—	B3(VC)	0.95	1.02	0.77
参考例 1-2	—	B5(EEC)	0.88	1.01	0.69
参考例 1-3	—	B9(LiBOB)	0.83	1.01	0.95
参考例 1-4	—	B10(LiF <sub>4</sub> OP)	0.93	1.01	1.01
参考例 1-5	—	B11(LiF <sub>2</sub> OP)	1.03	1.01	0.89
参考例 1-6	—	B44(HMDI)	0.64	1.04	0.78
参考例 1-7	—	B36(MeFSO <sub>3</sub> )	0.98	0.55	0.72
参考例 1-8	(a)	—	1.07	0.97	0.97
参考例 1-9	(j)	—	1.05	0.97	0.97
参考例 1-10	—	—	1.00	1.00	0.79

[0628] 通常,在无法维持循环特性的加入了添加剂的体系中,有即使加入使循环特性提高的添加剂也难以获得充分的效果的倾向。但是,根据本发明的特定的组合,如上述表 1 的实施例 1-1 和实施例 1-8 所示,可知通过在含有化合物 (B3) 所代表的改善循环特性的添加剂的电解液中加入如化合物 (a) 和 (j) 所代表的那样的本发明的“特定 Si 化合物”,可以在维持化合物 (B3) 产生的循环特性改善效果的同时,大大改善低温放电特性。

[0629] [参考例 1-11]

[0630] 代替化合物 (a),在电解液中加入 1.0 质量%的 1,2-二乙烯基四甲基二硅烷,除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液,用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 2。

[0631] [参考例 1-12]

[0632] 在电解液中不添加化合物 (B3),除此以外与参考例 1-11 同样地制作电解液,用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 2。

[0633] [表 2]

[0634]

	特定Si化合物以外的Si化合物	特定化合物	初期低温放电特性比	循环特性比	循环后低温放电特性比
参考例 1-11	1,2-二乙烯基四甲基二硅烷	B3(VC)	0.70	1.00	0.72
参考例 1-12	1,2-二乙烯基四甲基二硅烷	—	0.87	1.00	0.89

[0635] 根据表 2,在加入了本发明的“特定 Si 化合物”以外的 Si 化合物即 1,2-二乙烯基四甲基二硅烷的情况下,与本发明的“特定化合物”合用时,可见低温放电特性进一步降低的倾向。

[0636] 作为其主要原因,推测是 1,2-二乙烯基四甲基二硅烷所代表的具有带不饱和键的脂肪族取代基的 Si-Si 化合物由于带不饱和键的脂肪族取代基的自聚性高,易于进行自聚,所以形成超出需要的被膜,被膜更加高电阻化。

[0637] 在表 1 的实施例 1-2、实施例 1-3 和实施例 1-6 中,通过将本发明的特定 Si 化合物和特定化合物组合,可见与单独添加特定化合物时相比循环特性提高的效果。在以下所示的实施例 1-10 ~ 实施例 1-11 中也可见与此相同的结果。

[0638] [ 实施例 1-10]

[0639] 代替化合物 (a),在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (k),除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液,用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作和循环特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 3。

[0640] [ 实施例 1-11]

[0641] 代替化合物 (a),在电解液中加入 0.5 质量%的化合物 (k),除此以外与实施例 1-2 同样地制作电解液,用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作和循环特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 3。

[0642] [ 参考例 1-13]

[0643] 在电解液中不添加化合物 (B3),除此以外与实施例 1-10 同样地制作电解液,用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作和循环特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 3。

[0644] [ 表 3]

[0645]

	特定Si化合物	特定化合物	循环特性比
实施例 1-10	(k)	B3(VC)	1.04
实施例 1-11	(k)	B5(EEC)	1.03
参考例 1-13	(k)	—	1.01

[0646] 由表 3 可知,在将 (k) 用于特定 Si 化合物时,在实施例 1-10 和实施例 1-11 中也可见与上述的实施例 1-2、实施例 1-3 和实施例 1-6 相同的现象。即,通过本发明的特定 Si 化合物与特定化合物组合,循环特性比不含这些化合物中的仅一方或不含两方时提高。进而,该效果提高的幅度超过两者效果的单纯加和。作为其主要原因,推测是由于,通过混合形成来源于特定 Si 化合物的被膜与来源于特定化合物的被膜,从而形成与分别仅由一方

