(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-190700
(P2012-190700A)
(43)公開日　平成24年10月4日(2012.10.4)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/0567	***(2010.01)***	H01M	10/00	112	5H029
H01M 10/0569	***(2010.01)***	H01M	10/00	114	
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/00	102	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2011-54243(P2011-54243)
(22)出願日　平成23年3月11日(2011.3.11)

(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(72)発明者　渡部　一貴
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72)発明者　古田土　稔
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Ｆターム(参考)　5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AK01 AK02
AK03 AK18 AL01 AL02 AL04
AL06 AL07 AL11 AM02 AM03
AM05 AM07 EJ04 EJ12

(54)【発明の名称】非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57)【要約】
【課題】非水系電解液二次電池において、特に低温放電特性、サイクル特性及び高温保存特性に優れた非水系電解液と、この非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池を提供する。
【解決手段】電解質と非水溶媒とを含む非水系電解液において、飽和鎖状カルボン酸エステルを含有し、更に、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステル及び鎖状スルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（Ａ）を含有することを特徴とする非水系電解液。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
電解質と非水溶媒とを含む非水系電解液において、飽和鎖状カルボン酸エステルを含有し、更に、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステル及び鎖状スルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（Ａ）を含有することを特徴とする非水系電解液。
【請求項２】
環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項１に記載の非水系電解液。
【請求項３】
炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有していることを特徴とする請求項１または２に記載の非水系電解液。
【請求項４】
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１～３のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
携帯電話機、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器の急速な進歩に伴い、その主電源やバックアップ電源に用いられる電池に対する高容量化への要求が高くなっており、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池等の非水系電解液二次電池が注目されている。
リチウムイオン二次電池の電解液としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiCF_3(CF_2)_3SO_3$等の電解質を 、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の低粘度溶媒との混合溶媒に溶解させた非水系電解液が代表例として挙げられる。
【０００３】
また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる炭素質材料が用いられており、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素等が代表例として挙げられる。更に高容量化を目指してシリコンやスズ等を用いた金属又は合金系の負極も知られている。正極活物質としては主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる遷移金属複合酸化物が用いられており、遷移金属の代表例としてはコバルト、ニッケル、マンガン、鉄等が挙げられる。
【０００４】
このようなリチウムイオン二次電池は、活性の高い正極と負極を使用しているため、電極と電解液との副反応により、充放電容量が低下することが知られており、電池特性を改良するために、非水系溶媒や電解質について種々の検討がなされている。
例えば特許文献１には、電解液にアルカンスルホン酸アルキルを含有することにより、充放電サイクルの進行と共に起きる容量劣化が小さい効果を得ることが提案されている。
【０００５】
特許文献２には、黒鉛を主成分とした負極を用いた電池において、プロピレンカーボネートを含む電解質にアクリレートモノマーを添加することで、黒鉛とプロピレンカーボネ

ートの反応を抑制した電池が、提案されている。
特許文献３には、特定の長さ以下の炭化水素基を含有した特定の構造の飽和鎖状カルボン酸エステルと、特定の長さ以下の炭化水素基を含有した特定の構造の不飽和鎖状カルボン酸エステルと、を含有した電解液により、充放電サイクルにおける放電容量維持率を向上できることが提案されている。
【０００６】
特許文献４には、少なくとも１．５m^2／ｇの比表面積を有する負極と、プロピオネート系エステルとの混合容量比（ａ：ｂ）が１０：９０ないし７０：３０である非線状カーボネイト系混合有機溶媒と、前記プロピオネート系エステルの負極に対する反応抑制剤とを含有する電解液を用いた電池により、高率充放電特性に優れるとともにサイクル寿命と低温放電特性が改善され、負極と有機溶媒との反応を抑制することで、特に高温における放電特性が向上することが提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開平９－２４５８３４号公報
【特許文献２】特開平６－１６３０７８号公報
【特許文献３】特開２００７－３３５１７０号公報
【特許文献４】特表２０１０－５３７３６９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかしながら、近年の電池に対する高性能化への要求は、ますます高くなっており、高容量、低温放電特性、サイクル特性、高温保存特性等の種々の電池特性を高い次元で達成することが求められている。しかしながら、特許文献１乃至４に記載されている電解液を用いた非水系電解液二次電池では、低温放電特性、サイクル特性と高温保存特性を同時に満足することはできなかった。
【０００９】
本発明は、上記の問題を解決すべくされたものであり、非水系電解液二次電池において、特に低温放電特性、サイクル特性及び高温保存特性に優れた非水系電解液電池を提供することを課題とする。本発明の非水系電解液を用いることにより、特に低温放電特性、サイクル特性及び高温保存特性のバランスに優れた電池を得ることができる。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の化合物を電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
すなわち、本発明の要旨は、下記に存する。
（１）電解質と非水溶媒とを含む非水系電解液において、飽和鎖状カルボン酸エステルを含有し、更に、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステル及び鎖状スルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（Ａ）を含有することを特徴とする非水系電解液。
（２）環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含有することを特徴とする（１）に記載の非水系電解液。
（３）炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする（１）または（２）に記載の非水系電解液。
（４）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（１）～（３）のいずれかに記載の非水系電解

