

(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2007-299541

(P2007-299541A)

(43) 公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO50
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 48 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-124042 (P2006-124042)
 (22) 出願日 平成18年4月27日 (2006.4.27)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100092978
 弁理士 真田 有
 (72) 発明者 大橋 洋一
 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 木下 信一
 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 藤井 隆
 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

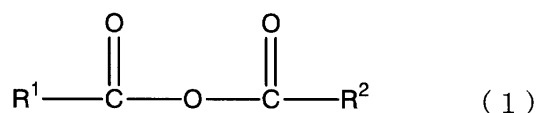
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 Si 原子、Sn 原子及び Pb 原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を用いた非水系電解液二次電池であって、高い充電容量を有すると共に、長期に亘り優れた特性を有し、特に放電容量維持率に優れた非水系電解液二次電池を得る。

【解決手段】 非水系電解液に、不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートと、下記一般式(1)で表わされる化合物とを少なくとも含有させる。



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数15以下の炭化水素基を表わす。 R^1 と R^2 とが互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。)

【選択図】 なし

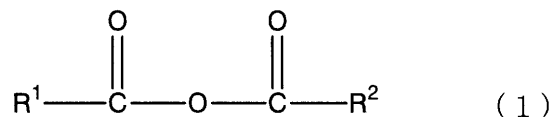
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と非水系電解液とを備え、該負極が Si 原子、Sn 原子及び Pb 原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含む非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、

不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートと、下記一般式 (1) で表わされる化合物とを少なくとも含有することを特徴とする、非水系電解液。

【化 1】



10

(一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数 15 以下の炭化水素基を表わす。 R^1 と R^2 とが互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。)

【請求項 2】

上記一般式 (1) で表される化合物が、 R^1 と R^2 とが直接結合して環状構造を形成している化合物である

ことを特徴とする、請求項 1 記載の非水系電解液。

20

【請求項 3】

非水系電解液中における上記一般式 (1) で表わされる化合物の濃度が、0.01 重量 % 以上、5 重量 % 以下である

ことを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 4】

非水系電解液中における上記の不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートの濃度が、0.01 重量 % 以上、70 重量 % 以下である

ことを特徴とする、請求項 1～3 の何れか一項に記載の非水系電解液。

【請求項 5】

上記の不飽和結合又はハロゲン原子を有するカーボネートが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、及びジフルオロエチレンカーボネート、並びにこれらの誘導体よりなる群から選ばれる 1 種以上のカーボネートである

ことを特徴とする、請求項 1～4 の何れか一項に記載の非水系電解液。

30

【請求項 6】

エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを更に含有する

ことを特徴とする、請求項 1～5 の何れか一項に記載の非水系電解液。

【請求項 7】

ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルー n-プロピルカーボネート、エチルー n-プロピルカーボネート、及びジ- n-プロピルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカーボネートを更に含有する

ことを特徴とする、請求項 1～6 の何れか一項に記載の非水系電解液。

40

【請求項 8】

リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と非水系電解液とを備え、

該負極が Si 原子、Sn 原子及び Pb 原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含有するとともに、

該非水系電解液が請求項 1～7 の何れか一項に記載の非水系電解液である

ことを特徴とする、非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【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。詳しくは、Si原子、Sn原子及びPb原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を用いた非水系電解液二次電池に使用した場合に、優れた充放電サイクル特性が得られる非水系電解液、並びにその非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つ非水系電解液二次電池、例えばリチウム二次電池の開発が進められている。また、リチウム二次電池の適用分野が拡大するにつれて、電池特性のより一層の改善が要望されている。 10

【0003】

このような状況において、金属リチウムを負極とする二次電池が、高容量化を達成できる電池として研究されてきた。しかしながら、金属リチウムには、充放電の繰り返しにより金属リチウムがデンドライト状に成長し、これが正極に達し電池内部での短絡が生じてしまうという課題があり、これが金属リチウムを負極とするリチウム二次電池を実用化する際の最大の障害となっている。

【0004】

これに対し、金属リチウムに代えて、コークス、人造黒鉛又は天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を負極に用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムがデンドライト状に成長しないため、電池寿命と安全性とを向上させることができる。これらグラファイト類を負極として用いた場合、容量としては通常 $300\text{ mA h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500\text{ mA h} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度であることが知られている。 20

【0005】

近年、ケイ素(Si)、スズ(Sn)、鉛(Pb)など、リチウムと合金化し得る金属元素の単体や、これらの金属元素を少なくとも含む合金、これらの金属元素を含有する金属化合物などを用いた負極活物質(以下「Si、Sn、Pb等を有する負極活物質」という場合がある。)が提案されている。これらは、体積当たりの容量が $2000\text{ mA h} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度又はそれ以上と、グラファイト類の4倍程度或いはそれ以上である為、これらを用いることにより、より高い容量を得る事が出来る。 30

【0006】

しかし、Si、Sn、Pb等を有する負極活物質を用いた二次電池は、高容量化に適しているものの、安全性が低下するという課題や、充放電によって負極活物質が劣化し、充放電効率が低下してサイクル特性が悪化するという課題があった。

【0007】

そこで、このような二次電池に用いられる非水系電解液として、安全性を確保しつつ電池の放電容量の低下を防止するために、電解液中に環状炭酸エステル又は炭酸エステルの多量体と、リン酸トリエステルを含有する非水系電解液が提案されている(特許文献1参照)。また、電池の充放電サイクル特性を向上することを目的に、環内に硫黄原子及び／又は酸素原子を含む複素環式化合物を非水系電解液に加え、負極活物質の表面に被膜を形成して電池の充放電サイクル特性を向上させる方法も提案されている(特許文献2参照)。 40

【0008】

【特許文献1】特開平11-176470号公報

【特許文献2】特開2004-87284号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2等の従来の二次電池では、負極材料にケイ素 50

(S i)等の元素を使用することでより高い容量が得られるものの、より長期の充放電サイクルでの性能、特に放電容量維持率の点で未だ不十分であった。

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、S i原子、S n原子及びP b原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を用いた非水系電解液二次電池において、高い充電容量を有すると共に、長期に亘り優れた特性を有し、特に放電容量維持率に優れた非水系電解液二次電池、及びそれに使用する非水系電解液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

