

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6338913号
(P6338913)

(45) 発行日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日(2018.5.18)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 10/0525 (2010.01)

HO 1 M 10/0525

請求項の数 10 (全 36 頁)

(21) 出願番号

特願2014-73039 (P2014-73039)

(22) 出願日

平成26年3月31日 (2014.3.31)

(65) 公開番号

特開2015-195135 (P2015-195135A)

(43) 公開日

平成27年11月5日 (2015.11.5)

審査請求日

平成29年2月17日 (2017.2.17)

(73) 特許権者 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 宮里 将敬

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 藤山 聰子

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電池用非水電解液、及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

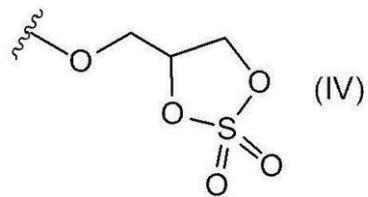
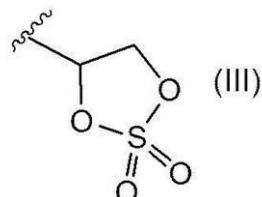
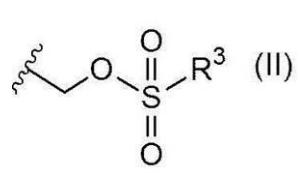
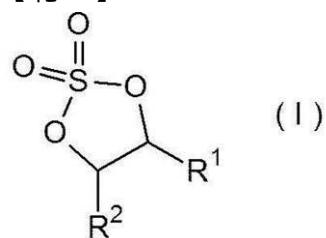
【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物である添加剤 A と、下記一般式 (B 1) で表されるニトリル化合物及び下記一般式 (B 2) で表される環状エーテル化合物の少なくとも一方である添加剤 B と、を含有する電池用非水電解液であって、

前記添加剤 A の含有量が、前記電池用非水電解液の全量に対して 0.05 質量 % ~ 5 質量 % であり、前記添加剤 B に対する前記添加剤 A の含有質量比 [添加剤 A / 添加剤 B] が、0.10 ~ 3.00 である

電池用非水電解液。

【化1】



10

(一般式(I)において、R¹は、一般式(II)で表される基又は式(III)で表される基を表し、R²は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、一般式(II)で表される基、又は式(III)で表される基を表す。)

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

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

【化2】



(一般式(B1)中、Aは、水素原子又はニトリル基を表す。)

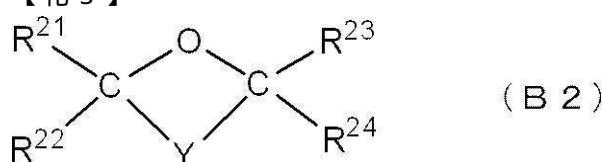
Xは、-CH₂-、-CFH-、-CF₂-、-CHR¹¹-、-CFR¹²-、-CR¹³R¹⁴-、-C(=O)-、-O-、-S-、-NH-、又は-NR¹⁵-を表す。)

R¹¹～R¹⁵は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～5の炭化水素基又はニトリル基を表す。

nは1～8の整数を表す。

nが2以上の整数であるとき、複数のXは、同一であっても異なっていてもよい。)

【化3】



40

(一般式(B2)中、Yは、-CR²⁵R²⁶CR²⁷R²⁸-、又は-OOCR²⁹R³⁰CR³¹R³²-、又は-CR³³R³⁴OOCR³⁵R³⁶-を表す。)

R²¹～R³⁶は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

)

【請求項2】

前記Xが、-CH₂-、-CFH-、-CF₂-、-CHR¹¹-、-CFR¹²-、又は-CR¹³R¹⁴-であり、

50

前記 R¹⁻¹ ~ 前記 R¹⁻⁴ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である請求項 1 に記載の電池用非水電解液。

【請求項 3】

前記 n が、1 ~ 6 の整数であり、

前記 X が、-C_nH_{2n+1}- である請求項 1 又は請求項 2 に記載の電池用非水電解液。

【請求項 4】

前記一般式 (B1) における前記 A が、ニトリル基である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【請求項 5】

前記 R²⁻¹ ~ R³⁻⁶ が、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。 10

【請求項 6】

前記添加剤 B が、アジポニトリル、スクシノニトリル、プロピオニトリル、1、3-ジオキサン、及び 2-メチルテトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【請求項 7】

前記一般式 (I) において、前記 R¹ は、前記一般式 (II) で表される基 (但し、前記一般式 (II) 中、前記 R³ は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基を表す。)、又は前記式 (III) で表される基であり、前記 R² は、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、前記一般式 (II) で表される基 (但し、前記一般式 (II) 中、前記 R³ は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は前記式 (IV) で表される基を表す。)、又は前記式 (III) で表される基である請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。 20

【請求項 8】

前記一般式 (I) において、前記 R¹ は、前記一般式 (II) で表される基 (但し、前記一般式 (II) 中、前記 R³ は、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は前記式 (IV) で表される基を表す。) 又は前記式 (III) で表される基であり、前記 R² は、水素原子又はメチル基である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。 30

【請求項 9】

前記添加剤 A の含有量が、0.1 質量 % ~ 3 質量 % である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【請求項 10】

正極と、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液と、を含むリチウム二次電池。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用非水電解液、並びに、携帯電子機器の電源、車載、及び電力貯蔵などに利用される充放電可能なりチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器、或いは電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。特に最近では、ハイブリッド自動車や電気自動車に搭載可能な、高容量で高出力かつエネルギー密度の高い電池の要望が急 50

拡大している。

リチウム二次電池は、主に、リチウムを吸蔵放出可能な材料を含む正極および負極、並びに、リチウム塩と非水溶媒とを含む電池用非水電解液から構成される。

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

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

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

【0003】

電池性能を改善する試みとして、種々の添加剤を電池用非水電解液に含有させることが提案されている。

例えば、正極と非水電解質との反応を抑制でき、且つ低温環境下におけるサイクル特性に優れた電池として、正極と、負極と、非水溶媒及び電解質塩を有する非水電解液と、を備え、前記非水電解液は、0.005～1.0質量%の特定構造を有するキレート化合物と、0.2質量%以上の、環状エーテル化合物、スルトン化合物、シクロヘキシリベンゼン、tert-アルキルベンゼン、ニトリル化合物、及び4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンからなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、を含む非水電解質二次電池が知られている（例えば、特許文献1参照）。

また、電池のサイクル特性、電池容量、保存特性などの電池特性を向上できるリチウム電池用非水電解液として、非水溶媒に電解質が溶解されてなり、さらにニトリル化合物とS=O基含有化合物とを含有するリチウム電池用非水電解液が知られている（例えば、特許文献2参照）。

また、4.2Vを超える電圧（特に、4.5V程度）の高電圧で充電しても分解しにくい電解液であって、ひいては起電力、放電容量、充放電のサイクル寿命に優れるリチウム二次電池を形成しうる電解液として、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液に、シアノ基を2個以上有する有機化合物を0.001～0.1モル/Lの割合で添加してなるリチウム二次電池用電解液が知られている（例えば、特許文献3参照）。

また、充電状態での高温保存時のガス発生を抑制し、サイクル特性の改善に有効な非水電解液として、電解質とこれを溶解する非水系溶媒とから主としてなる非水系電解液二次電池用非水系電解液において、構造式中に2以上4以下のシアノ基を有する化合物と、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有する非水系電解液二次電池用非水系電解液が知られている（例えば、特許文献4参照）。

また、生産原価が相対的に安価な三元系正極活物質を用いながらも、寿命特性、保存特性に優れたりチウム二次電池として、負極と、正極と、セパレータと、リチウム塩および非水性有機溶媒からなる電解液と、を含むリチウム二次電池において、上記正極が三元系正極活物質を含み、上記電解液が添加剤として、スクシノニトリル0.5～5質量%、ハロゲン化エチレンカーボネート1～10質量%、およびビニルエチレンカーボネート1～5質量%の少なくとも一つを含むリチウム二次電池が知られている（例えば、特許文献5参照）。

【0004】

また、高導電率を有するとともに電池の安全性向上に貢献する電解液を実現し、高エネルギー密度を有し良好な充放電サイクル特性を発揮するとともに安全性に優れた非水電解液二次電池として、負極にリチウムをドープ・脱ドープできる炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属との複合酸化物を用い、電解液として非水溶媒に電解質を溶解してなる

10

20

30

40

50

非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、上記非水溶媒は、環状カーボネートと鎖状カーボネートからなる混合溶媒に、エーテル結合を有する環状エステル類を0.5~5質量%添加してなるものである非水電解液二次電池が知られている（例えば、特許文献6参照）。

また、高放電容量と充放電サイクル安定性の両立をはかり、高容量かつサイクル安定性の優れた非水二次電池として、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極と、リチウム塩を含む非水電解質と、セパレーターとから成る非水電解質二次電池において、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下のテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、トリオキサン及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種の環状エーテルを含み、含水率が0.5ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であり、前記非水電解質の含有するリチウム塩がLiPF₆及びLiBF₄を含む非水電解質二次電池が知られている（例えば、特許文献7参照）。