液二次電池。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、特に低温放電特性、サイクル特性及び高温保存特性に優れた非水系電解液電池を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。
＜非水系電解液＞
本発明の非水系電解液は、電解質と非水溶媒とを含む非水系電解液において、飽和鎖状カルボン酸エステルを含有し、更に、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステル及び鎖状スルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（Ａ）を含有することを特徴とする非水系電解液、である。飽和鎖状カルボン酸エステル、化合物（Ａ）は各々１種以上を電解液に含有するが、単独で用いても、２種以上を併用してもよい。
【００１３】
[飽和鎖状カルボン酸エステル]
飽和鎖状カルボン酸エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸sec－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、酪酸プロピル、吉草酸メチル、吉草酸エチル等及びトリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸ブチル等、及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられ、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸メチルがレート特性と高温保存特性のバランスに優れる点から好ましい。
【００１４】
飽和鎖状カルボン酸エステルの含有量は、通常０．０１容量％以上、好ましくは０．１容量％以上、より好ましくは１容量％以上、更に好ましくは３容量％以上である。この範囲にあることにより、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にできる。また、通常９０容量％以下、好ましくは８５容量％以下である。この範囲にあることにより、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にできる。
【００１５】
[化合物（Ａ）]
本発明に用いる化合物（Ａ）は、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステル、もしくは、鎖状スルホン酸エステルであれば特に限定されない。
（多価アルコールのアクリル酸エステル）
多価アルコールのアクリル酸エステルとは、２つ以上の水酸基を持つアルコールとアクリル酸とのエステル化反応によって得られる構造を有する化合物である。好適な多価アルコールのアクリル酸エステルの例としては、分子量が、通常１７０以上、また、通常１０００以下、好ましくは５００以下の化合物が挙げられる。分子量が上記範囲にあることにより、電解液の粘度が上昇してリチウムイオンの移動が阻害されることによる、高率充放電特性の低下を抑制する。また、分子内に含まれる酸素原子と炭素原子の数の比（Ｏ／Ｃ）は、通常０．１以上、好ましくは０．２以上である。この範囲にあることにより、電池抵抗の上昇が抑制され、充放電容量が保たれる。また、通常０．８以下、好ましくは０．

６以下、より好ましくは０．５以下である。この範囲にあることにより、充放電中の電解液の安定性が向上し、充放電効率が向上する。
多価アルコールのアクリル酸エステルの具体的な例としては、
１，２－エタンジオールジアクリレート、
１，３－プロパンジオールジアクリレート、
１，４－ブタンジオールジアクリレート、
１，３－ブタンジオールジアクリレート、
１，５－ペンタンジオールジアクリレート、
１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、
１，６－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサンジオール）ジアクリレート、
１，９－ノナンジオールジアクリレート、
ジエチレングリコールジアクリレート、
トリエチレングリコールジアクリレート、
テトラエチレングリコールジアクリレート、
ジプロピレングリコールジアクリレート、
トリプロピレングリコールジアクリレート、
テトラプロピレングリコールジアクリレート、
トリメチロールプロパントリアクリレート、
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、
ネオペンチルグリコールジアクリレート、
ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、
及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられ、特に充放電効率が高い点から、好ましくは、
１，２－エタンジオールジアクリレート、
１，３－プロパンジオールジアクリレート、
１，４－ブタンジオールジアクリレート、
１，３－ブタンジオールジアクリレート、
１，５－ペンタンジオールジアクリレート、
１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、
１，６－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサンジオール）ジアクリレート、
テトラエチレングリコールジアクリレート、
テトラプロピレングリコールジアクリレート、
が挙げられる。

【００１６】

非水系電解液中の多価アルコールのアクリル酸エステルの含有量は、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上である。この範囲にあることにより、充放電サイクルに伴う容量維持率及び高温保存特性が高くなるという点で、本発明の効果をより奏する傾向にある。また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは２質量％以下である。この範囲にあることにより、低温放電特性が良くなるという点で、本発明の効果をより奏する傾向にある。

【００１７】

（多価アルコールのメタクリル酸エステル）

好適な多価アルコールのメタクリル酸エステルの例としては、上記の多価アルコールのアクリル酸エステルの、アクリル酸基の一つ以上をメタクリル酸基で置換した化合物が挙げられる。

多価アルコールのメタクリル酸エステルの具体的な例としては、
１，２－エタンジオールジメタクリレート、
１，３－プロパンジオールジメタクリレート、

１，４－ブタンジオールジメタクリレート、
１，３－ブタンジオールジメタクリレート、
１，５－ペンタンジオールジメタクリレート、
１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、
１，６－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサンジオール）ジメタクリレート、
１，９－ノナンジオールジメタクリレート、
ジエチレングリコールジメタクリレート、
トリエチレングリコールジメタクリレート、
テトラエチレングリコールジメタクリレート、
ジプロピレングリコールジメタクリレート、
トリプロピレングリコールジメタクリレート、
テトラプロピレングリコールジメタクリレート、
トリメチロールプロパントリメタクリレート、
トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、
ネオペンチルグリコールジメタクリレート、
ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジメタクリレート、
及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられ、特に充放電効率が高い点から、好ましくは、
１，２－エタンジオールジメタクリレート、
１，３－プロパンジオールジメタクリレート、
１，４－ブタンジオールジメタクリレート、
１，３－ブタンジオールジメタクリレート、
１，５－ペンタンジオールジメタクリレート、
１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、
１，６－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサンジオール）ジメタクリレート、
テトラエチレングリコールジメタクリレート、
テトラプロピレングリコールジメタクリレート、
が挙げられる。

【００１８】

非水系電解液中の多価アルコールのメタクリル酸エステルの含有量は、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上である。この範囲にあることにより、充放電サイクルに伴う容量維持率及び高温保存特性が高くなるという点で、本発明の効果をより奏する傾向にある。また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは２質量％以下である。この範囲にあることにより、低温放電特性が良くなるという点で、本発明の効果をより奏する傾向にある。

【００１９】

（鎖状スルホン酸エステル）

好適な鎖状スルホン酸エステルの例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などの有機基を側鎖に有する化合物が挙げられる。

分子中に含まれるスルホン酸基の数は、通常３つ以下、好ましくは２つ以下、より好ましくは１つである。スルホン酸基の数が３つ以下の化合物は、電解液の粘度が低くなるので高率充放電特性に優れ、好ましい。

【００２０】

分子中の炭素数は、通常２０以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下である。炭素数が２０以下の化合物は、電解液の粘度が低くなるので高率充放電特性に優れ、好ましい。