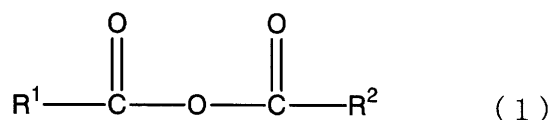
【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、S i原子、S n原子及びP b原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を用いた非水系電解液二次電池において、非水系電解液に不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートと、後述の一般式(1)で表わされる化合物(特定化合物)とを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。

【0012】

即ち、本発明の要旨は、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と非水系電解液とを備え、該負極がS i原子、S n原子及びP b原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含む非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートと、下記一般式(1)で表わされる化合物とを少なくとも含有することを特徴とする、非水系電解液に存する(請求項1)。

【化1】



(一般式(1)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数15以下の炭化水素基を表わす。 R^1 と R^2 とが互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。)

【0013】

ここで、上記一般式(1)で表される化合物が、 R^1 と R^2 とが直接結合して環状構造を形成している化合物であることが好ましい(請求項2)。

【0014】

また、非水系電解液中における上記一般式(1)で表わされる化合物の濃度が、0.01重量%以上、5重量%以下であることが好ましい(請求項3)。

【0015】

また、非水系電解液中における上記の不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートの濃度が、0.01重量%以上、70重量%以下であることが好ましい(請求項4)。

【0016】

また、上記の不飽和結合又はハロゲン原子を有するカーボネートが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、及びジフルオロエチレンカーボネート、並びにこれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上のカーボネートであることが好ましい(請求項5)。

【0017】

また、エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを更に含有することが好ましい(請求項6)。

【0018】

10

20

30

40

50

また、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、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、及びジ-*n*-プロピルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも１種のカーボネートを更に含有することが好ましい（請求項７）。

【００１９】

また、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と非水系電解液とを備え、該負極がＳｉ原子、Ｓｎ原子及びＰｂ原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含有するとともに、該非水系電解液が上述の非水系電解液であることが好ましい（請求項８）。

【発明の効果】

10

【００２０】

本発明の非水系電解液二次電池は、高い充電容量を有すると共に、長期に亘り優れた特性を有し、特に放電容量維持率に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定されるものではない。

【００２２】

〔Ⅰ．非水系電解液〕

20

まず、本発明の非水系電解液について説明する。

本発明の非水系電解液は、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と非水系電解液とを備え、該負極がＳｉ原子、Ｓｎ原子及びＰｂ原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含有する非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液である。

【００２３】

本発明の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその主成分として、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を有する。更に、下記一般式（１）で表わされる化合物（以下適宜、「特定化合物」という。）と、不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネート（以下適宜、「特定カーボネート」という。）とを、それぞれ少なくとも１種含有する。加えて、その他の成分（添加剤等）を含有していてもよい。

30

【００２４】

以下の記載では、まず特定化合物及び特定カーボネートについて説明し、続いて電解質及び非水溶媒について説明した上で、その他の成分についても触れることにする。

【００２５】

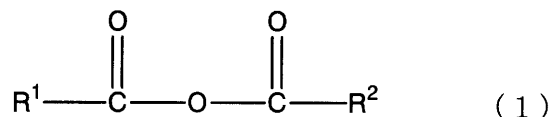
〔Ⅰ－１．特定化合物〕

本発明に係る特定化合物は、下記一般式（１）で表わされる酸無水物である。

【００２６】

【化２】

40



（一般式（１）中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数１５以下の炭化水素基を表わす。また、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。）

【００２７】

R^1 、 R^2 は、一価の炭化水素基であれば、その種類は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合したものであってもよい。脂肪族炭化水素基は、飽和炭化水素基であつ

50

てもよく、不飽和結合（炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合）を含んでいてもよい。また、脂肪族炭化水素基は、鎖状であっても環状であってもよく、鎖状の場合は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。更には、鎖状と環状とが結合したものであってもよい。なお、 R^1 及び R^2 は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0028】

また、 R^1 と R^2 とが互いに結合して環状構造を形成する場合、 R^1 及び R^2 は二価の炭化水素基を構成することになる。二価の炭化水素基の種類は特に制限されない。即ち、脂肪族基でも芳香族基でもよく、脂肪族基と芳香族基とが結合したものであってもよい。脂肪族基の場合、飽和基でも不飽和基でもよい。また、鎖状基でも環状基でもよく、鎖状基の場合は直鎖状基でも分岐鎖状基でもよい。更には鎖状基と環状基とが結合したものであってもよい。

10

【0029】

また、 R^1 、 R^2 の炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基の種類は、本発明の趣旨に反するものでない限り特に制限されないが、例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子や、エステル基、シアノ基、カルボニル基、エーテル基等の官能基を有する置換基などが挙げられる。 R^1 、 R^2 の炭化水素基は、これらの置換基を一つのみ有していてもよく、二つ以上有していてもよい。二つ以上の置換基を有する場合、それらの置換基は同じであってもよく、互いに異なってもよい。

【0030】

R^1 、 R^2 の各々の炭化水素基の炭素数は、上述のように15以下であるが、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、また、通常1以上である。 R^1 と R^2 とが互いに結合して二価の炭化水素基を形成している場合は、その二価の炭化水素基の炭素数が、通常30以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、また、通常1以上である。なお、 R^1 、 R^2 の炭化水素基が炭素原子を含有する置換基を有する場合は、その置換基も含めた R^1 、 R^2 全体の炭素数が上記範囲を満たしていることが好ましい。