【0005】

一方、電池の容量維持性能を改善しながら、かつ、電池の充電保存時における開放電圧の低下を抑制できる電池用非水電解液として、添加剤として環状硫酸エステルを含有する電池用非水電解液が知られている（例えば、特許文献8参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第5289091号公報

【特許文献2】特開2004-179146号公報

【特許文献3】特開平7-176322号公報

【特許文献4】特開2009-32653号公報

【特許文献5】特開2010-15968号公報

【特許文献6】特許平7-201359号公報

【特許文献7】特許第4066465号公報

【特許文献8】国際公開第2012/053644号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、保存後の電池の正極抵抗を更に低減することが求められる場合がある。

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、保存後の電池の正極抵抗を低減できる電池用非水電解液及びリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は鋭意検討した結果、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物の少なくとも一方である添加剤Bを含有する非水電解液に対し、更に、特定の環状硫酸エステル化合物である添加剤Aを添加することにより、添加剤Bを含有しない非水電解液に対して添加剤Aを添加する場合と比較して、保存後の電池の正極抵抗をより効果的に低減できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、前記課題を解決するための手段は以下のとおりである。

<1> 下記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物である添加剤Aと、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物の少なくとも一方である添加剤Bと、を含有する電池用非水電解液。

【0009】

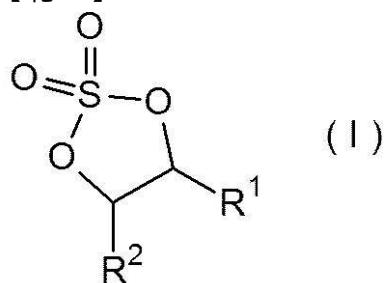
10

20

30

40

【化 1】



10

$$\text{---O---S(=O)(=O)---R}^3 \quad (\text{II})$$

Chemical structure (III) shows a thiomethyl ether. It consists of a four-carbon chain with a sulfur atom at the end. The sulfur atom is bonded to two oxygen atoms, one above and one below the chain, forming a sulfone group. A wavy line is attached to the first carbon atom of the chain.

(IV)

[0 0 1 0]

(一般式 (I)において、 R^1 は、一般式 (II) で表される基又は式 (III) で表される基を表し、 R^2 は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、一般式 (II) で表される基、又は式 (III) で表される基を表す。

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

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

【 0 0 1 1 】

< 2 > 前記ニトリル化合物が、下記一般式（B1）で表されるニトリル化合物である<1>に記載の電池用非水電解液。

30

[0 0 1 2]

$$A-\{X\}-CN \quad (B-1)$$

11

〔一般式 (B-1) 中、Aは、水素原子又はニトリル基を有す

X は、 C_1H_2 - 、 C_1F_1 - 、 C_1F_2 - 、 $\text{C}_1\text{H}_1\text{R}_1^1$ - 、 $\text{C}_1\text{F}_1\text{R}_1^2$ - 、 $\text{C}_1\text{R}_1^3\text{R}_1^4$ - 、 $\text{C}(\text{=O})$ - 、 O - 、 S - 、 NH - 、 又は NR_1^5 - を表す。

R¹⁻¹ ~ R¹⁻⁵ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基又はニトリル基を表す。

基又は二トリル基を表す。
nは1以上の整数を表す

これが3以上の整数であるとき、複数の χ は、同一であっても異なっていてよい。

11万2以上

〔 3 〕 前記 n が 1 ~ 8 の整数でない

前記 X が、 $-CH_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CHR^{1,1}-$ 、 $-CFR^{1,2}-$ 、
又は $-CR^{1,3}R^{1,4}-$ である。

又は -C₁R₁ -C₂R₂ - であり、
前記 R₁¹ ~ 前記 R₁⁴ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である <2>
に記載の電池用非水電解液

〔4〕 前記(1)が、1~6の整数である。

50

前記 X が、 - C H ₂ - である < 2 > 又は < 3 > に記載の電池用非水電解液。

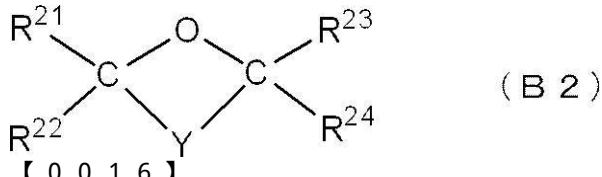
< 5 > 前記一般式 (B 1) における前記 A が、 ニトリル基である < 2 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

< 6 > 前記環状エーテル化合物が、 一分子中に、 5 員環エーテル構造又は 6 員環エーテル構造を含む < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

< 7 > 前記環状エーテル化合物が、 下記一般式 (B 2) で表される環状エーテル化合物である < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【 0 0 1 5 】

【 化 3 】



【 0 0 1 6 】

[一般式 (B 2) 中、 Y は、 - C R ² ₅ R ² ₆ C R ² ₇ R ² ₈ - 、 又は - O C R ² ₉ R ³ ₀ C R ³ ₁ R ³ ₂ - 、 又は - C R ³ ₃ R ³ ₄ O C R ³ ₅ R ³ ₆ - を表す。

R ² ₁ ~ R ³ ₆ は、 それぞれ独立に、 水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。

)

【 0 0 1 7 】

< 8 > 前記 R ² ₁ ~ R ³ ₆ が、 それぞれ独立に、 水素原子又はメチル基である < 7 > に記載の電池用非水電解液。

< 9 > 前記添加剤 B が、 アジポニトリル、 スクシノニトリル、 プロピオニトリル、 1、 3 - ジオキサン、 及び 2 - メチルテトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【 0 0 1 8 】

< 10 > 前記一般式 (I) において、 前記 R ¹ は、 前記一般式 (II) で表される基 (但し、 前記一般式 (II) 中、 前記 R ³ は、 フッ素原子、 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、 炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、 炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、 又は前記式 (IV) で表される基を表す。)、 又は前記式 (III) で表される基であり、 前記 R ² は、 水素原子、 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、 前記一般式 (II) で表される基 (但し、 前記一般式 (II) 中、 前記 R ³ は、 フッ素原子、 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、 炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、 炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、 又は前記式 (IV) で表される基を表す。)、 又は前記式 (III) で表される基である < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

< 11 > 前記一般式 (I) において、 前記 R ¹ は、 前記一般式 (II) で表される基 (但し、 前記一般式 (II) 中、 前記 R ³ は、 フッ素原子、 メチル基、 エチル基、 トリフルオロメチル基、 メトキシ基、 エトキシ基、 又は前記式 (IV) で表される基を表す。) 又は前記式 (III) で表される基であり、 前記 R ² は、 水素原子又はメチル基である < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【 0 0 1 9 】

< 12 > 前記添加剤 A の含有量が、 0 . 1 質量 % ~ 3 質量 % である < 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

< 13 > 前記添加剤 B に対する添加剤 A の含有質量比 [添加剤 A / 添加剤 B] が、 0 . 1 0 ~ 3 . 0 0 である < 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

【 0 0 2 0 】

< 14 > 正極と、 金属リチウム、 リチウム含有合金、 リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、 リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、 リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、 及び、 リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含む負極と、 < 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液と、 を含むリチウム二次電池

10

20

30

40

50

。

<15> 正極と、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を負極活性物質として含む負極と、<1>～<13>のいずれか1項に記載の電池用非水電解液と、を含むリチウム二次電池を充放電させて得られたりチウム二次電池。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、保存後の電池の正極抵抗を低減できる電池用非水電解液及びリチウム二次電池を提供することができる。 10

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例を示すコイン型電池の模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の電池用非水電解液及びリチウム二次電池について、詳細に説明する。

【0024】

【電池用非水電解液】

本発明の電池用非水電解液（以下、単に「非水電解液」ともいう）は、後述の一般式（I）で表される環状硫酸エステル化合物である添加剤Aと、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物の少なくとも一方である添加剤Bと、を含有する。 20

【0025】

一般に、非水電解液に対し、添加剤として、ニトリル化合物や環状エーテル化合物を添加することにより、サイクル特性等の電池性能を改善することが行われている。

しかし、保存後の電池の正極抵抗を更に低減することが求められる場合がある。

本発明者は、鋭意検討した結果、添加剤Bとしてニトリル化合物及び環状エーテル化合物の少なくとも一方を含む非水電解液に対し、更に、上記添加剤Aを添加することにより、添加剤Bを含有しない非水電解液に対して添加剤Aを添加する場合と比較して、保存後の電池の正極抵抗をより効果的に低減することを見出し、本発明を完成させた。 30