鎖状スルホン酸エステルの具体的な例としては、
メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンス

ルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ブチル、メタンスルホン酸２－メトキシエチル、メタンスルホン酸２，２，２－トリフルオロエチル、メタンスルホン酸フェニル、ベンゼンスルホン酸メチル、４－メチルベンゼンスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸メチル、メタンスルホン酸ビニル、ビニルスルホン酸アリル、メタンスルホン酸エチニル、メタンスルホン酸プロパルギル、プロパルギルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸プロパルギル、ブスルファン、ジエチレングリコールジメタンスルホネート、１，２－エタンジオールビス（２，２，２－トリフルオロエタンスルホネート）、１，４－ブタンジオールビス（２，２，２－トリフルオロエタンスルホネート）、１，２，４－ブタントリオールトリメタンスルホネート、
及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられ、好ましくは、
メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ブチル、メタンスルホン酸２－メトキシエチル、メタンスルホン酸２，２，２－トリフルオロエチル、メタンスルホン酸フェニル、ベンゼンスルホン酸メチル、４－メチルベンゼンスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸メチル、メタンスルホン酸ビニル、ビニルスルホン酸アリル、メタンスルホン酸エチニル、メタンスルホン酸プロパルギル、プロパルギルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸プロパルギル、
が挙げられ、電池の抵抗を低減する効果が大きく、低温充放電特性や高率充放電特性に優れる点から、より好ましくは、
メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ブチル、メタンスルホン酸２－メトキシエチル、メタンスルホン酸２，２，２－トリフルオロエチル、
等の炭素－炭素不飽和結合を含有しない化合物が挙げられる。

【００２１】

非水系電解液中の鎖状スルホン酸エステルの含有量は、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上である。この範囲にあることにより、充放電サイクルに伴う容量維持率が高く、低温放電特性及び高温保存特性が良くなり、本発明の効果をより奏する傾向にある。また、通常５０質量％以下、好ましくは３０質量％以下、
より好ましくは２５質量％以下である。この範囲にあることにより、充放電サイクルに伴う容量維持率が高くかつ低温放電特性が良くなり、本発明の効果をより奏する傾向にある。

［非水溶媒］

本発明の非水系電解液に用いる非水溶媒に制限は無く、目的とする非水系電解液二次電池に非水溶媒として用いられるものであれば公知のものを任意に用いることができる。非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート等が挙げられ、それらは単独で用いても、２種以上を併用してもよいが、環状カーボネート、鎖状カーボネートをそれぞれ１種以上を電解液に含有するのが好ましい。

【００２２】

（環状カーボネート）

環状カーボネートとしては、炭素数２以上４以下のアルキレン基を有する化合物が挙げられる。より具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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好ましい。

【００２３】

環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、合計の割合は、通常５容量％以上、好ましくは１０容量％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、サイクル特性が良好となる。また、通常９５容量％以下、好ましくは９０容量％以下、より好ましくは８５容量％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が良好となる。

【００２４】

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

（鎖状カーボネート）

鎖状カーボネートとしては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数は、それぞれ、通常１～５、好ましくは１～４である。また、アルキル基の水素の一部をフッ素で置換していてもよい。

【００２５】

具体的には例えば、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等の対称鎖状アルキルカーボネート類；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、エチル－ｎ－プロピルカーボネート等の非対称鎖状アルキルカーボネート類等のジアルキルカーボネートが挙げられる。中でも、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が電池特性向上の点から好ましい。

【００２６】

鎖状カーボネートの含有量は、通常５容量％以上、好ましくは１０容量％以上、より好ましくは１５容量％以上である。この範囲にあることにより、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にできる。また、通常９０容量％以下、好ましくは８５容量％以下である。この範囲にあることにより、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にできる。

非水溶媒の好ましい組合せの一つは、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートを主体とする組合せである。中でも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの合計が、通常７０容量％以上、好ましくは７５容量％以上、より好ましくは７８容量％以上であり、かつエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの合計に対するエチレンカーボネートの割合が、通常５容量％以上、好ましくは１０容量％以上、より好ましくは１５容量％以上であり、通常５０容量％以下、好ましくは４０容量％以下のものである。これらの非水溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）のバランスが良くなるので好ましい。

【００２７】

エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

【００２８】

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

プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比（エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート）は、通常１．０以上、好ましくは１．２以上、より好ましくは１．５以上である。更に、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの割合は、通常０．１容量％以上、好ましくは１容量％以上、より好ましくは２容量％以上、また、通常２０容量％以下、好ましくは１５容量％以下、より好ましくは１２容量％以下である。この濃度範囲でプロピレンカーボネートを含有すると、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせの特性を維持したまま、更に低温特性が優れるので好ましい。

【００２９】
エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせの中で、ジアルキルカーボネートとして、更に非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものも好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートといった、エチレンカーボネートと対称鎖状アルキルカーボネート類と非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。中でも、非対称鎖状アルキルカーボネート類がエチルメチルカーボネートであるのが好ましく、又、アルキルカーボネートのアルキル基は炭素数１～２が好ましい。

【００３０】
好ましい非水溶媒の他の例は、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よりなる群から選ばれた１種の有機溶媒、又は該群から選ばれた２以上の有機溶媒からなる混合溶媒を全体の４０容量％以上を占めるものである。この混合溶媒を用いた非水系電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。中でも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの合計が、通常４０容量％以上、好ましくは５０容量％以上、より好ましくは６０容量％以上であり、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比（エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート）が、通常１．０以下、好ましくは０．９以下であるものを用いると、一般にサイクル特性と高温保存特性等のバランスがよくなる。

【００３１】
[飽和鎖状カルボン酸エステル及び化合物（Ａ）と併用することが好適な化合物群]
本発明の非水系電解液は、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物を含有することができる。
炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物は、負極の表面に安定な保護被膜を形成し、負極と電解液成分との副反応を抑制し、サイクル特性や高温保存後の特性を向上することができる。

【００３２】
一般に炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を含有させた場合、高温保存時にガス発生量が増大する傾向があるが、本発明の化合物（Ａ）と併用することにより、高温保存時にガス発生量を抑制できるので好ましい。
（炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物）
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」と略記する場合がある）としては、炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はなく、任意の不飽和カーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有する環状カーボネートも、不飽和環状カーボネートに包含されることとする。

【００３３】
不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環または炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、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。
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。

