

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/122158 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048606

(22) 国際出願日: 2019年12月12日(12.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-232347 2018年12月12日(12.12.2018) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中澤 英司 (NAKAZAWA, Eiji);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
深水 浩二 (FUKAMIZU, Koji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東

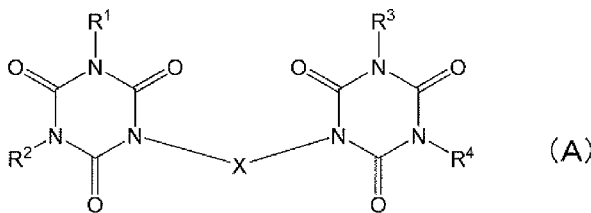
日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 2 1ビル8階 Tokyo (JP).

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

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

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL

(54) 発明の名称: 非水系電解液及び非水系電解液電池



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte with which it is possible to suppress an increase in internal resistance and suppress the amount of gas generated when a non-aqueous electrolyte cell is stored at a high temperature. A non-aqueous electrolyte containing a compound represented by the following general formula (A). In formula (A), R¹ to R⁴ independently represent a C1-12 hydrocarbon group which may have a substituent, and X represents a C1-12 alkylene group which may have a substituent.

(57) 要約: 非水系電解液電池の高温保存時のガス発生量の抑制、及び内部抵抗の増加の抑制を実現できる非水系電解液を提供する。下記一般式(A)で表される化合物を含有する非水系電解液。式(A)中、R¹~R⁴は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~12の炭化水素基を示し、Xは置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基を示す。



WO 2020/122158 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：非水系電解液及び非水系電解液電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液、及び非水系電解液電池に関し、詳しくは特定の化合物を含有する非水系電解液、及びこの非水系電解液を用いた非水系電解液電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車用等の駆動用車載電源の用途において、リチウム二次電池等の非水系電解液電池が実用化されている。

非水系電解液電池の電池特性を改善する手段として、正極や負極の活物質、非水系電解液の添加剤分野において数多くの検討がなされている。

例えば、特許文献1には、非水系電解液にイソシアヌル酸誘導体を含有させることにより、保存時の自己放電を抑制し、保存特性を改善する検討が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平7-192757号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、電気自動車の車載用途電源に用いられるリチウム二次電池の高容量化が加速されており、電池ケース内に構成部材以外の空隙が少なくなっている。そのため、高温保存時に発生するガスにより電池が膨れてしまう。また、電池内の電解液量も少なくなるため、例えば、高温保存により電極上に堆積している被膜が溶出した場合の補修成分の量が少なくなる。そのため、被膜が溶出した場合、電解液の連続的な分解反応が進行することで被膜の厚みが増加し、電池の抵抗が増加する2つの問題点があった。このため、高温保存におけるガスの発生のみならず、電池の抵抗増加も抑制することが重要で

ある。

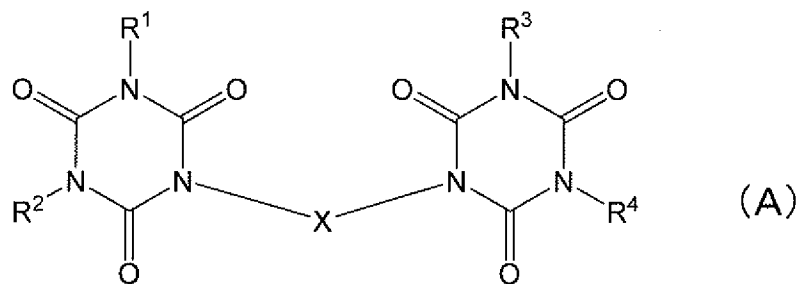
[0005] しかし、本発明者等の検討によれば、特許文献1に開示された重合性官能基を分子内に有するイソシアヌル酸化合物を含む電解液を用いると、高温保存におけるガス発生は抑制される一方、非水系電解液電池の電池抵抗が増加する問題があることがわかった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の化合物を電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は以下の態様を提供する。

[1] 下記一般式(A)で表される化合物を含有する非水系電解液。

[0007] [化1]



[0008] (式(A)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素基を示し、 X は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。)

[2] 前記一般式(A)中、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは、炭素-炭素不飽和結合を有する炭素数1～12の炭化水素基である、[1]に記載の非水系電解液。

[3] 前記炭素-炭素不飽和結合を有する炭素数1～12の炭化水素基が、アリル基又はメタリル基である、[2]に記載の非水系電解液。

[4] 前記一般式(A)で表される化合物の含有量が、前記非水系電解液の全量に対して0.001質量%以上10質量%以下である、[1]～[3]のいずれか1に記載の非水系電解液。

[5] 前記非水系電解液が、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素原子を有する環状カーボネート、シアノ基を有する化合物、ジイソシアネート化合物、環状スルホン酸エステル、フッ素化された塩及びオキサレート塩からなる群Wより選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、

[1]～[4]のいずれか1に記載の非水系電解液。

[6] 正極及び負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池であって、該非水系電解液が、[1]～[5]のいずれか1に記載の非水系電解液である、非水系電解液電池。

[7] 前記負極が負極活物質を含み、該負極活物質が炭素を含有する、[6]に記載の非水系電解液電池。

[8] 前記負極が負極活物質を含み、該負極活物質が、ケイ素(Si)またはスズ(Sn)を含有する、[6]に記載の非水系電解液電池。

[9] 前記負極が負極活物質を含み、該負極活物質が、ケイ素(Si)もしくはスズ(Sn)を含有する粒子と黒鉛粒子の混合物及び／または複合体である、[6]に記載の非水系電解液電池。

[10] 前記正極が正極活物質を含み、該正極活物質が下記組成式(1)で表される金属酸化物を含有する、[6]～[9]のいずれか1に記載の非水系電解液電池。



(上記式(1)中、 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 及び $d1$ は、 $0.90 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c1 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d1 < 0.50$ の数値を示し、 $b1 + c1 + d1 = 1$ を満たす。MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

発明の効果

[0010] 本発明また、かかる非水系電解液を用いることで、高温保存におけるガス発生抑制だけでなく、非水系電解液電池の内部抵抗(以下、単に電池抵抗と記載する)の増加も抑制できる非水系電解液電池を提供することができる

。

発明を実施するための形態

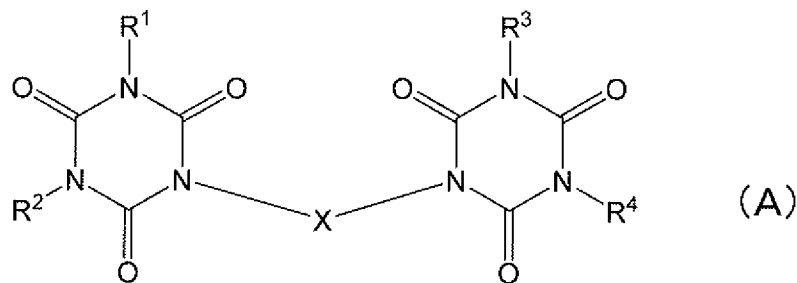
[0011] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。以下の実施の形態は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

<1. 非水系電解液>

<1-1. 一般式（A）で表される化合物>

本発明の一実施形態に係る非水系電解液は下記一般式（A）で表される化合物を含有する。

[0012] [化2]



[0013] 式（A）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素基を示し、 X は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。

ここで、前記置換基としては、シアノ基、イソシアナト基、アシル基（ $-(C=O)-R_a$ ）、アシルオキシ基（ $-O(C=O)-R_a$ ）、アルコキシカルボニル基（ $-(C=O)O-R_a$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-R_a$ ）、スルホニルオキシ基（ $-O(SO_2)-R_a$ ）、アルコキシスルホニル基（ $-(SO_2)-O-R_a$ ）、アルコキシカルボニルオキシ基（ $-O-(C=O)-O-R_a$ ）、エーテル基（ $-O-R_a$ ）、アクリル基、メタクリル基、ハロゲン（好ましくは、フッ素）、トリフルオロメチル基等が挙げられる。なお、 R_a は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル

基又は炭素数2～10のアルキニル基を示す。R_aの具体例としては、後述のものが挙げられる。

[0014] これらの置換基の中でも好ましくは、シアノ基、イソシアナト基、アシルオキシ基 ($-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{R}_a$)、アルコキシカルボニル基 ($-(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{R}_a$)、スルホニル基 ($-\text{SO}_2-\text{R}_a$)、スルホニルオキシ基 ($-\text{O}(\text{SO}_2)-\text{R}_a$)、アルコキシスルホニル基 ($-(\text{SO}_2)-\text{O}-\text{R}_a$)、アクリル基又はメタクリル基である。

[0015] 前記炭素数1～12の炭化水素基の具体例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基を介していてもよいアリール基が挙げられる。これらの中でも好ましくは、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基であり、さらに好ましくは、アルケニル基又はアルキニル基であり、特に好ましくは、アルケニル基である。

[0016] 前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*t*-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基又はヘキシル基であり、より好ましくは、エチル基、*n*-プロピル基又は*n*-ブチル基である。

[0017] 前記シクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられ、シクロヘキシル基又はアダマンチル基が好ましい。

前記アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基、3-メチル2-ブテニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基又は2-ブテニル基であり、さらに好ましくは、ビニル基、アリル基又はメタリル基であり、特に好ましくは、アリル基又はメタリル基であり、最も好ましくはアリル基である。炭化水素基がこのようなアルケニル基であると、立体障害が適切であり、且つ一般式(A)の化合物が電極上で反

応して電極抵抗が増大することを好適な程度に調整できるためである。

[0018] 前記アルキニル基の具体例としては、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基又は3-ブチニル基であり、さらに好ましくは、2-プロピニル基又は3-ブチニル基であり、特に好ましくは、2-プロピニル基である。炭化水素基がこのようなアルキニル基であると、立体障害が適切であり、且つ一般式(A)の化合物が電極上で反応することによる電極抵抗の増加を好適な程度に調整できるためである。

[0019] 前記アルキレン基を介していてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0020] 前記R¹~R⁴は、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基、アリル基又はメタリル基であり、被膜形成能の観点からアリル基が特に好ましい。

また、前記R¹~R⁴の少なくとも1つは、炭素-炭素不飽和結合を有する炭素数1~12の炭化水素基であることが好ましい。炭素-炭素不飽和結合を有する炭化水素基は、置換基に炭素-炭素不飽和結合を有していてもよく、好ましくは末端に炭素-炭素不飽和結合を有する基を含み、より好ましくはアリル基、メタリル基及びブテニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、さらに好ましくはアリル基又はメタリル基である。

[0021] また、R¹~R⁴は、それぞれ同一でも異なってもよいが、好ましくはR¹とR²とが同一の基又はR³とR⁴とが同一の基であり、より好ましくはR¹とR²とが同一の基かつR³とR⁴とが同一の基であり、特に好ましくはR¹~R⁴の全てが同一の基である。R¹とR²とが同一の基及び/又はR³とR⁴とが同一の基であると、負極上で一般式(A)で表される化合物が均一に反応し、絶縁性被膜を好適に形成できるため、好ましい。

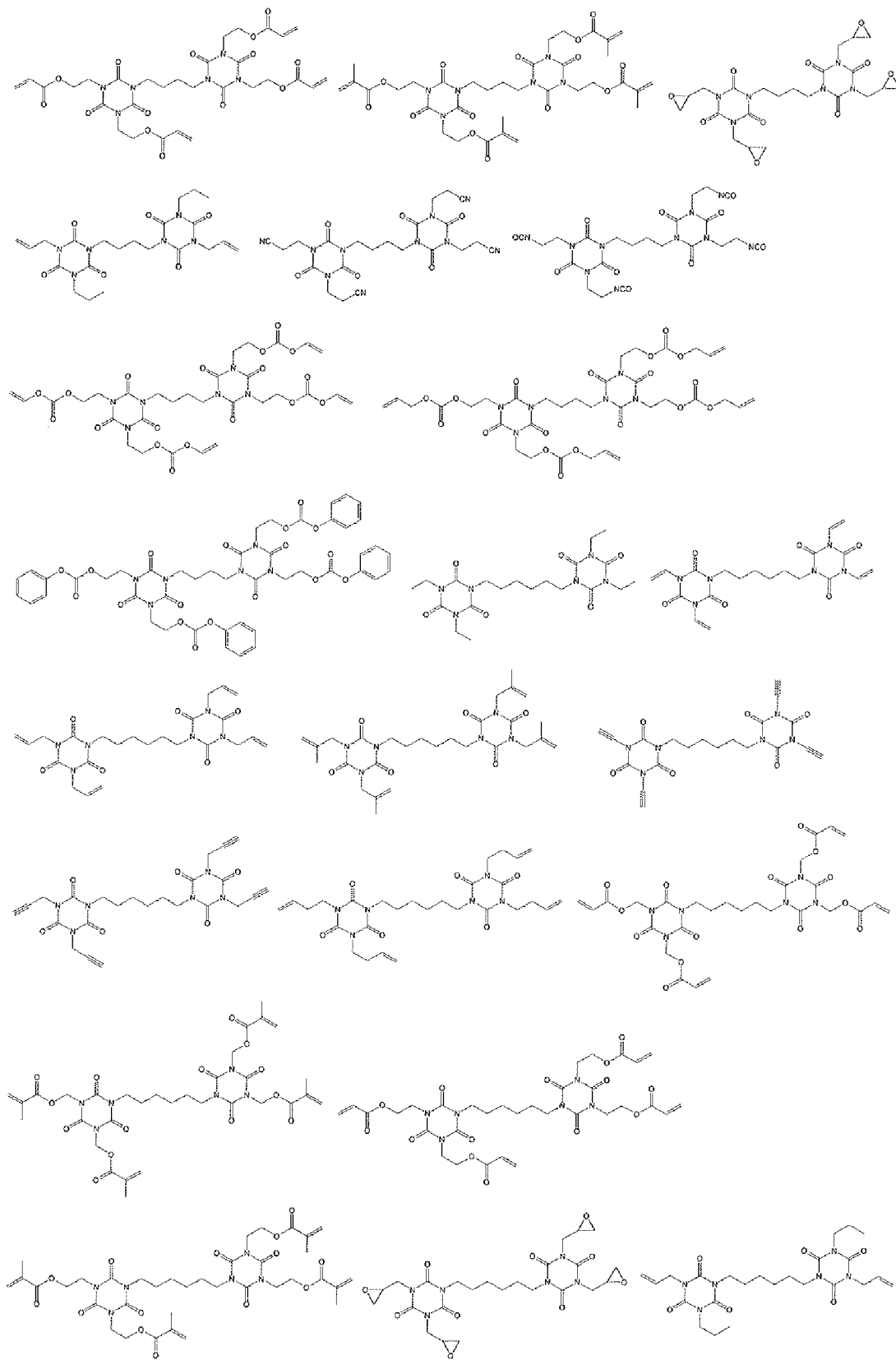
前記Xの炭素数は2~8が好ましく、2~6が更に好ましい。Xが有していてもよい置換基は、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の置換基