形成的被膜不同的更优质的被膜。

[0647] [ 实施例 1-12]

[0648] 代替化合物 (B3), 在电解液中加入 0.5 质量%的单氟碳酸亚乙酯, 除此以外与实施例 1-1 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 4。

[0649] [ 实施例 1-13]

[0650] 代替化合物 (a), 在电解液中加入 1.0 质量%的化合物 (j), 除此以外与实施例 1-12 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 4。

[0651] [ 参考例 1-14]

[0652] [ 正极的制作 ]

[0653] 将作为正极活性物质的钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )94 质量%、作为导电材料的乙炔黑 3 质量%、和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF)3 质量%在 N- 甲基吡咯烷酮溶剂中混合, 进行浆料化。将得到的浆料以成为负极容量的 90%的容量的方式涂布在厚度  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔的两面并进行干燥, 用加压机压延为厚度  $85\ \mu\text{m}$ , 将得到的压延物切割成作为活性物质层的尺寸为宽度 65mm、长度 150mm 的形状。将其以活性物质为宽度 30mm、长度 40mm 的方式进行切割, 制成正极。此外, 该正极在摄氏 80 度减压干燥 12 小时后使用。

[0654] ( 负极的制作 )

[0655] 作为负极活性物质, 使用作为非碳材料的硅 73.2 重量份和铜 8.1 重量份、以及人造石墨粉末 (TIMCAL 公司制造的商品名“KS-6”)12.2 重量份, 向这些物质中加入含有 12 重量份聚偏二氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride): 以下简称为“PVDF”) 的 N- 甲基吡咯烷酮溶液 54.2 重量份和 N- 甲基吡咯烷酮 50 重量份, 用分散机混合, 制成浆料状。将得到的浆料均匀涂布在作为负极集电体的厚度  $18\ \mu\text{m}$  的铜箔上, 制成负极, 其后加压以使电极密度成为  $1.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  左右, 以活性物质形成宽度 30mm、长度 40mm 的方式切割, 制成负极 (硅合金负极)。此外, 该负极在摄氏 60 度减压干燥 12 小时后使用。在表 4 中为方便起见记载为“Si”。

[0656] ( 电解液的制作 )

[0657] 在干燥氩气氛下, 在单氟碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的混合物 ( 体积比 2:8 ) 中以成为 1 摩尔 / 升的方式加入经充分干燥的  $\text{LiPF}_6$ , 向其中以成为 0.5 质量%的方式进一步加入化合物 (a), 制备非水系电解液。使用该电解液用上述的方法制作电池, 并测定初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性。将如此得到的结果相对于参考例 1-16 的比例示于表 4。

[0658] [ 参考例 1-15]

[0659] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外, 与实施例 1-12 同样地制作电解液, 用与实施例 1-1 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 1-10 的比例示于表 4。

[0660] [ 参考例 1-16]

[0661] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与参考例 1-14 同样地制作电解液, 用与参考例 1-14 相同的方法进行电池的制作、初期低温放电特性、循环特性和循环后低温放电特性的评价。将如此得到的初期低温放电特性和循环特性设定为 1.00, 循环后的低温放电特性用相对于初期低温放电特性的比例来表示。

[0662] [表 4]

[0663]

	负极	特定 Si 化合物	特定化合物	初期低温放电特性比	循环特性比	循环后低温放电特性比
实施例 1-12	碳	(a)	单氟碳酸亚乙酯	1.05	1.01	0.91
实施例 1-13	碳	(j)	单氟碳酸亚乙酯	1.10	1.01	0.91
参考例 1-14	Si	(a)	单氟碳酸亚乙酯	1.00	0.88	0.81
参考例 1-15	碳	—	单氟碳酸亚乙酯	1.04	1.01	0.87
参考例 1-16	Si	—	单氟碳酸亚乙酯	1.00	1.00	1.00

[0664] 由表 4 显示, 仅在负极使用碳质材料时, 特性提高。即使含有本发明的“特定 Si 化合物”和由单氟碳酸亚乙酯所代表的具有卤素原子的碳酸酯, 在负极为 Si 系材料时 (参考例 1-14), 也无法确认特性的提高。

[0665] [实施例 2-1]

[0666] [二次电池的制作]

