

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-153034

(P2023-153034A)

(43)公開日 令和5年10月17日(2023.10.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M 10/0567	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全27頁)

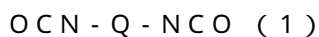
(21)出願番号	特願2023-55589(P2023-55589)	(71)出願人	320011605
(22)出願日	令和5年3月30日(2023.3.30)		M U アイオニックソリューションズ株式
(31)優先権主張番号	特願2022-60954(P2022-60954)		会社
(32)優先日	令和4年3月31日(2022.3.31)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	110002620
			弁理士法人大谷特許事務所
		(72)発明者	三好 和弘
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
			M U アイオニックソリューションズ株式
			会社内
		F ターム (参考)	5H029 AJ05 AK01 AK03 AL02
			AL03 AL06 AL07 AL11
			AM02 AM03 AM04 AM
			05
			AM07 HJ01 HJ02
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液及び該非水系電解液を備えた非水系電解液電池

(57)【要約】

【課題】高温保存時の容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できる非水系電解液電池を提供する。

【解決手段】式(1)で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物(A)を含有する非水系電解液であって、式(1)で表される化合物の含有量に対するアルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量との質量比(アルキル硫酸アニオン化合物(A)[g]/式(1)で表される化合物[g])が0.01以上1.0以下である、非水系電解液。



(式(1)中、QはC₃~C₂₀の環状構造を含むC₃~C₃₀の2価の炭化水素基である。Qは、ハロゲン原子又はC₁~C₆のアルキル基で置換されてもよい。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物(A)を含有する非水系電解液であって、

式(1)で表される化合物の含有量に対するアルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量との質量比(アルキル硫酸アニオン化合物(A)[g]/式(1)で表される化合物[g])が0.01以上10以下である、非水系電解液。

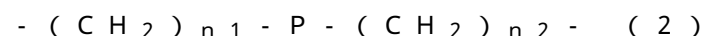


(式(1)中、Qは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の環状構造を含む $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ の2価の炭化水素基である。Qは、ハロゲン原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基で置換されてもよい。)

10

【請求項 2】

前記式(1)中、Qが式(2)で表される $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ の2価の炭化水素基である、請求項1に記載の非水系電解液。



(式(2)中、Pは、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の環状構造由来の2価の基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に、0～6の整数を表す。)

【請求項 3】

式(2)中、Pが、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の脂環式炭素環由来の2価の基又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の芳香族炭素環由来の2価の基である、請求項2に記載の非水系電解液。

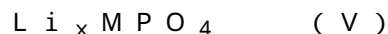
【請求項 4】

20

正極、負極、及び非水系電解液を備えた非水系電解液電池であって、該非水系電解液が請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電解液である、非水系電解液電池。

【請求項 5】

前記正極が、組成式(V)で表されるリチウム含有リン酸化合物を含有する請求項4に記載の非水系電解液電池。



(式(V)中、 x は $0 < x \leq 1.2$ であり、Mは周期表第2族～第12族の金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む。)

【請求項 6】

前記リチウム含有リン酸化合物がオリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物である、請求項5に記載の非水系電解液電池。

30

【請求項 7】

前記リチウム含有リン酸化合物が、 LiFePO_4 である、請求項5又は6に記載の非水系電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液及び該非水系電解液を備えた非水系電解液電池に関する。

【背景技術】

【0002】

40

スマートフォン等の携帯電話、ノートパソコン等のいわゆる民生用の小型機器用の電源や、電気自動車等の駆動用車載電源等の広範な用途において、リチウムイオン二次電池等の非水系電解液電池が実用化されている。

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

【0003】

特許文献1には、正極活物質としてリチウム含有リン酸化合物を使用し、ジイソシアナト化合物及びジシリル化合物のうち少なくとも一方を含有する電解液を用いることにより、サイクル試験における容量維持率及び初期効率を向上することができる非水系電解液電池が開示されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2016-192298号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の発明において、正極活物質としてリチウム含有リン酸化合物を使用した場合、電解液がジイソシアナト化合物のみを含有する場合に、非水系電解液電池の容量維持率を向上させることはできるが、容量維持率の向上とトレードオフの関係にある抵抗増加率を上昇させることを見出した。

【0006】

本発明は、サイクル試験後の容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できる非水系電解液及び該非水系電解液を備えた非水系電解液電池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】

【0007】

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔7〕に関する。

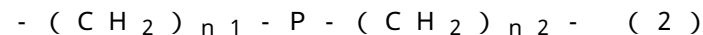
〔1〕 式(1)で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物(A)を含有する非水系電解液であって、

式(1)で表される化合物の含有量に対するアルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量との質量比(アルキル硫酸アニオン化合物(A)[g]/式(1)で表される化合物[g])が0.01以上10以下である、非水系電解液。



(式(1)中、Qは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の環状構造を含む $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ の2価の炭化水素基である。Qは、ハロゲン原子又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基で置換されてもよい。)

〔2〕 前記式(1)中、Qが式(2)で表される $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ の2価の炭化水素基である、〔1〕に記載の非水系電解液。

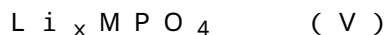


(式(2)中、Pは、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の環状構造由来の2価の基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に、0～6の整数を表す。)

〔3〕 式(2)中、Pが、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の脂環式炭素環由来の2価の基又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ の芳香族炭素環由来の2価の基である、〔2〕に記載の非水系電解液。

〔4〕 正極、負極、及び非水系電解液を備えた非水系電解液電池であって、該非水系電解液が〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の非水系電解液である、非水系電解液電池。

〔5〕 前記正極が、組成式(V)で表されるリチウム含有リン酸化合物を含有する〔4〕に記載の非水系電解液電池。



(式(V)中、 x は $0 < x \leq 1.2$ であり、Mは周期表第2族～第12族の金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む。)

〔6〕 前記リチウム含有リン酸化合物がオリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物である、〔5〕に記載の非水系電解液電池。

〔7〕 前記リチウム含有リン酸化合物が、 LiFePO_4 である、〔5〕又は〔6〕に記載の非水系電解液電池。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、サイクル試験後の容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できる非水系電解液及び該非水系電解液を備えた非水系電解液電池を提供することができる。

本発明の非水系電解液を備えた非水系電解液電池が、サイクル試験後の容量維持率の向

上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できるメカニズムは、明確ではないが、以下のように考えられる。

非水系電解液中に含まれる式(1)で表される化合物は、その化合物中に含まれる二つのNCO基がアルキル硫酸アニオン化合物(A)と共に正極上で反応して正極上に堆積し強固な複合被膜を形成することで、正極表面の被膜を安定化できると考えられる。この効果により、正極と電解液との間の副反応が抑制され、充放電による非水系電解液電池の容量維持率の低下が抑制されることが考えられる。

また、式(1)で表される化合物は、その構造内に二つのNCO基と $C_3 \sim C_{20}$ の環状構造を含む $C_3 \sim C_{30}$ の2価の炭化水素基を有するため、その適度な立体障害から、アルキル硫酸アニオン化合物(A)と正極上で反応することで形成される複合被膜の密度が好適に制御され、非水系電解液電池の抵抗増加率の上昇の抑制に資する。一般的に電解質として使用されるLiPF₆の熱分解により生成する分解物が、電極上で更に分解する反応も好適に抑制でき、非水系電解液電池の抵抗増加率の上昇をより抑制すると考えられる。この複合被膜は、式(1)で表される化合物とアルキル硫酸アニオン化合物(A)の配合量比が適切な範囲内にある時に、複合被膜の強度と密度のバランスをとることが可能となり、容量維持率と抵抗増加率を共に改善することが可能となる。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において、「 \sim 」は、 \sim 以上、 \sim 以下の数値範囲を意味する。「C_n」は、炭素数がnであることを意味する。「脂肪族炭化水素基」は、非芳香族性の炭化水素基を表す。「アルキル基」は、 $C_m H_{2m+1}$ で表される基を意味し、直鎖状及び分岐鎖状を含む。「アルキレン基」は、 $C_l H_{2l}$ で表される基を意味し、直鎖状及び分岐鎖状を含む。「周期表」は、IUPACが定める2018年12月1日版の長周期型周期表を意味する。本明細書に示される構造が立体異性体を含む場合は、その全ての立体異性体を含むことを意味する。

