

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年11月17日(17.11.2011)

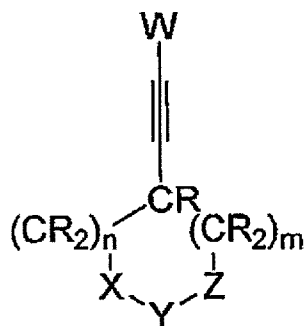
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/142410 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060925
- (22) 国際出願日: 2011年5月12日(12.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-110399 2010年5月12日(12.05.2010) JP
特願 2010-176470 2010年8月5日(05.08.2010) JP
特願 2010-236589 2010年10月21日(21.10.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 徳田 浩之(TOKUDA, Hiroyuki). 細川 明美(HOSOKAWA, Akemi). 澤 脩平(SAWA, Syuhei). 大橋 洋一(OHASHI, Youichi). 深水 浩二(FUKAMIZU, Kouji). 古田土 稔(KOTATO, Minoru). 川上 大輔(KAWAKAMI, Daisuke).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋3丁目
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系電解液及び非水系電解液二次電池



(1)

(57) Abstract: Disclosed are: a non-aqueous electrolyte battery having improved durability properties including cycle properties and storage properties and improved load properties; and a non-aqueous electrolytic solution which is suitable for use in the non-aqueous electrolyte battery. The non-aqueous electrolytic solution comprises a lithium salt and a non-aqueous solvent capable of dissolving the lithium salt. Specifically, the non-aqueous electrolytic solution is characterized by comprising a compound represented by general formula (1) and a specific compound that can act in conjunction with the aforementioned compound.

(57) 要約: サイクル・保存等の耐久特性や負荷特性が改善された非水系電解液電池および、上記非水系電解液電池に好適な非水系電解液を提供する。リチウム塩とこれを溶解する非水系溶媒を含有してなる非水系電解液であって、該非水系電解液が、下記一般式(1)で表される化合物、及び該化合物とともに作用する特定の化合物を含有することを特徴とする、非水系電解液。

WO 2011/142410 A1

明 細 書

発明の名称：非水系電解液及び非水系電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液及び非水系電解液電池に関し、詳しくは、炭素－炭素三重結合を有する特定の環状化合物と、更に該環状化合物とともに作用する特定の化合物を含有する非水系電解液、および該非水系電解液を用いる非水系電解液電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン等のいわゆる携帯電子機器用電源から自動車用等の駆動用車載電源や定置用大型電源等に至るまでの広範な電源としてリチウム二次電池等の非水系電解液電池が実用化されつつある。しかしながら、近年の電子機器の高性能化や駆動用車載電源や定置用大型電源への適用等に伴い、適用される二次電池への要求はますます高まり、二次電池の電池特性の高性能化、例えば高容量化、高温保存特性、サイクル特性等の向上を高い水準で達成することが求められている。

[0003] 非水系電解液リチウム二次電池に用いる電解液は、通常、主として電解質と非水溶媒とから構成されている。非水溶媒の主成分としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステルなどが用いられている。

[0004] また、これらの非水系電解液を用いた電池の負荷特性、サイクル特性、保存特性、低温特性等の電池特性を改良するために、種々の非水溶媒や電解質、助剤等の添加剤も提案されている。例えば、負極に炭素材料やリチウム金属を用いた非水電解質において、ビニレンカーボネート及びその誘導体や、ビニルエチレンカーボネート誘導体を使用することにより、二重結合を有する環状カーボネートが負極と優先的に反応して負極表面に良質の被膜を形成

し、これにより電池の保存特性とサイクル特性が向上することが特許文献1および2に開示されている。また、例えば負極活物質に人造黒鉛を用いた非水電解質において、特定のエチレンカーボネート誘導体と、三重結合含有化合物及び／又はペンタフルオロフェニルオキシ化合物とを併用することにより、ガス発生が少なく、サイクル特性が改善されることが特許文献3に開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平8-45545号公報
特許文献2：特開平4-87156号公報
特許文献3：WO2006-077763号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記のように近年の二次電池の高性能化への要求が高まる中、リチウム二次電池の特性の向上、すなわち、高容量化、高温保存特性、サイクル特性等の向上が求められている。

このような背景の下、特許文献1、2に記載されている電解液を用いた非水電解液電池では、充電状態の電池を高温で放置したり、連続充放電サイクルを行ったりすると、正極上で不飽和環状カーボネートまたはその誘導体が酸化分解して炭酸ガスを発生するという問題があった。このような使用環境下で炭酸ガスが発生すると、例えば、電池の安全弁が作動したり、電池が膨張する等により電池自体が使用不能になる場合がある。

- [0007] また、正極上での不飽和環状カーボネートの酸化分解は、炭酸ガスの発生以外にも固体状の分解物の生成という問題も引き起こす。このような固形分解物の生成は、電極層やセパレータの目詰まりを引き起こしてリチウムイオンの移動を阻害したり、あるいは固形分解物が電極活物質表面に残存してリチウムイオンの挿入脱離反応を阻害する場合がある。その結果、例えば、連

続充放電サイクル時に充放電容量が徐々に低下する、電池の高温保存または連続充放電サイクル後に充放電容量が初期に比べて低下する、あるいは負荷特性が低下する場合がある。

[0008] また、正極上での不飽和環状カーボネートの酸化分解は、近年の高性能な二次電池設計の下では特に深刻な問題となる。すなわち、この酸化分解は、正極活物質がリチウムを挿入脱離する電位がリチウムの酸化還元電位よりも上昇すると顕著になる傾向にある。例えば、現在市販されている二次電池の満充電時の電池電圧である4.2Vの電池よりも高電圧で動作させようとすると、これらの酸化反応は特に顕著に引き起こされる。

[0009] また、非水系電解液電池を高容量化する別法として限られた電池体積の中にできるだけ多くの活物質を詰めることが検討されているが、このように電極の活物質層を加圧して高密度化したり、電池内部に占める活物質以外の体積を極力少なくするよう設計された電池では、電池内部の空隙は減少し、酸化分解による少量のガス発生によっても電池内圧は顕著に上昇して、安全弁の作動や電池の膨張等により電池自体が使用不能になる場合がある。

[0010] また、特許文献3には、負極活物質に人造黒鉛を用い、非水電解質として三重結合含有化合物などを用いた非水電解液二次電池が記載されている。ここでは、サイクル特性を改善するために非水電解質として三重結合含有化合物などを用いているが、電解液の副反応性が高く、サイクル特性が向上し難い課題がある。

[0011] そこで、本発明は、近年の二次電池に要求される性能を達成しようとする際に発現する上記の種々の問題を解消し、特に、サイクル・保存等の耐久特性や負荷特性が改善された非水系電解液電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、非水系電解液二次電池に使用する非水系電解液中が、下記一般式(1)で表される化合物と、下記(A)～(C)の化合物を含有することにより、サイクル・保存等の耐久特性が改善された非水系電解液二次電池を実現できることを見出し

、本発明を完成させるに至った。

[0013] 即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

a) リチウム塩とこれを溶解する非水系溶媒を含有してなる非水系電解液であって、

該非水系電解液が、下記一般式(1)で表される化合物を含有し、さらに

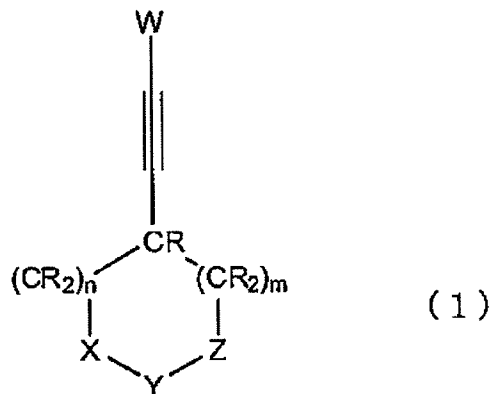
(A) $Li_{\alpha}XO_nF_m$ (X =周期表第2または3周期の13、15、16族の何れかの元素、 $\alpha=1\sim 2$ 、 $n=1\sim 3$ 、 $m=1\sim 2$)、

(B) 下記一般式(3)で表される化合物、及び

(C) 炭素-炭素不飽和結合またはフッ素原子の少なくとも1つを有するカーボネート(ただし、下記一般式(1)で表される化合物を除く)

からなる群のうち少なくとも1種以上を含有することを特徴とする非水系電解液。

[化1]

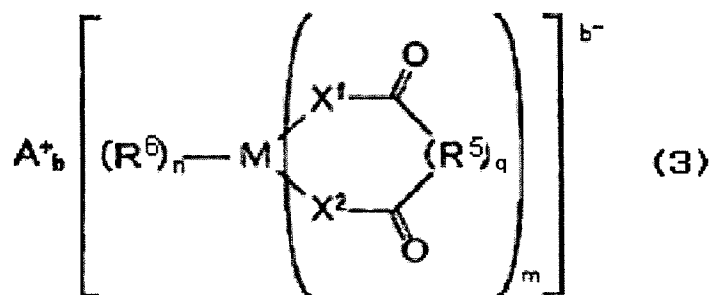


(上記一般式(1)中、 X と Z は CR^1_2 、 $C=O$ 、 $C=N-R^1$ 、 $C=P-R^1$ 、 O 、 S 、 $N-R^1$ 、 $P-R^1$ を表し、同一でも異なってもよい。 Y は CR^1_2 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)-R^2$ 、 $P(=O)-OR^3$ を表す。

上記一般式(1)中、 R 及び R^1 は水素、ハロゲン、または、官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 R^2 は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。 R^3 は、 Li 、 NR^4_4 または官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。 R^4 は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基

であり、互いに同一であっても異なってもよい。nおよびmは0以上の整数を表す。また隣接する環内の炭素が互いにさらなる結合を作り、当該炭素のRが各ひとつずつ減っていてもよい。Wは上記Rと同義の範囲であり、Wは上記Rと互いに同一であっても異なってもよい。)

[化2]

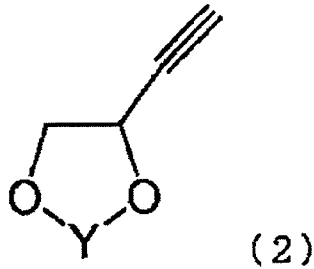


(上記一般式(3)中、Aはアルカリ金属を表し、Mは、遷移金属、周期表の13族、14族、または15族元素、bは1~3、mは1~3、nは0~6、qは0または1をそれぞれ表し、R⁵は、炭素数1から10のアルキレン、炭素数1から10のハロゲン化アルキレン、炭素数6から20のアリーレン、または炭素数6から20のハロゲン化アリーレン(これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、またm個存在するR⁵はそれぞれが結合してもよい。)であり、R⁶は、ハロゲン、炭素数1から10のアルキル、炭素数1から10のハロゲン化アルキル、炭素数6から20のアリール、炭素数6から20のハロゲン化アリール、またはX³R⁷(これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、またn個存在するR⁶はそれぞれが結合して環を形成してもよい。)であり、X¹、X²、X³は、O、S、またはNR⁸であり、R⁷、R⁸は、それぞれが独立で、水素、炭素数1から10のアルキル、炭素数1から10のハロゲン化アルキル、炭素数6から20のアリール、または炭素数6から20のハロゲン化アリール(これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、または複数個存在するR⁷、R⁸はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。)である。)

b) 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される

化合物である、a)に記載の非水系電解液。

[化3]



(上記一般式(2)中、YはC=O、S=O、S(=O)₂、P(=O)-R²、P(=O)-OR³を表す。R²は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。R³は、Li、NR⁴₄、または官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。R⁴は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。)

c) 前記Li_nXO_nF_mのXが、リンまたは硫黄である、a)又はb)に記載の非水系電解液。

d) 前記Li_nXO_nF_mが、LiPO₂F₂またはLiSO₃Fである、c)に記載の非水系電解液。

e) 前記一般式(3)で表される化合物が、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、リチウムトリス(オキサラト)ホスフェートから選ばれる少なくとも1種である、a)～d)の何れかに記載の非水系電解液。

f) 前記炭素-炭素不飽和結合またはフッ素原子の少なくとも1つを有するカーボネートが、環状カーボネートである、a)～e)の何れかに記載の非水系電解液。

g) 前記炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネートが、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートである、a)～f)の何れかに記載の非水系電解液。

h) 前記フッ素原子を有するカーボネートが、非水系溶媒中に50質量%

未満含有される、a) ~ g) の何れかに記載の非水系電解液。

i) 前記フッ素原子を有するカーボネートが、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、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート、または2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネートである、a) ~ h) の何れかに記載の非水系電解液。

[0014] j) リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液がa) ないしi) の何れかに記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液電池。

k) 前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極が、炭素質材料である、j) に記載の非水系電解液電池。

l) 前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極が、合金系材料である、j) に記載の非水系電解液電池。

m) 前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極が、Li含有金属複合酸化物材料である、j) に記載の非水系電解液電池。

発明の効果

[0015] 本発明は、三重結合が他の官能基やヘテロ元素を介することなく、単結合にて環構造に結合した化合物と、上記(A) ~ (C)の化合物を少なくとも1種類以上を非水系電解液電池に使用することを特徴の一つとしている。通常、特許文献1 ~ 2に代表されるように、電極表面を保護して保存特性やサイクル特性等の電池耐久性を向上させる材料の多くは環状構造の化合物であり、更に多重結合性部位を有している。本発明者等はこの点に着目し、環構造中の官能基やヘテロ元素の結合部位、多重結合が環構造に結合する部位、および多重結合部分の電子軌道の混成状態について詳細に検討を行ったところ、例えば、環状化合物を構成する環骨格の一部が二重結合である化合物よりも、三重結合が環構造に結合をされている化合物の方が正極との安定性に優れること、加えて、三重結合性の置換基が環構造に結合している方が、二重結合よりも耐久特性に優れた効果が得られ、上記の課題が解決できる知見を得た。このような著しい電池耐久性向上効果は、特許文献3に記載されて

いるような単に炭素-炭素三重結合が結合された鎖状化合物では確認されないことから、一般式(1)で表される化合物の特異的な特徴であることが分かる(例えば後述する参考例1、比較例2参照)。更に、本発明者等は、上記三重結合性化合物と、(A)~(C)の何れかの化合物を非水系電解液に併用することにより、電極表面に保護能力の高い良質な複合皮膜が形成され、二次電池のサイクル・保存等の耐久特性が大きく改善されること、さらに高電圧条件下においてその改善効果が顕著であることを見出した。

[0016] すなわち、このように、本発明を用いることで、特に高電圧化や高容量化されたリチウム二次電池設計において電池の負荷特性や、サイクル・保存等の耐久特性が改善された非水系電解液電池が提供される。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、任意に変形して実施することができる。

[0018] 1. 非水系電解液

1-1. 電解質

<リチウム塩>

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

[0019] 例えば、 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 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム塩類；
 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 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；

その他、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類；等が挙げられる。

[0020] 中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 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特に好ましい。

[0021] 非水系電解液中のこれらのリチウム塩や、後述する(A)及び(B)で表されるリチウム塩の濃度は、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塩の総モル濃度は、好ましくは 0.3mol/L 以上、より好ましくは 0.4mol/L 以上、さらに好ましくは 0.5mol/L 以上であり、また、好ましくは 3mol/L 以下、より好ましくは 2.5mol/L 以下、さらに好ましくは 2.0mol/L 以下である。この範囲であれば、低温特性、サイクル特性、高温特性等の効果が向上する。一方でリチウムの総モル濃度が低すぎると、電解液の電

気伝導率が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、電池性能が低下する場合がある。

また、上記リチウム塩、及び後述する（A）及び（B）で表されるリチウム塩は、任意に組合せて使用してもよい。

[0022] 1-2. 溶媒

非水溶媒としては、飽和環状及び鎖状カーボネート、フッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネート、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、スルホン系化合物等を使用することが可能である。また、これら非水溶媒は、任意に組み合わせて使用してもよい。

[0023] <飽和環状カーボネート>

飽和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ものが挙げられる。具体的には、炭素数2～4の飽和環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが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。

[0024] 飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0025] 飽和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の下限は、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、非水系電解液電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。また上限は、95体積%以下、より好ましくは90体積%以下、さらに好ましくは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、ひいては非水系電解液電池の負荷特性を良好な範囲としやすくなる。

[0026] <鎖状カーボネート>

鎖状カーボネートとしては、炭素数3～7のものが好ましい。

具体的には、炭素数3～7の鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*n*-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、*n*-プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-*n*-プロピルカーボネート、*n*-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、*t*-ブチルメチルカーボネート、エチル-*n*-プロピルカーボネート、*n*-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、*t*-ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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、さらに好ましくは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、ひいては非水系電解液電池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、非水系電解液電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

[0030] <環状カルボン酸エステル>

環状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素原子数が3～1

2のものが挙げられる。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。

[0031] また、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有してもよい。

[0032] 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。このように下限を設定することにより、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液電池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、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

[0033] <鎖状カルボン酸エステル>

鎖状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素数が3~7のものが挙げられる。具体的には、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-t-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-t-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、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等が挙げられる。

[0034] 中でも、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、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が、粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

[0035] また、鎖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有してもよい。

[0036] 鎖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 10 体積%以上、より好ましくは 15 体積%以上である。このように下限を設定することで、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、鎖状カルボン酸エステルの配合量は、非水溶媒 100 体積%中、好ましくは 60 体積%以下、より好ましくは 50 体積%以下である。このように上限を設定することで、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液電池の大電流放電特性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。

[0037] <エーテル系化合物>

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-
 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
 テラフルオロエチル) (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。

[0038] 炭素数 3~6 の環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサソ

、2-メチルー1,3-ジオキサン、4-メチルー1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等、及びこれらのフッ素化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。

[0039] また、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有してもよい。

[0040] 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、さらに好ましくは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、さらに好ましくは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。

[0041] <スルホン系化合物>

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分子中のスルホニル基の数は、1又は2であることが好ましい。

[0042] 環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレン

スルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

[0043] 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もいう）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。

[0044] 中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2, 2-ジフルオロスルホラン、2, 3-ジフルオロスルホラン、2, 4-ジフルオロスルホラン、2, 5-ジフルオロスルホラン、3, 4-ジフルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、2-フルオロ-2-メチルスルホラン、3-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロ-2-メチルスルホラン、4-フルオロ-3-メチルスルホラン、4-フルオロ-2-メチルスルホラン、5-フルオロ-3-メチルスルホラン、5-フルオロ-2-メチルスルホラン、2-フルオロメチルスルホラン、3-フルオロメチルスルホラン、2-ジフルオロメチルスルホラン、3-ジフルオロメチルスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、3-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン、5-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)スルホラン等が、イオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0045] また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、n-プロピルメチルスルホン、n-プロピルエチルスルホン、ジ-n-プロピルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、イソプロピルエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、n-ブチルメチルスルホン、n-ブチルエチルスルホン、t-ブチルメチルスルホン、t-ブチルエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチル

スルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、パーフルオロエチルメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、ジ（トリフルオロエチル）スルホン、パーフルオロジエチルスルホン、フルオロメチルー n -プロピルスルホン、ジフルオロメチルー n -プロピルスルホン、トリフルオロメチルー 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ー 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ー 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ー n -ブチルスルホン、トリフルオロエチルー t -ブチルスルホン、ペンタフルオロエチルー n -ブチルスルホン、ペンタフルオロエチルー t -ブチルスルホン等が挙げられる。

[0046] 中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、 n -プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、 n -ブチルメチルスルホン、 t -ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、トリフルオロメチルー 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ー n -ブチルスルホン、トリフルオロエチルー t -ブチルスルホン、トリフルオロメチルー n -ブチルスルホン、トリフルオロメチルー t -ブチルスルホン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0047] また、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

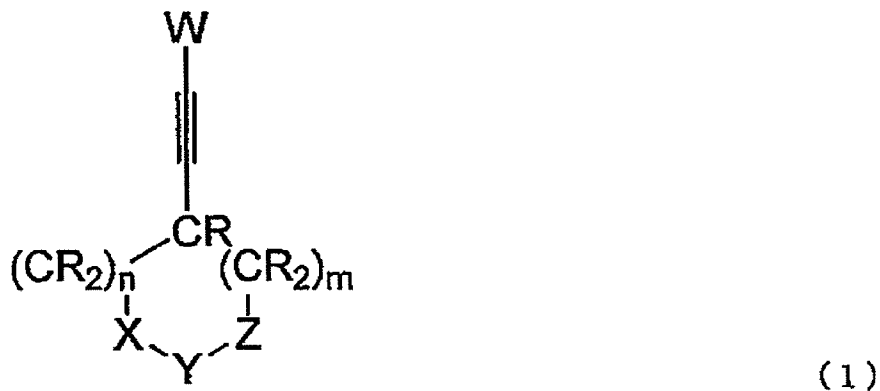
の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0048] 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 5 体積%以上、より好ましくは 10 体積%以上、さらに好ましくは 15 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、さらに好ましくは 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、非水系電解液電池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。

[0049] 1-3. 一般式 (1) で表される化合物

本発明は、非水系電解液が下記一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴としている。

[0050] [化4]



[0051] 上記一般式 (1) 中、X と Z は CR^1_2 、 $C=O$ 、 $C=N-R^1$ 、 $C=P-R^1$ 、 O 、 S 、 $N-R^1$ 、 $P-R^1$ を表し、同一でも異なってもよい。Y は CR^1_2 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)-R^2$ 、 $P(=O)-OR^3$ を表す。上記一般式 (1) 中、R 及び R^1 は水素、ハロゲン、または、官能基を有してもよい炭素数 1 から 20 の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。R² は官能基を有してもよい炭素数 1 から 20 の炭化水素基である。R³ は、Li、 NR^4_4 または、官能基を有してもよい炭素数 1 から 20 の炭化水素基である。R⁴ は官能基を有してもよい炭素数 1 から 20 の炭化

水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。n および m は 0 以上の整数を表す。W は上記 R と同義の範囲であり、W は上記 R と互いに同一であっても異なってもよい。

[0052] 上記一般式 (1) 中、X と Z は、式中で定められた範囲であれば特に限定されないが、 $CR^{1/2}$ 、O、S、 $N-R^1$ がより好ましい。また、Y も式中で定められた範囲であれば特に限定されないが、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)-R^2$ 、 $P(=O)-OR^3$ がより好ましい。

R と R^1 は、式中で定められた範囲であれば特に限定されないが、好ましくは、水素、フッ素、置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基があげられる。

R^2 および R^4 は、式中で定められた範囲であれば特に限定されないが、好ましくは、置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい不飽和脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい芳香族炭化水素・芳香族ヘテロ環があげられる。

R^3 は、式中で定められた範囲であれば特に限定されないが、好ましくは、 Li 、置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい不飽和脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい芳香族炭化水素・芳香族ヘテロ環があげられる。

[0053] 置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい不飽和脂肪族炭化水素、置換基を有してもよい芳香族炭化水素・芳香族ヘテロ環の置換基としては、特に限定はされないが、好ましくは、ハロゲン、カルボン酸、炭酸、スルホン酸、リン酸、亜リン酸等の置換基を有してもよい飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基のエステル等があげられ、さらに好ましくは、ハロゲン、最も好ましくはフッ素があげられる。

[0054] 好ましい飽和脂肪族炭化水素として、具体的には、メチル基、エチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フル

オロエチル基、2-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2-トリフルオロエチル基、1, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、フェニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基があげられる。

[0055] 好ましい不飽和脂肪族炭化水素としては、具体的には、エテニル基、1-フルオロエテニル基、2-フルオロエテニル基、1-メチルエテニル基、2-プロペニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-プロペニル基、エチニル基、2-フルオロエチニル基、2-プロピニル基、3-フルオロ-2-プロピニル基、があげられる。

好ましい芳香族炭化水素としては、フェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、があげられる。

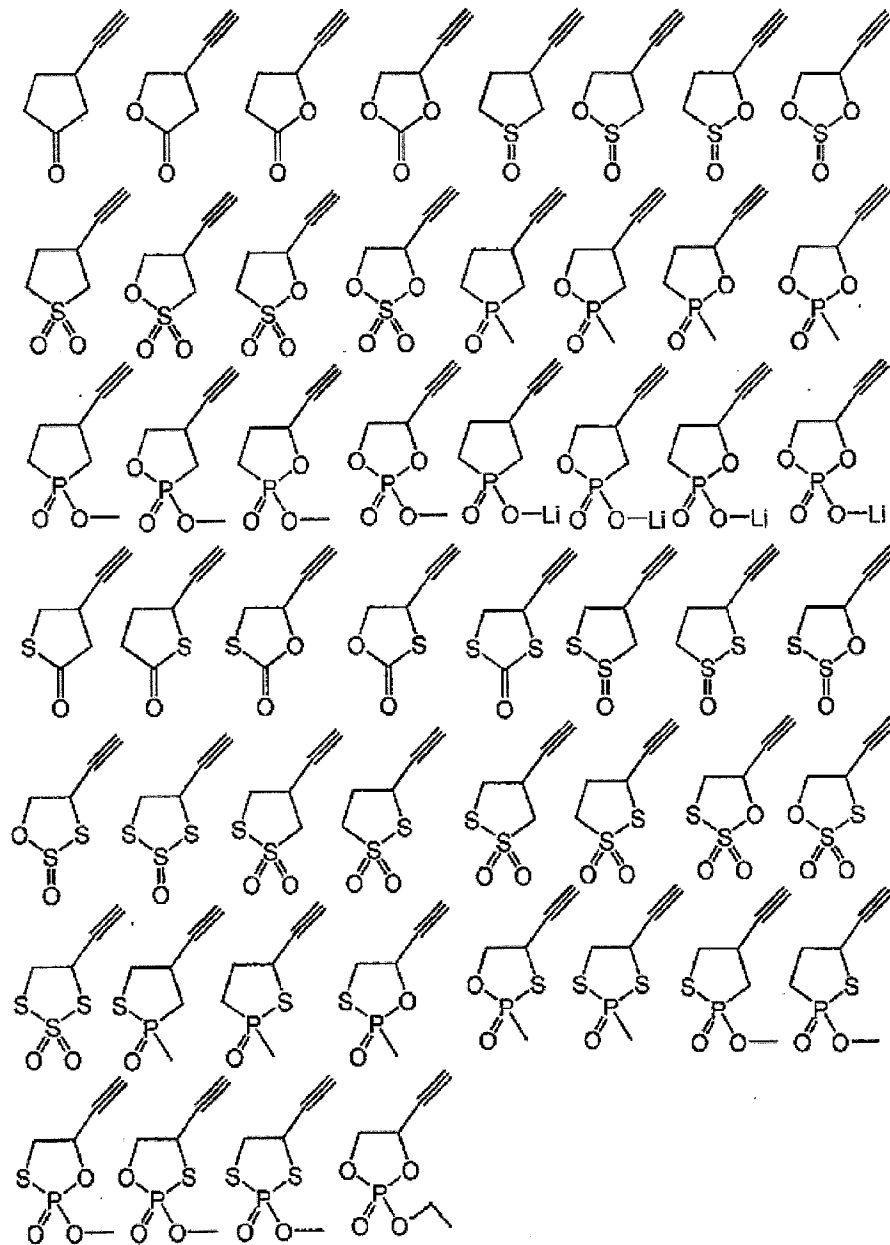
[0056] 好ましい芳香族ヘテロ環としては、2-フランニル基、3-フランニル基、2-チオフェニル基、3-チオフェニル基、1-メチル-2-ピロリル基、1-メチル-3-ピロリル基、があげられる。

[0057] これらの中でも、メチル基、エチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、エテニル基、エチニル基、フェニル基、がより好ましい。メチル基、エチル基、エチニル基、がさらに好ましい。

[0058] n および m は、式中で定められた範囲であれば特に限定されないが、好ましくは、0 または 1 であり、さらに好ましくは、 $n = m = 1$ または $n = 1$ 、 $m = 0$ である。

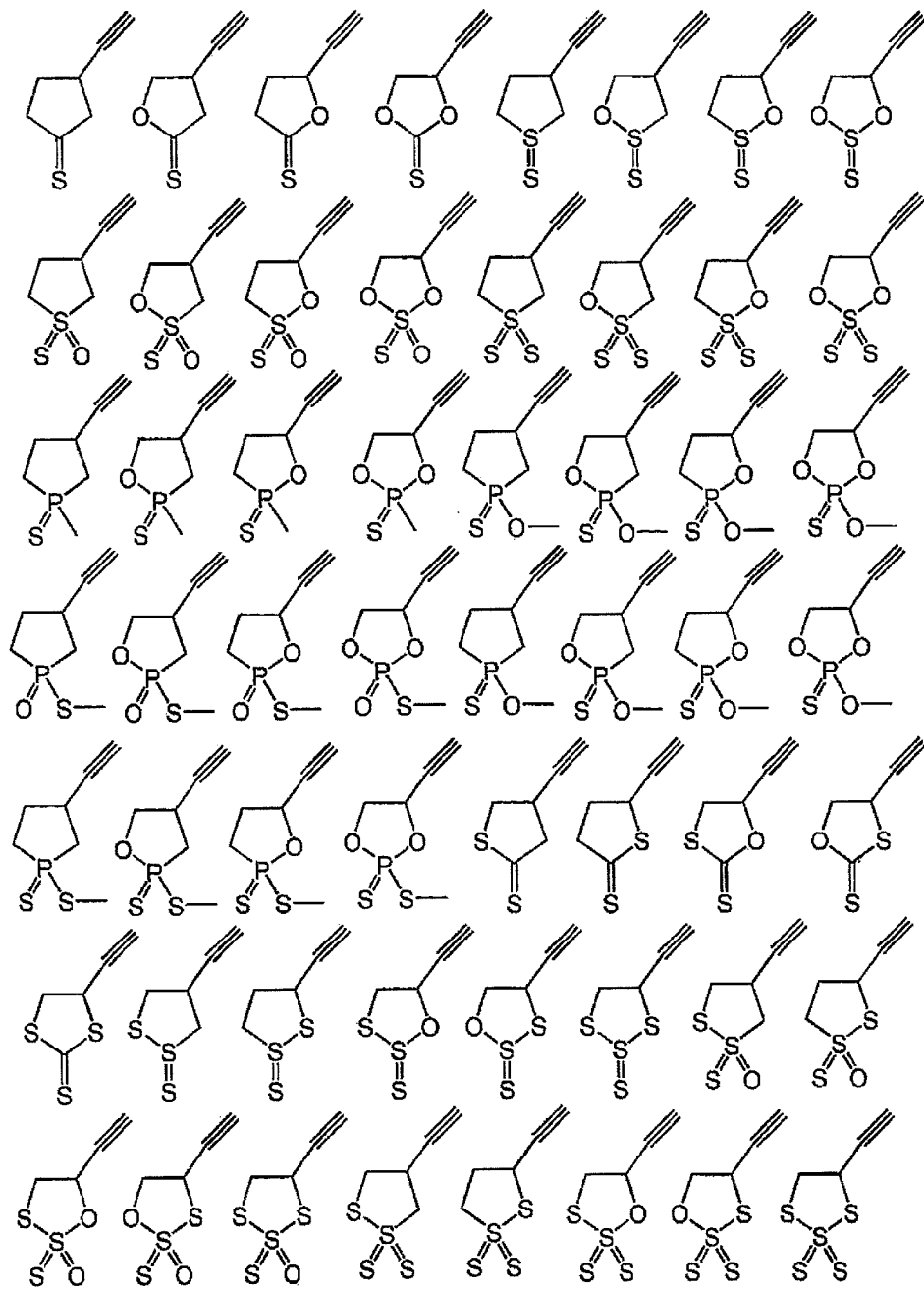
[0059] また、一般式 (1) で表される化合物の分子量は、好ましくは 50 以上、500 以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。以下にこれら好ましい化合物の具体例を示す。

[0060] [化5]



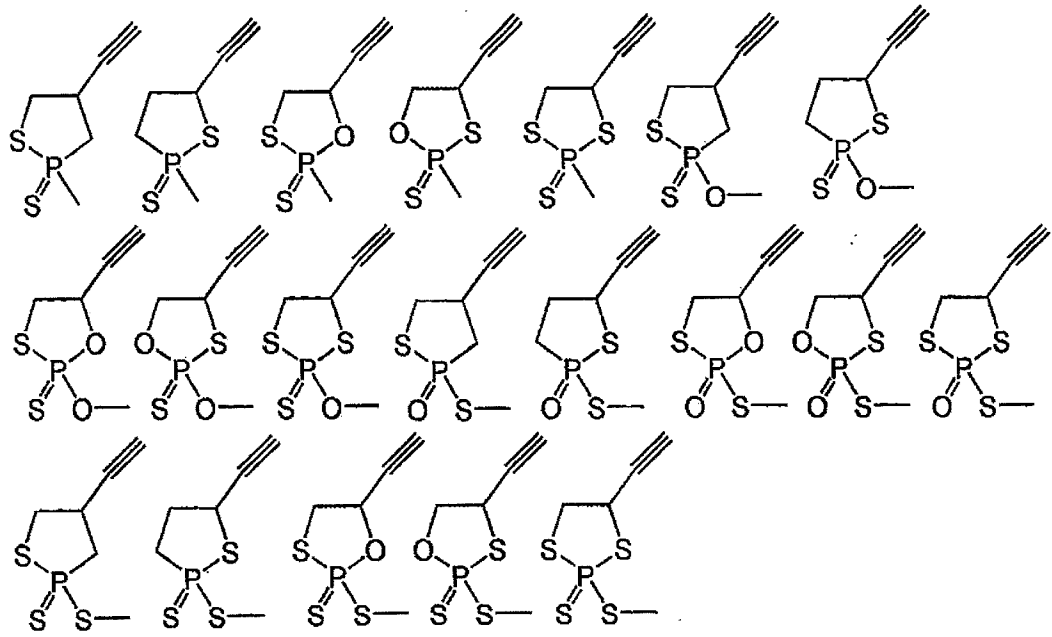
[0061]

[化6]



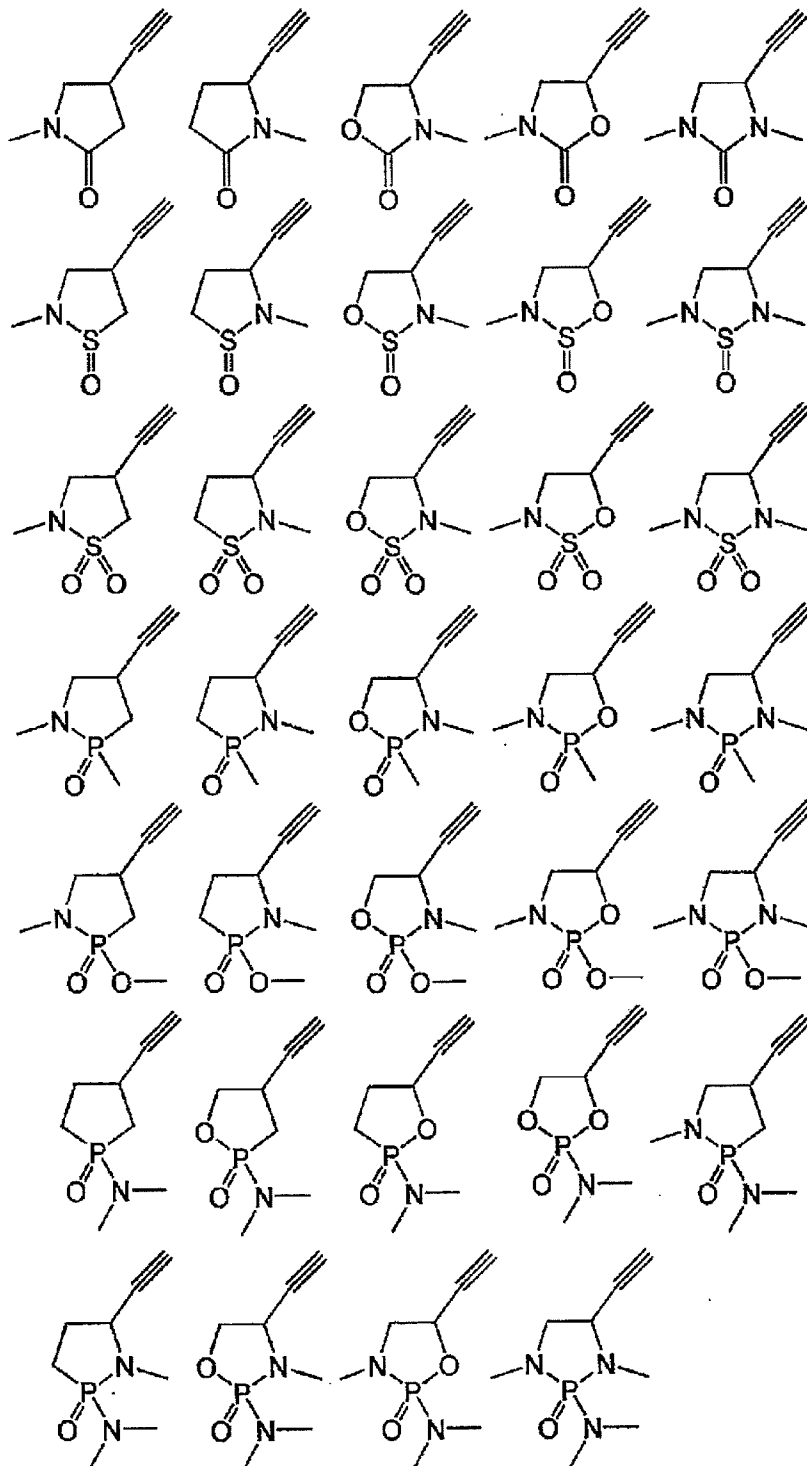
[0062]

[化7]



