

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7399626号
(P7399626)

(45)発行日 令和5年12月18日(2023.12.18)

(24)登録日 令和5年12月8日(2023.12.8)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 10/0569(2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/0567(2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/485(2010.01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 4/505(2010.01)

H O 1 M 4/505

請求項の数 10 (全67頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-70347(P2019-70347)

(22)出願日 平成31年4月2日(2019.4.2)

(65)公開番号 特開2019-192639(P2019-192639
A)

(43)公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

審査請求日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(31)優先権主張番号 特願2018-82080(P2018-82080)

(32)優先日 平成30年4月23日(2018.4.23)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者 000006035

三菱ケミカル株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号

(73)特許権者 320011605

MUアイオニックソリューションズ株式
会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号

(74)代理人 110002860

弁理士法人秀和特許事務所

(72)発明者 澤 脩平

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

(72)発明者 川上 大輔

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたエネルギーデバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極及び負極を備えるエネルギーデバイス用の非水系電解液であって、該非水系電解液が電解質及び非水溶媒とともに、

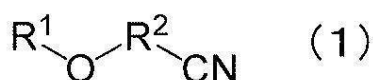
(A) カルボン酸エステル、および

(B) 式(1)で表される化合物を含有し、かつ、前記(A)群と前記(B)群の合計含有量に対する前記(A)群の含有量が50質量%以上99.5質量%以下であり、

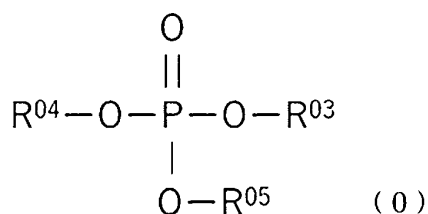
前記式(1)で表される化合物の非水系電解液全量に対する含有量が、0.1質量%以上5質量%以下であり、

前記カルボン酸エステルの非水系電解液全量に対する含有量が0.6質量%以上70質量%以下であることを特徴とする非水系電解液(但し、式(0)で表される化合物を含む態様を除く)。

【化1】



【化 2】



(式中、 R^1 は少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する、置換基を有していてもよい炭素数3～12の不飽和炭化水素基であり、該不飽和炭化水素基が、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有し、 R^2 は炭素数2以上10以下の脂肪族炭化水素基である。 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} はそれぞれ独立して炭素数1以上4以下のヒドロカルビル基であり、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} のうち、少なくとも一つは三重結合を有する不飽和ヒドロカルビル基である。)

【請求項 2】

前記式(1)中、 R^1 の不飽和炭化水素基が、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する脂肪族不飽和炭化水素基である、請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項 3】

前記式(1)中、 R^2 が炭素数2以上10以下のアルキレン基である、請求項1または2に記載の非水系電解液。

【請求項 4】

前記式(1)で表される化合物の非水系電解液全量に対する含有量が、0.3質量%以上3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】

前記カルボン酸エステルがプロピオン酸エステルである、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】

更に、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、前記式(1)以外のシアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 7】

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、前記式(1)以外のシアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の非水系電解液全量に対する合計含有量が、0.001質量%以上50質量%以下である、請求項6に記載の非水系電解液。

【請求項 8】

負極、正極及び請求項1～7のいずれか1項に記載の非水系電解液を含む、エネルギーデバイス。

【請求項 9】

前記負極は、集電体上に負極活物質層を有し、前記負極活物質層は、ケイ素の単体金属、合金及び化合物、スズの単体金属、合金及び化合物、炭素質材料、並びにリチウムチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項8に記載のエネルギーデバイス。

【請求項 10】

前記正極は、集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、及びリチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項 8 または 9 に記載のエネルギーデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液及びそれを用いたエネルギーデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

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

リチウムイオン二次電池の電解液としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の低粘度溶媒との混合溶媒に溶解させた非水系電解液が代表例として挙げられる。

【0003】

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

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池は、活性の高い正極と負極を使用しているため、電極と電解液との副反応により、充放電容量が低下することが知られており、電池特性を改良するために、非水系有機溶媒や電解質について種々の検討がなされている。

特許文献 1 には、アルキルニトリルを添加した電解液を用いることにより、電池の高温保存特性を向上させる技術が提案されている。

【0005】

特許文献 2 には、炭素 - 炭素不飽和結合を有するニトリル化合物を添加した電解液を用いることにより、負極上での電解液の分解反応が抑制されることによって電池の充放電効率を向上させる技術が提案されている。

特許文献 3 および 4 には、炭素 - 炭素不飽和結合を有するニトリル化合物を添加した電解液を用いることにより、電池高温保存時の膨れを抑制させる技術が提案されている。

【0006】

特許文献 5 には、シアノエトキシ基を有する化合物を添加した電解液を用いることにより、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合に起こる溶媒の還元分解反応を抑制する技術が提案されている。

特許文献 6 および 7 には、特定の不飽和炭化水素基を有するニトリル化合物を添加した電解液を用いることにより、高温保存時の電池膨れおよび容量劣化を抑制する技術が提案されている。

【0007】

特許文献 8 には、シアノ基を 3 つ以上有する脂肪族シアノ化合物を添加した電解液を用

10

20

30

40

50

いることにより、高温保存時の化およびサイクル試験時の容量劣化を抑制する技術が提案されている

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開平10-189008号公報

【文献】特開2003-86248号公報

【文献】中国特許出願公開第102738511号明細書

【文献】米国特許出願公開第2014/0356734号明細書

【文献】特開2000-243444号公報

【文献】中国特許出願公開第105428717号明細書

【文献】中国特許出願公開第105742707号明細書

【文献】特開2010-073367号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1～8に記載されているニトリル化合物は、負極上で還元副反応も進行し、電池特性の改善効果が不十分であるという問題点があった。また、それらの正極での作用の効果は弱く、電池の高温保存耐久試験における耐久特性改善効果が不十分であるという問題点があった。

本発明は、上記の問題を解決すべくなされたものであり、エネルギーデバイスにおいて、初期容量と高温保存耐久試験後のレート特性を同時に向上することができる非水系電解液と、この非水系電解液を用いたエネルギーデバイスを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

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、カルボン酸エステルと特定のニトリルを特定の割合で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。本発明の態様の要旨は、以下に示すとおりである。

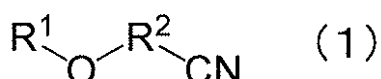
(a) 正極及び負極を備えるエネルギーデバイス用の非水系電解液であって、該非水系電解液が電解質及び非水溶媒とともに、

(A) カルボン酸エステル、および

(B) 式(1)および式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ、前記(A)群と前記(B)群の合計含有量に対する前記(A)群の含有量が50質量%以上99.5質量%以下であることを特徴とする非水系電解液。

【0011】

【化1】



【0012】

10

20

30

40

50

$$\begin{array}{c}
 \text{CN} \\
 | \\
 \text{O}-\text{R}^3 \\
 | \\
 \text{NC}-\text{R}^3-\text{O}-\text{C}-\text{C} \left[\text{O}-\text{R}^3-\text{CN} \right]_a \\
 | \quad | \\
 \text{NC}-\text{R}^3-\text{O} \quad \text{O}-\text{R}^3-\text{CN}
 \end{array} \quad (2)$$

(式中、 R^1 は少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する置換基を有していてもよい炭素数3~12の不飽和炭化水素基であり、 R^2 は炭素数2以上10以下の脂肪族炭化水素基である。 R^3 は炭素数1以上10以下の脂肪族炭化水素基であり、 a は0または1である。但し、複数存在する R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

(b) 前記式(1)中、R¹の不飽和炭化水素基が、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する、(a)に記載の非水系電解液。

20

【 0 0 1 5 】

(f) 前記式(2)中、 a が0である、(a)または(e)に記載の非水系電解液。

【 0 0 1 6 】

30

(j) 更に、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、前記式(1)および(2)以外のシアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、(a)～(i)のいずれか1つに記載の非水系電解液。

(k) 炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、前記式(1)および(2)以外のシアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の非水系電解液全量に対する合計含有量が、0.001質量%以上50質量%以下である、(i)に記載の非水系電解液。

40

50

(m) 前記負極は、集電体上に負極活物質層を有し、前記負極活物質層は、ケイ素の単体金属、合金及び化合物、スズの単体金属、合金及び化合物、炭素質材料、並びにリチウムチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、(l)に記載のエネルギーデバイス。

(n) 前記正極は、集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、及びリチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、(l) または (m) に記載のエネルギーデバイス。

10

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、初期容量と高温保存耐久試験後のレート特性を同時に向上したエネルギーデバイスを実現するための、非水系電解液を提供できる。これにより、エネルギーデバイスの小型化、高性能化及び高安全化を達成することができる。

本発明の非水系電解液を用いて作製されたエネルギーデバイスにおいて、初期容量と高温保存耐久試験後のレート特性が改善される作用・原理は明確ではないが、以下のように考えられる。ただし、本発明は、以下に記述する作用・原理に限定されるものではない。

【0020】

通常、前記特許文献1に代表されるニトリル化合物は、シアノ基が正極活物質中の金属酸化物に配位することで、非水系電解液の酸化分解を抑制し、高温保存耐久試験後のガス発生を低減するといった改善効果をもたらす。ただし、これらのニトリル化合物は金属酸化物への結合エネルギーが小さく、耐久試験時に容易に結合が外れてしまうため、非水系電解液の酸化反応を抑制する効果は小さかった。さらに、シアノ基を有する化合物は耐還元性が低いため、負極上で還元副反応が顕著に進行する。その結果、耐久試験後の充放電効率が低下し、エネルギーデバイスの容量ロスにつながる。

20

【0021】

また、特許文献2に代表されるシアノ基に対して α 位に炭素-炭素不飽和結合を有する化合物は、シアノ基が正極活物質中の金属酸化物に配位することで、電池特性の向上をもたらす。しかし、炭素-炭素不飽和結合と電子求引性であるシアノ基が分子内で近接しているため、負極での耐還元性が低くなり、負極上での還元副反応が顕著に進行してしまう。その結果、耐久試験後の充放電効率が低下し、エネルギーデバイスの容量ロスにつながる。

30

【0022】

さらに、特許文献3及び4に代表される炭素-炭素不飽和結合を有するニトリル化合物は、シアノ基が正極活物質中の金属酸化物に作用することで、上記アルキルニトリルと同様にガスの副生を抑制し、電池特性の向上をもたらす。また、炭素-炭素不飽和結合の反応により、負極保護被膜を形成し電池特性の向上をもたらす。しかし、ニトリル基の電子求引効果により炭素-炭素不飽和結合の還元反応性が高くなっているため、負極上での還元副反応を抑制することができず、その結果、耐久試験後の充放電効率が低下し、エネルギーデバイスの容量ロスにつながる。

40

【0023】

また、特許文献5～8に示されるエーテル基を有するニトリル化合物は、負極上での還元分解反応が顕著であり、また、正極上でエーテル酸素の酸化により高抵抗な被膜が形成される為、耐久試験後のレート特性が低下してしまう。

本発明の非水系電解液において、式(1)で表される化合物および式(2)で表される化合物は、エーテル酸素とシアノ基が脂肪族炭化水素基を介して存在する。その為、エーテル酸素とシアノ基を用いて、正極の金属酸化物にキレート配位をすることができ、金属酸化物との結合エネルギーが大きくなる。その結果、正極の金属酸化物に安定に作用することができる。一方、カルボン酸エステルは、負極で還元されることによってアニオン性

50

化合物を副生し、その物質が正極上で酸化されることで正極劣化が起きる。しかし、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物は、それぞれ不飽和炭化水素基もしくは複数のシアノエトシキ基を有している為、アニオン性化合物の酸化反応中間体をトラップすることができる。結果として、アニオン性化合物が引き起こす正極劣化を抑制することができる。一方、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物は、エーテル酸素部位が系中の金属カチオンに強く作用することで負極最表面近傍まで接近し、容易にＣＮ基起因の還元副反応を起こす。しかし、ここで生成する副反応中間体とカルボン酸エステルが反応することで、後続の負極劣化副反応が抑制される。さらに反応生成物は、エーテル酸素を取り込んでいる為、金属カチオン伝導性に優れた良質な絶縁被膜を形成する。故に、初期容量と高温保存耐久試験後のレート特性を同時に向上させることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【００２４】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

【００２５】

１．非水系電解液

本発明の非水系電解液は、正極及び負極を備えるエネルギーデバイス用の非水系電解液であり、該非水系電解液が電解質及び非水溶媒とともに、カルボン酸エステルと、式（１）または式（２）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物とを含有することを特徴とする。

20

１－１．カルボン酸エステルと、式（１）または式（２）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物

【００２６】

１－１－１．カルボン酸エステル

本発明の非水系電解液は、カルボン酸エステルを含有する。本発明の非水系電解液において、後述する式（１）または式（２）で表される化合物とカルボン酸エステルを併用することにより、相乗効果によりエネルギーデバイス特性を改善することができる。カルボン酸エステルの構造は特に制限されないが、好ましくはフッ素非含有の鎖状カルボン酸エステルであり、より好ましくはフッ素非含有の飽和鎖状カルボン酸エステルである。カルボン酸エステルの総炭素数は、好ましくは３以上、より好ましくは４以上、更に好ましくは５以上であり、好ましくは７以下、より好ましくは６以下、更に好ましくは５以下である。

30

【００２７】

本発明に係るカルボン酸エステルとしては、以下が挙げられる。

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－ｔｅｒｔ－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ｎ－プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸－ｔｅｒｔ－ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ｎ－プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ｎ－ブチル、酪酸イソブチル、酪酸－ｔｅｒｔ－ブチル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸ｎ－プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ｎ－ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸－ｔｅｒｔ－ブチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸ｎ－プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ｎ－ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸－ｔｅｒｔ－ブチル、ヒドロアンゲリカ酸メチル、ヒドロアンゲリカ酸エチル、ヒドロアンゲリカ酸ｎ－プロピル、ヒドロアンゲリカ酸イソプロピル、ヒドロアンゲリカ酸ｎ－ブチル、ヒドロアンゲリカ酸イソブチル、ヒドロアンゲリカ酸－ｔｅｒｔ－ブチル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸ｎ－プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ｎ－ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸－ｔｅｒｔ－ブチル、ピバル酸メチル、ピバル酸エチル、ピバル酸ｎ－プロピル、ピバル酸イソプロピル、ピバル酸ｎ－ブチル、ピバル酸イソブチル、ピバル酸－ｔｅｒｔ－ブチル等の飽

40

50

和鎖状カルボン酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*tert*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*tert*-ブチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸 *n*-プロピル、クロトン酸イソプロピル、クロトン酸 *n*-ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸-*tert*-ブチル、3-ブテン酸メチル、3-ブテン酸エチル、3-ブテン酸 *n*-プロピル、3-ブテン酸イソプロピル、3-ブテン酸 *n*-ブチル、3-ブテン酸イソブチル、3-ブテン酸-*tert*-ブチル、4-ペンテン酸メチル、4-ペンテン酸エチル、4-ペンテン酸 *n*-プロピル、4-ペンテン酸イソプロピル、4-ペンテン酸 *n*-ブチル、4-ペンテン酸イソブチル、4-ペンテン酸-*tert*-ブチル、3-ペンテン酸メチル、3-ペンテン酸エチル、3-ペンテン酸 *n*-プロピル、3-ペンテン酸イソプロピル、3-ペンテン酸 *n*-ブチル、3-ペンテン酸イソブチル、3-ペンテン酸-*tert*-ブチル、2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチル、2-ペンテン酸 *n*-プロピル、2-ペンテン酸イソプロピル、2-ペンテン酸 *n*-ブチル、2-ペンテン酸イソブチル、2-ペンテン酸-*tert*-ブチル、2-プロピン酸メチル、2-プロピン酸エチル、2-プロピン酸 *n*-プロピル、2-プロピン酸イソプロピル、2-プロピン酸 *n*-ブチル、2-プロピン酸イソブチル、2-プロピン酸-*tert*-ブチル、3-ブチン酸メチル、3-ブチン酸エチル、3-ブチン酸 *n*-プロピル、3-ブチン酸イソプロピル、3-ブチン酸 *n*-ブチル、3-ブチン酸イソブチル、3-ブチン酸-*tert*-ブチル、2-ブチン酸メチル、2-ブチン酸エチル、2-ブチン酸 *n*-プロピル、2-ブチン酸イソプロピル、2-ブチン酸 *n*-ブチル、2-ブチン酸イソブチル、2-ブチン酸-*tert*-ブチル、4-ペンチン酸メチル、4-ペンチン酸エチル、4-ペンチン酸 *n*-プロピル、4-ペンチン酸イソプロピル、4-ペンチン酸 *n*-ブチル、4-ペンチン酸イソブチル、4-ペンチン酸-*tert*-ブチル、3-ペンチン酸メチル、3-ペンチン酸エチル、3-ペンチン酸 *n*-プロピル、3-ペンチン酸イソプロピル、3-ペンチン酸 *n*-ブチル、3-ペンチン酸イソブチル、3-ペンチン酸-*tert*-ブチル、2-ペンチン酸メチル、2-ペンチン酸エチル、2-ペンチン酸 *n*-プロピル、2-ペンチン酸イソプロピル、2-ペンチン酸 *n*-ブチル、2-ペンチン酸イソブチル、2-ペンチン酸-*tert*-ブチル等の不飽和鎖状カルボン酸エステル。

【0028】

これらのうち、負極での副反応が少ない点から、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-プロピル、プロピオン酸 *n*-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸 *n*-プロピル、酪酸 *n*-ブチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸 *n*-プロピル、吉草酸 *n*-ブチル、ピバル酸メチル、ピバル酸エチル、ピバル酸 *n*-プロピル又はピバル酸 *n*-ブチルが好ましく、電解液粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-プロピル又はプロピオン酸 *n*-ブチルがより好ましく、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-プロピル又はプロピオン酸 *n*-ブチルが更に好ましく、プロピオン酸エチル又はプロピオン酸 *n*-プロピルが特に好ましい。