が挙げられ、好ましい置換基も同様の基であるが、前記Xは置換基を有さないことが好ましい。

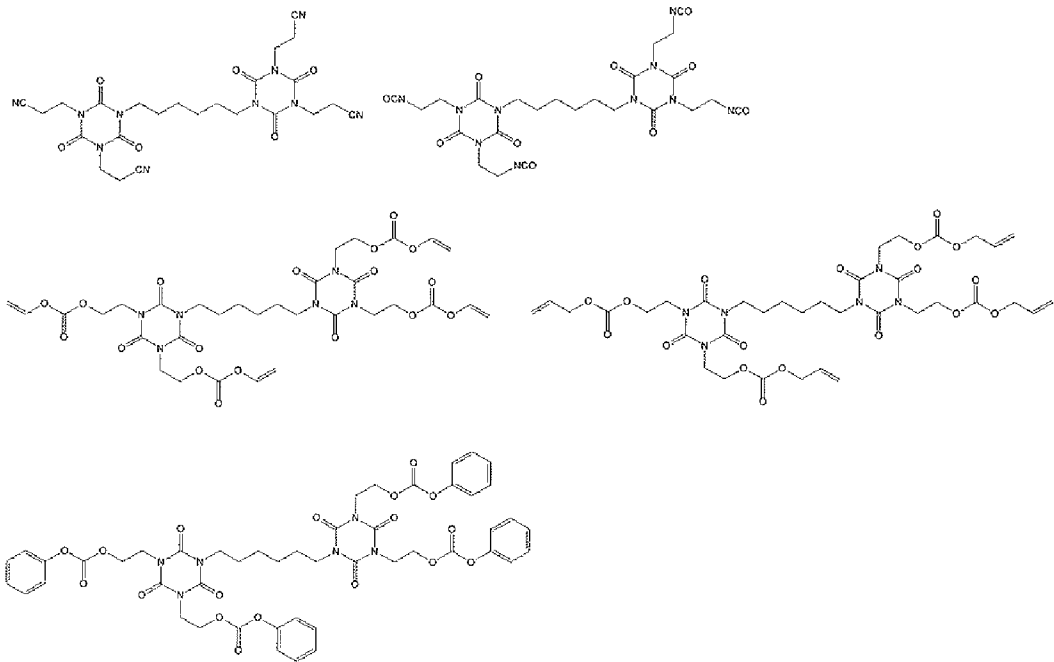
[0022] 本実施形態に用いる一般式(A)で表される化合物の具体的な例としては以下の構造の化合物が挙げられる。

[0023]

[化4]



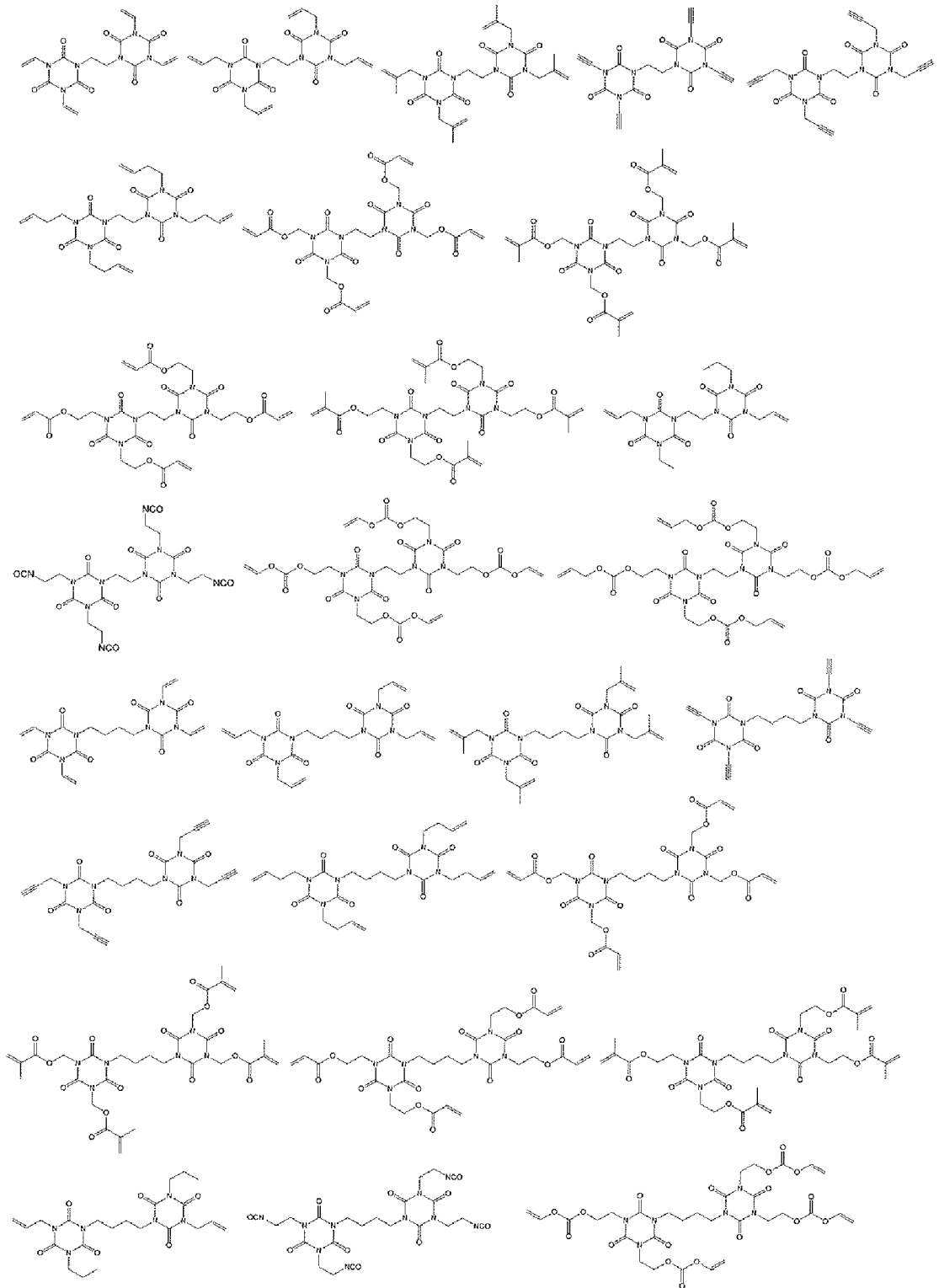
[0025] [化5]



[0026] 一般式 (A) で表される化合物としては、中でも、好ましくは、以下の構造の化合物が挙げられる。

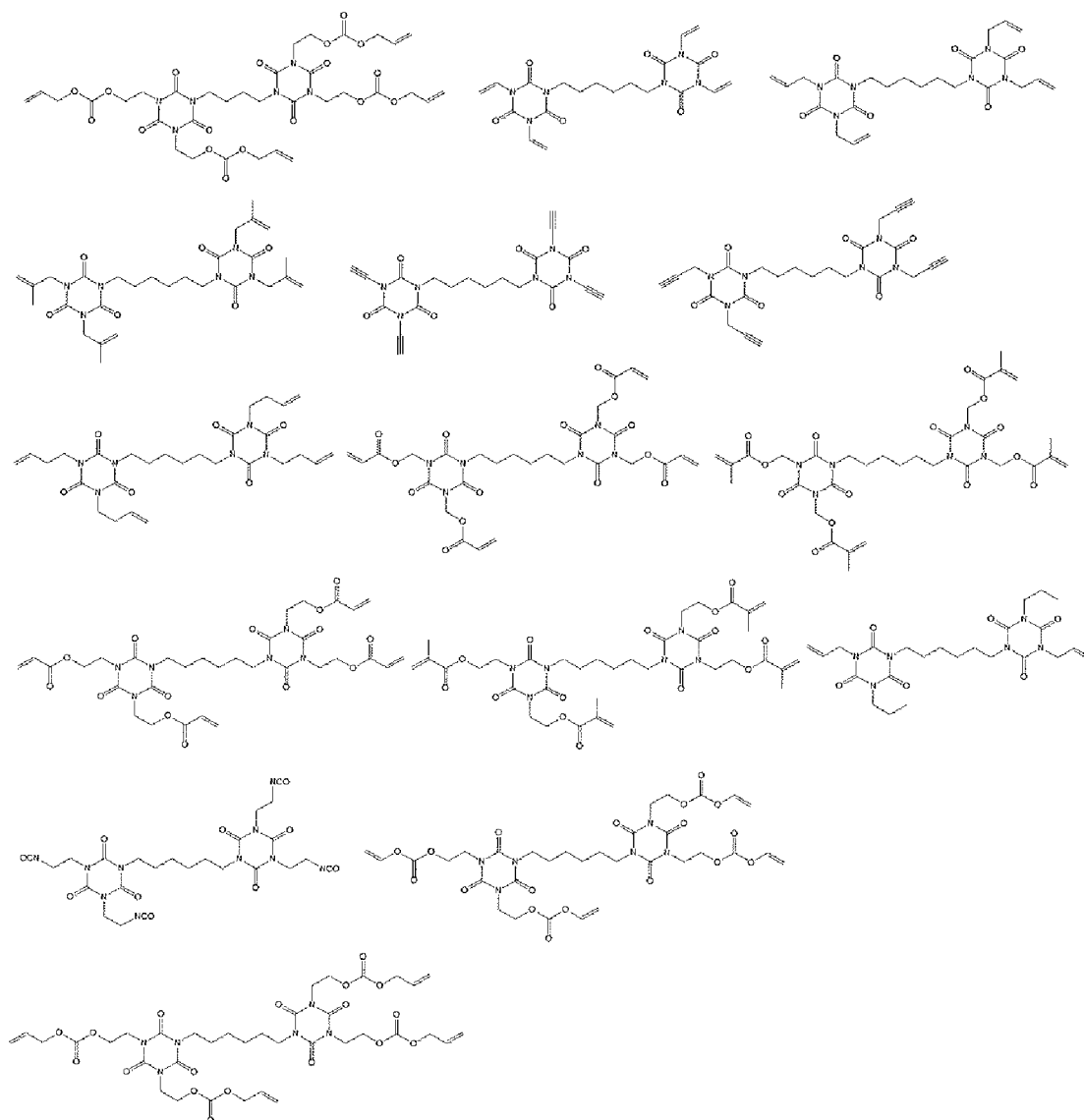
[0027]

[化6]



[0028]

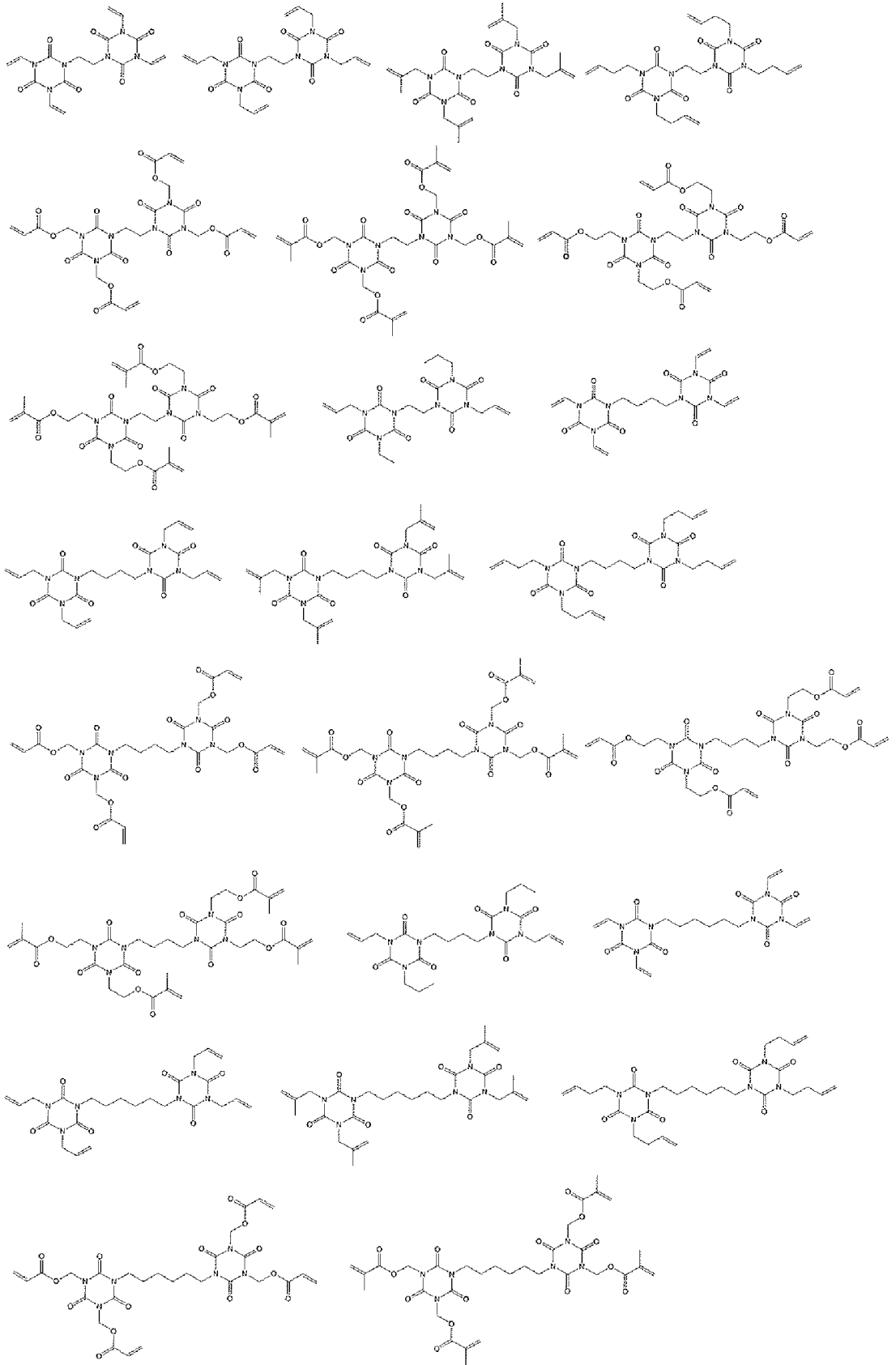
[化7]



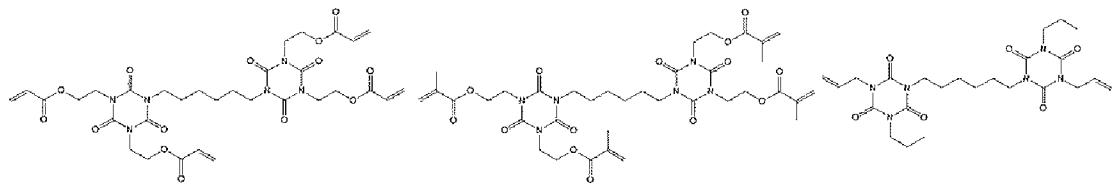
[0029] 一般式 (A) で表される化合物としては、さらに好ましくは、以下の構造の化合物が挙げられる。

[0030]

[化8]