即ち、本発明の非水電解液によれば、保存後の電池の正極抵抗を低減できる。

【0026】

本発明の非水電解液によって上記効果が得られる理由は、以下のように推測される。

即ち、本発明の非水電解液を用いた電池（例えばリチウム二次電池）では、初期充電時において、後述の構造の一般式（I）で表される環状硫酸エステル化合物（添加剤A）が電極表面（正極表面及び負極表面）に強固な被膜を形成すると考えられる。そして、正極表面に形成された、添加剤A由来の被膜の抵抗が比較的低いことにより、保存後の電池の正極抵抗を低減できると考えられる。

更に、添加剤Bとしてニトリル化合物を含有する場合には、添加剤A由来の被膜により、正極表面にニトリル化合物に由来する高抵抗の被膜が形成されることを抑制できると考えられる。 40

また、添加剤Bとして環状エーテル化合物を含有する場合には、環状エーテル化合物が、添加剤A由来の被膜の抵抗を更に低減させると考えられる。

以上の理由により、本発明の非水電解液では、添加剤Bを含有しない非水電解液に対して添加剤Aを添加する場合と比較して、保存後の電池の正極抵抗をより効果的に低減できると考えられる。

【0027】

更に、本発明の非水電解液によれば、保存時の電池の開放電圧の低下を抑制することができ、かつ、電池の容量維持性能（詳しくは、電池の高温保存後の容量維持率）を高く維持することができる。 50

これらの効果が得られる理由は、初期充電時において電極表面に形成された、特定の環状硫酸エステル化合物（添加剤A）由来の被膜により、電極表面での継続的な溶媒の分解などが抑えられるため、と推測される。

【0028】

本発明の非水電解液によれば、上述のとおり、電池の容量維持性能（詳しくは、電池の高温保存後の容量維持率）を高く維持することができる。従って、本発明の非水電解液には、電池の寿命を延ばす効果（即ち、電池の保存性能向上の効果）を有することが期待される。

【0029】

以下、本発明の非水電解液の成分について具体的に説明する。

10

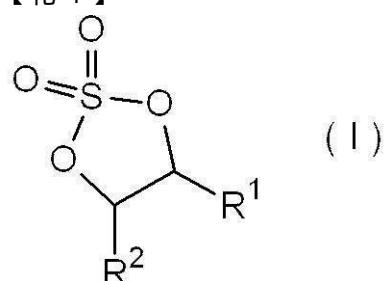
【0030】

<添加剤A（環状硫酸エステル化合物）>

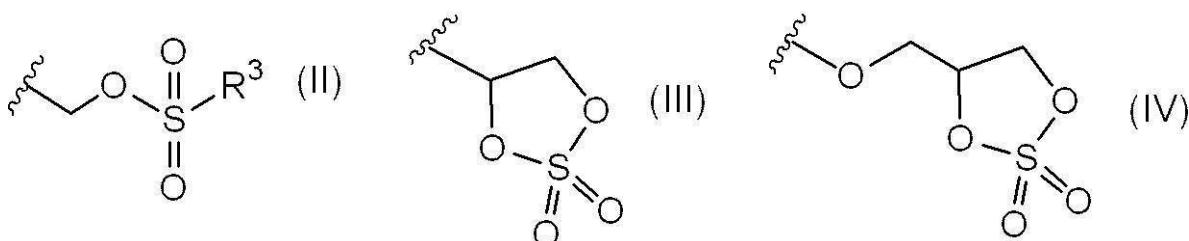
本発明における非水電解液は、下記一般式（I）で表される環状硫酸エステル化合物（以下、「一般式（I）で表される化合物」ともいう）である添加剤Aを含有する。

【0031】

【化4】



20



30

【0032】

一般式（I）において、R¹は、一般式（II）で表される基又は式（III）で表される基を表し、R²は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、一般式（II）で表される基、又は式（III）で表される基を表す。

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

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

40

【0033】

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

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

【0034】

一般式（I）中、「炭素数1～6のアルキル基」とは、炭素数が1～6個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチ

50

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

炭素数1~6のアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基がより好ましい。

【0035】

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

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

【0036】

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

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

【0037】

一般式(I)中のR¹として、好ましくは、一般式(II)で表される基(一般式(II)において、R³は、フッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基であることが好ましい。)、又は式(III)で表される基である。

一般式(I)中のR²として、好ましくは、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、一般式(II)で表される基(一般式(II)において、R³は、フッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、又は、式(IV)で表される基であることが好ましい。)、又は式(III)で表される基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

【0038】

一般式(I)中のR¹が一般式(II)で表される基である場合、一般式(II)中のR³は前述のとおり、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基であるが、R³としてより好ましくは、フッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、又は、式(IV)で表される基であり、更に好ましくは、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は、式(IV)で表される基である。

一般式(I)中のR²が一般式(II)で表される基である場合、一般式(II)中のR³の好ましい範囲については、一般式(I)中のR¹が一般式(II)で表される基である場合におけるR³の好ましい範囲と同様である。

【0039】

本発明の効果がより効果的に奏される点からみた一般式(I)の好ましい形態は、R¹が、一般式(II)で表される基(一般式(II)中、R³はフッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基であることが好ましい)、又は式(III)で表される基であり、R²が、水素原子、炭素数1~3のアルキル基、一般式(II)で表される基(一般式(

10

20

30

40

50

II) 中、R³ はフッ素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のハロゲン化アルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基であることが好ましい。)、又は式(III)で表される基である形態である。

一般式(I)のより好ましい形態は、R¹ が一般式(II)で表される基(一般式(II)中、R³ はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式(IV)で表される基であることが好ましい)又は式(III)で表される基であり、R² が水素原子又はメチル基である形態である。

一般式(I)の更に好ましい形態は、R¹ が式(III)で表される基であり、R² が水素原子である組み合わせ(最も好ましくは1,2:3,4-ジ-O-スルファニル-メゾ-エリスリトール)である。

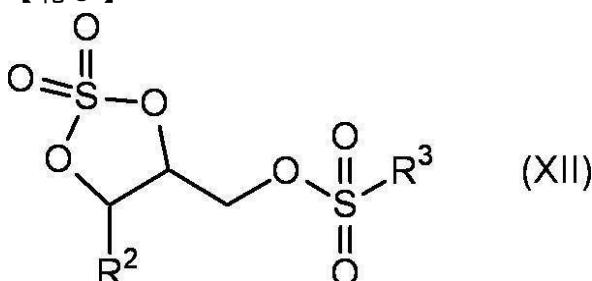
10

【0040】

一般式(I)において、R¹ が一般式(II)で表される基である環状硫酸エステル化合物は、下記一般式(XII)で表される環状硫酸エステル化合物である。

【0041】

【化5】



20

【0042】

一般式(XII)中、R² 及びR³ は、一般式(I)及び一般式(II)におけるR² 及びR³ とそれぞれ同義である。

【0043】

一般式(XII)で表される環状硫酸エステル化合物としては、R² が、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基であり、R³ が、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基である化合物が好ましい。

30

更に、一般式(XII)で表される環状硫酸エステル化合物としては、R² が、水素原子又はメチル基であって、R³ が、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式(IV)で表される基である化合物が特に好ましい。

【0044】

一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物として、好ましくは、4-メチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、4-エチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、ビス((2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート、又は4,4'-ビス(2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン)メチル)サルフェート、又は4,4'-ビス(2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート、又は4-メチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、4-エチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、ビス((2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート、又は4,4'-ビス(2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェート、又は4-メチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、4-エチルスルホニルオキシメチル-2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン、又はビス((2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン-4-イル)メチル)サルフェートである。

40

【0045】

本発明における一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物の具体例(例示化合物

50

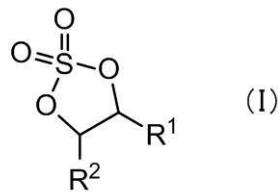
A - 1 ~ 例示化合物 A - 30] を、一般式 (I) における各置換基を明示することで下記の表に記載するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

下記例示化合物の構造中、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「tBu」はターシャリーブチル基を、「Pent」はペンチル基を、「Hex」はヘキシル基を、「OMe」はメトキシ基を、「OEt」はエトキシ基を、「OPr」はプロポキシ基を、「OBu」はブトキシ基を、「OPent」はペンチルオキシ基を、「OHex」はヘキシルオキシ基を、それぞれ表す。また、R¹ ~ R³における「波線」は、結合位置を表す。

なお、2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン環の4位及び5位の置換基に由来する立体異性体が生じる場合があるが、両者とも本発明に含まれる化合物である。

【0046】

【化6】



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

10

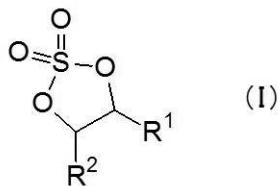
20

30

40

【0047】

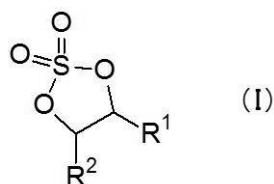
【化7】



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

【0048】

【化8】



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

【0049】

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

【0050】

一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物を合成する方法には特に制限はないが

10

20

30

40

50

、例えば、国際公開第2012/053644号パンフレットの段落0062～0068に記載の合成方法によって合成することができる。

【0051】

本発明における非水電解液は、添加剤A（一般式（I）で表される化合物）を、1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