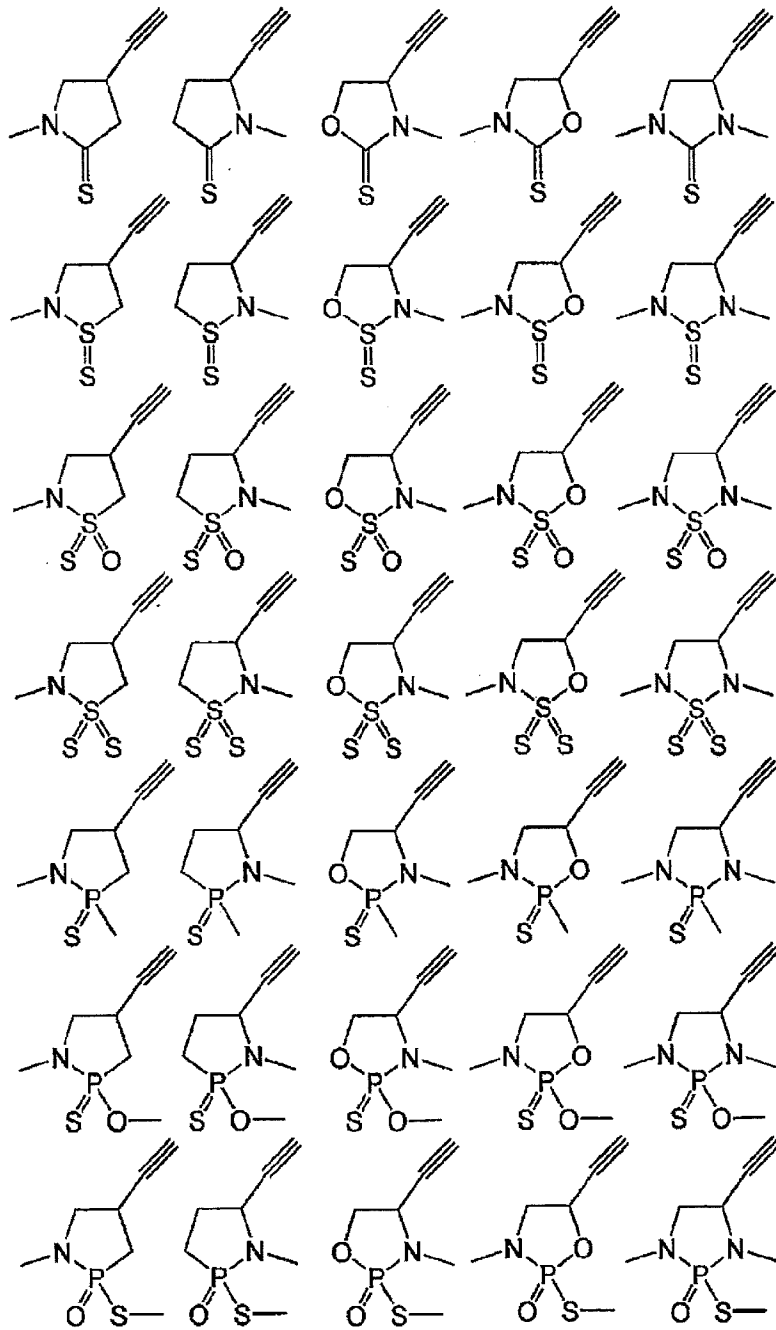
[0063]

[化8]



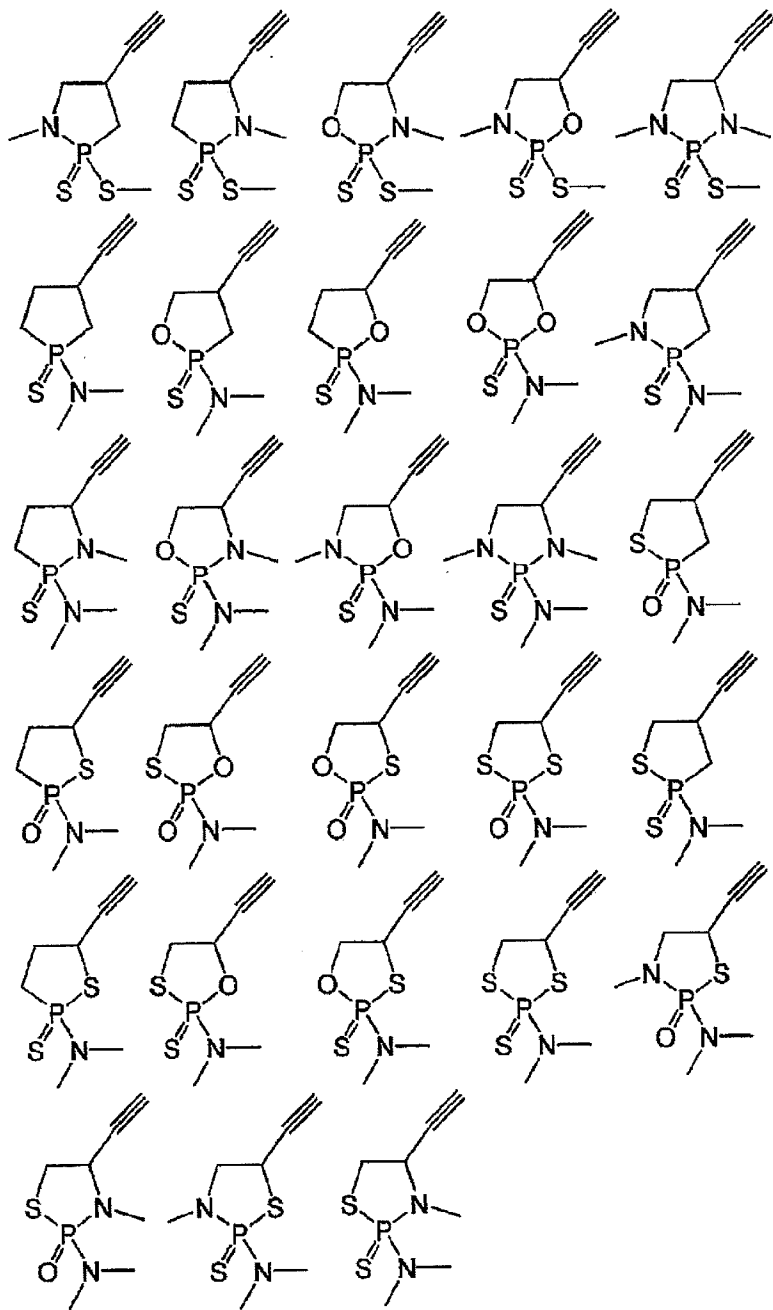
[0064]

[化9]



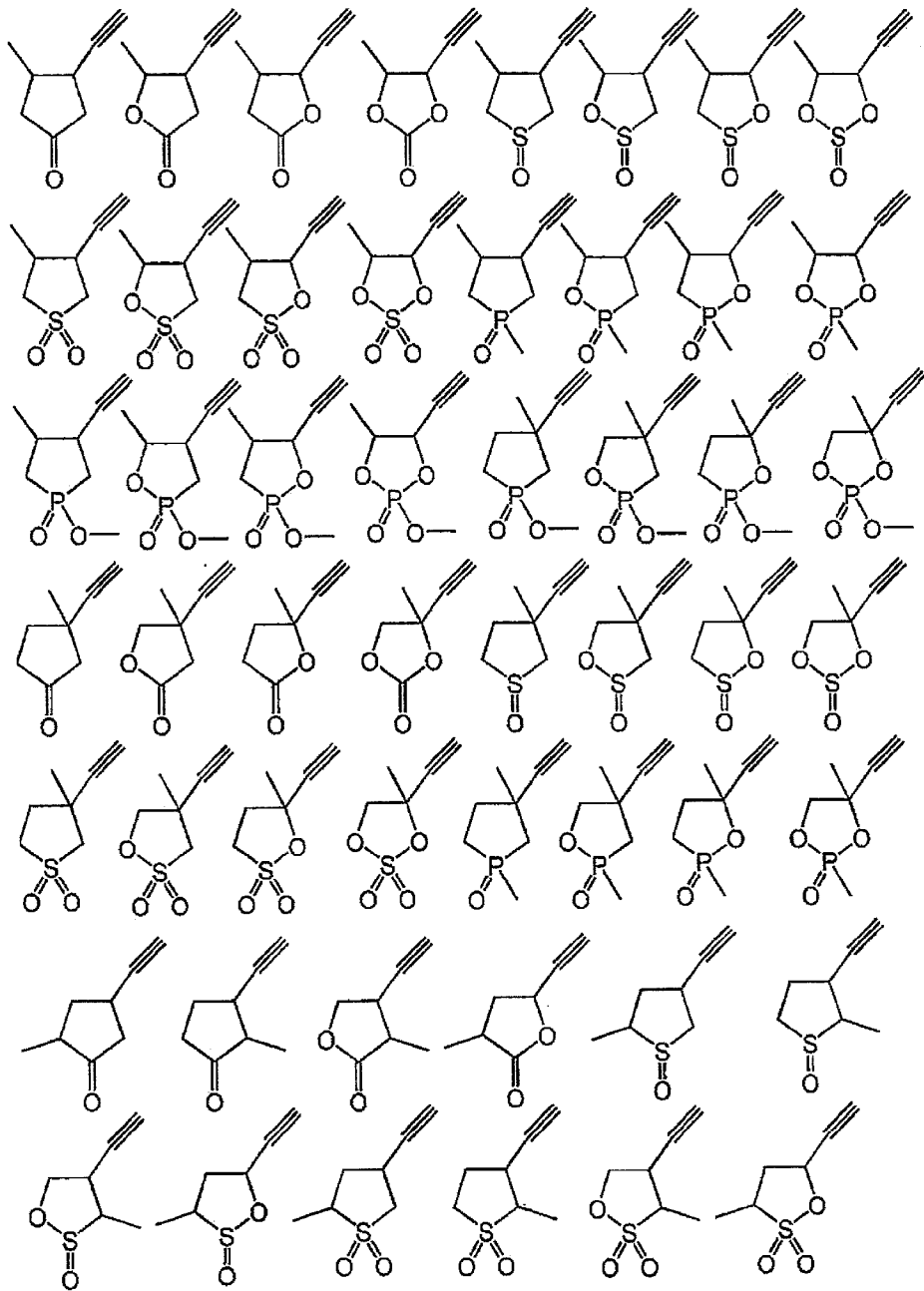
[0065]

[化10]



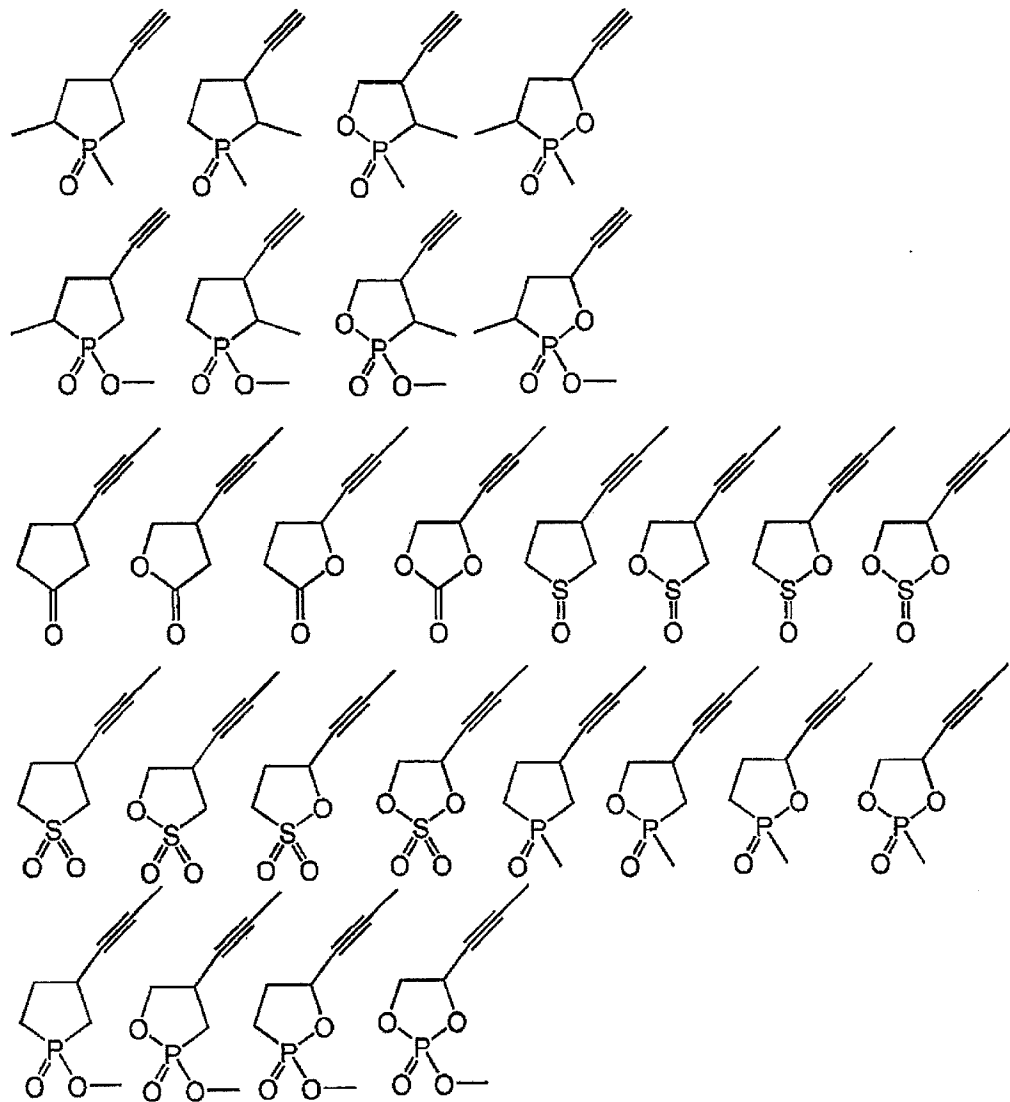
[0066]

[化11]



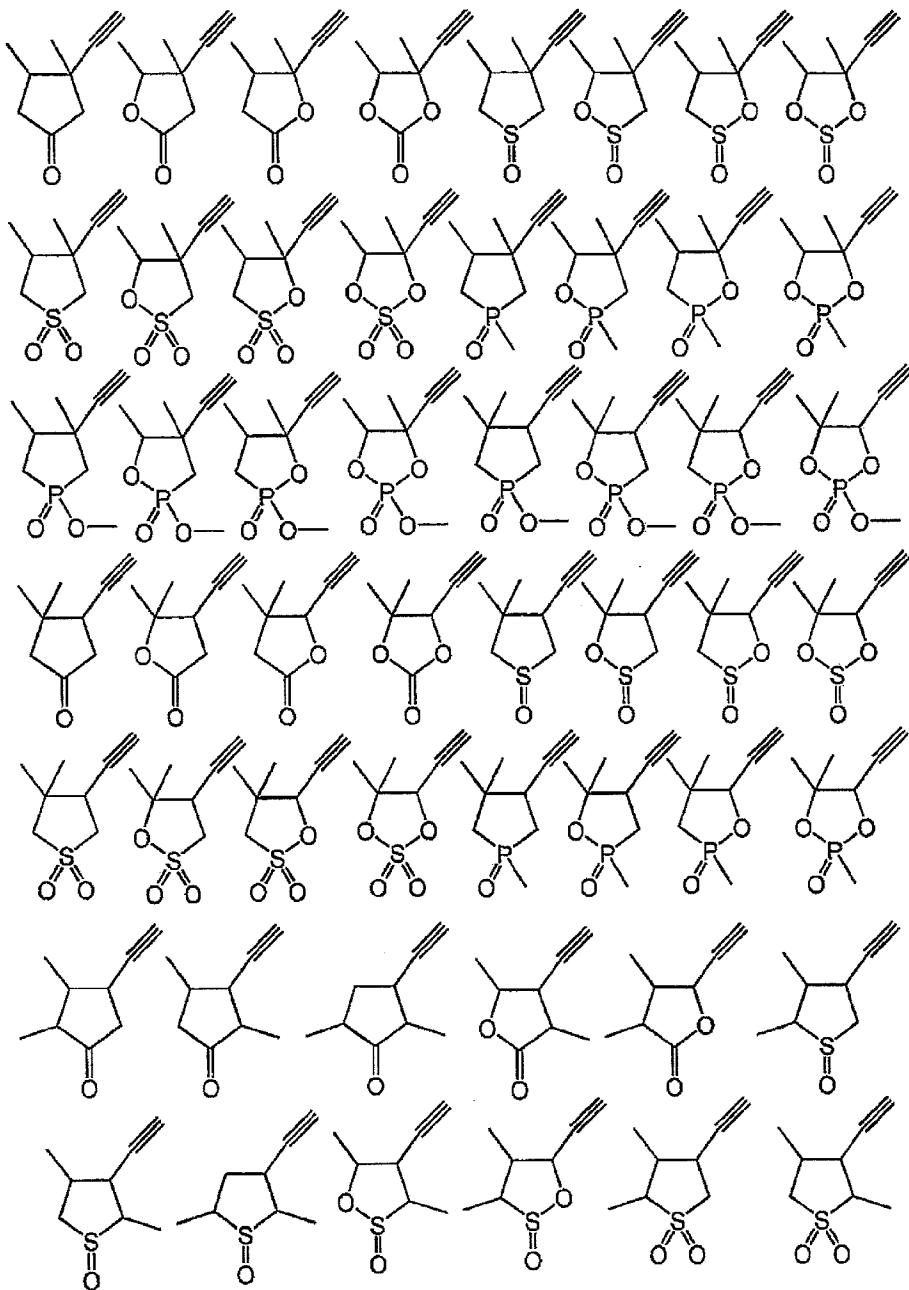
[0067]

[化12]



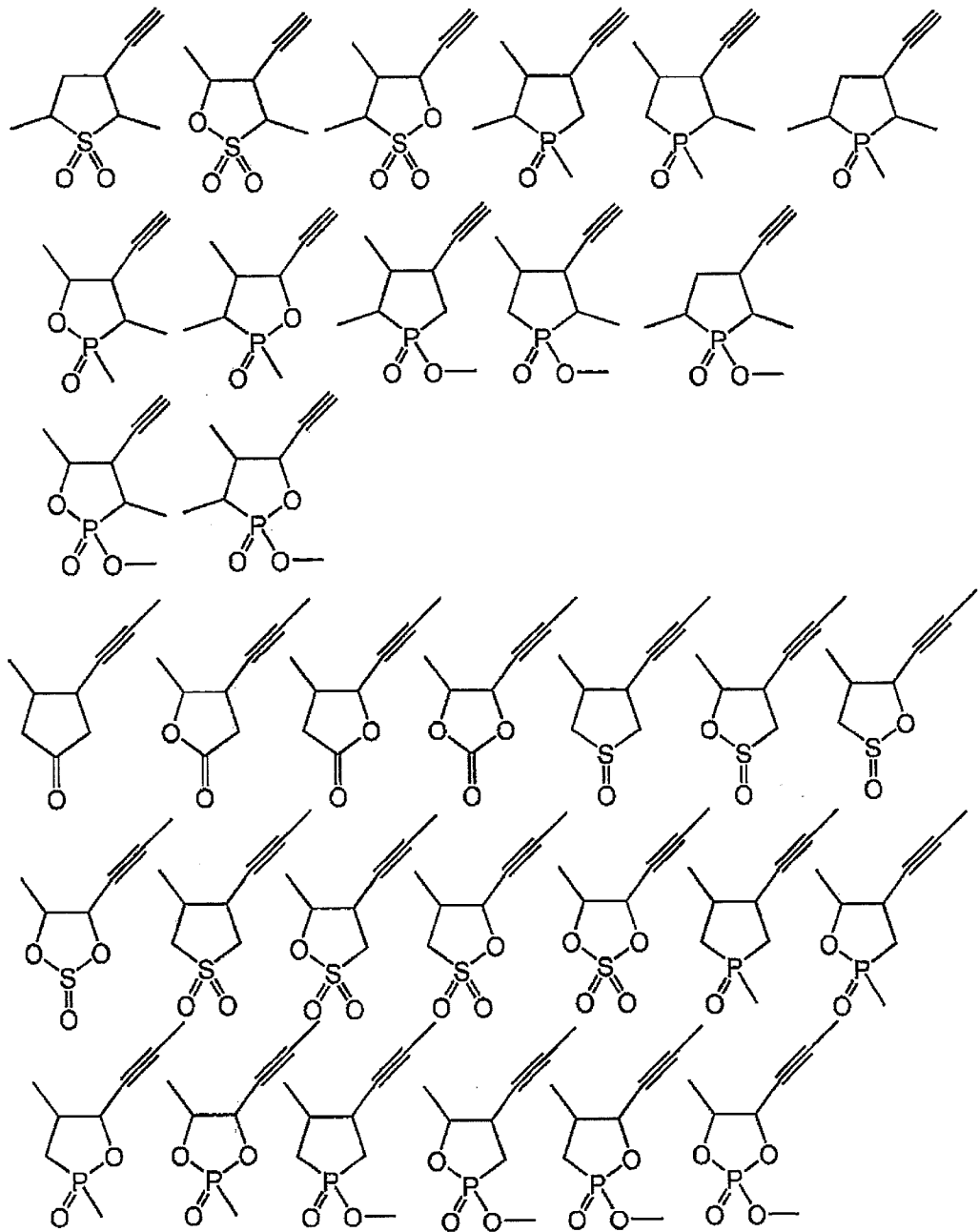
[0068]

[化13]



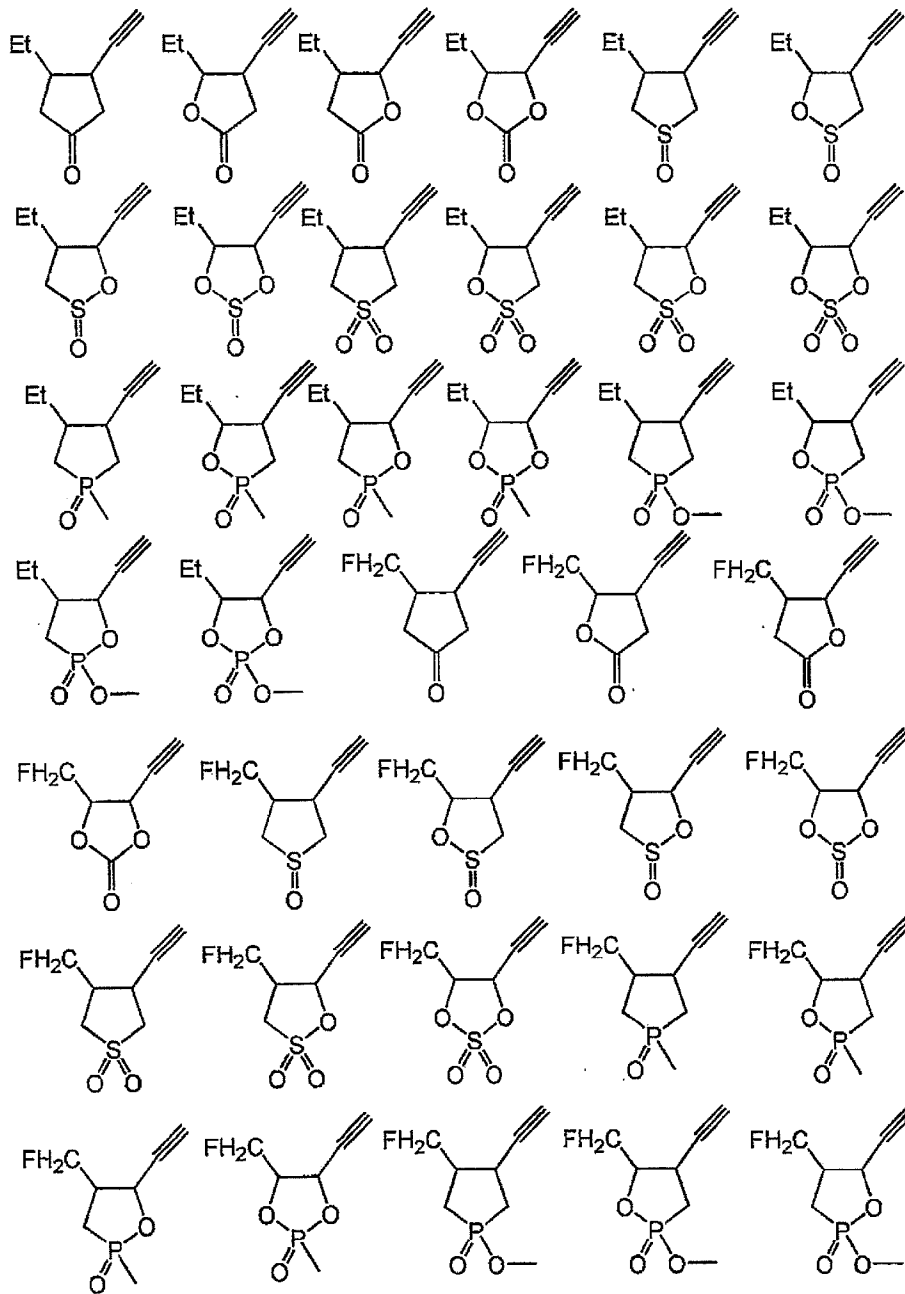
[0069]

[化14]



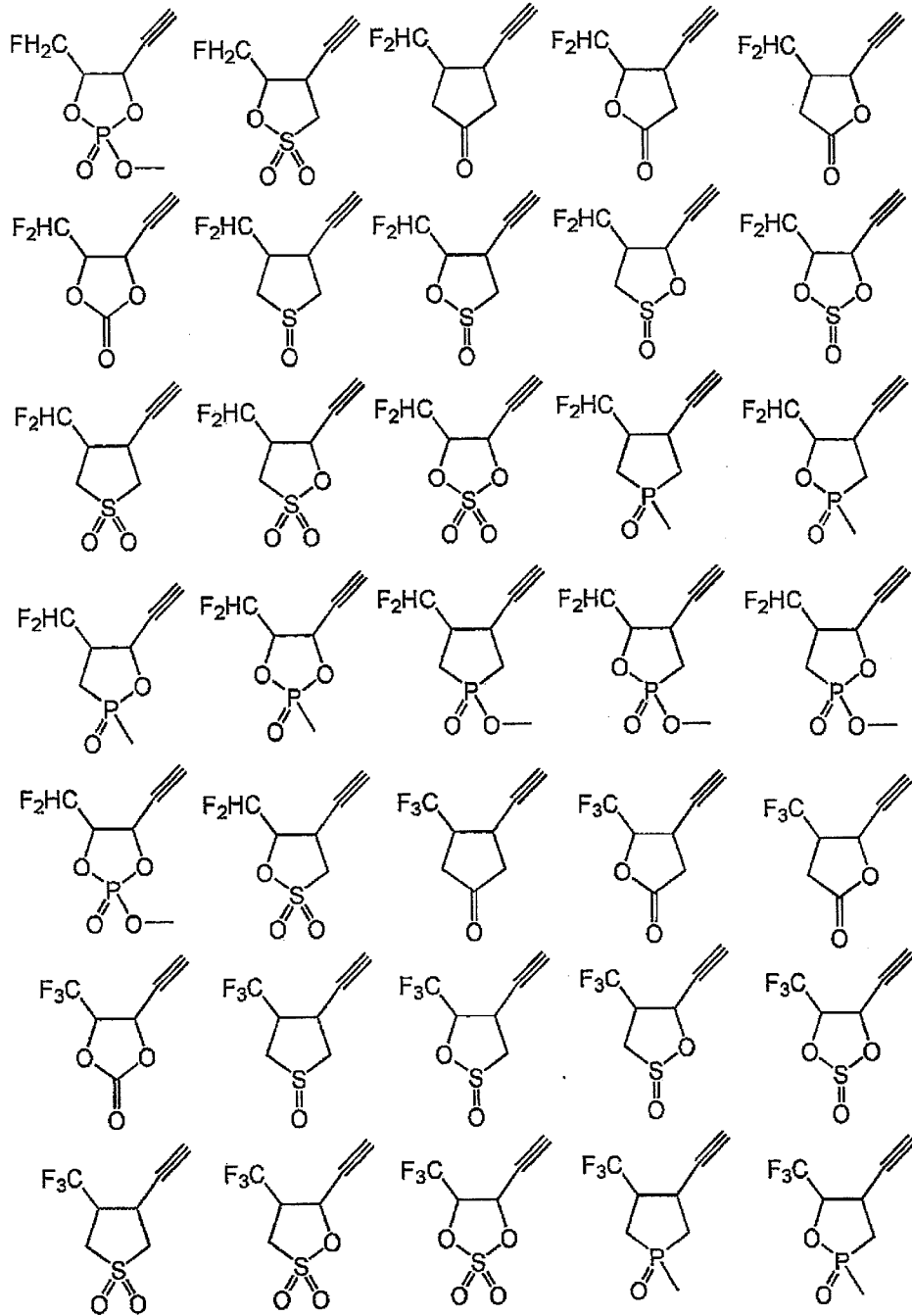
[0070]

[化15]



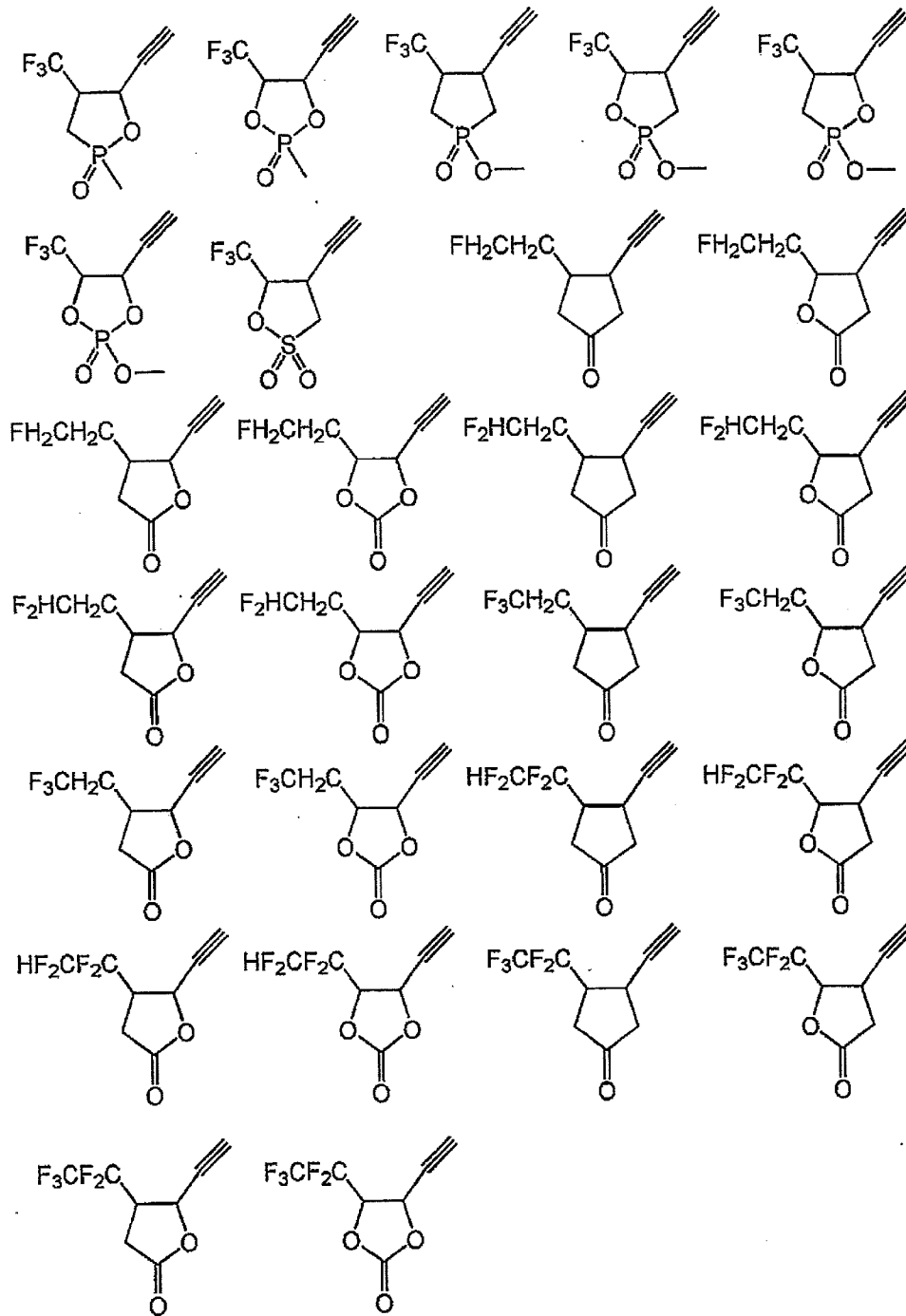
[0071]

[化16]



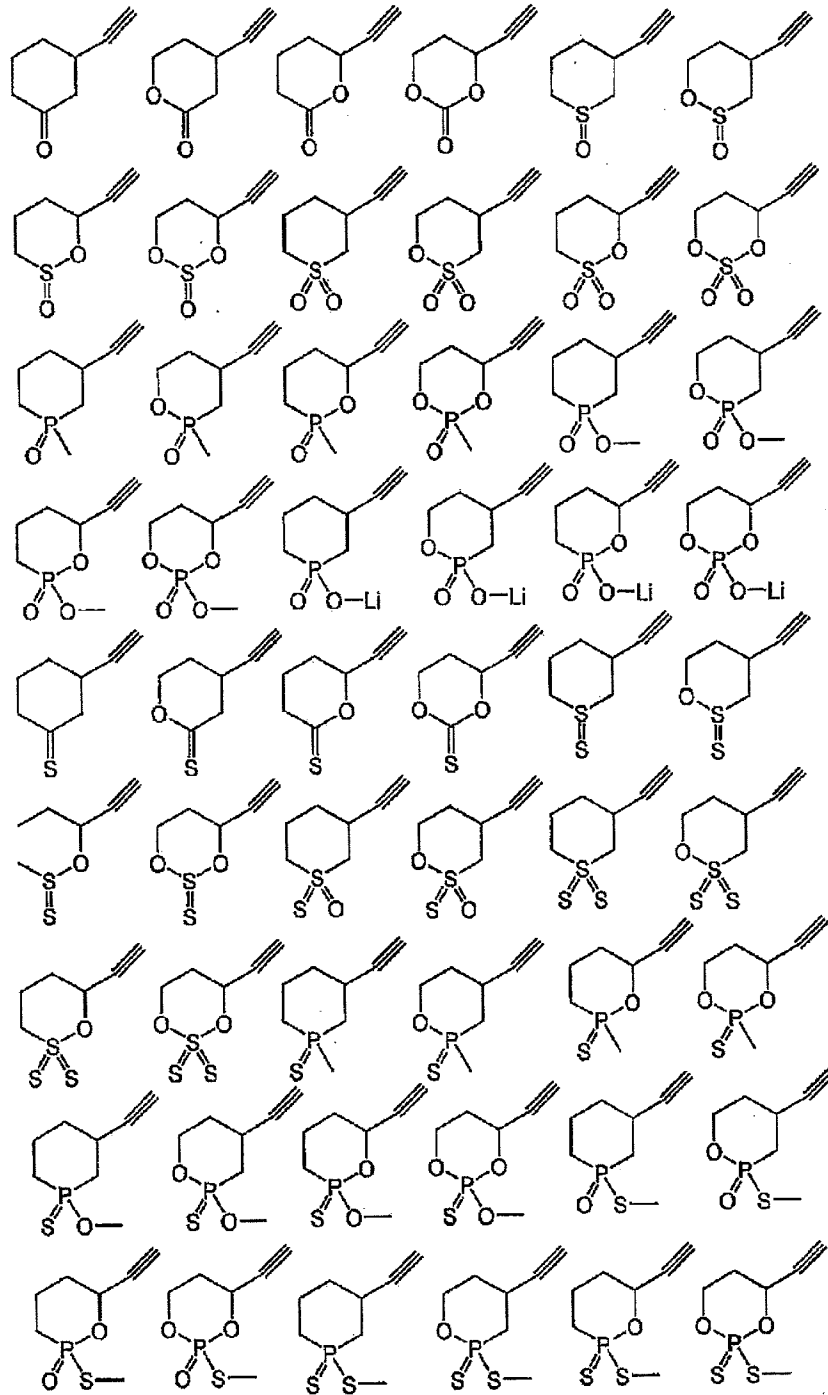
[0072]

[化17]



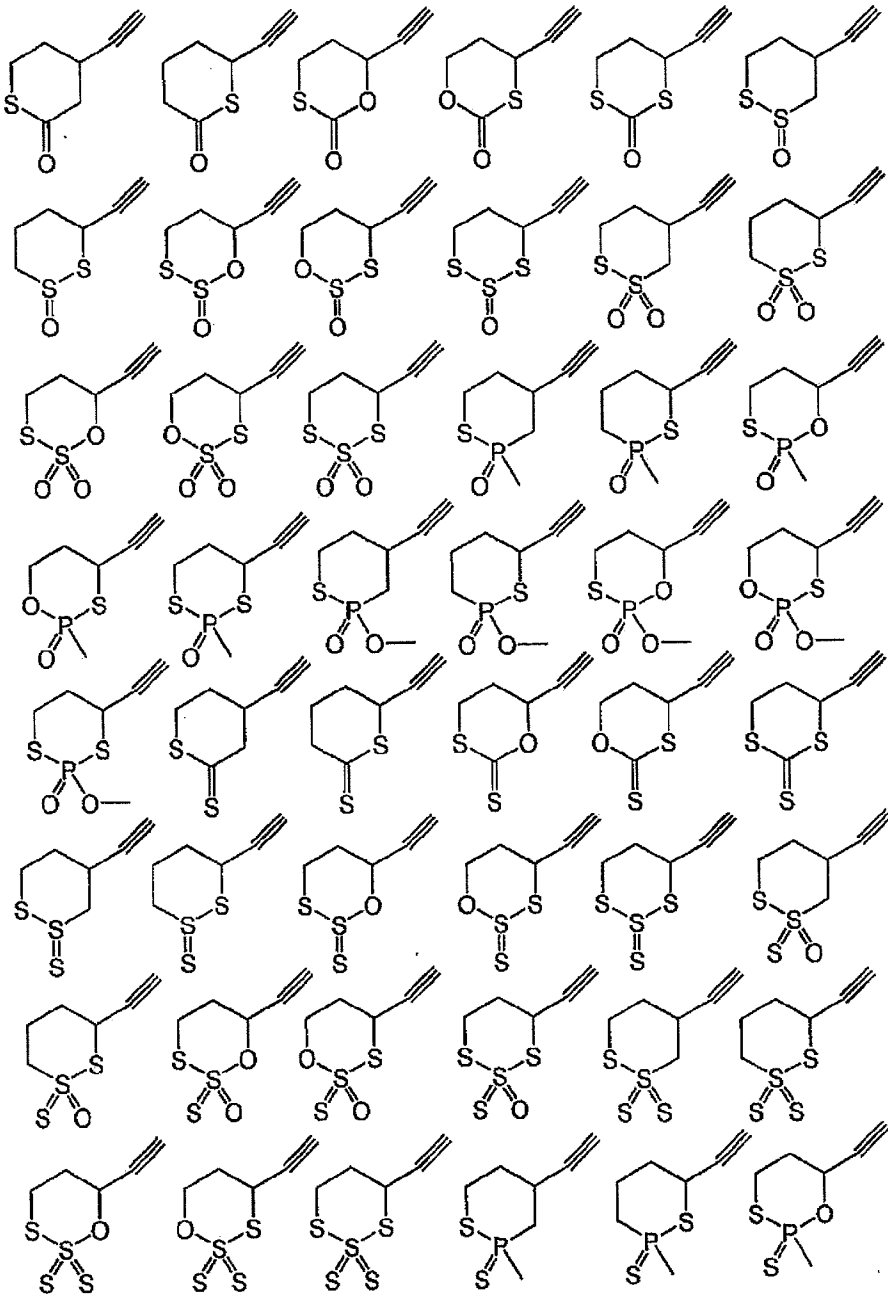
[0073]