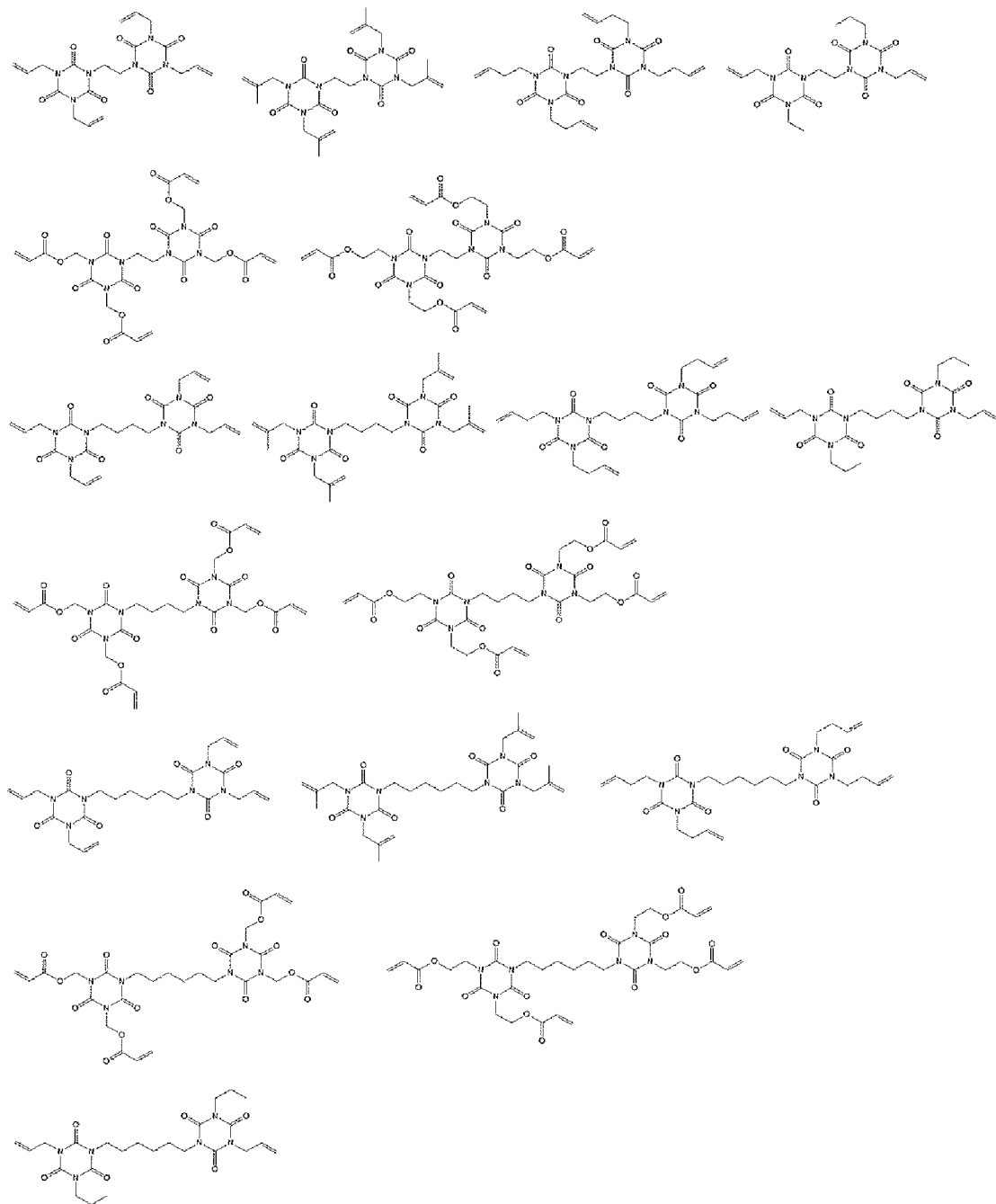
[0031] [化9]



[0032] 一般式 (A) で表される化合物としては、特に好ましくは、以下の構造の化合物が挙げられる。

[0033]

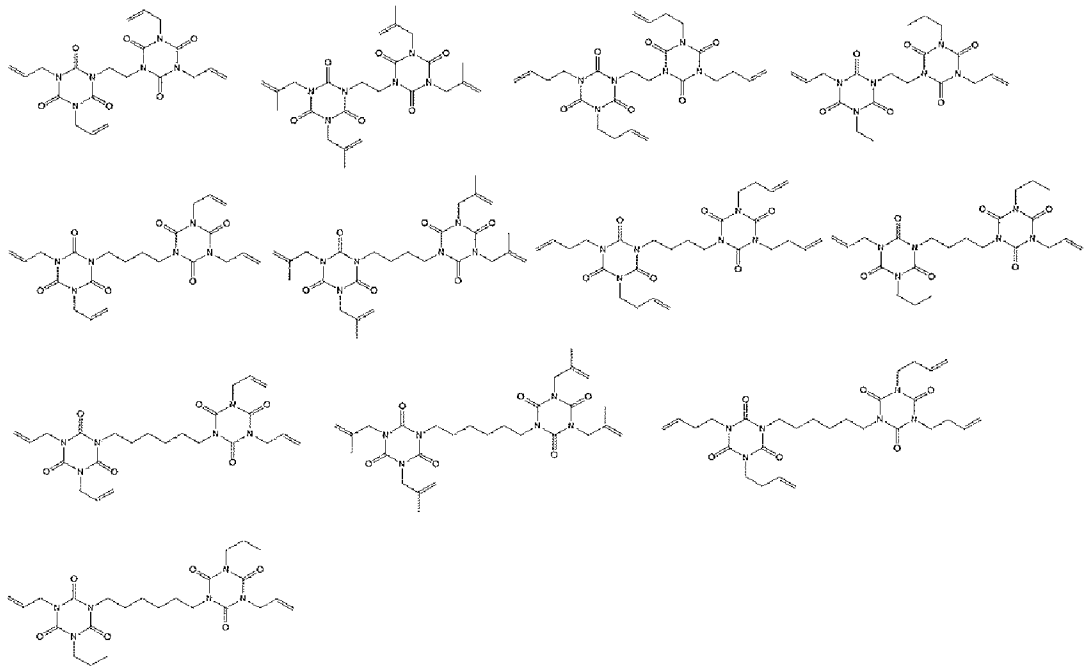
[化10]



[0034] 一般式 (A) で表される化合物としては、最も好ましくは、以下の構造の化合物が挙げられる。

[0035]

[化11]



[0036] 本実施形態に用いる一般式（A）で表される化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

本実施形態の非水系電解液全体に対する一般式（A）で表される化合物の含有量は、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上であり、また、通常10質量%以下、好ましくは2.00質量%以下、より好ましくは1.50質量%以下、さらに好ましくは1.00質量%以下、特に好ましくは0.75質量%以下、最も好ましくは0.60質量%以下である。一般式（A）で表される化合物の含有量がこの範囲であれば高温保存におけるガスの発生が抑制できるだけでなく、電池抵抗の増加も抑制できる。非水系電解液中の一般式（A）で表される化合物の含有量の測定方法は、例えば、¹H-NMRが挙げられる。

[0037] 一般式（A）で表される化合物を含有する非水系電解液を用いることにより、高温保存におけるガス発生の抑制だけでなく、電池抵抗の増加も抑制できるメカニズムは明らかではないが、以下の様に推測する。

非水系電解液の構成成分であるリチウム塩や溶媒であるカーボネート化合物は、初期充電時に負極と電気化学的に反応し、分解反応が進行する。一般式（A）で表される化合物は構造内に、それら還元分解物と反応する部位を有するため、負極上に一般式（A）で表される化合物と電解液成分の分解物から成る複合的な被膜を形成する。この被膜は高温下での絶縁性が高いため、高温保存時の負極での副反応を抑え、ガス発生を抑制する。また、従来用いられてきた、例えば、特許文献1に記載された重合性官能基を分子内に有するイソシアヌル酸化合物は、初回充電時に反応が十分に進行せずに構造内の反応部位が残っている場合は、高温保存時に電解液の還元分解物と残存している反応部位との反応が過剰に進行し、電池抵抗が増大してしまうと考えられる。一方、一般式（A）で表される化合物は、還元分解物との反応性を有するユニットの間にアルキレン鎖を有するため、例え、初回充電時に反応が十分に進行せずに構造内の反応部位が残ってしまっている場合でも、高温保存試験中に被膜形成反応が均一に進行し、局所的な抵抗増大を抑制することに成功したものと推測する。これにより、高温保存におけるガス発生の抑制だけでなく、電池抵抗の増加抑制の両方を実現することができたものと推測する。

[0038] 一般式（A）で表される化合物の製造方法は、特に限定されず、例えば特開2015-151413号公報に開示された方法等、公知の方法により製造可能である。

なお、本実施形態の非水系電解液に、一般式（A）で表される化合物を含有させる方法は、特に制限されない。上記化合物を直接電解液に添加する方法の他に、電池内又は電解液中において上記化合物を発生させる方法が挙げられる。

本実施形態における一般式（A）で表される化合物の含有量とは、非水系電解液の製造時点、非水系電解液の電池への注液時点又は電池として出荷された何れかの時点での含有量を意味する。

[0039] <1-2. 添加剤>

本実施形態の非水系電解液は、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、各種の添加剤を含有していてもよい。添加剤は、従来公知のものを任意に用いることができる。添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

添加剤としては、なかでも、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素原子を有する環状カーボネート、シアノ基を有する化合物、ジイソシアネート化合物、環状スルホン酸エステル、フッ素化された塩及びオキサレート塩からなる群Wより選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0040] <1-2-1. 炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート>

前記群Wにおける炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート（以下、「不飽和環状カーボネート」と記載する場合がある）としては、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はなく、任意の不飽和環状カーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有する環状カーボネートも、不飽和環状カーボネートに包含されることとする。

[0041] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類；芳香環、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類；フェニル基を有する環状カーボネート類；ビニル基を有する環状カーボネート類；アリル基を有する環状カーボネート類；カテコール基を有する環状カーボネート類等が挙げられる。好ましくは、ビニレンカーボネート類；ビニル基を有するエチレンカーボネート類；アリル基を有するエチレンカーボネート類；フェニル基を有するエチレンカーボネート類；である。

[0042] ビニレンカーボネート類としては、

ビニレンカーボネート、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、フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4,5-ジビニル

ビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0043] 芳香環、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、

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、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-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, 5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0044] 中でも、好ましい不飽和環状カーボネートとしては、

ビニレンカーボネート、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、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリ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, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-アリル-5-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, 5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネートが挙げられる。

[0045] また、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートはさらに安定な界面保護被膜を形成するので、特に好ましい。

不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。前記分子量は、好ましくは80以上、より好ましくは85以上であり、また、好ましくは250以下、より好ましくは150以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。また、市販品を入手して使用してもよい。

[0046] 不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、本実施形態の非水系電解液全体に対する不飽和環状カーボネートの含有量は、非水系電解液100質量%中、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、5.0質量%以下、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、特に好ましくは2.0質量%以下である。不飽和環状カーボネートの含有量がこの範囲内であれば、高温保存時に電池抵抗が増大するといった事態を回避しやすい。不飽和環状カーボネートを2種以上併用する場合には、不飽和環状カーボネートの合計量が上記範囲を満たすようであればよい。

[0047] <1-2-2. フッ素原子を有する環状カーボネート>

前記群Wにおけるフッ素原子を有する環状カーボネートとしては、炭素原子数2~6のアルキレン基を有する環状カーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられ、例えばエチレンカーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられる。エチレンカーボネートのフッ素化物の誘導体としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素原子数1~4個のアルキル基）で置換されたエチレンカーボネートのフッ素化物が挙げられる。中でもフッ素原子

を1～8個有するエチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

[0048] 具体的には、

モノ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、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-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、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5,5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0049] 中でも、モノ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及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種が、非水系電解液に高イオン伝導性を与え、かつ好適に界面保護被膜を形成する点でより好ましい。

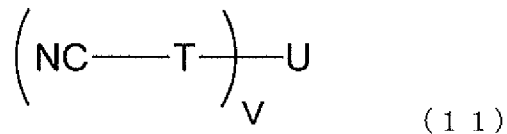
[0050] フッ素原子を有する環状カーボネート化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。実施形態非水系電解液全体に対するフッ素原子を有する環状カーボネートの含有量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、特に好ましくは1質量%以上であり、また、通常50.0質量%以下、好ましくは30.0質量%以下、より好ましくは20.0質量%以下、更に好ましくは10.0質量%以下である。フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を2種以上併用する場合には、フッ素原子を有する環状カーボネート化

化合物の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0051] <1-2-3. シアノ基を有する化合物>

前記群Wにおけるシアノ基を有する化合物としては、分子内にシアノ基を有している化合物であれば特にその種類は限定されないが、下記一般式(11)で表される化合物がより好ましい。シアノ基を有する化合物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

[0052] [化12]



[0053] 一般式(11)中、Tは、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびリン原子からなる群から選ばれる原子で構成された有機基を表し、Uは置換基を有していてもよい炭素数1から10のV価の有機基である。Vは1以上の整数であり、Vが2以上の場合は、Tは互いに同一であっても異なってもよい。

シアノ基を有する化合物の分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。シアノ基を有する化合物の分子量は、通常40以上であり、好ましくは45以上、より好ましくは50以上であり、また、通常200以下、好ましくは180以下、より好ましくは170以下である。シアノ基を有する化合物の分子量がこの範囲であれば、非水系電解液に対するシアノ基を有する化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。

[0054] 一般式(11)で表される化合物の具体例としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、2-メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニ

トリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-2-ペンテンニトリル、3-メチル-2-ペンテンニトリル、2-ヘキセンニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2-フルオロプロピオニトリル、3-フルオロプロピオニトリル、2,2-ジフルオロプロピオニトリル、2,3-ジフルオロプロピオニトリル、3,3-ジフルオロプロピオニトリル、2,2,3-トリフルオロプロピオニトリル、3,3,3-トリフルオロプロピオニトリル、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、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、ペンタフルオロプロピオニトリル等のシアノ基を1つ有する化合物；

[0055] マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert-ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2,2-ジメチルスクシノニトリル、2,3-ジメチルスクシノニトリル、トリメチルスクシノニトリル、テトラメチルスクシノニトリル、3,3'-(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等のシアノ基を2つ有する化合物；

1,2,3-トリス(2-シアノエトキシ)プロパン、トリス(2-シアノエチル)アミン等のシアノ基を3つ有する化合物；

[0056] メチルシアネート、エチルシアネート、プロピルシアネート、ブチルシアネート、ペンチルシアネート、ヘキシルシアネート、ヘプチルシアネートなどのシアネート化合物；

メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、プロピルチオシアネート、ブチルチオシアネート、ペンチルチオシアネート、ヘキシルチオシアネート、ヘプチルチオシアネート、メタンスルホニルシアニド、エタンスルホニ

ルシアニド、プロパンスルホニルシアニド、ブタンスルホニルシアニド、ペンタンスルホニルシアニド、ヘキサンスルホニルシアニド、ヘプタンスルホニルシアニド、メチルスルフロシアニダート、エチルスルフロシアニダート、プロピルスルフロシアニダート、ブチルスルフロシアニダート、ペンチルスルフロシアニダート、ヘキシルスルフロシアニダート、ヘプチルスルフロシアニダートなどの含硫黄化合物；