20

【0010】

〔非水系電解液電池〕

本発明の非水系電解液電池は、正極、負極及び非水系電解液を備える非水系電解液電池であって、前記非水系電解液が、式(1)で表される化合物、並びにアルキル硫酸アニオン化合物(A)を含有する。

30

本発明の非水系電解液電池としては、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が挙げられ、非水系電解液二次電池が好ましく、リチウムイオン二次電池がより好ましい。

本発明の非水系電解液と、非水系電解液を除く非水系電解液電池の構成について以下に説明する。

【0011】

< 1. 非水系電解液 >

本発明に係る非水系電解液は、式(1)で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物(A)を含有する。非水系電解液は、通常、電解質及び非水系溶媒を更に含有する。以下、各成分について説明する。

40

【0012】

[1 - 1. 式(1)で表される化合物]

$OCN - Q - NCO \quad (1)$

式(1)中、Qは $C_3 \sim C_{20}$ の環状構造を含む $C_3 \sim C_{30}$ の2価の炭化水素基である。Qは、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基で置換されてもよい。

【0013】

Qは、式(2)で表される2価の炭化水素基であることが好ましい。

$-(CH_2)_{n1} - P - (CH_2)_{n2} - \quad (2)$

式(2)中、Pは、 $C_3 \sim C_{20}$ の環状構造由来の2価の基を表し、 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、0～6の整数を表す。ここで、環状構造由来の2価の基とは、環状構造

50

が有する 2 個の水素原子を除いてできる 2 価の基をいう。

P は、 $C_3 \sim C_{20}$ の脂環式炭素環由来の 2 価の基及び $C_3 \sim C_{20}$ の芳香族炭素環由来の 2 価の基が好ましく、 $C_3 \sim C_{20}$ の脂環式炭素環由来の 2 価の基がより好ましい。

【0014】

前記環状構造の炭素数は、 $C_6 \sim C_{20}$ が好ましく、 $C_6 \sim C_{13}$ がより好ましく、 $C_6 \sim C_{10}$ がより好ましい。

脂環式炭素環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカンが挙げられる。なかでも、シクロペンタン及びシクロヘキサンが好ましく、シクロヘキサンがより好ましい。

芳香族炭素環としては、ベンゼン、ナフタレン等が挙げられる。なかでも、ベンゼンが好ましい。 10

【0015】

前記環状構造は、複数の環が連結基を介して結合した構造であってもよい。前記連結基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基が好ましく、メチレン基及びエチレン基がより好ましく、メチレン基が更に好ましい。

【0016】

前記 Q が有してもよい置換基とは、ハロゲン原子及び $C_1 \sim C_6$ のアルキル基である。

置換基としてのハロゲン原子は、フッ素原子が好ましい。

置換基としての $C_1 \sim C_6$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。置換基としての $C_1 \sim C_6$ のアルキル基は、更にハロゲン原子を置換基として有していてもよい。 20

【0017】

式(2)中、 n_1 及び n_2 はメチレン基の繰り返し数を表す。 n_1 及び n_2 の合計は $0 \sim 4$ が好ましく、 $0 \sim 2$ がより好ましい。