本発明における非水電解液中における添加剤Aの含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、本発明の効果がより効果的に奏される観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%以上であることが好ましく、0.001質量%～10質量%であることがより好ましく、0.05質量%～5質量%の範囲であることが更に好ましく、0.1質量%～3質量%であることが特に好ましい。

10

【0052】

なお、添加剤Aは、非水電解液として実際に二次電池作製に供すると、その電池を解体して再び非水電解液を取り出しても、その中の含有量が著しく低下している場合が多い。そのため、電池から抜き出した非水電解液から、少なくとも上記添加剤Aが検出できる場合には、非水電解液に添加剤Aが含まれるとみなすことができる。後述の添加剤B、添加剤Cをはじめとする他の添加剤についても同様である。

【0053】

<添加剤B>

本発明の非水電解液は、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物の少なくとも一方である添加剤Bを含有する。

20

添加剤Bは、ニトリル化合物であってもよいし、環状エーテル化合物であってもよいし、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物であってもよい。

添加剤Bがニトリル化合物及び環状エーテル化合物である場合、非水電解液は、添加剤Bとしてのニトリル化合物と添加剤Bとしての環状エーテル化合物とを個別に添加することにより調製されたものであってもよいし、添加剤Bとしてのニトリル化合物及び環状エーテル化合物の混合物を添加することにより調製されたものであってもよい。

【0054】

また、添加剤Bは、1種の化合物であってもよいし、2種以上の化合物であってもよい。

より具体的には、添加剤Bは、少なくとも1種のニトリル化合物のみからなるものであってもよいし、少なくとも1種の環状エーテル化合物のみからなるものであってもよいし、少なくとも1種のニトリル化合物と少なくとも1種の環状エーテル化合物とからなるものであってもよい。

30

【0055】

本発明では、前述のとおり、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物の少なくとも一方である添加剤Bを含有する非水電解液に対し、更に、前述の添加剤Aを添加することにより、添加剤Bを含有しない非水電解液に対して添加剤Aを添加する場合と比較して、保存後の電池の正極抵抗をより効果的に低減させることができる。

また、上記添加剤Bを含有する非水電解液に対し、更に、前述の添加剤Aを添加することにより、保存時の開放電圧の低下も抑制できる。

40

また、上記添加剤Bを含有する非水電解液に対し、更に、前述の添加剤Aを添加することにより、電池の容量維持性能も向上させることができる。

【0056】

本発明において、特に、添加剤Bが少なくともニトリル化合物を含む態様（より好ましくは添加剤Bがニトリル化合物である態様）は、ニトリル化合物に起因する正極抵抗の上昇が、添加剤Aによって改善される点で好ましい。

ここで、「添加剤Bが少なくともニトリル化合物を含む」とは、添加剤Bが、ニトリル化合物であるか、又は、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物であることを指す。

【0057】

また、本発明において、特に、添加剤Bが少なくとも環状エーテル化合物を含む態様（

50

より好ましくは添加剤Bが環状エーテル化合物である様様)は、この環状エーテル化合物に由来する保存時の開放電圧の低下が、添加剤Aによって改善される点で好ましい。

ここで、「添加剤Bが少なくとも環状エーテル化合物を含む」とは、添加剤Bが、環状エーテル化合物であるか、又は、ニトリル化合物及び環状エーテル化合物であることを指す。

【0058】

以下、添加剤Bとしての、ニトリル化合物、環状エーテル化合物について説明する。

【0059】

(ニトリル化合物)

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

本明細書中において、ニトリル基は、-CN基(即ち、シアノ基)を指す。

【0060】

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

【0061】

ニトリル化合物一分子中に含まれるニトリル基の数には特に制限はないが、保存後の正極抵抗を低減する効果がより効果的に奏される点で、1個~4個が好ましく、1個~3個がより好ましく、1個又は2個が更に好ましく、2個が特に好ましい。

【0062】

ニトリル化合物として、より具体的には、

アセトニトリル、

プロピオニトリル、

ブチロニトリル、

バレロニトリル、

ヘキサンニトリル、

オクタンニトリル、

ウンデカンニトリル、

デカンニトリル、

シクロヘキサンカルボニトリル、

ベンゾニトリル、

フェニルアセトニトリル

等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を1つ含む化合物(モノニトリル化合物)；

【0063】

マロノニトリル、

スクシノニトリル、

グルタロニトリル、

アジボニトリル、

ピメロニトリル、

スペロニトリル、

アゼラニトリル、

セバコニトリル、

ウンデカンジニトリル、

ドデカンジニトリル、

メチルマロノニトリル、

エチルマロノニトリル、

イソプロピルマロノニトリル、

tert-ブチルマロノニトリル、

10

20

30

40

50

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

等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を2つ含む化合物(ジニトリル化合物)； 20

【0064】

1,2,3-プロパントリカルボニトリル、
 1,3,5-ペンタントリカルボニトリル、
 1,2,3-トリス(2-シアノエトキシ)プロパン
 1,3,5-ベンゼントリカルボニトリル

等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を3つ含む化合物(トリニトリル化合物)；

【0065】

テトラシアノエチレン、
 テトラシアノエチレンオキシド、
 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、
 1,1,3,3-テトラシアノプロパン

等の、一分子中にニトリル基(シアノ基)を4つ含む化合物(トリニトリル化合物)；が
 挙げられる。

【0066】

ニトリル化合物は、本発明の効果がより効果的に奏される点で、下記の一般式(B1)で表されるニトリル化合物(以下、「一般式(B1)で表される化合物」ともいう)であることが好ましい。

【0067】

【化9】



【0068】

一般式(B1)中、Aは、水素原子又はニトリル基を表す。

Xは、-CH₂-、-CFH-、-CF₂-、-CHR¹¹-、-CFR¹²-、-CR¹³R¹⁴-、-C(=O)-、-O-、-S-、-NH-、又は-NR¹⁵-を表す。
 R¹¹～R¹⁵は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～5の炭化水素基又はニトリル基を表す。

nは1以上の整数を表す。

nが2以上の整数であるときは、複数のXは、同一であっても異なっていてもよい。

10

20

30

40

50

$R^{1-1} \sim R^{1-5}$ が複数存在するときは、複数の $R^{1-1} \sim R^{1-5}$ は、同一であっても異なつてもよい。

【0069】

n の上限には特に制限はないが、 n としては、1 ~ 12 の整数が好ましく、1 ~ 8 の整数がより好ましく、1 ~ 6 の整数が特に好ましい。

【0070】

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

10

【0071】

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

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

【0072】

$R^{1-1} \sim R^{1-5}$ において、「置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基」としては、置換基を有する炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基として、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2 - フルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2 - ペンタフルオロエチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、2 - メトキシエチル基、シアノメチル基、2 - シアノエチル基、3 - シアノプロピル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、2 - メトキシカルボニルエチル基、等が挙げられる。

20

【0073】

X としては、電池内部での安定性の点から、

- CH_2^- 、 - CFH^- 、 - CF_2^- 、 - CHR^{1-1} 、 - CFR^{1-2} 、 - $CR^{1-3}R^{1-4}$ 、 - O^- 、 - S^- 、 - NR^{1-5} が好ましく、
- CH_2^- 、 - CFH^- 、 - CF_2^- 、 - CHR^{1-1} 、 - CFR^{1-2} 、 - $CR^{1-3}R^{1-4}$ 、 - O^- であることがより好ましく、
- CH_2^- 、 - CFH^- 、 - CF_2^- 、 - CHR^{1-1} 、 - CFR^{1-2} 、 - $CR^{1-3}R^{1-4}$ であることが更に好ましく、
- CH_2^- であることが最も好ましい。

30

【0074】

また、一般式 (B1) における A は、前述のとおり、水素原子又はニトリル基であるが、添加剤 A による正極抵抗低減の効果がより効果的に奏される点から、ニトリル基であることが好ましい。

【0075】

40

一般式 (B1) における更に好ましい形態は、

前記 n が、1 ~ 8 の整数であり、

前記 X が、- CH_2^- 、 - CFH^- 、 - CF_2^- 、 - CHR^{1-1} 、 - CFR^{1-2} 、
又は - $CR^{1-3}R^{1-4}$ であり、

前記 $R^{1-1} \sim R^{1-4}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である形態である。

一般式 (B1) における更に好ましい形態は、

前記 n が、1 ~ 6 の整数であり、

前記 X が、- CH_2^- である形態である。

一般式 (B1) における特に好ましい形態は、

50

前記 n が、1 ~ 6 の整数であり、
前記 X が、- $C H_2$ - であり、
前記 A が、ニトリル基である形態である。

【0076】

ニトリル化合物としては、本発明の効果がより効果的に奏される点で、スクシノニトリル、アジボニトリル、プロピオニトリルが特に好ましい。

【0077】

(環状エーテル化合物)