[0667] <正极的制作>

[0668] 作为正极活性物质使用镍锰钴酸锂 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) 90 质量份, 并混合炭黑 7 质量份和聚偏二氟乙烯 3 质量份, 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮进行浆料化, 将其均匀涂布在厚度  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔的两面并进行干燥后, 加压以使正极活性物质层的密度为  $2.6\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 制成正极。

[0669] <负极的制作>

[0670] 在石墨中加入作为增稠剂的羧甲基纤维素钠的水性分散体 (羧甲基纤维素钠的浓度为 1 质量%) 和作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散体 (苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度为 50 质量%), 用分散机混合进行浆料化。将得到的浆料均匀涂布在厚度  $12\ \mu\text{m}$  的铜箔的单面并进行干燥, 其后, 加压以使负极活性物质层的密度为  $1.4\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 制成负极。使用的石墨的 d50 值为  $10.9\ \mu\text{m}$ , 比表面积为  $3.41\ \text{m}^2/\text{g}$ , 振实密度为  $0.985\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。另外, 以干燥后的负极中成为石墨: 羧甲基纤维素钠: 苯乙烯-丁二烯橡胶 = 98:1:1 的重量比的方式制作浆料。

[0671] <非水系电解液二次电池的制造>

[0672] 将上述的正极、负极和聚乙烯制的隔离件按负极、隔离件、正极的顺序层叠。将这样得到的电池元件用筒状的铝层合膜包住, 注入后述的电解液后, 真空密封, 制作片状的非

水系电解液二次电池。进而,为了提高电极间的密合性,用玻璃板夹住片状电池并加压。

[0673] [ 电池的评价 ]

[0674] < 初期充放电试验 >

[0675] 在 25℃ 的恒温槽中,将片状的非水系电解液二次电池以 0.05C 充电 10 小时后,停止 6 小时,其后以 0.2C 恒定电流充电至 4.1V。进而,停止 6 小时后,以 0.2C 恒定电流 - 恒定电压充电至 4.1V,接下来以 1/3C 恒定电流放电至 3.0V。其后,将 1/3C 恒定电流 - 恒定电压充电至 4.1V、和接续其后的 1/3C 恒定电流放电至 3.0V 作为 1 个循环,进行 2 个充放电循环。进而,以 1/3C 恒定电流 - 恒定电压充电至 4.1V 后,将电池在 60℃ 下保存 12 小时,由此使电池稳定。其后再在 25℃ 进行 5 个 1/3C 恒定电流 - 恒定电压充电至 4.1V 和接续其后的 1/3C 恒定电流放电至 3.0V 的充放电循环。将此时的最后的放电容量作为初期容量。此外,1C 是指用 1 小时使电池的总容量放电时的电流值。

[0676] < 低温放电特性评价试验 >

[0677] 对仅充电相当于 50% 的初期容量的电量的电池 ( 以下,有时将该状态的电池称为 SOC50% ) 在 -30℃ 的环境下分别以 0.3C、0.5C、1.0C、1.5C、2.0C 和 2.5C 放电,测定其 2 秒后的电压。在如此得到的电流 - 电压曲线中,计算出成为 3V 时的电流值,将该电流值与 3V 的积作为初期低温放电特性。

[0678] [ 实施例 2-1 ]

[0679] 在干燥氩气氛下,在碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合物 ( 体积比 3:3:4 ) 中以相对于非水电解液总量为 1 摩尔 / 升的方式溶解经充分干燥的  $\text{LiPF}_6$  ( 有时将该电解液称为“基准电解液” )。在基准电解液中加入分别各 0.5 质量 % 的化合物 (a) 和化合物 (B47),制备非水系电解液。使用该电解液用上述的方法制作电池,测定低温放电特性。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0680] [ 实施例 2-2 ]

[0681] 代替化合物 (B47),在电解液中加入 2.0 质量 % 的化合物 (B48),除此以外与实施例 2-1 同样地制作电解液,用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0682] [ 实施例 2-3 ]

[0683] 代替化合物 (B47),在电解液中加入 0.5 质量 % 的化合物 (B49),除此以外与实施例 2-1 同样地制作电解液,用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0684] [ 实施例 2-4 ]

[0685] 代替化合物 (a),在电解液中加入 1.0 质量 % 的化合物 (j),除此以外与实施例 2-1 同样地制作电解液,用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0686] [ 实施例 2-5 ]