【0018】

前記 P としては、例えば以下の環状構造由来の 2 価の基が挙げられる。なお、* はアルキレン基又は NCO 基との結合部位を表す。

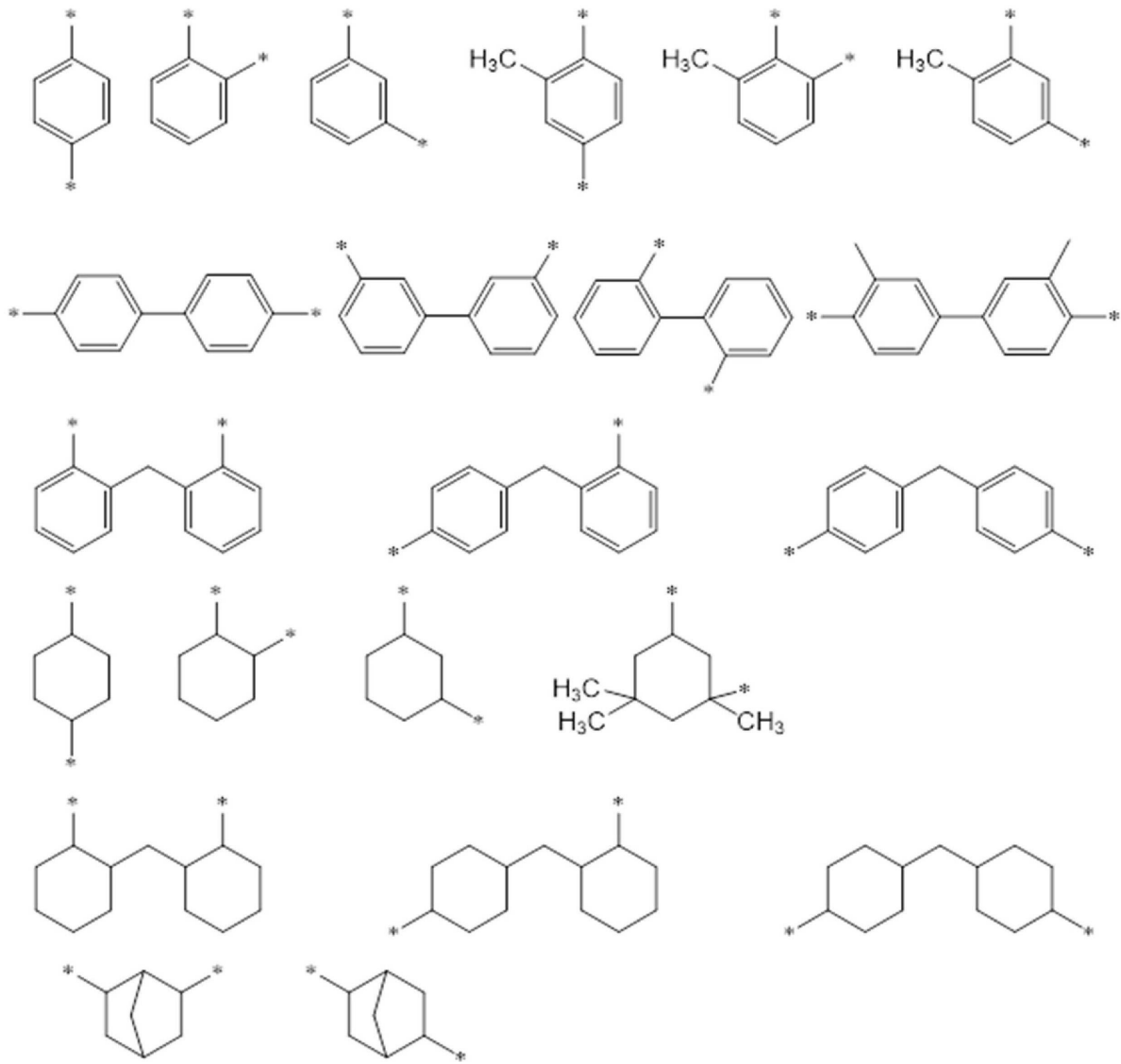
【0019】

30

40

50

【化 1】



10

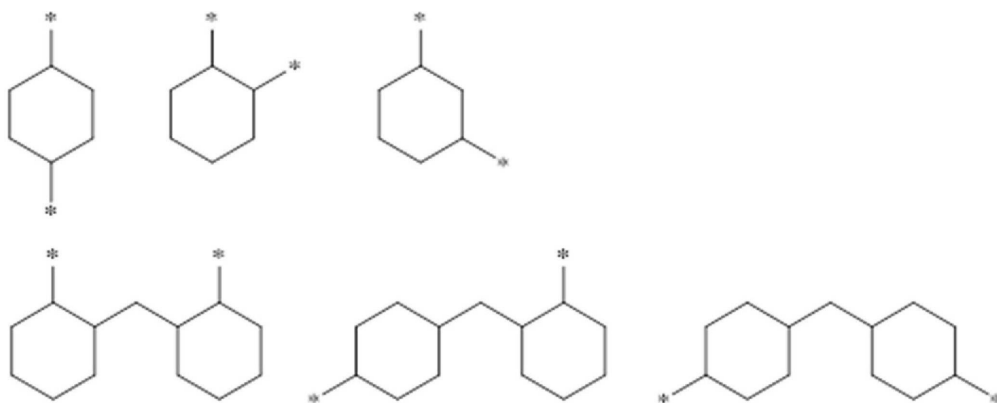
20

30

【 0 0 2 0 】

これらの中でも、以下の脂環式炭素環が好ましい。

【化 2】



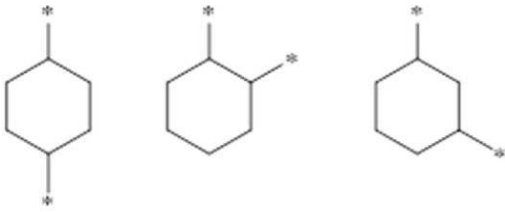
40

【 0 0 2 1 】

また、以下の脂環式炭素環がより好ましい。

50

【化 3】



【0022】

式(1)で表される化合物としては、1,2-ジイソシアナトシクロプロパン、1,3-ジイソシアナトシクロブタン、1,3-ジイソシアナトシクロペンタン、1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,2-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソシアヌル酸3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル、ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン2,5'-ジイソシアネート等の $C_3 \sim C_{20}$ の脂環式炭素環を含む環状構造を有する $C_3 \sim C_{30}$ のジイソシアナト化合物、及び1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,2-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、2,4-ジイソシアナトビフェニル、2,6-ジイソシアナトビフェニル、2,4'-ジイソシアナトビフェニル、2,6'-ジイソシアナトビフェニル、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルビフェニル、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン、1,5-ジイソシアナトナフタレン、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート等の $C_3 \sim C_{20}$ の芳香族炭素環を含む環状構造を有する $C_3 \sim C_{30}$ のジイソシアナト化合物が挙げられる。

なかでも、 $C_3 \sim C_{20}$ の脂環式炭素環を含む環状構造を含む $C_3 \sim C_{30}$ のジイソシアナト化合物が好ましく、 $C_6 \sim C_{20}$ の脂環式炭素環を含む環状構造を含む $C_3 \sim C_{30}$ のジイソシアナト化合物がより好ましく、更に好ましくは $C_6 \sim C_{13}$ の脂環式炭素環を含む環状構造を含む $C_6 \sim C_{17}$ のジイソシアナト化合物であり、特に好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ の脂環式炭素環を含む $C_6 \sim C_{12}$ の環状構造を含むジイソシアナト化合物である。

【0023】

$C_3 \sim C_{20}$ の脂環式炭素環を含む環状構造を有する $C_3 \sim C_{30}$ のジイソシアナト化合物では、1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,2-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソシアヌル酸3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル、ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートが好ましく、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソシアヌル酸3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル、ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートが更に好ましい。

【0024】

$C_3 \sim C_{20}$ の芳香族炭素環を含む環状構造を有する $C_3 \sim C_{30}$ のジイソシアナト化合物では、1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,2-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルビフェニル、ビス(4-イソシアナトフェニル)メタン、1,5-ジイソシアナトナフタレン、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネートが

好ましく、1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、4, 4' - ジイソシアナト - 3, 3' - ジメチルピフェニル、ビス(4 - イソシアナトフェニル)メタンが更に好ましい。

【0025】

上記式(1)で表される化合物の含有量は、通常、非水系電解液の総量に対して0.001~10質量%であり、0.001~8質量%が好ましく、0.001~6質量%がより好ましく、0.001~4質量%がより好ましく、0.01~2質量%がより好ましく、0.05~1質量%がより好ましく、0.1~0.5質量%がより好ましい。

なお、式(1)で表される化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。2種以上を併用する場合は、合計含有量が上記の含有量となるように併用する。

10

【0026】

[1-2. アルキル硫酸アニオン化合物(A)]

アルキル硫酸アニオン化合物(A)は、通常、モノアルキル硫酸の酸又は塩である。カウンターカチオンは、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NR_4^+ (Rは任意の炭化水素基である)等が挙げられる。これらの中でもアルカリ金属カチオンが好ましく、 Li^+ がより好ましい。

アルキル硫酸アニオン化合物(A)としては、直鎖のアルキル硫酸アニオン、分岐鎖のアルキル硫酸アニオン、及び脂環式アルキル硫酸アニオンが挙げられ、好ましくは直鎖のアルキル硫酸アニオン及び分岐鎖のアルキル硫酸アニオンであり、より好ましくは直鎖のアルキル硫酸アニオンである。直鎖のアルキル硫酸アニオン、分岐鎖のアルキル硫酸アニオンの炭素数に特に制限はないが、通常1以上であり、また通常12以下、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは6以下、一層好ましくは4以下、特に好ましくは3以下である。脂環式アルキル硫酸アニオンの炭素数に特に制限はないが、通常3以上6以下である。

20

直鎖のアルキル硫酸アニオンとしては、例えば、 $CH_3SO_4^-$ 、 $C_2H_5SO_4^-$ 、 $C_3H_7SO_4^-$ 、 $C_4H_9SO_4^-$ 、 $C_5H_{11}SO_4^-$ 、 $C_6H_{13}SO_4^-$ 、 $C_7H_{15}SO_4^-$ 、 $C_8H_{17}SO_4^-$ 、 $C_9H_{19}SO_4^-$ 、 $C_{10}H_{21}SO_4^-$ 、 $C_{11}H_{23}SO_4^-$ 、 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 等が挙げられる。

これらの中では、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立する観点から、 $CH_3SO_4^-$ 、 $C_2H_5SO_4^-$ 、及び $C_3H_7SO_4^-$ が好ましく、 $LiCH_3SO_4$ 、 $LiC_2H_5SO_4$ 、及び $LiC_3H_7SO_4$ がより好ましく、 $LiCH_3SO_4$ 及び $LiC_2H_5SO_4$ がより好ましい。

30

【0027】

(アルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量)

非水系電解液全量中の、アルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量(2種以上の場合は合計量)は、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%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

アルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量が上記範囲内であれば、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できる。この理由は定かではないが、アルキル硫酸アニオン化合物(A)の含有量が上記質量比の範囲内で、電極上での非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

40

アルキル硫酸アニオン化合物(A)の同定及び含有量の測定は、核磁気共鳴(NMR)分光法により行う。

【0028】

(式(1)で表される化合物とアルキル硫酸アニオン化合物(A)との質量比)

式(1)で表される化合物の含有量に対するアルキル硫酸アニオン化合物(A)(2種以上の場合は合計量)の含有量との質量比(アルキル硫酸アニオン化合物(A)[g]/式(1)で表される化合物[g])は、0.01以上であり、好ましくは0.05以上、

50

より好ましくは 0.1 以上であり、また、10 以下、好ましくは 5 以下、より好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下である。

前記質量比が上記範囲内であれば、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立することができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、式(1)で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物(A)を含有することで、電極上での非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

【0029】

[1-3. P-F結合及びP=O結合を有するフルオロリン酸アニオン含有化合物、オキサラート錯体アニオン含有化合物、S=O結合を有するアニオン含有化合物、及び硫黄含有化合物から選択される少なくとも1種の化合物(B)(化合物(B))]

10

非水電解液は、サイクル試験後の容量維持率をより向上し、抵抗増加率の上昇をより抑制する観点から、P-F結合及びP=O結合を有するフルオロリン酸アニオン含有化合物、オキサラート錯体アニオン含有化合物、S=O結合を有するアニオン含有化合物、及び硫黄含有化合物から選択される少なくとも1種の化合物(B)(化合物(B))を含んでもよい。

[1-3-1. P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物]

P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物は、通常、酸又は塩である。カウンターカチオンは、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NR_4^+ (Rは任意の炭化水素基である)等が挙げられる。これらの中でもアルカリ金属カチオンが好ましく、 Li^+ がより好ましい。

20

P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物としては、例えば、モノフルオロリン酸アニオン(PO_3F^{2-})、ジフルオロリン酸アニオン($PO_2F_2^-$)等を含む化合物が挙げられる。

これらの中では、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立する観点から、ジフルオロリン酸アニオン含有化合物がより好ましく、ジフルオロリン酸塩がより好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。

【0030】

[1-3-2. オキサラート錯体アニオン含有化合物]

オキサラート錯体アニオン含有化合物は、通常、酸又は塩である。カウンターカチオンは、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NR_4^+ (Rは任意の炭化水素基である)等が挙げられる。これらの中でもアルカリ金属カチオンが好ましく、 Li^+ がより好ましい。