【0029】

カルボン酸エステルは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

カルボン酸エステルの量（二種以上の場合は合計量）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、更に好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.6質量%以上であり、また、通常70質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。このような範囲であれば、負極抵抗の増大を抑制し、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温

保存特性を制御しやすい。

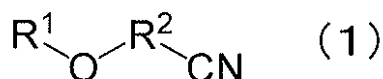
【0030】

1-1-2. 式(1)で表される化合物

本発明の非水系電解液は、下記式(1)で表される化合物を含有することが好ましい。なお、式(1)で表される化合物においては、シーストランス異性体及び光学異性体の区別はつけないものとし、いずれかの異性体単独又はこれらの混合として適用することもできる。

【0031】

【化3】



10

【0032】

式中、 R^1 は少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する、置換基を有していてもよい炭素数3~12の不飽和炭化水素基であり、 R^2 は炭素数2以上10以下の脂肪族炭化水素基である。

式(1)中の R^1 は少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有し、炭素数3~12の不飽和炭化水素基であれば特に制限はなく、置換基を有するものであってもよい。この R^1 は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基又は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する不飽和炭化水素基であるが、好ましいのは、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する不飽和炭化水素基である。

20

【0033】

R^1 としてより具体的には、不飽和炭化水素基として、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和鎖状炭化水素基、炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和鎖状炭化水素基、芳香環を少なくとも1つ有する芳香族炭化水素基が好ましく、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和炭化水素基、芳香環を少なくとも1つ有する芳香族炭化水素基がより好ましく、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和炭化水素基がさらに好ましい。 R^1 がこれらの不飽和炭化水素基であると、効果的に負極保護被膜を形成することができ、余剰の負極反応を抑制することができるために好ましい。

30

【0034】

さらに、式(1)中の R^1 の不飽和炭化水素基は、炭化水素基以外の置換基を持たない不飽和炭化水素基、一部のHがFで置換された不飽和炭化水素基が好ましく、炭化水素基以外の置換基を持たない不飽和炭化水素基がより好ましい。 R^1 がこれらのような基であると、エーテル酸素とシアノ基を用いた正極金属酸化物へのキレート配位が阻害されないため、より効果的に正極へ配位することができ、高温保存耐久試験後のガス発生の低減といった本発明の効果を得やすく、また、カチオンとの相互作用も阻害されないためレート特性の向上効果も得やすく、さらに負極での余剰反応も抑制されるため充放電効率も改善することができるために好ましい。

40

【0035】

また、式(1)中の R^1 の不飽和炭化水素基における炭素数は、3~12が好ましく、3~9がより好ましく、3~7がさらに好ましい。炭素数がこの範囲であれば、式(1)で表される化合物の電解液に対する溶解性に優れる。

式(1)中の R^1 の具体例としては、以下のものが挙げられる。

≪炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和鎖状炭化水素基≫

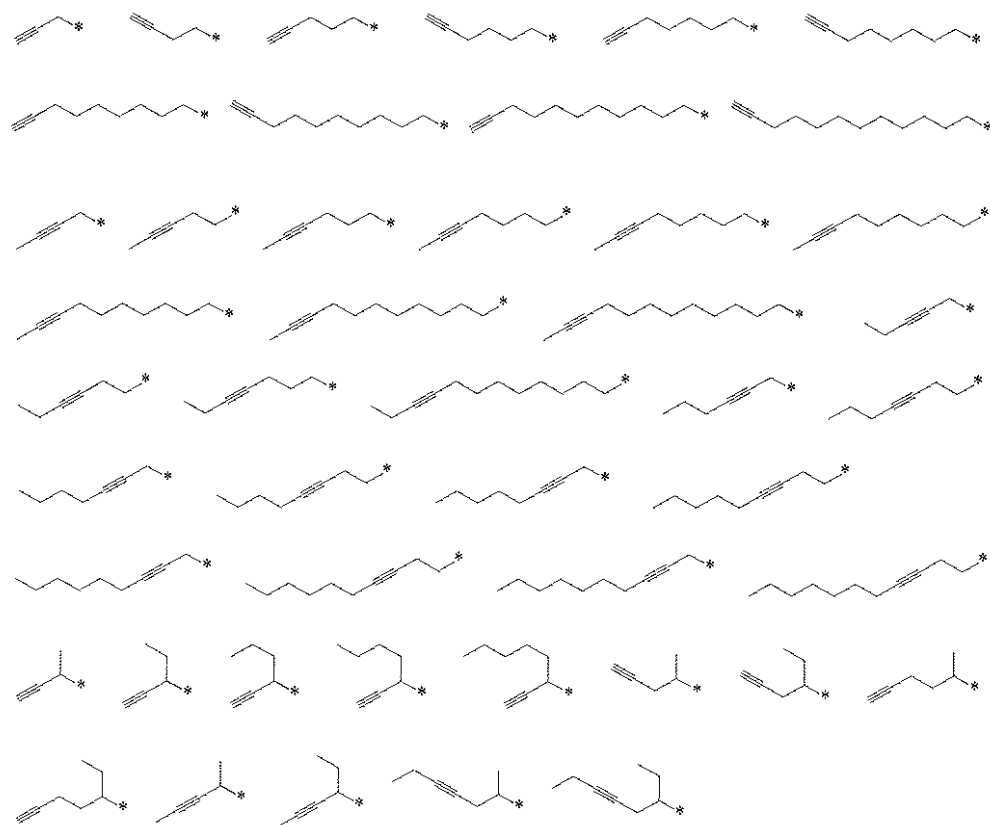
【0036】

50

Chemical structures of 1-alkenes (C₂ to C₂₀) are displayed in a grid format, with an asterisk (*) indicating the double bond position. The structures are arranged in rows, showing the progression from simple alkenes to more complex branched and long-chain alkenes.

【 0 0 3 8 】

【化 5】



10

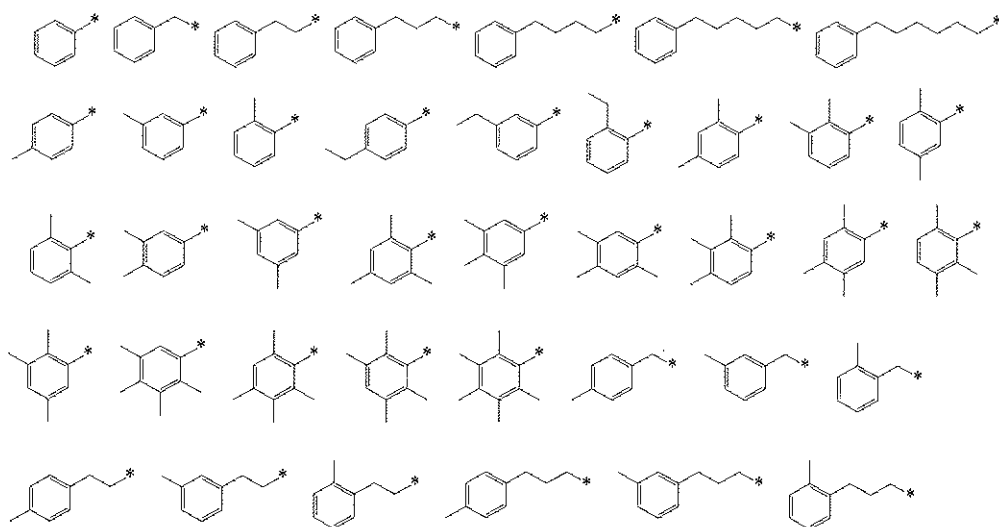
20

【0039】

≪芳香環を少なくとも1つ有する芳香族炭化水素基≫

【0040】

【化 6】



30

40

【0041】

式(1)中の R^2 は、炭素数2以上10以下の脂肪族炭化水素基であれば特に制限はないが、置換基を持たないアルキレン基、アルキレンの一部のHがFで置換されたアルキレン基が好ましく、置換基を持たないアルキレン基がより好ましい。 R^2 がこれらのような

50

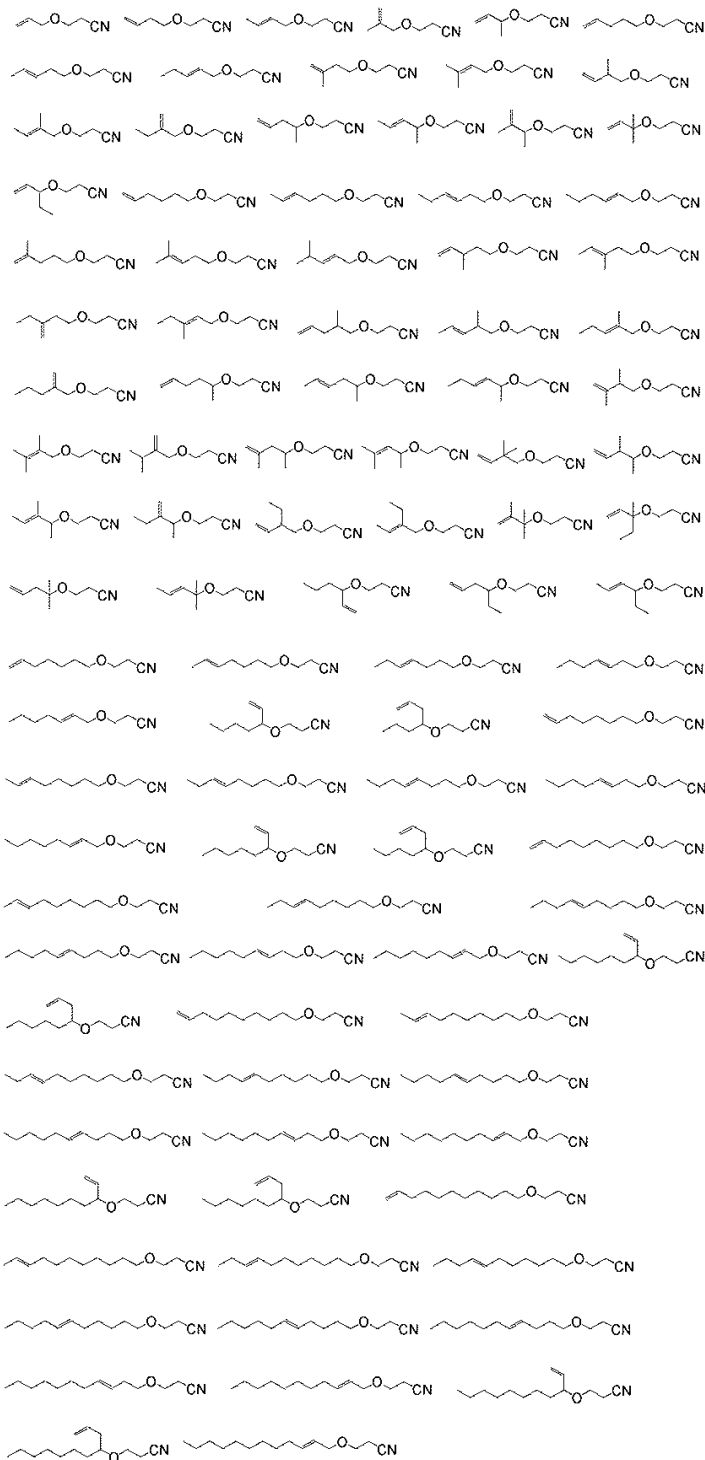
基であると、エーテル酸素とシアノ基を用いた正極金属酸化物へのキレート配位が阻害されないため、より効果的に正極へ配位することができるため好ましい。また、炭素数は通常2以上であり、通常10以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。この範囲であればよりキレート構造による安定化効果が得られる為、好ましい。式(1)で表される化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