20

【0031】

以下に、 R^1 、 R^2 の炭化水素基の具体例を挙げる。

【0032】

まず、脂肪族飽和炭化水素基の例としては、鎖状アルキル基、環状アルキル基等が挙げられる。

【0033】

鎖状アルキル基の具体例としては、

メチル基、

エチル基、

1-プロピル基、

1-メチルエチル基、

1-ブチル基、

1-メチルプロピル基、

2-メチルプロピル基、

1, 1-ジメチルエチル基、

1-ペンチル基、

1-メチルブチル基、

1-エチルプロピル基、

2-メチルブチル基、

3-メチルブチル基、

2, 2-ジメチルプロピル基、

1, 1-ジメチルプロピル基、

1, 2-ジメチルプロピル基、

1-ヘキシル基、

1-メチルペンチル基、

1-エチルブチル基、

30

40

50

2－メチルペンチル基、
 3－メチルペンチル基、
 4－メチルペンチル基、
 2－エチルブチル基、
 2， 2－ジメチルブチル基、
 2， 3－ジメチルブチル基、
 3， 3－ジメチルブチル基、
 1， 1－ジメチルブチル基、
 1， 2－ジメチルブチル基、
 1， 3－ジメチルブチル基、
 1， 1， 2－トリメチルプロピル基、
 1， 2， 2－トリメチルプロピル基、
 1－エチル－2－メチルプロピル基、
 1－エチル－1－メチルプロピル基、等が挙げられる。

10

【0034】

環状アルキル基の具体例としては、
シクロペンチル基、

2－メチルシクロペンチル基、
 3－メチルシクロペンチル基、
 2， 2－ジメチルシクロペンチル基、
 2， 3－ジメチルシクロペンチル基、
 2， 4－ジメチルシクロペンチル基、
 2， 5－ジメチルシクロペンチル基、
 3， 3－ジメチルシクロペンチル基、
 3， 4－ジメチルシクロペンチル基、

20

2－エチルシクロペンチル基、
 3－エチルシクロペンチル基、
 シクロヘキシル基、

2－メチルシクロヘキシル基、
 3－メチルシクロヘキシル基、
 4－メチルシクロヘキシル基、
 2， 2－ジメチルシクロヘキシル基、
 2， 3－ジメチルシクロヘキシル基、
 2， 4－ジメチルシクロヘキシル基、
 2， 5－ジメチルシクロヘキシル基、
 2， 6－ジメチルシクロヘキシル基、
 3， 3－ジメチルシクロヘキシル基、
 3， 4－ジメチルシクロヘキシル基、
 3， 5－ジメチルシクロヘキシル基、

30

2－エチルシクロヘキシル基、
 3－エチルシクロヘキシル基、
 4－エチルシクロヘキシル基、

40

ビシクロ〔3， 2， 1〕オクタ－1－イル基、
 ビシクロ〔3， 2， 1〕オクタ－2－イル基、等が挙げられる。

【0035】

一方、脂肪族不飽和炭化水素基の例としては、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。なお、脂肪族不飽和炭化水素基が有する不飽和結合は、一つのみであってもよく、二つ以上であってもよい。

【0036】

アルケニル基の具体例としては、

50

ビニル基、	
アリル基、	
1-メチルビニル基、	
2-メチルビニル基、	
1-ブテニル基、	
1-メチレンプロピル基、	
1-メチル-2-プロペニル基、	
3-ブテニル基、	
2-ブテニル基、	
1-メチル-1-プロペニル基、	10
2-メチル-1-プロペニル基、	
2-メチル-2-プロペニル基、	
1-ペンテニル基、	
1-メチレンブチル基、	
1-エチル-2-プロペニル基、	
1-メチル-3-ブテン-1-イル基、	
4-ペンテニル基、	
2-ペンテニル基、	
1-メチル-1-ブテニル基、	
1-エチル-1-プロペニル基、	20
1-メチル-2-ブテニル基、	
3-ペンテニル基、	
2-メチル-1-ブテニル基、	
2-メチレンブチル基、	
1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、	
3-メチル-3-ブテニル基、	
2-メチル-2-ブテニル基、	
1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、	
3-メチル-2-ブテニル基、	
2-メチル-3-ブテニル基、	30
1-メチレン-2-メチルプロピル基、	
3-メチル-1-ブテニル基、	
1-ヘキセニル基、	
1-メチレンペンチル基、	
1-アリルブチル基、	
1-エチル-3-ブテニル基、	
1-メチル-4-ペンテニル基、	
5-ヘキセニル基、	
2-ヘキセニル基、	
1-メチル-1-ペンテニル基、	40
1-エチリデンブチル基、	
1-エチル-2-ブチル基、	
1-メチル-3-ペンテニル基、	
4-ヘキセニル基、	
3-ヘキセニル基、	
1-メチル-2-ペンテニル基、	
1-エチル-1-ブテニル基、	
2-メチレンペンチル基、	
2-メチル-1-ペンテニル基、	
1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、	50

1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、
 4-メチル-4-ペンテニル基、
 2-メチル-2-ペンテニル基、
 1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、
 1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、
 4-メチル-3-ペンテニル基、
 2-メチル-3-ペンテニル基、
 1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、
 1-イソプロピル-1-ペンテニル基、
 1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、
 4-メチル-2-ペンテニル基、
 2-メチル-4-ペンテニル基、
 1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、
 1-イソプロピル-2-プロペニル基、
 3-メチル-1-メチレンブチル基、
 4-メチル-1-ペンテニル基、
 2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、
 3-メチル-2-メチレンブチル基、
 1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、
 2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、
 2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、
 2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、
 2, 2-ジメチル-1-メチレンプロピル基、
 3, 3-ジメチル-1-ブテニル基、等が挙げられる。

10

20

なお、アルケニル基は炭素-炭素二重結合によって（E）-（Z）異性を生じる場合があるが、本発明ではそれらの何れであってもよい。

【0037】

アルキニル基の具体例としては、
 エチニル基、
 1-プロピニル基、
 2-プロピニル基、
 1-ブチニル基、
 1-メチル-2-プロピニル基、
 3-ブチニル基、
 2-ブチニル基、
 1-ペンチニル基、
 1-エチル-2-プロピニル基、
 1-メチル-3-ブチニル基、
 4-ペンチニル基、
 2-ペンチニル基、
 1-メチル-2-ブチニル基、
 3-ペンチニル基、
 3-メチル-1-ブチニル基、
 1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、
 2-メチル-3-ブチニル基、
 1-ヘキシニル基、
 1-エチニルブチル基、
 1-エチル-3-ブチニル基、
 1-メチル-4-ペンチニル基、
 5-ヘキシニル基、