30

オキサラート錯体アニオン含有化合物は、分子内にオキサラート錯体を有するアニオンを含む化合物であれば特に制限されない。オキサラート錯体アニオン含有化合物とは、中心原子にシュウ酸が配位又は結合することにより錯体を形成している酸のアニオンを含む化合物であり、例えば、ホウ素原子にシュウ酸が配位又は結合したホウ素オキサラート錯体アニオン、リン原子にシュウ酸が配位又は結合したリンオキサラート錯体アニオンを含む化合物が挙げられる。

ホウ素オキサラート錯体アニオンとしては、ジフルオロビス(オキサラート)ボレートアニオン、ビス(オキサラート)ボレートアニオン、ジフルオロオキサラートボレートアニオン等が挙げられ、リンオキサラート錯体アニオンとしては、テトラフルオロオキサラートホスフェートアニオン、ジフルオロビス(オキサラート)ホスフェートアニオン、トリス(オキサラート)ホスフェートアニオン等が挙げられる。

40

これらの中では、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立する観点から、ホウ素オキサラート錯体アニオン含有化合物が好ましく、ジフルオロビス(オキサラート)ボレートアニオン含有化合物及びビス(オキサラート)ボレートアニオン含有化合物がより好ましく、ジフルオロビス(オキサラート)ボレート塩及びビス(オキサラート)ボレート塩がより好ましく、リチウムジフルオロビス(オキサラート)ボレート及びリチウムビス(オキサラート)ボレートがより好ましい。また、初期の抵抗増加率の上昇率を抑制する観点、及び高温サイクル後の抵抗増加率の上昇率を抑制する観点から、リチウムビ

50

ス（オキサート）ボレートが更に好ましい。

【0031】

[1 - 3 - 3 . S = O 結合を有するアニオン含有化合物]

S = O 結合を有するアニオン含有化合物は、通常、酸又は塩である。カウンターカチオンは、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NR_4^+ （Rは任意の炭化水素基である）等が挙げられる。これらの中でもアルカリ金属カチオンが好ましく、 Li^+ がより好ましい。

S = O 結合を有するアニオン含有化合物としては、例えば、 FSO_3^- 、等のフルオロスルホン酸アニオン； $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)(CF_3SO_2)N^-$ 、等のフルオロスルホニルイミドアニオン； $(FSO_2)_3C^-$ 等のフルオロスルホニルメチドアニオンを含有する化合物が挙げられる。

10

これらの中では、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立する観点から、フルオロスルホン酸アニオン及びフルオロスルホニルイミドアニオンを含有する化合物が好ましく、フルオロスルホン酸アニオンを含有する化合物がより好ましく、フルオロスルホン酸塩がより好ましく、フルオロスルホン酸リチウムがより好ましい。

なお、S = O 結合を有するアニオン含有化合物には、前記アルキル硫酸アニオン化合物（A）を含まない。

【0032】

[1 - 3 - 4 . 硫黄含有化合物]

硫黄含有化合物は、硫黄原子を含む基を有する化合物であれば、特に制限されない。なかでも、硫黄含有化合物は、S = O 結合含有化合物が好ましい。硫黄含有化合物は、1, 3 - プロパンスルトン、1, 3 - ブタンスルトン、2, 4 - ブタンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1, 5 - ペタンスルトン、1 - 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、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、1 - メチル - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート、2, 2 - ジオキシド - 1, 2 - オキサチオラン - 4 - イル アセテート等の環状スルホン酸エステル；フルオロスルホン酸メチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、メタンスルホニルオキシ酢酸メチル、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸 2 - プロピニル、アリルスルホン酸プロパルギル、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、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、ブタン - 2, 3 - ジイル ジメタンスルホネート、ブタン - 1, 4 - ジイル ジメタンスルホネート、ジメチルメタンジスルホネート等の鎖状スルホン酸エステル；ジビニルスルホン、1, 2 - ビス（ビニルスルホニル）エタン、ビス（2 - ビニルスルホニルエチル）エーテル等のビニルスルホン化合物；ジメチルスルフェート、エチルメチルスルフェート、ジエチルスルフェート等の鎖状硫酸エステル；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等の環状硫酸エステル；ジメチルスルファイト、エチルメチルスルファイト、ジエチルスルファイト等の鎖状亜硫酸エステル；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 - ビニル - 1, 2 - エチレンスルファイト等の環状亜硫酸エステル等が挙げられる。

20

30

40

これらの中でも、環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステル、及び環状亜硫酸エステルから選択される少なくとも1種が好ましく、環状スルホン酸エステルがより好ましく、1, 3 - プロパンスルトン、1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、及びメチレンメタンジスルホネートから選択される少なくとも1種がさらに好ましい。

なお、硫黄含有化合物には、前記 S = O 結合を有するアニオン含有化合物を含まない。

50

すなわち、硫黄含有化合物はアニオンを有さない $S=O$ 基含有化合物を意味する。

【0033】

化合物(B)は、オキサレート錯体アニオン含有化合物又は硫黄含有化合物であることが好ましく、オキサレート錯体アニオン含有化合物であることがより好ましい。

【0034】

(化合物(B)の含有量)

非水系電解液全量中の、化合物(B)の含有量(2種以上の場合は合計量)は、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%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

10

化合物(B)の含有量が上記範囲内であれば、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できる。この理由は定かではないが、化合物(B)の含有量が上記質量比の範囲内で、電極上での非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

化合物(B)の同定及び含有量の測定は、核磁気共鳴(NMR)分光法により行う。

【0035】

(式(1)で表される化合物と化合物(B)との質量比)

式(1)で表される化合物の含有量に対する化合物(B)(2種以上の場合は合計量)の含有量との質量比(化合物(B)[g]/式(1)で表される化合物[g])は、通常0.01以上であり、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上であり、また、通常20以下であり、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは4以下である。

20

前記質量比が上記範囲内であれば、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立することができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、式(1)で表される化合物及び化合物(B)を含有することで、電極上での非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

【0036】

[1-4. 電解質]

非水系電解液の電解質としては、リチウム塩が好ましく挙げられる。リチウム塩としては特に制限がないが、例えば、 $LiBF_4$ 等のフルオロホウ酸リチウム塩、 $LiPF_6$ 等 30
フルオロリン酸リチウム塩が挙げられる。なかでも、 $LiPF_6$ が好ましい。

【0037】

上記電解質は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

2種類以上の電解質の組み合わせとして特に制限はなく、 $LiPF_6$ 及び $LiBF_4$ の組み合わせが好ましい。

【0038】

電解質の総濃度は、特に制限はないが、電気伝導率が電池動作を適正にし、十分な出力特性を発揮させる観点から、非水系電解液の全量に対して、通常8質量%以上、好ましくは8.5質量%以上、より好ましくは9質量%以上であり、また、通常18質量%以下、好ましくは17質量%以下、より好ましくは16質量%以下である。ただし、[1-3. 化合物(B)]及び[1-6. 助剤]に該当する電解質化合物が非水系電解液に含まれる場合、化合物(B)及び助剤に該当するリチウム塩以外の電解質を必ず含有する。また、該電解質化合物の含有量が5.0質量%以下の場合、本明細書においては「助剤」に分類する。したがって、本実施形態の非水系電解液の構成成分として、化合物(B)及び助剤に該当する化合物が電解質に該当する場合であっても、電解質の量には、該化合物(B)及び該助剤に該当する化合物の量は含まれない。

40

電解質の同定や含有量の測定は、核磁気共鳴(NMR)分光法により行う。

【0039】

(電解質とアルキル硫酸アニオン化合物(A)との質量比)

50

電解質の含有量に対する化合物（Ａ）（２種以上の場合は合计量）の含有量の質量比（アルキル硫酸アニオン化合物（Ａ）〔ｇ〕／電解質〔ｇ〕）は、通常０．００００５以上、好ましくは０．００１以上、より好ましくは０．０１以上であり、また、通常０．５以下、好ましくは０．４５以下、より好ましくは０．４以下、更に好ましくは０．３５以下である。

前記質量比が上記範囲内であれば、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立できる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、アルキル硫酸アニオン化合物（Ａ）及び電解質を含有することで、電池系内での電解質の副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

【００４０】

10

[１ - ５ . 非水系溶媒]

本発明に係る非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその主成分として、上述した電解質を溶解する非水系溶媒を含有する。非水系溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることができる。