[化18]



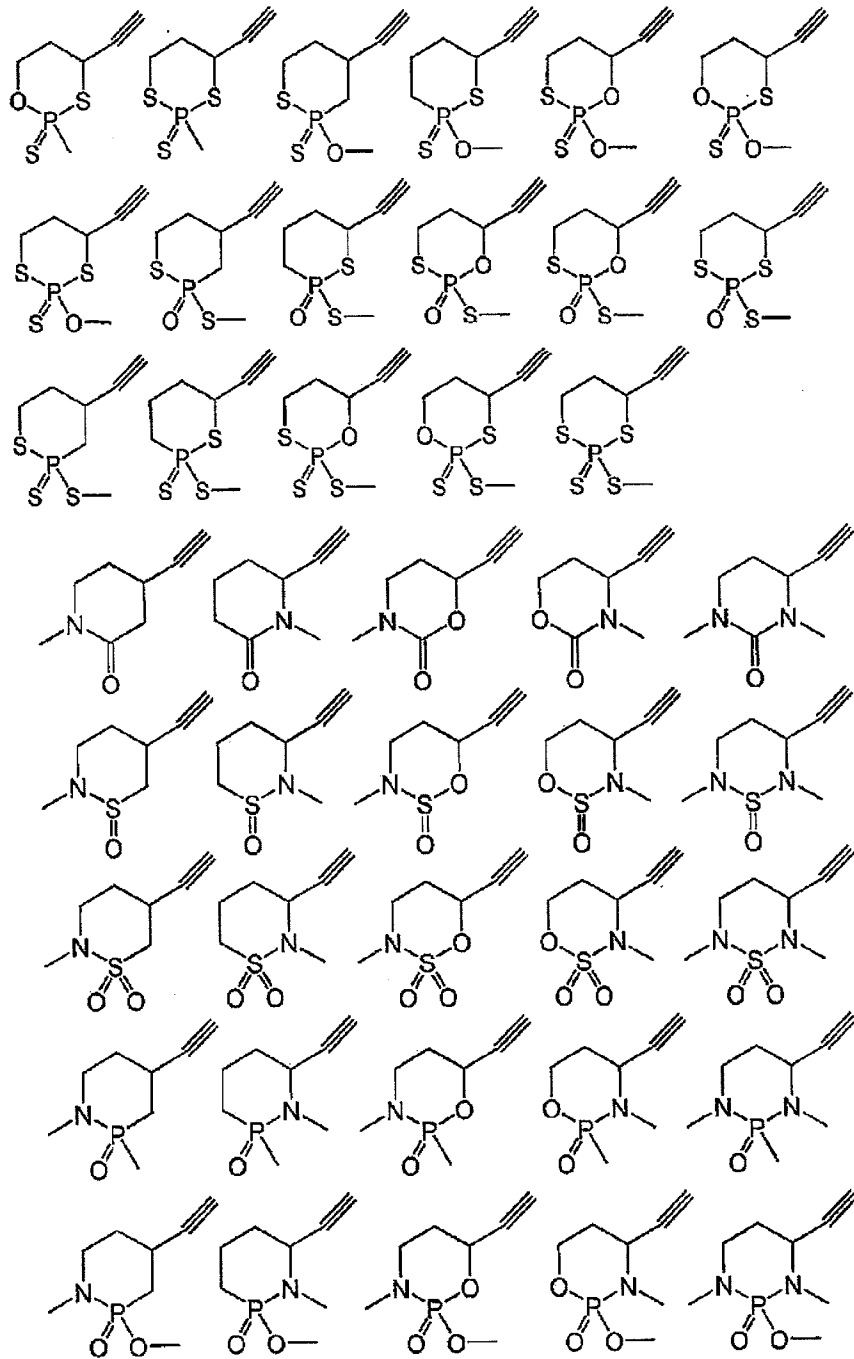
[0074]

[化19]



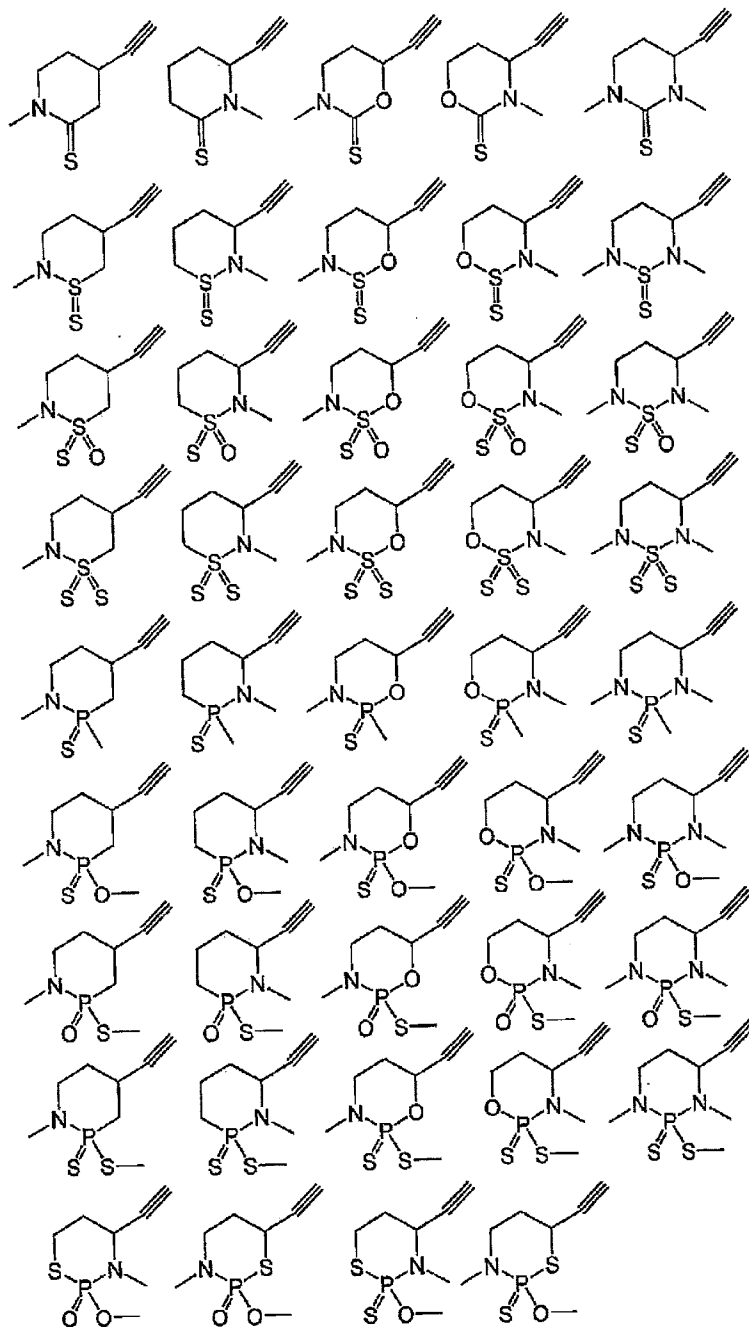
[0075]

[化20]



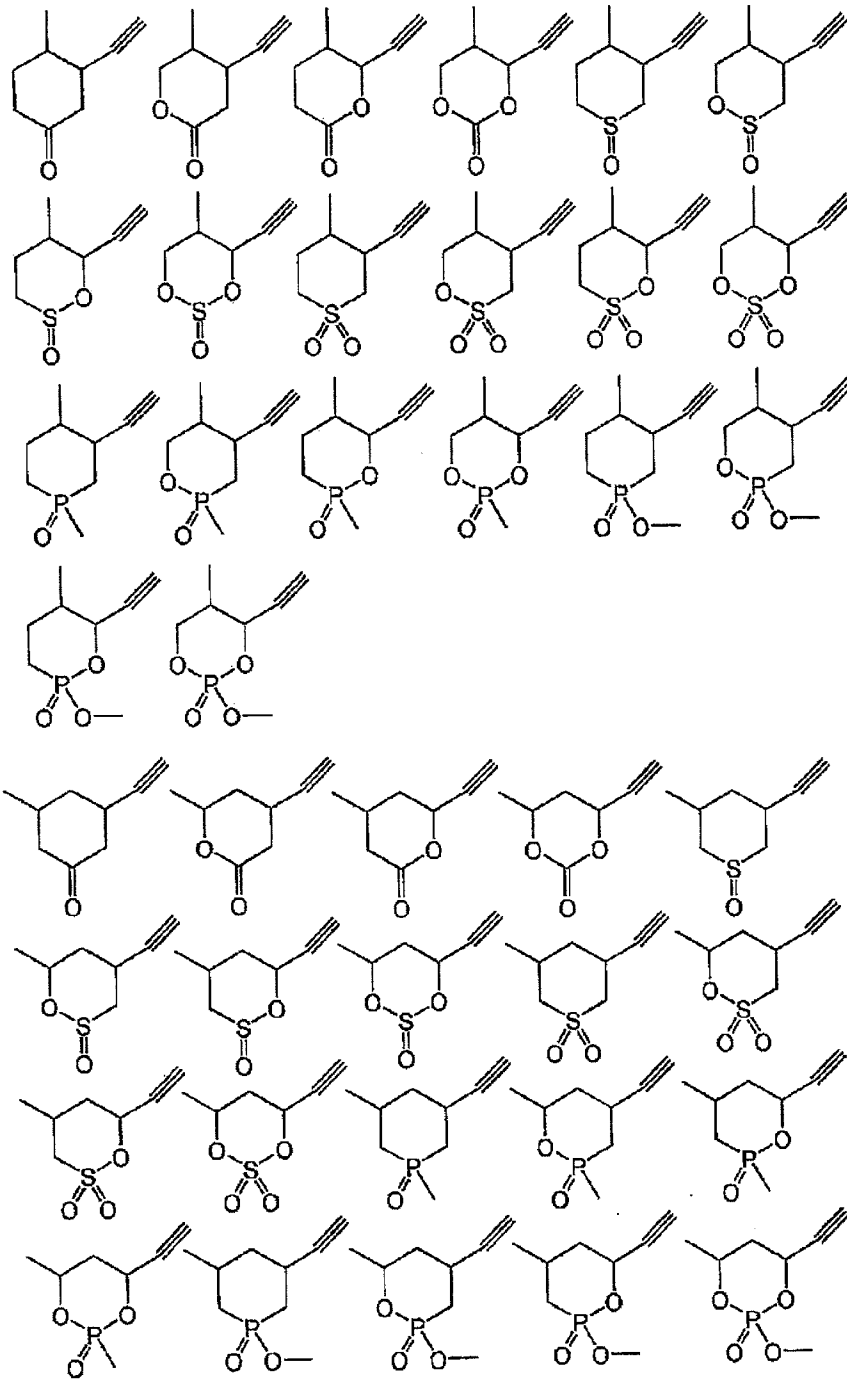
[0076]

[化21]



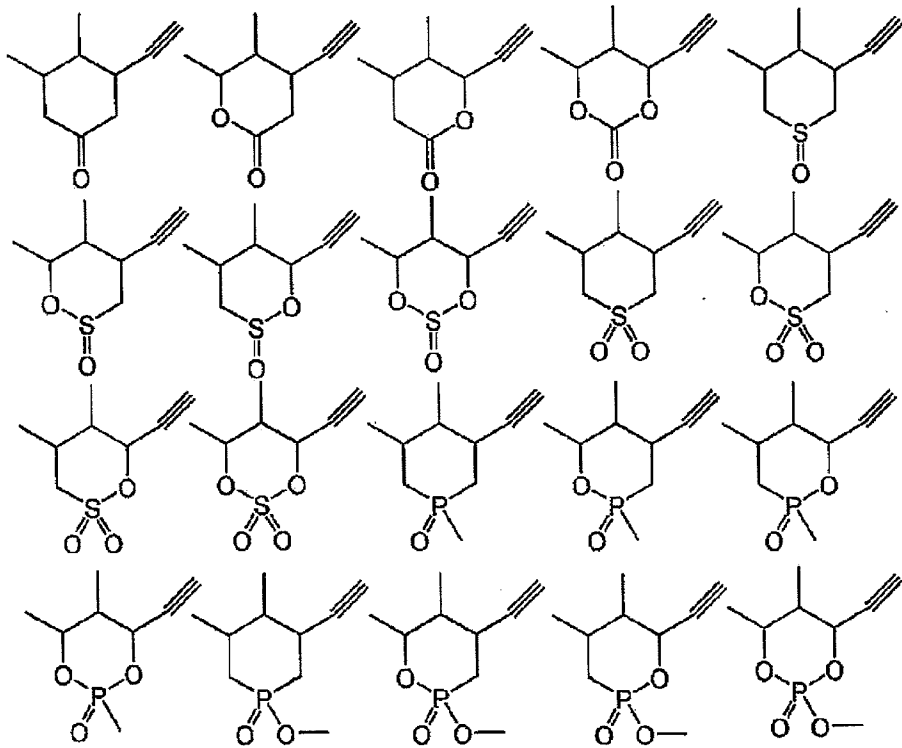
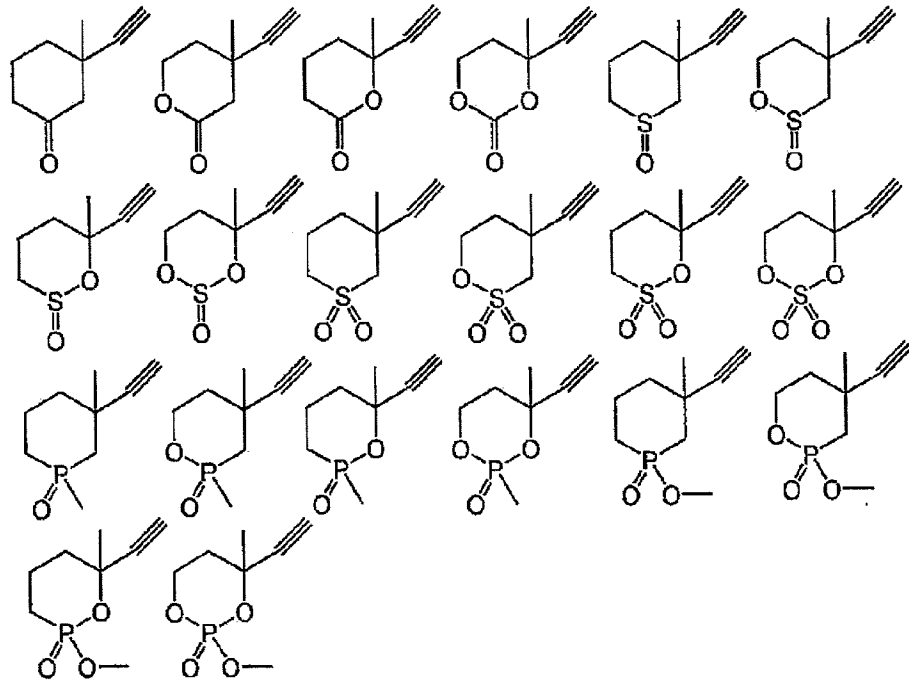
[0077]

[化23]



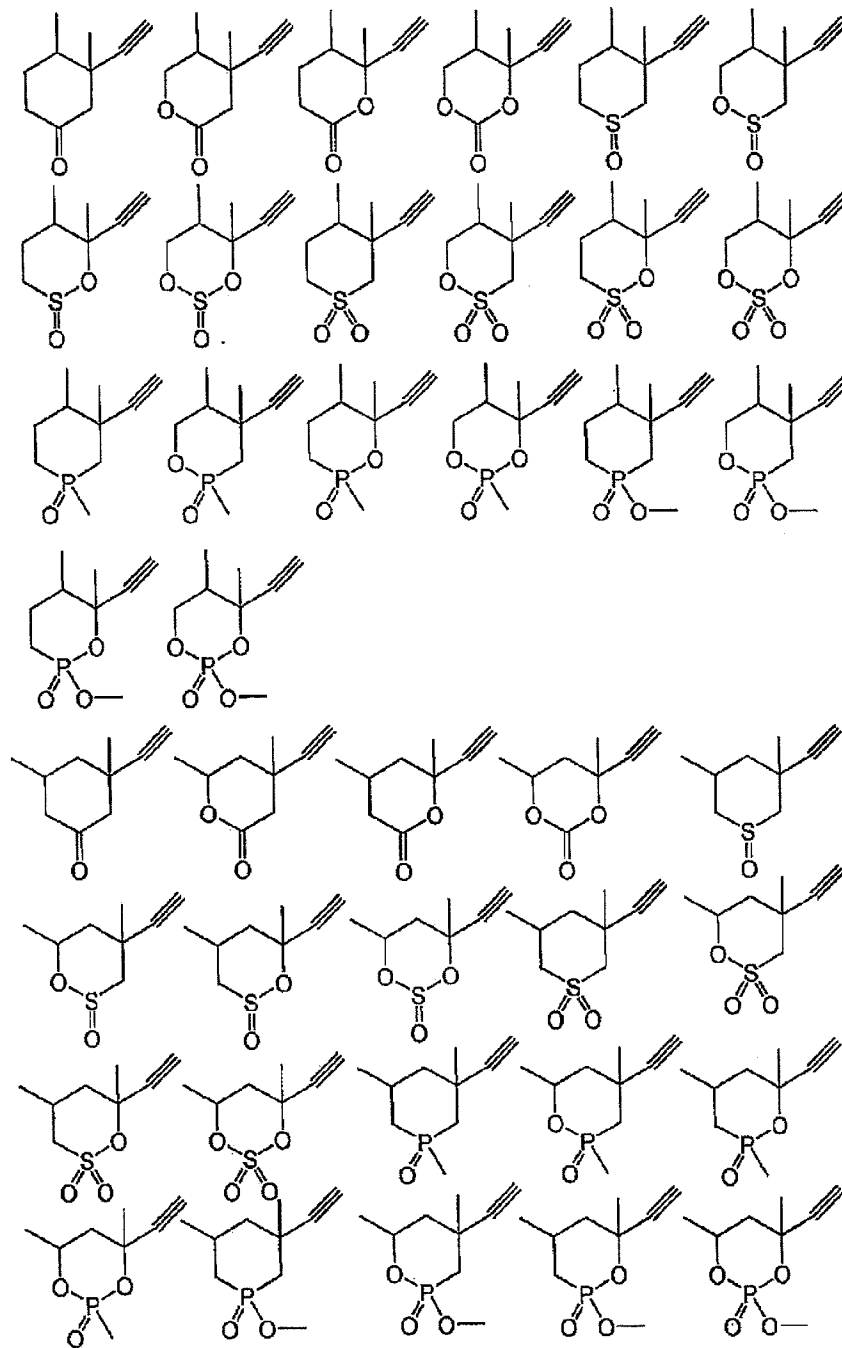
[0079]

[化24]



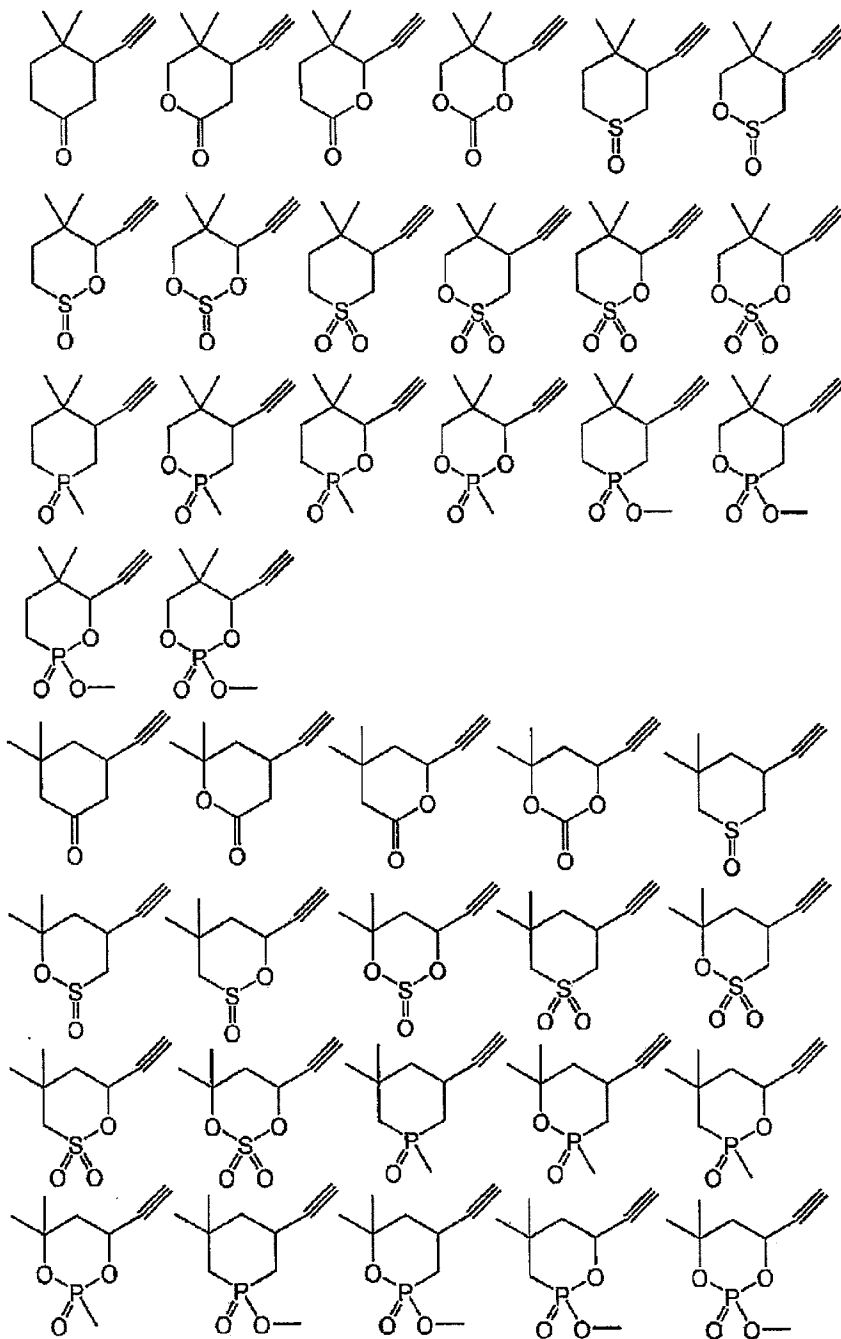
[0080]

[化25]



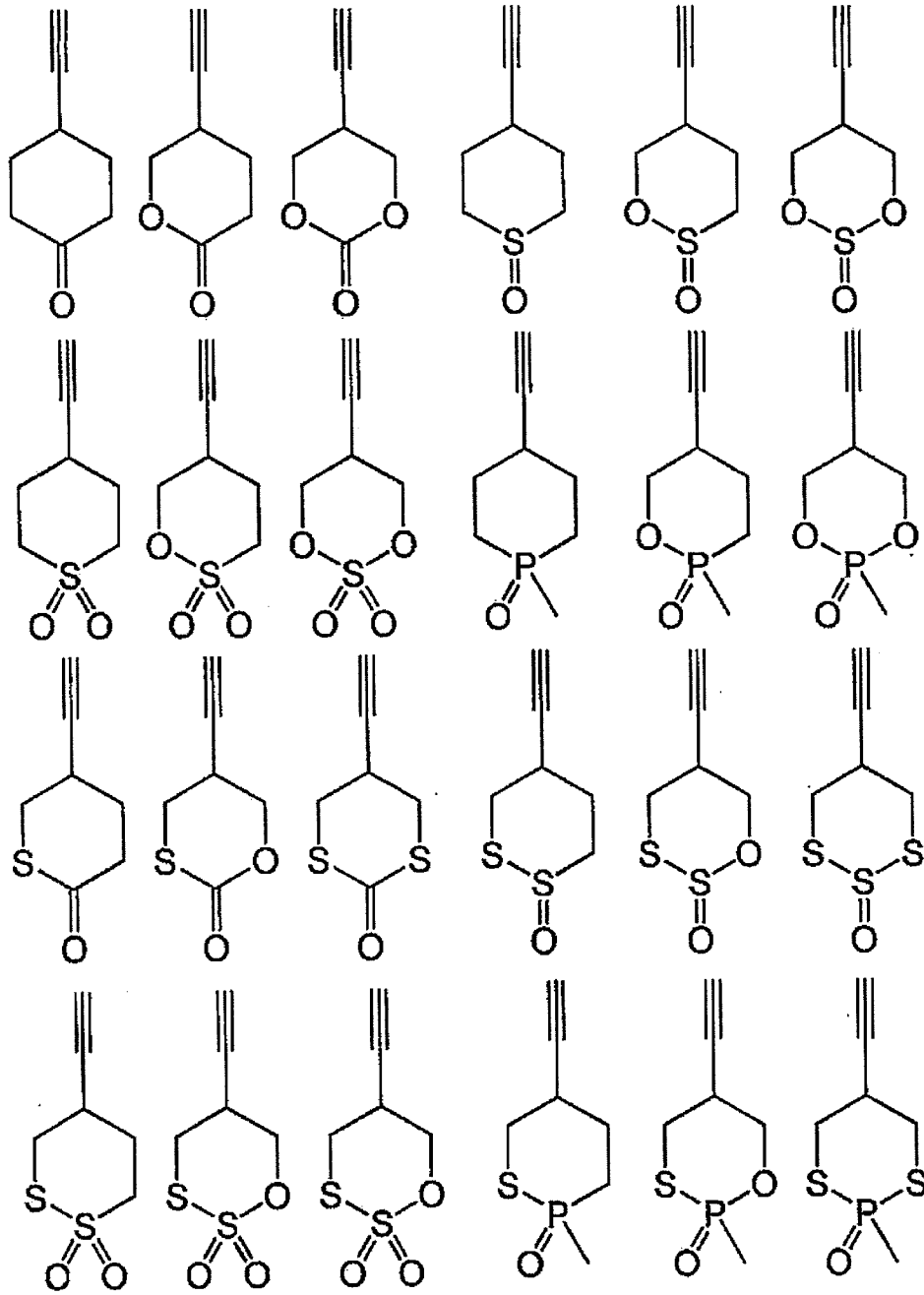
[0081]

[化26]



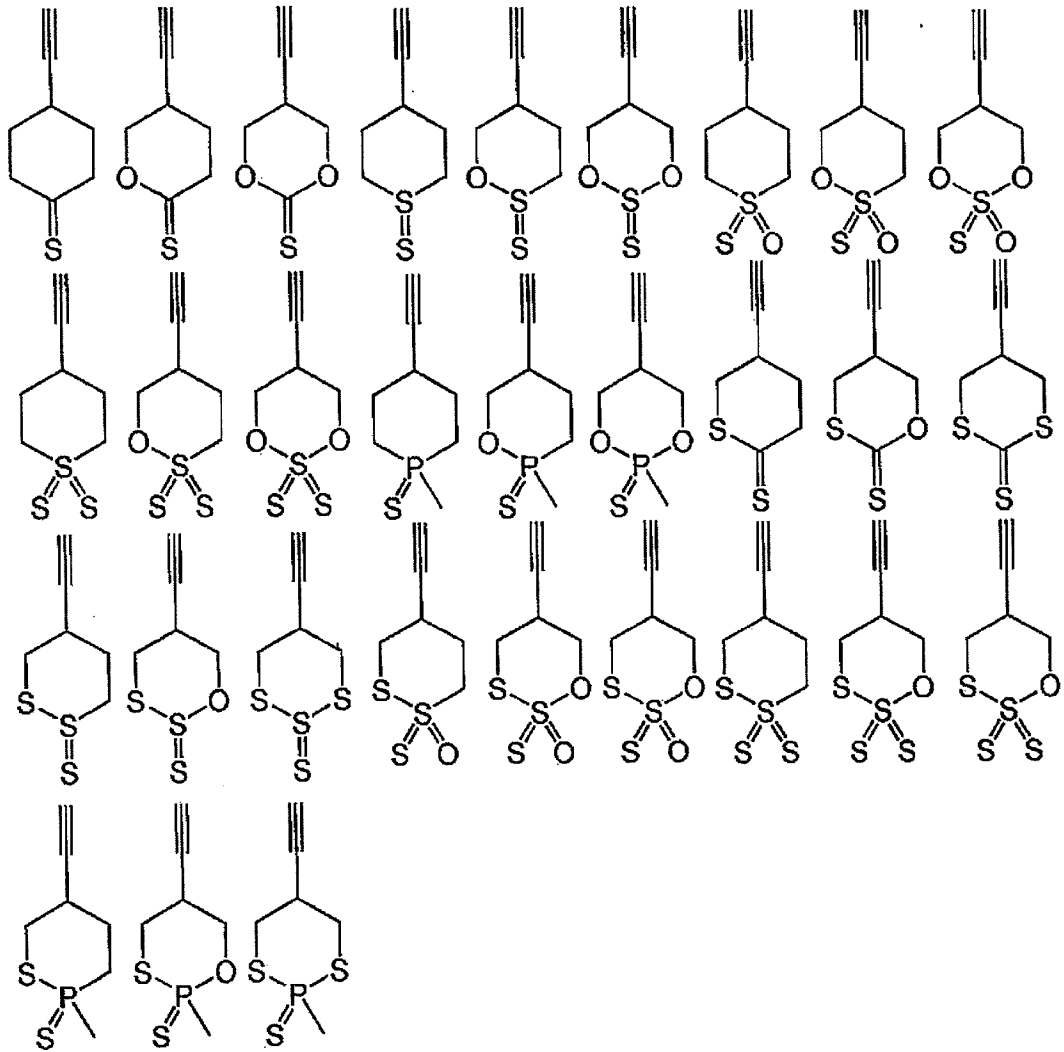
[0082]

[化27]



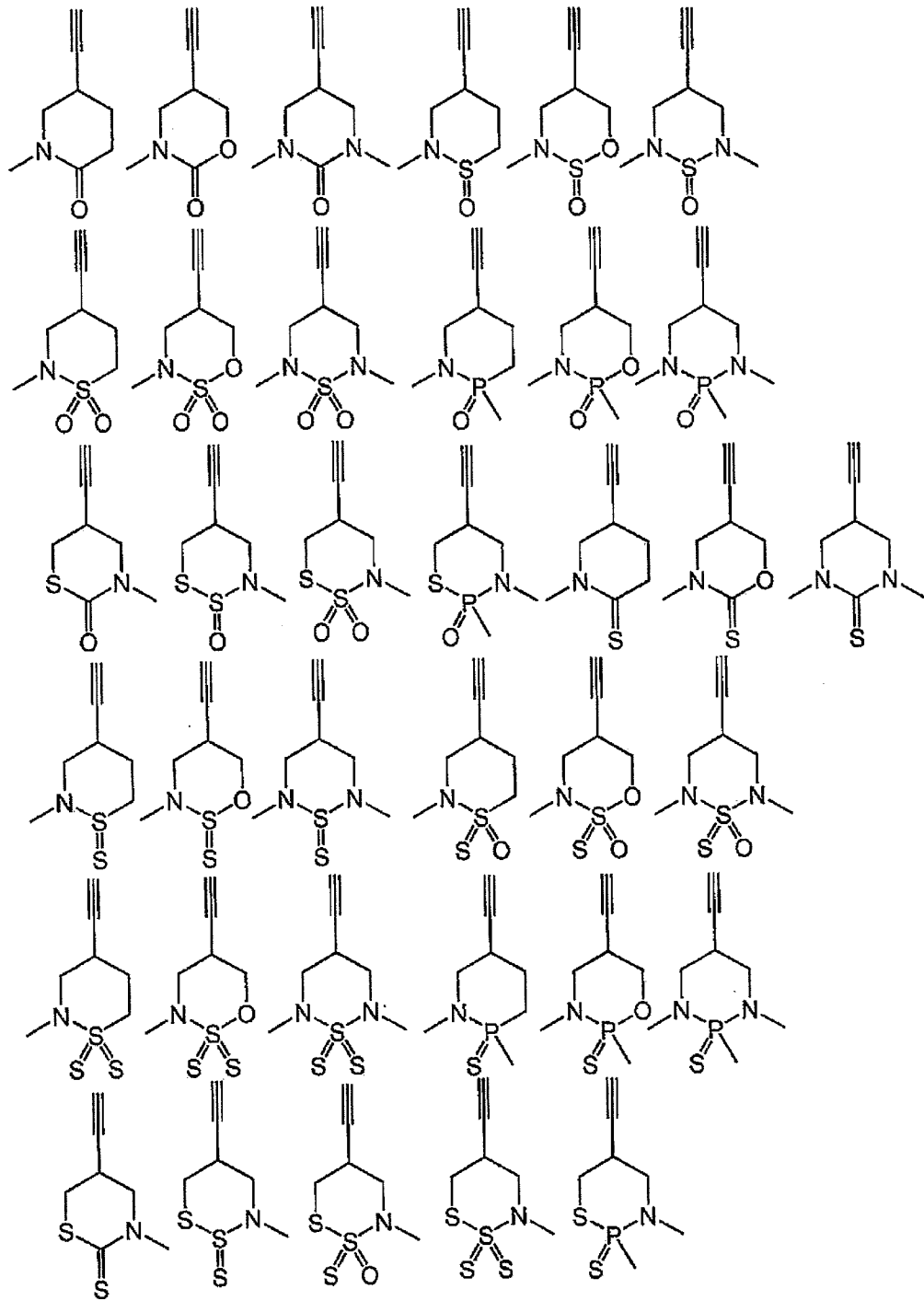
[0083]

[化28]



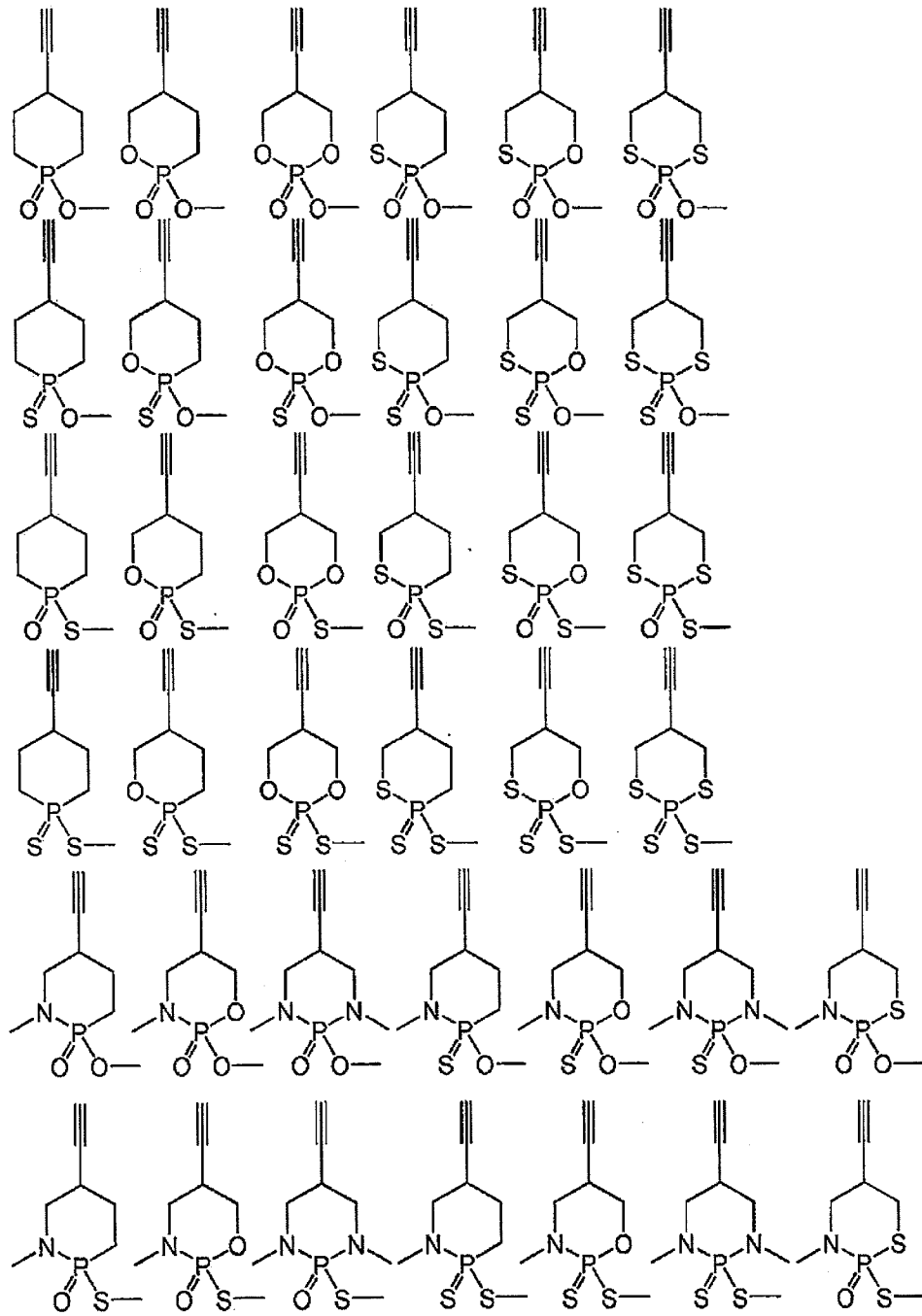
[0084]