【００３４】
芳香環または炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－ビニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、４，５－ジエチニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－エチニルエチレンカーボネート、４－ビニル－５－エチニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－エチニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、４，５－ジフェニルエチレンカーボネート、４－フェニル－５－ビニルエチレンカーボネート、４－アリル－５－フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、４，５－ジアリルエチレンカーボネート、４－メチル－５－アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。
これらのうち、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エチニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、４，５－ジエチニルエチレンカーボネート、４－メチル－５－エチニルエチレンカーボネート、４－ビニル－５－エチニルエチレンカーボネートがサイクル特性や高温保存後の容量維持特性向上の点から好ましく、中でもビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート又はエチニルエチレンカーボネートがより好ましく、ビニレンカーボネートが更に好ましい。これらは単独で用いても、２種以上を併用してもよい。
【００３５】
また、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物やモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩と併用しても良く、サイクル特性向上や高温保存特性向上の点から、併用するのが好ましい。
非水系電解液中における炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物の合計の割合は、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上である。この範囲にあることにより、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果を十分に発揮することができる。また、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下である。この範囲にあることにより、高温保存時のガス発生量の増加を回避しやすい。
【００３６】
（フッ素原子を有する環状カーボネート化合物）
フッ素原子を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、モノ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、４，４－ジフルオロエチレンカーボネート、４，４，５－トリフルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロ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－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、４，４，５－トリフルオロ－５－メチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらのうち、モノ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－５－メチルエチレンカーボネートがサイクル特性向上や高温保存特性向上の点から好ましく、モノフルオロエチレンカーボネート、４，５－ジフルオロエチレンカーボネート、が好ましい。これらは単独で用いても、２種以上を併用してもよい。
【００３７】
また、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物やモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩と併用しても良く、サイクル特性向上や高温保存特性向上の点から、併用するのが好ましい。尚、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物は助剤とし

ても溶媒としても有効な機能を発現する。フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を助剤として使用した場合と、溶媒として使用した場合について、電解液中の割合の明確な境界は存在しない。

【００３８】

非水系電解液中におけるフッ素原子を有する環状カーボネート化合物の合計の割合は、通常０．００１容量％以上、好ましくは０．０１容量％以上、より好ましくは０．０５容量％以上、更に好ましくは０．１容量％以上である。この範囲内にあることにより、十分なサイクル特性向上効果を発現しやすい。上限は、通常５０容量％以下、好ましくは４０容量％以下である。この範囲内にあることにより、高温保存特性の低下や、ガス発生量の増加により、放電容量維持率が低下することを回避しやすい。

（モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩）

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び、$NR^1R^2R^3R^4$（式中、R^1～R^4は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～１２の有機基を表わす。）で表されるアンモニウム等が例示として挙げられる。

【００３９】

上記アンモニウムのR^1～R^4で表わされる炭素数１～１２の有機基としては特に限定はないが、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でもR^1～R^4として、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は窒素原子含有複素環基等が好ましい。

【００４０】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩の具体例としては、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム等が挙げられ、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムが特に低温放電特性に優れる点から好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。これらは単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

【００４１】

また、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物やフッ素原子を有する環状カーボネート化合物と併用して用いても良く、サイクル特性向上や高温保存後の特性向上の点から併用するのが好ましい。

非水系電解液中におけるモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩の合計の割合は、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上である。この範囲にあることにより、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果が十分に発揮できる。また、通常１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。この範囲にあることにより、高温保存時のガス発生の増加が回避しやすい。

【００４２】

［電解質］

本発明の非水系電解液に用いる電解質に制限は無く、目的とする非水系電解液二次電池に電解質として用いられるものであれば公知のものを任意に用いることができる。

本発明の非水系電解液をリチウム二次電池に用いる場合には、通常は、電解質としてリチウム塩を用いる。

【００４３】

電解質の具体例としては、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$Li_2B_{12}F_{12}$等の無機リチウム塩；$LiFSO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、リチウム環状１，２－テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状１，３－ヘキサフルオロプロパンジスルホ

ニルイミド、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$等の含フッ素有機リチウム塩；リチウムビス（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、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩； 等が挙げられる。

【００４４】

これらのうち、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、リチウム環状１，２－テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状１，３－ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミドが好ましく、特に$LiPF_6$、$LiBF_4$が好ましい。

また、これらのリチウム塩は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。中でも、特定の無機リチウム塩の２種の併用や、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩との併用により、高温保存時のガス発生が抑制され、若しくは高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。

【００４５】

特に、$LiPF_6$と$LiBF_4$との併用や、$LiPF_6$、$LiBF_4$等の無機リチウム塩と、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、リチウム環状１，２－テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、及びリチウム環状１，３－ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド等の含フッ素有機リチウム塩とを併用することが好ましい。

【００４６】

$LiPF_6$と$LiBF_4$を併用する場合には、$LiPF_6$と$LiBF_4$の合計に占める$LiBF_4$の含有割合は、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上、また、通常２０質量％以下、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に好ましくは３質量％以下である。上記範囲にあることにより、本発明の効果が得られやすくなり、高負荷放電特性等の電池の特性の低下を防ぐ。

【００４７】

一方、$LiPF_6$、$LiBF_4$等の無機リチウム塩と、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、リチウム環状１，２－テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、及びリチウム環状１，３－ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、両者の合計に占める無機リチウム塩の含有割合は、７０質量％以上、９９質量％以下であることが好ましい。

【００４８】

非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常０．５モル／リットル以上、好ましくは０．８モル／リットル以上、また、通常３モル／リットル以下、好ましくは２モル／リットル以下、より好ましくは１．８モル／リットル以下、更に好ましくは１．６モル／リットル以下である。上記範囲にあることにより、電解液の電気伝導度が十分となり、一方、粘度上昇による電気伝導度の低下、電池性能の低下を抑制する。

【００４９】

［その他の非水溶媒］

環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル以外の非水溶媒も加えて、従来から非水系電解液の溶媒として公知のものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、環状エーテル類、鎖状エーテル類、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、含硫黄有機溶媒（鎖状スルホン酸エステルを除く）、含燐有機溶媒等が挙げられる。

【００５０】

環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等、及

びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられる。
鎖状エーテル類としては、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等、及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物として、ビス(トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシトリフルオロエトキシエタン、メトキシトリフルオロエトキシエタン、１，１，１，２，２，３，４，５，５，５－デカフルオロ－３－メトキシ－４－トリフルオロメチル－ペンタン、１，１，１，２，２，３，４，５，５，５－デカフルオロ－３－エトキシ－４－トリフルオロメチル－ペンタン、１，１，１，２，２，３，４，５，５，５－デカフルオロ－３－プロポキシ－４－トリフルオロメチル－ペンタン、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル、２，２－ジフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。