30

40

50

2-ヘキシニル基、
 1-エチル-2-ブチニル基、
 1-メチル-3-ペンチニル基、
 2-ヘキシニル基、
 3-ヘキシニル基、
 1-メチル-2-ペンチニル基、
 4-メチル-1-ペンチニル基、
 1-イソプロピル-2-プロピニル基、
 1, 1-ジメチル-3-ブチニル基、
 2-メチル-4-ペンチニル基、
 4-メチル-2-ペンチニル基、
 1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、
 2-メチル-3-ペンチニル基、
 3-メチル-1-ペンチニル基、
 1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、
 2-エチル-3-ブチニル基、
 1, 2-ジメチル-3-ブチニル基、
 3-メチル-4-ペンチニル基、等が挙げられる。

10

【0038】

一方、芳香族炭化水素基の例としては、アリール基等が挙げられる。

20

アリール基の具体例としては、

フェニル基、
 2-メチルフェニル基、
 3-メチルフェニル基、
 4-メチルフェニル基、
 2, 3-ジメチルフェニル基、
 2, 4-ジメチルフェニル基、
 2, 5-ジメチルフェニル基、
 2, 6-ジメチルフェニル基、
 2, 3, 4-トリメチルフェニル基、
 2, 3, 5-トリメチルフェニル基、
 2, 3, 6-トリメチルフェニル基、
 2, 4, 5-トリメチルフェニル基、
 2, 3, 6-トリメチルフェニル基、
 2, 5, 6-トリメチルフェニル基、
 3, 4, 5-トリメチルフェニル基、
 2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、
 2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、
 2, 4, 5, 6-テトラメチルフェニル基、
 ペンタメチルフェニル、1-ナフチル基、
 2-ナフチル基、等が挙げられる。

30

40

【0039】

また、 R^1 、 R^2 が互いに結合して形成される二価の炭化水素基の具体例としては、

メチレン基、
 エチレン基、
 プロパン-1, 2-ジイル基、
 プロパン-1, 3-ジイル基、
 ブタン-1, 2-ジイル基、
 ブタン-1, 3-ジイル基、
 ブタン-1, 4-ジイル基、

50

ブタン-2, 3-ジイル基、
 エテン-1, 2-ジイル基、
 プロペン-1, 2-ジイル基、
 プロペン-1, 3-ジイル基、
 プロペン-2, 3-ジイル基、
 1-ブテン-1, 2-ジイル基、
 1-ブテン-1, 3-ジイル基、
 1-ブテン-1, 4-ジイル基、
 1-ブテン-2, 3-ジイル基、
 1-ブテン-2, 4-ジイル基、
 1-ブテン-3, 4-ジイル基、
 2-ブテン-1, 2-ジイル基、
 2-ブテン-1, 3-ジイル基、
 2-ブテン-1, 4-ジイル基、
 2-ブテン-2, 3-ジイル基、等が挙げられる。

10

【0040】

また、置換基を有する炭化水素基の例としては、ハロゲン原子で置換されている炭化水素基と、エステル基、シアノ基、カルボニル基、エーテル基等の官能基を有する置換基で置換されている炭化水素基とが挙げられる。

【0041】

20

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらの中でも、容量維持の効果を鑑みると、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が最も好ましい。なお、以下の例示においては、主にフッ素原子で置換された炭化水素基を例として挙げるが、これらのフッ素原子の一部又は全部を塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子に置換して得られる炭化水素基も、例示基に含まれるものとする。

【0042】

ハロゲン原子で置換されている鎖状アルキル基の具体例としては、

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、
 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、
 1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、
 パーフルオロエチル基、等のフッ素原子で置換されたアルキル基；
 クロロメチル基、
 ジクロロメチル基、
 トリクロロメチル基、
 1-クロロエチル基、
 2-クロロエチル基、
 1, 1-ジクロロエチル基、
 1, 2-ジクロロエチル基、
 2, 2-ジクロロエチル基、

30

40

50

1, 1, 2-トリクロロエチル基、
 1, 2, 2-トリクロロエチル基、
 2, 2, 2-トリクロロエチル基、
 1, 1, 2, 2-テトラクロロエチル基、
 1, 2, 2, 2-テトラクロロエチル基、
 パークロロエチル、等の塩素原子で置換されたアルキル基などが挙げられる。

【0043】

ハロゲン原子で置換されている環状アルキル基の具体例としては、

2-フルオロシクロペンチル基、
 3-フルオロシクロペンチル基、
 2, 3-ジフルオロシクロペンチル基、
 2, 4-ジフルオロシクロペンチル基、
 2, 5-ジフルオロシクロペンチル基、
 3, 4-ジフルオロシクロペンチル基、
 2-フルオロシクロヘキシル基、
 3-フルオロシクロヘキシル基、
 4-フルオロシクロヘキシル基、
 2, 3-ジフルオロシクロヘキシル基、
 2, 4-ジフルオロシクロヘキシル基、
 2, 5-ジフルオロシクロヘキシル基、
 2, 6-ジフルオロシクロヘキシル基、
 3, 4-ジフルオロシクロヘキシル基、
 3, 5-ジフルオロシクロヘキシル基、
 2, 3, 4-トリフルオロシクロヘキシル基、
 2, 3, 5-トリフルオロシクロヘキシル基、
 2, 3, 6-トリフルオロシクロヘキシル基、
 2, 4, 5-トリフルオロシクロヘキシル基、
 2, 4, 6-トリフルオロシクロヘキシル基、
 2, 5, 6-トリフルオロシクロヘキシル基、
 3, 4, 5-トリフルオロシクロヘキシル基、
 2, 3, 4, 5-テトラフルオロシクロヘキシル基、
 2, 3, 4, 6-テトラフルオロシクロヘキシル基、
 2, 3, 5, 6-テトラフルオロシクロヘキシル基、
 ペンタフルオロシクロヘキシル基、等が挙げられる。