[化29]



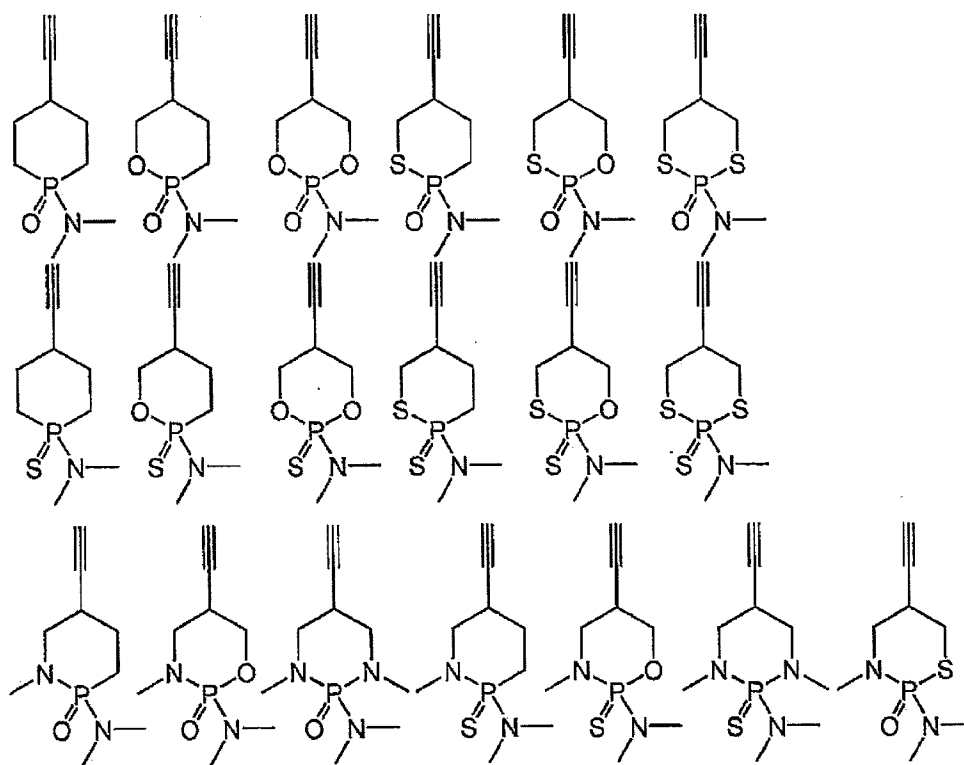
[0085]

[化30]



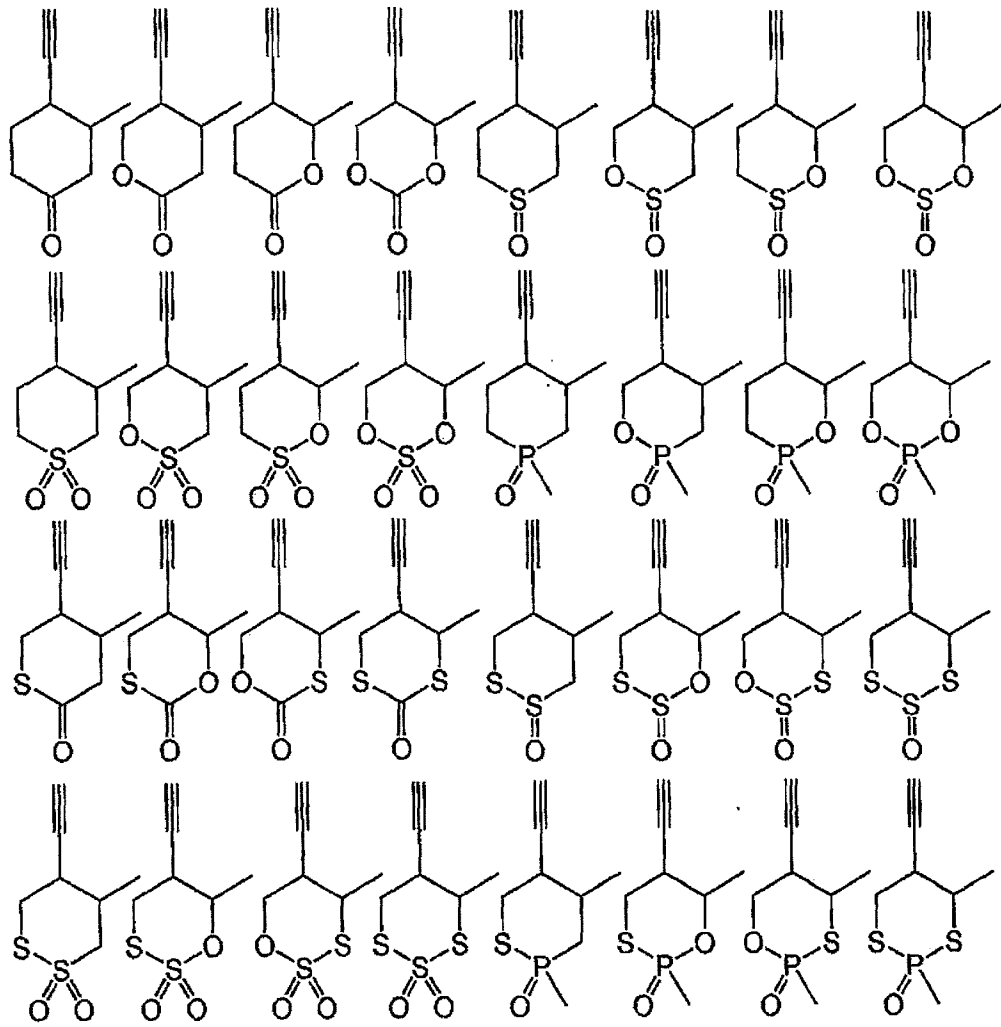
[0086]

[化31]



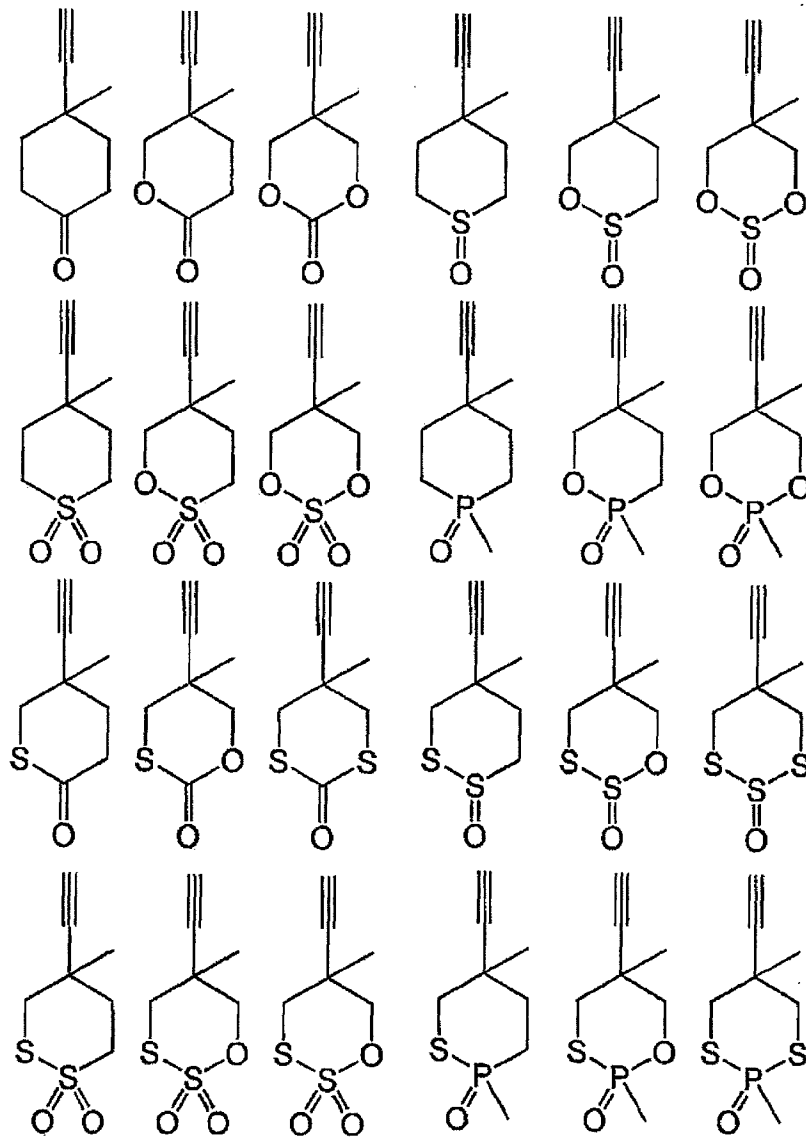
[0087]

[化32]



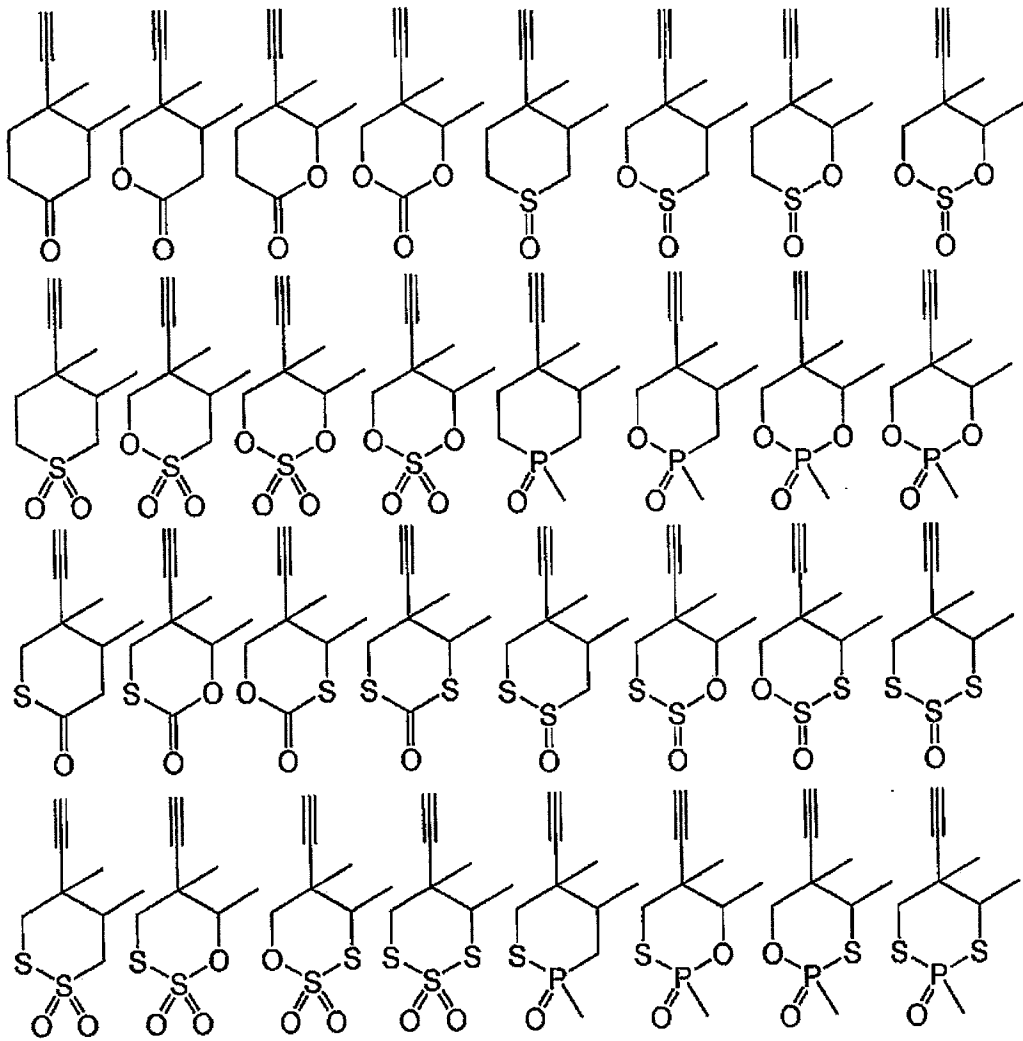
[0088]

[化33]



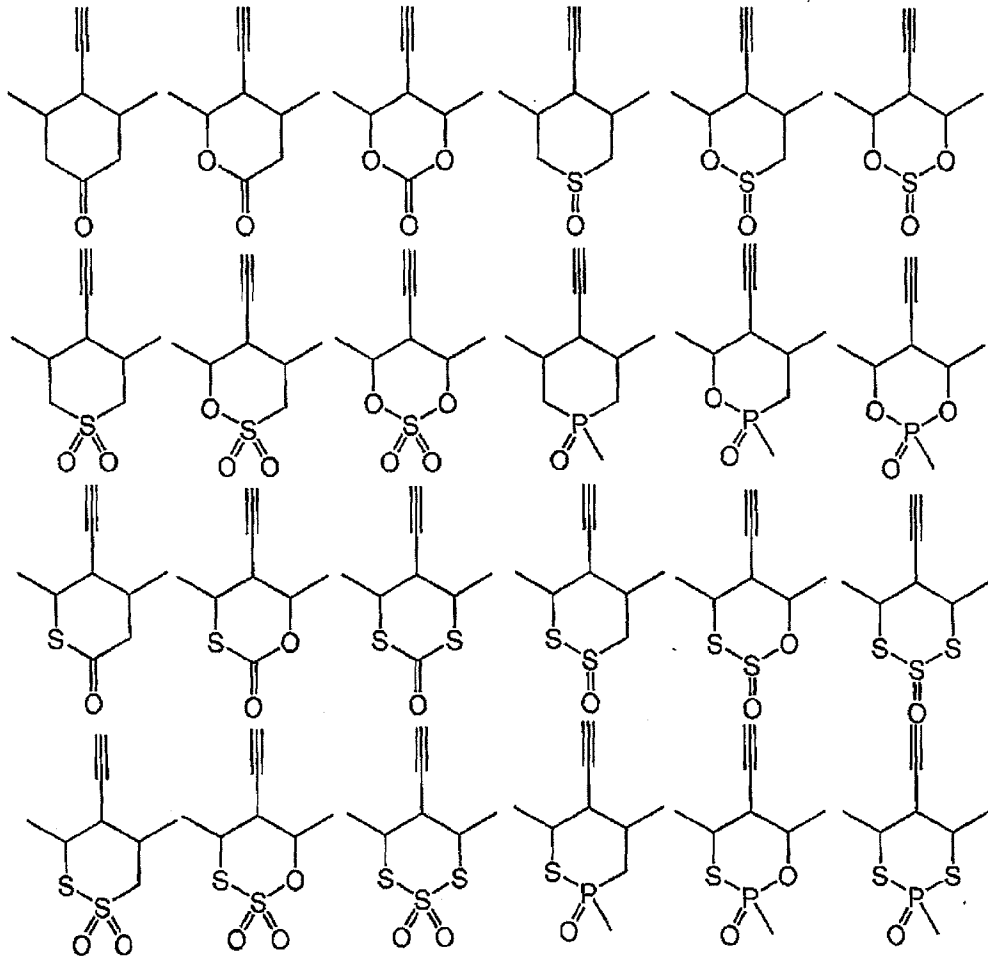
[0089]

[化34]



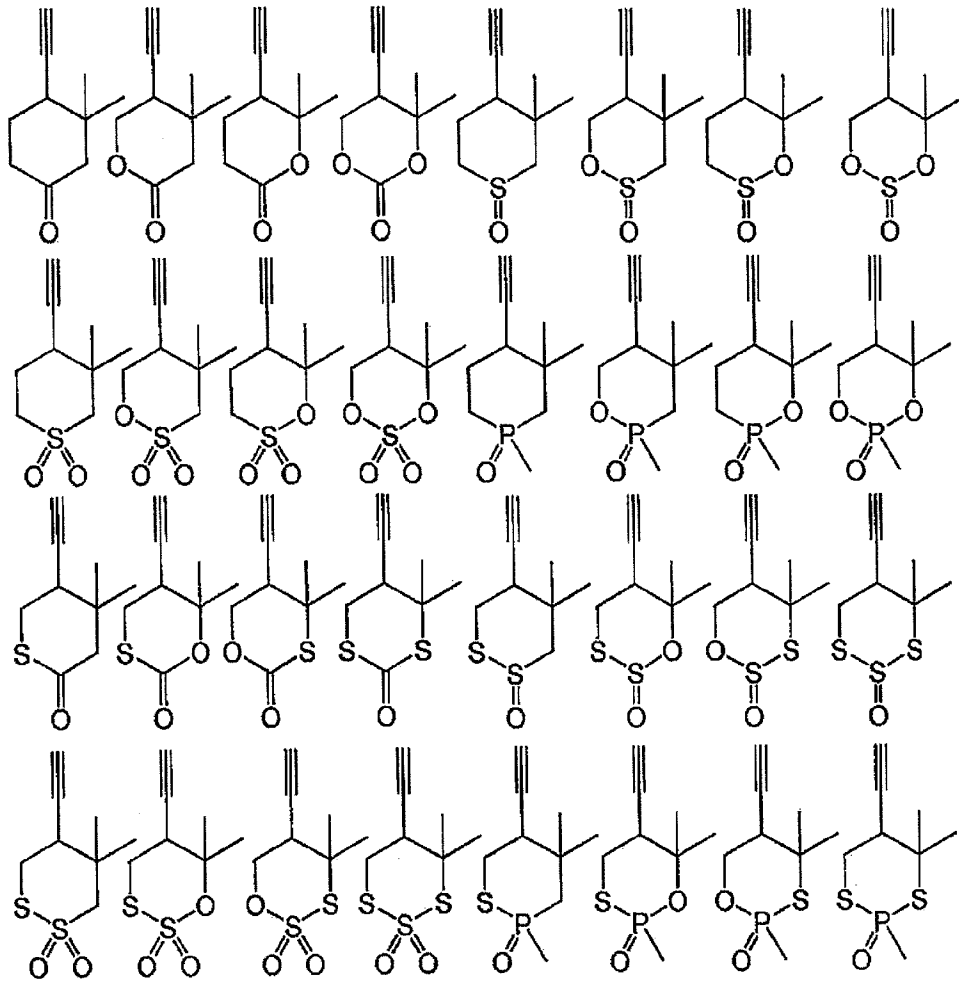
[0090]

[化35]



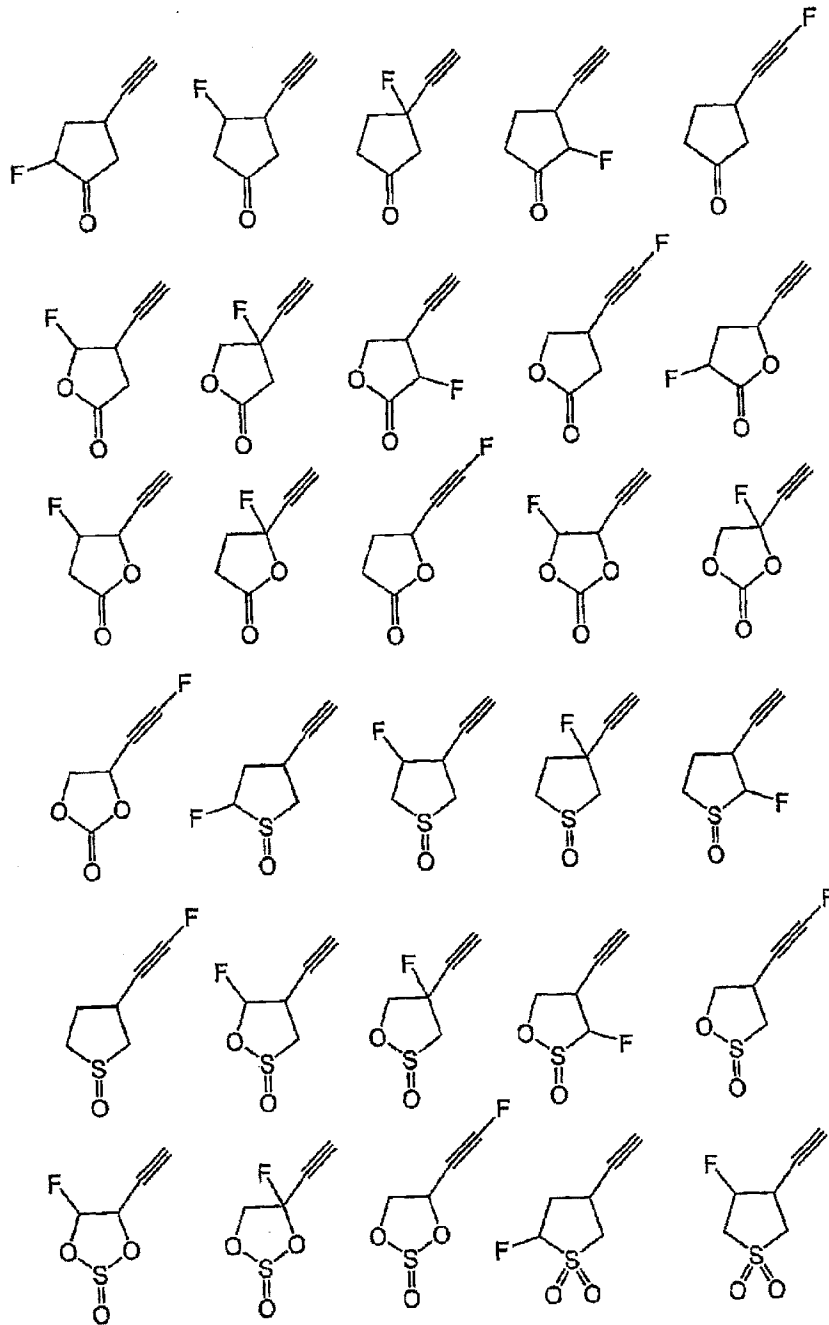
[0091]

[化36]



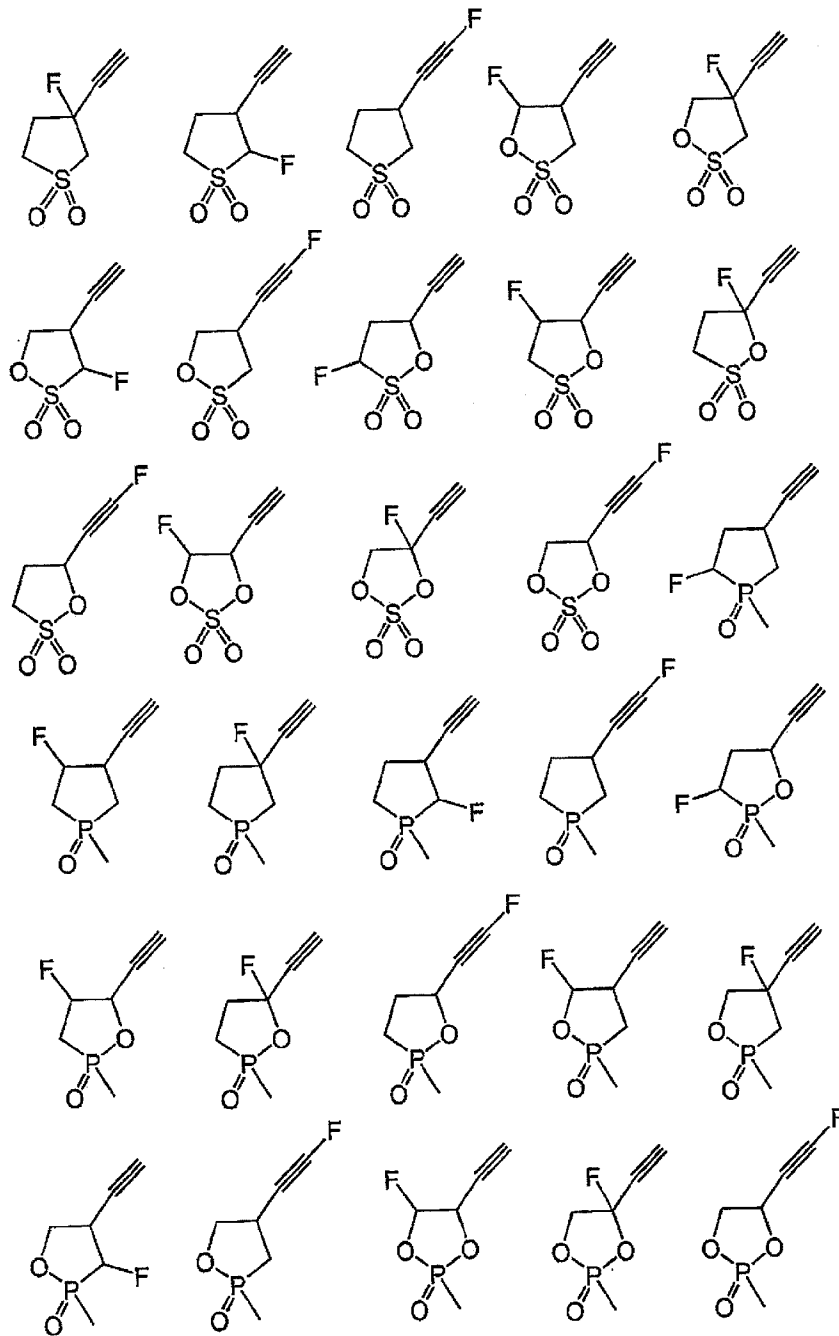
[0092]

[化37]



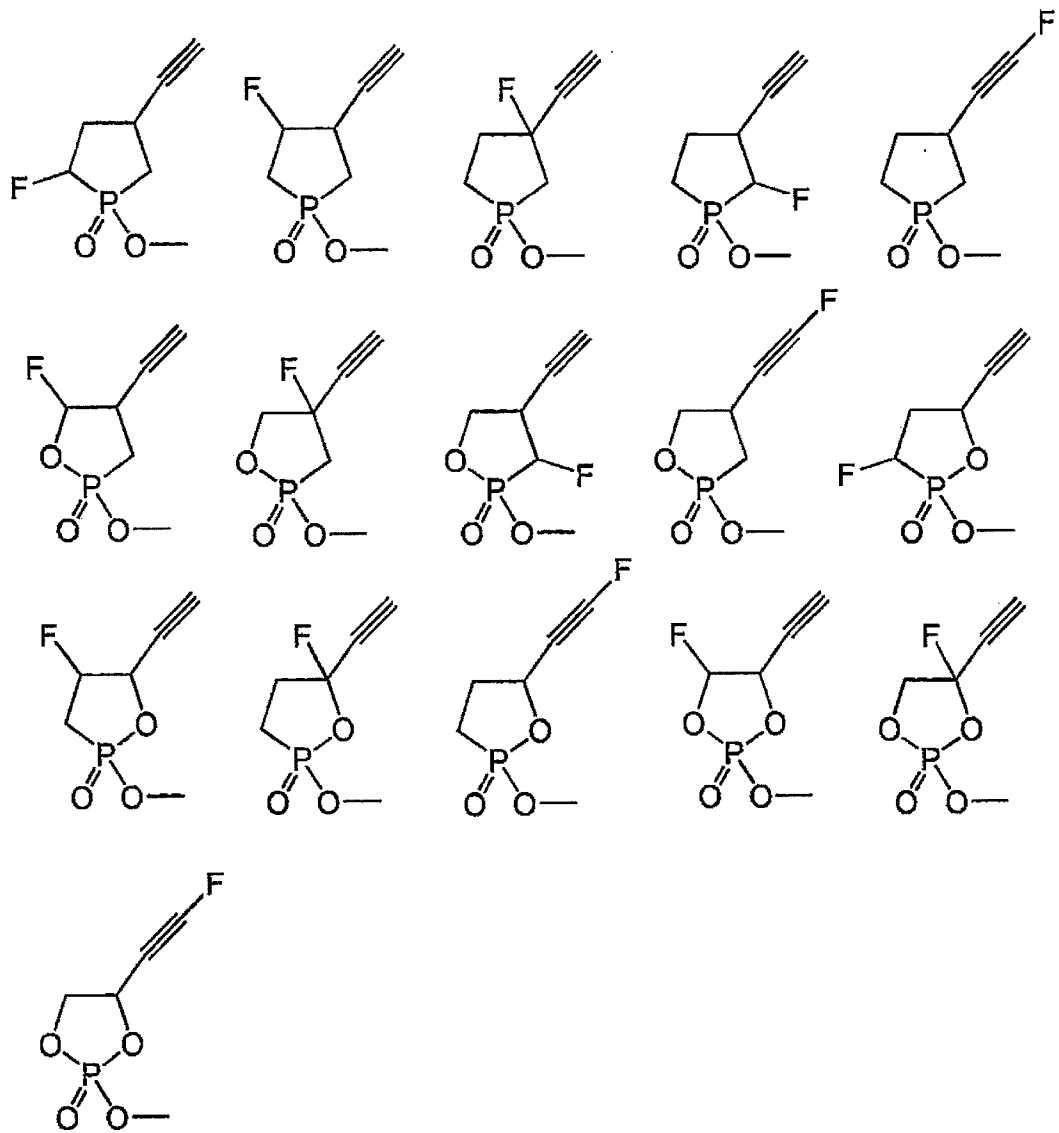
[0093]

[化38]



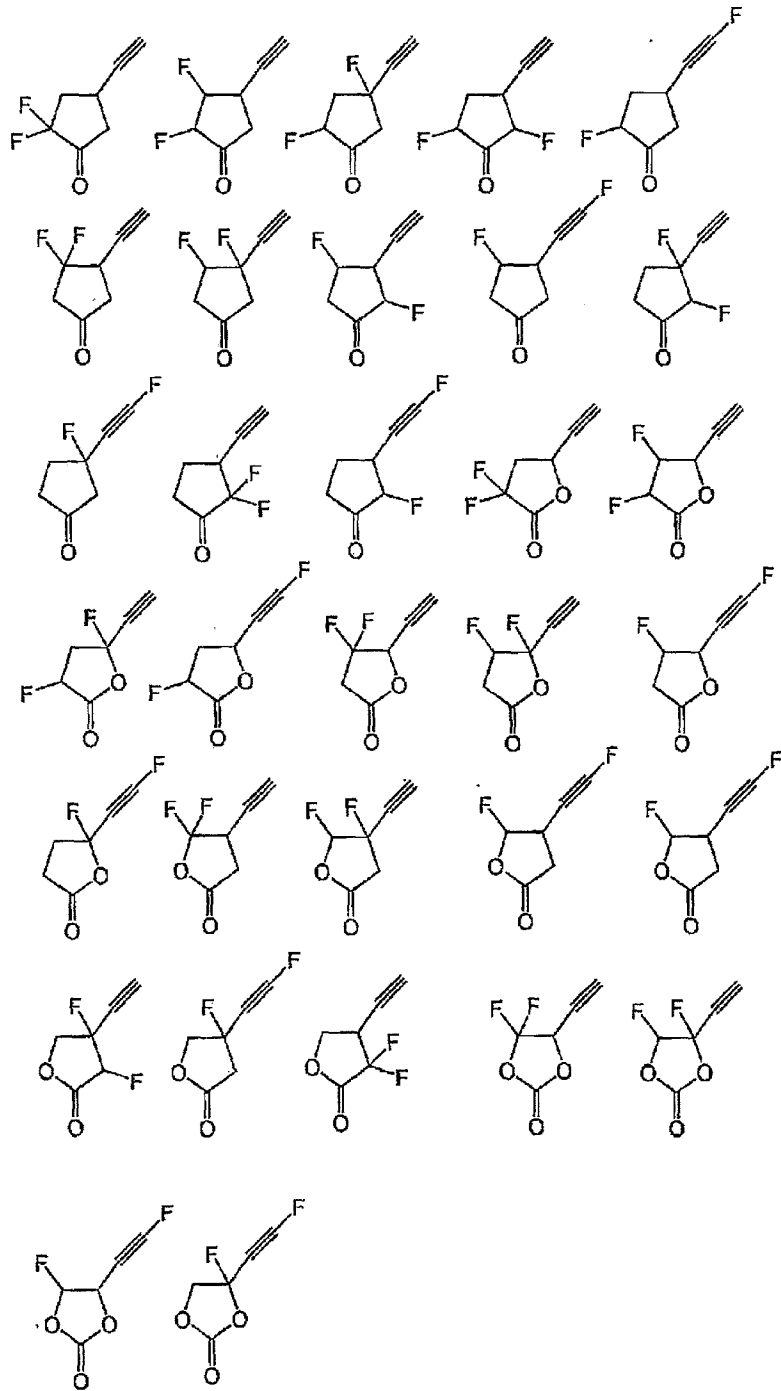
[0094]

[化39]



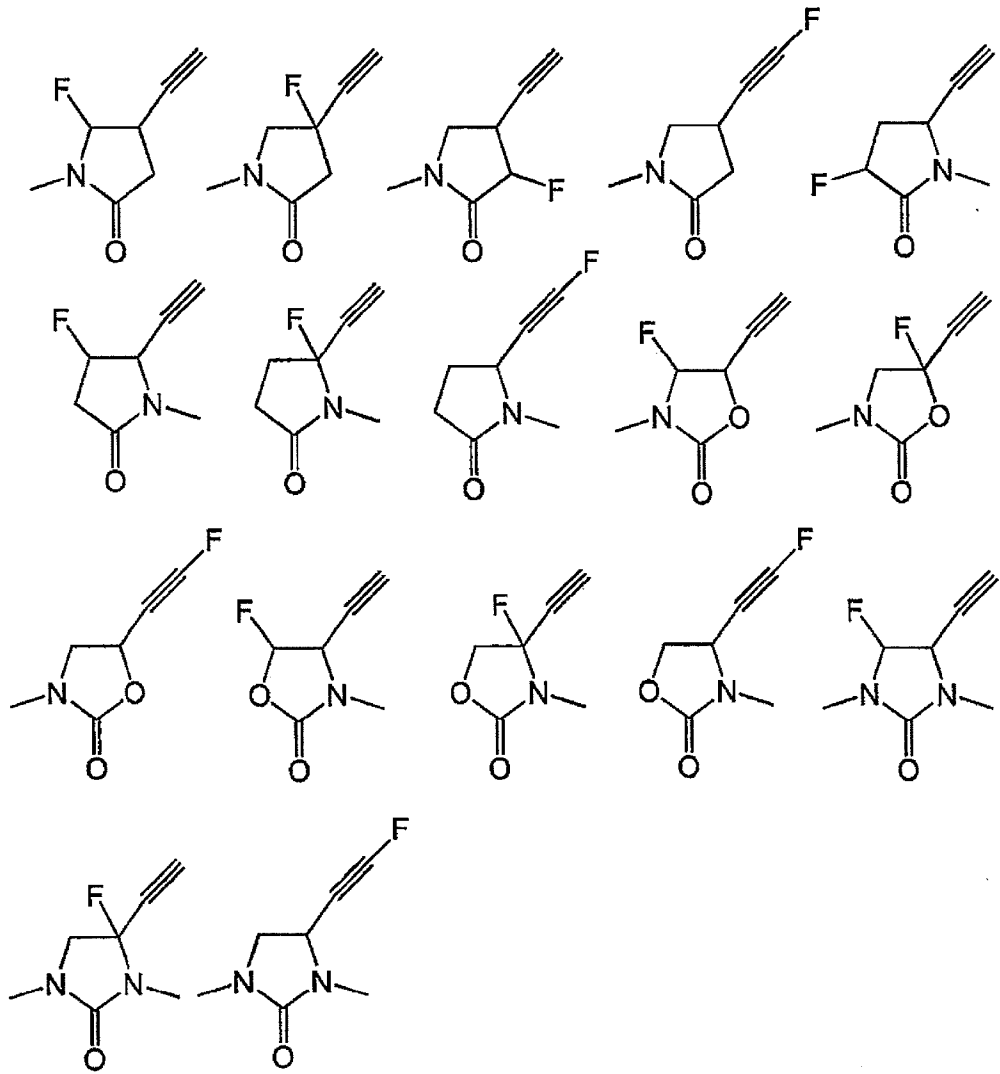
[0095]

[化40]



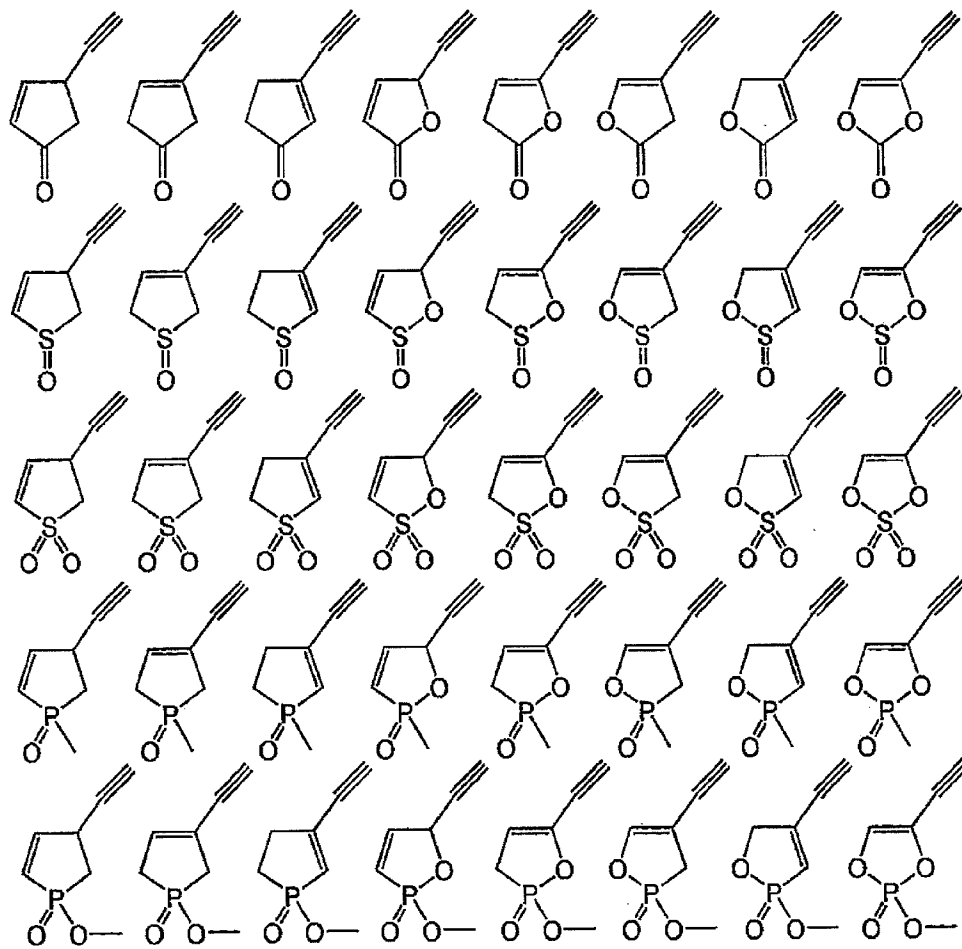
[0096]