【0042】

《R¹が、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和鎖状炭化水素基である場合》

【0043】

【化7】



10

20

30

40

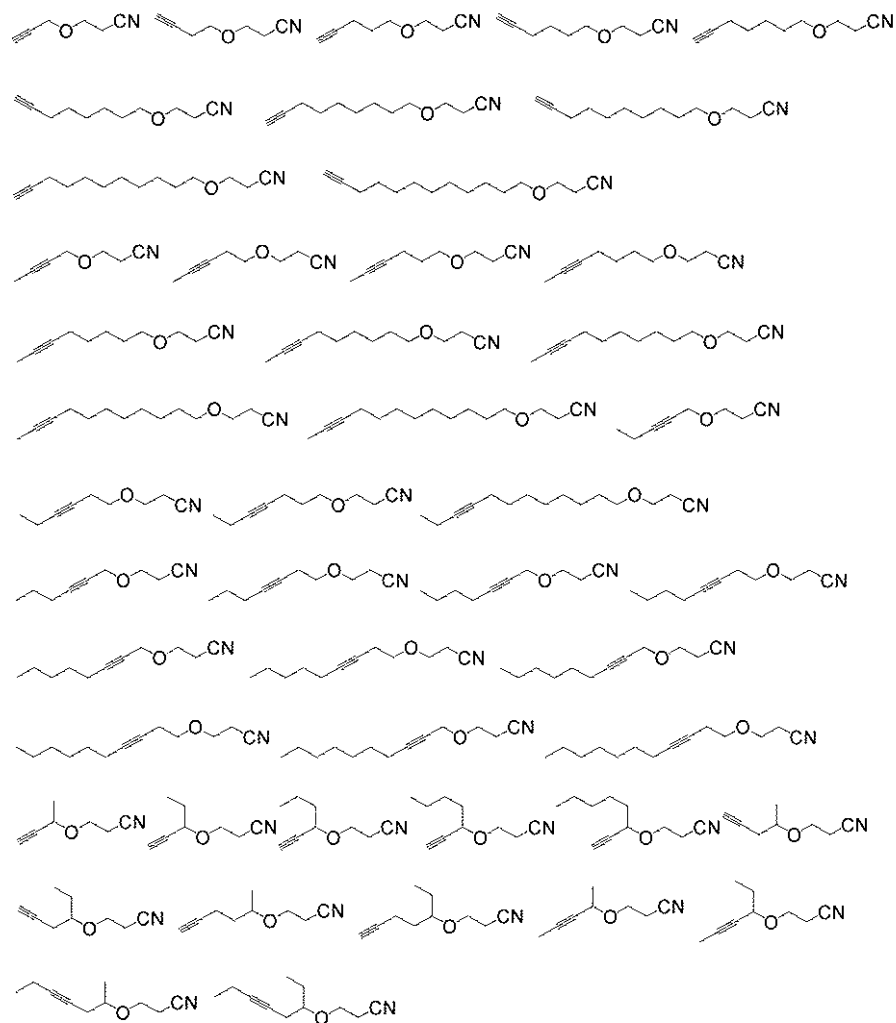
50

【0044】

≪R¹が、炭素-炭素三重結合を少なくとも1つ有する脂肪族不飽和鎖状炭化水素基である場合≫

【0045】

【化8】



10

20

30

【0046】

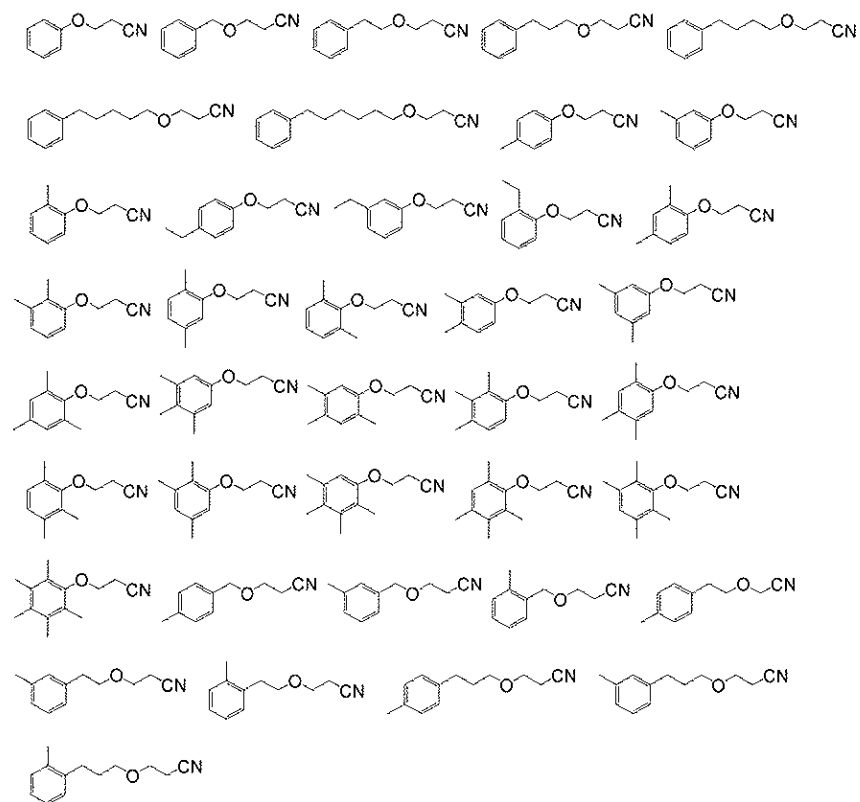
≪R¹が、芳香環を少なくとも1つ有する芳香族炭化水素基である場合≫

【0047】

40

50

【化 9】



10

20

【 0 0 4 8 】

これらのうち、電解液への溶解性、及び製造の容易さから、以下の化合物が好ましい。

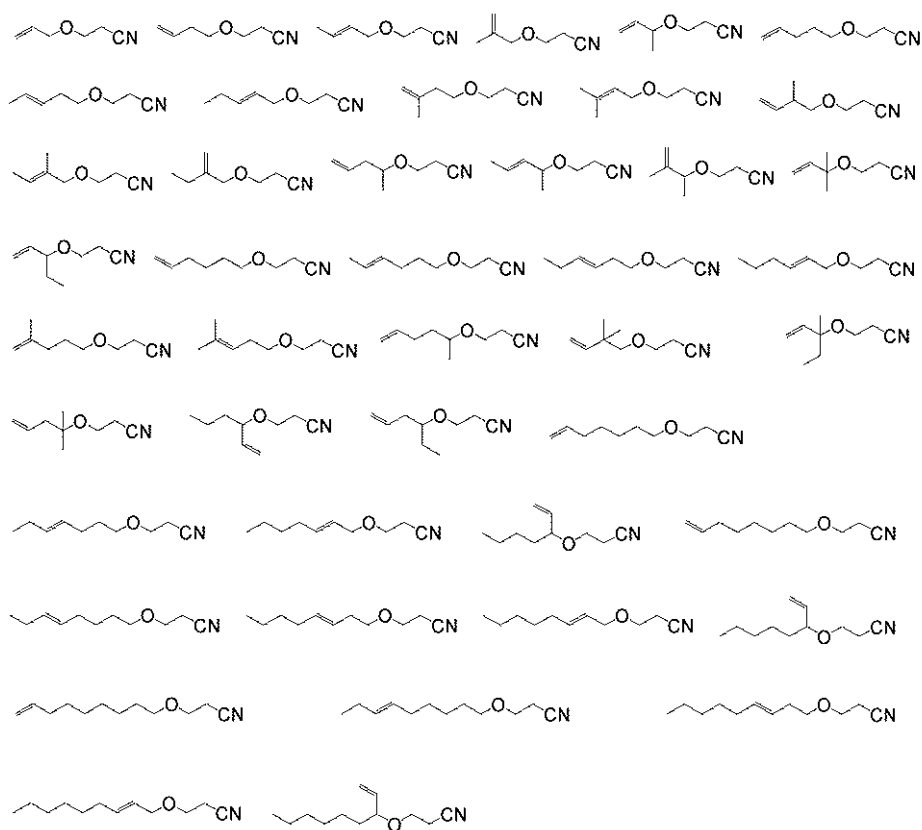
【 0 0 4 9 】

30

40

50

【化 1 0】

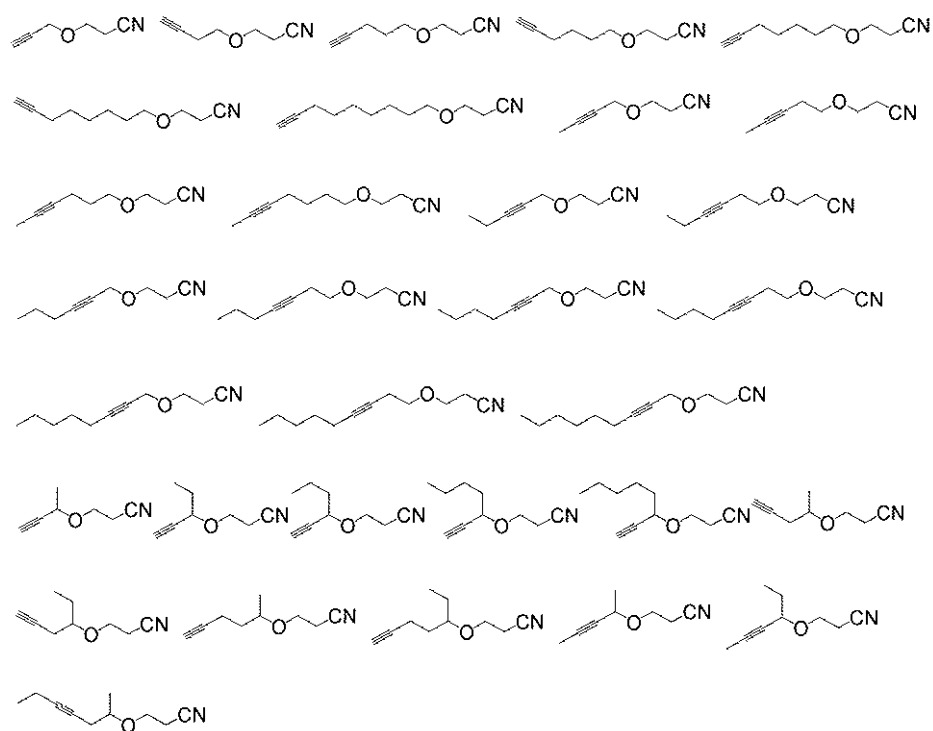


10

20

【 0 0 5 0】

【化 1 1】



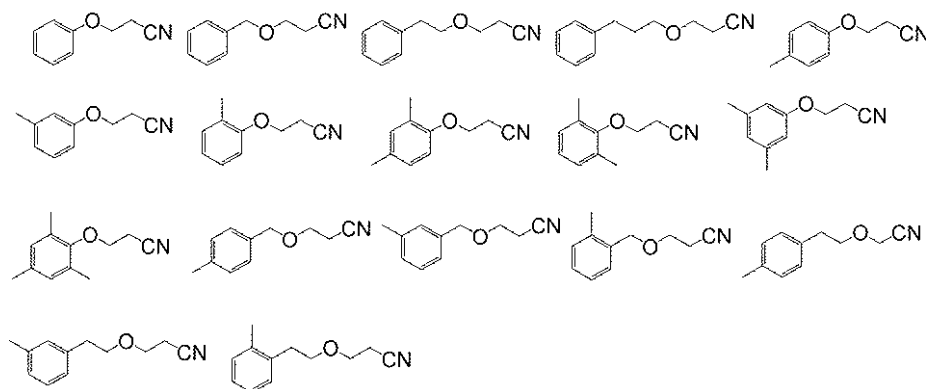
30

40

【 0 0 5 1】

50

【化 1 2】



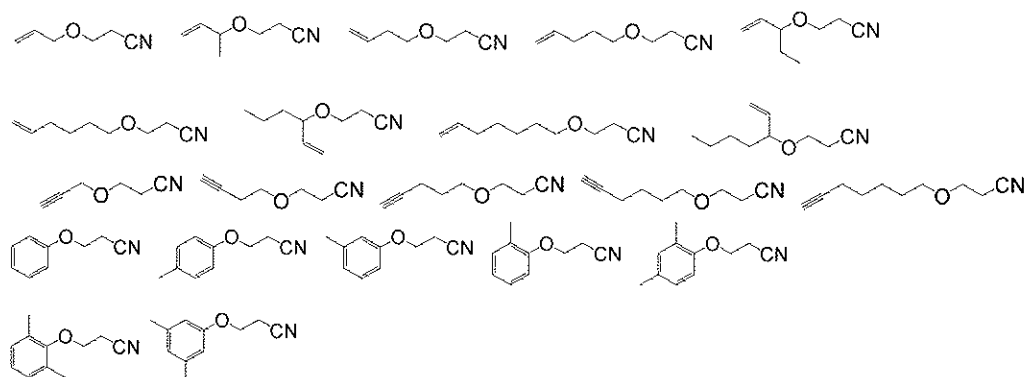
10

【0 0 5 2】

これらのうち、正極金属への配位のし易さ及び配位結合エネルギーの高さから、以下の化合物がより好ましい。

【0 0 5 3】

【化 1 3】



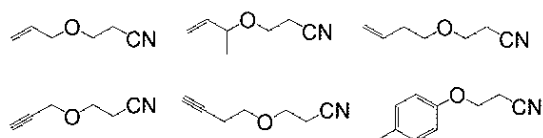
20

【0 0 5 4】

これらのうち、エネルギーデバイス中での副反応の低さから、以下の化合物が最も好ましい。

【0 0 5 5】

【化 1 4】



40

【0 0 5 6】

式（１）で表される化合物は、単独で用いても、２種以上を併用してもよい。非水系電解液全量（１００質量％）中、式（１）で表される化合物の量（２種以上の場合は合計量）は、本発明の効果を発現するためには特に制限はないが、好ましくは０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上、特に好ましいのは０．３質量％以上、最も好ましいのは０．６質量％以上であり、また、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に好ましくは３質量％以下、特に好ましくは１．５質量％以下、最も好ましいのは１．０質量％以下である。この範囲にある

50

と、耐久試験後の充放電効率、レート特性、ガス発生やレート特性、さらには初期の充放電効率やレート特性、連続充電容量、低温特性、サイクル特性等を制御しやすい。

【0057】

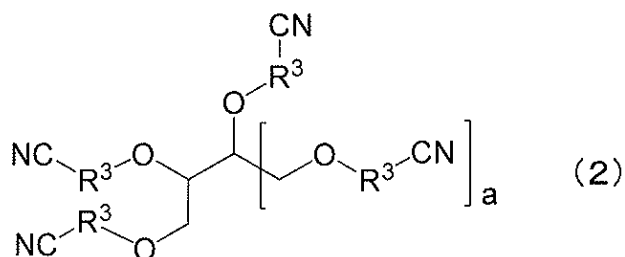
1-1-3. 式(2)で表される化合物

本発明の非水系電解液は、式(2)で表される化合物を含有することが好ましい。なお、式(2)で表される化合物においては、シーストランス異性体及び光学異性体の区別はつけないものとし、いずれかの異性体単独又はこれらの混合として適用することもできる。

【0058】

【化15】

10



【0059】

20

式中、 R^3 は炭素数1以上10以下の脂肪族炭化水素基であり、 a は0または1である。但し、複数存在する R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

式(2)中の R^3 は炭素数2以上10以下の脂肪族炭化水素基であれば特に制限はないが、置換基を持たないアルキレン基、アルキレンの一部のHがFで置換されたアルキレン基が好ましく、置換基を持たないアルキレン基がより好ましい。 R^2 がこれらのような基であると、エーテル酸素とシアノ基を用いた正極金属酸化物へのキレート配位が阻害されないため、より効果的に正極へ配位することができるため好ましい。また、炭素数は通常2以上であり、通常10以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。この範囲であればよりキレート構造による安定化効果が得られる為、好ましい。また、複数存在する R^3 は、それぞれ同一であることが好ましい。

30

【0060】

式(2)において、 a は0または1であるが、化合物の溶解性の点で好ましくは1である。

式(2)で表される化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

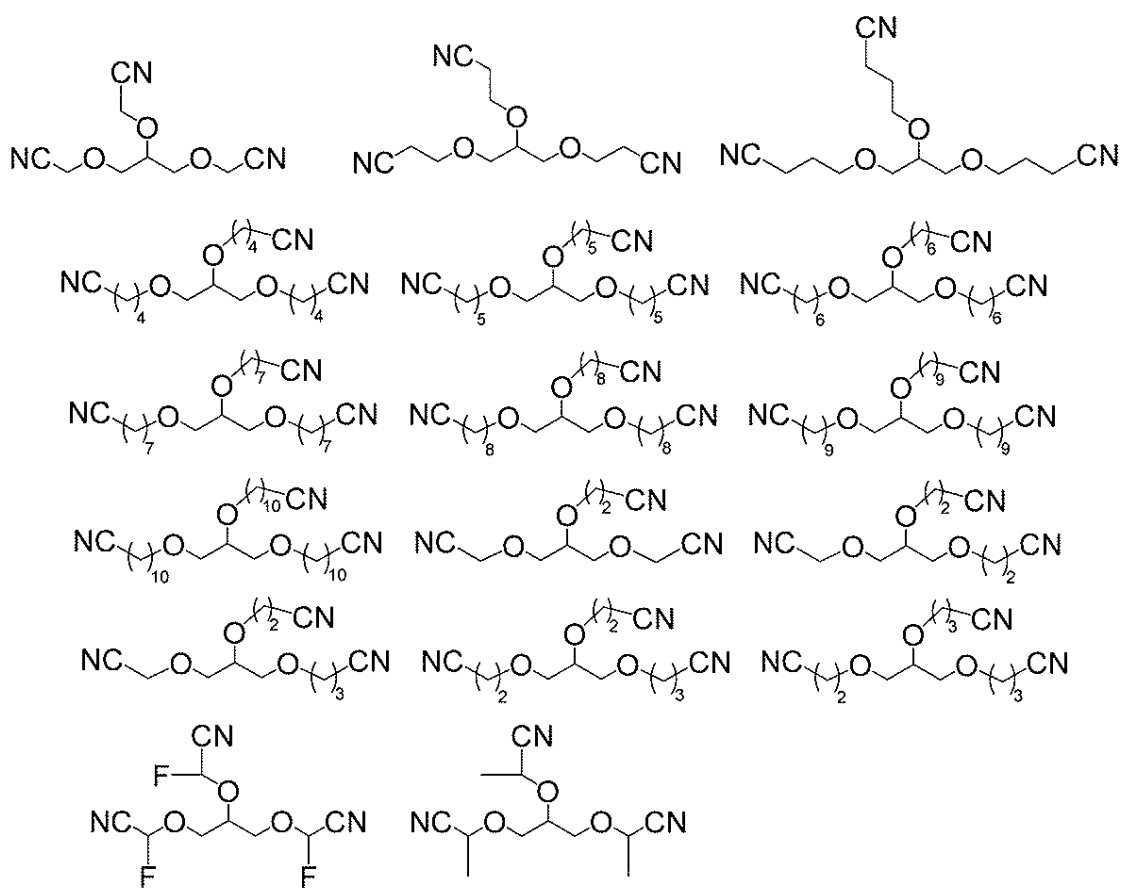
《 a が0の場合》

【0061】

40

50

【化 1 6】



10

20

【 0 0 6 2】

≪ a が 1 の場合 ≫

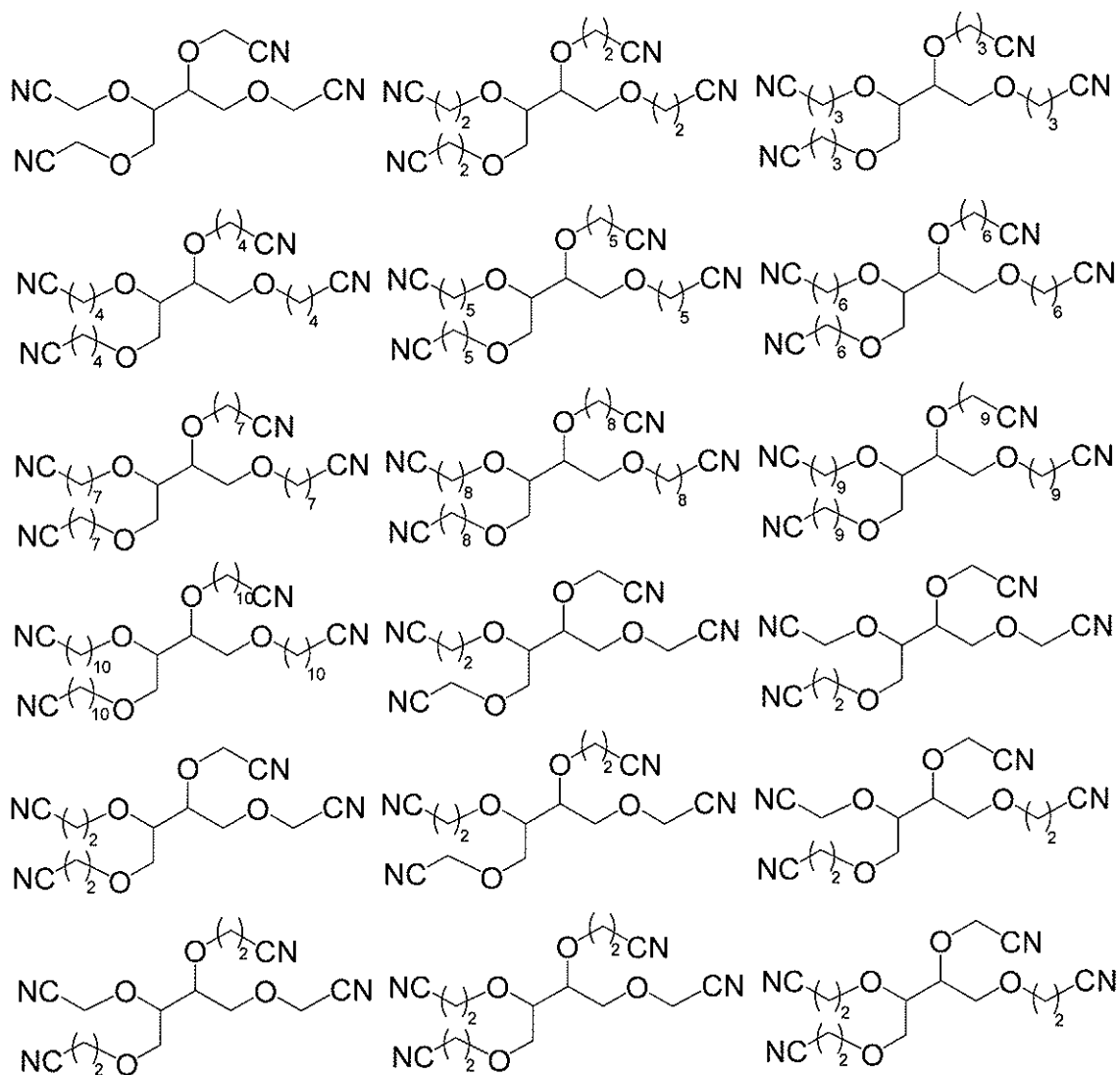
【 0 0 6 3】

30

40

50

【化 1 7】



10

20

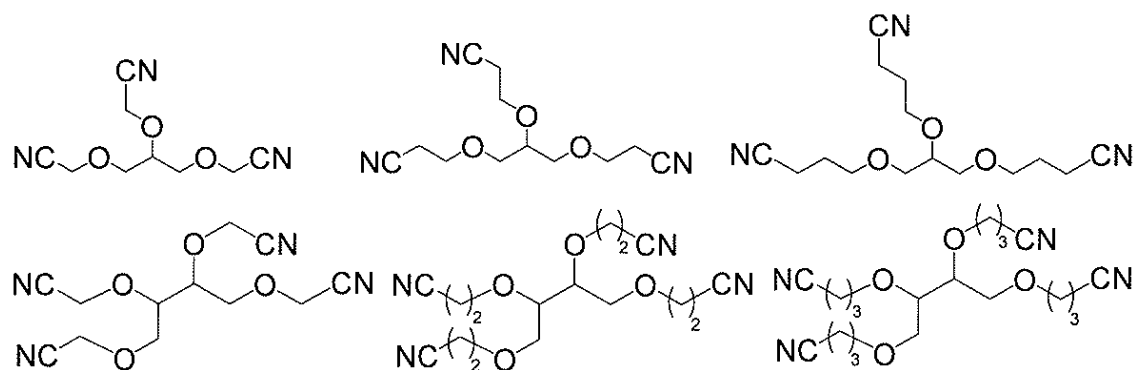
30

【 0 0 6 4】

これらのうち、正極金属への配位のし易さ及び配位結合エネルギーの高さから、以下の化合物がより好ましい。

【 0 0 6 5】

【化 1 8】



40

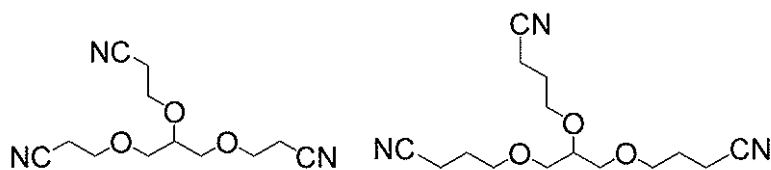
【 0 0 6 6】

50

これらのうち、エネルギーデバイス中での副反応の低さから、以下の化合物が最も好ましい。

【0067】

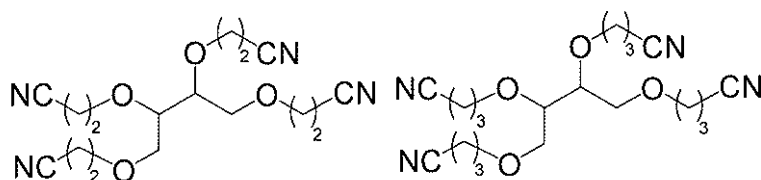
【化19】



10

【0068】

【化20】



20

【0069】

式(2)で表される化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。非水系電解液全量(100質量%)中、式(2)で表される化合物の量(2種以上の場合合計量)は、本発明の効果を発現するためには特に制限はないが、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、特に好ましいのは0.3質量%以上、最も好ましいのは0.6質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、特に好ましくは1.5質量%以下、最も好ましいのは1.0質量%以下である。この範囲にあると、耐久試験後の充放電効率、レート特性、ガス発生やレート特性、さらには初期の充放電効率やレート特性、連続充電容量、低温特性、サイクル特性等を制御しやすい。