【0044】

ハロゲン原子で置換されているアルケニル基の具体例としては、

1-フルオロビニル基、
 2-フルオロビニル基、
 1, 2-ジフルオロビニル基、
 2, 2-ジフルオロビニル基、
 1, 2, 2-トリフルオロビニル基、
 1-フルオロ-1-プロペニル基、
 2-フルオロ-1-プロペニル基、
 3-フルオロ-1-プロペニル基、
 1, 2-ジフルオロ-1-プロペニル基、
 1, 3-ジフルオロ-1-プロペニル基、
 2, 3-ジフルオロ-1-プロペニル基、
 3, 3-ジフルオロ-1-プロペニル基、
 1, 2, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、
 1, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、

2, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、
 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル基、
 1, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、
 1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、
 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、
 1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロペニル基、
 2-フルオロ-1-メチルビニル基、
 1-フルオロメチルビニル基、
 2-フルオロ-1-フルオロメチルビニル基、
 1-ジフルオロメチルビニル基、
 2, 2-ジフルオロ-1-メチルビニル基、
 2, 2-ジフルオロ-1-フルオロメチルビニル基、
 2-フルオロ-1-ジフルオロメチルビニル基、
 1-トリフルオロメチルビニル基、
 2-フルオロ-1-トリフルオロメチルビニル基、
 2, 2-ジフルオロ-1-ジフルオロメチルビニル基、
 2, 2-ジフルオロ-1-トリフルオロメチルビニル基、

10

1-フルオロアリル基、
 2-フルオロアリル基、
 3-フルオロアリル基、
 1, 1-ジフルオロアリル基、
 1, 2-ジフルオロアリル基、
 1, 3-ジフルオロアリル基、
 2, 3-ジフルオロアリル基、
 3, 3-ジフルオロアリル基、
 1, 1, 2-トリフルオロアリル基、
 1, 1, 3-トリフルオロアリル基、
 1, 2, 3-トリフルオロアリル基、
 1, 3, 3-トリフルオロアリル基、
 2, 3, 3-トリフルオロアリル基、
 1, 1, 1, 2-テトラフルオロアリル基、
 1, 1, 1, 3-テトラフルオロアリル基、
 1, 1, 2, 3-テトラフルオロアリル基、
 1, 1, 3, 3-テトラフルオロアリル基、
 1, 2, 3, 3-テトラフルオロアリル基、
 1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロアリル基、
 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロアリル基、
 1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロアリル基、
 1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロアリル基、等が挙げられる。

20

30

【0045】

40

ハロゲン原子で置換されているアルキニル基の具体例としては、

2-フルオロエチニル基、
 3-フルオロ-1-プロピニル基、
 3, 3-ジフルオロ-1-プロピニル基、
 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロピニル基、
 3-フルオロ-2-プロピニル基、
 1-フルオロ-2-プロピニル基、
 1, 1-ジフルオロ-2-プロピニル基、
 1, 3-ジフルオロ-2-プロピニル基、
 1, 1, 3-トリフルオロ-2-プロピニル基、等が挙げられる。

50

【0046】

ハロゲン原子で置換されているアリール基の具体例としては、

2-フルオロフェニル基、
3-フルオロフェニル基、
4-フルオロフェニル基、
2, 3-ジフルオロフェニル基、
2, 4-ジフルオロフェニル基、
2, 5-ジフルオロフェニル基、
2, 6-ジフルオロフェニル基、
2, 3, 4-トリフルオロフェニル基、
2, 3, 5-トリフルオロフェニル基、
2, 3, 6-トリフルオロフェニル基、
2, 4, 5-トリフルオロフェニル基、
2, 3, 6-トリフルオロフェニル基、
2, 5, 6-トリフルオロフェニル基、
3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、
2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル基、
2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル基、
2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、
ペンタフルオロフェニル基、等が挙げられる。

10

20

【0047】

一方、エステル基を有する置換基で置換されている炭化水素基の具体例としては、

メトキシカルボニルメチル基、
エトキシカルボニルメチル基、
1-エトキシカルボニルエチル基、
2-エトキシカルボニルエチル基、等が挙げられる。

【0048】

シアノ基で置換されている炭化水素基の具体例としては、

シアノメチル基、
1-シアノエチル基、
2-シアノエチル基、等が挙げられる。

30

【0049】

カルボニル基を有する置換基で置換されている炭化水素基の具体例としては、

1-オキシメチル基、
1-オキシプロピル基、
メチルカルボニルメチル基、等が挙げられる。

【0050】

エーテル基を有する置換基で置換されている炭化水素基の具体例としては、

メトキシメチル基、
エトキシメチル基、
1-メトキシエチル基、
2-メトキシエチル基、等が挙げられる。

40

【0051】

次いで、上記一般式(1)で表わされる酸無水物の具体例について説明する。なお、以下の例示において「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本発明の趣旨に反しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すものとする。

【0052】

まず、 R^1 と R^2 とが同一である酸無水物の具体例を以下に挙げる。

【0053】

R^1 、 R^2 が鎖状アルキル基である酸無水物の具体例としては、

50

無水酢酸、
プロピオン酸無水物、
ブタン酸無水物、
2-メチルプロピオン酸無水物、
2, 2-ジメチルプロピオン酸無水物、
2-メチルブタン酸無水物、
3-メチルブタン酸無水物、
2, 2-ジメチルブタン酸無水物、
2, 3-ジメチルブタン酸無水物、
3, 3-ジメチルブタン酸無水物、
2, 2, 3-トリメチルブタン酸無水物、
2, 3, 3-トリメチルブタン酸無水物、
2, 2, 3, 3-テトラメチルブタン酸無水物、
2-エチルブタン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

10

【0054】

R¹、R²が環状アルキル基である酸無水物の具体例としては、
シクロプロパンカルボン酸無水物、
シクロペンタンカルボン酸無水物、
シクロヘキサンカルボン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