[化41]



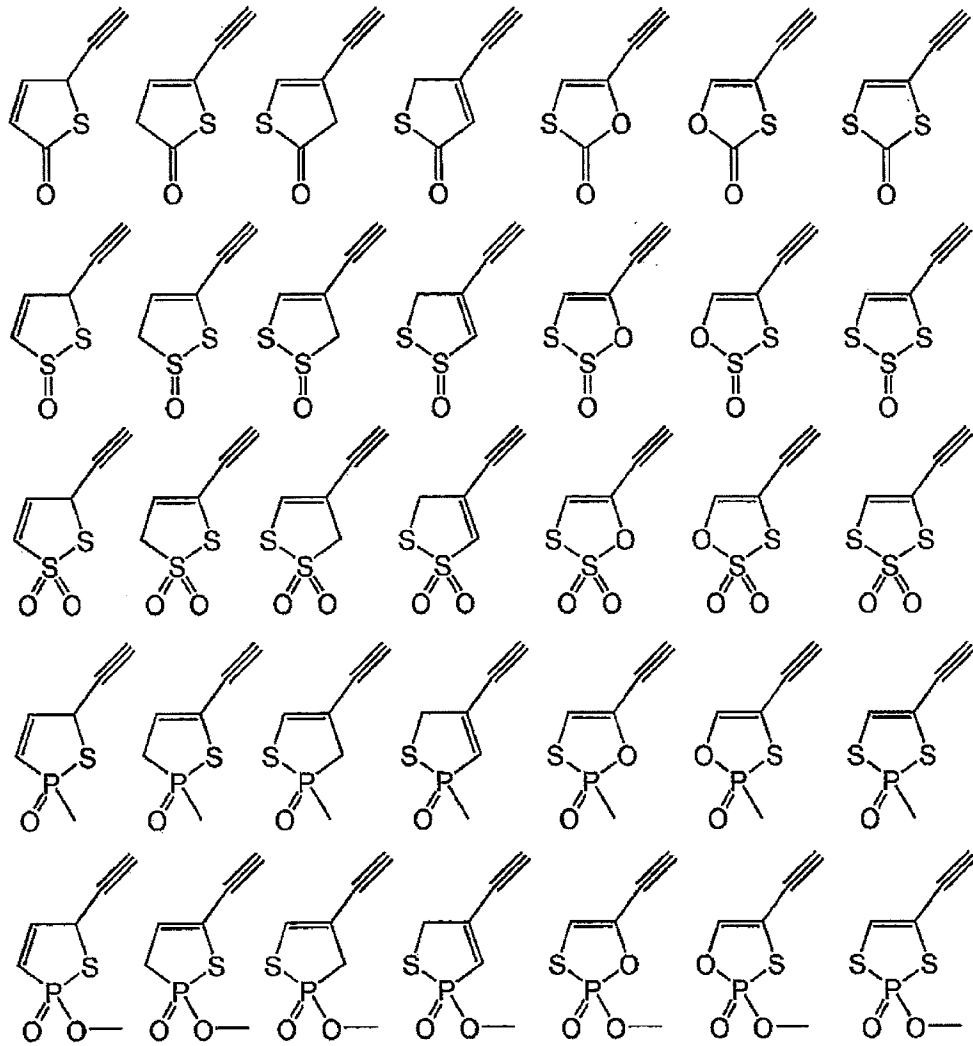
[0097]

[化42]



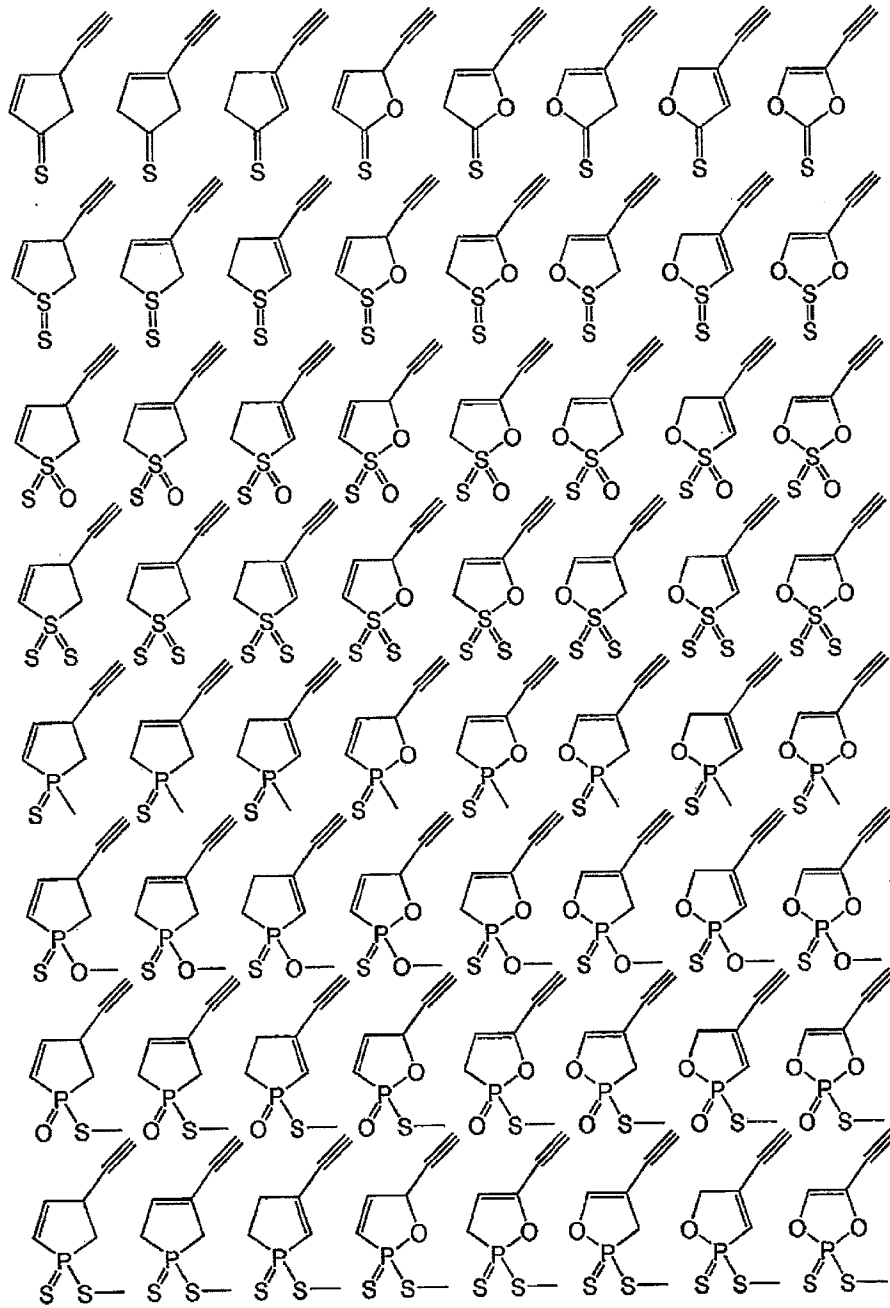
[0098]

[化43]



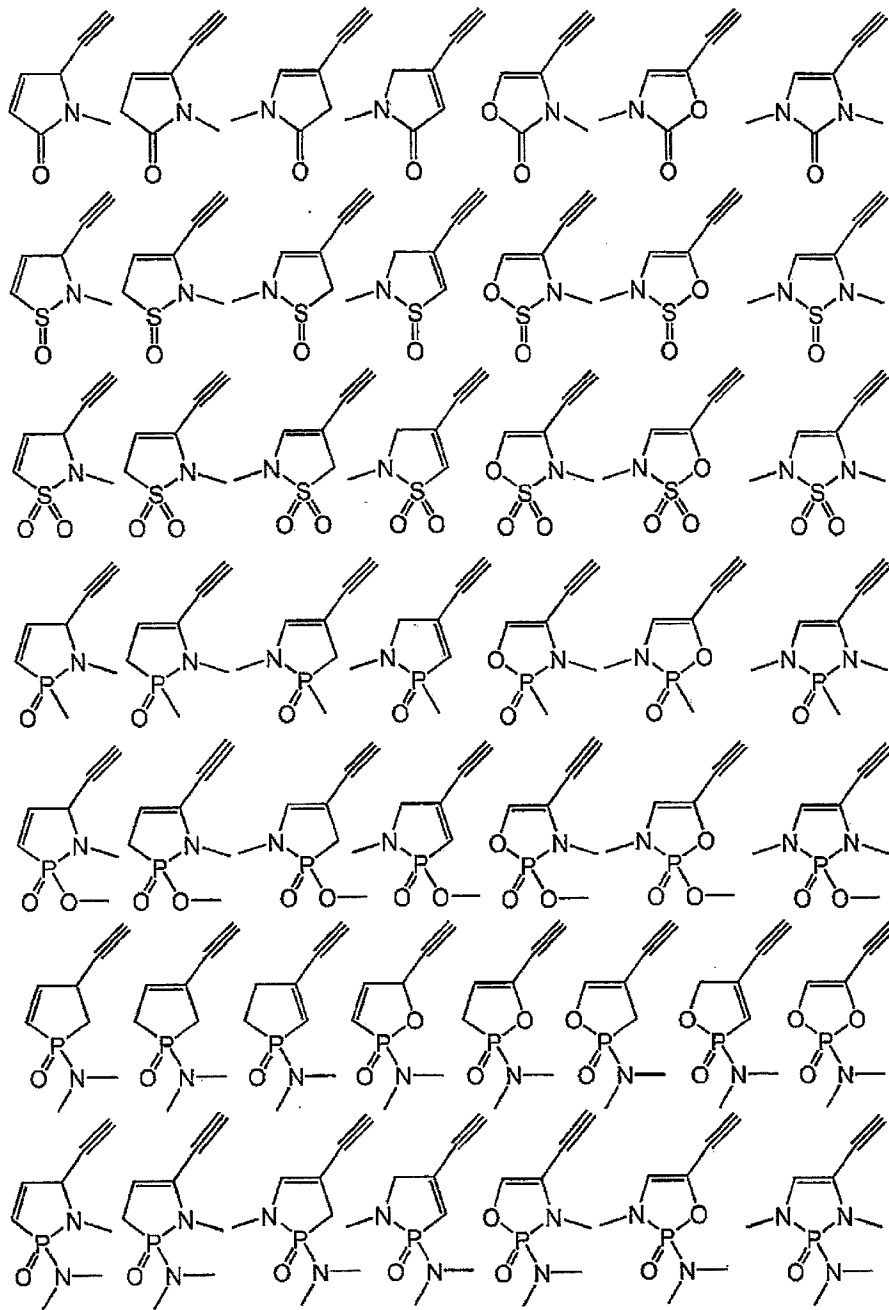
[0099]

[化44]



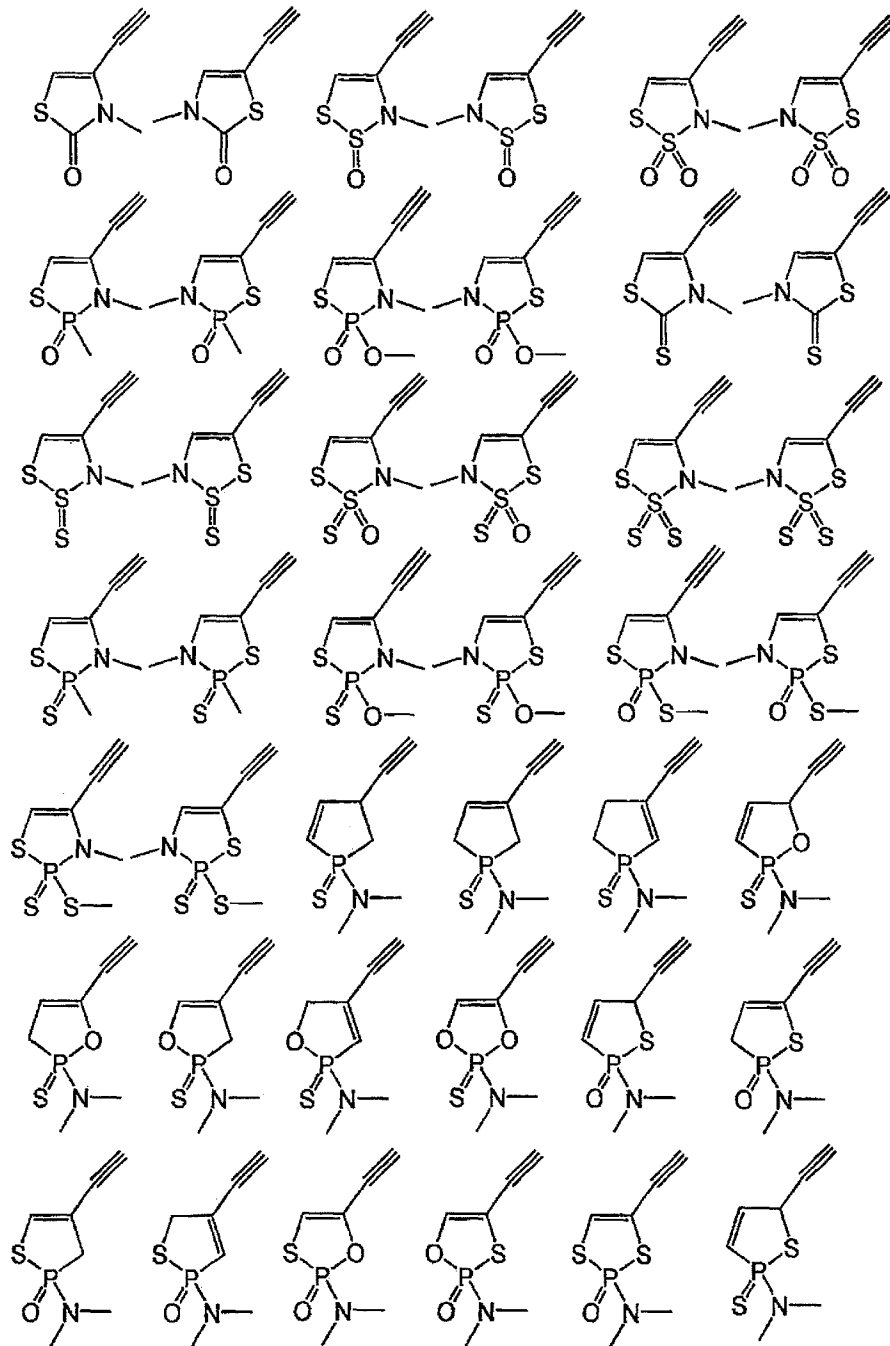
[0100]

[化45]



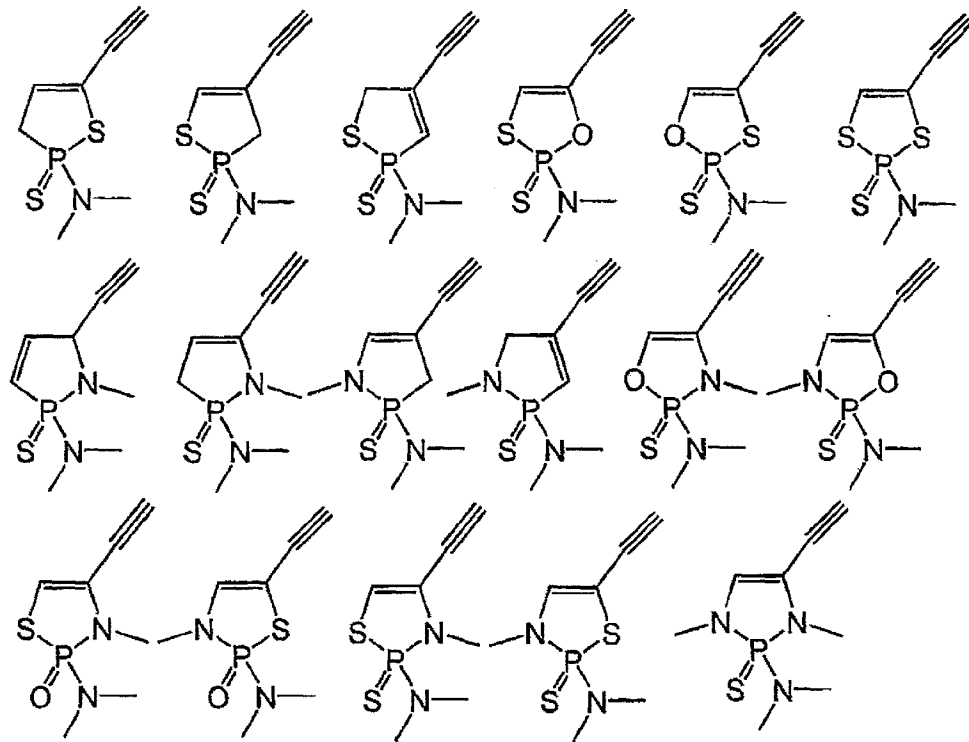
[0101]

[化46]



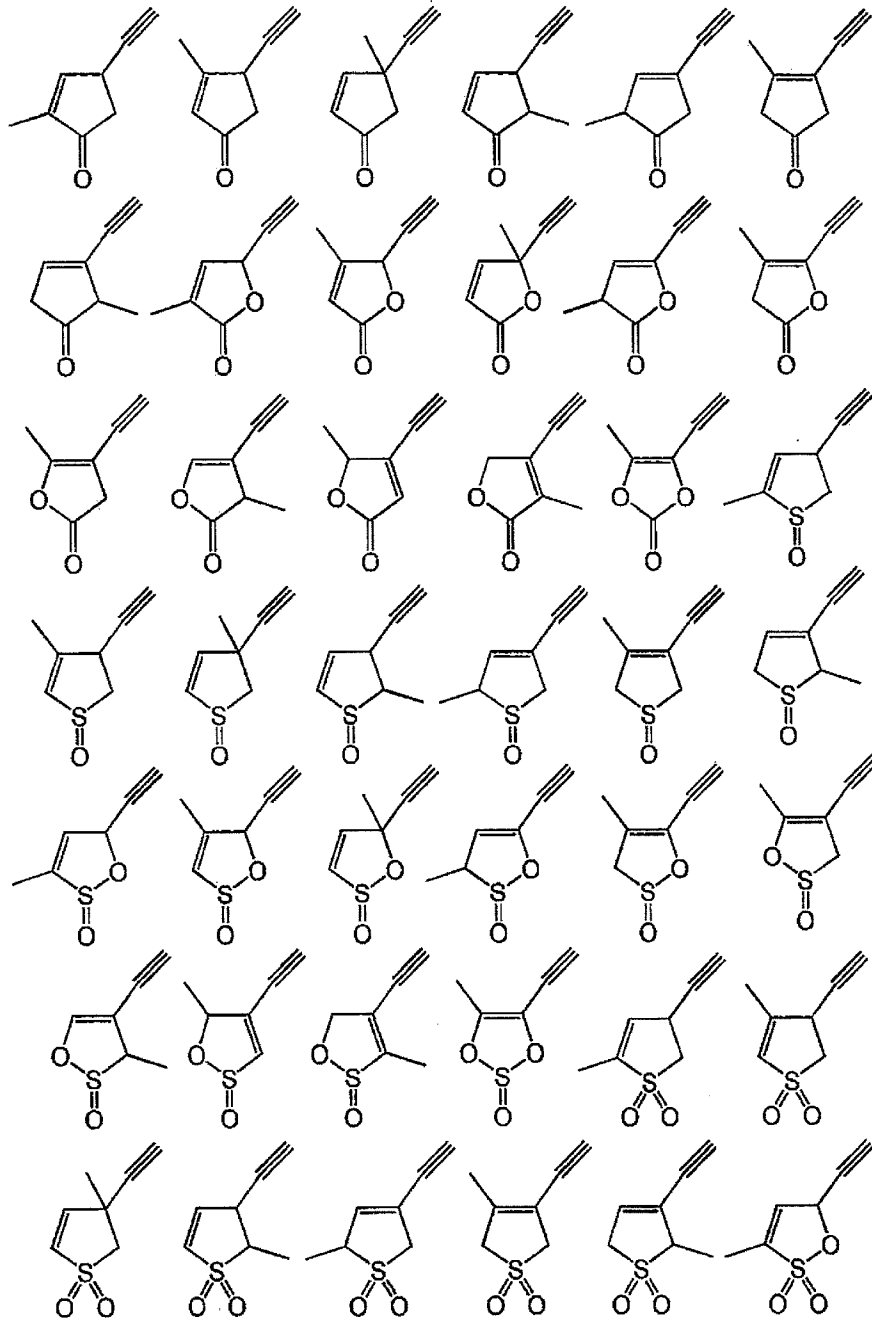
[0102]

[化47]



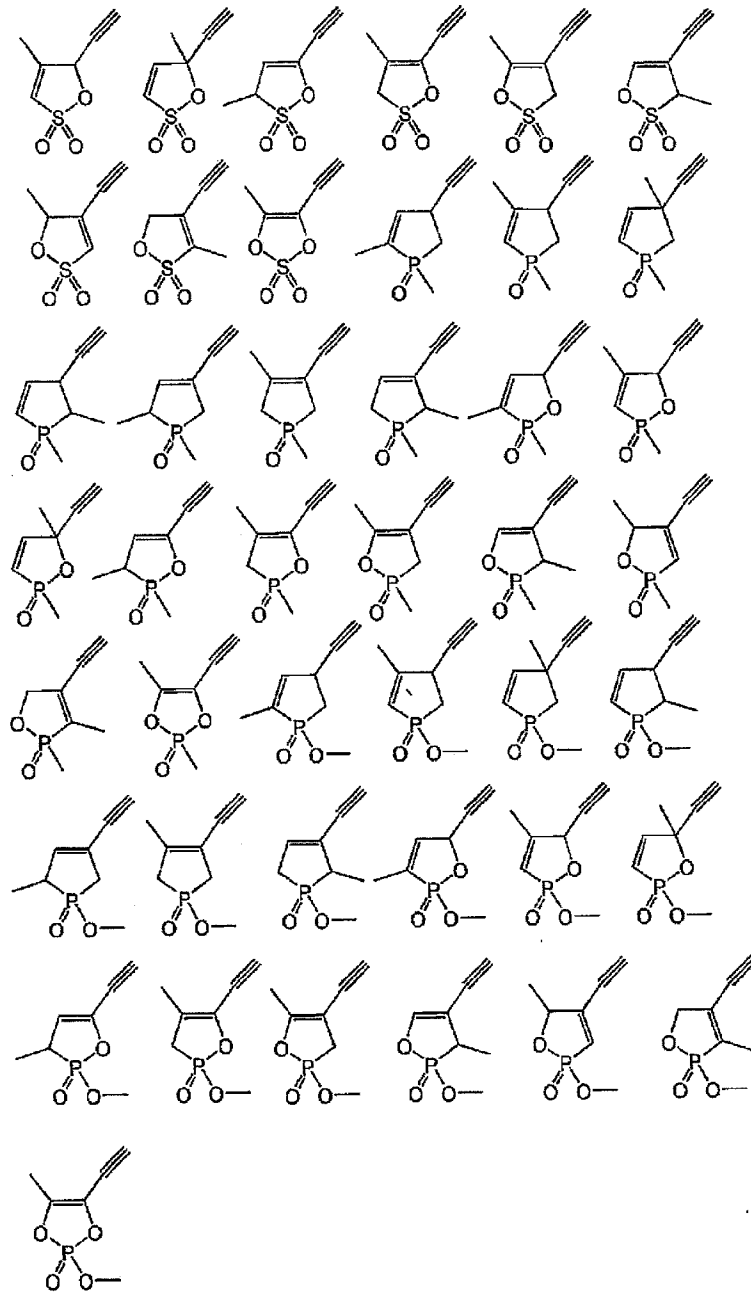
[0103]

[化48]



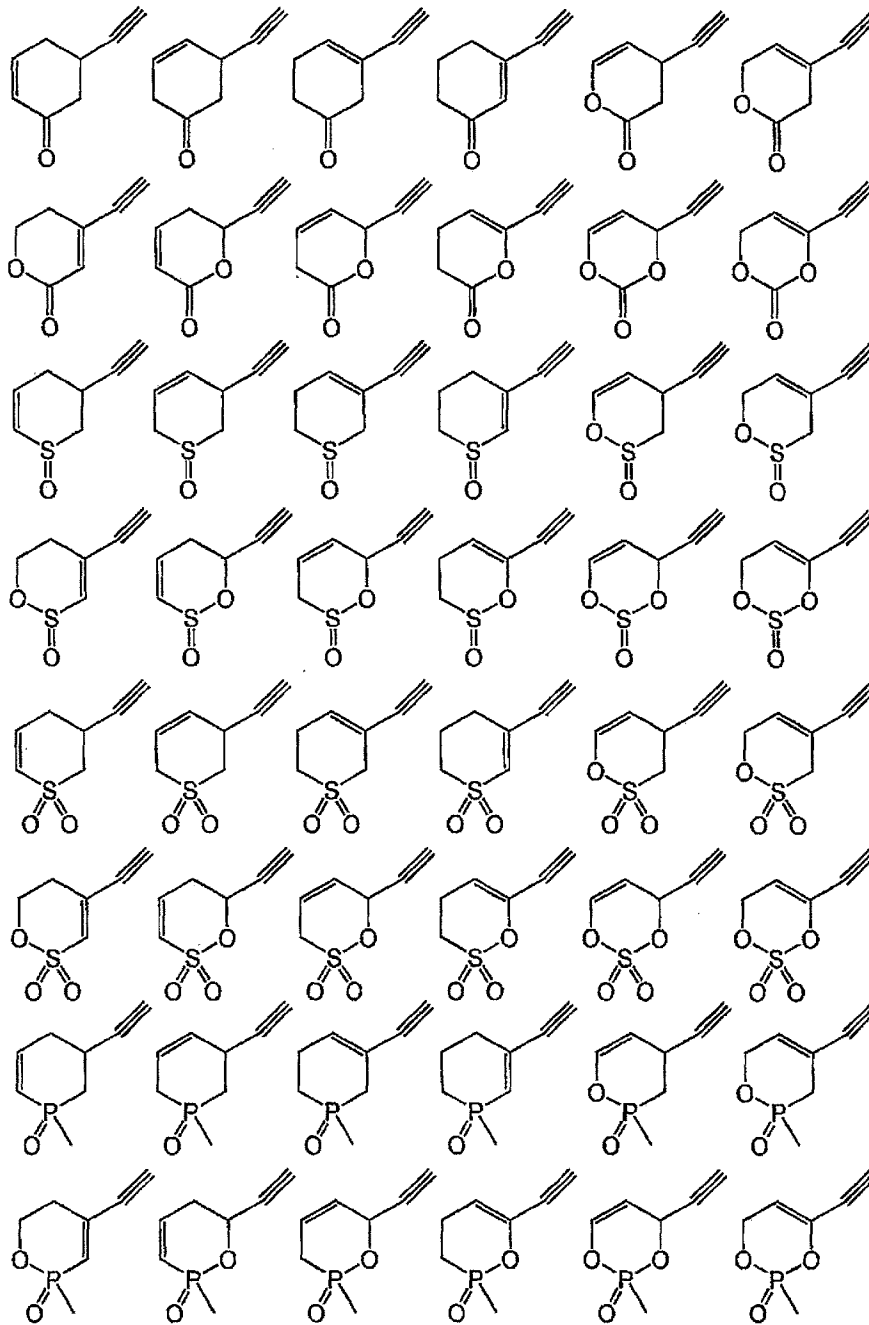
[0104]

[化49]



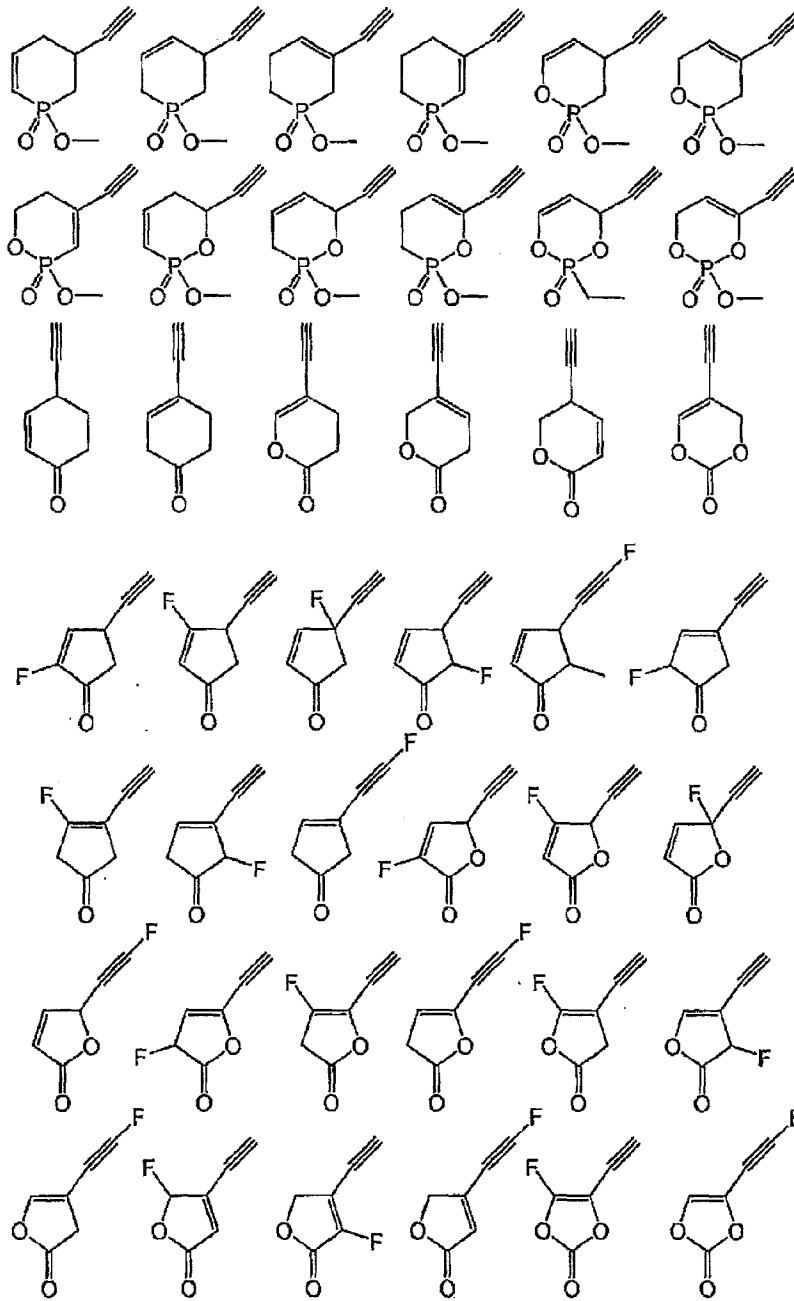
[0105]

[化50]



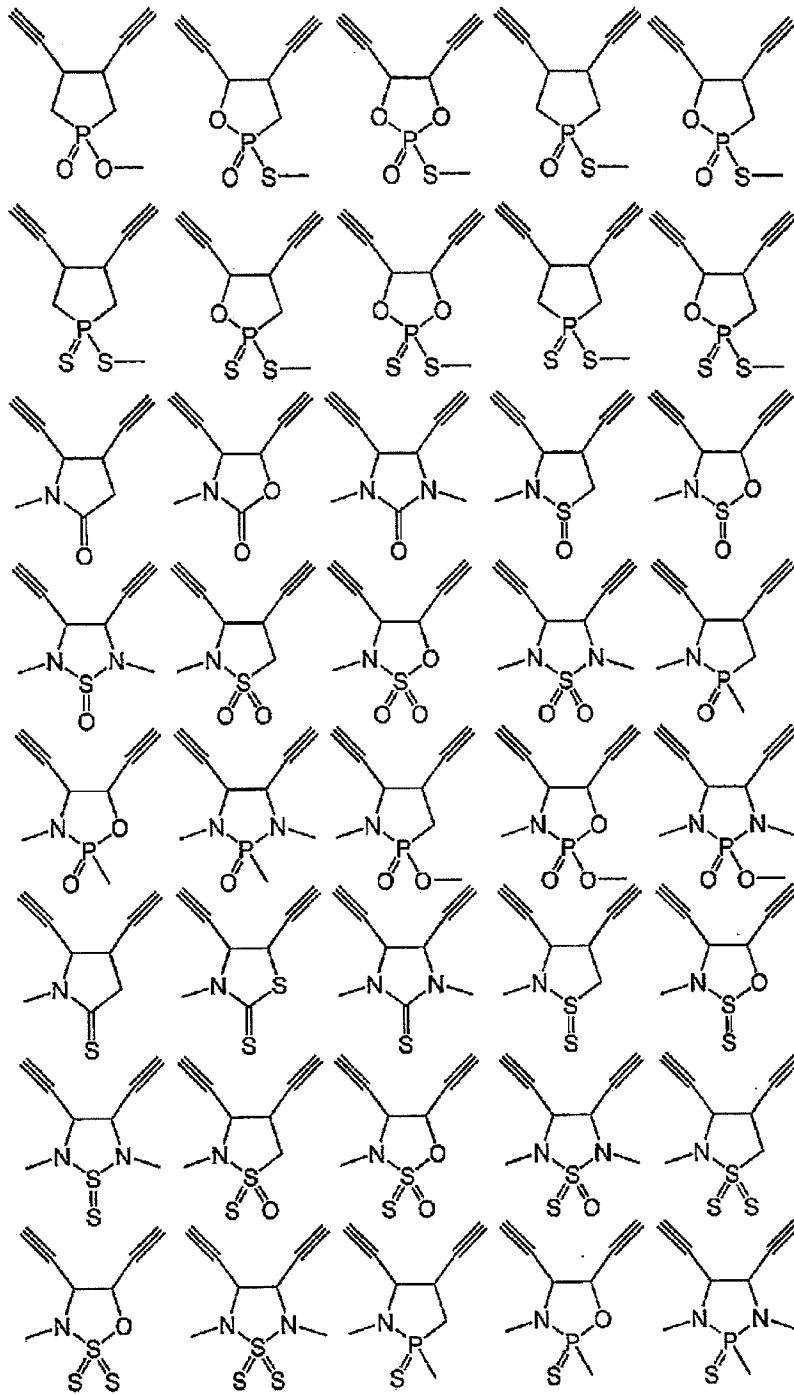
[0106]

[化51]



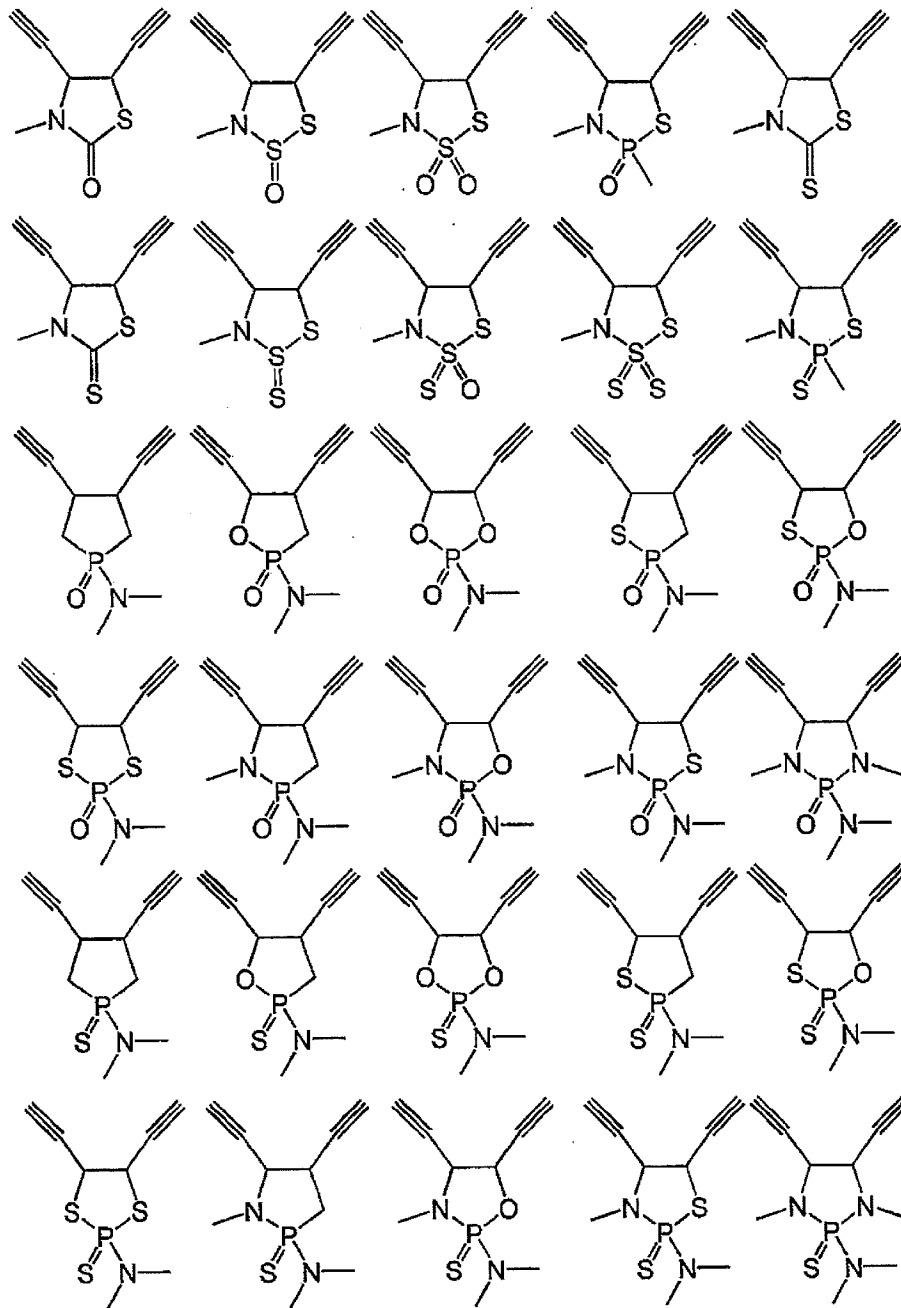
[0107]