環状エーテル化合物としては、一分子中に、環状エーテル構造を少なくとも 1 つ有する化合物であれば特に制限はない。

10

【0078】

環状エーテル化合物としては、例えば、特開平 7 - 201359 号公報、特許第 4066465 号公報等に記載されている、公知の環状エーテル化合物を特に制限なく用いることができる。

【0079】

環状エーテル化合物として、より具体的には、
オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、トリオキサン、1,3-ジオキソラン等の環状飽和エーテル化合物；
2-メチルテトラヒドロフラン、イソプロピルジメチル-1,3-ジオキサンなどの環状飽和エーテル化合物の誘導体；

20

ブチロラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン、ノナノイックラクトンなどのエーテル結合を有する環状エステル化合物；

メチルブチロラクトン等のエーテル結合を有する環状エステル化合物の誘導体；
等が挙げられる。

また、環状エーテル化合物としては、クラウンエーテルも挙げられる。

【0080】

中でも、環状飽和エーテル化合物が好ましい。

また、一分子中に、5員環エーテル構造又は6員環エーテル構造を含む環状エーテル化合物（好ましくは環状飽和エーテル化合物）が好ましい。

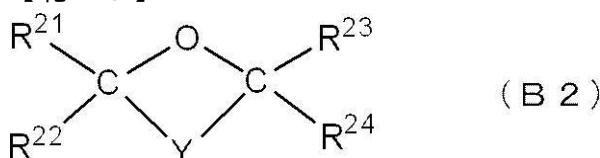
30

【0081】

また、環状エーテル化合物としては、本発明の効果がより効果的に奏される点で、下記一般式 (B2) で表される環状エーテル化合物が好ましい。

【0082】

【化10】



【0083】

一般式 (B2) 中、Y は、- $C R^{2 \sim 5} R^{2 \sim 6} C R^{2 \sim 7} R^{2 \sim 8} -$ 、- $O C R^{2 \sim 9} R^{3 \sim 0} C R^{3 \sim 1} R^{3 \sim 2} -$ 、又は- $C R^{3 \sim 3} R^{3 \sim 4} O C R^{3 \sim 5} R^{3 \sim 6} -$ を表す。

40

$R^{2 \sim 1} \sim R^{3 \sim 6}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。

【0084】

$R^{2 \sim 1} \sim R^{3 \sim 6}$ で表される炭素数 1 ~ 8 のアルキル基は、炭素数が 1 ~ 8 個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましく、メチ

50

ル基が特に好ましい。

【0085】

$R^{2\sim 1} \sim R^{3\sim 6}$ としては、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が更に好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

特に、 $R^{2\sim 5} \sim R^{3\sim 6}$ は、水素原子が最も好ましい。

【0086】

環状エーテル化合物としては、本発明の効果がより効果的に奏される点で、1、3-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフランが特に好ましい。

【0087】

以上で説明した添加剤Bは、本発明の効果がより効果的に奏される点で、スクシノニトリル、アジポニトリル、プロピオニトリル、1、3-ジオキサン、及び2-メチルテトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが特に好ましい。

【0088】

本発明の非水電解液は、前述したとおり、添加剤Bを、1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

本発明の非水電解液中における添加剤Bの含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、本発明の効果がより効果的に奏される観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～10質量%であることが好ましく、0.05質量%～8質量%であることがより好ましく、0.1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

【0089】

また、本発明の効果（添加剤Aと添加剤Bとの組み合わせによる効果）をより効果的に奏する観点からは、非水電解液中における、添加剤Bに対する添加剤Aの含有質量比〔添加剤A／添加剤B〕は、0.01～3.00であることが好ましく、0.10～3.00であることがより好ましく、0.10～2.60であることが更に好ましい。

また、保存後の正極抵抗を低減する効果が特に効果的に奏される点で、含有質量比〔添加剤A／添加剤B〕は、0.10～1.00が好ましく、0.10以上1.00未満がより好ましく、0.10～0.90であることが更に好ましく、0.20～0.80であることが特に好ましい。

【0090】

本発明の非水電解液中における添加剤A及び添加剤Bの総含有量には特に制限はないが、本発明の効果がより効果的に奏される観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～15質量%であることが好ましく、0.05質量%～9質量%であることがより好ましく、0.1質量%～8質量%であることが特に好ましい。

【0091】

本発明の非水電解液において、添加剤Aと添加剤Bとの好ましい組み合わせは、添加剤Aの上述の好ましい形態と、添加剤Bの上述の好ましい形態と、を任意に組み合わせてなる組み合わせである。

中でも、本発明の効果が特に顕著に奏される観点から、

添加剤Aとして、一般式(I)において、 R^1 が一般式(II)で表される基（一般式(II)中、 R^3 はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式(IV)で表される基である）又は式(III)で表される基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基である環状硫酸エステル化合物を用い、かつ、添加剤Bとして、一般式(B1)で表されるニトリル化合物及び一般式(B2)で表される環状エーテル化合物の少なくとも一方を用いることが好ましく；

添加剤Aとして、一般式(I)において、 R^1 が一般式(II)で表される基（一般式(II)中、 R^3 はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式(IV)で表される基である）又は式(III)で表される基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基である環状硫酸エステル化合物を用い、かつ、添加剤Bとして、一般式(B1)においてnが1～6の整数でありXが $-CH_2-$ であるニトリル化合物

10

20

30

40

50

、及び、一般式(B 2)において $R^{2\sim 1}$ ~ $R^{3\sim 6}$ がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基である環状エーテル化合物の少なくとも一方を用いることがより好ましく；

添加剤 A として、一般式(I)において、 R^1 が一般式(II)で表される基(一般式(II)中、 R^3 はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式(IV)で表される基である)又は式(III)で表される基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基である環状硫酸エステル化合物を用い、かつ、添加剤 B として、一般式(B 1)において n が 1 ~ 6 の整数であり X が $-CH_2-$ であり A がニトリル基であるニトリル化合物、及び、一般式(B 2)において $R^{2\sim 1}$ ~ $R^{3\sim 6}$ がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基である環状エーテル化合物の少なくとも一方を用いることがより好ましく；

添加剤 A として、一般式(I)において、 R^1 が一般式(II)で表される基(一般式(II)中、 R^3 はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式(IV)で表される基である)又は式(III)で表される基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基である環状硫酸エステル化合物を用い、かつ、添加剤 B として、スクシノニトリル、アジポニトリル、1、3-ジオキサン、及び2-メチルテトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む添加剤 B を用いることが特に好ましい。

【 0092 】

< 添加剤 C >

本発明における非水電解液は、更に、炭素 - 炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物、フッ素原子で置換されたカーボネート化合物、フルオロリン酸化合物、オキサラト化合物、及び環状スルトン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である添加剤 C を含有することが好ましい。本発明における非水電解液が添加剤 C を含有することにより、上述した本発明の効果がより効果的に奏される。この理由は、添加剤 C が、添加剤 A によって電極表面に形成された被膜を強化することにより、電極表面での溶媒の分解がより効果的に抑制されるためと考えられる。

【 0093 】

(炭素 - 炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物)

炭素 - 炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物としては、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、メチルプロピニルカーボネート、エチルプロピニルカーボネート、ジプロピニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどの鎖状カーボネート類；ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,4-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4,4-ジエチニルエチレンカーボネート、4,5-ジエチニルエチレンカーボネート、プロピニルエチレンカーボネート、4,4-ジプロピニルエチレンカーボネート、4,5-ジプロピニルエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類；などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートであり、より好ましくは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートである。

【 0094 】

(フッ素原子を有するカーボネート化合物)

フッ素原子を有するカーボネート化合物としては、メチルトリフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート、ビス(トリフルオロメチル)カーボネート、メチル(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、エチル(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネートなどの鎖状カーボネート類；4-フルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ

10

20

30

40

50

エチレンカーボネート、4, 5 -ジフルオロエチレンカーボネート、4 -トリフルオロメチルエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類；などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、4 -フルオロエチレンカーボネート、4, 4 -ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 -ジフルオロエチレンカーボネートである。

【0095】

(フルオロリン酸化合物)

フルオロリン酸化合物としては、ジフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸、モノフルオロリン酸、ジフルオロリン酸メチル、ジフルオロリン酸エチル、フルオロリン酸ジメチル、フルオロリン酸ジエチルなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはジフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸リチウムである。

10

【0096】

(オキサラト化合物)

ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビスオキサラトホウ酸リチウムなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ビスオキサラトホウ酸リチウムである。

本発明における非水電解液が、添加剤Cとしてオキサラト化合物を含む場合には、保存後の容量維持率を向上できることに加え、初期及び充電保存時における電池の低温放電特性を向上させることができる。即ち、本発明における非水電解液が、前述の添加剤Aと、添加剤Cとしてのオキサラト化合物と、を含むことにより、電池の初期特性と電池の保存特性とをより高いレベルで両立させることができる。