20

【0055】

R¹、R²がアルケニル基である酸無水物の具体例としては、
アクリル酸無水物、
2-メチルアクリル酸無水物、
3-メチルアクリル酸無水物、
2, 3-ジメチルアクリル酸無水物、
3, 3-ジメチルアクリル酸無水物、
2, 3, 3-トリメチルアクリル酸無水物、
2-フェニルアクリル酸無水物、
3-フェニルアクリル酸無水物、
2, 3-ジフェニルアクリル酸無水物、
3, 3-ジフェニルアクリル酸無水物、
3-ブテン酸無水物、
2-メチル-3-ブテン酸無水物、
2, 2-ジメチル-3-ブテン酸無水物、
3-メチル-3-ブテン酸無水物、
2-メチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、
2, 2-ジメチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、
3-ペンテン酸無水物、4-ペンテン酸無水物、
2-シクロペンテンカルボン酸無水物、
3-シクロペンテンカルボン酸無水物、
4-シクロペンテンカルボン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

30

40

【0056】

R¹、R²がアルキニル基である酸無水物の具体例としては、
プロピン酸無水物、
3-フェニルプロピン酸無水物、
2-ブチン酸無水物、
2-ペンチン酸無水物、

50

3-ブチン酸無水物、
3-ペンチン酸無水物、
4-ペンチン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

【0057】

R^1 、 R^2 がアリール基である酸無水物の具体例としては、
安息香酸無水物、

4-メチル安息香酸無水物、
4-エチル安息香酸無水物、
4-tert-ブチル安息香酸無水物、
2-メチル安息香酸無水物、
2, 4, 6-トリメチル安息香酸無水物、
1-ナフタレンカルボン酸無水物、
2-ナフタレンカルボン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

10

【0058】

また、 R^1 、 R^2 がハロゲン原子で置換された酸無水物の例として、主にフッ素原子で置換された酸無水物の例を以下に挙げるが、これらのフッ素原子の一部又は全部を塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子に置換して得られる酸無水物も、例示化合物に含まれるものとする。

20

【0059】

R^1 、 R^2 がハロゲン原子で置換された鎖状アルキル基である酸無水物の例としては、
フルオロ酢酸無水物、
ジフルオロ酢酸無水物、
トリフルオロ酢酸無水物、
2-フルオロプロピオン酸無水物、
2, 2-ジフルオロプロピオン酸無水物、
2, 3-ジフルオロプロピオン酸無水物、
2, 2, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、
2, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、
2, 2, 3, 3-テトラプロピオン酸無水物、
2, 3, 3, 3-テトラプロピオン酸無水物、
3-フルオロプロピオン酸無水物、
3, 3-ジフルオロプロピオン酸無水物、
3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、
パーフルオロプロピオン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

30

【0060】

R^1 、 R^2 がハロゲン原子で置換された環状アルキル基である酸無水物の例としては、
2-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、
3-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、
4-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる

40

【0061】

R^1 、 R^2 がハロゲン原子で置換されたアルケニル基である酸無水物の例としては、
2-フルオロアクリル酸無水物、
3-フルオロアクリル酸無水物、
2, 3-ジフルオロアクリル酸無水物、
3, 3-ジフルオロアクリル酸無水物、
2, 3, 3-トリフルオロアクリル酸無水物、

50

2- (トリフルオロメチル) アクリル酸無水物、
 3- (トリフルオロメチル) アクリル酸無水物、
 2, 3-ビス (トリフルオロメチル) アクリル酸無水物、
 2, 3, 3-トリス (トリフルオロメチル) アクリル酸無水物、
 2- (4-フルオロフェニル) アクリル酸無水物、
 3- (4-フルオロフェニル) アクリル酸無水物、
 2, 3-ビス (4-フルオロフェニル) アクリル酸無水物、
 3, 3-ビス (4-フルオロフェニル) アクリル酸無水物、
 2-フルオロ-3-ブテン酸無水物、
 2, 2-ジフルオロ-3-ブテン酸無水物、
 3-フルオロ-2-ブテン酸無水物、
 4-フルオロ-3-ブテン酸無水物、
 3, 4-ジフルオロ-3-ブテン酸無水物、
 3, 3, 4-トリフルオロ-3-ブテン酸無水物等、
 及びそれらの類縁体などが挙げられる。

10

【0062】

R^1 、 R^2 がハロゲン原子で置換されたアルキニル基である酸無水物の例としては、
 3-フルオロ-2-プロピン酸無水物、
 3- (4-フルオロフェニル) -2-プロピン酸無水物、
 3- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) -2-プロピン酸無水物、
 4-フルオロ-2-ブチン酸無水物、
 4, 4-ジフルオロ-2-ブチン酸無水物、
 4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチン酸無水物等、
 及びそれらの類縁体などが挙げられる。

20

【0063】

R^1 、 R^2 がハロゲン原子で置換されたアリール基である酸無水物の例としては、
 4-フルオロ安息香酸無水物、
 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、
 4-トリフルオロメチル安息香酸無水物等、
 及びそれらの類縁体などが挙げられる。

30

【0064】

R^1 、 R^2 がエステル、ニトリル、ケトン、エーテルなどの官能基を有する置換基を有している酸無水物の例としては
 アルキルシュウ酸無水物、
 2-シアノ酢酸無水物、
 2-オキシプロピオン酸無水物、
 3-オキシブタン酸無水物、
 4-アセチル安息香酸無水物、
 メトキシ酢酸無水物、
 4-メトキシ安息香酸無水物等、
 及びそれらの類縁体などが挙げられる。

40

【0065】

続いて、 R^1 と R^2 とが互いに異なる酸無水物の具体例を以下に挙げる。

【0066】

R^1 と R^2 としては上に挙げた例、及びそれらの類縁体の全ての組み合わせが考えられるが、以下に代表的な例を挙げる。

【0067】

鎖状アルキル基同士の組み合わせの例としては、
 酢酸プロピオン酸無水物、
 酢酸ブタン酸無水物、

50

ブタン酸プロピオン酸無水物、
酢酸２－メチルプロピオン酸無水物、などが挙げられる。

【００６８】

鎖状アルキル基と環状アルキル基の組み合わせの例としては、
酢酸シクロペンタン酸無水物、
酢酸シクロヘキサン酸無水物、
シクロペンタン酸プロピオン酸無水物、などが挙げられる。