[0057] シアノジメチルホスフィン、シアノジメチルホスフィンオキシド、シアノメチルホスフィン酸メチル、シアノメチル亜ホスフィン酸メチル、ジメチルホスフィン酸シアニド、ジメチル亜ホスフィン酸シアニド、シアノホスホン酸ジメチル、シアノ亜ホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸シアノメチル、メチル亜ホスホン酸シアノメチル、リン酸シアノジメチル亜リン酸シアノジメチルなどの含リン化合物；
等が挙げられる。

[0058] これらのうち、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリルが保存特性向上の点から好ましく、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル等のシアノ基を2つ有する化合物がより好ましい。

[0059] シアノ基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。本実施形態の非水系電解液全体に対するシアノ基を有する化合物の含有量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、前記非水系電解液に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、また、通常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%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、低温出力特性や充放電レート特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

[0060] <1-2-4. ジイソシアネート化合物>

前記群Wにおけるジイソシアネート化合物としては、分子内に、窒素原子をイソシアナト基にのみ有し、また、イソシアナト基を2つ有して、下記一般式(12)で表される化合物が好ましい。

[0061] [化13]



[0062] 上記一般式(12)において、Yは環状構造を含み、かつ炭素数2以上15以下の有機基である。Yの炭素数は、通常2以上、好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、また、通常15以下、好ましくは14以下、より好ましくは12以下、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは8以下である。

上記一般式(12)中、Yは、炭素数4~6のシクロアルキレン基あるいは芳香族炭化水素基を1つ以上有する、炭素数4~15の有機基であることが特に好ましい。このとき、シクロアルキレン基上の水素原子はメチル基またはエチル基で置換されていてもよい。上記環状構造を有するジイソシアネート化合物は、立体的に嵩高い分子であるため、正極上での副反応が起こりにくく、その結果、サイクル特性ならびに高温保存特性が向上する。

[0063] シクロアルキレン基あるいは芳香族炭化水素基に結合する基の結合部位は特段限定されず、メタ位、パラ位、オルト位のいずれであってもよいが、メタ位又はパラ位が、皮膜間架橋距離が適切となることでリチウムイオン伝導性に有利となり、抵抗を低下させやすいために好ましい。また、シクロアルキレン基はシクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基であることが、ジイソシアネート化合物自体が副反応を起こしにくい観点で好ましく、シクロヘキシレン基であることが、分子運動性の影響により抵抗を低下させやすいこ

とからより好ましい。

[0064] また、シクロアルキレン基あるいは芳香族炭化水素基とイソシアナト基との間には炭素数1～3のアルキレン基を有していることが好ましい。アルキレン基を有することで立体的に嵩高くなるため、正極上での副反応が起こりにくくなる。さらにアルキレン基が炭素数1～3であれば全分子量に対するイソシアナト基の占める割合が大きく変化しないため、本発明の効果が顕著に発現しやすくなる。

[0065] 上記一般式(12)で表されるジイソシアネート化合物の分子量は特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。前記分子量は、通常80以上であり、好ましくは115以上、より好ましくは170以上であり、また、通常300以下であり、好ましくは230以下である。ジイソシアネート化合物の分子量がこの範囲であれば、非水系電解液に対するジイソシアネート化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。

[0066] ジイソシアネート化合物の具体例としては、例えば、1,2-ジイソシアナトシクロペンタン、1,3-ジイソシアナトシクロペンタン、1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,2-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-2,2'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-3,3'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、等のシクロアルカン環含有ジイソシアネート類；

[0067] 1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,3-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,5-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、トリレン-3,4-

ジイソシアネート、トリレン-3, 5-ジイソシアネート、1, 2-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、2, 4-ジイソシアナトビフェニル、2, 6-ジイソシアナトビフェニル、2, 2'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジイソシアナトビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-2-メチルビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-3-メチルビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアナト-2-メチルジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアナト-3-メチルジフェニルメタン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、1, 5-ジイソシアナトナフタレン、1, 8-ジイソシアナトナフタレン、2, 3-ジイソシアナトナフタレン、1, 5-ビス (イソシアナトメチル) ナフタレン、1, 8-ビス (イソシアナトメチル) ナフタレン、2, 3-ビス (イソシアナトメチル) ナフタレン等の芳香環含有ジイソシアネート類；などが挙げられる。

[0068] これらの中でも、1, 2-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 3-ジイソシアナトシクロペンタン、1, 2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 2-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 2-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、2, 4-ジイソシアナトビフェニル、2, 6-ジイソシアナトビフェニルが、負極上により緻密な複合的な皮膜が形成され、その結果、電池耐久性が向上するため、好ましい。

[0069] これらの中でも、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、

1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 2-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼンが、その分子の対称性から負極上にリチウムイオン伝導性に有利な皮膜が形成され、その結果、低温出力特性及びサイクル特性等の電池特性がさらに向上するため、より好ましい。

[0070] また上述したジイソシアネート化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

本実施形態の非水系電解液において、前記ジイソシアネート化合物の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本実施形態の非水系電解液全体に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。前記ジイソシアネート化合物の含有量が上記範囲内であると、低温出力及びサイクル特性等の電池特性がさらに向上する傾向にある。

なお、ジイソシアネート化合物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。また、市販品を用いてもよい。

[0071] <1-2-5. 環状スルホン酸エステル>

前記群Wにおける環状スルホン酸エステルについては、特にその種類は限定されない。

環状スルホン酸エステルの具体例としては、例えば、

1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、2-メチル-1, 3-プロパンスルトン、3-メチル-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペ

ン-1, 3-スルトン、2-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、2-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、3-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、1-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、2-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、3-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、4-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、1-メチル-1, 4-ブタンスルトン、2-メチル-1, 4-ブタンスルトン、3-メチル-1, 4-ブタンスルトン、4-メチル-1, 4-ブタンスルトン、1-ブテン-1, 4-スルトン、2-ブテン-1, 4-スルトン、3-ブテン-1, 4-スルトン、1-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、2-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、3-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、4-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、1-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、2-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、3-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、4-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、1-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、2-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、3-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、4-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、1-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、2-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、3-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、4-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、1-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、2-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、3-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、4-メチル-2-ブテン-1, 4-スルトン、1-メチル-3-ブテン-1, 4-スル

トン、2-メチル-3-ブテン-1, 4-スルトン、3-メチル-3-ブテン-1, 4-スルトン、4-メチル-3-ブテン-1, 4-スルトン、1, 5-ペンタンスルトン、1-フルオロ-1, 5-ペンタンスルトン、2-フルオロ-1, 5-ペンタンスルトン、3-フルオロ-1, 5-ペンタンスルトン、4-フルオロ-1, 5-ペンタンスルトン、5-フルオロ-1, 5-ペンタンスルトン、1-メチル-1, 5-ペンタンスルトン、2-メチル-1, 5-ペンタンスルトン、3-メチル-1, 5-ペンタンスルトン、4-メチル-1, 5-ペンタンスルトン、5-メチル-1, 5-ペンタンスルトン、1-ペンテン-1, 5-スルトン、2-ペンテン-1, 5-スルトン、3-ペンテン-1, 5-スルトン、4-ペンテン-1, 5-スルトン、1-フルオロ-1-ペンテン-1, 5-スルトン、2-フルオロ-1-ペンテン-1, 5-スルトン、3-フルオロ-1-ペンテン-1, 5-スルトン、4-フルオロ-1-ペンテン-1, 5-スルトン、5-フルオロ-1-ペンテン-1, 5-スルトン、1-フルオロ-2-ペンテン-1, 5-スルトン、2-フルオロ-2-ペンテン-1, 5-スルトン、3-フルオロ-2-ペンテン-1, 5-スルトン、4-フルオロ-2-ペンテン-1, 5-スルトン、5-フルオロ-2-ペンテン-1, 5-スルトン、1-フルオロ-3-ペンテン-1, 5-スルトン、2-フルオロ-3-ペンテン-1, 5-スルトン、3-フルオロ-3-ペンテン-1, 5-スルトン、4-フルオロ-3-ペンテン-1, 5-スルトン、5-フルオロ-3-ペンテン-1, 5-スルトン、1-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、2-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、3-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、4-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、5-フルオロ-4-ペンテン-1, 5-スルトン、1-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、2-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、3-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、4-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、5-メチル-1-ペンテン-1, 5-スルトン、1-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、2-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、

3-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、4-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、5-メチル-2-ペンテン-1, 5-スルトン、1-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、2-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、3-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、4-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、5-メチル-3-ペンテン-1, 5-スルトン、1-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、2-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、3-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、4-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトン、5-メチル-4-ペンテン-1, 5-スルトンなどのスルトン化合物；

[0072] メチレンスルフェート、エチレンスルフェート、プロピレンスルフェートなどのスルフェート化合物；

メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネートなどのジスルホネート化合物；

1, 2, 3-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、3-メチル-1, 2, 3-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、3H-1, 2, 3-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、5H-1, 2, 3-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、1, 2, 4-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、4-メチル-1, 2, 4-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、3H-1, 2, 4-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、5H-1, 2, 4-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、1, 2, 5-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、5-メチル-1, 2, 5-オキサチアゾリジン-2, 2-ジオキシド、3H-1, 2, 5-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、5H-1, 2, 5-オキサチアゾール-2, 2-ジオキシド、1, 2, 3-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、5, 6-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、1, 2, 4-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、4-メチル-1, 2, 4-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、5, 6-ジヒドロ-1, 2, 4-オキサチアジン

-2, 2-ジオキシド、3, 6-ジヒドロ-1, 2, 4-オキサチアジン-
 2, 2-ジオキシド、3, 4-ジヒドロ-1, 2, 4-オキサチアジン-2
 , 2-ジオキシド、1, 2, 5-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、
 5-メチル-1, 2, 5-オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、5, 6-
 -ジヒドロ-1, 2, 5-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、3, 6-
 ジヒドロ-1, 2, 5-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、3, 4-ジ
 ヒドロ-1, 2, 5-オキサチアジン-2, 2-ジオキシド、1, 2, 6-
 オキサチアジナン-2, 2-ジオキシド、6-メチル-1, 2, 6-オキサ
 チアジナン-2, 2-ジオキシド、5, 6-ジヒドロ-1, 2, 6-オキサ
 チアジン-2, 2-ジオキシド、3, 4-ジヒドロ-1, 2, 6-オキサチ
 アジン-2, 2-ジオキシド、5, 6-ジヒドロ-1, 2, 6-オキサチア
 ジン-2, 2-ジオキシドなどの含窒素化合物；

[0073] 1, 2, 3-オキサチアホスホラン-2, 2-ジオキシド、3-メチル-
 1, 2, 3-オキサチアホスホラン-2, 2-ジオキシド、3-メチル-1
 , 2, 3-オキサチアホスホラン-2, 2, 3-トリオキシド、3-メトキシ
 シ-1, 2, 3-オキサチアホスホラン-2, 2, 3-トリオキシド、1,
 2, 4-オキサチアホスホラン-2, 2-ジオキシド、4-メチル-1, 2
 , 4-オキサチアホスホラン-2, 2-ジオキシド、4-メチル-1, 2,
 4-オキサチアホスホラン-2, 2, 4-トリオキシド、4-メトキシ-1
 , 2, 4-オキサチアホスホラン-2, 2, 4-トリオキシド、1, 2, 5-
 -オキサチアホスホラン-2, 2-ジオキシド、5-メチル-1, 2, 5-
 オキサチアホスホラン-2, 2-ジオキシド、5-メチル-1, 2, 5-オ
 キサチアホスホラン-2, 2, 5-トリオキシド、5-メトキシ-1, 2,
 5-オキサチアホスホラン-2, 2, 5-トリオキシド、1, 2, 3-オキ
 サチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、3-メチル-1, 2, 3-オキ
 サチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、3-メチル-1, 2, 3-オキ
 サチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、3-メトキシ-1, 2,
 3-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、1, 2, 4-オ

キサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、4-メチル-1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、4-メチル-1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、4-メチル-1, 5, 2, 4-ジオキサチアホスフィナン-2, 4-ジオキシド、4-メトキシ-1, 5, 2, 4-ジオキサチアホスフィナン-2, 4-ジオキシド、3-メトキシ-1, 2, 4-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、5-メチル-1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、5-メチル-1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、5-メトキシ-1, 2, 5-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、6-メチル-1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2-ジオキシド、6-メチル-1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシド、6-メトキシ-1, 2, 6-オキサチアホスフィナン-2, 2, 3-トリオキシドなどの含リン化合物；

が挙げられる。

[0074] これらのうち、1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンズルトン、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネートが非水系電解液の保存特性向上の点から好ましく、

1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、メチレンメタンジスルホネートがより好ましい。

[0075] 環状スルホン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意

の組み合わせ及び比率で併有してもよい。本実施形態の非水系電解液全体に対する環状スルホン酸エステルの含有量に特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、通常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、特に好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。上記範囲を満たした場合は、非水系電解液電池の出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

[0076] <1-2-6. フッ素化された塩>

前記群Wにおけるフッ素化された塩に特に制限はないが、構造内に脱離性の高いフッ素原子を有しているため、例えば、一般式(A)で表される化合物が還元反応を受け生成するアニオン(求核種)と好適に反応し、複合的被膜を形成することができることから、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩又はビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩が好ましい。フッ素原子の脱離性が特に高いこと、求核種との反応が好適に進行することから、ジフルオロリン酸塩又はフルオロスルホン酸塩がより好ましい。以下、これらの各種塩について説明する。

[0077] <<ジフルオロリン酸塩>>

ジフルオロリン酸塩のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、及び、 $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ (式中、 $\text{R}^{13}\sim\text{R}^{16}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~12の有機基を表わす。)で表されるアンモニウム等がその例として挙げられる。

[0078] 上記アンモニウムの $\text{R}^{13}\sim\text{R}^{16}$ で表わされる炭素数1~12の有機基としては特に限定はないが、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリーール基、置

換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でも R¹³ ~ R¹⁶ が、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は窒素原子含有複素環基であることが好ましい。

[0079] ジフルオロリン酸塩の具体例としては、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム等が挙げられ、ジフルオロリン酸リチウムが好ましい。

ジフルオロリン酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0080] 本実施形態の非水系電解液全体に対するジフルオロリン酸塩の含有量は特に限定されないが、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常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、さらに好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。ジフルオロリン酸塩を2種以上併用する場合には、ジフルオロリン酸塩の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

ジフルオロリン酸塩の含有量がこの範囲内であれば、充放電に伴う非水系電解液電池の膨れを好適に抑制できる。

[0081] <<フルオロスルホン酸塩>>

フルオロスルホン酸塩のカウンターカチオンとしては前記ジフルオロリン酸塩の場合と同様の説明が適用される。

フルオロスルホン酸塩の具体例としては、フルオロスルホン酸リチウム、フルオロスルホン酸ナトリウム、フルオロスルホン酸カリウム、フルオロスルホン酸ルビジウム、フルオロスルホン酸セシウム等が挙げられ、フルオロスルホン酸リチウムが好ましい。