30

【0070】

上記カルボン酸エステル(以下(A)群と称する場合がある)と式(1)または式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(以下(B)群と称する場合がある)の合計含有量に対する前記(A)群の含有量は、通常50質量%以上99.5質量%以下であるが、好ましくは75質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、特に好ましくは98質量%以上である。この範囲であると、(A)群の化合物と(B)群の化合物による相乗効果が得られやすい。

【0071】

1-2. 炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、前記式(1)および(2)以外のシアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩

40

本発明の態様は、前記(A)群および(B)群の化合物とともに、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、前記式(1)および(2)以外のシアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(以下併用添加剤と称する場合があり)を含むことが好ましい。これらを併用することで、(A)群と(B)群の化合物が引き起こし得る正負極上での副反応

50

を効率よく抑制できるためである。

【0072】

中でも、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物は、負極上に良質な複合被膜を形成し、初期の電池特性と耐久試験後の電池特性がバランスよく向上するため好ましく、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートおよびフッ素含有環状カーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がより好ましい。理由としては、比較的低分子量の被膜を負極上に形成するこれら化合物は、形成される負極被膜が緻密であることから、効率良く（A）群と（B）群の化合物の副反応による劣化を抑制し得ることが挙げられる。このように副反応を効果的に抑制することで、初期容量と高温保存耐久試験後のレート特性を同時に向上させることができる。

10

【0073】

本発明の電解液に、併用添加剤を配合する方法は、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併用添加剤を発生させる方法が挙げられる。併用添加剤を発生させる方法としては、併用添加剤以外の化合物を添加し、電解液等の電池構成要素を酸化又は加水分解等して発生させる方法が挙げられる。更には、電池を作製して、充放電等の電気的な負荷をかけることによって、発生させる方法も挙げられる。

【0074】

また、併用添加剤は、非水系電解液に含有させ実際にエネルギーデバイスの作製に供すると、その電池を解体して再び非水系電解液を抜き出しても、その中の含有量が著しく低下している場合が多い。従って、電池から抜き出した非水系電解液から、併用添加剤が極少量でも検出できるものは本発明に含まれるとみなされる。また、併用添加剤は、非水系電解液として実際にエネルギーデバイスの作製に供すると、その電池を解体して再び抜き出した非水系電解液には併用添加剤が極少量しか含有されていなかった場合であっても、エネルギーデバイスの他の構成部材である正極、負極若しくはセパレータ上で検出される場合も多い。従って、正極、負極、セパレータから併用添加剤が検出された場合は、その合計量を非水系電解液に含まれていたと仮定することができる。この仮定の下、併用添加剤は後述で述べる範囲になるように含まれていることが好ましい。

20

【0075】

以下に、併用添加剤について説明をする。ただし、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩に関しては、「1-3. 電解質」における説明が適用される。また、上記化合物と組み合わせるカルボン酸エステルおよび式（1）または式（2）で表される化合物に関しては、先の記載が例示及び好ましい例も含めて適用される。また、ある化合物を含む態様において、前記化合物におけるそれ以外の化合物が含まれていてもよい。

30

【0076】

1-2-1. 炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート

本発明に係る炭素－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」ともいう）としては、炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はない。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。

40

【0077】

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－炭素二重結合又は炭素－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、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、カテコールカーボネート類等が挙げられる。中でもビニレンカーボネート類、または芳香環もしくは炭素－炭素二重結合又は炭素－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が好ましい。

不飽和環状カーボネートの具体例としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカ

50

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-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等のビニレンカーボネート類；

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の芳香環もしくは炭素-炭素二重結合又は炭素-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；

等が挙げられる。中でも、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更に安定な界面保護被膜を形成するので好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートがより好ましく、ビニレンカーボネートがさらに好ましい。

【0078】

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有してもよい。不飽和環状カーボネートの量（2種以上の場合は合計量）は、電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、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、好ましくは5質量%であることができ、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。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。

【0079】

上記式（1）または式（2）表される化合物と不飽和環状カーボネート（2種以上の場合は合計量）の質量比は、式（1）または式（2）表される化合物：不飽和環状カーボネートが、通常1：100以上であり、好ましくは10：100以上、より好ましくは20：100以上、更に好ましくは25：100以上であり、通常10000：100以下であり、好ましくは500：100以下、より好ましくは300：100以下、さらに好ましくは100：100以下、特に好ましくは75：100以下、最も好ましくは50：100以下である。この範囲であれば、電池特性、特に耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

【0080】

1-2-2. フッ素含有環状カーボネート

本発明に係るフッ素含有環状カーボネートは、環状のカーボネート構造を有し、かつフッ素原子を含有するものであれば特に制限されない。

フッ素含有環状カーボネートとしては、炭素数2以上6以下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（以下、「フッ素化エチレンカーボネート」と記載する場合がある）、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、アルキル基（例えば、炭素数1以上4以下のアルキル基）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。中でもフッ素数1以上8以下のフッ素化エチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

【0081】

フッ素数1以上8以下のフッ素化エチレンカーボネート及びその誘導体としては、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等が挙げられる。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、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートが、電解液に高イオン伝導性を与え、かつ安定な界面保護被膜を容易に形成しやすい点で好ましい。

【0082】

フッ素化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用してもよい。フッ素化環状カーボネートの量(2種以上の場合は合計量)は、電解液100質量%中、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは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、最も好ましくは1.2質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下、最も好ましくは2質量%以下である。また、フッ素化環状カーボネートを非水溶媒として用いる場合の配合量は、非水溶媒100体積%中、好ましくは1体積%以上、より好ましくは5体積%以上、更に好ましくは10体積%以上であり、また、好ましくは50体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは25体積%以下である。

【0083】

上記式(1)または式(2)表される化合物とフッ素化環状カーボネート(2種以上の場合は合計量)の質量比は、式(1)または式(2)表される化合物:フッ素化環状カーボネートが、通常1:100以上であり、好ましくは10:100以上、より好ましくは20:100以上、更に好ましくは25:100以上であり、通常10000:100以下であり、好ましくは500:100以下、より好ましくは300:100以下、さらに好ましくは100:100以下、特に好ましくは75:100以下、最も好ましくは50:100以下である。この範囲であれば、電池特性、特に耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

【0084】

1-2-3. 硫黄含有有機化合物

本発明に係る硫黄含有有機化合物としては、分子内に硫黄原子を少なくとも1つ有している有機化合物であれば、特に制限されない。

硫黄含有有機化合物は好ましくは分子内にS=O基を有している有機化合物であり、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状硫酸エステル、鎖状亜硫酸エステル及び環状亜硫酸エステル等が挙げられる。ただしフルオロスルホン酸塩に該当するものは、「1-2-3. 硫黄含有有機化合物」ではなく、後述する電解質である「フルオロスルホン酸塩」に包含されるものとする。中でも、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状硫酸エステル、鎖状亜硫酸エステル及び環状亜硫酸エステルが好ましく、より好ましくはS(=O)₂基を有する化合物であり、さらに好ましくは鎖状スルホン酸エステル及び環状スルホン酸エステルであり、特に好ましくは環状スルホン酸エステルである。硫黄含有有機化合物を併用した本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

硫黄含有有機化合物の具体例としては、以下を挙げることができる。

【0085】

《鎖状スルホン酸エステル》

フルオロスルホン酸メチル及びフルオロスルホン酸エチル等のフルオロスルホン酸エステル；

メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、メタンスルホン酸 3-ブチニル、ブスルファン、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸メチル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸エチル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸 3-ブチニル、メタンスルホンニルオキシ酢酸メチル、メタンスルホンニルオキシ酢酸エチル、メタンスルホンニルオキシ酢酸 2-プロピニル及びメタンスルホンニルオキシ酢酸 3-ブチニル等のメタンスルホン酸エステル；

ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル及び 1, 2-ビス(ビニルスルホニロキシ)エタン等のアルケニルスルホン酸エステル；

メタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、メタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、メタンジスルホン酸 1-メトキシカルボニルエチル、メタンジスルホン酸 1-エトキシカルボニルエチル、1, 2-エタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 2-エタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 2-エタンジスルホン酸 1-メトキシカルボニルエチル、1, 2-エタンジスルホン酸 1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 3-プロパンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-プロパンジスルホン酸 1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンジスルホン酸 1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-ブタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸 1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-ブタンジスルホン酸 1-エトキシカルボニルエチル等のアルキルジスルホン酸エステル；

【0086】

《環状スルホン酸エステル》

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-ブタンスルトン及び 1, 5-ペンタンスルトン等のスルトン化合物；

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等の環状ジスルホネート化合物；

【0087】

《鎖状硫酸エステル》

ジメチルスルフェート、エチルメチルスルフェート及びジエチルスルフェート等のジアルキルスルフェート化合物。

【0088】

《環状硫酸エステル》

1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-プロピレンスルフェート、1, 3-プロピレンスルフェート、1, 2-ブチレンスルフェート、1, 3-ブチレンスルフェート、1, 4-ブチレンスルフェート、1, 2-ペンチレンスルフェート、1, 3-ペンチレンスル

フェート、1，4－ペンチレンスルフェート及び1，5－ペンチレンスルフェート等のアルキレンスルフェート化合物。

【0089】

《鎖状亜硫酸エステル》

ジメチルスルファイト、エチルメチルスルファイト及びジエチルスルファイト等のジア

ルキルスルファイト化合物。

【0090】

《環状亜硫酸エステル》

1，2－エチレンスルファイト、1，2－プロピレンスルファイト、1，3－プロピレンスルファイト、1，2－ブチレンスルファイト、1，3－ブチレンスルファイト、1，4－ブチレンスルファイト、1，2－ペンチレンスルファイト、1，3－ペンチレンスルファイト、1，4－ペンチレンスルファイト及び1，5－ペンチレンスルファイト等のアルキレンスルファイト化合物。

【0091】

これらのうち、2－（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸メチル、2－（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸エチル、2－（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸2－プロピニル、プロパンジスルホン酸1－メトキシカルボニルエチル、プロパンジスルホン酸1－エトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1－メトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1－エトキシカルボニルエチル、1，3－プロパンスルトン、1－プロペン－1，3－スルトン、1，4－ブタンスルトン、1，2－エチレンスルフェート、1，2－エチレンスルファイト、メタンスルホン酸メチル及びメタンスルホン酸エチルが初期効率向上の点から好ましく、プロパンジスルホン酸1－メトキシカルボニルエチル、プロパンジスルホン酸1－エトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1－メトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1－エトキシカルボニルエチル、1，3－プロパンスルトン、1－プロペン－1，3－スルトン、1，2－エチレンスルフェート、1，2－エチレンスルファイトがより好ましく、1，3－プロパンスルトン、1－プロペン－1，3－スルトンが更に好ましい。

【0092】

硫黄含有有機化合物は、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。硫黄含有有機化合物の含有量（2種以上の場合は合計量）は、電解液100質量%中、通常0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、特に好ましくは0.6質量%以上であり、また、通常10質量%以下であり、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、特に好ましくは1.5質量%以下、最も好ましくは1.0質量%以下である。この範囲にあると、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等を制御しやすい。

【0093】

1－2－4．リン含有有機化合物

本発明に係るリン含有有機化合物としては、分子内に少なくとも一つリン原子を有している有機化合物であれば、特に制限されない。リン含有有機化合物を併用した本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

リン含有有機化合物としては、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、亜リン酸エステルが好ましく、より好ましくはリン酸エステル及びホスホン酸エステルであり、更に好ましくはホスホン酸エステルである。

リン含有有機化合物としては、以下を挙げることができる。

【0094】

《リン酸エステル》

ジメチルビニルホスフェート、ジエチルビニルホスフェート、ジプロピルビニルホスフェート、ジブチルビニルホスフェート、ジペンチルビニルホスフェート、メチルジビニルホスフェート、エチルジビニルホスフェート、プロピルジビニルホスフェート、ブチルジ

ビニルホスフェート、ペンチルジビニルホスフェート及びトリビニルホスフェート等のビニル基を有する化合物；

【0095】

アリルジメチルホスフェート、アリルジエチルホスフェート、アリルジプロピルホスフェート、アリルジブチルホスフェート、アリルジペンチルホスフェート、ジアリルメチルホスフェート、ジアリルエチルホスフェート、ジアリルプロピルホスフェート、ジアリルブチルホスフェート、ジアリルペンチルホスフェート及びトリアリルホスフェート等のアリル基を有する化合物；

【0096】

プロパルギルジメチルホスフェート、プロパルギルジエチルホスフェート、プロパルギルジプロピルホスフェート、プロパルギルジブチルホスフェート、プロパルギルジペンチルホスフェート、ジプロパルギルメチルホスフェート、ジプロパルギルエチルホスフェート、ジプロパルギルプロピルホスフェート、ジプロパルギルブチルホスフェート、ジプロパルギルペンチルホスフェート及びトリプロパルギルホスフェート等のプロパルギル基を有する化合物；

【0097】

2-アクリロイルオキシメチルジメチルホスフェート、2-アクリロイルオキシメチルジエチルホスフェート、2-アクリロイルオキシメチルジプロピルホスフェート、2-アクリロイルオキシメチルジブチルホスフェート、2-アクリロイルオキシメチルジペンチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシメチル)メチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシメチル)エチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシメチル)プロピルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシメチル)ブチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシメチル)ペンチルホスフェート及びトリス(2-アクリロイルオキシメチル)ホスフェートの2-アクリロイルオキシメチル基を有する化合物；

【0098】

2-アクリロイルオキシエチルジメチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルジエチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルジプロピルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルジブチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルジペンチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)メチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)エチルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)プロピルホスフェート、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ブチルホスフェート及びビス(2-アクリロイルオキシエチル)ペンチルホスフェート及びトリス(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート

【0099】

《ホスホン酸エステル》

トリメチル ホスホノフォルメート、メチル ジエチルホスホノフォルメート、メチルジプロピルホスホノフォルメート、メチルジブチルホスホノフォルメート、トリエチルホスホノフォルメート、エチルジメチルホスホノフォルメート、エチルジプロピルホスホノフォルメート、エチルジブチルホスホノフォルメート、トリプロピルホスホノフォルメート、プロピルジメチルホスホノフォルメート、プロピルジエチルホスホノフォルメート、プロピルジブチルホスホノフォルメート、トリブチルホスホノフォルメート、ブチルジメチルホスホノフォルメート、ブチルジエチルホスホノフォルメート、ブチルジプロピルホスホノフォルメート、メチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、エチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、プロピルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、ブチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、トリメチルホスホノアセテート、メチルジエチルホスホノアセテート、メチルジプロピルホスホノアセテート、メチルジブチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、エチルジメチルホスホノアセテート、エチルジプロピルホスホノアセテート、エチルジブチルホスホノアセテート、トリプロピルホスホノアセテート、プロ