【００５１】
環状カルボン酸エステル類としては、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等、及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物が挙げられる。
含硫黄有機溶媒としては鎖状スルホン酸エステルを除き、硫酸エステル、スルホン酸エステル、ジスルホキシド、スルホン、チオスルホネート、スルホキシド、スルフィド、ジスルフィド、などが挙げられる。より具体的には、スルホラン、２－メチルスルホラン、３－メチルスルホラン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、Ｎ－メチルチオピロリドン等、及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物が挙げられる。

【００５２】
含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル等、及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物が挙げられる。
［助剤］
本発明に係る非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲で、過充電防止剤等の種々の他の化合物を助剤として含有していてもよい。

【００５３】
過充電防止剤としては、ビフェニル、２－メチルビフェニル、２－エチルビフェニル等の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、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサン、トランス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサン、シス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサン、トランス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサン、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、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、トリフェニルホスフェート、トリス(２－ｔ－ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(３－ｔ－ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(４－ｔ－ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(２－ｔ－アミルフェニル)ホスフェート、トリス(３－ｔ－アミルフェニル)ホスフェート、トリス(４－ｔ－アミルフェニル)ホスフェート、トリス(２－シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、トリス(３－シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、トリス(４－シクロヘキシルフェニル)ホスフェート等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、３－フルオロビフェニル、４－フルオロビフェニル、４，４’－ジ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。

【００５４】
これらの中でもビフェニル、２－メチルビフェニル等の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、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサン、トランス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサン、シス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサン、トランス－１

－ブチル－４－フェニルシクロヘキサン、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、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(４－ｔ－ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(４－シクロヘキシルフェニル)ホスフェート等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、３－フルオロビフェニル、４－フルオロビフェニル、４，４’－ジ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が好ましく、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサン、トランス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサン、シス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサン、トランス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(４－ｔ－ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(４－シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、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がより好ましく、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼンが更に好ましい。

【００５５】

これらは２種以上併用して用いてもよい。２種以上併用する場合は、特に、ターフェニルの部分水素化体やシクロヘキシルベンゼンとｔ－ブチルベンゼンやｔ－アミルベンゼンとの組み合わせや、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ものと、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ものと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。

【００５６】

非水系電解液中におけるこれらの過充電防止剤の含有割合は、通常０．１質量％以上、好ましくは０．２質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上、更に好ましくは０．５質量％以上、また、通常５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは２質量％以下である。上記範囲にあることにより、所望する過充電防止剤の効果が発現し、高温保存特性等の電池の特性の低下を防ぐ。

【００５７】

他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロ－ビス－ジメチレンカーボネート、メトキシエチル－メチルカーボネート、メトキシエチル－エチルカーボネート、エトキシエチル－メチルカーボネート、エトキシエチル－エ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、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、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；コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジアリル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス(トリフルオロメチル)、マレイン酸ビス(ペンタフルオロエチル)、マレイン酸ビス(２，２，２－トリフルオロエチル)等のジカルボン酸ジエステル化合物；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、プロピレンサルファイト、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、１，３－プロペンスルトン、１，４－ブテンスルトン、スルホラン、３－スルホレン、２－スルホレン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジビニルスルホン、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－メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ｎ

－ブチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシル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等のフッ化ベンゼン；２－フルオロトルエン、２－フルオロトルエン、４－フルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド等のフッ化トルエン；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル等のニトリル化合物；メチルジメチルホスフィネート、エチルジメチルホスフィネート、エチルジエチルホスフィネート、トリメチルホスホノフォルメート、トリエチルホスホノフォルメート、トリメチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、トリメチル－３－ホスホノプロピオネート、トリエチル－３－ホスホノプロピオネート等の含リン化合物等が挙げられる。これらの中で、高温保存後の電池特性向上の点からエチレンサルファイト、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、１，３－プロペンスルトン、１，４－ブテンスルトン、ブスルファン、１，４－ブタンジオールビス（２，２，２－トリフルオロエタンスルホネート）等の含硫黄化合物；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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、ピメロニトリル等のニトリル化合物が好ましい。

【００５８】

これらは２種以上併用して用いてもよい。　非水系電解液中におけるこれらの助剤の含有割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上である。この範囲にあることにより、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効果が発現できる。また、通常８質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下、更に好ましくは１質量％以下である。この範囲にあることにより、高負荷放電特性等の電池の特性と助剤の効果が両立できる。

【００５９】

また、上記助剤のうちフッ化ベンゼン、フッ化トルエンは溶媒としても使用することが可能であり、そのときのフッ化ベンゼン、フッ化トルエンの濃度は、非水系電解液全体に対し８質量％以上、５０質量％以下の範囲とすることが好ましい。

（電解液の調製）

本発明の請求項１に係る非水系電解液は、飽和鎖状カルボン酸エステル及び化合物（Ａ）を含有し、必要に応じて他の化合物を溶解することにより調製できる。非水系電解液の調製に際しては、各原料は、電解液とした場合の水分を低減させるため予め脱水しておくのが好ましい。通常５０ｐｐｍ以下、好ましくは３０ｐｐｍ以下、特に好ましくは１０ｐｐｍ以下までそれぞれ脱水するのがよい。また、電解液調製後に、脱水、脱酸処理等を実施してもよい。

【００６０】

本発明の非水系電解液は、非水系電解液電池の中でも二次電池用、即ち非水系電解液二次電池、例えばリチウム二次電池用の非水系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二次電池について説明する。

＜非水系電解液二次電池＞

本発明の非水系電解液二次電池は、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、該非水系電解液が上記本発明の非水系電解液であることを特徴とするものである。

【００６１】

（電池構成）

本発明に係る非水系電解液二次電池は、上記本発明の非水系電解液を用いて作製される以外は従来公知の非水系電解液二次電池と同様、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り、通常、正極と負極とを上記本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜を介してケースに収納することで得られる。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