[0687] 代替化合物 (B47),在电解液中加入 0.5 质量 % 的化合物 (B49),除此以外与实施例 2-4 同样地制作电解液,用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0688] [ 参考例 2-1 ]

[0689] 在电解液中不添加化合物 (B47), 除此以外与实施例 2-1 同样地制作电解液, 用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0690] [参考例 2-2]

[0691] 在电解液中不添加化合物 (B47), 除此以外与实施例 2-4 同样地制作电解液, 用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0692] [参考例 2-3]

[0693] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 2-1 同样地制作电解液, 用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0694] [参考例 2-4]

[0695] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 2-2 同样地制作电解液, 用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0696] [参考例 2-5]

[0697] 在电解液中不添加化合物 (a), 除此以外与实施例 2-3 同样地制作电解液, 用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 5。

[0698] [参考例 2-6]

[0699] 使用基准电解液, 用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的低温放电特性设定为 1.00, 示于表 5。

[0700] [表 5]

[0701]

	特定 Si 化合物	特定的盐	低温放电特性比
实施例 2-1	(a)	B47	1.30
实施例 2-2	(a)	B48	1.19
实施例 2-3	(a)	B49	1.13
实施例 2-4	(j)	B47	1.26
实施例 2-5	(j)	B49	1.17
参考例 2-1	(a)	-	1.07
参考例 2-2	(j)	-	1.05
参考例 2--	-	B47	1.13

参考例 2-4	-	B48	1.07
参考例 2-5	-	B49	1.02
参考例 2-6	-	-	1.00

[0702] 由表 5 的参考例 2-1 ~ 参考例 2-5 可知,通过添加化合物 (a) 和化合物 (j) 所代表的本发明的“特定 Si 化合物”、或化合物 (B47) ~ (B49) 所代表的本发明的“特定的盐”,改善了低温放电特性。而且可知,在实施例 2-1 ~ 实施例 2-5 中,并非为这两者的效果的简单加和,而是通过特异的协同效果,低温放电特性提高。

[0703] [参考例 2-7]

[0704] 代替化合物 (a),在电解液中加入 1.0 质量%的 1,2-二乙烯基四甲基二硅烷,除此以外与实施例 2-1 同样地制作电解液,用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 6。

[0705] [参考例 2-8]

[0706] 在电解液中不添加化合物 (B47),除此以外与参考例 2-7 同样地制作电解液,用与实施例 2-1 相同的方法进行电池的制作和低温放电特性的评价。将如此得到的结果相对于参考例 2-6 的比例示于表 6。

[0707] [表 6]

[0708]

	特定Si化合物 以外的Si化合物	特定的盐	低温放电 特性比
参考例 2-7	1,2-二乙烯基 四甲基二硅烷	B47	1.05
参考例 2-8	1,2-二乙烯基 四甲基二硅烷	-	0.87

[0709] 由表 6 可知,在加入了本发明的“特定 Si 化合物”以外的 Si 化合物即 1,2-二乙烯基四甲基二硅烷的情况下,与本发明的“特定的盐”合用时,可见低温放电特性降低的倾向。

[0710] 作为其主要原因,推测是 1,2-二乙烯基四甲基二硅烷所代表的具有带不饱和键的脂肪族取代基的 Si-Si 化合物由于带不饱和键的脂肪族取代基的自聚性高,易于进行自聚,所以形成超出需要的被膜,被膜更加高电阻化。

[0711] 参照特定的实施方式详细说明了本发明,但本领域技术人员明白在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以加以各种变更和修改。本申请是基于 2011 年 1 月 31 日提交的日本专利申请(日本特愿 2011-18561)、2011 年 2 月 8 日提交的日本专利申请(日本特愿 2011-24873)的发明,以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0712] 工业上的利用可能性

[0713] 通过本发明的非水系电解液,可以制造低温放电特性和 / 或循环特性优异的非水系电解液二次电池,因而可以很好地利用于使用非水系电解液二次电池的电子机器等所有领域。

[0714] 对本发明的非水系电解液和非水系电解液二次电池的用途没有特别限定,可用于公知的各种用途。作为具体例,可以举出笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、摄像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光碟、无线电收发两用机、电子记事本、台式电子计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、发动机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、手表、电动工具、闪光灯、照相机等。