10

20

30

40

50

ピル ジメチルホスホノアセテート、プロピル ジエチルホスホノアセテート、プロピル
 ジブチルホスホノアセテート、トリブチル ホスホノアセテート、ブチル ジメチルホ
 スホノアセテート、ブチル ジエチルホスホノアセテート、ブチル ジプロピルホスホノ
 アセテート、メチル ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノアセテート、エ
 チル ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノアセテート、プロピル ビス (2,
 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノアセテート、ブチル ビス (2, 2, 2-トリ
 フルオロエチル) ホスホノアセテート、アリル ジメチルホスホノアセテート、アリル
 ジエチルホスホノアセテート、2-プロピニル ジメチルホスホノアセテート、2-ブ
 ロピニル ジエチルホスホノアセテート、トリメチル 3-ホスホノプロピオネート、メ
 チル 3- (ジエチルホスホノ) プロピオネート、メチル 3- (ジプロピルホスホノ)
 プロピオネート、メチル 3- (ジブチルホスホノ) プロピオネート、トリエチル 3-
 ホスホノプロピオネート、エチル 3- (ジメチルホスホノ) プロピオネート、エチル
 3- (ジプロピルホスホノ) プロピオネート、エチル 3- (ジブチルホスホノ) プロピ
 オネート、トリプロピル 3-ホスホノプロピオネート、プロピル 3- (ジメチルホス
 ホノ) プロピオネート、プロピル 3- (ジエチルホスホノ) プロピオネート、プロピル
 3- (ジブチルホスホノ) プロピオネート、トリブチル 3-ホスホノプロピオネート
 、ブチル 3- (ジメチルホスホノ) プロピオネート、ブチル 3- (ジエチルホスホノ)
) プロピオネート、ブチル 3- (ジプロピルホスホノ) プロピオネート、メチル 3-
 (ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノ) プロピオネート、エチル 3- (ビ
 ス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノ) プロピオネート、プロピル 3- (ビ
 ス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノ) プロピオネート、ブチル 3- (ビ
 ス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ホスホノ) プロピオネート、トリメチル 4-ホ
 スホノブチレート、メチル 4- (ジエチルホスホノ) ブチレート、メチル 4- (ジブ
 ロピルホスホノ) ブチレート、メチル 4- (ジブチルホスホノ) ブチレート、トリエチ
 ル 4-ホスホノブチレート、エチル 4- (ジメチルホスホノ) ブチレート、エチル
 4- (ジプロピルホスホノ) ブチレート、エチル 4- (ジブチルホスホノ) ブチレート
 、トリプロピル 4-ホスホノブチレート、プロピル 4- (ジメチルホスホノ) ブチレ
 ート、プロピル 4- (ジエチルホスホノ) ブチレート、プロピル 4- (ジブチルホス
 ホノ) ブチレート、トリブチル 4-ホスホノブチレート、ブチル 4- (ジメチルホス
 ホノ) ブチレート、ブチル 4- (ジエチルホスホノ) ブチレート、ブチル 4- (ジブ
 ロピルホスホノ) ブチレート等。

【0100】

これらのうち、電池特性向上の観点から、トリアリルホスフェート及びトリス (2-ア
 クリロイルオキシエチル) ホスフェート、トリメチル ホスホノアセテート、トリエチル
 ホスホノアセテート、2-プロピニル ジメチルホスホノアセテート、2-プロピニル
 ジエチルホスホノアセテートが好ましい。

リン含有有機化合物は、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。リン含有有機化合物の含有量 (2種以上の場合は合計量) は、電
 解液100質量%中、通常0.001質量%以上であり、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0.4質量%以上、特に好ましくは
 0.6質量%以上であり、また、通常10質量%以下であり、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、特に好ましくは1.2質量
 %以下、最も好ましくは0.9質量%以下である。この範囲であると、出力特性、負荷特
 性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等を制御しやすい。

【0101】

1-2-5. 前記式 (1) および (2) 以外のシアノ基を有する有機化合物

本発明に係る前記式 (1) および (2) 以外のシアノ基を有する有機化合物としては、
 分子内にシアノ基を少なくとも1つ有している前記式 (1) および (2) 以外のシアノ基
 を有する有機化合物であれば、特に制限されない。中でも、2つまたは3つのシアノ基を
 有する前記式 (1) および (2) 以外のシアノ基を有する有機化合物が好ましい。式 (1

）および（２）以外のシアノ基を有する有機化合物を含有する本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

前記式（１）および（２）以外のシアノ基を有する有機化合物の具体例としては、以下を挙げることができる。

【０１０２】

《１つのシアノ基を有する化合物》

プロピオニトリル、ブチロニトリル、ペンタンニトリル、ヘキサンニトリル、ヘプタンニトリル、オクタンニトリル、ペラルゴノニトリル、デカンニトリル、ウンデカンニトリル、ドデカンニトリル、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－ペンテンニトリル及び２－ヘキセンニトリル；

【０１０３】

《２つのシアノ基を有する化合物》

マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、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、２，３，３－トリメチルスクシノニトリル、２，２，３，３－テトラメチルスクシノニトリル、２，３－ジエチル－２，３－ジメチルスクシノニトリル、２，２－ジエチル－３，３－ジメチルスクシノニトリル、ビスクロヘキシル－１，１－ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル－２，２－ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル－３，３－ジカルボニトリル、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジカルボニトリル、２，３－ジイソブチル－２，３－ジメチルスクシノニトリル、２，２－ジイソブチル－３，３－ジメチルスクシノニトリル、２－メチルグルタロニトリル、２，３－ジメチルグルタロニトリル、２，４－ジメチルグルタロニトリル、２，２，３，３－テトラメチルグルタロニトリル、２，２，４，４－テトラメチルグルタロニトリル、２，２，３，４－テトラメチルグルタロニトリル、２，３，３，４－テトラメチルグルタロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、１，４－ジシアノペンタン、２，６－ジシアノヘプタン、２，７－ジシアノオクタン、２，８－ジシアノノナン、１，６－ジシアノデカン、１，２－ジシアノベンゼン、１，３－ジシアノベンゼン、１，４－ジシアノベンゼン、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及び３，９－ビス（２－シアノエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカン；

【０１０４】

《３つのシアノ基を有する化合物》

トリス（２－シアノエチル）アミン、１，２，３－プロパントリカルボニトリル、１，２，３－ブタントリカルボニトリル、１，２，３－ペンタントリカルボニトリル、１，３，４－ペンタ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、１，３，６－ペンタントリカルボニトリル；

これらのうち、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及び３，９－ビス（２－シアノエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカン、フマロニトリル、１，３，５－ペンタントリカルボニトリルが高温保存耐久特性向上の点から好ましい。更に、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、スベロニトリル、グルタロニトリル、３，９－ビス（２－シアノエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカンおよび１，３，５－ペンタントリカルボニトリルは、高温保存耐久特性向上効果が特に優れ、また電極での副反応による劣化が少ないためにより好ましい。

【０１０５】

式（１）および（２）以外のシアノ基を有する有機化合物は、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。式（１）および（２）以外のシアノ基を有する有機化合物の含有量（２種以上の場合は合計量）は、電解液１００質量％中、通常０．００１質量％以上であり、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０．４質量％以上、特に好ましくは０．６質量％以上であり、また、通常１０質量％以下であり、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、特に好ましくは１．２質量％以下、最も好ましくは０．９質量％以下である。この範囲であると、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等を制御しやすい。

【０１０６】

１－２－６．イソシアネート基を有する有機化合物

本発明に係るイソシアネート基を有する有機化合物としては、分子内に少なくとも１つのイソシアネート基を有する有機化合物であれば、特に制限されないが、イソシアネート基の数は、一分子中、好ましくは１以上４以下、より好ましくは２以上３以下、更に好ましくは２である。イソシアネート基を有する有機化合物を併用した本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

【０１０７】

イソシアネート基を有する有機化合物としては、以下を挙げることができる。

メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ターシャルブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、エチニルイソシアネート、プロパルギルイソシアネート、フェニルイソシアネート、フロロフェニルイソシアネート等のイソシアネート基を１個有する有機化合物；

【０１０８】

モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、１，３－ジイソシアナトプロパン、１，４－ジイソシアナト－２－ブテン、１，４－ジイソシアナト－２－フルオロブタン、１，４－ジイソシアナト－２，３－ジフルオロブタン、１，５－ジイソシアナト－２－ペンテン、１，５－ジイソシアナト－２－メチルペンタン、１，６－ジイソシアナト－２－ヘキセン、１，６－ジイソシアナト－３－ヘキセン、１，６－ジイソシアナト－３－フルオロヘキサン、１，６－ジイソシアナト－３，４－ジフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、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－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、ジシクロヘキシルメタン－１，１’－ジイソシアネート、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－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、ビシクロ〔２．２．１〕ヘプタン－２，５－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ〔２．２．１〕ヘプタン－２，６－ジイルビス（メチルイソシアネート）、ジイソシアノ酸イソホロン、カルボニルジイソシアネート、１，４－ジイソシアナトブタン－１，４－ジオン、１，５－ジイソシアナトペンタン－１，５－ジオン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のイソシアネート基を２個有する有機化合物；等が挙げられる。

【０１０９】

これらのうち、モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメ

10

20

30

40

50

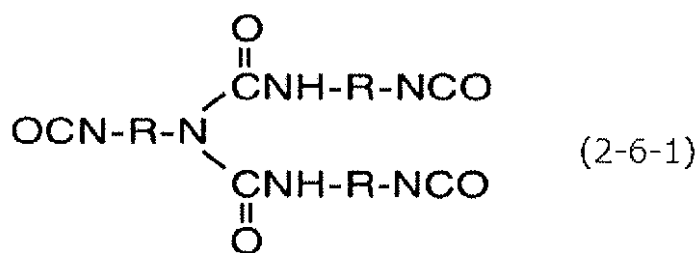
チレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ジイソシアン酸イソホロン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のイソシアネート基を2個有する有機化合物が保存特性向上の点から好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-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-4,4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ジイソシアン酸イソホロン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートがより好ましく、1,3-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-4,4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチルイソシアネート)が更に好ましい。

【0110】

イソシアネート基を有する有機化合物は、分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物から誘導される三量体化合物、又はそれに多価アルコールを付加した脂肪族ポリイソシアネートであってもよい。例えば、以下に示す式(2-6-1)～(2-6-4)の基本構造で示されるビウレット、イソシアヌレート、アダクト及び二官能のタイプの変性ポリイソシアネート等が挙げられる。

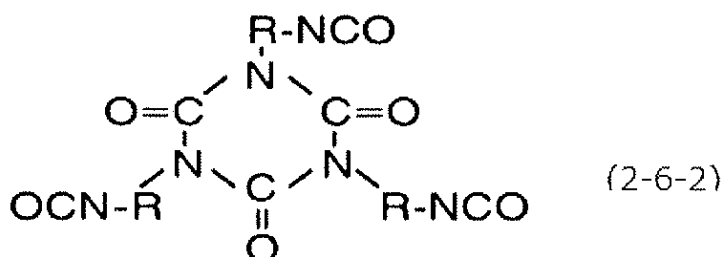
【0111】

【化21】



【0112】

【化22】



【0113】

10

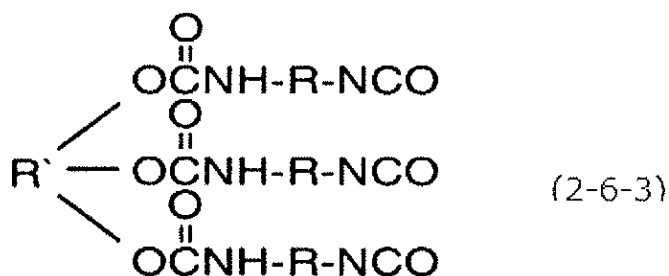
20

30

40

50

【化 2 3】



10

【0 1 1 4】

【化 2 4】



【0 1 1 5】

式（2-6-1）～（2-6-4）中、R及びR'はそれぞれ独立して任意の2価または3価の炭化水素基である（例えば、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基）である。）

20

分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する有機化合物には、ブロック剤でブロックして保存安定性を高めた、いわゆるブロックイソシアネートも含まれる。ブロック剤には、アルコール類、フェノール類、有機アミン類、オキシム類、ラクタム類を挙げることができ、具体的には、n-ブタノール、フェノール、トリブチルアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルエチルケトキシム、ε-カプロラクタム等を挙げることができる。

【0 1 1 6】

イソシアネート基を有する有機化合物に基づく反応を促進し、より高い効果を得る目的で、ジブチルスズジラウレート等のような金属触媒や、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7のようなアミン系触媒等を併用することも好ましい。

30

イソシアネート基を有する有機化合物は、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。イソシアネート基を有する有機化合物の含有量（2種以上の場合は合計量）は、電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、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。この範囲であれば、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等を制御しやすい。

【0 1 1 7】

1-2-7. ケイ素含有化合物

40

本発明に係るケイ素含有化合物としては、分子内に少なくとも1つのケイ素原子を有する化合物であれば、特に制限されない。ケイ素含有化合物を併用した本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

ケイ素含有化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

【0 1 1 8】

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）、ホウ酸トリス（トリエチルシリル）、ホウ酸トリス（トリエトキシシリル）、ホウ酸トリス（ジメチルビニルシリル）及びホウ酸トリス（ジエチルビニルシリル）等のホウ酸化合物； リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸トリス（トリエチルシリル）、リン酸トリス（トリプロピルシリル）、リン酸トリス（トリフェニルシリル）、リン酸トリス（トリメト

50

キシシリル)、リン酸トリス(トリエトキシシリル)、リン酸トリス(トリフェノキシシリル)、リン酸トリス(ジメチルビニルシリル)及びリン酸トリス(ジエチルビニルシリル)等のリン酸化合物;

【0119】

亜リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸トリス(トリエチルシリル)、亜リン酸トリス(トリプロピルシリル)、亜リン酸トリス(トリフェニルシリル)、亜リン酸トリス(トリメトキシシリル)、亜リン酸トリス(トリエトキシシリル)、亜リン酸トリス(トリフェノキシシリル)、亜リン酸トリス(ジメチルビニルシリル)及び亜リン酸トリス(ジエチルビニルシリル)等の亜リン酸化合物;メタンスルホン酸トリメチルシリル、テトラフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル等のスルホン酸化合物;

ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン及び1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン等のジシラン化合物;
等が挙げられる。

【0120】

これらのうち、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)、メタンスルホン酸トリメチルシリル、テトラフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン及び1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランが好ましく、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)及びヘキサメチルジシランがより好ましい。

【0121】

ケイ素含有化合物は、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。ケイ素含有化合物(2種以上の場合合計量)は、電解液100質量%中、通常0.001質量%以上であり、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常10質量%以下であり、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。この範囲であれば、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等を制御しやすい。

【0122】

1-3. 電解質

本発明に係る電解質は特に制限なく、電解質として公知のものを任意に用いることができる。リチウム二次電池の場合は、通常リチウム塩が用いられる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiWF_7 等の無機リチウム塩; LiWOF_5 等のタングステン酸リチウム類; HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム塩類; FSO_3Li 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸リチウム塩類; $\text{LiN}(\text{FCO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等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; リチウムビス(マロナト)ボレート、リチウムジフルオロ(マロナト)ボレート等のリチウム(マロナト)ボレート塩類; リチウムトリス(マロナト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(マロナト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(マロナト)ホスフェート等のリチウム(マロナト)ホスフェート塩類; 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_3C

F_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類；リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムビス（オキサト）ボレート等のリチウムオキサトボレート塩類；

リチウムテトラフルオロオキサトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサト）ホスフェート、リチウムトリス（オキサト）ホスフェート等のリチウムオキサトホスフェート塩類；等が挙げられる。

【0123】

これらの中でも、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 FSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロビス（オキサト）ホスフェート、等が出力特性やハイレート充放電特性、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好ましい。また、 LiPF_6 、 FSO_3Li 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロビス（オキサト）ホスフェートがより好ましく、 LiPF_6 、 FSO_3Li 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、リチウムビス（オキサト）ボレートが出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等をさらに向上させる効果がある点からさらに好ましく、電解質の耐酸化還元安定性の観点から LiPF_6 が最も好ましい。

【0124】

非水系電解液中に含まれる電解質のモル含有量に対する式（1）または式（2）表される化合物のモル含有量の比は、本発明の効果を発現するためには特に制限はないが、通常0.043以上、好ましくは0.050以上、より好ましくは0.075以上、更に好ましくは0.080以上、特に好ましくは0.100以上であり、通常0.935以下であり、好ましくは0.850以下、より好ましくは0.760以下、更に好ましくは0.300以下、特に好ましくは0.200以下である。この範囲であれば、電池特性、特に連続充電耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電解質の分解生成物と効率よく錯形成しやすいためと考えられる。なお、電解質のモル含有量に対する式（1）または式（2）表される化合物のモル含有量の比とは、式（1）または式（2）表される化合物のモル含有量を電解質のモル含有量で除した値を表し、電解質一分子に対する式（1）または式（2）表される化合物の分子数を表す指標である。

【0125】

非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、本発明の効果を損なわない限り、その含有量は特に制限されないが、電解液の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確保する点から、非水系電解液中のリチウムの総モル濃度は、好ましくは0.25mol/L以上、より好ましくは0.5mol/L以上、更に好ましくは1.1mol/L以上であり、また、好ましくは3.0mol/L以下、より好ましくは2.5mol/L以下、更に好ましくは2.0mol/L以下である。この範囲であれば、荷電粒子であるリチウムが少なすぎず、また粘度を適切な範囲とすることができるため、良好な電気伝導度を確保しやすくなる。

【0126】

2種以上の電解質を併用する場合、少なくとも1種は、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる塩であることも好ましく、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる塩であることもより好ましい。これらのうち

リチウム塩が好ましい。モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる塩は、0.01質量%以上であることができ、好ましくは0.1質量%以上であり、また、20質量%以下であることができ、好ましくは10質量%以下である。

【0127】

電解質として、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる1種以上と、それ以外の塩の1種以上を含むことが好ましい。それ以外の塩としては、上記で例示したリチウム塩が挙げられ、特に、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ が好ましく、 LiPF_6 が更に好ましい。それ以外の塩は、電解液の電導度と粘度の適切なバランスを確保する観点から0.01質量%以上であることができ、好ましくは0.1質量%以上であり、また、20質量%以下であることができ、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

【0128】

1-3-1. モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩

本発明に係るモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩は、それぞれ、分子内に少なくとも1つのモノフルオロリン酸又はジフルオロリン酸構造を有する塩であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、上記式(1)または式(2)表される化合物とモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩から選ばれる1種以上とを併用することにより、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