[化54]



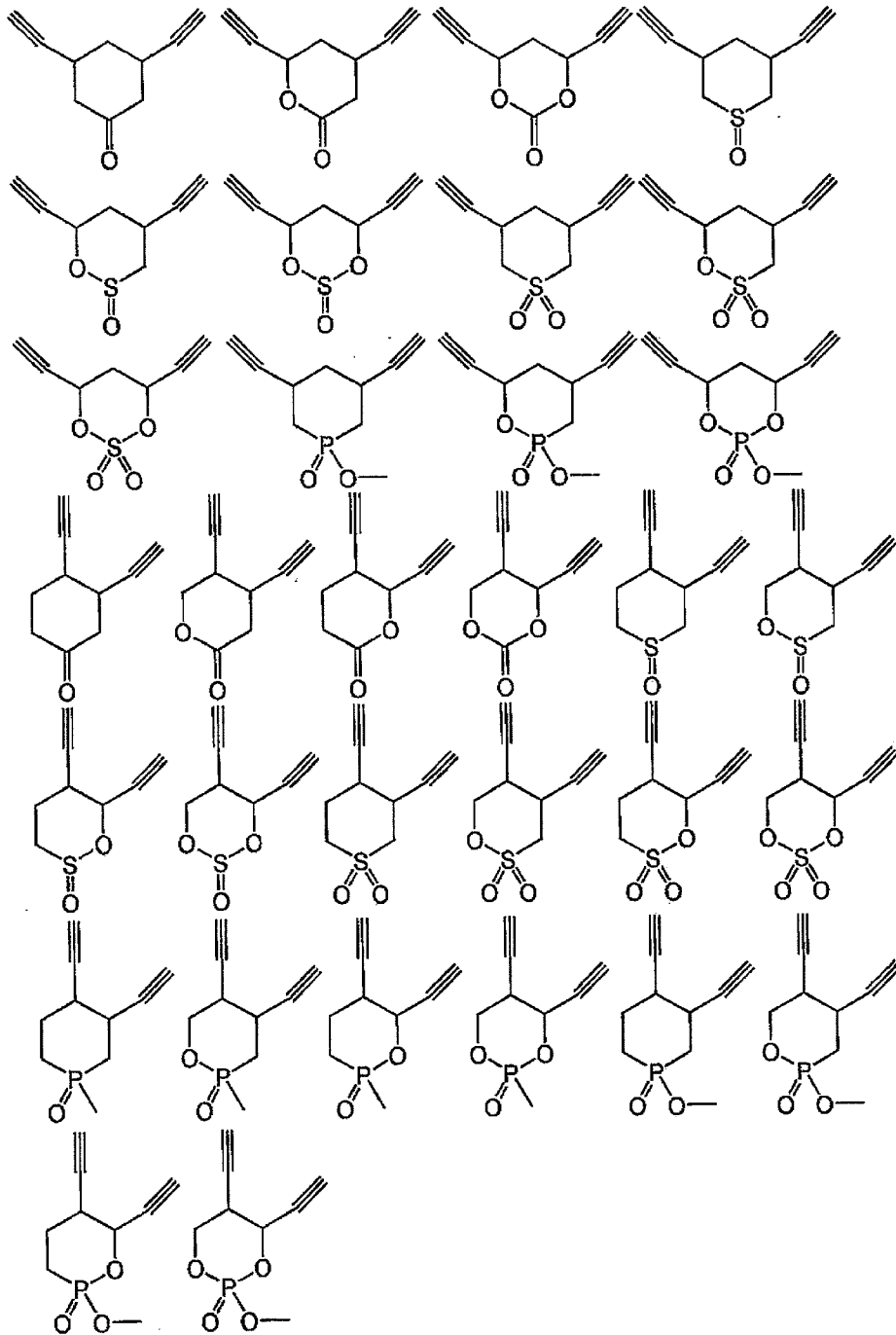
[0110]

[化55]



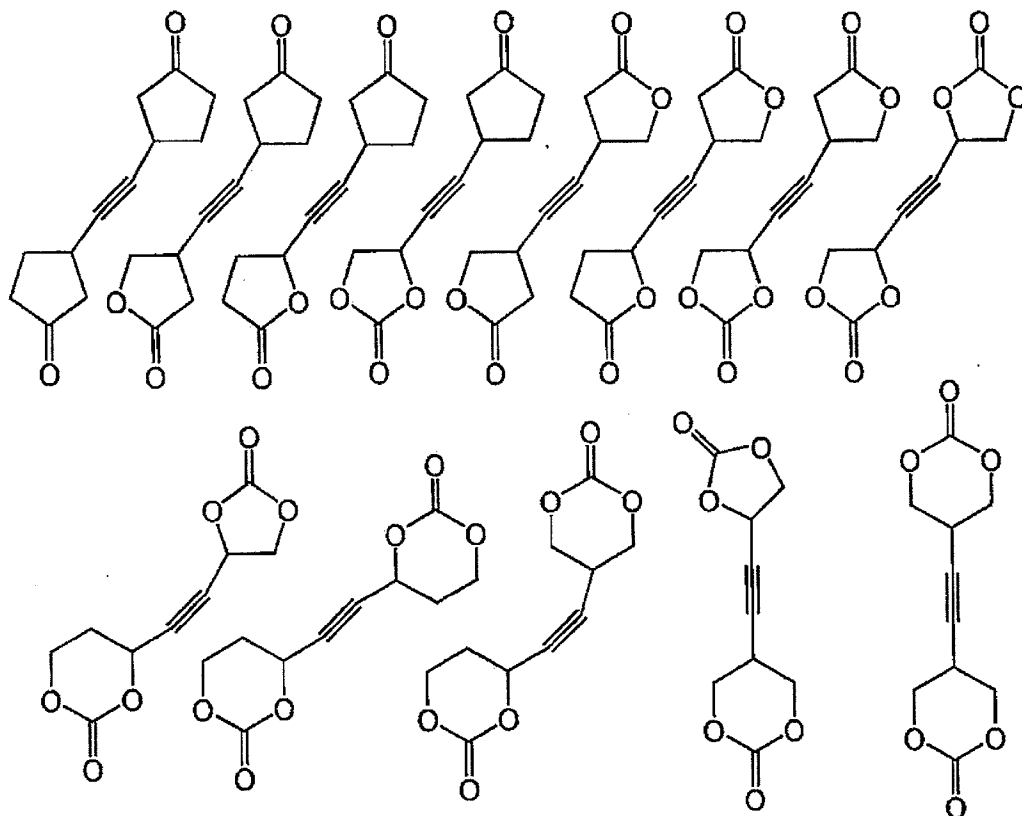
[0111]

[化56]



[0112]

[化57]



[0113] これらの中でも、その反応性と安定性の両面からRが水素、フッ素またはエチニル基であることが好ましい。他の置換基である場合、反応性が低下し、期待する特性が低下する恐れが有る。また、フッ素以外のハロゲンで有る場合は、反応性が高すぎて副反応が増加する恐れが有る。

[0114] また、Rにおけるフッ素またはエチニル基の数は合わせて2つ以内で有ることが好ましい。これらの数が多すぎると、電解液との相溶性が悪化する恐れがあり、また、反応性が高すぎて副反応が増加する恐れが有る。

また、これらの中でも、 $n=1$ 、 $m=0$ が好ましい。双方が0である場合、環のひずみから安定性が悪化し、反応性が高くなりすぎて副反応が増加する恐れが有る。また、 $n=2$ 以上、または $n=1$ であっても、 $m=1$ 以上で有る場合、環状より鎖状である方が安定となる恐れがあり、初期の特性を示さない恐れが有る。

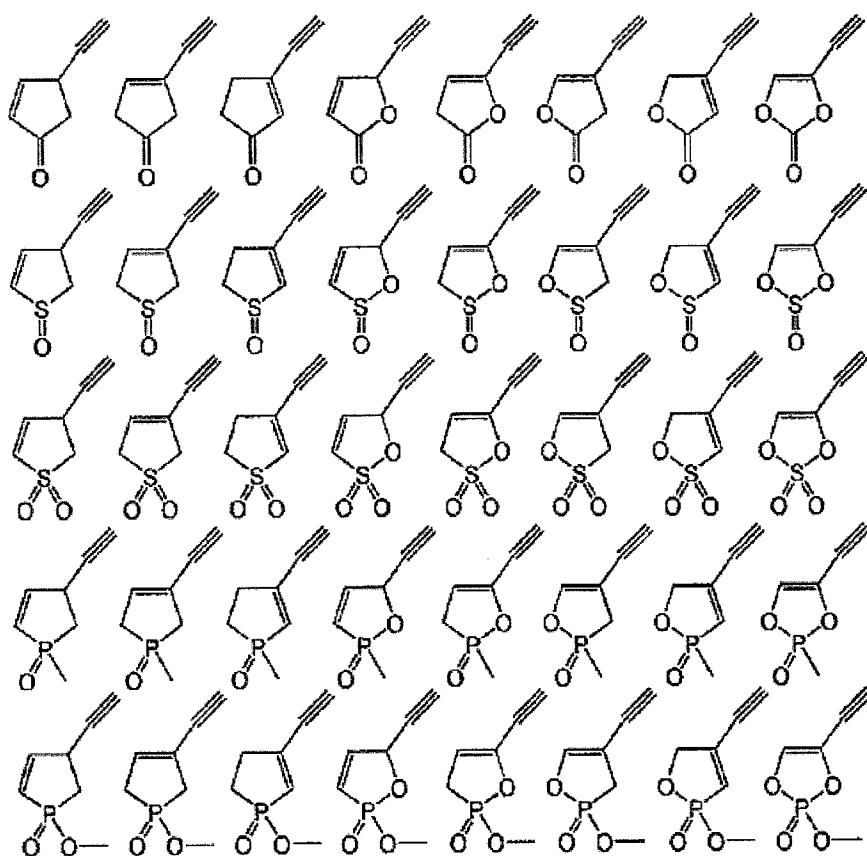
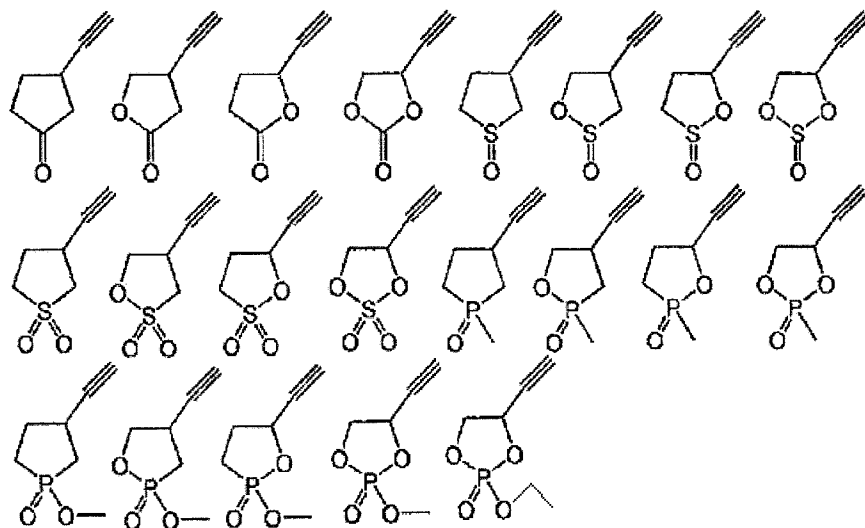
[0115] さらに、式中、XとZは、 $CR^{1/2}$ またはOがより好ましい。これら以外の場合、反応性が高すぎて副反応が増加する恐れが有る。

また、分子量は、より好ましくは100以上であり、また、より好ましくは200以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する一般式(1)で表される化合物の溶解性をさらに確保しやすく、本発明の効果が十分にさらに発現されやすい。

[0116] これらのうち、さらに好ましい化合物の具体例を以下に示す。

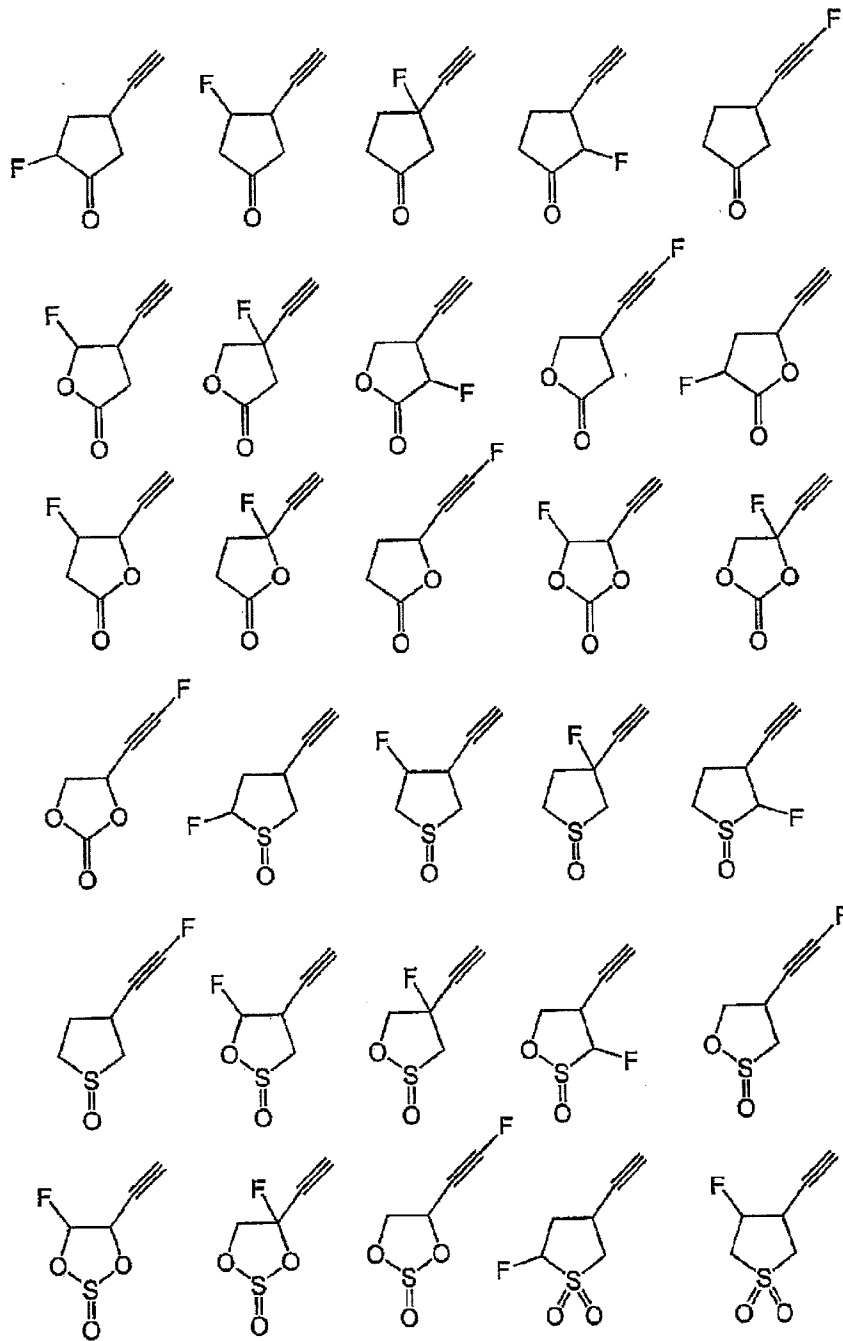
[0117]

[化58]



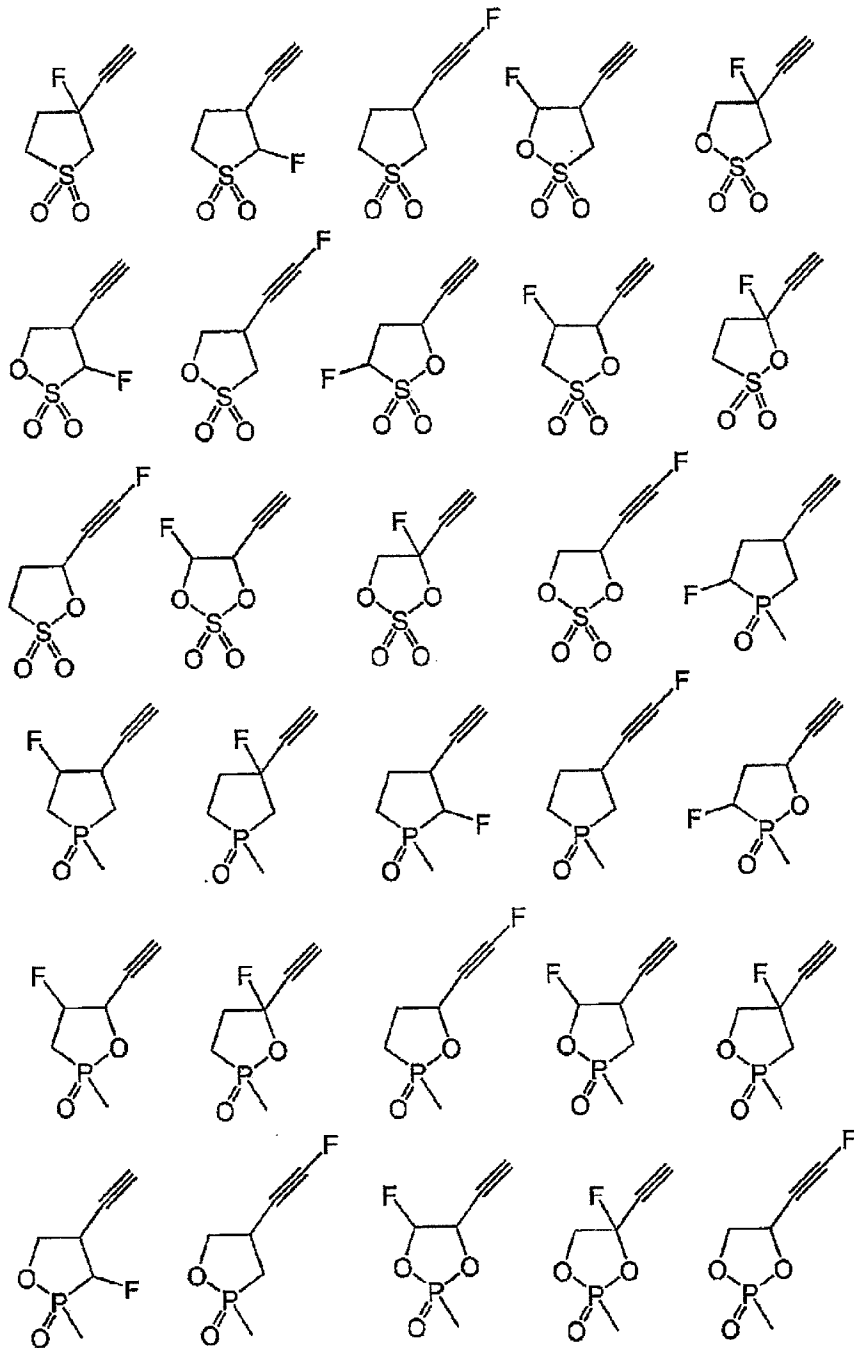
[0118]

[化59]



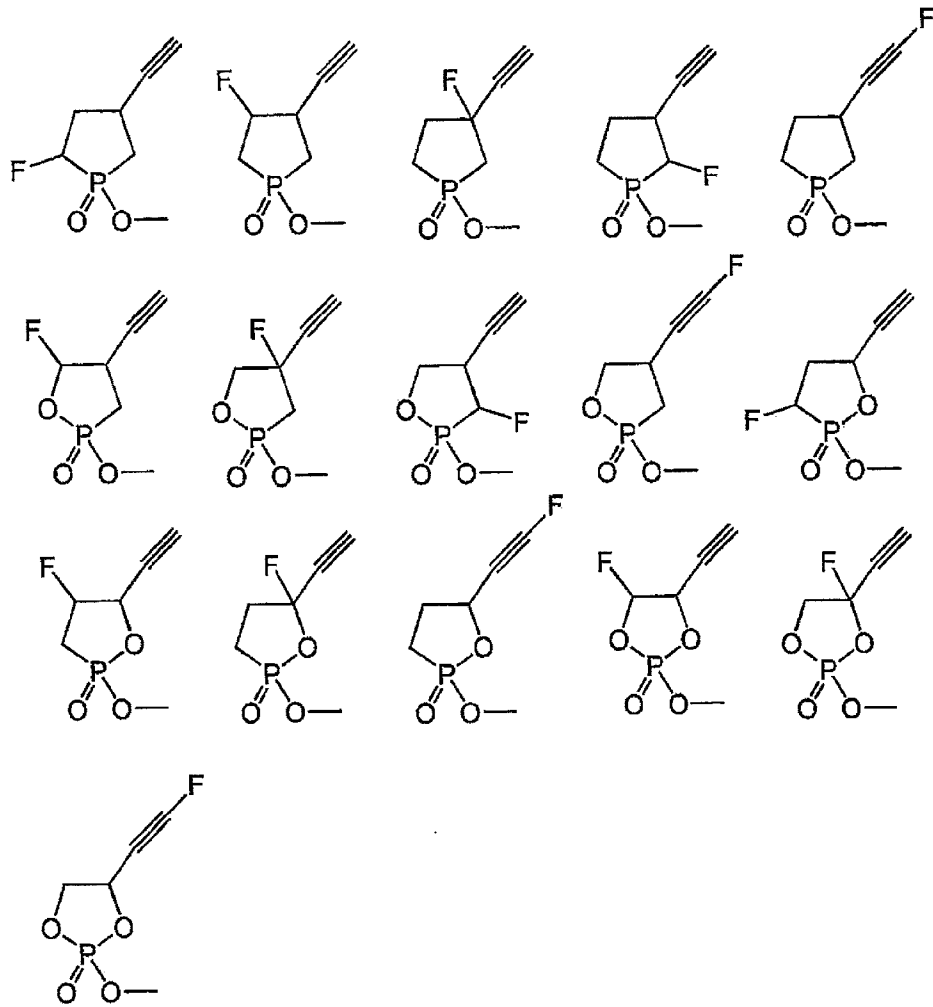
[0119]

[化60]



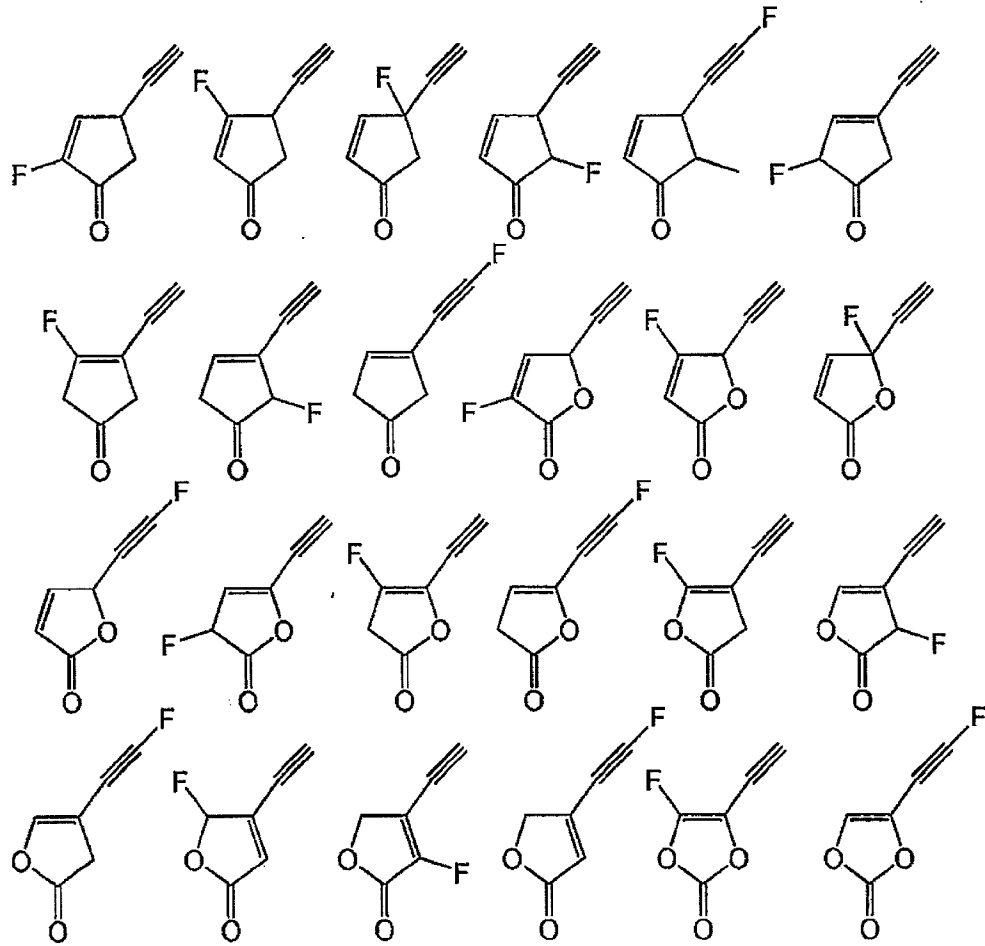
[0120]

[化61]



[0121]

[化62]

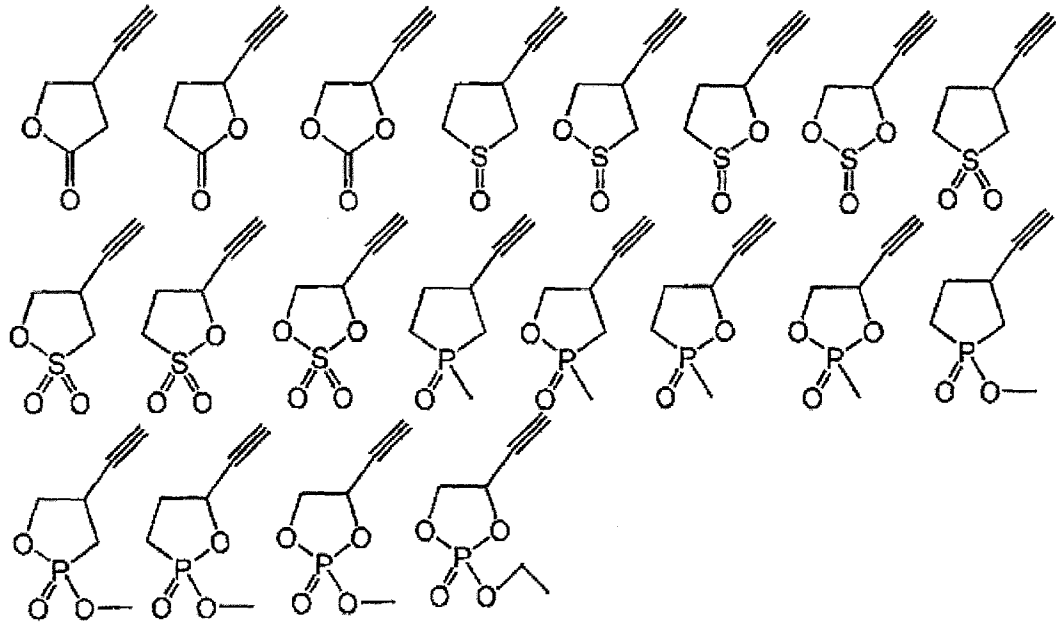


[0122] さらに好ましくは、R及びR¹が水素である場合である。この場合、期待される特性を維持しつつ、副反応が最も抑制される可能性が高い。また、YがC=OまたはS=Oの場合、XおよびZのいずれか一方がOである事が、YがS(=O)₂、P(=O)-R²、P(=O)-OR³の場合XとZが共にOまたはCH₂であるか、XとZのいずれか一方がOであり、もう一方がCH₂であることが好ましい。YがC=OまたはS=Oの場合、XとZが共にCH₂であると、反応性が高すぎて副反応が増加する恐れがある。

[0123] これらの化合物の具体例を以下に示す。

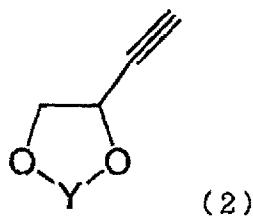
[0124]

[化63]



[0125] 一方、一般式（１）で表される化合物のうち、下記一般式（２）で表される化合物が、工業的な製造の容易さの観点から、好ましい。

[0126] [化64]

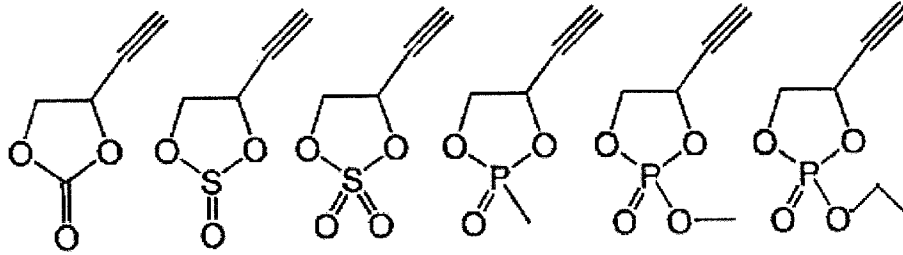


[0127] 上記一般式（２）中、YはC=O、S=O、S(=O)₂、P(=O)-R²、P(=O)-OR³を表す。R²は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。R³は、Li、NR⁴、または官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。R⁴は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。）

これら、好ましい条件を持つ化合物を以下に示す。

[0128]

[化65]



[0129] 一般式（１）で表される化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、一般式（１）で表される化合物の配合量は、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。一般式（１）で表される化合物の配合量は、非水系電解液１００質量％中、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、さらに好ましくは０．２質量％以上であり、また、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下であり、特に好ましくは３質量％以下である。この範囲であれば、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ることで、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。なお、一般式（１）で表される化合物は、既知の方法により合成したものをを用いても、市販のものをを用いてもよい。

[0130] １－４．（Ａ）～（Ｃ）の化合物

本発明の非水系電解液は、一般式（１）で表される化合物とともに、（Ａ）～（Ｃ）の化合物を少なくとも１種類以上含有することを特徴とする。これらの化合物を併用することによって、電極表面に保護能力の高い良質な複合皮膜が形成され、非水系電解液電池のサイクル特性及び保存特性が大きく改善される。特に高電圧条件下において、その改善効果が顕著である。

[0131] 本発明の非水系電解液は、（Ａ）～（Ｃ）の化合物を１種類以上含むものであればよく、例えば（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）のそれぞれの化合物をすべて含んでいても、（Ａ）に属する複数の化合物を含んでいても、（Ｂ）に属する複数の化合物を含んでいても、（Ｃ）に属する複数の化合物を含んでいて

もよい。

[0132] 1-4-1. (A) $Li_{\alpha}XO_nF_m$ で表される化合物

本発明の非水系電解液は、一般式(1)で表される化合物とともに、 $Li_{\alpha}XO_nF_m$ で表される化合物(以下、(A)の化合物ともいう)を含有することを特徴とする。Xは、周期表第2または3周期の13、15、16族の何れかの元素であり、 $\alpha=1\sim 2$ 、 $n=1\sim 3$ 、 $m=1\sim 2$ を表している。

Xがリンまたは硫黄が好ましく、具体的には、 Li_2PO_3F 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiSO_3F$ 等が挙げられる。なお、(A)の化合物はリチウム塩であるが、「1-1. 電解質」に記載のリチウム塩には含まれないものとする。

[0133] 本発明の非水系電解液全体に対する(A)の化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液100質量%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、また、通常15質量%以下、好ましくは12質量%以下、より好ましくは10質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。一方で多すぎる場合は、低温において析出して電池特性を低下させる場合があり、少なすぎる場合は、低温特性やサイクル特性、高温保存特性等の向上効果が十分に発現しない場合がある。

[0134] (A)の化合物を電解液中に含有させる場合の電解液の調製は、別途公知の手法で合成した(A)の化合物を含む電解液に添加する方法や、電解液中で(A)の化合物を発生させる方法が挙げられる。例えば、 $LiPO_2F_2$ の場合、後述する活物質や極板等の電池構成要素中に水を共存させておき、 $LiPF_6$ を含む電解液を用いて電池を組み立てる際に系中で $LiPO_2F_2$ を発生させることができる。

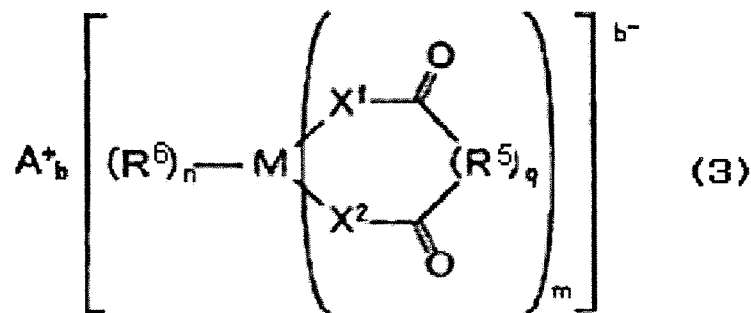
[0135] 上記の非水系電解液、および非水系電解液電池中における(A)の化合物の含有量を測定する手法としては、特に制限がなく、公知の手法であれば任意に用いることができるが、例えば $LiPO_2F_2$ の場合、イオンクロマトグラ

フィーや、F核磁気共鳴分光法（以下、NMRと省略する場合がある）等を用いて測定することができる。

[0136] 1-4-2. (B) 一般式(3)で表される化合物

本発明の非水系電解液は、一般式(1)で表される化合物とともに、一般式(3)で表される化合物（以下、(B)の化合物ともいう）を含有することを特徴とする。

[化66]



上記一般式(3)中、Aはアルカリ金属を表し、Mは、遷移金属、周期表の13族、14族、または15族元素、bは1~3、mは1~3、nは0~6、qは0または1をそれぞれ表し、R⁵は、炭素数1から10のアルキレン、炭素数1から10のハロゲン化アルキレン、炭素数6から20のアリーレン、または炭素数6から20のハロゲン化アリーレン（これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、またm個存在するR⁵はそれぞれが結合してもよい。）であり、R⁶は、ハロゲン、炭素数1から10のアルキル、炭素数1から10のハロゲン化アルキル、炭素数6から20のアリール、炭素数6から20のハロゲン化アリール、またはX³R⁷（これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、またn個存在するR⁶はそれぞれが結合して環を形成してもよい。）であり、X¹、X²、X³は、O、S、またはNR⁸であり、R⁷、R⁸は、それぞれが独立で、水素、炭素数1から10のアルキル、炭素数1から10のハロゲン化アルキル、炭素数6から20のアリール、または炭素数6から20のハロゲン化アリール（これらのアルキル及びアリールはその構

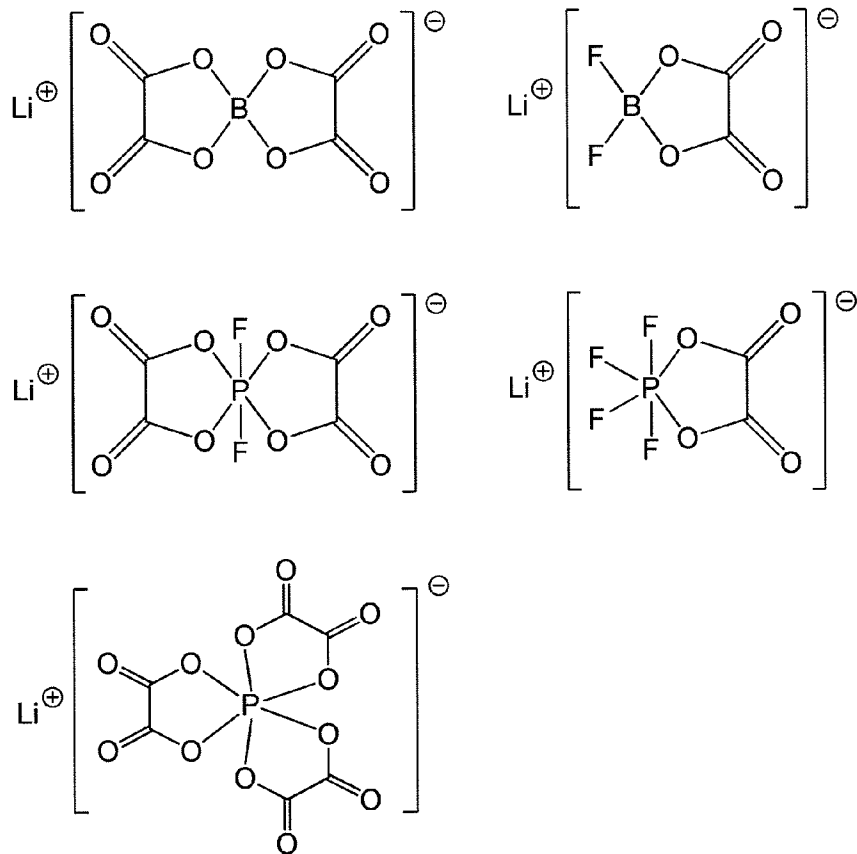
造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、または複数個存在するR⁷、R⁸はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。)である。