20

ここで、非水電解液が、前述の添加剤Aを含まずに添加剤Cとしてのオキサラト化合物を含む場合には、初期における電池の低温放電特性の向上の効果は得られるものの、電池の保存特性を十分に満足させることができない場合がある。即ち、この場合には、保存時の容量維持率が低下する場合があり、また、保存時の開放電圧の低下を抑制できない場合がある。

【0097】

(環状スルトン化合物)

環状スルトン化合物としては、1, 3 -プロパンスルトン、1, 4 -ブタンスルトン、1, 3 -プロペンスルトン、1 -メチル -1, 3 -プロペンスルトン、2 -メチル -1, 3 -プロペンスルトン、3 -メチル -1, 3 -プロペンスルトン等のスルトン類が挙げられる。これらのうち、好ましくは、1, 3 -プロパンスルトン、1, 3 -プロペンスルトンである。

30

【0098】

上述した添加剤Cは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4 -フルオロエチレンカーボネート、4, 4 -ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 -ジフルオロエチレンカーボネート、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビスオキサラトホウ酸リチウム、1, 3 -プロパンスルトン、及び1, 3 -プロペンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。

40

【0099】

本発明における非水電解液が添加剤Cを含有する場合、含有される添加剤Bは、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

本発明における非水電解液が添加剤Cを含有する場合、その含有量(2種以上である場合には総含有量)には特に制限はないが、本発明の効果がより効果的に奏される観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量% ~ 10質量%であることが好ましく、0.05質量% ~ 5質量%の範囲であることがより好ましく、0.1質量% ~ 4質量%の範囲であることが更に好ましく、0.1質量% ~ 2質量%の範囲であることが更に好ましく、

50

0.1質量%～1質量%の範囲であることが特に好ましい。

【0100】

また、本発明における非水電解液は、上記以外のその他の添加剤を含有していてもよい。

その他の添加剤としては、例えば、上述のジフルオロリン酸リチウム以外のジフルオロリン酸塩、モノフルオロリン酸リチウム以外のモノフルオロリン酸塩、及びフルオロスルホン酸塩が挙げられる。

また、その他の添加剤は、例えば、国際公開第2012/053644号パンフレット、特許第4033074号公報、特許第4819409号公報、特開2012-226878号公報、特許第5376142号、特許第5353923号公報、特許第4855331号公報、特開2008-10183号公報、特開2013-175456号公報、特開2007-173222号公報、特許第4424895号公報、特許第4080110号公報、特許第5268018号公報などに記載の添加剤の中から、適宜選択して用いることができる。

【0101】

次に、非水電解液の他の成分について説明する。

非水電解液は、一般的には、電解質と非水溶媒とを含有する。

【0102】

<非水溶媒>

本発明における非水溶媒としては、種々公知のものを適宜選択することができるが、環状の非プロトン性溶媒及び/又は鎖状の非プロトン性溶媒を用いることが好ましい。

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

【0103】

(環状の非プロトン性溶媒)

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

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

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

環状カーボネートの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。負極活性物質に黒鉛を使用した電池の場合は、エチレンカーボネートがより好ましい。また、これら環状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

【0104】

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

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

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

10

20

30

40

50

—ボネットとの混合物が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

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

環状エーテルの例としてジオキソランを挙げることができる。

〔 0 1 0 6 〕

(鎖状の非プロトン性溶媒)

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

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

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

【 0 1 0 7 】

鎖状カルボン酸エステルとして具体的には、ピバリン酸メチルなどが挙げられる。

鎖状エーテルとして具体的には、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

鎖状リン酸エステルとして具体的には、リン酸トリメチルなどが挙げられる。

【 0 1 0 8 】

(溶媒の組み合わせ)

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

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

[0 1 0 9]

チレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

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

10

【 0 1 1 0 】

環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートの組み合わせの例として、具体的には、 - プチロラクトンとエチレンカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとプロピレンカーボネート、 - プチロラクトンとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、 - プチロラクトンとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - プチロラクトンとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 - プチロラクトンとスルホラン、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとスルホラン、 - プチロラクトンとプロピレンカーボネートとスルホラン、 - プチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとスルホラン、 - プチロラクトンとスルホランとジメチルカーボネートなどが挙げられる。

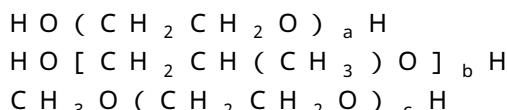
20

【 0 1 1 1 】

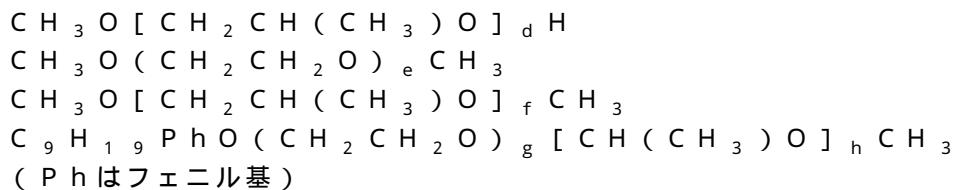
(その他の 滔 媒)

40

本発明に係る非水電解液は、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてよい。他の溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプチル、ほう酸トリオクチル、ほう酸トリメチルシリル等のホウ素化合物、及び下記の一般式で表されるポリエチレングリコール誘導体などを挙げることができる。



50



$\text{C H}_3 \text{O} [\text{C H}_2 \text{C H}(\text{C H}_3) \text{O}]_i \text{CO} [\text{O C H}(\text{C H}_3) \text{C H}_2]_j \text{O C H}_3$
 上記式中、 $a \sim f$ は、5 ~ 250 の整数、 $g \sim j$ は 2 ~ 249 の整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。

【0112】

<電解質>

10

本発明における非水電解液は、種々公知の電解質を含有することができる。電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

本発明における電解質の具体例としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCLO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NASF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SIF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n = 1 \sim 5$ 、 $k = 1 \sim 8$ の整数)などのテトラアルキルアンモニウム塩、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n = 1 \sim 5$ 、 $k = 1 \sim 8$ の整数)などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で表されるリチウム塩も使用することができる。

【0113】

$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{2/7})(\text{SO}_2\text{R}^{2/8})(\text{SO}_2\text{R}^{2/9})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{3/0})$
 $(\text{SO}_2\text{OR}^{3/1})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{3/2})(\text{SO}_2\text{R}^{3/3})$ (ここで $\text{R}^{2/7} \sim \text{R}^{3/3}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数 1 ~ 8 のパーカルオロアルキル基である)。これらの電解質は単独で使用してもよく、また 2 種類以上を混合してもよい。

これらのうち、特にリチウム塩が望ましく、さらには、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiNSO}_2[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n = 1 \sim 5$ 、 $k = 1 \sim 8$ の整数) が好ましい。

本発明に係る電解質は、通常は、非水電解液中に 0.1 mol/L ~ 3 mol/L、好ましくは 0.5 mol/L ~ 2 mol/L の濃度で含まれることが好ましい。

【0114】

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

具体例としては、 LiPF_6 と LiBF_4 、 LiPF_6 と $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ の整数)、 LiPF_6 と LiBF_4 と $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_2$ ($k = 1 \sim 8$ の整数) などが例示される。

【0115】

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

【0116】

また、本発明における非水電解液は、過充電防止剤を含有することもできる。

50

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル（o-、m-、p-体）、ターフェニル（o-、m-、p-体）の部分水素化体（例えば、1,2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビシクロヘキシル、1,2-ジフェニルシクロヘキサン、o-シクロヘキシルビフェニル）、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、1,3-ジ-t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；フルオロトルエン（o-、m-、p-体）、ジフルオロトルエン、トリフルオロトルエン、テトラフルオロトルエン、ペンタフルオロトルエン、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン（o-、m-、p-体）、1-フルオロ-4-t-ブチルベンゼン、2-フルオロビフェニル、フルオロシクロヘキシルベンゼン（例えば、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン）等の芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。

中でも、上記で例示した芳香族化合物が好ましい。

また、過充電防止剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンとt-ブチルベンゼン又はt-アミルベンゼンとの組み合わせ、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

【0117】

本発明における非水電解液が過充電防止剤を含有する場合、過充電防止剤の含有量には特に制限はないが、例えば0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上である。

また、上記過充電防止剤の含有量は、例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

【0118】

本発明における非水電解液は、本発明の目的を妨げない範囲で、上述した化合物以外の他の化合物を添加剤として少なくとも1種含有していてもよい。

他の化合物として具体的には、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチレン、硫酸プロピレン、硫酸ブテン、硫酸ペンテン、硫酸ビニレン等の硫酸エステル類；並びにスルホラン、3-スルホレン、ジビニルスルホン等のイオウ系化合物、を挙げることができる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

これらのうち、硫酸エチレン、硫酸プロピレン、硫酸ブテン、硫酸ペンテンが好ましい。

【0119】

〔リチウム二次電池〕

本発明のリチウム二次電池は、負極と、正極と、上記本発明の非水電解液を含んで構成されている。

通常、負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0120】

（負極）

上記負極を構成する負極活性物質は、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれた少なくとも1種（単独で用いてもよいし、これらの2種以上を含む混合物を用いてもよい）を用いることができる。