有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びブチレンカーボネート等の飽和環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、及び酢酸ブチル等のカルボン酸エステル；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、テトラヒドロフラン、１，３ - ジオキサン、及び１，４ - ジオキサン等のエーテル系化合物；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、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、及びモノフルオロメチルメチルスルホン等のスルホン系化合物；等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート及びカルボン酸エステルであり、より好ましくは飽和環状カーボネート及び鎖状カーボネートである。

20

これら非水系溶媒は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

【００４１】

[１ - ６ . 助剤]

本発明に係る非水系電解液には、本発明の効果を損なわない範囲において、上記式（１）で表される化合物、アルキル硫酸アニオン化合物（Ａ）、電解質、及び非水系溶媒とは異なる助剤を含有していてもよい。助剤としては、従来公知のものを任意に用いることができる。なお、助剤は、１種単独で又は２種以上を任意の比率で組み合わせる用いることができる。

30

助剤としては、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、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、ニトリル化合物（Ｃ）、フッ素非含有カルボン酸エステル、環状エーテル化合物、カルボン酸無水物、ホウ酸アニオン含有化合物等が例示できる。例えば、国際公開第２０１５／１１１６７６号に記載の化合物等が挙げられる。

【００４２】

これらの中でも、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことが好ましい。また、容量維持率の向上及び抵抗増加率の上昇の抑制を両立する観点で、ニトリル化合物（Ｃ）を含むことが好ましい。

40

【００４３】

ニトリル化合物（Ｃ）を除く助剤の含有量は特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全量に対して、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下、更に好ましくは１質量％以下、特に好ましくは１質量％未満である。

【００４４】

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状エーテル化合物は、非水系電解液において助剤として用いることもできるし、[１ - ５ . 非水系溶媒] の欄で示したとおり非水系溶媒として

50

も用いることができるものも含まれる。

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状エーテル化合物を助剤として用いる場合は、非水系電解液全量に対して、4質量%未満の量で用いることが好ましい。

【0045】

[1-6-1. 炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート]

非水系電解液は、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことが好ましい。これらの中でも、炭素 - 炭素二重結合を有する環状カーボネートを含むことが好ましく、ビニレンカーボネートを含むことがより好ましい。これらは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

【0046】

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。

【0047】

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。これらの中でもビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素 - 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。

【0048】

ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4,5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4,5-ジアリルビニレンカーボネート等が挙げられる。

芳香環又は炭素 - 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としては、ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4,5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフェニルエチレンカーボネート、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

これらの中でも、安定な複合被膜を電極上に形成する観点で、ビニレンカーボネート類が好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートがより好ましく、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートから選ばれる1種以上がより好ましく、ビニレンカーボネートが更に好ましい。

不飽和環状カーボネートは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

【0049】

（不飽和環状カーボネートの含有量）

非水系電解液全量中の、不飽和環状カーボネートの含有量（2種以上の場合は合計量）は通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

不飽和環状カーボネートの含有量が上記範囲内であれば、電池特性、特に抵抗増加率の

10

20

30

40

50

上昇を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、この比率で不飽和環状カーボネートを含むことで、電極上で被膜を形成し、非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

不飽和環状カーボネートの同定及び含有量測定は、核磁気共鳴 (NMR) 分光法により行う。

【0050】

(式(1)で表される化合物と不飽和環状カーボネートとの質量比)

式(1)で表される化合物の含有量に対する不飽和環状カーボネート(2種以上の場合は合計量)の含有量との質量比(不飽和環状カーボネート[g]/式(1)で表される化合物[g])は、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上であり、また、通常100以下、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは4以下である。前記質量比が上記範囲内であれば、電池特性、特に抵抗増加率の上昇の増加を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、不飽和環状カーボネートを含むことで、電極上で被膜を形成し、非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

10

【0051】

[1-6-2. ニトリル化合物(C)]

ニトリル化合物(C)は、分子内にシアノ基を少なくとも1つ有する有機化合物であれば、特に制限されない。

20

ニトリル化合物(C)としては、例えば、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ペンタンニトリル、ヘキサンニトリル、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、クロトノニトリル等の分子内にシアノ基を一つ有する有機化合物；

スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、ビスシクロヘキシル-1,1-ジカルボニトリル、1,4-ジシアノペンタン、1,2-ジシアノベンゼン等の分子内にシアノ基を二つ有する有機化合物；

1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,6-ヘキサントリカルボニトリル、1,2,3-トリス(2-シアノエトキシ)プロパン、1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル、1,3,5-ベンゼントリカルボニトリル等の分子内にシアノ基を三つ有する有機化合物；

30

1,4-ピペラジンジアセトニトリル、1,4-ピペラジンジプロパンニトリル、ジヒドロ-1,3(2H,4H)-ピリミジンジアセトニトリル、ジヒドロ-1,3(2H,4H)-ピリミジンジプロパンニトリル、1,3,5-トリアジン-1,3,5(2H,4H,6H)-トリアセトニトリル、1,3,5-トリアジン-1,3,5(2H,4H,6H)-トリプロパンニトリル等のポリシアノ基含有6員窒素ヘテロ環化合物；

等が挙げられる。

特に安定な界面保護被膜形成の観点から、シアノ基を一つ又は二つ有する有機化合物が好ましく、シアノ基を一つ有する有機化合物がより好ましく、C₁-C₅のシアノ基を一つ有する有機化合物がより好ましく、プロピオニトリル及びアセトニトリルがより好ましい。

40

【0052】

(ニトリル化合物(C)の含有量)

非水系電解液全量中の、ニトリル化合物(C)の含有量(2種以上の場合は合計量)は通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、通常20質量%以下、好ましくは15質量%以下、より好ましくは12質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

ニトリル化合物(C)の含有量が上記範囲内であれば、電池特性、特に抵抗増加率の上

50

昇の増加を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、この比率でニトリル化合物（Ｃ）を含有することで、電極上で被膜を形成し、非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

ニトリル化合物（Ｃ）の同定及び含有量測定は、核磁気共鳴（ＮＭＲ）分光法により行う。

【００５３】

（式（１）で表される化合物とニトリル化合物（Ｃ）との質量比）

式（１）で表される化合物の含有量に対するニトリル化合物（Ｃ）（２種以上の場合は合計量）の含有量との質量比（ニトリル化合物（Ｃ）〔ｇ〕／式（１）で表される化合物〔ｇ〕）は、通常０．０１以上、好ましくは０．０５以上、より好ましくは０．３以上、更に好ましくは０．５以上であり、また、通常１００以下、好ましくは５０以下、より好ましくは３０以下、更に好ましくは２５以下である。前記質量比が上記範囲内であれば、電池特性、特に抵抗増加率の上昇の増加を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、ニトリル化合物（Ｃ）を含有することで、電極上で被膜を形成し、非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

【００５４】

< ２．非水系電解液電池 >

本発明の非水系電解液電池において、上記の非水系電解液を除く構成について、リチウムイオン二次電池を例に以下に説明する。

【００５５】

[２ - １．正極]

正極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質を、集電体表面の少なくとも一部に有する。

【００５６】

[２ - １ - １．正極活物質]

以下に正極に使用される正極活物質（リチウム遷移金属系化合物）について述べる。

【００５７】

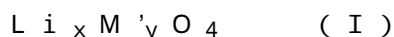
[２ - １ - １ - １．リチウム遷移金属系化合物]

リチウム遷移金属系化合物とは、リチウムイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、ケイ酸化合物、ホウ酸化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。なかでも、リン酸塩化合物、リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。

リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられ、リン酸塩化合物としては、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物が挙げられる。

【００５８】

スピネル構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、一般的に下記組成式（Ｉ）で表される。



（式（Ｉ）中、 x 及び y は $0.8 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ であり、 M' は少なくとも１種の遷移金属元素を含む。）

【００５９】

具体的には $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoMnO_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、 $LiCoVO_4$ などが挙げられる。

【００６０】

層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、一般的に下記組成式（II）で表される。



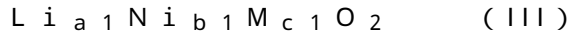
（式（II）中、 x 及び y は $-0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.9 \leq y \leq 1.1$ であり、 M は少なくとも１種の遷移金属元素を含む。）

【0061】

具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などが挙げられる。

【0062】

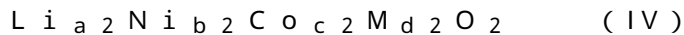
なかでも、下記組成式 (III) で表される層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であることがより好ましい。