[0082] フルオロスルホン酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、本実施形態の非水系電解液全体に対するフルオロスルホン酸塩の含有量は特に限定されないが、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以

上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常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、さらに好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。フルオロスルホン酸塩を2種以上併用する場合には、フルオロスルホン酸塩の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

フルオロスルホン酸塩の含有量がこの範囲内であれば、充放電に伴う非水系電解液電池の膨れを好適に抑制できる。

[0083] <<ビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩>>

ビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩のカウンターカチオンとしては前記ジフルオロリン酸塩の場合と同様の説明が適用される。

ビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩としては、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、ナトリウムビスフルオロスルホニルイミド、カリウムビスフルオロスルホニルイミド等が挙げられ、リチウムビスフルオロスルホニルイミドが好ましい。

[0084] 本実施形態の非水系電解液全体に対するビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩の含有量は、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常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%以下である。ビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩を2種以上併用する場合には、ビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

ビスフルオロスルホニルイミド構造を有する塩の含有量がこの範囲内であれば、充放電に伴う非水系電解液電池の膨れを好適に抑制できる。

[0085] <1-2-7. オキサレート塩>

オキサレート塩のカウンターカチオンとしては前記ジフルオロリン酸塩の場合と同様の説明が適用される。

前記群Wにおけるオキサレート塩の具体例としては、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、リチウムテト

ラフルオロオキサラトフォスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）フォスフェート、リチウムトリス（オキサラト）フォスフェート等が挙げられ、

リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）フォスフェートが好ましい。

[0086] オキサラート塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、本実施形態の非水系電解液全体に対するオキサラート塩の含有量は、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常8質量%未満、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1.5質量%以下である。オキサラート塩を2種以上併用する場合には、オキサラート塩の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

オキサラート塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0087] <1-3. 電解質>

本実施形態の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその成分として、電解質を含有する。本実施形態の非水系電解液に用いられる電解質について特に制限は無く、公知の電解質を用いることができる。以下、電解質の具体例について詳述する。

[0088] <リチウム塩>

本実施形態の非水系電解液における電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、この用途に用いることが知られているものであれば特に制限がなく、任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

[0089] 例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTa

LiWF_6 等の無機リチウム塩；

LiPF_6 等のフルオロリン酸リチウム塩類；

LiWOF_5 等のタングステン酸リチウム塩類；

HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 CF_3CF_2
 $\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム
 塩類；

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸リチウム塩類；

$\text{LiN}(\text{FCO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$
 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}$
 $2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1，2-パーフルオロエタンジスルホニルイミ
 ド、リチウム環状1，3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 LiN
 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のリチウムイミド塩類；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$
 等のリチウムメチド塩類；

リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビス（オキサラト）ボ
 レート、リチウムテトラフルオロオキサラトフォスフェート、リチウムジフ
 ルオロビス（オキサラト）フォスフェート、リチウムトリス（オキサラト）
 フォスフェート等のリチウムオキサラート塩類；

その他、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}$
 $3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_3CF_3 、 LiBF_3C_2
 F_5 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 Li
 $\text{iBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リ
 チウム塩類；

等が挙げられる。

[0090] 本実施形態で得られる高温保存時のガス発生抑制及び電池抵抗抑制の効果
 に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点
 から、無機リチウム塩類、フルオロリン酸リチウム塩類、スルホン酸リチウ

ム塩類、リチウムイミド塩類、リチウムオキサレート塩類、の中から選ばれるものが好ましい。

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、リチウムテトラフルオロオキサレートフォスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、リチウムトリス(オキサレート)フォスフェート等が低温出力特性やハイレート充放電特性、インピーダンス特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から特に好ましい。また、上記電解質塩は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0091] 非水系電解液中のこれらの電解質の総濃度は、特に制限はないが、非水系電解液の全量に対して、通常8質量%以上、好ましくは8.5質量%以上、より好ましくは9質量%以上である。また、その上限は、通常18質量%以下、好ましくは17質量%以下、より好ましくは16質量%以下である。電解質の総濃度が上記範囲内であると、電気伝導率が電池動作に適正となるため、十分な出力特性が得られる傾向にある。

本実施形態の非水系電解液において、リチウムイオンの含有量に対する一般式(A)で表される化合物の含有量の質量比は、本発明の効果を著しく損なわない限り、特に限定されないが、0.0001以上が好ましく、0.001以上であることがより好ましく、0.01以上であることが特に好ましい。また、上限値としては、0.5以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.1以下であることが特に好ましい。上述の化合物の前記質量比が上記の好ましい範囲内であると、一般式(A)で表される化合物により絶縁性被膜が電極表面上に均一に形成されるため、電池の

抵抗と高温保存時のガス発生量のバランスが良いという点で好ましい。

[0092] <1-4. 非水溶媒>

本実施形態の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその主成分として、上述した電解質を溶解する非水溶媒を含有する。ここで用いる非水溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート、エーテル系化合物、スルホン系化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0093] <1-4-1. 飽和環状カーボネート>

飽和環状カーボネートとしては、通常炭素数2~4のアルキレン基を有するものが挙げられ、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から炭素数2~3の飽和環状カーボネートが好ましく用いられる。

飽和環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好ましく、酸化・還元されにくいエチレンカーボネートがより好ましい。飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0094] 飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、1種を単独で用いる場合の含有量の下限は、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常3体積%以上、好ましくは5体積%以上である。飽和環状カーボネートの合計含有量も特に限定されないが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常3体積%以上、好ましくは5体積%以上である。この範囲とすることで、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。また、飽和環状カーボネートの合計含有量は、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。この範囲とすることで、非水

系電解液の酸化・還元耐性が向上し、高温保存時の安定性が向上する傾向にある。

尚、本明細書における体積%とは25℃、1気圧における体積を意味する。

[0095] <1-4-2. 鎖状カーボネート>

鎖状カーボネートとしては、通常炭素数3~7のものが用いられ、電解液の粘度を適切な範囲に調整するために、炭素数3~5の鎖状カーボネートが好ましく用いられる。

具体的には、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。

[0096] 中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネートが好ましく、特に好ましくはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートである。

また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート類（以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある。）も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下であり、好ましくは4以下である。フッ素化鎖状カーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、それらは互いに同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。フッ素化鎖状カーボネートとしては、フッ素化ジメチルカーボネート誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート誘導体等が挙げ

られる。

[0097] フッ素化ジメチルカーボネート誘導体としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス（フルオロメチル）カーボネート、ビス（ジフルオロ）メチルカーボネート、ビス（トリフルオロメチル）カーボネート等が挙げられる。

フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体としては、2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2-フルオロエチルジ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等が挙げられる。

[0098] フッ素化ジエチルカーボネート誘導体としては、エチルー（2-フルオロエチル）カーボネート、エチルー（2, 2-ジフルオロエチル）カーボネート、ビス（2-フルオロエチル）カーボネート、エチルー（2, 2, 2-トリフルオロエチル）カーボネート、2, 2-ジフルオロエチルー-2'-フルオロエチルカーボネート、ビス（2, 2-ジフルオロエチル）カーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルー-2'-フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルー-2', 2'-ジ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）カーボネート等が挙げられる。

[0099] 鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

鎖状カーボネートの含有量は特に限定されないが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常15体積%以上であり、好ましくは20体積%以上、より好ましくは25体積%以上である。また、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。鎖状カーボネート

の含有量を上記範囲とすることによって、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液電池の出力特性を良好な範囲としやすくなる。鎖状カーボネートを2種以上併用する場合には、鎖状カーボネートの合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0100] さらに、特定の鎖状カーボネートに対して、エチレンカーボネートを特定の含有量で組み合わせることにより、電池性能を著しく向上させることができる。

例えば、特定の鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを選択した場合、エチレンカーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常15体積%以上、好ましくは20体積%、また通常45体積%以下、好ましくは40体積%以下であり、ジメチルカーボネートの含有量は、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また通常50体積%以下、好ましくは45体積%以下であり、エチルメチルカーボネートの含有量は通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また通常50体積%以下、好ましくは45体積%以下である。含有量を上記範囲内とすることで、高温安定性に優れ、ガス発生が抑制される傾向がある。

[0101] <1-4-3. エーテル系化合物>

エーテル系化合物としては、炭素数3~10の鎖状エーテル、及び炭素数3~6の環状エーテルが好ましい。

炭素数3~10の鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジ(2-フルオロエチル)エーテル、ジ(2,2-ジフルオロエチル)エーテル、ジ(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル、エチル(2-フルオロエチル)エーテル、エチル(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル、エチル(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル、(2-フルオロエチル)(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)エーテル、(2,2,2-ト

リフルオロエチル) (1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル) エーテル、エチル-n-プロピルエーテル、エチル (3-フルオロ-n-プロピル) エーテル、エチル (3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) エーテル、エチル (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、エチル (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、2-フルオロエチル-n-プロピルエーテル、(2-フルオロエチル) (3-フルオロ-n-プロピル) エーテル、(2-フルオロエチル) (3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) エーテル、(2-フルオロエチル) (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(2-フルオロエチル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチル-n-プロピルエーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル) (3-フルオロ-n-プロピル) エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル) (3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル) (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-n-プロピルエーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル) (3-フルオロ-n-プロピル) エーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル) (3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) エーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル) (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、ジ-n-プロピルエーテル、(n-プロピル) (3-フルオロ-n-プロピル) エーテル、(n-プロピル) (3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) エーテル、(n-プロピル) (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(n-プロピル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、ジ (3-フルオロ-n-プロピル) エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル) (3, 3, 3-トリフ

ルオロ-n-プロピル) エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル) (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、ジ(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) エーテル、(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) (2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、ジ(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) エーテル、(2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル) (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、ジ(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル) エーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジメトキシメタン、エトキシメトキシメタン、メトキシ(2-フルオロエトキシ)メタン、メトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、メトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジエトキシメタン、エトキシ(2-フルオロエトキシ)メタン、エトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、エトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(2-フルオロエトキシ)メタン、(2-フルオロエトキシ)(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、(2-フルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)メタン、(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、メトキシ(2-フルオロエトキシ)エタン、メトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、メトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジエトキシエタン、エトキシ(2-フルオロエトキシ)エタン、エトキシ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(2-フルオロエトキシ)エタン、(2-フルオロエトキシ)(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エ

タン、(2-フルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)エタン、(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ)エタン、エチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0102] 炭素数3~6の環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、2-メチル-1, 3-ジオキサン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等、及びこれらのフッ素化合物が挙げられる。

これらの中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離性を向上させる点で好ましい。特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

[0103] エーテル系化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

エーテル系化合物の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水溶媒100体積%中、通常1体積%以上、好ましくは2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、また、通常30体積%以下、好ましくは25体積%以下、より好ましくは20体積%以下である。エーテル系化合物を2種以上併用する場合には、エーテル系化合物の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。エーテル系化合物の含有量が前記好ましい範囲内であれば、リチウムイオン解離度の向上と鎖状エーテルの粘度低下に由来するイオン伝導度の向上効果を確保しやすい。また、負極活性物質が炭素質材料の場合、鎖状エーテルがリチウムイオンと共に共挿入される現象を抑制できることから、入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲

とすることができる。

[0104] <1-4-4. スルホン系化合物>

スルホン系化合物としては、環状スルホン、鎖状スルホンであっても特に制限されないが、環状スルホンの場合、通常炭素数が3~6、好ましくは炭素数が3~5であり、鎖状スルホンの場合、通常炭素数が2~6、好ましくは炭素数が2~5である化合物が好ましい。また、スルホン系化合物1分子中のスルホニル基の数は、特に制限されないが、通常1又は2である。

[0105] 環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

[0106] スルホラン類としては、スルホラン及び／又はスルホラン誘導体（以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある。）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2, 2-ジフルオロスルホラン、2, 3-ジフルオロスルホラン、2, 4-ジフルオロスルホラン、2, 5-ジフルオロスルホラン、3, 4-ジフルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、2-フルオロ-2-メチルスルホラン、3-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロ-2-メチルスルホラン、4-フルオロ-3-メチルスルホラン、4-フルオロ-2-メチルスルホラン、5-フルオロ-3-メチルスルホラン、5-フルオロ-2-メチルスルホラン、2-フルオロメチルスルホラン、3-フルオロメチルスルホラン、2-ジフルオ

ロメチルスルホラン、3-ジフルオロメチルスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、3-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、5-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0107] また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、*n*-プロピルエチルスルホン、ジ-*n*-プロピルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、イソプロピルエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*n*-ブチルエチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、パーフルオロエチルメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、ジ(トリフルオロエチル)スルホン、パーフルオロジエチルスルホン、フルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、ジフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、フルオロメチルイソプロピルスルホン、ジフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロエチルイソプロピルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、ペンタフルオロエチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-*t*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*t*-ブチルス

ルホン等が挙げられる。

[0108] 中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロメチル-*t*-ブチルスルホン等が電解液の高温保存安定性が向上する点で好ましい。

[0109] スルホン系化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常0.3体積%以上、好ましくは0.5体積%以上、より好ましくは1体積%以上であり、また、通常40体積%以下、好ましくは35体積%以下、より好ましくは30体積%以下である。スルホン系化合物を2種以上併用する場合には、スルホン系化合物の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。スルホン系化合物の含有量が前記範囲内であれば、高温保存安定性に優れた電解液が得られる傾向にある。

[0110] <1-5. 助剤>

本実施形態の非水系電解液において、本発明の効果を奏する範囲で以下の助剤を含有してもよい。

エリスリタンカーボネート、スピロビスジメチレンカーボネート、メ

トキシエチル-メチルカーボネート等のカーボネート化合物；

メチル-2-プロピニルオギザレート、エチル-2-プロピニルオギザレート、ビス(2-プロピニル)オギザレート、2-プロピニルアセテート、2-プロピニルホルメート、2-プロピニルメタクリレート、ジ(2-プロピニル)グルタレート、メチル-2-プロピニルカーボネート、エチル-2-プロピニルカーボネート、ビス(2-プロピニル)カーボネート、2-ブチン-1, 4-ジイル-ジメタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイル-ジエタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイル-ジホルメート、2-ブチン-1, 4-ジイル-ジアセテート、2-ブチン-1, 4-ジイル-ジプロピオネート、4-ヘキサジン-1, 6-ジイル-ジメタンスルホネート、2-プロピニル-メタンスルホネート、1-メチル-2-プロピニル-メタンスルホネート、1, 1-ジメチル-2-プロピニル-メタンスルホネート、2-プロピニル-エタンスルホネート、2-プロピニル-ビニルスルホネート、2-プロピニル-2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、1-メチル-2-プロピニル-2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、1, 1-ジメチル-2-プロピニル-2-(ジエトキシホスホリル)アセテート等の三重結合含有化合物；