[0137] 具体的には、リチウムビス(オキサラト)ボレート、カリウムビス(オキサラト)ボレート、ナトリウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、カリウムジフルオロオキサラトボレート、ナトリウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、カリウムトリス(オキサラト)ホスフェート、ナトリウムトリス(オキサラト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、カリウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、ナトリウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、カリウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、ナトリウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムビス(マロナト)ボレート、カリウムビス(マロナト)ボレート、ナトリウムビス(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、カリウムジフルオロマロナトボレート、ナトリウムジフルオロマロナトボレート、リチウムトリス(マロナト)ホスフェート、カリウムトリス(マロナト)ホスフェート、ナトリウムトリス(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、カリウムジフルオロビス(マロナト)ホスフェート、ナトリ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、カリウムテトラフルオロマロナトホスフェート、ナトリウムテトラフルオロマロナトホスフェート、リチウムオキサラトマロナトボレート、カリウムオキサラトマロナトボレート、ナトリウムオキサラトマロナトボレート、リチウム(ビスオキサラト)(マロナト)ホスフェート、リチウム(オキサラト)(ビスマロナト)ホスフェート、ナトリウム(ビスオキサラト)(マロナト)ホスフェート、ナトリウム(オキサラト)(ビスマロナト)ホスフェート、カリウム(ビスオキサラト)(マロナト)ホスフェート、カリウム(オキサラト)(ビスマロナト)ホスフェート、リチウムジフルオロ(オキサラト)(マロナト)ホスフェート、カリウムジフルオロ(オキサラト)(

マロナト)ホスフェート、ナトリウムジフルオロ(オキサラト)(マロナト)ホスフェート、が挙げられる。

[0138] 中でも、下記のリチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、及びリチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、リチウムトリス(オキサラト)ホスフェートが特に好ましい。なお、(B)の化合物はリチウム塩も含まれるが、「1-1. 電解質」に記載のリチウム塩には含まれないものとする。

[化67]



[0139] 本発明の非水系電解液全体に対する(B)の化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液100質量%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、また、通常15質量%以下、好ましくは12質量%以下、より好ましくは10質量%以下の濃度で含有

させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。一方で多すぎる場合は、低温において析出して電池特性を低下させる場合があり、少なすぎる場合は、低温特性やサイクル特性、高温保存特性等の向上効果が十分に発現しない場合がある。

[0140] 尚、(A) 及び (B) で表されるリチウム塩は、上記「1-1. 電解質」にて記載されたりチウム塩と共に、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。(A)、(B)、及び「1-1. 電解質」にて記載されたりチウム塩を、2種以上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 や、 LiPF_6 と FSO_3Li 、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 とリチウムビス(オキサラト)ポレート、 LiPF_6 とリチウムジフルオロオキサラトポレート、 LiPF_6 とリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、 LiPF_6 とリチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、 LiPF_6 とリチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、 LiPF_6 と FSO_3Li と LiPO_2F_2 、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムビス(オキサラト)ポレート、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムビス(オキサラト)ポレート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムトリス(オキサラト)ホスフェート等の併用であり、負荷特性やサイクル特性を向上させる効果がある。

[0141] これらの中では、 LiPF_6 と FSO_3Li 、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 、 LiPF_6 とリチウムビス(オキサラト)ポレート、 LiPF_6 とリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、 LiPF_6 とリチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、 LiPF_6 とリチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェ

ート、 LiPF_6 と FSO_3Li と LiPO_2F_2 、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムビス（オキサラト）ボレート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムビス（オキサラト）ボレート、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、 LiPF_6 と FSO_3Li とリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 とリチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート等の併用がその効果が顕著である理由から特に好ましい。

[0142] LiPF_6 と LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 FSO_3Li 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート等を併用する場合、非水系電解液全体100質量%に対する LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 FSO_3Li 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート等の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上であり、一方その上限は通常12質量%以下、好ましくは10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、高温特性等の効果が向上する。一方で多すぎる場合は、低温において析出して電池特性を低下させる場合があり、少なすぎる場合は、低温特性やサイクル特性、高温保存特性等の向上効果が低下する場合がある。

[0143] 1-4-3. (C) 炭素-炭素不飽和結合またはフッ素原子の少なくとも1

つを有するカーボネート

本発明の非水系電解液は、一般式（１）で表される化合物とともに、炭素－炭素不飽和結合またはフッ素原子の少なくとも１つを有するカーボネート（以下、（C）の化合物ともいう）を含有することを特徴とする。（C）の化合物は、炭素－炭素不飽和結合またはフッ素原子を有するカーボネートであれば特に限定されず、鎖状であっても、環状であってもよい。ただし、一般式（１）で表される化合物はこれに含まれないものとする。

[0144] <不飽和環状カーボネート>

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、環状カーボネートの骨格内に不飽和結合を有するビニレンカーボネート類、或いは芳香環または炭素－炭素不飽和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。

[0145] 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－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。

[0146] 芳香環または炭素－炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－ビニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－ビニルエチレンカーボネート、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。

[0147] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレ

ンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネートが好ましく、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が特に好ましい。これらは安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

また、不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0148] <不飽和鎖状カーボネート>

炭素-炭素不飽和結合を有する鎖状カーボネート（以下、不飽和鎖状カーボネートともいう）としては、炭素-炭素不飽和結合を有する鎖状カーボネート類、或いは芳香環を有する置換基で置換された鎖状カーボネート類等が挙げられる。

[0149] 炭素-炭素不飽和結合を有する鎖状炭化水素を有する鎖状カーボネート類としては、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、メチル-1-プロペニルカーボネート、エチル-1-プロペニルカーボネート、ジ-1-プロペニルカーボネート、メチル（1-メチルビニル）カーボネート、エチル（1-メチルビニル）カーボネート、ジ（1-メチルビニル）カーボネート、メチル-2-プロペニルカーボネート、エチル-2-プロペニルカーボネート、ジ（2-プロペニル）カーボネート、1-ブテニルメチルカーボネート、1-ブテニルエチルカーボネート、ジ（1-ブテニル）カーボネート、メチル（1-メチル-1-プロペニル）カーボネート、エチル（1-メチル-1-プロペニル）カーボネート、ジ（1-メチル-1-プロペニル）カーボネート、メチル-1-エチルビニルカーボネート、エチル-1-エチルビニルカーボネート、ジ-1-エチルビニル

カーボネート、メチル（2-メチル-1-プロペニル）カーボネート、エチル（2-メチル-1-プロペニル）カーボネート、ジ（2-メチル-1-プロペニル）カーボネート、2-ブテニルメチルカーボネート、2-ブテニルエチルカーボネート、ジ-2-ブテニルカーボネート、メチル（1-メチル-2-プロペニル）カーボネート、エチル（1-メチル-2-プロペニル）カーボネート、ジ（1-メチル-2-プロペニル）カーボネート、メチル（2-メチル-2-プロペニル）カーボネート、エチル（2-メチル-2-プロペニル）カーボネート、ジ（2-メチル-2-プロペニル）カーボネート、メチル（1, 2-ジメチル-1-プロペニル）カーボネート、エチル（1, 2-ジメチル-1-プロペニル）カーボネート、ジ（1, 2-ジメチル-1-プロペニル）カーボネート、エチニルメチルカーボネート、エチルエチニルカーボネート、ジエチニルカーボネート、メチル-1-プロピニルカーボネート、エチル-1-プロピニルカーボネート、ジ-1-プロピニルカーボネート、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、ジ-2-プロピニルカーボネート、1-ブチニルメチルカーボネート、1-ブチニルエチルカーボネート、ジ-1-ブチニルカーボネート、2-ブチニルメチルカーボネート、2-ブチニルエチルカーボネート、ジ-2-ブチニルカーボネート、メチル（1-メチル-2-プロピニル）カーボネート、エチル（1-メチル-2-プロピニル）カーボネート、ジ（1-メチル-2-プロピニル）カーボネート、3-ブチニルメチルカーボネート、3-ブチニルエチルカーボネート、ジ-3-ブチニルカーボネート、メチル（1, 1-ジメチル-2-プロピニル）カーボネート、エチル（1, 1-ジメチル-2-プロピニル）カーボネート、ジチル（1, 1-ジメチル-2-プロピニル）カーボネート、メチル（1, 3-ジメチル-2-プロピニル）カーボネート、エチル（1, 3-ジメチル-2-プロピニル）カーボネート、ジチル（1, 3-ジメチル-2-プロピニル）カーボネート、メチル（1, 2, 3-トリメチル-2-プロピニル）カーボネート、エチル（1, 2, 3-トリメチル-2-プロピニル）カーボネート、ジチル（1, 2, 3

ートリメチル-2-プロピニル)カーボネート、等が挙げられる。

[0150] 芳香環を有する置換基で置換された鎖状カーボネート類としては、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、フェニルビニルカーボネート、アリルフェニルカーボネート、エニチルフェニルカーボネート、2-プロペニルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチル(2-メチルフェニル)カーボネート、エチル(2-メチルフェニル)カーボネート、(2-メチルフェニル)ビニルカーボネート、アリル(2-メチルフェニル)カーボネート、エニチル(2-メチルフェニル)カーボネート、2-プロペニル(2-メチルフェニル)カーボネート、ジ(2-メチルフェニル)カーボネート、メチル(3-メチルフェニル)カーボネート、エチル(3-メチルフェニル)カーボネート、(3-メチルフェニル)ビニルカーボネート、アリル(3-メチルフェニル)カーボネート、エニチル(3-メチルフェニル)カーボネート、2-プロペニル(3-メチルフェニル)カーボネート、ジ(3-メチルフェニル)カーボネート、メチル(4-メチルフェニル)カーボネート、エチル(4-メチルフェニル)カーボネート、(4-メチルフェニル)ビニルカーボネート、アリル(4-メチルフェニル)カーボネート、エニチル(4-メチルフェニル)カーボネート、2-プロペニル(4-メチルフェニル)カーボネート、ジ(4-メチルフェニル)カーボネート、ベンジルメチルカーボネート、ベンジリエチルカーボネート、ベンジルフェニルカーボネート、ベンジルビニルカーボネート、ベンジル-2-プロペニルカーボネート、ベンジリエチニルカーボネート、ベンジル-2-プロピニルカーボネート、ジベンジルカーボネート、メチル(2-シクロヘキシルフェニル)カーボネート、メチル(3-シクロヘキシルフェニル)カーボネート、メチル(4-シクロヘキシルフェニル)カーボネート、エチル(2-シクロヘキシルフェニル)カーボネート、ジ(2-シクロヘキシルフェニル)カーボネート、等が挙げられる。

[0151] 不飽和鎖状カーボネートとしては、上記の中でも、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、アリルメチルカ

ーボネート、アリルエチルカーボネート、ジアリルカーボネート、2-プロピニルメチルカーボネート、2-プロピニルエチルカーボネート、1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート、1-メチル-2-プロピニルエチルカーボネート、1, 1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート、ジプロピニルカーボネート、2-ブチニルメチルカーボネート、1-メチル-2-ブチニルメチルカーボネート、1, 1-ジメチル-2-ブチニルメチルカーボネート、ジブチニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、フェニルビニルカーボネート、アリルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ベンジルメチルカーボネート、ベンジリエチルカーボネート、ベンジルフェニルカーボネート、アリルベンジルカーボネート、ジベンジルカーボネート、2-プロピニルフェニルカーボネート、2-ブチニルフェニルカーボネートが好ましく、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、アリルメチルカーボネート、アリルエチルカーボネート、ジアリルカーボネート、2-プロピニルメチルカーボネート、1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート、1, 1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート、ジプロピニルカーボネート、2-ブチニルメチルカーボネート、1-メチル-2-ブチニルメチルカーボネート、1, 1-ジメチル-2-ブチニルメチルカーボネート、ジブチニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネートが特に好ましい。これらは安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

また、不飽和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有してもよい。

[0152] <フッ素化飽和カーボネート>

フッ素原子を有する飽和カーボネートとして、フッ素原子を有する飽和鎖状カーボネート（以下、フッ素化飽和鎖状カーボネートともいう）、及びフッ素原子を有する飽和環状カーボネート（以下、フッ素化飽和環状カーボネートともいう）のどちらも用いることができる。

- [0153] フッ素化飽和鎖状カーボネートのフッ素原子の数は、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。フッ素化飽和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。フッ素化飽和鎖状カーボネートとしては、フッ素化ジメチルカーボネート誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート誘導体等が挙げられる。
- [0154] フッ素化ジメチルカーボネート誘導体としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス（フルオロメチル）カーボネート、ビス（ジフルオロ）メチルカーボネート、ビス（トリフルオロメチル）カーボネート等が挙げられる。
- [0155] フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体としては、2-フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2-フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2-フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート等が挙げられる。
- [0156] フッ素化ジエチルカーボネート誘導体としては、エチルー（2-フルオロエチル）カーボネート、エチルー（2, 2-ジフルオロエチル）カーボネート、ビス（2-フルオロエチル）カーボネート、エチルー（2, 2, 2-トリフルオロエチル）カーボネート、2, 2-ジフルオロエチルー2'-フルオロエチルカーボネート、ビス（2, 2-ジフルオロエチル）カーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルー2'-フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルー2', 2'-ジフルオロエチルカーボネート、ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）カーボネート等が挙げられる。
- [0157] フッ素化飽和鎖状カーボネートとしては、特に2, 2, 2-トリフルオロ

エチルメチルカーボネート、及びビス（2，2，2-トリフルオロエチル）カーボネートが好ましい。

また、フッ素化飽和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有してもよい。

[0158] フッ素化飽和環状カーボネートとしては、炭素原子数2～6のアルキレン基を有する飽和環状カーボネートの誘導体が挙げられ、例えばエチレンカーボネート誘導体である。エチレンカーボネート誘導体としては、例えば、エチレンカーボネート又はアルキル基（例えば、炭素原子数1～4個のアルキル基）で置換されたエチレンカーボネートのフッ素化物が挙げられ、中でもフッ素原子が1～8個のものが好ましい。

[0159] 具体的には、モノフルオロエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-（フルオロメチル）-エチレンカーボネート、4-（ジフルオロメチル）-エチレンカーボネート、4-（トリフルオロメチル）-エチレンカーボネート、4-（フルオロメチル）-4-フルオロエチレンカーボネート、4-（フルオロメチル）-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4，5-ジメチルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジメチルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-5，5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0160] フッ素化飽和環状カーボネートとしては、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及び4，5-ジフルオロ-4，5-ジメチルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。これらは高いイオン伝導性を与え、かつ好適に界面保護被膜を形成する。

また、フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2

種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0161] <フッ素化不飽和環状カーボネート>

炭素-炭素不飽和結合及びフッ素原子の両方を有する環状カーボネート（以下、フッ素化不飽和環状カーボネートともいう）としては、フッ素化ビニレンカーボネート誘導体、芳香環又は炭素-炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体等が挙げられる。

[0162] フッ素化ビニレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、等が挙げられる。

[0163] 芳香環又は炭素-炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0164] フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4

ーフルオロー5ービニルエチレンカーボネート、4ーフルオロー5ーアリルエチレンカーボネート、4, 4ージフルオロー5ービニルエチレンカーボネート、4, 4ージフルオロー5ーアリルエチレンカーボネート、4, 5ージフルオロー4ービニルエチレンカーボネート、4, 5ージフルオロー4ーアリルエチレンカーボネート、4ーフルオロー4, 5ージビニルエチレンカーボネート、4ーフルオロー4, 5ージアリルエチレンカーボネート、4, 5ージフルオロー4, 5ージビニルエチレンカーボネート、4, 5ージフルオロー4, 5ージアリルエチレンカーボネートが好ましい。これらは安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

また、フッ素化不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0165] <フッ素化不飽和鎖状カーボネート>

炭素ー炭素不飽和結合及びフッ素原子の両方を有する鎖状カーボネート（以下、フッ素化不飽和鎖状カーボネートともいう）としては、1ーフルオロビニルメチルカーボネート、2ーフルオロビニルメチルカーボネート、1, 2ージフルオロビニルメチルカーボネート、エチルー1ーフルオロビニルカーボネート、エチルー2ーフルオロビニルカーボネート、エチルー1, 2ージフルオロビニルカーボネート、ビス（1ーフルオロビニル）カーボネート、ビス（2ーフルオロビニル）カーボネート、ビス（1, 2ージフルオロビニル）カーボネート、1ーフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、2ーフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、3ーフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、1, 2ージフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、1, 3ージフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、2, 3ージフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、3, 3ージフルオロー1ープロペニルメチルカーボネート、1ーフルオロー2ープロペニルメチルカーボネート、2ーフルオロー2ープロペニルメチルカーボネート、3ーフルオロー2ープロペニルメチルカーボネート、1, 1ージフルオロー2ープロペニルメチルカーボネート、1, 2ージフルオロー2ープロペニル

メチルカーボネート、1, 3-ジフルオロ-2-プロピニルメチルカーボネート、2, 3-ジフルオロ-2-プロピニルメチルカーボネート、フルオロエチニルメチルカーボネート、3-フルオロ-1-プロピニルメチルカーボネート、1-フルオロ-2-プロピニルメチルカーボネート、3-フルオロ-2-プロピニルメチルカーボネート、等があげられる。

また、フッ素化不飽和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有してもよい。

[0166] (C) の化合物の分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、50以上、250以下が好ましい。不飽和環状カーボネートの場合、より好ましくは80以上、150以下、フッ素化不飽和環状カーボネートの場合は、より好ましくは100以上、200以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。

[0167] (C) の化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つを有するカーボネートの場合の配合量は、非水系溶媒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、さらに好ましくは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、さらに好ましくは3質量%以下である。

フッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネートを用いる場合の配合量は、非水系電解液100質量%中、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、また好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

[0168] 特にフッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネートに、溶媒としての役割を果させる場合、その配合量は非水系電解液100質量%中、好ましく

は5質量%以上、より好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、また好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。この範囲内であれば、電池を高電圧動作させた際に非水系電解液の副分解反応を抑制でき、電池耐久性を高めることができると共に、非水系電解液の電気伝導率の極端な低下を防ぐことができる。溶媒として用いる場合は、フッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネートの中でも、フッ素化飽和カーボネートであることが好ましい。

[0169] 一方、フッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネートに、助剤としての役割を果たさせる場合、その配合量は、非水系電解液100質量%中、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.2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。この範囲内であれば、電荷移動抵抗を過度に増加させずに耐久性を向上させるため、高電流密度での充放電耐久性を向上させることができる。助剤として用いる場合は、フッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネートとしては、フッ素化飽和カーボネート、フッ素化不飽和環状カーボネート、フッ素化不飽和鎖状カーボネートの何れも用いることができる。

[0170] 更に、フッ素原子を少なくとも1つを有するカーボネートを2種以上併用する場合であっても、上記の範囲内で調整することが好ましい。

尚、フッ素原子を少なくとも1つ有するカーボネートの溶媒および助剤としての役割について上述したが、実際に用いる場合は溶媒あるいは助剤に明確な境界線は存在せず、任意の割合で非水系電解液を調製できるものとする。

[0171] また、一般式(1)で表される化合物と(C)の化合物の配合量の割合は、特に限定されないが、(C)の化合物が不飽和結合を有するカーボネートの場合、不飽和結合を有するカーボネートの合計含有質量を $[M_{(c)}]$ 、一般式(1)で表される化合物の合計含有質量を $[M_{(1)}]$ としたときに、通常、 $[M_{(1)}]/[$

M_0]が100~0.01、より好ましくは20~0.05、さらに好ましくは10~0.1である。

[0172] 1-5. 助剤

本発明の非水系電解液電池において、一般式(1)で表される化合物と(A)~(C)の化合物以外に、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、過充電防止剤、その他の助剤、等が挙げられる。

[0173] <過充電防止剤>

本発明の非水系電解液において、非水系電解液電池が過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制するために、過充電防止剤を用いることができる。

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。中でも、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物が好ましい。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。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンと*t*-ブチルベンゼン又は*t*-アミルベンゼンとの組み合わせ、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれる少なくと

も1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

[0174] 過充電防止剤の配合量は、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。過充電防止剤は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.1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、過充電防止剤の効果を十分に発現させやすく、また、高温保存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。過充電防止剤は、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。

[0175] <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、スピロビスー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；2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ジビニル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のスピロ化合物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、1-プロペン-1,3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、1,4-ブタンスルトン、1-ブテン-1,4-スルトン、3-ブテン-1,4-スルトン、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレ

ン、ジフェニルスルホン、N，N-ジメチルメタンスルホンアミド、N，N-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；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；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、2-メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-2-ペンテンニトリル、3-メチル-2-ペンテンニトリル、2-ヘキセンニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2-フルオロプロピオニトリル、3-フルオロプロピオニトリル、2，2-ジフルオロプロピオニトリル、2，3-ジフルオロプロピオニトリル、3，3-ジフルオロプロピオニトリル、2，2，3-トリフルオロプロピオニトリル、3，3，3-トリフルオロプロピオニトリル、3，3'-オキシジプロピオニトリル、3，3'-チオジプロピオニトリル、1，2，3-プロパントリカルボニトリル、1，3，5-ペンタントリカルボニトリル、ペンタフルオロプロピオニトリル等のシアノ基を1つ有する化合物；マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert-ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2，2-ジメチルスクシノニトリル、2，3-ジメチルスクシノニトリル、トリメチルスクシノニトリル、テトラメチルスクシノニトリル3，3'-（エチレンジオキシ）ジプロピオニトリル、3，3'-（エチレンジチオ）ジプロピオニトリル等のシアノ基を2つ有する化合物；1，12-ジイソシアナトドデカン、1，11-ジイソ

シアナトウンデカン、1, 10-ジイソシアナトデカン、1, 9-ジイソシアナトノナン、1, 8-ジイソシアナトオクタン、1, 7-イソシアナトヘプタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン等のイソシアネート基を2つ有する化合物；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、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物等が挙げられる。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。

[0176] 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、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0177] 以上に記載してきた非水系電解液は、本発明に記載の非水系電解液電池の内部に存在するものも含まれる。具体的には、リチウム塩や溶媒、助剤等の非水系電解液の構成要素を別途合成し、実質的に単離されたものから非水系電解液を調整し、下記に記載する方法にて別途組み立てた電池内に注液して得た非水系電解液電池内の非水系電解液である場合や、本発明の非水系電解液の構成要素を個別に電池内に入れておき、電池内にて混合させることにより本発明の非水系電解液と同じ組成を得る場合、更には、本発明の非水系電解液を構成する化合物を該非水系電解液電池内で発生させて、本発明の非水系電解液と同じ組成を得る場合も含まれるものとする。

[0178] 2. 電池構成

本発明の非水系電解液電池は、非水系電解液電池の中でも二次電池用、例

例えばリチウム二次電池用の電解液として用いるのに好適である。以下、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液電池について説明する。

本発明の非水系電解液二次電池は、公知の構造を採ることができ、典型的には、イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出可能な負極及び正極と、上記の本発明の非水系電解液とを備える。

[0179] 2-1. 負極

以下に負極に使用される負極活物質について述べる。負極活物質としては、電気化学的に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。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て併用してもよい。

[0180] <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) 人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を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。

[0181] 上記(2)の人造炭素質物質並びに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を一歩黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、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。

[0182] 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。

[0183] 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、並びに、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。

[0184] 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、さら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。

[0185] 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。

[0186] 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、さら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、非水系電解液二次電池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。

[0187] 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、一般式(A)で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、一般式(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ピング・脱ドーピングの際の構造が安定であることから好ましい。

[0188]
$$Li_xTi_yM_zO_4 \quad (A)$$

[一般式(1)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。]

上記の一般式 (A) で表される組成の中でも、

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

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

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

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。

[0189] 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 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(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。

[0190] <炭素質材料の物性>

負極活物質として炭素質材料を用いる場合、以下の物性を有するものであることが望ましい。

(菱面体晶率)

菱面体晶率は、X線広角回折法 (XRD) による菱面体晶構造黒鉛層 (ABCスタッキング層) と六方晶構造黒鉛層 (ABスタッキング層) の割合から次式を用いて求めることができる。

菱面体晶率 (%) = XRDのABC (101) ピークの積分強度 ÷

$$\text{XRDのAB (101) ピーク積分強度} \times 100$$

ここで、本発明で用いることができる炭素質材料の菱面体晶率は、下限値としては、通常0%以上、好ましくは3%以上、更に好ましくは5%以上、特に好ましくは12%以上である。また、上限値としては、好ましくは35%以下、より好ましくは27%以下、更に好ましくは24%以下、特に好ましくは20%以下の範囲である。ここで、菱面体晶率が0%とは、ABCスタッキング層に由来するXRDピークが全く検出されないことを指す。また0%より大きいとは、ABCスタッキング層に由来するXRDピークが僅かでも検出されていることを指す。

[0191] 菱面体晶率が上記範囲内であれば、例えば、炭素質材料の結晶構造中に欠陥が少なく電解液との反応性が小さく、サイクル中の電解液の消耗が少なく

サイクル特性に優れるので好ましい。

[0192] 菱面体晶率を求めるためのXRDの測定方法は、0.2mmの試料板に黒鉛粉体が配向しないように充填し、X線回折装置（例えば、PANalytical社製 X'Pert Pro MPDでCuK α 線にて、出力45kV、40mA）で測定した。得られた回折パターンを使用し解析ソフトJADE 5.0を用い、非対称ピアソンV I I関数を用いたプロファイルフィッティングにより前記ピーク積分強度をそれぞれ算出し、前記式から菱面体晶率を求める。

[0193] X線回折測定条件は次の通りである。なお、「 2θ 」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu（K α 線）グラファイトモノクロメーター

・スリット：

ソーラーズリット 0.04度

発散スリット 0.5度

横発散マスク 15mm

散乱防止スリット 1度

・測定範囲及びステップ角度／計測時間：

（101）面：41度 $\leq 2\theta \leq 47.5$ 度 0.3度／60秒

・バックグラウンド補正：

42.7から45.5度の間を直線で結び、バックグラウンドとし差し引く。

。

・菱面体晶構造黒鉛粒子層のピーク：43.4度付近のピークのことを指す。

。

・六方晶構造黒鉛粒子層のピーク：44.5度付近のピークのことを指す。

[0194] 上記範囲の菱面体晶率を有する黒鉛粒子を得る方法は、従来の技術を用いて製造する方法を採用することが可能であり、特に限定されないが、黒鉛粒子を500℃以上の温度で熱処理することにより製造することが好ましい。特に、黒鉛粒子に衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与える。この他、本発明で規定する菱面体晶率は、機

械的作用の強度、処理時間、繰り返しの有無などを変えることでも調整することが可能である。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行なう装置が好ましい。また、炭素材料を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するもの、若しくは、循環機構を有しないが装置を複数台連結させ処理する機構を有するものであるのが好ましい。好ましい装置の一例として、(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムなどを挙げるができる。

[0195] また、前記機械的作用を与えた後に熱処理を加えることがより好ましい。更に前記機械的作用を与えた後に炭素前駆体と複合化し700℃以上の温度で熱処理を加えることが特に好ましい。

[0196] (X線パラメータ)

炭素質材料の学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が、0.335nm以上であることが好ましく、また、通常0.360nm以下であり、0.350nm以下が好ましく、0.345nm以下がさらに好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた炭素質材料の結晶子サイズ(Lc)は、1.0nm以上であることが好ましく、中でも1.5nm以上であることがさらに好ましい。

[0197] (体積基準平均粒径)

炭素質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1μm以上であり、3μm以上が好ましく、5μm以上がさらに好ましく、7μm以上が特に好ましく、また、通常100μm以下であり、50μm以下が好ましく、40μm以下がより好ましく、30μm以下がさらに好ましく、25μm以下が特に好ましい。

[0198] 体積基準平均粒径が上記範囲を下回ると、不可逆容量が増大して、初期の電池容量の損失を招くことになる場合がある。また、上記範囲を上回ると、

塗布により電極を作製する際に、不均一な塗面になりやすく、電池製造工程上望ましくない場合がある。

体積基準平均粒径の測定は、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液（約10mL）に炭素粉末を分散させて、レーザー回折・散乱式粒度分布計（堀場製作所社製LA-700）を用いて行なう。該測定で求められるメジアン径を、本発明の炭素質材料の体積基準平均粒径と定義する。

[0199]（ラマンR値、ラマン半値幅）

炭素質材料のラマン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以上であり、0.03以上が好ましく、0.1以上がさらに好ましく、また、通常1.5以下であり、1.2以下が好ましく、1以下がさらに好ましく、0.5以下が特に好ましい。

[0200] ラマンR値が上記範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトが少なくなる場合がある。即ち、充電受入性が低下する場合がある。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に電極板と平行方向に結晶が配向しやすくなり、負荷特性の低下を招く場合がある。特にラマンR値が0.1以上の負極活物質と一般式（1）に記載の化合物を併用すると、負極表面で被膜が良好なネットワークを形成し、かつ好適な被膜密度となるため、保存特性やサイクル特性、負荷特性を劇的に向上させることができる。

[0201] 一方、上記範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、非水系電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く場合がある。

また、炭素質材料の 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} 以上であり、 15 cm^{-1} 以上が好ましく、また、通常 100 cm^{-1} 以下であり、 80 cm^{-1} 以下が好ましく、 60 cm^{-1} 以下がさらに好ましく、 40 cm^{-1} 以下が特に好ましい。

[0202] ラマン半値幅が上記範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトが少なくなる場合がある。即ち、

充電受入性が低下する場合がある。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に電極板と平行方向に結晶が配向しやすくなり、負荷特性の低下を招く場合がある。一方、上記範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、非水系電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く場合がある。

[0203] ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（日本分光社製ラマン分光器）を用いて、試料を測定セル内へ自然落下させて充填し、セル内のサンプル表面にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させることにより行なう。得られるラマンスペクトルについて、 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピーク P_B の強度 I_B とを測定し、その強度比 R ($R = I_B / I_A$)を算出する。該測定で算出されるラマン R 値を、本発明の炭素質材料のラマン R 値と定義する。また、得られるラマンスペクトルの 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の半値幅を測定し、これを本発明の炭素質材料のラマン半値幅と定義する。

[0204] また、上記のラマン測定条件は、次の通りである。

- ・アルゴンイオンレーザー波長 : 514.5 nm
- ・試料上のレーザーパワー : $15\sim 25\text{ mW}$
- ・分解能 : $10\sim 20\text{ cm}^{-1}$
- ・測定範囲 : $1100\text{ cm}^{-1}\sim 1730\text{ cm}^{-1}$
- ・ラマン R 値、ラマン半値幅解析 : バックグラウンド処理、
- ・スムージング処理 : 単純平均、コンボリューション5ポイント

[0205] (配向比)

炭素質材料の配向比は、通常 0.005 以上であり、 0.01 以上が好ましく、 0.015 以上がさらに好ましく、また、通常 0.67 以下である。配向比が、上記範囲を下回ると、高密度充放電特性が低下する場合がある。なお、上記範囲の上限は、炭素質材料の配向比の理論上限値である。

[0206] 配向比は、試料を加圧成型してからX線回折により測定する。試料 0.4

7 g を直径 17 mm の成型機に充填し 58.8 MN · m⁻² で圧縮して得た成型体を、粘土を用いて測定用試料ホルダーの面と同一面になるようにセットして X 線回折を測定する。得られた炭素の (110) 回折と (004) 回折のピーク強度から、(110) 回折ピーク強度 / (004) 回折ピーク強度で表わされる比を算出する。該測定で算出される配向比を、本発明の炭素質材料の配向比と定義する。

[0207] X 線回折測定条件は次の通りである。なお、「2θ」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu (Kα線) グラファイトモノクロメーター

・スリット：

発散スリット = 0.5 度

受光スリット = 0.15 mm

散乱スリット = 0.5 度

・測定範囲及びステップ角度 / 計測時間：

(110) 面：75 度 ≤ 2θ ≤ 80 度 1 度 / 60 秒

(004) 面：52 度 ≤ 2θ ≤ 57 度 1 度 / 60 秒

[0208] (アスペクト比 (粉))

炭素質材料のアスペクト比は、通常 1 以上、また、通常 10 以下であり、8 以下が好ましく、5 以下がさらに好ましい。アスペクト比が、上記範囲を上回ると、極板化時にスジ引きや、均一な塗布面が得られず、高電流密度充放電特性が低下する場合がある。なお、上記範囲の下限は、炭素質材料のアスペクト比の理論下限値である。

[0209] アスペクト比の測定は、炭素質材料の粒子を走査型電子顕微鏡で拡大観察して行う。厚さ 50 μm 以下の金属の端面に固定した任意の 50 個の黒鉛粒子を選択し、それぞれについて試料が固定されているステージを回転、傾斜させて、3 次元的に観察した時の炭素質材料粒子の最長となる径 a と、それと直交する最短となる径 b を測定し、a / b の平均値を求める。該測定で求められるアスペクト比 (a / b) を、本発明の炭素質材料のアスペクト比と定義する。

[0210] <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、乾燥した後プレスすることによって形成することができる。

[0211] 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。

[0212] （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、例えば、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。

[0213] 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、さら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である。

[0214] 集電体の厚さは、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下である。負極集電体の厚さが厚過ぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄過ぎると取り扱いが困難になることがあるためである。

[0215] （結着材）

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)、イソプレングム、ブタジエングム、フッ素ゴム、NBR(アクリロニトリル・ブタジエングム)、エチレン・プロピレング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・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子;シンジオタクチックー1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子;ポリフッ化ビニリデン、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。

[0216] 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%以上がさらに好ましく、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%以下がさらに好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対するバインダーの割合が、上記範囲を上回ると、バインダー量が電池容量に寄与しないバインダー割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

[0217] 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%以上がさらに好ましく、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%以下がさらに好ましい。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%以上がさらに好ましく、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%以下がさらに好

ましい。

[0218] (増粘剤)

増粘剤は、通常、負極活物質層を作製する際の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、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。

[0219] さら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%以上がさらに好ましく、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%以下がさらに好ましい。

[0220] (電極密度)

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

[0221] (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、特に制限されないが、負極板から金属箔(集電体)厚さを差し引いた負極活物質層の厚さは通常 $15 \mu\text{m}$ 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 μm 以下が望ましい。

[0222] (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
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。

[0223] 2-2. 正極

<正極活物質>

以下に正極に使用される正極活物質について述べる。

[0224] (組成)

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・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。

[0225] 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、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等の
リチウム・マンガン複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸
化物、等が挙げられる。また、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Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、L
i、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したも
の等が挙げられ、具体例としては、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミ
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・コバル
ト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチ
ウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物等が挙げられる。これらの

中でも、電池特性が良好であるため、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物が好ましい。

[0226] 置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1+a}\text{MO}_2$ (M=遷移金属であり、例えば、Li、Ni、Mn及びCoからなる群より選ばれる金属など) 等が挙げられる (a ; $0 < a \leq 3.0$)。これらの置換金属元素の組成式中での比率は、それを用いた電池の電池特性や材料のコストなどの関係により適宜調節される。

[0227] リチウム含有遷移金属リン酸化合物は、 Li_xMPO_4 (M=周期表の第4周期の4族~11族の遷移金属からなる群より選ばれた一種の元素、xは $0 < x < 1.2$) で表すことができ、上記遷移金属 (M) としては、V、Ti、Cr、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba、Co、Ni、Fe、Mnおよび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、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。例えば、 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、 LiMnPO_4 等のリン酸マンガン類、 LiNiPO_4 等のリン酸ニッケル類、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等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

これらの中でも、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類が、高温・充電状態での金属溶出が起こりにくく、また安価であるために好適に用いられる。

[0228] なお、上述の「 Li_xMPO_4 を基本組成とする」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。さらに、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い。上記他元素置換を行う場合は、0.1mol%以上、5mol%以下が好ましく、さらに好ましくは0.2mol%以上、2.5mol%以下である。

[0229] 上記正極活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、異元素が導入されてもよい。異元素としては、B、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、Mo、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、N、F、Cl、Br、Iの何れか1種以上の中から選択される。これらの異元素は、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

[0230] (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用品いてもよい。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。

[0231] 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。

[0232] 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0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、さらに好ましくは10 ppm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、さらに好ましくは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、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ため、本組成範囲が好ましい。

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ものを「正極活物質」という。

[0233] (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が、中でも一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成り、その二次粒子の形状が球状ないし楕円球状であるものが好ましい。通常、電気化学素子はその充放電に伴い、電極中の活物質が膨張収縮をするため、そのストレスによる活物質の破壊や導電パス切れ等の劣化がおきやすい。そのため一次粒子のみの単一粒子活物質であるよりも、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成したものである方が膨張収縮のストレスを緩和して、劣化を防ぐため好ましい。また、板状等軸配向性の粒子であるよりも球状ないし楕円球状の粒子の方が、電極の成形時の配向が少ないため、充放電時の電極の膨張収縮も少なく、また電極を作成する際の導電材との混合においても、均一に混合されやすいため好ましい。

[0234] (メジアン径 d_{50})

正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} (一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径) は好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは

0.5 μm 以上、さらに好ましくは1.0 μm 以上、最も好ましくは2 μm 以上であり、上限は、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは18 μm 以下、さらに好ましくは16 μm 以下、最も好ましくは15 μm 以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下を招いたり、電池の正極作成、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ該正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性をさらに向上させることができる。

[0235] なお、本発明では、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてHORIIBA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率1.24を設定して測定される。

[0236] (平均一次粒子径)

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、該正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは0.03 μm 以上、より好ましくは0.05 μm 以上、さらに好ましくは0.08 μm 以上であり、特に好ましくは0.1 μm 以上であり、上限は、好ましくは5 μm 以下、より好ましくは4 μm 以下、さらに好ましくは3 μm 以下、最も好ましくは2 μm 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

[0237] なお、本発明では、一次粒子径は、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察により測定される。具体的には、10000倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の5

0個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

[0238] <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、正極活物質と結着材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、正極活物質と結着材、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を液体媒体に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成されることにより正極を得ることができる。

[0239] 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95質量%以下、より好ましくは93質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0240] 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 、さらに好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、上限としては、好ましくは 4.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 3.8 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 3.6 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体/活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0241] (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。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0242] (結着材)

正極活物質層の製造に用いる結着材としては、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。

[0243] 正極活物質層中の結着材の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは3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、さらに好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着材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。

[0244] (増粘剤)

増粘剤は、通常、正極活物質層の製造に用いるスラリーの粘度を調製するために使用することができる。特に水系媒体を用いる場合、増粘剤と、ステレンーブタジエンゴム(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。さら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0.5質量%以上、より好ましくは0.6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。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0245] (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。