【0129】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩におけるカウンターカチオンは、特に制限されず、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、 $\text{NR}^{121}\text{R}^{122}\text{R}^{123}\text{R}^{124}$ (式中、 $\text{R}^{121}\sim\text{R}^{124}$ は、独立して、水素原子又は炭素数1以上12以下の有機基である)で表されるアンモニウム等が挙げられる。上記アンモニウムの $\text{R}^{121}\sim\text{R}^{124}$ で表わされる炭素数1以上12以下の有機基は特に制限されず、例えば、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でも $\text{R}^{121}\sim\text{R}^{124}$ は、独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は窒素原子含有複素環基等が好ましい。カウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムが好ましく、中でもリチウムが好ましい。

【0130】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩としては、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム等が挙げられ、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムが好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0131】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩から選ばれる1種以上の量(2種以上の場合は合計量)は、通常0.001質量%以上であり、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0.2質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。この範囲内であると、初期不可逆容量向上の効果が顕著に発現される。

【0132】

1-3-2. ホウ酸塩

本発明に係るホウ酸塩は、分子内にホウ素原子を少なくとも1つ有している塩であれば、特に制限されない。ただしシュウ酸塩に該当するものは、1-3-2. ホウ酸塩ではなく、後述する1-3-3. シュウ酸塩に包含されるものとする。本発明の電解液において、式(1)または式(2)表される化合物とホウ酸塩とを併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

【0133】

ホウ酸塩におけるカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ルビジウム、セシウム、バリウム等が挙げられ、中でもリチウムが好ましい。

10

ホウ酸塩としては、リチウム塩が好ましく、含ホウ酸リチウム塩も好適に使用することができる。例えば LiBF_4 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。中でも、 LiBF_4 が初期充放電効率と高温サイクル特性等を向上させる効果がある点からより好ましい。ホウ酸塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0134】

ホウ酸塩の量(2種以上の場合は合計量)は、通常0.05質量%以上であり、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは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0.4質量%以上であり、また、通常10.0質量%以下であり、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、特に好ましくは1.0質量%以下である。この範囲内であると、電池負極の副反応が抑制され抵抗を上昇させにくい。

20

【0135】

1-3-3. シュウ酸塩

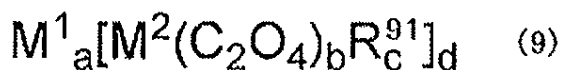
本発明に係るシュウ酸塩は、分子内に少なくとも1つのシュウ酸構造を有する化合物であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、式(1)または式(2)表される化合物とシュウ酸塩とを併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

30

シュウ酸塩としては、以下に示す式(9)で表される金属塩が好ましい。この塩は、オキサト錯体をアニオンとする塩である。

【0136】

【化25】



【0137】

(式中、 M^1 は、周期表における1族、2族及びアルミニウム(Al)からなる群より選ばれる元素であり、 M^2 は、遷移金属、周期表の13族、14族及び15族からなる群より選ばれる元素であり、 R^{91} は、ハロゲン、炭素数1以上11以下のアルキル基及び炭素数1以上11以下のハロゲン置換アルキル基からなる群より選ばれる基であり、a及びbは正の整数であり、cは0又は正の整数であり、dは1~3の整数である。)

40

M^1 は、本発明の電解液をリチウム二次電池に用いたときの電池特性の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムが好ましく、リチウムが特に好ましい。

【0138】

M^2 は、リチウム二次電池に用いる場合の電気化学的安定性の点で、ホウ素及びリンが

50

特に好ましい。

R^{91} としては、フッ素、塩素、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ、フッ素、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0139】

式(9)で表される金属塩としては、以下が挙げられる。

リチウムジフルオロオキサトボレート及びリチウムビス(オキサト)ボレート等のリチウムオキサトボレート塩類；

リチウムテトラフルオロオキサトホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェート、リチウムトリス(オキサト)ホスフェート等のリチウムオキサトホスフェート塩類；

これらのうち、リチウムビス(オキサト)ボレート及びリチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェートが好ましく、リチウムビス(オキサト)ボレートがより好ましい。

【0140】

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

シュウ酸塩の量(2種以上の場合は合計量)は、通常0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常10質量%以下であり、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、特に好ましくは1質量%以下である。この範囲にあると、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等を制御しやすい。

【0141】

1-3-4. フルオロスルホン酸塩

本発明に係るフルオロスルホン酸塩としては、分子内に少なくとも1つのフルオロスルホン酸構造を有している塩であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、上記式(1)または式(2)表される化合物とフルオロスルホン酸塩とを併用することにより、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

【0142】

フルオロスルホン酸塩におけるカウンターカチオンは、特に制限されず、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、 $NR^{131}R^{132}R^{133}R^{134}$ (式中、 $R^{131} \sim R^{134}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上12以下の有機基である)で表されるアンモニウム等が挙げられる。上記アンモニウムの $R^{131} \sim R^{134}$ で表わされる炭素数1以上12以下の有機基は特に制限されず、例えば、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でも $R^{131} \sim R^{134}$ は、独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は窒素原子含有複素環基等が好ましい。カウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムが好ましく、中でもリチウムが好ましい。

【0143】

フルオロスルホン酸塩としては、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。リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド等のフルオロスルホン酸構造を有するイミド塩もフルオロスルホン酸塩として使用することができる。

【0144】

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

フルオロスルホン酸塩の含有量（２種以上の場合は合計量）は、通常０．０５質量％以上であり、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは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０．４質量％以上であり、また、通常１０質量％以下であり、好ましくは８質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に好ましくは２質量％以下、特に好ましくは１質量％以下である。この範囲内であると、電池中での副反応が少なく、抵抗を上昇させにくい。

【０１４５】

１－４．非水溶媒

本発明におけ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可能である。具体的には、環状カーボネート（ただし、フッ素含有環状カーボネートを除く。）、鎖状カーボネート、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル系化合物、スルホン系化合物等が挙げられる。

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

【０１４６】

１－４－１．環状カーボネート（ただし、フッ素含有環状カーボネートを除く。）

本発明に係る環状カーボネートとしては、炭素数２～４のアルキレン基を有する環状カーボネートが挙げられる。

炭素数２～４のアルキレン基を有する、環状カーボネートの具体的な例としては、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特に好ましい。

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用してもよい。

【０１４７】

環状カーボネートの配合量は、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配合量は、非水溶媒１００体積％中、５体積％以上、より好ましくは１０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、エネルギーデバイスの大電流放電特性、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、９５体積％以下、より好ましくは９０体積％以下、更に好ましくは８５体積％以下である。この範囲とすることで、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、ひいてはエネルギーデバイスの負荷特性を良好な範囲としやすくなる。

【０１４８】

１－４－２．鎖状カーボネート

本発明に係る鎖状カーボネートとしては、炭素数３～７の鎖状カーボネートが好ましく、炭素数３～７のジアルキルカーボネートがより好ましい。

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、ｔｅｒｔ－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、ｔｅｒｔ－ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。

【０１４９】

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」と記載する場合がある）も好適に用いることができる。

【0150】

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及びその誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート及びその誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート及びその誘導体等が挙げられる。

【0151】

フッ素化ジメチルカーボネート及びその誘導体としては、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及びその誘導体としては、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。

【0152】

フッ素化ジエチルカーボネート及びその誘導体としては、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。

【0153】

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配合量は、非水溶媒100体積%中、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上、更に好ましくは15体積%以上である。このように下限を設定することにより、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、ひいてはエネルギーデバイスの大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。また、鎖状カーボネートは、非水溶媒100体積%中、90体積%以下、より好ましくは85体積%以下であることが好ましい。このように上限を設定することにより、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、エネルギーデバイスの大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

【0154】

1-4-3. 環状及び鎖状カルボン酸エステル

本発明に係る環状カルボン酸エステルとしては、炭素数が3～12のものが好ましい。

具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンが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特に好ましい。

【0155】

環状カルボン酸エステルは、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用してもよい。

環状カルボン酸エステルの配合量は、通常、非水溶媒100体積%中、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上である。この範囲であれば、非水系電解液の電気伝導率を改善し、エネルギーデバイスの大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの配合量は、好ましくは50体積%以下、より好ましくは40体

10

20

30

40

50

積%以下である。このように上限を設定することにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、エネルギーデバイスの大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

【0156】

鎖状カルボン酸エステルとしては、「1-1-1.カルボン酸エステル」で示したものが挙げられる。

鎖状カルボン酸エステルを非水溶媒として用いる場合の配合量は、非水溶媒100体積%中、好ましくは1体積%以上、より好ましくは5体積%以上、更に好ましくは10体積%以上、更により好ましくは20体積%以上であり、また、50体積%以下で含有させることができ、より好ましくは45体積%以下、更に好ましくは40体積%以下である。鎖状カルボン酸エステルの含有量を前記範囲とすると、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を向上させやすくなる。また、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を良好な範囲としやすくなる。

【0157】

尚、鎖状カルボン酸エステルを非水溶媒として用いる場合は、好ましくは環状カーボネートとの併用であり、更に好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートの併用である。

例えば、環状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルを併用した場合、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、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、鎖状カルボン酸エステルの含有量は、通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また通常55体積%以下、好ましくは50体積%以下である。また、環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルを併用した場合、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、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、鎖状カーボネートの含有量は、通常25体積%以上、好ましくは30体積%以上、また通常84体積%以下、好ましくは80体積%以下である。含有量を上記範囲内とすることで、電解質の低温析出温度を低下させながら、非水系電解液の粘度も低下させてイオン伝導度を向上させ、低温でも更に高い入出力を得ることができ、また電池膨れを更に低下させる観点で好ましい。

【0158】

1-4-4. エーテル系化合物

本発明に係るエーテル系化合物としては、一部の水素がフッ素にて置換されていてもよい炭素数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、メトキシエトキシメタン、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。

【0159】

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, 4-ジオキサン等、及びこれらのフッ素化
 化合物が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

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く、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。

【0160】

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配合量は、通常、非水溶媒100体積%中、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上、更に好ましくは15体積%以上、また、好ましくは70体積%以下、より好ましくは60体積%以下、更に好ましくは50体積%以下である。この範囲であれば、鎖状エーテルのリチウムイオン解離度の向上と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く、負極活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て容量が低下するといった事態を回避しやすい。

【0161】

1-4-5. スルホン系化合物

本発明に係るスルホン系化合物としては、炭素数3～6の環状スルホン、及び炭素数2～6の鎖状スルホンが好ましい。1分子中のスルホン基の数は、1又は2であることが好ましい。

炭素数3～6の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。

【0162】

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。

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」と記載する場合がある）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。

【0163】

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、入出力特性が高い点で好ましい。

【0164】

また、炭素数2～6の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、*tert*-ブチルメチルスルホン、*tert*-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－*tert*－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－*tert*－ブチルスルホン等が挙げられる。

【0165】

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、*tert*－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－*tert*－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－*tert*－ブチルスルホン等はイオン伝導度が高く、入出力特性が高い点で好ましい。

【0166】

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配合量は、通常、非水溶媒100体積%中、好ましくは0.3体積%以上、より好ましくは1体積%以上、更に好ましくは5体積%以上であり、また、好ましくは40体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは30体積%以下である。この範囲であれば、サイクル特性や保存特性等の耐久性の向上効果が得られやすく、また、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避することができ、エネルギーデバイスの充放電を高電流密度で行う場合に、充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。

【0167】

1-4-6. 非水溶媒の組成

本発明の非水溶媒として、上記例示した非水溶媒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。

例えば、非水溶媒の好ましい組合せの1つとして、環状カーボネート（ただし、フッ素含有環状カーボネートを除く。）と鎖状カーボネートを主体とする組合せが挙げられる。

【0168】

中でも、非水溶媒に占める環状カーボネートと鎖状カーボネートとの合計が、好ましくは70体積%以上、より好ましくは80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上であり、かつ環状カーボネートと鎖状カーボネートとの合計に対する環状カーボネートの割合が好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上、更に好ましくは15体積%以上であり、また、好ましくは50体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは30体積%以下、特に好ましくは25体積%以下である。

【0169】

これらの非水溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）のバランスが良くなることがある。

例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートの好ましい組み合わせとしては、

エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

10

【0170】

環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせの中で、鎖状カーボネートとして非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートといったエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネート類と非対称鎖状カーボネート類を含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。

【0171】

20

これらの中でも、非対称鎖状カーボネート類がエチルメチルカーボネートであるのが好ましく、又、鎖状カーボネートのアルキル基は炭素数1～2が好ましい。

これらのエチレンカーボネートと鎖状カーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。

プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの体積比は、99：1～40：60が好ましく、特に好ましくは95：5～50：50である。更に、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの割合は、好ましくは0.1体積%以上、より好ましくは1体積%以上、更に好ましくは2体積%以上、また、好ましくは20体積%以下、より好ましくは8体積%以下、更に好ましくは5体積%以下である。

30

【0172】

この濃度範囲でプロピレンカーボネートを含有すると、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせの特性を維持したまま、更に低温特性が優れることがあるので好ましい。

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

40

【0173】

これらの中でも、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを含有し、ジメチルカーボネートの含有割合をエチルメチルカーボネートの含有割合よりも多くすることにより、電解液の電気伝導度を維持できながら、高温保存後の電池特性が向上することがあり好ましい。

全非水溶媒中に占めるジメチルカーボネートのエチルメチルカーボネートに対する体積比（ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート）は、電解液の電気伝導度の向上と保存後の電池特性を向上させる点で、1.1以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、2.5以上が更に好ましい。上記体積比（ジメチルカーボネート／エチルメチルカーボネート）は、低温での電池特性を向上の点で、40以下が好ましく、20以下がより好

50

ましく、10以下が更に好ましく、8以下が特に好ましい。

【0174】

上記環状カーボネート（ただし、フッ素含有環状カーボネートを除く。）と鎖状カーボネートを主体とする組合せにおいては、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、含硫黄有機溶媒、含磷有機溶媒、芳香族含フッ素溶媒等、他の溶媒を混合してもよい。

【0175】

1-5. 助剤

本発明の非水系電解液において、上記化合物以外に、目的に応じて適宜助剤を用いてもよい。助剤としては、以下に示されるその他の助剤等が挙げられる。

【0176】

1-5-1. その他の助剤

本発明の非水系電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロビスジメチレンカーボネート、メトキシエチルメチルカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；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；N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ジメチルホスフィン酸メチル、ジエチルホスフィン酸エチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド等の含磷化合物；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；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；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、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、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、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、リチウム メチル スルフェート、リチウム エチル スルフェート、リチウム 2-プロピニル スルフェート、リチウム 1-メチル-2-プロピニル スルフェート、リチウム 1, 1-ジメチル-2-プロピニル スルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチル スルフェート、メチル トリメチルシリル スルフェート、エチル トリメチルシリル スルフェート、2-プロピニル トリメチルシリル スルフェート、ジリチウム エチレンジスルフェート、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-

10

20

30

40

50

プロピニル ビニルスルホネート、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、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、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル プロピオネート、5-メチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、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、2-アリル無水こはく酸、2-(1-ペンテン-3-イル)無水こはく酸、2-(1-ヘキセン-3-イル)無水こはく酸、2-(1-ヘプテン-3-イル)無水こはく酸、2-(1-オクテン-3-イル)無水こはく酸、2-(1-ノネン-3-イル)無水こはく酸、2-(3-ブテン-2-イル)無水こはく酸、2-(2-メチルアリル)無水こはく酸、2-(3-メチル-3-ブテン-2-イル)無水こはく酸等が挙げられる。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。

【0177】

その他の助剤の配合量は、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。その他の助剤は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.01質量%以上であり、また、5質量%以下である。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、高負荷放電特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。その他の助剤の配合量は、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

【0178】

2. 非水系電解液を用いたエネルギーデバイス

本発明の非水系電解液を用いたエネルギーデバイスは、正極と、負極と、該非水系電解液が電解質及び非水溶媒とともに、フッ素含有環状カーボネートと、式(1)で表される化合物とを含有することを特徴とする。

本発明の非水系電解液を用いたエネルギーデバイスは、リチウム電池、多価カチオン電池、金属空気二次電池、上記以外のs-ブロック金属を用いた二次電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタが好ましく、リチウム電池とリチウムイオンキャパシタがより好ましく、リチウム電池が更に好ましい。尚、これらのエネルギーデバイスに用いられる非水系電解液は、高分子やフィラー等で疑似的に固体化された、所謂ゲル電解質であることも好ましい。

【0179】

2-1. リチウム電池

本発明の非水系電解液を用いたリチウム電池は、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イオンを吸蔵及び放出し得る負極と、上述した本発明の非水系電解液とを備えるものである。尚、本発明におけるリチウム電池とは、リチウム一次電池とリチウム二次電池の総称である。

【0180】

2-1-1. 電池構成

本発明のリチウム電池は、上述した本発明の非水系電解液以外の構成については、従来公知のリチウム電池と同様である。通常は、本発明の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、本発明のリチウム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。

【0181】

2-1-2. 非水系電解液

非水系電解液としては、上述の本発明の非水系電解液を用いる。なお、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、本発明の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。

【0182】

2-1-3. 負極

本発明に係る負極は、集電体上に負極活物質層を有するものであり、負極活物質層は負極活物質を含有する。以下、負極活物質について述べる。

負極活物質は電気化学的に金属イオンを放出可能なものであれば、特に制限はない。リチウム一次電池に用いられる負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを放出可能なものであれば特に制限はない。その具体例としては金属リチウムが挙げられる。リチウム二次電池に用いられる負極活物質としては、電気化学的に金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。リチウムイオンを放出可能な負極活物質の具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。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併用してもよい。

【0183】

<負極活物質>

負極活物質としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。

負極活物質として用いられる炭素質材料としては、

(1) 天然黒鉛、

(2) 人造炭素質物質及び人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、

(3) 負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、

(4) 負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、

から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよく好ましい。また、(1)～(4)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。