[0111] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のスピロ化合物；

エチレンサルファイト、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、硫酸エチレン、硫酸ビニレン、ジフェニルスルホン、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド、メチル硫酸トリメチルシリル、エチル硫酸トリメチルシリル、2-プロピニル-トリメチルシリルスルフェート等の含硫黄化合物；

2-イソシアナトエチルアクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルクロトネート、2-(2-イソシアナトエ

トキシ) エチルアクリレート、2-(2-イソシアナトエトキシ) エチルメ
タクリレート、2-(2-イソシアナトエトキシ) エチルクロトネート等の
イソシアネート化合物；

1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチ
ル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及び
N-メチルスクシンイミド等の含窒素化合物；

[0112] ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン等の炭化水素化合
物；

フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベン
ゾトリフルオライド、オルトフルオロトルエン、メタフルオロトルエン、パ
ラフルオロトルエン、1,2-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1-
トリフルオロメチル-2-ジフルオロメチルベンゼン、1,3-ビス(トリ
フルオロメチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-3-ジフルオロメチ
ルベンゼン、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1-トリフル
オロメチル-4-ジフルオロメチルベンゼン、1,3,5-トリス(トリフ
ルオロメチル)ベンゼン、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、ペ
ンタフルオロフェニルトリフルオロメタンスルホネート、酢酸ペンタフルオ
ロフェニル、トリフルオロ酢酸ペンタフルオロフェニル、メチルペンタフル
オロフェニルカーボネート等の含フッ素芳香族化合物；

[0113] ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリメトキシシリ
ル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、リン酸トリス(トリメトキシシリ
ル)、ジメトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジエトキシアルミノキ
シトリエトキシシラン、ジプロポキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジ
ブトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリエ
トキシシラン、チタンテトラキス(トリメチルシロキシド)、チタンテトラ
キス(トリエチルシロキシド)、
等のシラン化合物；

[0114] 2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸2-プロピニル、2-(メ

タンスルホニルオキシ) プロピオン酸 2-メチル、2-(メタンスルホニルオキシ) プロピオン酸 2-エチル、メタンスルホニルオキシ酢酸 2-プロピニル、メタンスルホニルオキシ酢酸 2-メチル、メタンスルホニルオキシ酢酸 2-エチル等のエステル化合物；

リチウムエチルメチルオキシカルボニルホスホネート、リチウムエチルエチルオキシカルボニルホスホネート、リチウムエチル-2-プロピニルオキシカルボニルホスホネート、リチウムエチル-1-メチル-2-プロピニルオキシカルボニルホスホネート、リチウムエチル-1, 1-ジメチル-2-プロピニルオキシカルボニルホスホネート等のリチウム塩；

等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

[0115] その他の助剤の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤の含有量は、非水系電解液の全量に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。助剤の含有量がこの範囲であれば、その他助剤の効果が十分に発現させやすく、高温保存安定性が向上する傾向にある。その他の助剤を2種以上併用する場合には、その他の助剤の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0116] <2. 非水系電解液電池>

本発明の一実施形態に係る非水系電解液電池は、集電体及び該集電体上に設けられた正極活物質層を有する正極と、集電体及び該集電体上に設けられた負極活物質層を有しかつ金属イオンを吸蔵及び放出し得る負極と、上述した本発明の一実施形態に係る非水系電解液とを備えるものである。

[0117] <2-1. 電池構成>

本実施形態の非水系電解液電池は、上述した本発明の一実施形態に係る非水系電解液以外の構成については、従来公知の非水系電解液電池と同様であ

る。通常は、上述した非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。従って、本実施形態の非水系電解液電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

[0118] <2-2. 非水系電解液>

非水系電解液としては、上述の本発明の一実施形態に係る非水系電解液を用いる。なお、本実施形態の趣旨を逸脱しない範囲において、本発明の一実施形態に係る非水系電解液に対し、その他の非水系電解液を配合して用いることも可能である。

[0119] <2-3. 負極>

以下に負極に使用される負極活物質について述べる。負極活物質としては、電気化学的に金属イオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素質材料などの構成元素として炭素を有するもの、合金系材料等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0120] <2-3-1. 負極活物質>

負極活物質としては、前記の通り炭素質材料、合金系材料等が挙げられる。

前記炭素質材料としては、（1）天然黒鉛、（2）人造黒鉛、（3）非晶質炭素、（4）炭素被覆黒鉛、（5）黒鉛被覆黒鉛、（6）樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。

[0121] （1）天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壌黒鉛及び／又はこれらの黒鉛を原料に球形化や緻密化等の処理を施して得られた黒鉛粒子等が挙げられる。これらの中でも、粒子の充填性や充放電レート特性の観点から、球形化処理を施した球状もしくは楕円体状の黒鉛が特に好ましい。

前記球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与え

る装置を用いることができる。

[0122] 具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された天然黒鉛（1）の原料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、球形化処理を行なう装置が好ましい。また、原料を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有する装置が好ましい。

[0123] 例えば前述の装置を用いて球形化処理する場合は、回転するローターの周速度を30～100m/秒に設定するのが好ましく、40～100m/秒に設定するのがより好ましく、50～100m/秒に設定するのが更に好ましい。また、球形化処理は、単に原料を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環又は滞留させて処理するのがより好ましい。

[0124] （2）人造黒鉛としては、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルフアイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の有機化合物を、通常2500℃以上、通常3200℃以下の範囲の温度で黒鉛化し、必要に応じて粉碎及び/又は分級して製造されたものが挙げられる。

[0125] この際、ケイ素含有化合物やホウ素含有化合物等を黒鉛化触媒として用いることもできる。また、ピッチの熱処理過程で分離したメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化して得た人造黒鉛が挙げられる。更に一次粒子からなる造粒粒子の人造黒鉛も挙げられる。例えば、メソカーボンマイクロビーズや、コークス等の黒鉛化可能な炭素質材料粉体とタール、ピッチ等の黒鉛化可能な結着剤と黒鉛化触媒を混合し、黒鉛化し、必要に応じて粉碎することで得られる、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した黒鉛粒子が挙げられる。

- [0126] (3) 非晶質炭素としては、タール、ピッチ等の易黒鉛化性炭素前駆体を原料に用い、黒鉛化しない温度領域（400～2200℃の範囲）で1回以上熱処理した非晶質炭素粒子や、樹脂等の難黒鉛化性炭素前駆体を原料に用いて熱処理した非晶質炭素粒子が挙げられる。
- [0127] (4) 炭素被覆黒鉛としては、以下のようにして得られるものが挙げられる。天然黒鉛及び／又は人造黒鉛と、タール、ピッチや樹脂等の有機化合物である炭素前駆体とを混合し、400～2300℃の範囲で1回以上熱処理する。得られた天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を核黒鉛とし、これを非晶質炭素により被覆して炭素黒鉛複合体を得る。この炭素黒鉛複合体が炭素被覆黒鉛（4）として挙げられる。
- [0128] また、前記複合の形態は、核黒鉛の表面全体又は一部を非晶質炭素が被覆した形態でも、複数の一次粒子を前記炭素前駆体起源の炭素を結着剤として複合させた形態であってもよい。また、天然黒鉛及び／又は人造黒鉛にベンゼン、トルエン、メタン、プロパン、芳香族系の揮発分等の炭化水素系ガス等を高温で反応させ、黒鉛表面に炭素を堆積（CVD）させることでも、前記炭素黒鉛複合体を得ることができる。
- [0129] (5) 黒鉛被覆黒鉛としては、以下のようにして得られるものが挙げられる。天然黒鉛及び／又は人造黒鉛と、タール、ピッチや樹脂等の易黒鉛化性の有機化合物の炭素前駆体とを混合し、2400～3200℃程度の範囲で1回以上熱処理する。得られた天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を核黒鉛とし、黒鉛化合物でその核黒鉛の表面全体又は一部を被覆して黒鉛被覆黒鉛（5）が得られる。
- [0130] (6) 樹脂被覆黒鉛は、例えば、天然黒鉛及び／又は人造黒鉛と、樹脂等を混合し、400℃未満の温度で乾燥して得られる天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を核黒鉛とし、樹脂等でその核黒鉛を被覆することで得られる。
- また、以上説明した（1）～（6）の炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0131] 上記（2）～（5）の炭素質材料に用いられるタール、ピッチや樹脂等の

有機化合物としては、石炭系重質油、直流系重質油、分解系石油重質油、芳香族炭化水素、N環化合物、S環化合物、ポリフェニレン、有機合成高分子、天然高分子、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群より選ばれた炭化可能な有機化合物等が挙げられる。また、原料有機化合物は混合時の粘度を調整するため、低分子有機溶媒に溶解させて用いてもよい。

[0132] また、核黒鉛の原料となる天然黒鉛及び／又は人造黒鉛としては、球形化処理を施した天然黒鉛が好ましい。

次に、負極活物質として用いられる上記合金系材料は、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金は、13族及び14族の金属・半金属元素（即ち炭素を除く）を含む材料であることが好ましく、

より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズの単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物であり、

更に好ましくはケイ素及びスズの単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物などの、ケイ素又はスズを構成元素として有るものである。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0133] <Liと合金化可能な金属粒子>

リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の化合物を負極活物質として使用する場合、Liと合金化可能な金属は、粒子形態である。金属粒子が、Liと合金化可能な金属粒子であることを確認するための手法としては、X線回折による金属粒子相の同定、電子顕微鏡による粒子構造の観察及び元素分析、蛍光X線による元素分析等が挙げられる。

[0134] Liと合金化可能な金属粒子としては、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、非水系電解液電池の容量とサイクル寿命の点から、前記金属粒

子は、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、As、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti及びWからなる群から選ばれる金属又はその化合物であることが好ましい。また、2種以上の金属からなる合金を使用してもよく、金属粒子が、2種以上の金属元素により形成された合金粒子であってもよい。これらの中でも、Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及びWからなる群から選ばれる金属又はその金属化合物が好ましい。

[0135] 前記金属化合物としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。また、2種以上の金属からなる合金を使用してもよい。

Liと合金可能な金属粒子の中でも、Si又はSi金属化合物が好ましい。Si金属化合物は、Si金属酸化物であることが好ましい。Si又はSi金属化合物は、電池の高容量化の点で、好ましい。本明細書では、Si又はSi金属化合物を総称してSi化合物と呼ぶ。Si化合物としては、具体的には、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z=C, N$)等が挙げられる。Si化合物は、好ましくは、Si金属酸化物であり、Si金属酸化物は、一般式で表すと SiO_x である。この一般式 SiO_x は、二酸化Si (SiO_2)と金属Si (Si)とを原料として得られるが、そのxの値は通常 $0 \leq x < 2$ である。 SiO_x は、黒鉛と比較して理論容量が大きく、更に非晶質SiあるいはナノサイズのSi結晶は、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能となる。

[0136] Si金属酸化物は、具体的には、 SiO_x と表されるものであり、xは $0 \leq x < 2$ であり、より好ましくは、0.2以上1.8以下、更に好ましくは、0.4以上1.6以下、特に好ましくは、0.6以上1.4以下である。 SiO_x のxがこの範囲であれば、電池が高容量であると同時に、Liと酸素との結合による不可逆容量を低減させることが可能となる。

[0137] ・Liと合金化可能な金属粒子の含有酸素量

Liと合金化可能な金属粒子の含有酸素量は、特に制限はないが、通常0.01~8質量%であり、0.05~5質量%であることが好ましい。粒子

内の酸素分布状態は、表面近傍に存在、粒子内部に存在、粒子内一様に存在のいずれでもかまわないが、特に表面近傍に存在していることが好ましい。Liと合金化可能な金属粒子の含有酸素量が前記範囲内であると、金属粒子とOの強い結合により、非水系電解液二次充放電に伴う体積膨張が抑制され、サイクル特性に優れるので好ましい。

[0138] <Liと合金可能な金属粒子と黒鉛粒子とを含有する負極活物質>

負極活物質は、Liと合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子とを含有するものであってもよい。その負極活物質とは、Liと合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子とが互いに独立した粒子の状態で混合されている混合物でもよいし、Liと合金化可能な金属粒子が黒鉛粒子の表面及び／又は内部に存在している複合体でもよい。

[0139] 上記Liと合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子との複合体（複合粒子ともいう）とは、特に、Liと合金化可能な金属粒子及び黒鉛粒子が含まれている粒子であれば特に制限はないが、好ましくは、Liと合金化可能な金属粒子及び黒鉛粒子が物理的及び／又は化学的な結合によって一体化した粒子である。より好ましい形態としては、Liと合金化可能な金属粒子及び黒鉛粒子が、少なくとも複合粒子表面及びバルク内部の何れにも存在する程度に各々の固体成分が粒子内で分散して存在している状態にあり、それらを物理的及び／又は化学的な結合によって一体化させるために、黒鉛粒子が存在しているような形態である。更に具体的な好ましい形態は、Liと合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子から少なくとも構成される複合材であって、黒鉛粒子、好ましくは、天然黒鉛が曲面を有する折り畳まれた構造を持つ粒子内に、該構造内の間隙にLiと合金化可能な金属粒子が存在していることを特徴とする複合材（負極活物質）である。また、間隙は空隙であってもよいし、非晶質炭素や黒鉛質物、樹脂等、Liと合金化可能な金属粒子の膨張、収縮を緩衝するような物質が、前記間隙中に存在していてもよい。

[0140] ・Liと合金化可能な金属粒子の含有割合

Liと合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子の合計に対するLiと合金化可能

な金属粒子の含有割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは、1.0質量%以上、更に好ましくは2.0質量%以上である。また、通常99質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、特に好ましくは15質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。この範囲であると、Si表面での副反応の制御が可能であり、非水系電解液電池において十分な容量を得ることが可能となる点で好ましい。

[0141] (被覆率)

本実施形態の負極活物質は、炭素質物又は黒鉛質物で被覆されていてもよい。この中でも非晶質炭素質物で被覆されていることが、リチウムイオンの受入性の点から好ましい。この被覆率は、通常0.5%以上30%以下、好ましくは1%以上25%以下、より好ましくは、2%以上20%以下である。被覆率の上限は、電池を組んだ際の可逆容量の観点から、被覆率の下限は、核となる炭素質材料が非晶質炭素によって均一にコートされ強固な造粒がされるという観点、焼成後に粉碎した際、得られる粒子の粒径の観点から、上記範囲とすることが好ましい。

[0142] なお、最終的に得られる負極活物質の有機化合物由来の炭化物の被覆率（含有率）は、負極活物質の量と、有機化合物の量及びJIS K 2270に準拠したミクロ法により測定される残炭率により、下記式で算出することができる。

式：有機化合物由来の炭化物の被覆率（%）＝（有機化合物の質量×残炭率×100）／{負極活物質の質量＋（有機化合物の質量×残炭率）}

[0143] (内部間隙率)

負極活物質の内部間隙率は通常1%以上、好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上、更に好ましくは7%以上である。また通常50%未満、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下である。この内部間隙率が小さすぎると、非水系電解液電池において負極活