【００６２】
（負極）
負極活物質としては、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。その具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。
これらの負極活物質は、単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。中でも好ましいものは炭素質材料、合金系材料である。
【００６３】
黒鉛は、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０．３３５～０．３３８ｎｍ、特に０．３３５～０．３３７ｎｍであるものが好ましい。また、学振法によるＸ線回折で求めた結晶子サイズ（Ｌｃ）は、通常１０ｎｍ以上、好ましくは５０ｎｍ以上、特に好ましくは１００ｎｍ以上である。灰分は、通常１質量％以下、好ましくは０．５質量％以下、特に好ましくは０．１質量％以下である。
【００６４】
黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものとして好ましいのは、Ｘ線回折における格子面（００２面）のｄ値が０．３３５～０．３３８ｎｍである黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもＸ線回折における格子面（００２面）のｄ値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもＸ線回折における格子面（００２面）のｄ値が大きい炭素質材料との割合が質量比で９９／１～８０／２０であるものである。これを用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。
【００６５】
炭素質材料の粒径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常１μｍ以上、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、最も好ましくは７μｍ以上であり、通常１００μｍ以下、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは４０μｍ以下、更に好ましくは３０μｍ以下である。
炭素質材料のＢＥＴ法による比表面積は、通常０．３m^2／ｇ以上、好ましくは０．５m^2／ｇ以上、より好ましくは０．７m^2／ｇ以上、更に好ましくは０．８m^2／ｇ以上であり、通常２５．０m^2／ｇ以下、好ましくは２０．０m^2／ｇ以下、より好ましくは１５．０m^2／ｇ以下、更に好ましくは１０．０m^2／ｇ以下である。
【００６６】
また、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析し、１５７０～１６２０ｃm^{-1}の範囲にあるピークＰ$_A$のピーク強度をＩ$_A$、１３００～１４００ｃm^{-1}の範囲にあるピークＰ$_B$のピーク強度をＩ$_B$とした場合、Ｉ$_B$とＩ$_A$の比で表されるＲ値（＝Ｉ$_B$／Ｉ$_A$）が、０．０１～０．７の範囲であるものが好ましい。また、１５７０～１６２０ｃm^{-1}の範囲にあるピークの半値幅が、２６ｃm^{-1}以下、特に２５ｃm^{-1}以下であるものが好ましい。
【００６７】
合金系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば特に限定はされず、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、珪化物、硫化物、リン化物等の化合物のいずれであってもよい。好ましくはリチウム合金を形成する単体金属及び合金を含む材料であり、１３族及び１４族の金属・半金属元素（即ち炭素を除く）を含む材料あることがより好ましく、更にはアルミニウム、ケイ素、及びスズ（これらを以下「特定金属元素」という場合がある）の単体金属、及びこれらの元素を含む合金又は化合物である事が好ましい。
【００６８】
特定金属元素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する負極活物質の例としては、何れか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、珪化物、硫化物、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。

【００６９】

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例として挙げることができる。より具体的には、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。また例えばスズでは、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで５～６種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

【００７０】

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、何れか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や炭化物、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が大きく好ましい。

また、金属単体又は合金を用いるよりは単位質量当りの容量には劣るものの、サイクル特性に優れることから、ケイ素及び／又はスズを含有する以下の化合物も好ましい。

【００７１】

・ケイ素及び／又はスズと酸素との元素比が通常０．５以上であり、好ましくは０．７以上、更に好ましくは０．９以上、また、通常１．５以下であり、好ましくは１．３以下、更に好ましくは１．１以下のケイ素及び／又はスズの酸化物。

・ケイ素及び／又はスズと窒素との元素比が通常０．５以上であり、好ましくは０．７以上、更に好ましくは０．９以上、また、通常１．５以下であり、好ましくは１．３以下、更に好ましくは１．１以下のケイ素及び／又はスズの窒化物。

【００７２】

・ケイ素及び／又はスズと炭素との元素比が通常０．５以上であり、好ましくは０．７以上、更に好ましくは０．９以上、また、通常１．５以下であり、好ましくは１．３以下、更に好ましくは１．１以下のケイ素及び／又はスズの炭化物。

また、これらの合金系材料は粉末のものでも薄膜状のものでもよく、結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【００７３】

合金系材料の平均粒径は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常５０μｍ以下、好ましくは２０μｍ以下、特に好ましくは１０μｍ以下、通常０．１μｍ以上、好ましくは１μｍ以上、特に好ましくは２μｍ以上である。粒径が大きすぎる場合、電極の膨張が大きくなり、サイクル特性が低下してしまう可能性がある。また、小さ過ぎる場合、集電が取りにくくなり、容量が十分に発現しない可能性がある。

【００７４】

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、特に限定はされないが、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）が好ましい。

また、リチウムチタン複合酸化物のリチウムやチタンの一部が、他の金属元素、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、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。

【００７５】

更に、$Li_xTi_yM_zO_4$で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、０．７≦ｘ≦１．５、１．５≦ｙ≦２．３、０≦ｚ≦１．６であることが、リチウムイオンの吸蔵・放出の際の構造が安定であることから好ましい（Ｍは、Ｎａ、Ｋ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅ、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）。

【００７６】

中でも、$Li_xTi_yM_zO_4$で表されるリチウムチタン複合酸化物のｘ、ｙ、ｚが以下の（ａ）～（ｃ）のいずれかを満足する場合の構造が、電池性能のバランスが良好なた

め特に好ましい。
（ａ）１．２≦ｘ≦１．４、１．５≦ｙ≦１．７、ｚ＝０
（ｂ）０．９≦ｘ≦１．１、１．９≦ｙ≦２．１、ｚ＝０
（ｃ）０．７≦ｘ≦０．９、２．１≦ｙ≦２．３、ｚ＝０
特に好ましい代表的な組成は、（ａ）では$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$、（ｂ）では$Li_1Ti_2O_4$、（ｃ）では$Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$である。

【００７７】
また、Ｚ≠０の場合の構造については、例えば、$Li_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$が好ましいものとして挙げられる。

（正極）

正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。リチウムと少なくとも１種の遷移金属を含有する物質が好ましく、例えば、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等が挙げられる。