リチウム（又はリチウムイオン）との合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリ

10

20

30

40

50

コン、シリコン合金、スズ、スズ合金などを挙げることができる。また、チタン酸リチウムでもよい。

これらの中でもリチウマイオンをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料（人造黒鉛、天然黒鉛）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。上記炭素材料の形態は、纖維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってもよい。

【0121】

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

上記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。人造黒鉛としては、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが用いられる。また、黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができる。また、黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したものの、非晶質炭素で被覆したものの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

【0122】

これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。上記炭素材料としては、特にX線解析で測定した（002）面の面間隔d（002）が0.340nm以下の炭素材料が好ましい。また、炭素材料としては、真密度が1.70g/cm³以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料も好ましい。以上のような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度をより高くすることができる。

【0123】

（正極）

上記正極を構成する正極活物質としては、MoS₂、TiS₂、MnO₂、V₂O₅などの遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物、LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_xCo_(1-x)O₂ [0 < x < 1]、LiFePO₄などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール、ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属又はリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属との複合酸化物と、炭素材料との混合物を用いることもできる。

上記の正極活物質は、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。正極活物質は導電性が不充分である場合には、導電性助剤とともに使用して正極を構成することができる。導電性助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカ、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

【0124】

（セパレータ）

上記セパレータは、正極と負極とを電気的に絶縁し且つリチウマイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。

上記多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が例示される。

特に、多孔性ポリオレフィンが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、又は多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとの多層フィルムを例示することができる。多孔性ポリオレフィンフィルム上には、熱安定性に優れる他の樹脂がコーティングされてもよい。

上記高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。

本発明の非水電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0125】

(電池の構成)

本発明の実施形態に係るリチウム二次電池は、上記の負極活物質、正極活物質及びセパレータを含む。

本発明のリチウム二次電池は、種々公知の形状をとることができ、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

本発明のリチウム二次電池（非水電解液二次電池）の例として、図1に示すコイン型電池が挙げられる。

図1に示すコイン型電池では、円盤状負極2、非水電解液を注入したセパレータ5、円盤状正極1、必要に応じて、ステンレス、又はアルミニウムなどのスペーサー板7、8が、この順序に積層された状態で、正極缶3（以下、「電池缶」ともいう）と封口板4（以下、「電池缶蓋」ともいう）との間に収納される。正極缶3と封口板4とはガスケット6を介してかしめ密封する。

この一例では、セパレータ5に注入される非水電解液として、本発明の非水電解液を用いることができる。

【0126】

なお、本発明のリチウム二次電池は、負極と、正極と、上記本発明の非水電解液と、を含むリチウム二次電池（充放電前のリチウム二次電池）を、充放電させて得られたリチウム二次電池であってもよい。

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

【0127】

本発明のリチウム二次電池の用途は特に限定されず、種々公知の用途に用いることができる。例えば、ノートパソコン、モバイルパソコン、携帯電話、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電子手帳、電卓、ラジオ、バックアップ電源用途、モーター、自動車、電気自動車、バイク、電動バイク、自転車、電動自転車、照明器具、ゲーム機、時計、電動工具、カメラ等、小型携帯機器、大型機器を問わず広く利用可能なものである。

【実施例】

【0128】

以下に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

なお、以下の実施例において、「wt%」は質量%を表す。

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

【0129】

〔実施例1〕

以下の手順にて、リチウム二次電池を作製した。

<負極の作製>

人造黒鉛20質量部、天然黒鉛系黒鉛80質量部、カルボキシメチルセルロース1質量部及びSBRラテックス2質量部を水溶媒で混練してペースト状の負極合剤スラリーを調製した。

次に、この負極合剤スラリーを厚さ18 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極集電体と負極活物質層からなるシート状の負極を得た。このときの負極活物質層の塗布密度は10mg/cm²であり、充填密度は1.5g/m³であった。

【0130】

10

20

30

40

50

<正極の作製>

LiCO_2 を 90 質量部、アセチレンブラック 5 質量部及びポリフッ化ビニリデン 5 質量部を、N-メチルピロリジノンを溶媒として混練してペースト状の正極合剤スラリーを調製した。

次に、この正極合剤スラリーを厚さ 20 μm の帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質とからなるシート状の正極を得た。このときの正極活物質層の塗布密度は 30 mg/cm^2 であり、充填密度は 2.5 g/mL であった。

【0131】

<非水電解液の調製>

10

非水溶媒としてエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とメチルエチルカーボネート (EMC) とをそれぞれ 30 : 35 : 35 (質量比) の割合で混合し、混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒中に、電解質である LiPF_6 を、最終的に得られる非水電解液中ににおける電解質濃度が 1 モル / リットルとなるように溶解させた。

上記で得られた溶液に対して、添加剤 A (環状硫酸エステル化合物) としての上記例示化合物 A-1 (添加量 0.5 wt%)、及び、添加剤 B としてのアジポニトリル (添加量 0.2 wt%) をそれぞれ添加し、非水電解液を得た。

【0132】

<コイン型電池の作製>

20

上述の負極を直径 14 mm で、上述の正極を直径 13 mm で、それぞれ円盤状に打ち抜いて、コイン状の電極 (負極及び正極) を得た。また、厚さ 20 μm の微多孔性ポリエチレンフィルムを直径 17 mm の円盤状に打ち抜きセパレータを得た。

得られたコイン状の負極、セパレータ及びコイン状の正極を、この順序でステンレス製の電池缶 (2032 サイズ) 内に積層し、上記非水電解液 20 μL を注入してセパレータと正極と負極に含漬させた。

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

30

得られたコイン型電池 (試験用電池) について、各測定を実施した。

【0133】

[評価方法]

<高温保存後の容量維持率>

上記コイン型電池を、25 の恒温槽中で 1 mA 定電流かつ定電圧 4.2 V で充電し、この 25 恒温槽中で 1 mA 定電流で 2.85 V まで放電した際の放電容量を測定し、初期放電容量 [mA h] とした。

その後、定電圧 4.2 V で充電し、次いで、この充電後のコイン型電池を 80 の恒温槽内で 2 日間保存 (以下、この操作を「高温保存」ともいう) した後、25 恒温槽中で 1 mA 定電流で 2.85 V まで放電した際の放電容量を測定し、高温保存後の放電容量 [mA h] とし、下記式により高温保存後の容量維持率 [%] を求めた。

40

【0134】

実施例 1 での高温保存後の容量維持率 [%]

$$= (\text{高温保存後の放電容量} [\text{mA h}] / \text{初期放電容量} [\text{mA h}])$$

【0135】

後述の比較例 1 のコイン型電池についても同様にして、初期放電容量 [mA h] 及び高温保存後の放電容量 [mA h] を測定し、比較例 1 での高温保存後の容量維持率 [%] を求めた。

【0136】

以上の結果から、下記式により、比較例 1 での高温保存後容量維持率 [%] を 100 %

50

としたときの実施例 1 での高温保存後容量維持率 [%] (相対値 ; %) として、「高温保存後容量維持率 [%]」を求めた。

得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 7 】

高温保存後の容量維持率 [%]

$$= (\text{実施例 1 での高温保存後の容量維持率 [%]} / \text{比較例 1 での高温保存後の容量維持率 [%]}) \times 100 [\%]$$

【 0 1 3 8 】

< 高温保存後の開放電圧低下率の測定 >

上記高温保存後のコイン型電池の開放電圧を測定し、開放電圧低下率を下式により計算 10 した。

【 0 1 3 9 】

実施例 1 での高温保存後の開放電圧低下率 [%]

$$= (4.2 - \text{高温保存後の開放電圧 [V]}) / 4.2 \times 100 [\%]$$

【 0 1 4 0 】

後述の比較例 1 のコイン型電池についても同様にして、高温保存後のコイン型電池の開放電圧を測定し、比較例 1 での高温保存後の開放電圧低下率 [%] を求めた。

【 0 1 4 1 】

以上の結果から、下記式により、比較例 1 での高温保存後の開放電圧低下率 [%] を 1 20 0 0 % としたときの実施例 1 での高温保存後の開放電圧低下率 [%] (相対値 ; %) として、「高温保存後の開放電圧低下率 [%]」を求めた。

得られた結果を表 1 に示す。

高温保存後の開放電圧低下率 [%] の数値が小さいほど望ましい。この数値が小さいことは、保存後の開放電圧の低下が抑制されていること（即ち、開放電圧低下を抑制する効果が高いこと）を示すためである。

【 0 1 4 2 】

高温保存後の開放電圧低下率 [%]

$$= (\text{実施例 1 での高温保存後の開放電圧低下率 [%]} / \text{比較例 1 での高温保存後の開放電圧低下率 [%]}) \times 100 [\%]$$