物質の粒子内の液量が少なくなる傾向がある。一方、内部間隙率が大きすぎると、電極にした場合に粒子間間隙が少なくなる傾向にある。内部間隙率の下限は充放電特性の観点から、上限は非水系電解液の拡散の観点から上記範囲とすることが好ましい。また、上述したように、この間隙は空隙であってもよいし、非晶質炭素や黒鉛質物、樹脂等、Liと合金化可能な金属粒子の膨張、収縮を緩衝するような物質が、間隙中に存在又は間隙がこれらにより満たされていてもよい。

[0144] <2-3-2. 負極の構成と作製法>

負極の製造は、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のいずれの方法をも用いることができる。例えば、負極活物質に、結着剤、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって形成することができる。

[0145] また、合金系材料負極は、公知のいずれの方法を用いても製造することが可能である。具体的に、負極の製造方法としては、例えば、上述の負極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極とする方法や、圧縮成形してペレット電極とする方法も挙げられるが、通常は負極用の集電体（以下「負極集電体」という場合がある。）上に塗布法、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法が用いられる。この場合、上述の負極活物質に結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを負極集電体に塗布、乾燥した後にプレスして高密度化することにより、負極集電体上に負極活物質層を形成する。

[0146] 負極集電体の材質としては、鋼、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工し易いという点及びコストの点から、銅箔が好ましい。

負極集電体の厚さは、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上であり、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。負極集電体の厚さが厚過ぎると、非水系電解液電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄

過ぎると取り扱いが困難になることがある。

[0147] なお、表面に形成される負極活物質層との結着効果を向上させるため、これら負極集電体の表面は、予め粗面化処理しておくことが好ましい。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理、粗面ロールによる圧延、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線等を備えたワイヤーブラシ等で集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法等が挙げられる。

[0148] また、負極集電体の質量を低減させて電池の質量当たりのエネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの負極集電体を使用することもできる。このタイプの負極集電体は、その開口率を変更することで、質量も自在に変更可能である。また、このタイプの負極集電体の両面に負極活物質層を形成させた場合、この穴を通してのリベット効果により、負極活物質層の剥離が更に起こり難くなる。しかし、開口率があまりに高くなった場合には、負極活物質層と負極集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。

[0149] 負極活物質層を形成するためのスラリーは、通常は負極材に対して結着剤、増粘剤等を加えて作製される。なお、本明細書における「負極材」とは、負極活物質と導電材とを合わせた材料を指すものとする。

負極材中における負極活物質の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは75質量%以上、また、通常97質量%以下であり、95質量%以下であることが好ましい。負極活物質の含有量が少な過ぎると、得られる負極を用いた二次電池の容量が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に導電材の含有量が不足することにより、負極としての電気伝導性を確保しづらい傾向にある。なお、二以上の負極活物質を併用する場合には、負極活物質の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0150] 負極に用いられる導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。特に、導

電材として炭素材料を用いると、炭素材料が活物質としても作用するため好ましい。負極材中における導電材の含有量は、通常3質量%以上、好ましくは5質量%以上、また、通常30質量%以下であり、25質量%以下であることが好ましい。導電材の含有量が少な過ぎると導電性が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や強度が低下する傾向となる。なお、二以上の導電材を併用する場合には、導電材の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0151] 負極に用いられる結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム・イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。結着剤の含有量は、負極材100質量部に対して通常0.5質量部以上、好ましくは1質量部以上、また、通常10質量部以下であり、8質量部以下であることが好ましい。結着剤の含有量が少な過ぎると得られる負極の強度が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や導電性が不足する傾向となる。なお、二以上の結着剤を併用する場合には、結着剤の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0152] 負極に用いられる増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。増粘剤は必要に応じて使用すればよいが、使用する場合には、負極活物質層中における増粘剤の含有量が通常0.5質量%以上、5質量%以下の範囲で用いることが好ましい。

[0153] 負極活物質層を形成するためのスラリーは、上記負極活物質に、必要に応

じて導電材や結着剤、増粘剤を混合して、水系溶媒又は有機溶媒を分散媒として用いて調製される。水系溶媒としては、通常、水が用いられるが、これにエタノール等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の環状アミド類等の有機溶媒を、水に対して30質量%以下の範囲で併用することもできる。また、有機溶媒としては、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類、アニソール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類が挙げられ、中でも、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類等が好ましい。なお、これらは何れか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

得られたスラリーを上述の負極集電体上に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより、負極活物質層が形成され、負極が得られる。塗布の手法は特に制限されず、それ自体既知の方法を用いることができる。乾燥の手法も特に制限されず、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等の公知の手法を用いることができる。

[0154] (電極密度)

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1.3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.0\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $1.9\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、非水系電解液電池の初期不可逆容量の増加や、集電体/負極活物質界面付近への非水系電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低

下する場合がある。

[0155] <2-4. 正極>

以下に本実施形態の非水系電解液電池に使用される正極について説明する。

<2-4-1. 正極活物質>

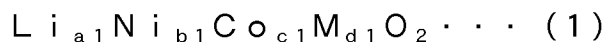
以下に正極に使用される正極活物質について説明する。

[0156] (1) 組成

正極活物質としては、コバルト酸リチウムや、少なくともNiとCoを含有し、遷移金属のうち50モル%以上がNiとCoである遷移金属酸化物であり、電気化学的に金属イオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はないが、例えば、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものが好ましく、リチウムと少なくともNiとCoを含有し、遷移金属のうち50モル%以上がNiとCoである遷移金属酸化物が好ましい。Ni及びCoは、酸化還元の前位が二次電池の正極材として用いるのに好適であり、高容量用途に適しているためである。

[0157] リチウム遷移金属酸化物の金属成分としては、必須遷移金属元素として、NiとCoが含まれるが、その他の金属元素としてMn、V、Ti、Cr、Fe、Cu、Al、Mg、Zr、Er等が挙げられ、Mn、Ti、Fe、Al、Mg、Zr等が好ましい。リチウム遷移金属酸化物の具体例としては、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0158] 中でも、下記組成式(1)で示される遷移金属酸化物であることが好ましい。



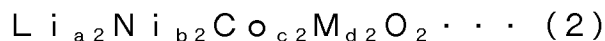
(式(1)中、 $0.90 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b1 \leq 0.98$ 、0

、 $0.1 \leq c_1 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d_1 < 0.50$ の数値を示し、 $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ を満たす。MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。）

組成式(1)中、 $0.1 \leq d_1 < 0.5$ の数値を示すことが好ましい。

[0159] NiやCoの組成比およびその他の金属種の組成比が所定の通りであることで、正極から遷移金属が溶出しにくく、かつ、たとえ溶出したとしてもNiやCoは非水系二次電池内での悪影響が小さいためである。

中でも、下記組成式(2)で示される遷移金属酸化物であることがより好ましい。

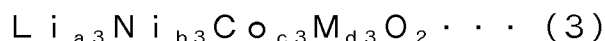


(式(2)中、 $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b_2 \leq 0.89$ 、 $0.10 \leq c_2 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d_2 < 0.40$ の数値を示し、 $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ を満たす。MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

組成式(2)中、 $0.10 \leq d_2 < 0.40$ の数値を示すことが好ましい。

[0160] NiおよびCoが主成分であり、かつNiの組成比がCoの組成比より大きいことで、非水系電解液電池の正極として用いた際に、安定であり、かつ高容量を取り出すことが可能となるからである。

中でも、下記組成式(3)で示される遷移金属酸化物であることがさらに好ましい。



(式(3)中、 $0.90 \leq a_3 \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b_3 \leq 0.89$ 、 $0.1 \leq c_3 \leq 0.2$ 、 $0.01 \leq d_3 \leq 0.3$ の数値を示し、 $b_3 + c_3 + d_3 = 1$ を満たす。MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

組成式(3)中、 $0.10 \leq d_3 \leq 0.3$ の数値を示すことが好ましい。

[0161] 上記の組成であることで、非水系二次電池正極として用いた際に、特に高

容量を取り出すことが可能となるからである。

また、上記の正極活物質のうち2種類以上を混合して使用してもよい。同様に、上記の正極活物質のうち少なくとも1種以上と他の正極活物質を混合して使用してもよい。他の正極活物質の例としては、上記に挙げられていない遷移金属酸化物、遷移金属燐酸化合物、遷移金属ケイ酸化合物、遷移金属ホウ酸化合物が挙げられる。

[0162] 中でも、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物やオリビン型構造を有するリチウム含有遷移金属燐酸化合物が好ましい。具体的にはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物として、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。中でも最も構造が安定であり、非水系電解液電池の異常時にも酸素放出しにくく、安全性に優れるためである。

[0163] また、リチウム含有遷移金属燐酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例として、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等の燐酸鉄類、 LiCoPO_4 等の燐酸コバルト類、 LiMnPO_4 等の燐酸マンガン類、これらのリチウム遷移金属燐酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

[0164] 中でも、リチウム鉄燐酸化合物が好ましい、鉄は資源量も豊富で極めて安価な金属であり、かつ有害性も少ないためである。すなわち、上記の具体例のうち、 LiFePO_4 をより好ましい具体例として挙げるができる。

[0165] (2) 表面被覆

上記の正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質（以後、適宜「表面付着物質」という）が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質の例としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、

酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0166] これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて正極活物質に含浸添加させた後に乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて正極活物質に含浸添加させた後に加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により、正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることができる。

[0167] 正極活物質の表面に付着している表面付着物質の質量は、正極活物質の質量に対して、好ましくは0.1 ppm以上であり、1 ppm以上がより好ましく、10 ppm以上が更に好ましい。また、好ましくは20%以下であり、10%以下がより好ましく、5%以下が更に好ましい。

表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができる。また、付着量が上記範囲内にあると、その効果を十分に発現することができ、リチウムイオンの出入りを阻害することなく抵抗も増加し難くなる。

[0168] (3) 形状

正極活物質粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が用いられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成り、その二次粒子の形状が球状又は楕円球状であってもよい。

[0169] (4) 正極活物質の製造法

正極活物質の製造法としては、本実施形態の要旨を超えない範囲で特に制限されないが、いくつかの方法が挙げられ、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。

特に球状ないし楕円球状の活物質を作製するには種々の方法が考えられるが、例えばその1例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作製回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

[0170] また、別の方法の例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これに LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

[0171] 更に別の方法の例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

[0172] <2-4-2. 正極構造と作製法>

以下に、本実施形態に使用される正極の構成及びその作製法について説明する。

(正極の作製法)

正極は、正極活物質粒子と結着剤とを含有する正極活物質層を、集電体上に形成して作製される。正極活物質を用いる正極の製造は、公知のいずれの方法でも作製することができる。例えば、正極活物質と結着剤、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を液体媒体に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成させることにより正極を得ることができる。

[0173] 正極活物質の正極活物質層中の含有量は、好ましくは60質量%以上であ

り、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは99.9質量%以下であり、99質量%以下がより好ましい。正極活物質の含有量が、上記範囲内であると、電気容量を十分確保できる。さらに、正極の強度も十分なものとなる。なお、本実施形態における正極活物質粉体は、1種を単独で用いてもよく、異なる組成又は異なる粉体物性の2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。2種以上の活物質を組み合わせて用いる際は、前記リチウムとマンガンを含む複合酸化物を粉体の成分として用いることが好ましい。コバルト又はニッケルは、資源量も少なく高価な金属であり、自動車用途等の高容量が必要とされる大型電池では活物質の使用量が大きくなることから、コストの点で好ましくないため、より安価な遷移金属としてマンガンの主成分に用いることが望ましいためである。

[0174] (導電材)

導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素質材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0175] 正極活物質層中の導電材の含有量は、好ましくは0.01質量%以上であり、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは50質量%以下であり、30質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、導電性を十分確保できる。さらに、電池容量の低下も防ぎやすい。

[0176] (結着剤)

正極活物質層の製造に用いる結着剤は、非水系電解液や電極製造時に用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に限定されない。

塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば特に限定されないが、具体例としては、ポリエチレン、ポリ

プロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0177] 正極活物質層中の結着剤の含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは80質量%以下であり、60質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましく、10質量%以下が特に好ましい。結着剤の割合が、上記範囲内であると、正極活物質を十分保持でき、正極の機械的強度を確保できるため、サイクル特性等の電池性能が良好となる。さらに、電池容量や導電性の低下を回避することにもつながる。

[0178]（液体媒体）

正極活物質層を形成するためのスラリーの調製に用いる液体媒体としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

[0179] 水系媒体の例としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体の例としては、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0180] （増粘剤）

スラリーを形成するための液体媒体として水系媒体を用いる場合、増粘剤と、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。

増粘剤としては、本発明の効果を著しく制限しない限り制限はないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0181] 増粘剤を使用する場合には、正極活物質に対する増粘剤の割合は、好ましくは0.1質量%以上であり、0.5質量%以上がより好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは5質量%以下であり、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。上記範囲内であると、塗布性が良好となり、さらに、正極活物質層に占める活物質の割合が十分な

ものとなるため、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題を回避し易くなる。

[0182] (圧密化)

集電体への上記スラリーの塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。正極活物質層の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。

正極活物質層の密度が、上記範囲内であると、集電体／活物質界面付近への非水系電解液の浸透性が低下することなく、特に高電流密度での充放電特性が良好となる。さらに、活物質間の導電性が低下し難くなり、電池抵抗が増大し難くなる。

[0183] (集電体)

正極集電体の材質としては特に制限は無く、公知のものを任意に用いることができる。具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素質材料が挙げられる。中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

[0184] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素質材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

集電体の厚さは任意であるが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $3 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、好ましくは 1 mm 以下であり、 $100 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。集電体の厚さが、上記範囲内であると、集電体として必要な強度を十分確保す

ることができる。さらに、取り扱い性も良好となる。

[0185] 集電体と正極活物質層の厚さの比は特には限定されないが、（非水系電解液注液直前の片面の活物質層厚さ）／（集電体の厚さ）が、好ましくは150以下であり、20以下がより好ましく、10以下が特に好ましく、また、好ましくは0.1以上であり、0.4以上がより好ましく、1以上が特に好ましい。

集電体と正極活物質層の厚さの比が、上記範囲内であると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じ難くなる。さらに、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し難くなり、電池容量の低下を防ぐことができる。

[0186]（電極面積）

高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、非水系電解液電池の外装の表面積に対する前記正極の電極面積の総和を、面積比で20倍以上とすることが好ましく、更に40倍以上とすることがより好ましい。外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合材層に対向する正極合材層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合材層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

[0187]（放電容量）

本発明の一実施形態に係る非水系電解液を用いる場合、非水系電解液電池の1個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量（電池を満充電状態から放電状態まで放電したときの電気容量）が、1アンペアアワー（A h）以上であると、低温放電特性の向上効果が大きくなるため好ましい。そのため、正極板は、放電容量が満充電で、好ましくは3 A h（アンペアアワー

)であり、より好ましくは4Ah以上、また、好ましくは100Ah以下であり、より好ましくは70Ah以下であり、特に好ましくは50Ah以下になるように設計する。

[0188] 上記範囲内であると、大電流の取り出し時に電極反応抵抗による電圧低下が大きくなり過ぎず、電力効率の悪化を防ぐことができる。さらに、パルス充放電時の電池内部発熱による温度分布が大きくなり過ぎず、充放電繰り返しの耐久性が劣り、また、過充電や内部短絡等の異常時の急激な発熱に対して放熱効率も悪くなるといった現象を回避することができる。