【００７８】
リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはＶ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ等が好ましく、具体例としては、$LiCoO_2$等のリチウム・コバルト複合酸化物、$LiNiO_2$等のリチウム・ニッケル複合酸化物、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、Li_2MnO_3等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したもの、即ち、$LiCoO_2$等のリチウム・コバルト複合酸化物のＣｏの一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｓｉ等の他の金属で置換したもの、$LiNiO_2$等のリチウム・ニッケル複合酸化物のＮｉの一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｌｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｓｉ等の他の金属で置換したもの、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、Li_2MnO_3等のリチウム・マンガン複合酸化物のＭｎの一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｌｉ、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る。置換されたものの中では、$LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$（ａ，ｂは０以上１未満の数字を表すが、ａ，ｂが共に０の場合を除く）、$LiNi_{1-c-d-e}Co_cAl_dMg_eO_2$（ｃ，ｄ，ｅは０以上１未満の数字を表すが、ｃ，ｄ，ｅが共に０の場合を除く）が好ましく、更には$LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$（０≦ａ＜０．４、０≦ｂ＜０．４）、$LiNi_{1-c-d-e}Co_cAl_dMg_eO_2$（０≦ｃ＜０．３、０≦ｄ＜０．１、０≦ｅ＜０．０５）が好ましく、特に$LiNi_{1/3}Co_{01/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$、$LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.03}Mg_{0.02}O_2$が好ましい。

【００７９】
リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、Ｖ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ等が好ましく、具体例としては、例えば、$LiFePO_4$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiFeP_2O_7$等のリン酸鉄類、$LiCoPO_4$等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したもの、即ち、$LiFePO_4$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiFeP_2O_7$等のリン酸鉄類のＦｅの一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｓｉ等の他の金属で置換したもの、$LiCoPO_4$等のリン酸コバルト類のＣｏの一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、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。

【００８０】
これらの正極活物質は単独で用いても、複数を併用しても良い。

また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質（表面付着物質）が付着したものを用いることもできる。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。

【００８１】

表面付着物質の量としては、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、正極活物質に対して質量で、好ましくは０．１ｐｐｍ以上、より好ましくは１ｐｐｍ以上、更に好ましくは１０ｐｐｍ以上、好ましくは２０％以下、より好ましくは１０％以下、更に好ましくは５％以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、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。

【００８２】

（電極）

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ｓビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有するポリマー、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー等が挙げられる。

【００８３】

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤等を含有させてもよい。

増粘剤としては、カルボキシルメチルセルロース、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、ガゼイン等が挙げられる。

【００８４】

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料、グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

充填剤としてはアルミナ、シリカ等の金属酸化物等が挙げられる。

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極又は正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した後に、プレスすることによって形成することができる。

【００８５】

また、活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成型によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成することもできる。

負極活物質に黒鉛を用いた場合、負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常、１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、好ましくは１．２ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、また、通常、２．２ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは２．０ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは１．９ｇ／ｃｍ^{3}以下である。負極活物質層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が増加したり、活物質層内部への電解液の浸透性が低下し高率充放電特性の悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、活物質間の導電性が低下し、単位容積あたりの容量が低下する場合がある。

【００８６】

正極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、好ましくは２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは２．２ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、また、通常、５．０ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは４．５ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは４．０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。正極活物質層の密度が上記範囲を上回ると、活物質層内部への電解液の浸透性が低下し、高率充放電特性の悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、活物質間の導電性が低下し、高率充放電特性の悪化を招く場合がある。

【００８７】

集電体としては各種のものが用いることができるが、通常は金属や合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、好ましいのは銅である。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が挙げられ、好ましいのはアルミニウム又はその合金である。

（セパレータ、外装体）

正極と負極の間には、短絡を防止するために多孔膜（セパレータ）を介在させる。この場合、電解液は多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が好ましい。

【００８８】

本発明に係る電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン、ラミネートフィルム等が用いられる。

上記した本発明の非水系電解液二次電池の作動電圧は通常２Ｖ～６Ｖの範囲である。

（作用機構）

本発明に係る非水系電解液が、低温放電特性及びサイクル特性に優れる理由は明らかではなく、また、本発明は下記作用機構に限定されるものではないが、次のように推察される。

【００８９】

電解液中に飽和鎖状カルボン酸エステルを含有することにより、低温下においても電解液中のイオンの移動が容易になり、低温放電特性が向上するものと考えられる。しかしながら電解液中に飽和鎖状カルボン酸エステルを含有した場合、飽和鎖状カルボン酸エステルの副反応によりサイクル特性が悪化する傾向にある。本発明に係る非水系電解液では、飽和鎖状カルボン酸エステルに加えて、化合物（Ａ）を含有することで、化合物（Ａ）が正極もしくは負極上で吸着もしくは分解されて保護皮膜を形成し活物質と電解液との副反応を抑制することで、優れた低温放電特性を損なうことなく、優れたサイクル特性と高温保存特性を発揮するものと考えられる。

【実施例】

【００９０】

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

尚、下記実施例及び比較例で得られた電池の各評価方法を以下に示す。

［初期容量評価］

非水系電解液二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、２５℃において、０．２Ｃに相当する定電流で４．１Ｖまで充電した後、０．２Ｃの定電流で３Ｖまで放電した。これを３サイクル行って電池を安定させた。次いで、０．７Ｃの定電流で４．２Ｖまで充電後、４．２Ｖの定電圧で電流値が０．０５Ｃになるまで充電を実施した。この後、０．２Ｃの定電流で３Ｖまで放電して、初期放電容量を求めた。

【００９１】

ここで、１Ｃとは電池の基準容量を１時間で放電する電流値を表し、例えば、０．２Ｃとはその１／５の電流値を表す。

［低温放電試験］

容量評価試験の終了したシート状電池を、２５℃において０．７Ｃの定電流で４．２Ｖまで充電後、４．２Ｖの定電圧で電流値が０．０５Ｃになるまで充電を実施した。次いで、－１０℃において０．５Ｃの定電流で３Ｖまで放電して、低温放電容量を求めた。この低温放電容量の、初期放電容量に対する割合を求め、これを低温放電容量比（％）とした。