【００６９】

鎖状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、
酢酸アクリル酸無水物、
酢酸３－メチルアクリル酸無水物、
酢酸３－ブテン酸無水物、
アクリル酸プロピオン酸無水物、などが挙げられる。

10

【００７０】

鎖状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、
酢酸プロピン酸無水物、
酢酸２－ブチン酸無水物、
酢酸３－ブチン酸無水物、
酢酸３－フェニルプロピン酸無水物、
プロピオン酸プロピン酸無水物、などが挙げられる。

20

【００７１】

鎖状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、
酢酸安息香酸無水物、
酢酸４－メチル安息香酸無水物、
酢酸１－ナフタレンカルボン酸無水物、
安息香酸プロピオン酸無水物、などが挙げられる。

【００７２】

鎖状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、
酢酸フルオロ酢酸無水物、
酢酸トリフルオロ酢酸無水物、
酢酸４－フルオロ安息香酸無水物、
フルオロ酢酸プロピオン酸無水物、
酢酸アルキルシュウ酸無水物、
酢酸２－シアノ酢酸無水物、
酢酸２－オキソプロピオン酸無水物、
酢酸メトキシ酢酸無水物、
メトキシ酢酸プロピオン酸無水物、などが挙げられる。

30

【００７３】

環状アルキル基同士の組み合わせの例としては、
シクロペンタン酸シクロヘキサン酸無水物、などが挙げられる。

40

【００７４】

環状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、
アクリル酸シクロペンタン酸無水物、
３－メチルアクリル酸シクロペンタン酸無水物、
３－ブテン酸シクロペンタン酸無水物、
アクリル酸シクロヘキサン酸無水物、などが挙げられる。

【００７５】

環状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、
プロピン酸シクロペンタン酸無水物、
２－ブチン酸シクロペンタン酸無水物、

50

プロピン酸シクロヘキサン酸無水物、などが挙げられる。

【0076】

環状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、
安息香酸シクロペンタン酸無水物、
4-メチル安息香酸シクロペンタン酸無水物、
安息香酸シクロヘキサン酸無水物、などが挙げられる。

【0077】

環状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、
フルオロ酢酸シクロペンタン酸無水物、
シクロペンタン酸トリフルオロ酢酸無水物、
シクロペンタン酸2-シアノ酢酸無水物、
シクロペンタン酸メトキシ酢酸無水物、
シクロヘキサン酸フルオロ酢酸無水物、などが挙げられる。

10

【0078】

アルケニル基同士の組み合わせの例としては、
アクリル酸2-メチルアクリル酸無水物、
アクリル酸3-メチルアクリル酸無水物、
アクリル酸3-ブテン酸無水物、
2-メチルアクリル酸3-メチルアクリル酸無水物、などが挙げられる。

【0079】

アルケニル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、
アクリル酸プロピン酸無水物、
アクリル酸2-ブチン酸無水物、
2-メチルアクリル酸プロピン酸無水物、などが挙げられる。

20

【0080】

アルケニル基とアリール基の組み合わせの例としては、
アクリル酸安息香酸無水物、
アクリル酸4-メチル安息香酸無水物、
2-メチルアクリル酸安息香酸無水物、などが挙げられる。

【0081】

アルケニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、
アクリル酸フルオロ酢酸無水物、
アクリル酸トリフルオロ酢酸無水物、
アクリル酸2-シアノ酢酸無水物、
アクリル酸メトキシ酢酸無水物、
2-メチルアクリル酸フルオロ酢酸無水物、などが挙げられる。

30

【0082】

アルキニル基同士の組み合わせの例としては、
プロピン酸2-ブチン酸無水物、
プロピン酸3-ブチン酸無水物、
2-ブチン酸3-ブチン酸無水物、などが挙げられる。

40

【0083】

アルキニル基とアリール基の組み合わせの例としては、
安息香酸プロピン酸無水物、
4-メチル安息香酸プロピン酸無水物、
安息香酸2-ブチン酸無水物、などが挙げられる。

【0084】

アルキニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、
プロピン酸フルオロ酢酸無水物、
プロピン酸トリフルオロ酢酸無水物、

50

プロピン酸 2-シアノ酢酸無水物、
 プロピン酸メトキシ酢酸無水物、
 2-ブチン酸フルオロ酢酸無水物、などが挙げられる。

【0085】

アリール基同士の組み合わせの例としては、
 安息香酸 4-メチル安息香酸無水物、
 安息香酸 1-ナフタレンカルボン酸無水物、
 4-メチル安息香酸 1-ナフタレンカルボン酸無水物、などが挙げられる。

【0086】

アリール基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、
 安息香酸フルオロ酢酸無水物、
 安息香酸トリフルオロ酢酸無水物、
 安息香酸 2-シアノ酢酸無水物、
 安息香酸メトキシ酢酸無水物、
 4-メチル安息香酸フルオロ酢酸無水物、などが挙げられる。

10

【0087】

官能基を有する炭化水素基同士の組み合わせの例としては、
 フルオロ酢酸トリフルオロ酢酸無水物、
 フルオロ酢酸 2-シアノ酢酸無水物、
 フルオロ酢酸メトキシ酢酸無水物、
 トリフルオロ酢酸 2-シアノ酢酸無水物、などが挙げられる。

20

【0088】

続いて、 R^1 と R^2 とが互いに結合して環状構造を形成している酸無水物の具体例を以下に挙げる。

【0089】

まず、 R^1 と R^2 とが互いに結合して5員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、

無水コハク酸、
 4-メチルコハク酸無水物、
 4, 4-ジメチルコハク酸無水物、
 4, 5-ジメチルコハク酸無水物、
 4, 4, 5-トリメチルコハク酸無水物、
 4, 4, 5, 5-テトラメチルコハク酸無水物、
 4-ビニルコハク酸無水物、
 4, 5-ジビニルコハク酸無水物、
 4-フェニルコハク酸無水物、
 4, 5-ジフェニルコハク酸無水物、
 4, 4-ジフェニルコハク酸無水物、
 シトラコン酸無水物、
 無水マレイン酸、
 4-メチルマレイン酸無水物、
 4, 5-ジメチルマレイン酸無水物、
 4-フェニルマレイン酸無水物、
 4, 5-ジフェニルマレイン酸無水物、
 イタコン酸無水物、
 5-メチルイタコン酸無水物、
 5, 5-ジメチルイタコン酸無水物、
 無水フタル酸、
 3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物等、
 及びそれらの類縁体などが挙げられる。