[0189] (正極板の厚さ)

正極板の厚さは、特に限定されないが、高容量かつ高出力、高レート特性の観点から、集電体の厚さを差し引いた正極活物質層の厚さは、集電体の片面に対して、10 μ m以上が好ましく、20 μ m以上がより好ましく、また、200 μ m以下が好ましく、100 μ m以下がより好ましい。

[0190] <2-5. セパレータ>

正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、非水系電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

セパレータの材料や形状については特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。中でも、上述の非水系電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0191] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。中でも好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0192] 上記セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、通常 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $40\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、非水系電解液電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0193] さらに、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常 20% 以上であり、 35% 以上が好ましく、 45% 以上がより好ましく、また、通常 90% 以下であり、 85% 以下が好ましく、 75% 以下がより好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0194] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物類、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

[0195] 形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\ \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。前記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて前記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に 90% 粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多

孔層を形成させることが挙げられる。

[0196] <2-6. 電池設計>

[電極群]

電極群は、前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもの何れでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する。）は、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。電極群占有率の下限は、電池容量の観点から、上記範囲とすることが好ましい。また、電極群占有率の上限は、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性の観点、内部圧力を外に逃がすガス放出弁の作動回避の観点から、間隙スペースを確保するために上記範囲とすることが好ましい。間隙スペースが少な過ぎると、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、さらには、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0197] [集電構造]

集電構造は特に限定されるものではないが、本発明の一実施形態に係る非水系電解液による高温保存時のガス発生抑制及び電池の内部抵抗増加の抑制をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、上述の非水系電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

[0198] 電極群が前述の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。1枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が前述の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

[0199] [保護素子]

保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大する P T C (P o s i t i v e T e m p e r a t u r e C o e f f i c i e n t)、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等が挙げられる。前記保護素子は高電流の通常使用で作動しない条件のものを選択することが好ましく、高出力の観点から、保護素子がなくても異常発熱や熱暴走に至らない設計にすることがより好ましい。

[0200] [外装体]

本実施形態の非水系電解液電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体（外装ケース）内に収納して構成される。この外装体に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。

外装ケースの材質は用いられる非水系電解液に対して安定な物質であれば特に限定されるものではない。具体的に、ニッケルメッキ鋼板、ステンレス、アルミニウム若しくはアルミニウム合金、マグネシウム合金、ニッケル、チタン等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が好適に用いられる。

[0201] 上記金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、又は、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

また、外装体の形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、

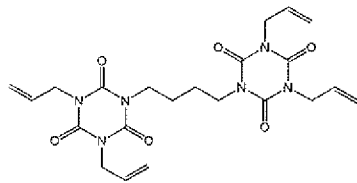
コイン型、大型等の何れであってもよい。

実施例

[0202] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

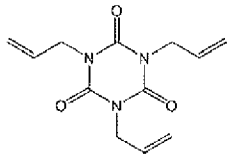
本実施例及び比較例に使用した化合物 1～3 を以下に示す。化合物 1 は本発明細書における一般式 (A) で表される化合物に相当する。

[0203] [化14]



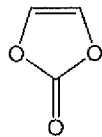
化合物 1

[0204] [化15]



化合物 2

[0205] [化16]



化合物 3

[0206] <実施例 1-1～1-2、比較例 1-1～1-3>

[正極の作製]

正極活物質としてリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物 ($\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 90質量部と、導電材としてアセチレンブラック 7質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3質量部とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、

乾燥した後、プレスして正極とした。

[0207] [負極の作製]

天然黒鉛 98 質量部に、増粘剤及び結着剤として、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%） 1 質量部及びスチレン・ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン・ブタジエンゴムの濃度 50 質量%） 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布して乾燥した後、プレスして負極とした。

[0208] [非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）の混合物（体積比 EC : DEC : EMC = 3 : 6 : 1）に、電解質として十分に乾燥させた LiPF_6 を $1.15\ \text{mol/L}$ （非水系電解液中の濃度として、14 質量%）溶解させ、さらに、モノフルオロエチレンカーボネート（FEC）を 1.15 質量%、メチレンメタンジスルホネート（MMS）を 1.0 質量%（非水系電解液中の濃度として）添加した（以下、これを基準電解液 1 と呼ぶ）。基準電解液 1 に対して、下記表 1 に記載の含有量で化合物 1～3 を添加剤として加えて非水系電解液を調製した。なお、表中の「含有量（質量%）」は、各非水系電解液全体を 100 質量%とした時の含有量である。

[0209] [非水系電解液電池の製造]

上記の正極、負極及びポリエチレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム（厚さ $40\ \mu\text{m}$ ）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内から正極と負極の端子が突設するように挿入した後、上記調製後の非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、ラミネート型の非水系電解液電池を作製した。

[0210] <非水系電解液電池の評価>

[初期コンディショニング]

25℃の恒温槽中、上記の方法で作製した非水系電解液電池を、0.1C（1Cとは、充電または放電に1時間かかる電流値のことを示す。以下同様。）に相当する電流で3.2Vまで定電流充電した後、0.2Cで4.2Vまで定電流一定電圧充電（以下、CC-CV充電と記載）を行った。その後、45℃に120時間保持しエージングを実施した。その後、0.2Cで2.5Vまで放電し、非水系電解液電池を安定させた。さらに、0.2Cで4.2VまでCC-CV充電を行った後、0.2Cで2.5Vまで放電し（この時の放電容量を初期放電容量とする）、初期コンディショニングを行った。

[0211] 初期コンディショニング後の電池を0.2Cで初期放電容量の半分の容量となるようCC-CV充電を行った。これを25℃において各々1.0C、2.0C、3.0Cで放電させ、その5秒時の電圧を測定した。得られた1.0C、2.0C、3.0Cにおける電流-電圧直線の傾きの平均値を初期内部抵抗とした。

[0212] <非水系電解液電池の評価>

[高温保存試験]

初期コンディショニング後のラミネート型の非水系電解液電池を再度、0.2Cで4.2VまでCC-CV充電を行った後、60℃、168時間の条件で高温保存を行った。非水系電解液電池を十分に冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、保存試験前後の体積変化から発生ガス量を求め、これを高温保存ガス量とした。

[0213] また、保存試験後のセルを0.2Cで2.5Vまで放電し、0.2Cで初期放電容量の半分の容量となるようCC-CV充電を行い、上記と同様に電池内部抵抗を求め、これを保存試験後内部抵抗とした。下記式（4）から「内部抵抗増加率」を算出した。

$$\text{内部抵抗増加率} = [(\text{保存試験後内部抵抗}) / (\text{初期内部抵抗})] \times 100\% \quad (4)$$

下記表1に、比較例1-1の高温保存ガス量、内部抵抗増加率を、それぞれ

れ100とした際の高温保存ガス量の比、及び内部抵抗増加率の比を示す。

[0214] [表1]

表 1

	基準電解液1 組成	化合物1 (質量%)	化合物2 (質量%)	化合物3 (質量%)	高温保存 ガス量比	内部抵抗 増加率比
実施例 1-1	1.15M LiPF ₆ + EC/DEC/EMC =3/6/1 + 1.15 質量% FEC + 1.0 質量% MMDS	0.5	-	1.25	57	99
実施例 1-2		0.4	-	1.25	67	100
比較例 1-1		-	-	1.65	100	100
比較例 1-2		-	0.5	1.25	66	103
比較例 1-3		-	0.4	1.25	76	103

[0215] 一般式 (A) で表される化合物に相当する、化合物 1 を含む実施例 1-1 ~ 1-2 はいずれも、比較例 1-1 に対し高温保存ガス量を大きく低減させることができたとともに、内部抵抗増加率も低くすることができた。

一方、化合物 2 を含む比較例 1-2 ~ 1-3 は、比較例 1-1 に対し高温保存ガス量は低減できているものの、実施例 1-1 ほどの改善幅は得られておらず、内部抵抗はかえって増加してしまう結果となった。

[0216] 本出願は、2018年12月12日出願の日本特許出願（特願2018-232347）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0217] 本発明に係る非水系電解液を用いることにより、非水系電解液電池の高温保存時の発生ガス量を抑制でき、かつ電池抵抗を低減できる。したがって、本発明に係る非水系電解液はラミネート型電池用の非水系電解液として好適に使用できる。

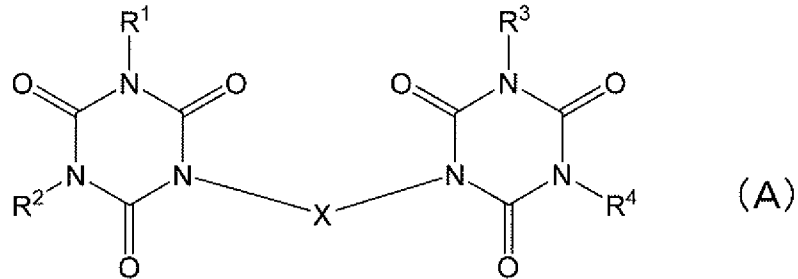
また、本発明に係る非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液電池は、非水系電解液電池を用いる公知の各種用途に用いることが可能である。具体例としては、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手

帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、家庭用バックアップ電源、事業所用バックアップ電源、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（A）で表される化合物を含有する非水系電解液。

[化1]



（式（A）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素基を示し、 X は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示す。）

[請求項2] 前記一般式（A）中、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは、炭素－炭素不飽和結合を有する炭素数1～12の炭化水素基である、請求項1に記載の非水系電解液。

[請求項3] 前記炭素－炭素不飽和結合を有する炭素数1～12の炭化水素基が、アリル基又はメタリル基である、請求項2に記載の非水系電解液。

[請求項4] 前記一般式（A）で表される化合物の含有量が、前記非水系電解液の全量に対して0.001質量%以上10質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[請求項5] 前記非水系電解液が、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素原子を有する環状カーボネート、シアノ基を有する化合物、ジイソシアネート化合物、環状スルホン酸エステル、フッ素化された塩及びオキサレート塩からなる群Wより選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水系電解液。

[請求項6] 正極及び負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池であって、該非水系電解液が、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系

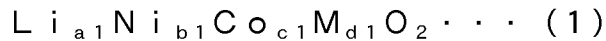
電解液である、非水系電解液電池。

[請求項7] 前記負極が負極活物質を含み、該負極活物質が炭素を含有する、請求項6に記載の非水系電解液電池。

[請求項8] 前記負極が負極活物質を含み、該負極活物質が、ケイ素 (S i) またはスズ (S n) を含有する、請求項6に記載の非水系電解液電池。

[請求項9] 前記負極が負極活物質を含み、該負極活物質が、ケイ素 (S i) もしくはスズ (S n) を含有する粒子と黒鉛粒子の混合物及び／または複合体である、請求項6に記載の非水系電解液電池。

[請求項10] 前記正極が正極活物質を含み、該正極活物質が下記組成式 (1) で表される金属酸化物を含有する、請求項6～9のいずれか1項に記載の非水系電解液電池。



(上記式 (1) 中、 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 及び $d1$ は、 $0.90 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c1 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d1 < 0.50$ の数値を示し、 $b1 + c1 + d1 = 1$ を満たす。M は Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i
FI: H01M10/0567, H01M10/052, H01M4/587, H01M4/36 B, H01M4/36 E, H01M4/505, H01M4/525

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M10/0567, H01M4J36, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587,
H01M10/052

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-143449 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 08 August 2016, claims	1-10
A	CN 106654242 A (GUANGZHOU TINCI MAT TECH CO. LTD.) 10 May 2017, claims	1-10
A	WO 2008/050599 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 02 May 2008, claims	1-10
A	JP 7-192757 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 28 July 1995, claims	1-10
A	JP 2015-535139 A (LG CHEM, LTD.) 07 December 2015, claims	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29.01.2020

Date of mailing of the international search report
10.02.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048606

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-143449 A	08.08.2016	(Family: none)	
CN 106654242 A	10.05.2017	(Family: none)	
WO 2008/050599 A1	02.05.2008	US 2010/0021814 A1 claims EP 2063483 A1 KR 10-2009-0064583 A CN 101536242 A	
JP 7-192757 A	28.07.1995	(Family: none)	
JP 2015-535139 A	07.12.2015	US 2015/0017530 A1 claims WO 2015/005694 A1 EP 2999030 A1 KR 10-2015-0007977 A CN 10450888 A TW 201526371 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/587; H01M4/36 B; H01M4/36 E; H01M4/505; H01M4/525</p>																																
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/0567; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/587; H01M10/052</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-143449 A (三菱化学株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106654242 A (GUANGZHOU TINCI MAT TECH CO. LTD.) 10.05.2017 (2017 - 05 - 10) 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/050599 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 02.05.2008 (2008 - 05 - 02) 請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 7-192757 A (三洋電機株式会社) 28.07.1995 (1995 - 07 - 28) 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-535139 A (エルジー・ケム・リミテッド) 07.12.2015 (2015 - 12 - 07) 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2016-143449 A (三菱化学株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) 特許請求の範囲	1-10	A	CN 106654242 A (GUANGZHOU TINCI MAT TECH CO. LTD.) 10.05.2017 (2017 - 05 - 10) 特許請求の範囲	1-10	A	WO 2008/050599 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 02.05.2008 (2008 - 05 - 02) 請求の範囲	1-10	A	JP 7-192757 A (三洋電機株式会社) 28.07.1995 (1995 - 07 - 28) 特許請求の範囲	1-10	A	JP 2015-535139 A (エルジー・ケム・リミテッド) 07.12.2015 (2015 - 12 - 07) 特許請求の範囲	1-10	* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																														
A	JP 2016-143449 A (三菱化学株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) 特許請求の範囲	1-10																														
A	CN 106654242 A (GUANGZHOU TINCI MAT TECH CO. LTD.) 10.05.2017 (2017 - 05 - 10) 特許請求の範囲	1-10																														
A	WO 2008/050599 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 02.05.2008 (2008 - 05 - 02) 請求の範囲	1-10																														
A	JP 7-192757 A (三洋電機株式会社) 28.07.1995 (1995 - 07 - 28) 特許請求の範囲	1-10																														
A	JP 2015-535139 A (エルジー・ケム・リミテッド) 07.12.2015 (2015 - 12 - 07) 特許請求の範囲	1-10																														
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																															
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																															
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																															
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献																															
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.01.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.02.2020</p>																															
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福井 晃三 4X 1192</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2019/048606

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-143449 A	08.08.2016	(ファミリーなし)	
CN 106654242 A	10.05.2017	(ファミリーなし)	
WO 2008/050599 A1	02.05.2008	US 2010/0021814 A1 Claims EP 2063483 A1 KR 10-2009-0064583 A CN 101536242 A	
JP 7-192757 A	28.07.1995	(ファミリーなし)	
JP 2015-535139 A	07.12.2015	US 2015/0017530 A1 Claims WO 2015/005694 A1 EP 2999030 A1 KR 10-2015-0007977 A CN 104508868 A TW 201526371 A	