【0184】

上記(2)の人造炭素質物質及び人造黒鉛質物質としては、天然黒鉛、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶媒に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

【0185】

負極活物質として用いられる合金系材料としては、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としては、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（以下、「特定金属元素」と略記する場合がある）の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよ

10

20

30

40

50

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。

【0186】

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

【0187】

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

【0188】

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

【0189】

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記する場合がある）である。即ちスピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、エネルギーデバイス用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

【0190】

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

上記金属酸化物が、式(A)で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、式(A)中、 $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.3$ 、 $0 \leq z \leq 1.6$ であることが、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブの際の構造が安定であることから好ましい。

【0191】



[式(A)中、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

上記の式(A)で表される組成の中でも、

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

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

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

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(a)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(b)では $\text{Li}_{11/10}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(c)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $z \neq 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【0192】

10

20

30

40

50

＜負極の構成と作製法＞

電極の製造は、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用いることができる。例えば、負極活物質に、バインダー、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。

また、合金系材料を用いる場合には、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）を形成する方法も用いられる。

【0193】

（集電体）

負極活物質を保持させる集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられるが、加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

【0194】

また、集電体の形状は、集電体が金属材料の場合は、例えば、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る。中でも、好ましくは金属薄膜、より好ましくは銅箔であり、更に好ましくは圧延法による圧延銅箔と、電解法による電解銅箔があり、どちらも集電体として用いることができる。

集電体の厚さは、電池容量の確保、取扱い性の観点から、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0195】

（集電体と負極活物質層との厚さの比）

集電体と負極活物質層の厚さの比は特に制限されないが、「（非水系電解液注液直前の片面の負極活物質層厚さ）／（集電体の厚さ）」の値が、 150 以下が好ましく、 20 以下が更に好ましく、 10 以下が特に好ましく、また、 0.1 以上が好ましく、 0.4 以上が更に好ましく、 1 以上が特に好ましい。集電体と負極活物質層の厚さの比が、上記範囲であると、電池容量を確保することができるとともに、高電流密度充放電時における集電体の発熱を抑制することができる。

【0196】

（結着剤）

負極活物質を結着するバインダーとしては、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、特に制限されない。

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、ポリイミド、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）、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・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・スチレン共重合体、スチレン・イソブレン・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-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、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。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。

【0197】

負極活物質に対するバインダーの割合は、 0.1 質量% 以上が好ましく、 0.5 質量% 以上が更に好ましく、 0.6 質量% 以上が特に好ましく、また、 20 質量% 以下が好ましく、 15 質量% 以下がより好ましく、 10 質量% 以下が更に好ましく、 8 質量% 以下が特

10

20

30

40

50

に好ましい。負極活物質に対するバインダーの割合が、上記範囲であると、電池容量と負極電極の強度を十分に確保することができる。

【0198】

特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対するバインダーの割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

10

【0199】

(スラリー形成溶媒)

スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、バインダー、ならびに必要な応じて使用される増粘剤及び導電材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。

水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としては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、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

20

特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤等を含有させ、SBR等のラテックスを用いてスラリー化することが好ましい。なお、これらの溶媒は、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。

【0200】

(増粘剤)

増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。増粘剤としては、特に制限されないが、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。

30

【0201】

更に増粘剤を用いる場合には、負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲であると、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制できるとともに、良好な塗布性を確保することができる。

【0202】

(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、 $1.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 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、 $2.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $1.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 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、上記範囲であると、負極活物質粒子の破壊を防止して、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抑制することができる一方、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制することができる。

40

【0203】

(負極板の厚さ)

負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されない

50

が、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは通常 $15\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250\ \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0204】

(負極板の表面被覆)

また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

10

【0205】

2-1-4. 正極

本発明に係る正極は、集電体上に正極活物質層を有するものであり、正極活物質層は正極活物質を含有する。以下、正極活物質について述べる。

【0206】

<正極活物質>

(組成)

正極活物質は電気化学的に金属イオンを吸蔵可能なものであれば、特に制限はない。リチウム一次電池に用いられる正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵可能なものであれば特に制限はない。その具体例としてはフッ化黒鉛、二酸化マンガ、塩化チオニル、二硫化鉄、酸化銅が挙げられる。

20

【0207】

リチウム二次電池に用いられる正極活物質としては、電気化学的に金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が挙げられる。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併用してもよい。

【0208】

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等のリチウム・マンガン複合酸化物、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等のリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をNa、K、B、F、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。置換されたものとしては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

30

【0209】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。

40

【0210】

また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好まし

50

い。リン酸リチウムの使用に制限はないが、上記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0211】

(表面被覆)

また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

【0212】

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該正極活物質に含浸添加、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該正極活物質に含浸添加後、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該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もできる。

【0213】

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

本発明においては、正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したのも「正極活物質」ともいう。

【0214】

(形状)

正極活物質の粒子の形状は、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、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。

【0215】

(正極活物質の製造法)

正極活物質の製造法としては、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、遷移金属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等が挙げられる。

【0216】

正極の製造のために、上記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の1種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等の LiMn_2O_4 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、 LiCoO_2 若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせが挙げられる。

【0217】

<正極の構成と作製法>

以下に、正極の構成について述べる。本発明において、正極は、正極活物質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することができる。正極活物質を用いる正極の製造は、常法により行うことができる。即ち、正極活物質と結着剤、ならびに必要な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れることにより正極を得ることができる。

【0218】

正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。上記範囲であると、正極活物質層中の正極活物質の電気容量を確保できるとともに、正極の強度を保つことができる。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、下限として好ましくは 1.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 、更に好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、上限としては、好ましくは 5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、更に好ましくは 4 g/cm^3 以下の範囲である。上記範囲であると、良好な充放電特性が得られるとともに、電気抵抗の増大を抑制することができる。

【0219】

(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。導電材は、正極活物質層中に、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1質量%以上であり、また上限は、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。上記範囲であると、十分な導電性と電池容量を確保することができる。

【0220】

(結着剤)

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、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よいが、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、ポリイミド、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-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。

【0221】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、上限は、通常80質量%以下、好ましくは60

質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

【0222】

(スラリー形成溶媒)

スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤及び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。水系媒体としては、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、プロピレンオキシド、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、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0223】

特に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製するために使用される。増粘剤としては、特に制限はないが、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。更に増粘剤を添加する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、上限としては5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。上記範囲であると、良好な塗布性が得られるとともに、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制することができる。

【0224】

(集電体)

正極集電体の材質としては特に制限されず、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。

【0225】

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。薄膜の厚さは任意であるが、集電体としての強度及び取扱い性の観点から、通常1 μm 以上、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、また上限は、通常1 mm以下、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下である。

【0226】

また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電子接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

集電体と正極活物質層の厚さの比は特に限定されないが、（電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ）／（集電体の厚さ）の値が20以下であることが好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下であり、下限は、0.5以上が好ましく、よ

り好ましくは0.8以上、最も好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、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る場合がある。上記範囲であると、高電流密度充放電時の集電体の発熱を抑制し、電池容量を確保することができる。

【0227】

(電極面積)

本発明の電解液を用いる場合、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、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で15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。

【0228】

(正極板の厚さ)

正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上で、上限としては、好ましくは500 μm 以下、より好ましくは450 μm 以下である。

【0229】

(正極板の表面被覆)

また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

【0230】

2-1-5. 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、本発明の電解液は、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されず、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、本発明の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。

【0231】

樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、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、更に好ましくはポリオレフィン、特に好ましくはポリプロピレンである。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たり、積層されたものを使用してもよい。2種以上を任意の組み合わせで積層したものの具体例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの順で積層された三層セパレータ等が挙げられる。

【0232】

セパレータの厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、5 μm 以上が好ましく、8 μm 以上が更に好ましく、また、通常50 μm 以下であり、40 μm 以下が好ましく、30 μm 以下が更に好ましい。上記範囲であると、絶縁性及び機械的強度を確保できる一方

、レート特性等の電池性能及びエネルギー密度を確保することができる。

更に、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%以上が更に好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲であると、絶縁性及び機械的強度を確保できる一方、膜抵抗を抑え良好なレート特性を得ることができる。

【0233】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5 μm 以下であり、0.2 μm 以下が好ましく、また、通常0.05 μm 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。平均孔径が、上記範囲であると、短絡を防止しつつ、膜抵抗を抑え良好なレート特性を得ることができる。一方、無機物の材料としては、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。

【0234】

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0.01~1 μm 、厚さが5~50 μm のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて上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 μm 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。

【0235】

2-1-6. 電池設計

<電極群>

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のものいずれでもよい。電極群の質量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。電極群占有率が、上記範囲であると、電池容量を確保できるとともに内部圧力の上昇に伴う充放電繰り返し性能や高温保存等の特性低下を抑制し、更にはガス放出弁の作動を防止することができる。

【0236】

<集電構造>

集電構造は、特に制限されないが、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。電極群が上記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。一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。電極群が上記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。

【0237】

<外装ケース>

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制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、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）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

【0238】

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、若しくは、樹脂製ガasket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

10

20

30

40

50

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、大型等のいずれであってもよい。

【0239】

<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PTC (Positive Temperature Coefficient)、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）等を使用することができる。上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、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。

【0240】

<2-2. 多価カチオン電池>

正極に酸化物材料等を用い、負極にマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の金属や、これらの金属を含む化合物等を用いる。電解質には、負極の反応活物質種と同じ元素、すなわちマグネシウムイオンやカルシウムイオン、アルミニウムイオンを与えるように、マグネシウム塩やカルシウム塩、アルミニウム塩等を非水溶媒に溶解させた非水系電解液を用い、そこに

(A) カルボン酸エステルおよび

(B) 式(1)および式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ、前記(A)群と前記(B)群の合計含有量に対する前記(A)群の含有量が50質量%以上99.5質量%以下で溶解させることにより、多価カチオン電池用非水系電解液を調製することができる。

【0241】

<2-3. 金属空気電池>

負極に亜鉛、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの金属や、これらの金属を含む化合物等を用いる。正極活物質は酸素であるため、正極は多孔質のガス拡散電極を用いる。多孔質材料は炭素が好ましい。電解質には、負極活物質種と同じ元素、すなわちリチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどを与えるように、リチウム塩やナトリウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、カルシウム塩等を非水溶媒に溶解させた非水系電解液を用い、そこに

(A) カルボン酸エステルおよび

(B) 式(1)および式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ、前記(A)群と前記(B)群の合計含有量に対する前記(A)群の含有量が50質量%以上99.5質量%以下で溶解させることにより、金属空気電池用非水系電解液を調製することができる。

【0242】

<2-4. 上記以外のs-ブロック金属を用いた二次電池>

s-ブロック元素とは、第1族元素（水素、アルカリ金属）、第2族元素（ベリリウム、マグネシウム及びアルカリ土類金属）及びヘリウムのことで、s-ブロック金属二次電池とは、前記s-ブロック金属を負極及び又は電解質に用いた二次電池をあらわす。上記以外のs-ブロック金属二次電池は、具体的には、正極に硫黄を用いたリチウム硫黄電池やナトリウム硫黄電池、またナトリウムイオン電池等が挙げられる。

【0243】

<2-5. リチウムイオンキャパシタ>

正極に電気二重層を形成できる材料を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料を用いる。正極材料としては活性炭が好ましい。また負極材料としては、炭素質材料が好ましい。非水系電解液には、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとフッ

10

20

30

40

50

素含有環状カーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、式（１）で表される化合物とを含有した非水系電解液を用いる。

【０２４４】

<２－６．電気二重層キャパシタ>

正極および負極に電気二重層を形成できる材料を用いる。正極材料および負極材料としては活性炭が好ましい。非水系電解液には、

（Ａ）カルボン酸エステルおよび

（Ｂ）式（１）および式（２）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含有し、かつ、前記（Ａ）群と前記（Ｂ）群の合計含有量に対する前記（Ａ）群の含有量が５０質量％以上９９．５質量％以下である非水系電解液を用いる。

10

【実施例】

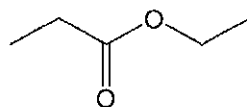
【０２４５】

以下に、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、これらの実施例に限定されるものではない。

本実施例に使用した（Ａ）群の化合物の構造を以下に示す。

【０２４６】

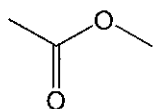
【化２６】



化合物(A-1)

20

プロピオン酸エチル



化合物(A-2)

酢酸メチル

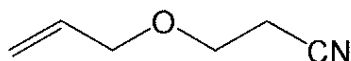
【０２４７】

30

本実施例に使用した（Ｂ）群の化合物の構造を以下に示す。

【０２４８】

【化２７】



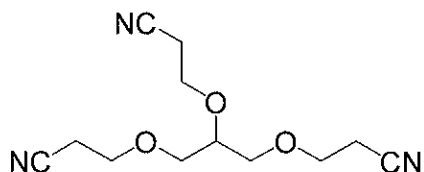
化合物(B-1)

３－アリルオキシプロパンニトリル

【０２４９】

40

【化２８】



化合物(B-2)

１，２，３－トリス（２－シアノエトキシ）プロパン

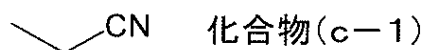
50

【0250】

また、比較例に使用した化合物の構造を以下に示す。

【0251】

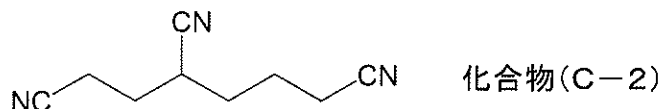
【化29】



プロピオニトリル

【0252】

【化30】



1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリル

【0253】

<実施例1-1～1-2及び比較例1-1～1-6>

〔実施例1-1〕

〔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（以下ECと記載）、エチルメチルカーボネート（以下EMCと記載）、化合物（A-1）及びジエチルカーボネート（以下DECと記載）からなる混合溶媒に、電解質であるLiPF₆を溶解させた。そして、モノフルオロエチレンカーボネート（以下MFECと記載）を配合させて基本電解液1とした。更に、上記基本電解液1に対して化合物（B-1）0.50質量%を配合して実施例1-1の非水系電解液を調製した。この非水系電解液中には、LiPF₆が14.30質量%、ECが29.76質量%、EMCが14.97質量%、化合物（A-1）が13.69質量%、DECが22.04質量%、MFECが4.74質量%、化合物（B-1）が0.50質量%含まれる。（A）群と（B）群の合計含有量に対する（A）群の含有量は96.5質量%である。

【0254】

〔正極の作製〕

正極活物質としてコバルト酸リチウム（LiCoO₂）97質量%と、導電材としてアセチレンブラック1.5質量%と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）1.5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスペンサーで混合してスラリー化した。これを厚さ15 μm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。

【0255】

〔負極の作製〕

負極活物質として天然黒鉛粉末、増粘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ペンション（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%）、結着材としてスチレンブタジエンゴムの水性ディスペンション（スチレンブタジエンゴムの濃度50質量%）を加え、ディスペンサーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ10 μmの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして負極とした。なお、乾燥後の負極において、天然黒鉛：カルボキシメチルセルロースナトリウム：スチレンブタジエンゴム＝98：1：1の質量比となるように作製した。

【0256】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極、負極、及びポリプロピレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極、

10

20

30

40

50

セパレータ、負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 $40\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正・負極の端子を突設させながら挿入した後、非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状のリチウム二次電池を作製した。

【0257】

〔初期充放電試験〕

リチウム二次電池をガラス板で挟んで加圧した状態で、 25°C において、 0.05C に相当する電流で6時間定電流充電した後、 0.2C で 3.0V まで定電流放電した。更に、 0.2C に相当する電流で 4.1V まで定電流一定電圧充電（「 $\text{CC}-\text{CV}$ 充電」ともいう）（ 0.05C カット）した後、 0.2C の定電流で 3.0V まで放電した。次いで、 0.2C で 4.4V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（ 0.05C カット）した後、 0.2C で 3.0V まで再度放電し、初期の電池特性を安定させた。その後、 0.2C で 4.4V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（ 0.05C カット）した後、 0.2C で 3.0V まで再度放電し、これを初期容量とした。

ここで、 1C とは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、例えば、 0.2C とはその $1/5$ の電流値を表す。以下同様である。

【0258】

〔高温保存耐久試験（保存後レート特性）〕

初期充放電を実施したリチウム二次電池を、 25°C において、 0.2C で 4.4V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（ 0.05C カット）した後、 85°C 、1日間の条件で高温保存を行った。次いで、 25°C において、 0.2C で 3.0V まで定電流放電させた。その後、 25°C において 0.2C の定電流で 4.4V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（ 0.05C カット）した後、 0.5C で 3.0V まで再度放電し、これを保存後容量とした。更に、 0.2C で 4.4V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電（ 0.05C カット）した後、 1.0C で 3.0V まで放電し、これを保存後ハイレート容量とした。この時の、保存後容量に対する保存後ハイレート容量の割合を求め、これを保存後レート特性（%）とした。なお、保存後レート特性が向上することは、リチウム二次電池中の非水系電解液の安定性に優れ、かつ、高耐久で低抵抗な良質被膜が形成されていることを表す。

上記作製したリチウム二次電池を用いて、初期充放電試験及び高温保存耐久試験を実施した。評価結果を、後述する比較例1-1を 100.0% としたときの相対値で表1に示す。以下の実施例1-2、比較例1-2～1-6も同様とする。

【0259】

〔実施例1-2〕

実施例1-1の非水系電解液において、 LiPF_6 を $14.59\text{質量}\%$ 、 EC を $30.33\text{質量}\%$ 、化合物（A-1）を $27.38\text{質量}\%$ 、 DEC を $22.47\text{質量}\%$ 、 MFE を $4.74\text{質量}\%$ 、化合物（B-1）を $0.50\text{質量}\%$ 含む非水系電解液を用いた以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。実施例1-2の非水系電解液における、（A）群と（B）群の合計含有量に対する（A）群の含有量は $98.2\text{質量}\%$ である。