[0246] 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、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、また上限は、通常 1mm 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0247] 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。

[0248] (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、正極板から金属箔(集電体)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下限として、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上で、上限としては、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450\mu\text{m}$ 以下である。

[0249] (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。

[0250] 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、本発明の非水系電解液は、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、本発明の非水系電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0251] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、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、さらに好ましくはポリオレフィンである。これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0252] 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、10 μm 以上がさらに好ましく、また、通常50 μm 以下であり、40 μm 以下が好ましく、30 μm 以下がさらに好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、非水系電解液二次電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0253] さらに、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上がさらに好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下がさらに好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0254] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、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。

[0255] 形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着材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 $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着材として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0256] セパレータの非電解液二次電池における特性を、ガーレ値で把握することができる。ガーレ値とは、フィルム厚さ方向の空気の通り抜け難さを示し、 100ml の空気が該フィルムを通過するのに必要な秒数で表されるため、数値が小さい方が通り抜け易く、数値が大きい方が通り抜け難いことを意味する。すなわち、その数値が小さい方がフィルムの厚さ方向の連通性が良いことを意味し、その数値が大きい方がフィルムの厚さ方向の連通性が悪いことを意味する。連通性とは、フィルム厚さ方向の孔のつながり度合いである。本発明のセパレータのガーレ値が低ければ、様々な用途に使用することが出来る。例えば非水系リチウム二次電池のセパレータとして使用した場合、ガーレ値が低いということは、リチウムイオンの移動が容易であることを意味し、電池性能に優れるため好ましい。セパレータのガーレ値は、任意ではあるが、好ましくは $10\sim 1000$ 秒/ 100ml であり、より好ましくは $15\sim 800$ 秒/ 100ml であり、更に好ましくは $20\sim 500$ 秒/ 100ml である。ガーレ値が 1000 秒/ 100ml 以下であれば、実質的に

は電気抵抗が低く、セパレータとしては好ましい。

[0257] 2-4. 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。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。

[0258] 電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、さらには、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0259] <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。

[0260] 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、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする

場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

[0261] <保護素子>

保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大する P T C (P o s i t i v e T e m p e r a t u r e C o e f f i c i e n t)、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等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。

[0262] <外装体>

本発明の非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体内に収納して構成される。この外装体は、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。具体的に、外装体の材質は任意であるが、通常は、例えばニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミウム又はその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

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。

実施例

[0263] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさら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。

[0264] <一般式（1）で表される化合物の合成>

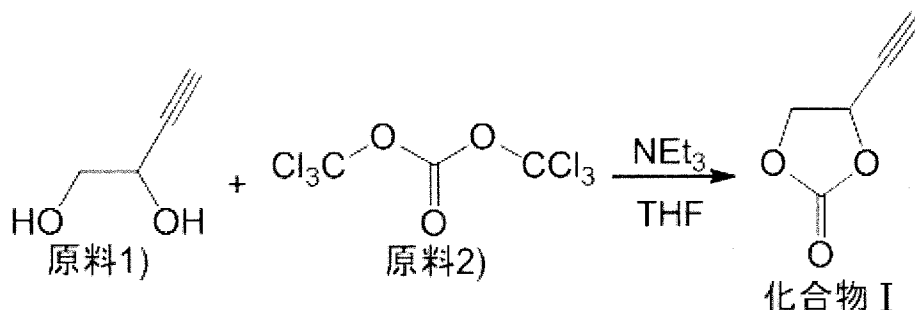
本実施例で用いる一般式（1）で表される化合物は、下記の方法により合成した。

[0265] [化合物 I の合成]

原料 1) は、非特許文献 (J o u r n a l o f O r g a n i c C e m i s t r y , 5 6 (3) , 1 0 8 3 - 1 0 8 8 (1 9 9 1)) の方法に

従って合成を行った。次に原料 1) を用い、非特許文献 (European journal of organic chemistry, 2009 (20), 2836-2844) に準じる方法により、化合物 I を得た。

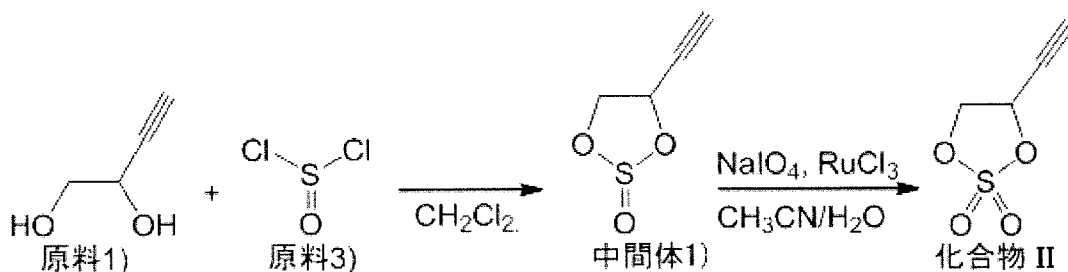
[化68]



[0266] [化合物 I I の合成]

窒素気流下、塩化メチレンに原料 1) を溶解し、原料 3) の塩化メチレン溶液を滴下した。室温で 3 時間攪拌後、水を加えて反応を停止し、有機層を飽和重曹水・水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件で溶媒を除去し中間体 1) を得た。この中間体 1) をアセトニトリルに溶解させ、氷冷しながら、触媒量の塩化ルテニウムを溶解させた水溶液、過ヨウ素酸ナトリウムを順に加え、1 時間攪拌した。ジエチルエーテル、飽和重曹水を加え、有機層に抽出した。硫酸ナトリウムを用いて乾燥したのちシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 I I を得た。

[化69]

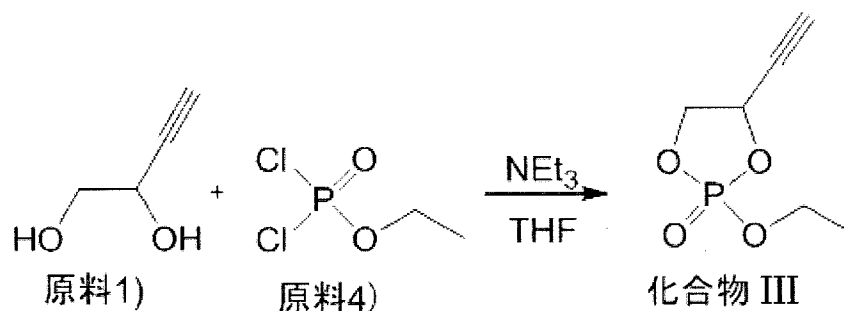


[0267] [化合物 I I I の合成]

窒素気流下、テトラヒドロフラン原料 1) を溶解させ、トリエチルアミンを加え塩基性にした後、原料 4) のテトラヒドロフラン溶液を滴下した。その後、室温で 2 時間攪拌し、析出した白色粉末をろ別後、減圧条件で溶媒を

除去し、化合物 I I I を得た。

[化70]



[0268] 化合物 I ~ I I I のスペクトルデータを以下に示す。

[0269] [表1]

表 1

化合物	質量スペクトル		$^1\text{H NMR}$ in CDCl_3 ppm vs TMS
	CI, m/z	EI, m/z	
化合物 I 		112 [M^+] 52 [C_4H_4]	2.80(1H) 4.39-4.44(1H) 4.64-4.68(1H) 5.30-5.34(1H)
化合物 II 	166 [$\text{M}+\text{NH}_4^+$]	102 [$\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2\text{S}$] 52 [C_4H_4]	2.96(1H) 4.18-4.64(2H) 5.04-5.29(1H)
化合物 III 	177 [$\text{M}+\text{H}^+$]	132 [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{P}$] 68 [$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$] 52 [C_4H_4]	2.76(1H) 4.21-4.61(2H) 5.10-5.25(1H)

[0270] <実施例 A >

[負極の作製]

炭素質材料 98 質量部に、増粘剤及びバインダーとして、それぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメ

チルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%) 100 質量部及びスチレンーブタジエンゴムの水性ディスパーション (スチレンーブタジエンゴムの濃度 50 質量%) 2 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ 10 μm の銅箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 30 mm、長さ 40 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出し、実施例 1~4、比較例 1~3、及び参考例 1 に用いる負極とした。

[0271] [正極の作製]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ を 90 質量%と、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量%と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン 5 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ 15 μm のアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 30 mm、長さ 40 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出し、実施例 1~4、比較例 1~3、及び参考例 1 に用いる正極とした。

[0272] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、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の混合物 (体積比 30 : 30 : 40) に乾燥した LiPF_6 を 1 mol/L の割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表 2 に記載の割合で化合物を混合し、実施例 1~3、比較例 1~3、及び参考例 1 に用いる電解液とした。

[0273] [リチウム二次電池の製造]

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 μm) 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を突設させながら挿入した後、表 2 に記載の電解液をそれぞれ袋内に注入し、真空封止を行い、シート状電池を作製し、実施例 1

～ 4、比較例 1～ 3、及び参考例 1 に用いる電池とした。

[0274] [初期放電容量の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において0.2Cに相当する定電流で慣らし運転を行った。慣らし運転を行った電池を、25℃において0.2Cに相当する定電流で充電した後、0.2Cに相当する定電流で放電を実施して初期放電容量を求めた。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、また0.2Cとはその1/5の電流値を表す。

[0275] [電池内電解液の分析]

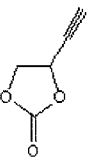
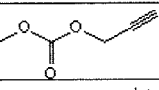
参考例 1 に用いた電池を、慣らし運転が完了したリチウム二次電池から電解液を抜き出し、イオンクロマトグラフィーにより $LiPO_2F_2$ の定量分析を行った。

[0276] [サイクル特性の評価]

慣らし運転を行ったリチウム二次電池を、60℃において、2Cの定電流で充電後、2Cの定電流で放電する過程を1サイクルとして、500サイクル実施し、500サイクル目の放電容量を求めた。

[0277] [表2]

表 2

	一般式(1)の化合物		(A)の化合物		その他化合物		500サイクル後の放電容量(%)
	構造式	質量部	構造式	質量部	構造式	質量部	
実施例1		0.5	$LiPO_2F_2$	0.037	なし		121.4
実施例2				0.05			125.8
実施例3			1.0	125.4			
実施例4			$LiSO_3F$	1.0			123.3
参考例1			$LiPO_2F_2$	<0.005			112.5
比較例1	なし		なし			0.5	108.8
比較例2							109.6
比較例3							なし

※サイクル特性評価時における1サイクル中の充電電圧は4.1V、放電電圧は3.0Vとした。
 ※参考例1の $LiPO_2F_2$ 濃度は検出下限界未満であった。
 ※放電容量は比較例3を100としたときの相対値である。

[0278] 表 2 から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例 1～ 4）は、本発明に係る非水系電解液でないものを用いた電池（比較例

1～3、参考例1)と比較して、サイクル容量維持率に優れる。この理由として、一般式(1)で表される化合物と共に(A)の化合物を導入した場合、一般式(1)で表される化合物が形成する電極保護層に(A)の化合物が取り込まれ、電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような特筆すべき電池耐久性の向上が引き起こされるものと推測される。

一方で、三重結合を有する化合物であっても、一般式(1)で表される範囲に含まれない化合物を用いた場合には、本発明の顕著な効果は見られなかった(比較例2)。

[0279] <実施例B>

[正極の作製]

正極活物質としてLiCoO₂を90質量%と、導電材としてのアセチレンブラック5質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、厚さ15μmのアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅30mm、長さ40mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出し、実施例5～17及び比較例4～7に用いる正極とした。

[0280] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、モノフルオロエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(体積比30:70)に乾燥したLiPF₆を1mol/Lの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表3に記載の割合で化合物を混合し、実施例5～17、及び比較例4～7に用いる電解液とした。

[0281] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記電解液を使用した以外、上記実施例<A>と同様にしてシート状電池を作製した。

[0282] [初期放電容量の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状

態で、25°Cにおいて0.2Cに相当する定電流で慣らし運転を行った。慣らし運転を行った電池を、25°Cにおいて0.2Cに相当する定電流で充電した後、0.2Cに相当する定電流で放電を実施して初期放電容量を求めた。

[0283] [サイクル特性の評価]

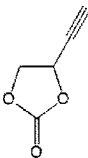
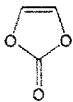
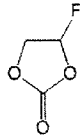
初期放電容量評価を行ったリチウム二次電池を、45°Cにおいて、0.5Cの定電流で充電後、0.5Cの定電流で放電する過程を1サイクルとして、100サイクル実施した。(100サイクル目の放電容量) ÷ (1サイクル目の放電容量) × 100の計算式から、放電容量維持率を求めた。

[0284] [高温保存特性の評価]

初期放電容量の評価が完了したリチウム二次電池を、25°Cにおいて、0.2Cの定電流一定電圧(0.05Cカット)で充電後、85°Cで24時間保存し、電池を室温まで冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、高温保存前後の体積変化から発生したガス量を求めた。

[0285] [表3]

表 3

	一般式(1)で表される化合物		(C)の化合物①		(C)の化合物②		サイクル容量維持率(%)	高温保存ガス発生量(%)
	構造式	質量部	構造式	質量部	構造式	質量部		
実施例5		0.05		1.00		32.81	87.4	未実施
実施例6		0.15		0.60		32.77	87.7	
実施例7				0.30		32.91	86.4	
実施例8				0.40		33.01	85.4	
実施例9				0.20		32.92	88.1	
実施例10				0.10		32.99	85.8	
実施例11				0.60		32.92	88.4	
実施例12		0.30		33.06		84.6	未実施	
実施例13		1.00		32.82		51.2		
実施例14		0.50		42.65		52.6		
実施例15		3.00		41.58		52.6		
実施例16		0.00		66.66		72.8		
実施例17				33.16		81.6		100.0
比較例4				42.86		未実施		102.1
比較例5		0.00		68.73		未実施	140.5	
比較例6				32.82		81.7	未実施	
比較例7				1.00				

※サイクル評価時における1サイクルの充電電圧は4.3V、放電電圧は3.0Vとした。
 ※高温保存時の発生ガス量は比較例4を100としたときの相対値である。
 ※充電電圧を4.3Vとして高温保存特性評価を実施した。

[0286] 表3から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例5～17）は、一般式（1）で表される化合物を含有しない非水系電解液を用いた電池（比較例4～7）と比較して、サイクル容量維持率に優れる。また、＜実施例A＞と比較して電池電圧が高い状態であっても、本発明の効果は顕著に示されている。更に（C）の化合物を複数種類含有している場合であっても（実施例5～12）、同様に本発明の効果を確認することができる。

この理由として、一般式（1）で表される化合物と共に（C）の化合物を導入した場合、一般式（1）で表される化合物が形成する電極保護層に（C）の化合物が取り込まれ、高度に架橋することで電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような特筆すべき電池耐久性の向上が引き起こされるものと推測される。

[0287] <実施例C>

[正極の作製]

正極活物質としてLiCoO₂を90質量%と、導電材としてのアセチレンブラック5質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、厚さ15μmのアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅30mm、長さ40mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出し、実施例18～20、比較例8、9及び参考例2に用いる正極とした。

[0288] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物（体積比30：70）に乾燥したLiPF₆を1mol/Lの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表4に記載の割合で化合物を混合し、それぞれ実施例18～20、比較例8、9、及び参考例2に用いる電解液とした。

[0289] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記電解液を使用した以外、上記実施例< A >と同様にしてシート状電池を作製した。

[0290] [初期放電容量の評価]

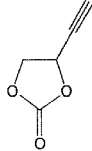
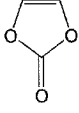
初期放電容量の評価が完了したリチウム二次電池を、45℃において、0.5Cの定電流で充電後、0.5Cの定電流で放電する過程を1サイクルとして、50サイクル実施した。(50サイクル目の放電容量) ÷ (1サイクル目の放電容量) × 100の計算式から、放電容量維持率を求めた。

[0291] [高温保存特性の評価]

初期放電容量の評価が完了したリチウム二次電池を、85℃で24時間保存し、電池を室温まで冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、高温保存前後の体積変化から発生したガス量を求めた。評価結果を表4に示す。

[0292] [表4]

表 4

	一般式(1)の化合物		(C)の化合物		サイクル容量維持率(%)	高温保存時の発生ガス量(%)
	構造式	質量部	構造式	質量部		
実施例18		1.0		1.0	94.3	未実施
実施例19		0.3			94.5	88
実施例20				1.5	94.4	88
比較例8				2.0	92.9	100
比較例9				1.0	92.1	92
参考例2		2.0		0	93.4	未実施

※サイクル評価時における1サイクルの充電電圧は4.3V、放電電圧は3.0Vとした。
 ※高温保存時の発生ガス量は比較例8を100としたときの相対値である。
 ※充電電圧を4.3Vとして高温保存特性評価を実施した。

[0293] 表4から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例18～20）は、一般式（1）で表される化合物を含有しない非水系電解液を用いた電池（比較例8、9、参考例2）と比較して、サイクル容量維持率が高く、高温保存時の発生ガス量が少なくなる。また、一般式（1）で表される化合物はそれ単独でも電極表面を保護して電池耐久性を向上させる機能を有するが（参考例2）、（C）の化合物と併用することにより、更に電

池耐久性が向上する。この理由として、一般式（１）で表される化合物と共に（Ｃ）の化合物を導入すると、一般式（１）で表される化合物が形成する電極保護層に（Ｃ）の化合物が取り込まれ、高度に架橋することで電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような特筆すべき電池耐久性の向上が引き起こされるものと推測される。

[0294] <実施例 D>

[正極の作製]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ を 90 質量%と、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量%と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン 5 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ 15 μm のアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 30 mm、長さ 40 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出し、実施例 21、比較例 10、11、及び参考例 3 に用いる正極とした。

[0295] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、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の混合物（体積比 30 : 30 : 40）に乾燥した LiPF_6 を 1 mol/L の割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表 5 に記載の割合で化合物を混合し、実施例 21、比較例 10、11 及び参考例 3 に用いる電解液とした。

[0296] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記基本電解液を使用した以外、上記実施例 < A > と同様にシート状電池を作製した。

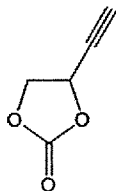
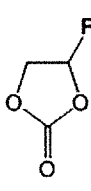
[0297] [サイクル特性の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25°C において 0.2 C に相当する定電流で容量確認を行った後、60°C において、2 C の定電流で充電後、2 C の定電流で放電する過程を 1 サ

イクルとして、300サイクル実施した。(300サイクル目の放電容量) ÷ (1サイクル目の放電容量) × 100の計算式から、放電容量維持率を求めた。

[0298] [表5]

表 5

	一般式(1)で表される化合物		(C)の化合物		容量維持率 (%)
	構造式	質量部	構造式	質量部	
実施例21		1.0		3.0	87.4
比較例10		0.0		0.0	72.3
比較例11		0.0		3.0	70.9
参考例3		1.0		0.0	85.2

※サイクル評価時における1サイクルの充電電圧は4.4V、放電電圧は3.0Vとした。

[0299] 表5から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例21）は、一般式（1）で表される化合物を含まない非水系電解液を用いた電池（比較例10、11）と比較して、サイクル容量維持率に優れる。また、実施例<A>~<C>と比較して電池電圧がより高い状態であっても、サイクル容量維持率に優れる。また、一般式（1）で表される化合物はそれ単独でも電極表面を保護して電池耐久性を向上させる機能を有するが（参考例3）、（C）の化合物と併用することにより、更に電池耐久性が向上する。

この理由として、一般式（1）で表される化合物と共に（C）の化合物を導入すると、一般式（1）で表される化合物が形成する電極保護層に（C）の化合物が取り込まれ、高度に架橋することで電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような特筆すべき電池耐久性の向上が引き起こされるものと推測される。

[0300] <実施例E>

[正極の作製]

正極活物質としてLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂を90質量%と、導電材としてのアセチレンブラック5質量%と、結着材としてのポリフッ化ビニリド

ン5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ15 μ mのアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅30mm、長さ40mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出し、実施例22~24、及び比較例12、13に用いる正極とした。

[0301] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、モノフルオロ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との混合物（体積比30：30：40）に乾燥したLiPF₆を1mol/Lの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表6に記載の割合で化合物を混合し、実施例22~24、及び比較例12、13に用いる電解液とした。

[0302] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記電解液を使用した以外、上記実施例<A>と同様にしてシート状電池を作製した。

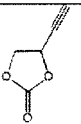
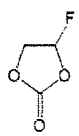
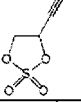
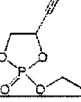

[0303] [サイクル特性の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25 $^{\circ}$ Cにおいて0.2Cに相当する定電流で容量確認を行った後、60 $^{\circ}$ Cにおいて、2Cの定電流で充電後、2Cの定電流で放電する過程を1サイクルとして、300サイクル実施した。（300サイクル目の放電容量） \div （1サイクル目の放電容量） \times 100の計算式から、放電容量維持率を求めた。

[0304]

[表6]

表 6

	一般式(1)で表される化合物		(C)の化合物1		(C)の化合物2		容量維持率 (%)
	構造式	質量部	構造式	質量部	構造式	質量部	
実施例22		1.0		33.4	なし		84.5
実施例23		1.0					82.6
実施例24		1.0					82.5
比較例12	なし					1.0	
比較例13				33.7	なし		78.5

※電池電圧を4.4Vとしてサイクル特性評価を実施した。

[0305] 表6から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例22～24）は、一般式（1）で表される化合物を含まない非水系電解液を用いた電池（比較例13）や一般式（1）で表される範囲に含まれない類似化合物を含有する非水系電解液を用いた電池（比較例12）と比較して、サイクル容量維持率に優れる。このように、一般式（1）で表される範囲に含まれる化合物であれば、どのような化合物を用いた場合であっても、サイクル容量維持率に優れることがわかる。

一方で、一般式（1）で表される化合物と同様に環外に多重結合性部位を有する化合物であっても、環外に炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いた場合には（比較例12）、（C）の化合物と併用した場合でも、耐久性向上効果は実施例22～24と比較して大きく劣る。

この理由として、一般式（1）で表される化合物と共に（C）の化合物を導入することで、一般式（1）で表される化合物が形成する電極保護層に（C）の化合物が取り込まれ、高度に架橋することで電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような特筆すべき電池耐久性の向上が引き起こされると推測される。

[0306] <実施例 F >

[正極の作製]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ を 90 質量% と、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量% と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン 5 質量% とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 30 mm、長さ 40 mm、及び幅 5 mm、長さ 9 mm の未塗工部を有する形状に切り出し、実施例 25~28、比較例 14~16、及び参考例 4 に用いる正極とした。

[0307] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、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の混合物（体積比 30 : 30 : 40）に乾燥した LiPF_6 を 1 mol/L の割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表 7 に記載の割合で化合物を混合し、実施例 25~28、比較例 14~16、及び参考例 4 に用いる正極とした。

[0308] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記基本電解液を使用した以外、上記実施例 < A > と同様にしてシート状電池を作製した。

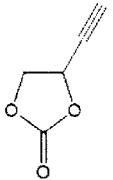
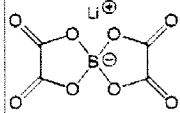
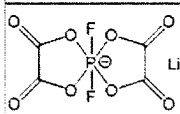
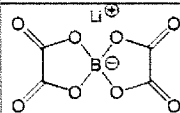
[0309] [高温保存特性の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、 25°C において 0.2 C に相当する定電流で容量確認を行った後、0.2 C に相当する定電流で充電し、 75°C で 120 時間保存した。電池を室温まで冷却させた後、0.2 C に相当する定電流で放電して放電容量を求め、 $(\text{保存後の放電容量}) \div (\text{保存前の放電容量}) \times 100$ の計算式から、容量維持率を求めた。

[0310]

[表7]

表 7

	一般式(1)で表される化合物		(A)の化合物		(B)の化合物		容量維持率 (%)			
	構造式	質量部	構造式	質量部	構造式	質量部				
実施例25		0.5	LiPO ₂ F ₂	1.0	なし		81.5			
実施例26			LiSO ₃ F				81.7			
実施例27			なし	なし	なし	なし		1.0	84.1	
実施例28										84.2
参考例4	なし	なし	なし	なし		76.5				
比較例14						LiPO ₂ F ₂	1.0	なし	78.1	
比較例15										68.1
比較例16										1.0

※充電電圧を4.4Vとして高温保存特性評価を実施した。

[0311] 表7から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例25～28）は、本発明に係る非水系電解液ではない非水系電解液を用いた電池（比較例14～16、参考例4）と比較して、サイクル容量維持率に優れる。この理由として、一般式（1）で表される化合物と共に（A）及び（B）の化合物を導入した場合、一般式（1）で表される化合物が形成する電極保護層に（A）及び（B）の化合物が取り込まれ、電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような特筆すべき電池耐久性の向上が引き起こされるものと推測される。

[0312] <実施例G>

[正極の作製]

正極活物質としてLi_{1.1}(Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10})O₂を85質量%と、導電材としてのアセチレンブラック10質量%と、結着材としてのポリフッ化ビニリデン5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー

化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 30mm 、長さ 40mm 、及び幅 5mm 、長さ 9mm の未塗工部を有する形状に切り出し、実施例29、30、及び比較例17~19に用いる正極とした。

[0313] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、モノフルオロ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との混合物（体積比 $30:30:40$ ）に乾燥した LiPF_6 を 1mol/L の割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表8に記載の割合で化合物を混合し、実施例29、30、及び比較例17~19に用いる電解液とした。

[0314] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記基本電解液を使用した以外、上記実施例と同様にしてシート状電池を作製した。

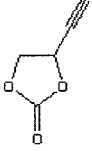

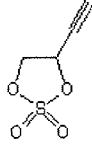

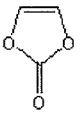
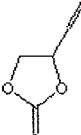
[0315] [サイクル特性の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、 25°C において 0.2C に相当する定電流で容量確認を行った後、 60°C において、 2C の定電流で充電後、 2C の定電流で放電する過程を1サイクルとして、300サイクル実施した。（300サイクル目の放電容量） \div （1サイクル目の放電容量） $\times 100$ の計算式から、放電容量維持率を求めた。

[0316]

[表8]

表 8

	一般式(1)の化合物		(C)の化合物		その他化合物		容量維持率 (%)
	構造式	質量部	構造式	質量部	構造式	質量部	
実施例29		1.0		33.38	なし		68.1
実施例30							
比較例17	なし			33.72		1.0	31.4
比較例18							63.7
比較例19					なし		なし

※サイクル特性評価時における1サイクル中の充電電圧は4.6V、放電電圧は3.0Vとした。

[0317] 表8から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例29、30）は、本発明に係る非水系電解液でない非水系電解液を用いた電池（比較例17～19）と比較して、サイクル容量維持率に優れる。このように、一般式（1）で表される化合物であれば、どのような化合物を用いてもサイクル容量維持率に優れることがわかる。

一方で、環外に炭素-炭素二重結合を持つ化合物である比較例18や、環内に多重結合を持つ化合物である比較例17では、仮に（C）の化合物と共に導入しても、耐久性向上効果は発現しない。

この理由としては、一般式（1）で表される化合物と共に（C）の化合物を導入した場合、一般式（1）で表される化合物が形成する電極保護層に（C）の化合物が取り込まれ、高度に架橋することで電極表面耐久性が著しく向上し、結果として上記のような優れた電池耐久性の向上効果が発揮されるが（実施例29、30）、一般式（1）で表される範囲に含まれない化合

物を用いた場合では、電極保護層の安定性が低いためと推測される（比較例 17、18）。

さらに、実施例<A>~<F>と比較して電池電圧がさらにより高い状態であっても、本発明の効果は顕著に示されている。以上のことから、本発明に係る非水系電解液を用いると、如何なる電極設計であっても耐久性向上効果を発現することが分かる。

[0318] <実施例H>

[正極の作製]

正極活物質として $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ を90質量%と、導電材としてのアセチレンブラック5質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅30mm、長さ40mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出し、実施例31、32、及び比較例20に用いる正極とした。

[0319] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、トランス-4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートとビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネートとの混合物(体積比50:50、実施例31、32)、及びトランス-4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(体積比50:50、比較例20)にそれぞれ乾燥した LiPF_6 を 1mol/L の割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表9に記載の割合で化合物を混合し、実施例31、32、及び比較例20に用いる電解液とした。

[0320] [リチウム二次電池の製造]

上記正極並びに上記電解液を使用した以外、上記実施例<A>と同様にしてシート状電池を作製した。

[0321] [初期放電容量の評価]

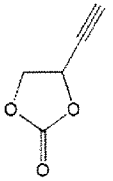
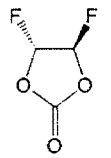
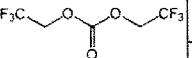
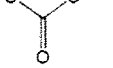
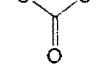
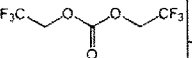
リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において0.3Cに相当する定電流で慣らし運転を行った。慣らし運転を行った電池を、25℃において0.3Cに相当する定電流で充電した後、0.3Cに相当する定電流で放電を実施して初期放電容量を求めた。

[0322] [高温保存特性の評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において0.3Cに相当する定電流で容量確認を行った後、0.3Cに相当する定電流で充電し、60℃で72時間保存した。電池を室温まで冷却させた後、0.3Cに相当する定電流で放電して放電容量を求め、 $(\text{保存後の放電容量}) \div (\text{保存前の放電容量}) \times 100$ の計算式から、容量維持率を求めた。

[0323] [表9]

表 9

	一般式(1) で表される化合物		(C)の化合物①		(C)の化合物②		容量維持率 (%)
	構造式	質量部	構造式	質量部	構造式	質量部	
実施例31		0.3		45.4		44.9	56.5
実施例32		1.0		45.1		44.6	
比較例20	なし			53.9	なし		42.1

※充電電圧を4.9Vとして高温保存特性評価を実施した。

[0324] 表9から明らかなように、本発明に係る非水系電解液を用いた電池（実施例31、32）は、一般式（1）で表される化合物を含有しない非水系電解液を用いた電池（比較例20）と比較して、高温保存後の容量維持率に優れる。すなわち、一般式（1）で表される化合物と共に（C）の化合物を導入することで、電池耐久性の向上効果が発現することが分かる。また、実施例<A>~<G>と比較して特段、電池電圧が高い状態であっても、本発明の

効果は顕著に示されている。以上のことから、本発明に係る非水系電解液を用いると、如何なる電極設計であっても耐久性向上効果を発現することが分かる。

- [0325] 以上の実施例<A>~<H>の結果から明らかなように、一般式(1)で表される化合物と、(A)~(C)の化合物の少なくとも1種を組み合わせることにより、電池耐久性は著しく向上することがわかる。特に、電池電圧が異なってもその効果は絶大であることから、幅広い電池構成に対して電池耐久性を向上させることが理解できる。また、一般式(1)の化合物と(A)~(C)の化合物を選定する場合、一般式(1)および(A)~(C)にて規定される化合物であれば、如何なる種類の組合せでも効果を発現することが示された。

産業上の利用可能性

- [0326] 本発明の非水系電解液によれば、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液電池は、高温保存試験やサイクル試験といった耐久試験後においても、容量維持率が高いため極めて有用である。そのため、本発明の非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液電池は、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、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。

請求の範囲

[請求項1]

リチウム塩とこれを溶解する非水系溶媒を含有してなる非水系電解液であって、

該非水系電解液が、下記一般式（1）で表される化合物を含有し、さらに

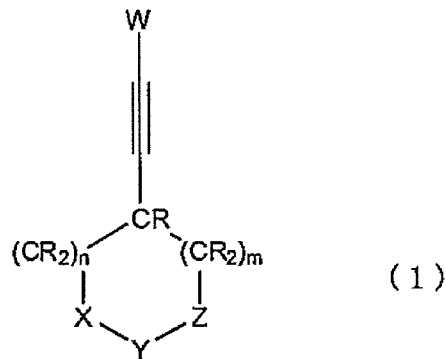
(A) $Li\alpha X O_n F_m$ ($X =$ 周期表第2または3周期の13、15、16族の何れかの元素、 $\alpha = 1 \sim 2$ 、 $n = 1 \sim 3$ 、 $m = 1 \sim 2$)、

(B) 下記一般式（3）で表される化合物、及び

(C) 炭素-炭素不飽和結合またはフッ素原子の少なくとも1つを有するカーボネート（ただし、下記一般式（1）で表される化合物を除く）

からなる群のうち少なくとも1種以上を含有することを特徴とする非水系電解液。

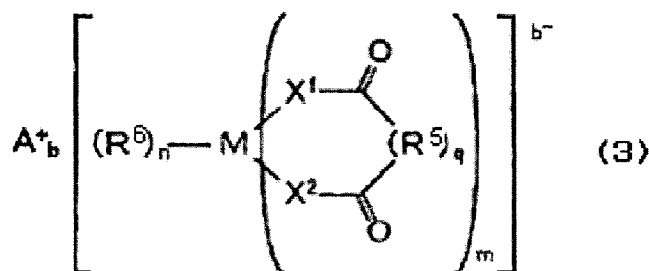
[化1]



（上記一般式（1）中、 X と Z は CR^1_2 、 $C=O$ 、 $C=N-R^1$ 、 $C=P-R^1$ 、 O 、 S 、 $N-R^1$ 、 $P-R^1$ を表し、同一でも異なってもよい。 Y は CR^1_2 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)-R^2$ 、 $P(=O)-OR^3$ を表す。上記一般式（1）中、 R 及び R^1 は水素、ハロゲン、または、官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 R^2 は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。 R^3 は、 Li 、 NR^4 または官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基

である。R⁴は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。nおよびmは0以上の整数を表す。また隣接する環内の炭素が互いにさらなる結合を作り、当該炭素のRが各ひとつずつ減っていてもよい。Wは上記Rと同義の範囲であり、Wは上記Rと互いに同一であっても異なってもよい。))

[化2]

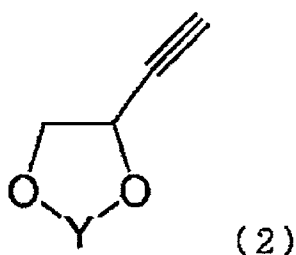


(上記一般式(3)中、Aはアルカリ金属を表し、Mは、遷移金属、周期表の13族、14族、または15族元素、bは1~3、mは1~3、nは0~6、qは0または1をそれぞれ表し、R⁵は、炭素数1から10のアルキレン、炭素数1から10のハロゲン化アルキレン、炭素数6から20のアリーレン、または炭素数6から20のハロゲン化アリーレン(これらのアルキレン及びアリーレンはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、またm個存在するR⁵はそれぞれが結合してもよい。)であり、R⁶は、ハロゲン、炭素数1から10のアルキル、炭素数1から10のハロゲン化アルキル、炭素数6から20のアリール、炭素数6から20のハロゲン化アリール、またはX³R⁷(これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、またn個存在するR⁶はそれぞれが結合して環を形成してもよい。)であり、X¹、X²、X³は、O、S、またはNR⁸であり、R⁷、R⁸は、それぞれが独立で、水素、炭素数1から10のアルキル、炭素数1から10のハロゲン化アルキル、炭素数6から20のアリール、または炭素数6から20のハロゲン化アリー

ル（これらのアルキル及びアリールはその構造中に置換基、ヘテロ原子を有していてもよく、または複数個存在する R^7 、 R^8 はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。）である。）

[請求項2] 前記一般式（1）で表される化合物が、下記一般式（2）式で表される化合物である、請求項1に記載の非水系電解液。

[化3]



（上記一般式（2）中、 Y は $C=O$ 、 $S=O$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)-R^2$ 、 $P(=O)-OR^3$ を表す。 R^2 は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。 R^3 は、 Li 、 NR^4 、または官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基である。 R^4 は官能基を有してもよい炭素数1から20の炭化水素基であり、互いに同一であっても異なってもよい。）

[請求項3] 前記 $Li\alpha X O_n F_m$ の X が、リンまたは硫黄である、請求項1又は2に記載の非水系電解液。

[請求項4] 前記 $Li\alpha X O_n F_m$ が、 $LiPO_2$ または $LiSO_3F$ である、請求項3に記載の非水系電解液。

[請求項5] 前記一般式（3）で表される化合物が、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリスオキサラトホスフェートから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4の何れか1項に記載の非水系電解液。

[請求項6] 前記炭素-炭素不飽和結合またはフッ素原子の少なくとも1つを有す

るカーボネートが、環状カーボネートである、請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の非水系電解液。

[請求項7] 前記炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネートが、ビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートである、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の非水系電解液。

[請求項8] 前記フッ素原子を有するカーボネートが、非水系溶媒中に 50 質量% 未満含有される、請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の非水系電解液。

[請求項9] 前記フッ素原子を有するカーボネートが、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、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート、または2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネートである、請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の非水系電解液。

[請求項10] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が請求項 1 ないし請求項 9 の何れか 1 項に記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液電池。

[請求項11] 前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極が、炭素質材料である、請求項 10 に記載の非水系電解液電池。

[請求項12] 前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極が、合金系材料である、請求項 10 に記載の非水系電解液電池。

[請求項13] 前記リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極が、Li 含有金属複合酸化物材料である、請求項 10 に記載の非水系電解液電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/0567</i> (2010.01) i, <i>H01M10/052</i> (2010.01) i, <i>H01M10/0568</i> (2010.01) i, <i>H01M10/0569</i> (2010.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M10/0567</i> , <i>H01M10/052</i> , <i>H01M10/0568</i> , <i>H01M10/0569</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-242496 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims 1, 2 (Family: none)	1-13
Y	JP 2009-302058 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 24 December 2009 (24.12.2009), claim 3 & US 2009/0311611 A1	1-13
Y	JP 2008-091236 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claim 2 & US 2008/0081262 A1	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 August, 2011 (08.08.11)		Date of mailing of the international search report 16 August, 2011 (16.08.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CA/REGISTRY(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-242496 A（三洋電機株式会社）2007.09.20, 請求項 1, 2（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 2009-302058 A（財団法人工業技術研究院）2009.12.24, 請求項 3 & US 2009/0311611 A1	1-13
Y	JP 2008-091236 A（三洋電機株式会社）2008.04.17, 請求項 2 & US 2008/0081262 A1	1-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.08.2011	国際調査報告の発送日 16.08.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3438