【００９２】

［サイクル特性試験］

容量評価試験の終了したシート状電池を、４５℃において、０．５Ｃの定電流で４．２

Ｖまで充電後、４．２Ｖの定電圧で電流値が０．０５Ｃになるまで充電を実施し、次いで０．５Ｃの定電流で３Ｖまで放電した。この充放電サイクルを１サイクルとし、３００サイクル繰り返した後の放電容量の、初期放電容量に対する割合を求め、これをサイクル後容量維持率（％）とした。

【００９３】

［高温保存特性評価試験］

容量評価試験の終了したシート状電池を、エタノール浴中に浸して容量を測定した後、２５℃において０．７Ｃ定電流定電圧充電を実施した。その後、８５℃で１日間保存した。

（実施例および比較例の電池の作製）

＜非水系電解液の調製＞

乾燥アルゴン雰囲気下、下記の表１に示した組成で混合し、次いで十分に乾燥したＬｉＰＦ$_6$を１モル／リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した。

【００９４】

＜正極の作製＞

正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物（ＬｉＣｏＯ$_2$）９４質量％と、導電材としてアセチレンブラック３質量％と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン３質量％とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ１５μｍのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が３．１ｇ／ｃｍ^{3}になるようにプレスして正極を作製した。

【００９５】

＜負極の作製＞

負極活物質として人造黒鉛粉末ＫＳ－４４（ティムカル社製、商品名）９８質量部に、増粘剤、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－ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン－ブタジエンゴムの濃度５０質量％）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。このスラリーを厚さ１０μｍの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、負極活物質層の密度が１．６ｇ／ｃｍ^{3}になるようにプレスして負極を作製した。

【００９６】

＜二次電池の作製＞

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、正極、セパレータ、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４０μｍ）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正・負極の端子を突設させながら挿入した後、非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。

【００９７】

この非水系電解液二次電池を用いて、低温放電試験及びサイクル特性試験を実施した。評価結果を表２に示す。

【００９８】

【表１】

表１

	環状カーボネート（容量%）			鎖状カーボネート（容量%）	飽和鎖状カルボン酸エステル（容量%）	化合物(A)（質量%）	その他の化合物（質量%）
	EC	PC	MFEC	DEC	EP		
実施例1	30			65	5	BDAA 0.2	VC 2
実施例2	30			60	10	BDAA 0.2	VC 2
実施例3	30			60	10	BDAA 0.5	
実施例4	30			60	10	BDAA 0.5	VC 2
実施例5	30			50	20	BDAA 0.2	VC 2
実施例6	30			60	10	EDAA 0.2	VC 2
実施例7	30			60	10	EDMA 0.2	VC 2
実施例8	30			60	10	HDAA 0.2	VC 2
実施例9	30			60	10	OFHDAA 0.2	VC 2
実施例10	30			60	10	TEGDAA 0.2	VC 2
実施例11	30			65	5	EMS 5	VC 2
実施例12	30			60	10	EMS 5	VC 2
実施例13	30			60	10	MOEMS 5	VC 2
実施例14	30			60	10	TFEMS 5	VC 2
実施例15	30			60	10	EMS 5	VC 2 $LiPO_2F_2$ 1
実施例16	30			60	10	EMS 10	VC 2
実施例17	30			60	10	EMS 20	VC 2
実施例18	30			60	10	BDAA 0.2 EMS 5	VC 2
実施例19	20	10		60	10	BDAA 0.2 EMS 5	VC 2
実施例20	25		5	60	10	BDAA 0.2 EMS 5	VC 2
比較例1	30			70			VC 2
比較例2	30			60	10		VC 2
比較例3	30			70		BDAA 0.2	VC 2

【００９９】

ＥＣ：エチレンカーボネート、
ＰＣ：プロピレンカーボネート、
ＭＦＥＣ：モノフルオロエチレンカーボネート、
ＤＥＣ：ジエチルカーボネート、
ＥＰ：プロピオン酸エチル、
ＢＤＡＡ：１，４－ブタンジオールジアクリレート、
ＥＤＡＡ：１，２－エタンジオールジアクリレート、
ＥＤＭＡ：１，２－エタンジオールジメタクリレート、
ＨＤＡＡ：１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、
ＯＦＨＤＡＡ：１，６－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロヘキサンジオール）ジアクリレート、
ＴＥＧＤＡＡ：テトラエチレングリコールジアクリレート、
ＥＭＳ：メタンスルホン酸エチル、
ＴＦＥＭＳ：メタンスルホン酸２，２，２－トリフルオロエチル、

ＭＯＥＭＳ：メタンスルホン酸２－メトキシエチル、
ＶＣ：ビニレンカーボネート、
$LiPO_2F_2$：ジフルオロリン酸リチウム
【０１００】
【表２】

表２

	低温放電容量比（%）	サイクル容量維持率（%）	高温保存ガス量（ml）
実施例1	64	84	0.27
実施例2	69	83	0.27
実施例3	67	82	0.20
実施例4	68	83	0.23
実施例5	74	82	0.25
実施例6	64	84	0.22
実施例7	63	84	0.22
実施例8	69	82	0.26
実施例9	69	83	0.27
実施例10	63	82	0.26
実施例11	72	83	0.30
実施例12	73	83	0.31
実施例13	69	82	0.31
実施例14	68	82	0.31
実施例15	75	88	0.30
実施例16	74	84	0.28
実施例17	74	82	0.31
実施例18	68	88	0.28
実施例19	69	86	0.26
実施例20	67	89	0.31
比較例1	62	80	0.33
比較例2	70	77	0.32
比較例3	60	85	0.27

【０１０１】
表２より、飽和鎖状カルボン酸エステル及び化合物（Ａ）を同時に含有する場合（実施例１～２０）、飽和鎖状カルボン酸エステルを含有しない場合（比較例１、３）と比較して、低温放電特性が向上していることがわかる。加えて、化合物（Ａ）を含有しない場合（比較例１、２）と比較して、サイクル特性及び高温保存特性が向上していることがわかる。本発明によれば、低温放電特性、サイクル特性及び高温保存特性が同時に優れることがわかる。
【産業上の利用可能性】
【０１０２】
本発明によれば、特に低温放電特性及びサイクル特性に優れた非水系電解液電池を提供することができる。