【0260】

〔比較例1-1〕

実施例1-1の非水系電解液において、化合物（A-1）および化合物（B-1）を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が $14.08\text{質量}\%$ 、 EC が $29.33\text{質量}\%$ 、 EMC が $30.10\text{質量}\%$ 、 DEC が $21.73\text{質量}\%$ 、 MFE が $4.76\text{質量}\%$ 含まれる。

【0261】

〔比較例1-2〕

実施例1-1の非水系電解液において、化合物（A-1）を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施し

10

20

30

40

50

た。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が14.01質量%、ECが29.18質量%、EMCが29.95質量%、DECが21.62質量%、MFECが4.74質量%、化合物(B-1)が0.50質量%含まれる。比較例1-2の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は0.0質量%である。

【0262】

〔比較例1-3〕

実施例1-1の非水系電解液において、化合物(B-1)を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が14.37質量%、ECが29.91質量%、EMCが15.05質量%、化合物(A-1)が13.76質量%、DECが22.16質量%、MFECが4.76質量%含まれる。比較例1-3の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は100.0質量%である。

10

【0263】

〔比較例1-4〕

実施例1-2の非水系電解液において、化合物(B-1)を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例1-2と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が14.66質量%、ECが30.48質量%、化合物(A-1)が27.52質量%、DECが22.58質量%、MFECが4.76質量%含まれる。比較例1-4の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は100.0質量%である。

20

【0264】

〔比較例1-5〕

実施例1-1の非水系電解液において、化合物(B-1)の代わりに化合物(C-1)を0.50質量%用いた以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が14.30質量%、ECが29.76質量%、EMCが14.97質量%、化合物(A-1)が13.69質量%、DECが22.04質量%、MFECが4.74質量%、化合物(C-1)が0.50質量%含まれる。比較例1-5の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は100.0質量%である。

【0265】

30

〔比較例1-6〕

実施例1-2の非水系電解液において、化合物(B-1)の代わりに化合物(C-1)を0.50質量%用いた以外、実施例1-2と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が14.59質量%、ECが30.33質量%、化合物(A-1)が27.38質量%、DECが22.47質量%、MFECが4.74質量%、化合物(C-1)が0.50質量%含まれる。比較例1-6の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は100.0質量%である。

【0266】

40

【表 1】

表 1

	(A)群の化合物 (含有量)	(B)群の化合物 (含有量)	その他化合物 (含有量)	初期容量 (%)	保存後レート特性 (%)
実施例 1-1	化合物 (A-1) (13.69質量%)	化合物 (B-1) (0.50質量%)	—	101.5	101.9
実施例 1-2	化合物 (A-1) (27.38質量%)	化合物 (B-1) (0.50質量%)	—	102.3	101.3
比較例 1-1	—	—	—	100.0	100.0
比較例 1-2	—	化合物 (B-1) (0.50質量%)	—	99.6	95.1
比較例 1-3	化合物 (A-1) (13.76質量%)	—	—	96.4	96.3
比較例 1-4	化合物 (A-1) (27.52質量%)	—	—	96.2	90.9
比較例 1-5	化合物 (A-1) (13.69質量%)	—	化合物 (C-1) (0.50質量%)	100.7	97.9
比較例 1-6	化合物 (A-1) (27.38質量%)	—	化合物 (C-1) (0.50質量%)	100.1	95.5

【0267】

表 1 より、本発明にかかる実施例 1-1 および 1-2 の非水系電解液を用いると、(A) 群の化合物および (B) 群の化合物がいずれも添加されていない場合 (比較例 1-1) に比べ、初期容量および保存後レート特性が向上する。また、(A) 群または (B) 群の化合物を単独で用いた場合 (比較例 1-2 ~ 1-4)、初期容量および保存後レート特性ともに低下する。すなわち、(A) 群の化合物と (B) 群の化合物を同時に添加することにより、それぞれの化合物が引き起こす分解反応が抑制されることで初期容量が向上し、かつ、電極上に生成する良質な被膜により、保存後のレート特性が改善されていることが示唆された。

なお、(A) 群の化合物を含むものの (B) 群の範囲に含まれない化合物を用いた場合 (比較例 1-5 および 1-6)、初期容量は増加するがその改善効果は小さく、さらに、保存後レート特性は比較例 1-1 に比べて劣る。よって、本発明にかかる非水系電解液を用いたリチウム二次電池の方が優れた特性であることは明らかである。

【0268】

<実施例 2-1 及び比較例 2-1 ~ 2-2>

[実施例 2-1]

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、EC、化合物 (A-1) 及び DEC からなる混合溶媒に、電解質である LiPF₆ を溶解させた。そして、MFEC を配合させて基本電解液 2 とした。更に、基本電解液 2 に対して化合物 (B-2) 0.24 質量% を配合して実施例 2-1 の非水系電解液を調製した。この非水系電解液中には、LiPF₆ が 14.62 質量%、EC が 30.41 質量%、化合物 (A-1) が 27.45 質量%、DEC が 22.53 質量%、MFEC が 4.75 質量%、化合物 (B-2) が 0.24 質量% 含まれる。(A) 群と (B) 群の合計含有量に対する (A) 群の含有量は 99.1 質量% である。

【0269】

[正極の作製]

実施例 1-1 と同様に作製した。

[負極の作製]

実施例 1-1 と同様に作製した。

〔リチウム二次電池の作製〕

実施例 2-1 で調製した非水系電解液を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして作製した。

【0270】

〔初期充放電試験〕

リチウム二次電池をガラス板で挟んで加圧した状態で、25℃において、0.05Cに相当する電流で6時間定電流充電した後、0.2Cで3.0Vまで定電流放電した。更に、0.2Cに相当する電流で4.1Vまで定電流一定電圧充電（「CC-CV充電」ともいう）（0.05Cカット）した後、45℃、72時間の条件下で放置した。その後、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。次いで、0.2Cで4.4VまでCC-CV充電（0.05Cカット）した後、0.2Cで3.0Vまで再度放電し、初期の電池特性を安定させた。その後、0.2Cで4.4VまでCC-CV充電（0.05Cカット）した後、0.2Cで3.0Vまで再度放電し、これを初期容量とした。

【0271】

〔高温保存耐久試験（保存後レート特性）〕

実施例 1-1 と同様にして評価した。

上記作製したリチウム二次電池を用いて、初期充放電試験及び高温保存耐久試験を実施した。評価結果を、後述する比較例 2-1 を100.0%としたときの相対値で表2に示す。以下の比較例 2-2 も同様とする。

【0272】

〔比較例 2-1〕

実施例 2-1 の非水系電解液において、化合物（B-2）を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例 2-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、LiPF₆が14.66質量%、ECが30.49質量%、化合物（A-1）が27.51質量%、DECが22.58質量%、MFECが4.76質量%含まれる。比較例 2-1 の非水系電解液における、（A）群と（B）群の合計含有量に対する（A）群の含有量は100.0質量%である。

【0273】

〔比較例 2-2〕

実施例 2-1 の非水系電解液において、化合物（B-2）の代わりに化合物（C-2）を0.24質量%用いた以外、実施例 2-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、LiPF₆が14.62質量%、ECが30.41質量%、化合物（A-1）が27.45質量%、DECが22.53質量%、MFECが4.75質量%、化合物（C-2）が0.24質量%含まれる。比較例 2-2 の非水系電解液における、（A）群と（B）群の合計含有量に対する（A）群の含有量は100.0質量%である。

【0274】

〔表2〕

表 2

	(A)群の化合物 (含有量)	(B)群の化合物 (含有量)	その他化合物 (含有量)	初期容量 (%)	保存後レート特性 (%)
実施例 2-1	化合物 (A-1) (27.45質量%)	化合物 (B-2) (0.24質量%)	—	100.1	101.6
比較例 2-1	化合物 (A-1) (27.51質量%)	—	—	100.0	100.0
比較例 2-2	化合物 (A-1) (27.45質量%)	—	化合物 (C-2) (0.24質量%)	99.9	100.8

【0275】

表 2 より、本発明にかかる実施例 2-1 の非水系電解液を用いると、(A) 群の化合物を単独で用いた場合 (比較例 2-1) に比べ、初期容量および保存後レート特性が向上する。すなわち、(A) 群の化合物と (B) 群の化合物を同時に添加することにより、それぞれの化合物が引き起こす分解反応が抑制されることで初期容量が向上し、かつ、電極上に生成する良質な被膜により、保存後のレート特性が改善されていることが示唆された。

【0276】

なお、(A) 群の化合物を含むものの (B) 群の範囲に含まれない化合物を用いた場合 (比較例 2-2)、保存後レート特性は向上するがその改善効果は小さく、さらに、初期容量は比較例 2-1 に比べて劣る。よって、本発明にかかる非水系電解液を用いた電池の方が優れた特性であることは明らかである。

【0277】

<実施例 3-1 ~ 3-2 及び比較例 3-1 ~ 3-6>

[実施例 3-1]

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、EC、EMC 及びジエチルカーボネート (以下 DEC と記載) からなる混合溶媒 (混合体積比 EC: EMC: DEC = 3: 4: 3) に、電解質である LiPF₆ を 1.2 mol/L の割合で溶解させた。そして、ビニレンカーボネート (以下 VC と記載) 2.0 質量% ならびに MFEC 2.0 質量% を配合させて基本電解液 3 とした。更に、基本電解液 3 に対して化合物 (A-2) 9.00 質量% ならびに化合物 (B-2) 0.30 質量% を配合して実施例 3-1 の非水系電解液を調製した。この非水系電解液中には、LiPF₆ が 12.87 質量%、EC が 26.81 質量%、EMC が 27.52 質量%、DEC が 19.87 質量%、VC が 1.81 質量%、MFEC が 1.81 質量%、化合物 (A-2) が 9.00 質量%、化合物 (B-2) が 0.30 質量% 含まれる。(A) 群と (B) 群の合計含有量に対する (A) 群の含有量は 96.8 質量% である。

【0278】

[正極の作製]

実施例 1-1 と同様にして作製した。

[負極の作製]

実施例 1-1 と同様にして作製した。

[リチウム二次電池の作製]

実施例 3-1 で調製した非水系電解液を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして作製した。

【0279】

[初期充放電試験]

リチウム二次電池をガラス板で挟んで加圧した状態で、25℃において、0.05C に相当する電流で 6 時間定電流充電した後、0.2C で 3.0V まで定電流放電し、これを初期容量とした。

【0280】

[高温保存耐久試験 (保存後レート特性)]

初期充放電を実施したリチウム二次電池を、25℃において、0.2C で 4.4V まで CC-CV 充電 (0.05C カット) した後、85℃、1 日間の条件で高温保存を行った。次いで、25℃において、0.2C で 3.0V まで定電流放電させた。その後、25℃において 0.2C の定電流で 4.4V まで CC-CV 充電 (0.05C カット) した後、0.5C で 3.0V まで再度放電し、これを保存後容量とした。更に、0.2C で 4.4V まで CC-CV 充電 (0.05C カット) した後、1.0C で 3.0V まで放電し、これを保存後ハイレート容量とした。この時の、保存後容量に対する保存後ハイレート容量の割合を求め、これを保存後レート特性 (%) とした。なお、保存後レート特性が向上することは、リチウム二次電池中の非水系電解液の安定性に優れ、かつ、高耐久で低抵抗な良質被膜が形成されていることを表す。

上記作製したリチウム二次電池を用いて、初期充放電試験及び高温保存耐久試験を実施

した。評価結果を、後述する比較例 3-1 を 100.0%としたときの相対値で表 3 に示す。以下の実施例 3-2、比較例 3-2~3-6 も同様とする。

【0281】

〔実施例 3-2〕

実施例 3-1 の非水系電解液において、 LiPF_6 を 12.77 質量%、EC を 26.61 質量%、EMC を 27.31 質量%、DEC を 19.71 質量%、VC を 1.80 質量%、M FEC を 1.80 質量%、化合物 (A-2) を 9.00 質量%、化合物 (B-2) を 1.00 質量%含む非水系電解液を用いた以外、実施例 3-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。実施例 3-2 の非水系電解液における、(A) 群と (B) 群の合計含有量に対する (A) 群の含有量は 90.0 質量%である。

10

【0282】

〔比較例 3-1〕

実施例 3-1 の非水系電解液において、化合物 (A-2) および化合物 (B-2) を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例 3-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が 14.19 質量%、EC が 29.56 質量%、EMC が 30.34 質量%、DEC が 21.90 質量%、VC が 2.00 質量%、M FEC が 2.00 質量%含まれる。

【0283】

〔比較例 3-2〕

実施例 3-1 の非水系電解液において、化合物 (A-2) を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例 3-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が 14.15 質量%、EC が 29.47 質量%、EMC が 30.25 質量%、DEC が 21.84 質量%、VC が 1.99 質量%、M FEC が 1.99 質量%、化合物 (B-2) が 0.30 質量%含まれる。比較例 3-2 の非水系電解液における、(A) 群と (B) 群の合計含有量に対する (A) 群の含有量は 0.0 質量%である。

20

【0284】

〔比較例 3-3〕

実施例 3-2 の非水系電解液において、化合物 (A-2) を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例 3-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が 14.05 質量%、EC が 29.27 質量%、EMC が 30.04 質量%、DEC が 21.68 質量%、VC が 1.98 質量%、M FEC が 1.98 質量%、化合物 (B-2) が 1.00 質量%含まれる。比較例 3-3 の非水系電解液における、(A) 群と (B) 群の合計含有量に対する (A) 群の含有量は 0.0 質量%である。

30

【0285】

〔比較例 3-4〕

比較例 3-3 の非水系電解液において、化合物 (B-2) 1.00 質量%の代わりに化合物 (B-2) 27.00 質量%を含む非水系電解液を用いた以外、比較例 3-3 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が 10.36 質量%、EC が 21.58 質量%、EMC が 22.15 質量%、DEC が 15.99 質量%、VC が 1.46 質量%、M FEC が 1.46 質量%、化合物 (B-2) が 27.00 質量%含まれる。比較例 3-4 の非水系電解液における、(A) 群と (B) 群の合計含有量に対する (A) 群の含有量は 0.0 質量%である。

40

【0286】

〔比較例 3-5〕

実施例 3-1 の非水系電解液において、化合物 (B-2) を含まない非水系電解液を用いた以外、実施例 3-1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、 LiPF_6 が 12.92 質量%、EC が 26.90 質量%、

50

EMCが27.61質量%、DECが19.93質量%、VCが1.82質量%、MFECが1.82質量%、化合物(A-2)が9.00質量%含まれる。比較例3-5の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は100.0質量%である。

【0287】

〔比較例3-6〕

実施例3-1の非水系電解液において、化合物(B-2)0.30質量%の代わりに化合物(B-2)27.00質量%を含む非水系電解液を用いた以外、実施例3-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。この非水系電解液中には、LiPF₆が9.08質量%、ECが18.92質量%、EMCが19.42質量%、DECが14.02質量%、VCが1.28質量%、MFECが1.28質量%、化合物(A-2)が9.00質量%、化合物(B-2)が27.00質量%含まれる。比較例3-6の非水系電解液における、(A)群と(B)群の合計含有量に対する(A)群の含有量は25.0質量%である。

【0288】

【表3】

表3

	(A)群の化合物 (含有量)	(B)群の化合物 (含有量)	初期容量 (%)	保存後レート特性 (%)
実施例3-1	化合物(A-2) (9.00質量%)	化合物(B-2) (0.30質量%)	100.6	100.5
実施例3-2	化合物(A-2) (9.00質量%)	化合物(B-2) (1.00質量%)	100.2	102.0
比較例3-1	—	—	100.0	100.0
比較例3-2	—	化合物(B-2) (0.30質量%)	100.3	99.7
比較例3-3	—	化合物(B-2) (1.00質量%)	100.4	99.8
比較例3-4	—	化合物(B-2) (27.00質量%)	94.2	13.2
比較例3-5	化合物(A-2) (9.00質量%)	—	99.1	99.4
比較例3-6	化合物(A-2) (9.00質量%)	化合物(B-2) (27.00質量%)	96.9	36.4

【0289】

表3より、本発明にかかる実施例3-1および3-2の非水系電解液を用いると、(A)群の化合物および(B)群の化合物がいずれも添加されていない場合(比較例3-1)に比べ、初期容量および保存後レート特性が向上する。また、(A)群または(B)群の化合物を単独で用いた場合(比較例3-2~3-5)、保存後レート特性が低下する。すなわち、(A)群の化合物と(B)群の化合物をある特定比率で同時に添加することにより、それぞれの化合物が引き起こす分解反応が抑制されることで初期容量が向上し、かつ、電極上に生成する良質な被膜により、保存後のレート特性が改善されていることが示唆された。

【0290】

なお、(A)群の化合物および(B)群の化合物が本発明の特定の範囲から外れた場合(比較例3-6)、(A)群の化合物および(B)群の化合物がいずれも添加されていない場合(比較例3-1)に比べ、初期容量および保存後レート特性は大幅に低下する。よ

って、本発明にかかる非水系電解液を用いた電池の方が優れた特性であることは明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0291】

本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液を含むエネルギーデバイスの高温保存耐久試験後の充放電効率やレート特性を改善し、さらに高温保存耐久試験後のガス発生を低減でき、有用である。そのため、本発明の非水系電解液及びエネルギーデバイスは、公知の各種の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、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、自動車、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等が挙げられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	6/16 (2006.01)	H 0 1 M	6/16	A
H 0 1 G	11/64 (2013.01)	H 0 1 G	11/64	
H 0 1 G	11/46 (2013.01)	H 0 1 G	11/46	

審査官 川村 裕二

(56)参考文献

特開 2 0 1 8 - 0 0 6 0 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 5 8 4 6 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 1 7 3 7 4 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 0 7 3 3 6 7 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 6 3 8 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 6 / 0 0 - 6 / 4 8
H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6