(式 (III) 中、 $a1$ 、 $b1$ 、及び $c1$ はそれぞれ、 $0.80 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0 \leq b1 \leq 1.10$ を満たす数値を示し、 $0.90 \leq b1 + c1 \leq 1.10$ を満たす。M は Co、Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む。)

【0063】

特に、リチウム遷移金属複合酸化物の構造安定性の観点から、下記組成式 (IV) で示される遷移金属酸化物であることが好ましい。

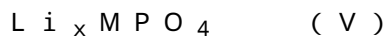


(式 (IV) 中、 $a2$ 、 $b2$ 、及び $c2$ はそれぞれ、 $0.80 \leq a2 \leq 1.10$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.98$ 、 $0 \leq c2 \leq 0.50$ を満たす数値を示し、 $0.90 \leq b2 + c2 + d2 \leq 1.10$ を満たす。M は Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む。)

組成式 (IV) 中、M は Mn 又は Al を含むことが好ましく、Mn を含むことがより好ましく、Mn 又は Al であることがさらに好ましい。リチウム遷移金属酸化物の構造安定性が高まり、繰り返し充放電した際の構造劣化が抑制されるためである。具体的には、具体的には $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0064】

リチウム含有リン酸化合物は、一般的に下記組成式 (V) で表される。



(式 (V) 中、 x は $0 < x \leq 1.2$ であり、M は周期表第 2 族 ~ 第 12 族の金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む。)

【0065】

上記のリチウム含有リン酸化合物としては、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物が好ましい。

組成式 (V) 中、M としては、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba、Co、Ni、Fe、Mn 及び Cu からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素であることが好ましく、Co、Ni、Fe、及び Mn からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素であることがより好ましい。具体的には、 Li_xFePO_4 、 Li_xMnPO_4 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (y は $0 < y < 1$)、 Li_xCoPO_4 、 Li_xNiPO_4 等が好適に挙げられる。これらの中でも、 Li_xFePO_4 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (y は $0 < y < 1$) を基本組成とするリチウム含有リン酸化合物がより好ましく、高温・充電状態での構造安定性の観点から、 Li_xFePO_4 を基本組成とする鉄リン酸リチウムがより好ましく、 LiFePO_4 がより好ましい。

なお、上述の「基本組成とする」とは、その組成式で表される組成のものだけでなく、結晶構造における Fe 等のサイトの一部を他の元素で置換したものも含むことを意味する。更に、化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損等した非化学量論組成のもの

10

20

30

40

50

も含むことを意味する。置換する他の元素はAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の元素であることが好ましく、Mn、Co、又はNiであることがより好ましい。上記他元素置換を行う場合は、0.01mol%以上5mol%以下が好ましく、更に好ましくは0.1mol%以上2.5mol%以下である。

【0066】

[2-1-1-2. 異元素導入]

リチウム遷移金属酸化物は、上記組成式に含まれる元素以外の元素（異元素）を含有していてもよい。

【0067】

[2-1-1-3. 表面被覆]

正極としては、上記正極活物質の表面に、正極活物質とは異なる組成の物質（表面付着物質）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、酸化アルミニウム等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられる。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、乾燥する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。

表面付着物質の量は、前記正極活物質に対して、 $1\mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{mol/g}$ 以上がより好ましく、また、通常 1mmol/g 以下が好ましい。

本明細書においては、正極活物質の表面に、上記表面付着物質が付着したのも「正極活物質」という。

【0068】

[2-1-1-4. ブレンド]

正極活物質は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

【0069】

[2-1-2. 正極の構成と製造方法]

前記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、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を、水系溶媒及び有機系溶媒等の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する塗布法により正極を得ることができる。また、例えば、正極活物質をロール成形してシート電極としてもよいし、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

以下、正極集電体に順次スラリーの塗布及び乾燥する場合について説明する。

【0070】

[2-1-2-1. 正極活物質の含有量]

正極活物質層中の正極活物質の含有量は、通常80質量%以上99.5質量%以下である。

【0071】

[2-1-2-2. 電極密度]

結着剤、導電材等を塗布、乾燥することにより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。集電体上に存在している正極活物質層の密度は、通常 1.5g/cm^3 以上 4.5g/cm^3 以下である。

【0072】

[2-1-2-3. 結着剤]

結着剤としては、塗布法により正極活物質層を形成する場合は、スラリー用の液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば、その種類は特に制限されない。例えば、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等からポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテ

10

20

30

40

50

トラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー、アクリル重合体等が好ましい。

また、上記のポリマー等の混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等も使用できる。なお、結着剤は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

また、結着剤として樹脂を用いる場合、その樹脂の重量平均分子量は、本発明の効果を損なわない限り任意であり、通常1万以上300万以下である。分子量がこの範囲であると電極の強度が向上し、電極の形成を好適に行うことができる。

正極活物質層中の結着剤の含有量は、通常0.1質量%以上80質量%以下である。

【0073】

10

[2-1-2-4. 増粘剤]

増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。増粘剤としては、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及びその塩、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等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

増粘剤を用いる場合には、正極活物質に対する増粘剤の含有量は、通常0.1質量%以上5質量%以下である。

【0074】

20

[2-1-2-5. 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。その具体例としては、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系材料；等が挙げられる。導電材は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上50質量%以下含有するように用いられる。

【0075】

[2-1-2-6. 集電体]

正極集電体の材質は特に制限されず、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が挙げられ、アルミニウムが好ましい。

30

集電体の形状としては、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。これらの中では、金属箔又は金属薄膜が好ましい。なお、金属薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

正極の集電体の形状が板状や膜状等である場合、該集電体の厚さは任意であるが、通常1μm以上1mm以下である。

【0076】

[2-1-2-7. 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、正極板の厚さから集電体の厚さを差し引いた正極活物質層の厚さは、集電体の片面に対して通常10μm以上500μm以下である。

40

【0077】

[2-1-2-8. 正極板の表面被覆]

上記正極板は、その表面に、正極板とは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよく、当該物質としては、正極活物質の表面に付着していてもよい表面付着物質と同じ物質が用いられる。

【0078】

[2-2. 負極]

負極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質を集電体表面の少なくとも一部に有する。

50

【 0 0 7 9 】

[2 - 2 - 1 . 負極活物質]

負極に使用される負極活物質としては、電気化学的に金属イオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、(i) 炭素系材料、(ii) L i と合金化可能な金属元素及び / 又は半金属元素を含む材料、(iii) リチウム含有金属複合酸化物材料、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、サイクル特性及び安全性が良好で更に連続充電特性も優れている点で、(i) 炭素系材料、(ii) L i と合金化可能な金属元素及び / 又は半金属元素を含む材料、及び (iv) L i と合金化可能な金属元素及び / 又は半金属元素を含む材料と黒鉛との混合物を使用するのが好ましい。

これらは 1 種単独で又は 2 種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 8 0 】

[2 - 2 - 1 - 1 . 炭素系材料]

(i) 炭素系材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素、炭素被覆黒鉛、黒鉛被覆黒鉛及び樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。これらの中でも、天然黒鉛が好ましい。炭素系材料は 1 種単独で又は 2 種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び / 又はこれらの黒鉛に球形化や緻密化等の処理を施した黒鉛粒子等が挙げられる。これらの中でも、粒子の充填性又は充放電レート特性の観点から、球形化処理を施した球状又は楕円体状の黒鉛粒子が好ましい。

黒鉛粒子の平均粒子径 (d_{50}) は、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下である。

【 0 0 8 1 】

[2 - 2 - 1 - 2 . 炭素系材料の物性]

負極活物質としての炭素系材料は、以下の (1) ~ (4) に示した物性及び形状等の特徴の内、少なくとも 1 項目を満たしていることが好ましく、複数の項目を同時に満たすことがより好ましい。

(1) X 線回折パラメータ

炭素系材料の学振法による X 線回折で求めた格子面 (0 0 2 面) の d 値 (層間距離) は、通常 0.335 nm 以上 0.360 nm 以下である。また、学振法による X 線回折で求めた炭素系材料の結晶子サイズ (L_c) は、 1.0 nm 以上である。

(2) 体積基準平均粒径

炭素系材料の体積基準平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径 (メジアン径) であり、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下である。

(3) ラマン R 値、ラマン半値幅

炭素系材料のラマン R 値は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトル法を用いて測定した値であり、通常 0.01 以上 1.5 以下である。