【 0 1 4 3 】

< 高温保存後の正極抵抗の測定 >

高温保存後のコイン型電池のインピーダンス測定 (25) を行い、得られたインピーダンス波形 (Cole - Cole プロット) から正極抵抗 [] を導出した。

結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 4 4 】

< 添加剤 A による正極抵抗低減率 (%) の算出 >

非水電解液に対して添加剤 A を添加したことにより、どの程度正極抵抗が低減されるかを示す指標として、添加剤 A による正極抵抗低減率 (%) を算出した。

本実施例 1 における「添加剤 A による正極抵抗低減率 (%)」の算出式は以下の通りである。

結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 5 】

添加剤 A による正極抵抗低減率 (%) (実施例 1)

$$= ((\text{比較例 4 での正極抵抗 []} - \text{実施例 1 での正極抵抗 []}) / \text{比較例 4 での正極抵抗 []}) \times 100$$

【 0 1 4 6 】

上記添加剤 A による正極抵抗低減率 (%) の数値が正の値であり、かつ、その数値が大きいほど、添加剤 A による正極抵抗の低減の効果に優れることを示す。

【 0 1 4 7 】

〔 実施例 2 ~ 11 、比較例 1 ~ 10 〕

10

20

30

40

50

添加剤 A の種類、添加剤 A の添加量、添加剤 B の種類、及び添加剤の添加量の組み合わせを下記表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

なお、いうまでもないが、下記表 1 の「種類」欄において、「無し」とは、その添加剤を用いなかったことを意味する。

結果を表 1 に示す。

【0148】

各例における、添加剤 A による正極抵抗低減率(%)の算出式を以下に示す。

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 2)

$$= ((\text{比較例 4 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 2 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 4 での正極抵抗} [\quad]) \times 100 \quad 10$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (比較例 2、3)

$$= ((\text{比較例 1 での正極抵抗} [\quad] - \text{比較例 2 又は 3 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 1 での正極抵抗} [\quad]) \times 100$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 3、4)

$$= ((\text{比較例 5 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 3 又は 4 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 5 での正極抵抗} [\quad]) \times 100$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 5)

$$= ((\text{比較例 6 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 5 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 6 での正極抵抗} [\quad]) \times 100 \quad 20$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 6、7)

$$= ((\text{比較例 7 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 6 又は 7 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 7 での正極抵抗} [\quad]) \times 100$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 8)

$$= ((\text{比較例 8 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 8 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 8 での正極抵抗} [\quad]) \times 100$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 9)

$$= ((\text{比較例 9 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 9 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 9 での正極抵抗} [\quad]) \times 100$$

添加剤 A による正極抵抗低減率(%) (実施例 10、11)

$$= ((\text{比較例 10 での正極抵抗} [\quad] - \text{実施例 10 又は 11 での正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 10 での正極抵抗} [\quad]) \times 100 \quad 30$$

【0149】

また、比較例 4 ~ 10 では、それぞれ、下記式に従い、添加剤 B による正極抵抗低減率(%)を算出した。

結果を表 1 に示す。

添加剤 B の添加により、比較例 1 の正極抵抗が上昇した場合には、添加剤 B による正極抵抗低減率(%)が負(マイナス)の値となる。

【0150】

添加剤 B による正極抵抗低減率(%) (比較例 4 ~ 10)

$$= ((\text{比較例 1 での正極抵抗} [\quad] - \text{比較例 4 ~ 10 のいずれか 1 つの正極抵抗} [\quad]) / \text{比較例 1 での正極抵抗} [\quad]) \times 100 \quad 40$$

【0151】

【表1】

	添加剤A		添加剤B		量比 [A/B]	高温保存後 の 容量維持率 (%)	高温保存後 の 開放電圧 低下率 (%)	高温保存後 の 正極抵抗 (Ω)	添加剤A による 正極抵抗 低減率 (%)	添加剤B による 正極抵抗 低減率 (%)
	種類	量 (wt%)	種類	量 (wt%)						
比較例 1	無し	—	無し	—	—	100	100	26	—	—
比較例 2	例示化合物A-1	0.5	無し	—	—	99	93	21	19.2	—
比較例 3	例示化合物A-22	0.5	無し	—	—	102	94	19	26.9	—
比較例 4	無し	—	アジポニトリル	0.2	0	98	101	63	—	-142
実施例 1	例示化合物A-1	0.5	アジポニトリル	0.2	2.50	101	90	25	60.3	—
実施例 2	例示化合物A-22	0.5	アジポニトリル	0.2	2.50	103	88	23	63.5	—
比較例 5	無し	—	スクシノニトリル	0.2	0	98	101	56	—	-115
実施例 3	例示化合物A-1	0.5	スクシノニトリル	0.2	2.50	101	98	22	60.7	—
実施例 4	例示化合物A-22	0.5	スクシノニトリル	0.2	2.50	101	97	25	55.4	—
比較例 6	無し	—	プロピオニトリル	0.2	0	97	102	48	—	-84.6
実施例 5	例示化合物A-22	0.5	プロピオニトリル	0.2	2.50	100	95	24	50	—
比較例 7	無し	—	1,3-ジーオキサン	0.2	0	98	112	25	—	3.8
実施例 6	例示化合物A-1	0.5	1,3-ジーオキサン	0.2	2.50	100	98	16	36	—
実施例 7	例示化合物A-22	0.5	1,3-ジーオキサン	0.2	2.50	101	99	14	44	—
比較例 8	無し	—	2-メチルテトラヒドロフラン	0.2	0	97	105	28	—	-7.7
実施例 8	例示化合物A-22	0.5	2-メチルテトラヒドロフラン	0.2	2.50	101	99	16	42.9	—
比較例 9	無し	—	アジポニトリル	2.0	0	96	102	71	—	-173
実施例 9	例示化合物A-22	0.5	アジポニトリル	2.0	0.25	101	90	25	64.8	—
比較例 10	無し	—	アジポニトリル	5.0	0	91	105	89	—	-242
実施例 10	例示化合物A-22	3.0	アジポニトリル	5.0	0.60	101	95	25	72.0	—
実施例 11	例示化合物A-22	5.0	アジポニトリル	5.0	1.00	98	98	54	39.3	—

【0152】

表1中、「量(wt%)」は、各添加剤の添加量(最終的に得られる非水電解液中における含有量)(質量%)を示す。

「量比[A/B]」は、添加剤Bに対する添加剤Aの含有質量比[添加剤A/添加剤B]を示す。

【0153】

表1中、実施例1～11及び比較例4～10の結果から明らかなように、添加剤Aを含有せず添加剤Bを含有する非水電解液(比較例)に対し、添加剤Aを添加することにより(実施例)、高温保存後の電池の正極抵抗を低減できることがわかる。

また、添加剤Aを含有せず添加剤Bを含有する非水電解液(比較例)に対し、添加剤Aを添加することにより(実施例)、高温保存後の電池の容量維持率を向上でき、かつ、高温保存後の電池の開放電圧低下率(%)を低減できることがわかる。

【0154】

10

20

30

40

50

一方、表1中、比較例1～3の結果から明らかなように、添加剤Aも添加剤Bも含有しない非水電解液（比較例1）に対し、添加剤Aを添加することによっても（比較例2及び3）、高温保存後の電池の正極抵抗を、ある程度は低減できることがわかる。

しかし、比較例2及び3並びに実施例1～11における「添加剤Aによる正極抵抗低減率」の結果から明らかなように、添加剤Aも添加剤Bも含有しない非水電解液に対して添加剤Aを添加する場合（比較例2及び3）と比較して、添加剤Aを含有せず添加剤Bを含有する非水電解液に対して添加剤Aを添加する場合（実施例1～11）の方が、添加剤Aによる正極抵抗低減率が高い（即ち、添加剤Aによる正極抵抗低減の効果が高い）ことがわかる。

【0155】

10

また、実施例10及び11並びに比較例10より、添加剤Bとしてのニトリル化合物の添加量が比較的多い場合であっても、少量の添加剤Aの添加により、ニトリル化合物の添加による影響（正極抵抗の上昇）を改善できることがわかる。

【符号の説明】

【0156】

1 正極

2 負極

3 正極缶

4 封口板

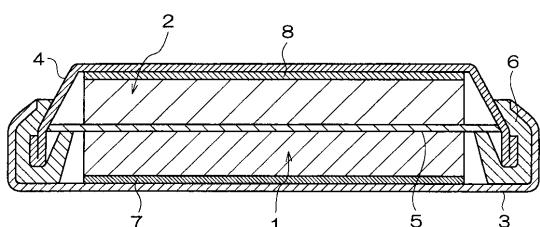
5 セパレータ

20

6 ガスケット

7, 8 スペーサー板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 林 剛史
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2011-192632 (JP, A)
国際公開第2012/077623 (WO, A1)
国際公開第2012/147818 (WO, A1)
国際公開第2012/053644 (WO, A1)
特開2004-179146 (JP, A)
特開2002-033119 (JP, A)
特開平10-116631 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567
H01M 10/052
H01M 10/0525