また、炭素系材料の 1580 cm^{-1} 付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 10 cm^{-1} 以上 100 cm^{-1} 以下である。

(4) B E T 比表面積

炭素系材料の B E T 比表面積は、B E T 法を用いて測定した比表面積の値であり、通常 $0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下である。

負極活物質中に性質の異なる炭素系材料が 2 種以上含有していてもよい。ここでいう性質とは、X 線回折パラメータ、体積基準平均粒径、ラマン R 値、ラマン半値幅及び B E T 比表面積の群から選ばれる 1 つ以上の特性を示す。

性質の異なる炭素系材料を 2 種以上含有する例としては、体積基準粒度分布がメジアン径を中心としたときに左右対称とならないこと、ラマン R 値が異なる炭素系材料を 2 種以上含有していること、及び X 線回折パラメータが異なること等の例が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

[2 - 2 - 1 - 3 . L i と合金化可能な金属元素及び / 又は半金属元素を含む材料]

(ii) L i と合金化可能な金属元素及び / 又は半金属元素を含む材料は、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、容量とサイクル寿命の点から、例えば、S b、S i、S n、A l、A s、及び Z n からなる群より選ばれる金属又は半金属であることが好ましい

50

。また、 Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料が金属を２種類以上含有する場合、当該材料は、これらの金属の合金からなる合金材料であってもよい。

また、 Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料としては、金属及び／又は半金属の酸化物、窒化物、炭化物等が挙げられる。該材料は、 Li と合金化可能な金属を２種以上含有していてもよい。これらの中でも、 Si 元素を含む材料が好ましく、金属 Si （以下、「 Si 」ともいう）又は Si 含有無機化合物が高容量化の点でより好ましい。本明細書では、 Si 又は Si 含有無機化合物を総称して「 Si 化合物」という。

負極活物質の全質量に対する、 Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料の含有量が、 $0.1 \sim 25$ 質量％であることが好ましい。

また、 Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料は、後述する負極の製造時で既に Li と合金化されていてもよく、該材料としては、 Si 化合物が高容量化の点で好ましい。

【0083】

Si 化合物としては、 SiO_x （ $0 < x \leq 2$ ）等が挙げられる。

Li と合金化された金属化合物としては、 Li_ySi （ $0 < y \leq 4.4$ ）、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ （ $0 < z \leq 2$ ）等が挙げられる。 Si 化合物としては、 Si 酸化物（ SiO_x 、 $0 < x \leq 2$ ）が、黒鉛と比較して理論容量が大きい点で好ましく、また、非晶質 Si 又はナノサイズの Si 結晶が、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能である点で好ましい。

Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料が粒子状である場合、該粒子の平均粒子径（ d_{50} ）は、サイクル寿命の観点から、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

【0084】

[2-2-1-4. リチウム含有金属複合酸化物材料]

(iii) リチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能であれば、特に制限されない。具体的には、高電流密度充放電特性の観点から、チタンを含むリチウム含有金属複合酸化物材料が好ましく、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」ともいう）がより好ましく、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物が出力抵抗を大きく低減するので更に好ましい。

また、リチウムチタン複合酸化物のリチウム及び／又はチタンが、他の金属元素、例えば、 Al 、 Ga 、 Cu 及び Zn 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ともよい。

リチウムチタン複合酸化物として、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ が好ましい。また、リチウム及び／又はチタンの一部が他の元素で置換されたリチウムチタン複合酸化物として、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ も好ましい。

【0085】

[2-2-1-5. Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛との混合物]

(iv) Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛との混合物は、前記の(ii) Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛が互いに独立した粒子の状態では混合されている混合体でもよいし、 Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料が黒鉛粒子の表面又は内部に存在している複合体でもよい。

Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛の合計に対する Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料の含有割合は、通常１質量％以上９９質量％以下である。

負極活物質の同定及び含有量測定は、試料をアルカリ融解した後、 ICP 発光分光法により行う。

【0086】

10

20

30

40

50

[2 - 2 - 2 . 負極の構成と製造方法]

負極の製造は、本発明の効果を損なわない限り、公知のいずれの方法を用いてもよい。例えば、負極活物質に、結着剤、水系溶媒及び有機系溶媒等の液体媒体、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して負極活物質層を形成することによって作製することができる。

【 0 0 8 7 】

[2 - 2 - 2 - 1 . 負極活物質の含有量]

負極活物質層中の負極活物質の含有量は、通常 8 0 質量 % 以上 9 9 . 5 質量 % 以下である。

【 0 0 8 8 】

[2 - 2 - 2 - 2 . 電極密度]

結着剤、増粘剤等を塗布、乾燥することにより得られた負極活物質層は、負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。

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層の密度は、通常 1 g / cm^3 以上 $2 . 2 \text{ g / cm}^3$ 以下である。

【 0 0 8 9 】

[2 - 2 - 2 - 3 . 結着剤]

結着剤としては、非水系電解液や電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であればよく、特に制限されない。

その具体例としては、スチレン - ブタジエンゴム (S B R)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム (N B R)、エチレン - プロピレンゴム等のゴム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、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等が挙げられる。これらは、1 種単独で又は 2 種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

負極活物質に対する結着剤の含有量は、通常 0 . 1 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下である。

特に、結着剤が S B R 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結着剤の含有量は、通常 0 . 1 質量 % 以上 5 質量 % 以下である。また、結着剤が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結着剤の含有量は、通常 1 質量 % 以上 1 5 質量 % 以下である。

【 0 0 9 0 】

[2 - 2 - 2 - 4 . 増粘剤]

増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。増粘剤としては、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及びその塩、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等が挙げられる。これらは、1 種単独で又は 2 種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

増粘剤を用いる場合には、負極活物質に対する増粘剤の含有量は、通常 0 . 1 質量 % 以上 5 質量 % 以下である。

【 0 0 9 1 】

[2 - 2 - 2 - 5 . 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。

負極の集電体の形状としては、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。これらの中では、金属箔又は金属薄膜が好ましい。なお、金属薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

負極の集電体の形状が板状や膜状等である場合、該集電体の厚さは任意であるが、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

[2 - 2 - 2 - 6 . 負極板の厚さ]

負極（負極板）の厚さは、用いられる正極（正極板）に合わせて設計され、特に制限されないが、負極材の厚さから集電体厚さを差し引いた負極活物質層の厚さは、通常 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【 0 0 9 3 】

[2 - 2 - 2 - 7 . 負極板の表面被覆]

負極板は、その表面に、負極活物質とは異なる組成の物質が付着したもの（表面付着物質）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等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられる。

10

【 0 0 9 4 】

[2 - 3 . セパレータ]

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

セパレータの材料や形状については特に制限されず、本発明の効果を損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。

【 0 0 9 5 】

[2 - 4 . 電池設計]

[2 - 4 - 1 . 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のいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める比率（電極群占有率）は、通常 40% 以上 90% 以下である。

20

【 0 0 9 6 】

[2 - 4 - 2 . 集電構造]

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

【 0 0 9 7 】

[2 - 4 - 3 . 保護素子]

保護素子として、過大電流等による発熱とともに抵抗が増大する PTC (Positive Temperature Coefficient) 素子、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。

30

【 0 0 9 8 】

[2 - 4 - 4 . 外装体]

非水系電解液電池は、通常、本発明に係る非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体（外装ケース）内に収納して構成される。この外装体に制限はなく、本発明の効果を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。

40

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よく、特に限定されないが、軽量化及びコストの観点から、鉄、アルミニウム、アルミニウム合金の金属又はラミネートフィルムが好適に用いられる。特に、電流遮断弁を作動させるための耐圧性の観点から、鉄が好ましい。

上記金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、又は、樹脂製ガ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。

【 0 0 9 9 】

50

[2 - 4 - 5 . 形状]

非水系電解液電池の外装ケースの形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

【実施例】

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

本実施例及び比較例に使用した化合物を以下に示す。なお、化合物 1 は式 (1) で表される化合物であり、化合物 2 ~ 3 はアルキル硫酸アニオン化合物 (A) であり、化合物 4 はアルキル硫酸アニオン化合物 (A) に該当しないアルキルスルホン酸化合物であり、化合物 5 は化合物 (B) である。

化合物 1 : 1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン

化合物 2 : LiCH_3SO_4

化合物 3 : $\text{LiC}_2\text{H}_5\text{SO}_4$

化合物 4 : トリフルオロメタンスルホン酸リチウム

化合物 5 : リチウムビス (オキサレート) ボレート

【 0 1 0 2 】

< 実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 >

[正極の作製]

正極活物質としてオリビン構造の LiFePO_4 89 質量部と、導電材としてアセチレンブラック 6 質量部と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 2 質量部と、結着剤としてアクリル重合体 3 質量部とを、溶媒中で混合してスラリー化した。これを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

【 0 1 0 3 】

[負極の作製]

天然黒鉛 98 質量部に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 質量部及び結着剤としてスチレン・ブタジエンゴム 1 質量部を加え、溶媒中で混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布して乾燥した後、プレスして負極とした。

【 0 1 0 4 】

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、及びエチルメチルカーボネート (EMC) の混合物 (体積比 EC : DMC : EMC = 3 : 3 : 4) に、電解質として十分に乾燥させた LiPF_6 を 1.2 mol/L (非水系電解液中の濃度として $14.6\text{ 質量}\%$) 溶解させ、基準電解液を作製した。

基準電解液に、ビニレンカーボネート及び表 1 に記載した各化合物を溶解させ、非水系電解液を調製した。なお、ビニレンカーボネートは非水系電解液を $100\text{ 質量}\%$ としたときに $1.0\text{ 質量}\%$ となるように加え、表 1 に記載の各化合物は非水系電解液を $100\text{ 質量}\%$ としたときに表 1 に記載の含有量となるように加えた。

【 0 1 0 5 】

[非水系電解液電池の製造]

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

【 0 1 0 6 】

< 非水系電解液電池の評価 >

[初期コンディショニング]

25 の恒温槽中、上記の方法で作製した非水系電解液電池を、0.1C（1Cとは、定格容量の電池を定電流で満充電状態から1時間で完全に放電するときの電流値を表す。）で3.65Vまで定電流 - 低電圧（CC - CV）充電を行った後、0.1Cで2.2Vまで放電した。このサイクルをもう1サイクル実施し、初期コンディショニングを行った。2サイクル目の放電容量を「初期放電容量」とする。

【0107】

[抵抗増加率測定]

初期コンディショニング後の非水系電解液電池を0.2Cで初期放電容量の半分の容量となるよう定電流（CC）充電を行った。この充電深度を中心に25において各々0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1.0C、2.0Cで放電させ、その10秒時の電圧を測定した。尚、各電流値での放電後には、放電した容量分を0.2CでCC充電することにより、充電深度を保って測定した。得られた0.05C、0.1C、0.2C、0.5C、1.0C、2.0Cにおける電流 - 電圧直線の傾きの平均値を「初期抵抗」とする。後述する高温サイクル試験後にも同様な方法で測定した抵抗値を「高温サイクル後抵抗」とする。抵抗増加率を以下の計算式で求めた。

$$\text{抵抗増加率} = (\text{高温サイクル後抵抗} / \text{初期抵抗}) \times 100$$

但し、表1には抵抗増加率を比較例1の抵抗増加率を100とした場合の相対値で表した。

【0108】

[容量維持率]

初期コンディショニング後の非水系電解液電池を60の恒温槽に入れ、1Cで3.65VまでCC - CV充電を行った後、1Cで2.2Vまで放電した。高温サイクル試験として、この操作を200サイクル行った。その後、非水系電解液電池を取り出し、25の恒温槽に入れ、0.1Cで3.65VまでCC - CV充電を行った後、0.1Cで2.2Vまで放電した。このときの放電容量を「高温サイクル後放電容量」とする。高温サイクル試験における「容量維持率」を以下の計算式で求めた。

$$\text{容量維持率} = (\text{高温サイクル後放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100$$

なお、表1には容量維持率を比較例1の容量維持率を100とした場合の相対値で表した。

【0109】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

	式(1)で表される化合物 (質量%)	化合物 (A) (質量%)	その他の 化合物 (質量%)	化合物(A)／ 式(1)で表される化合物 (質量比)	抵抗 増加率	容量 維持率
比較例1	—	—	—	—	100	100
比較例2	化合物1 (0.2)	—	—	0	93.8	104
比較例3	化合物1 (0.2)	—	化合物4 (0.3)	0	92.7	104
実施例1	化合物1 (0.2)	化合物2 (0.3)	—	1.5	87.1	104
実施例2	化合物1 (0.5)	化合物2 (0.1)	—	0.2	82.7	104
実施例3	化合物1 (0.5)	化合物3 (1.0)	—	2.0	77.6	104
実施例4	化合物1 (0.2)	化合物3 (0.9)	—	4.5	87.2	104
実施例5	化合物1 (0.2)	化合物2 (0.3)	—	6.5	88.0	104
		化合物3 (1.0)				
比較例4	化合物1 (0.2)	化合物3 (3.0)	—	15.0	91.3	100

10

20

表中、化合物(A)はアルキル硫酸アニオン化合物(A)を示す。

【0110】

実施例1～5の結果に示されるように、式(1)で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物(A)を特定の質量比の範囲内で非水電解液が含有することで、非水系電解液電池の抵抗増加率の上昇の著しい抑制及び容量維持率の向上を両立することが出来た。

【0111】

<実施例6～8及び比較例5>

[正極の作製]

実施例1～5及び比較例1～4と同様に正極を作製した。

【0112】

[負極の作製]

実施例1～5及び比較例1～4と同様に負極を作製した。

【0113】

[非水系電解液の調製]

基準電解液に、ビニレンカーボネート及び表2に記載した各化合物を溶解させ、非水系電解液を調製した。なお、ビニレンカーボネートは非水系電解液を100質量%としたときに1.0質量%となるように加え、表2に記載の各化合物は非水系電解液を100質量%としたときに表2に記載の含有量となるように加えた。

【0114】

[非水系電解液電池の製造]

上記で調製した非水系電解液を用いて、実施例1～5及び比較例1～4と同様にラミネート型の非水系電解液電池を作製した。

【0115】

<非水系電解液電池の評価>

[初期コンディショニング]

実施例1～5及び比較例1～4と同様に初期コンディショニングを行った。

【0116】

[抵抗増加率測定]

実施例1～5及び比較例1～4と同様に抵抗増加率を求めた。なお、表2には、抵抗増加率を比較例5の抵抗増加率を100とした場合の相対値で表した。

30

40

50

【 0 1 1 7 】

[容量維持率]

高温サイクル試験を 2 0 0 サイクルから 4 0 0 サイクルに変更した他は実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 と同様にして、容量維持率を求めた。なお、表 2 には、容量維持率を比較例 5 の容量維持率を 1 0 0 とした場合の相対値で表した。

【 0 1 1 8 】

【 表 2 】

表2

	式(1)で表される 化合物 (質量%)	化合物 (A) (質量%)	化合物 (B) (質量%)	化合物(A)／ 式(1)で表される化合物 (質量比)	抵抗 増加率	容量 維持率
実施例6	化合物1 (0.5)	化合物3 (0.5)	化合物5 (1.0)	1	95.9	101
実施例7	化合物1 (0.5)	化合物3 (1.0)	化合物5 (1.0)	2	96.3	102
実施例8	化合物1 (0.5)	化合物3 (1.5)	化合物5 (1.0)	3	97.3	101
比較例5	化合物1 (0.5)	—	化合物5 (1.0)	0	100	100

表中、化合物(A)はアルキル硫酸アニオン化合物(A)を示す。

【 0 1 1 9 】

実施例 6 ~ 8 の結果に示されるように、化合物 (B) を含有し、式 (1) で表される化合物及びアルキル硫酸アニオン化合物 (A) を特定の質量比の範囲内で非水系電解液が含有することで、6 0 で 4 0 0 サイクルというより過酷な試験においても、非水系電解液電池の抵抗増加率の上昇の抑制及び容量維持率の向上を両立することが出来た。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 0 】

本発明の非水系電解液電池は、容量維持率が向上し、かつ、抵抗増加率の上昇を抑制できる。従って、本発明の非水系電解液電池は、従来、非水系電解液電池が用いられている電子機器等のあらゆる分野において好適に利用できる。

また、本発明の非水系電解液電池は、公知の各種用途に用いることが可能である。用途の具体例としては、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、携帯オーディオプレーヤー、小型ビデオカメラ、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テーブルコーダー、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

F ターム (参考) 5H050 AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08 CB11
CB12 HA01 HA02