30

40

50

【0090】

R^1 と R^2 とが互いに結合して6員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物等、及びそれらの類縁体などが挙げられる。

【0091】

R^1 と R^2 とが互いに結合してその他の環状構造を形成している酸無水物の具体例としては、5-ノルボルネン-2, 3-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、ピロメリット酸無水物、ジグリコール酸無水物等、及びそれらの類縁体などが挙げられる。

10

【0092】

R^1 と R^2 とが互いに結合して環状構造を形成するとともに、ハロゲン原子で置換された酸無水物の具体例としては、4-フルオロコハク酸無水物、4, 4-ジフルオロコハク酸無水物、4, 5-ジフルオロコハク酸無水物、4, 4, 5-トリフルオロコハク酸無水物、4, 4, 5, 5-テトラフルオロコハク酸無水物、4-フルオロマレイン酸無水物、4, 5-ジフルオロマレイン酸無水物、5-フルオロイタコン酸無水物、5, 5-ジフルオロイタコン酸無水物等、及びそれらの類縁体などが挙げられる。

20

【0093】

以上例示した各種の酸無水物の中でも、本発明の特定化合物としては、特定カーボネートと良好な被膜を形成して特に優れた電池性能を発現すると考えられることから、 R^1 と R^2 とが互いに結合して環状構造を形成している酸無水物が好ましい。具体的には、 R^1 と R^2 とが結合して5員環構造若しくは6員環構造を形成している酸無水物、又は、これらがハロゲン原子で置換された酸無水物が好ましく、中でも、 R^1 と R^2 とが結合して5員環構造を形成している酸無水物が特に好ましい。

30

【0094】

R^1 と R^2 とが結合して5員環構造を形成している酸無水物の中でも、例えば、無水コハク酸誘導体、無水マレイン酸誘導体、イタコン酸無水物誘導体、無水フタル酸誘導体等が、特に優れた性能を有する。

【0095】

具体例としては、

40

無水コハク酸、4-メチルコハク酸無水物、4, 4-ジメチルコハク酸無水物、4, 5-ジメチルコハク酸無水物、4, 4, 5-トリメチルコハク酸無水物、4, 4, 5, 5-テトラメチルコハク酸無水物、4-ビニルコハク酸無水物、4, 5-ジビニルコハク酸無水物、4-フェニルコハク酸無水物、4, 5-ジフェニルコハク酸無水物、

50

4, 4-ジフェニルコハク酸無水物、
シトラコン酸無水物、
無水マレイン酸、
4-メチルマレイン酸無水物、
4, 5-ジメチルマレイン酸無水物、
4-フェニルマレイン酸無水物、
4, 5-ジフェニルマレイン酸無水物、
イタコン酸無水物、
5-メチルイタコン酸無水物、
5, 5-ジメチルイタコン酸無水物、
グルタル酸無水物、
無水フタル酸、
3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

10

【0096】

上記例示の5員環構造を有する酸無水物は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。具体例としては、

4-フルオロコハク酸無水物、
4, 4-ジフルオロコハク酸無水物、
4, 5-ジフルオロコハク酸無水物、
4, 4, 5-トリフルオロコハク酸無水物、
4, 4, 5, 5-テトラフルオロコハク酸無水物、
4-フルオロマレイン酸無水物、
4, 5-ジフルオロマレイン酸無水物、
5-フルオロイタコン酸無水物、
5, 5-ジフルオロイタコン酸無水物等、
及びそれらの類縁体などが挙げられる。

20

【0097】

なお、特定化合物の分子量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常90以上である。また、上限に特に制限は無いが、上限を超えると粘性が上昇する傾向があることから、通常300以下、好ましくは200以下が実用的である。

30

【0098】

また、特定化合物の製造方法にも特に制限は無く、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0099】

以上説明した特定化合物は、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

【0100】

また、本発明の非水系電解液に対する特定化合物の配合量に特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、また、通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下の濃度で含有させることが望ましい。この範囲の下限を下回ると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、その非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現し難くなる場合があり、また、この上限を上回ると、非水系電解液内での反応性が上昇し、上記の非水系電解液二次電池の電池特性が低下する場合がある。

40

【0101】**〔I-2. 特定カーボネート〕**

本発明に係る特定カーボネートは、不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートである。即ち、本発明に係る特定カーボネートは、不飽和結合のみ

50

を有していてもよく、ハロゲン原子のみを有していてもよく、不飽和結合及びハロゲン原子の双方を有していてもよい。

【0102】

不飽和結合を有するカーボネート（これを適宜「不飽和カーボネート」と略称する。）としては、炭素－炭素二重結合や炭素－炭素三重結合等の炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネートであればその他に制限は無く、任意の不飽和カーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有するカーボネートも、不飽和結合を有するカーボネートに含まれるものとする。

【0103】

不飽和カーボネートの例としては、ビニレンカーボネート誘導体類、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エチレンカーボネート誘導体類、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等が挙げられる。 10

【0104】

ビニレンカーボネート誘導体類の具体例としては、
ビニレンカーボネート、
メチルビニレンカーボネート、
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、等が挙げられる。

【0105】

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エチレンカーボネート誘導体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、
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、等が挙げられる。 20

【0106】

フェニルカーボネート類の具体例としては、
ジフェニルカーボネート、
エチルフェニルカーボネート、
メチルフェニルカーボネート、
t－ブチルフェニルカーボネート、等が挙げられる。 30

【0107】

ビニルカーボネート類の具体例としては、
ジビニルカーボネート、
メチルビニルカーボネート、等が挙げられる。

【0108】

アリルカーボネート類の具体例としては、
ジアリルカーボネート、
アリルメチルカーボネート、等が挙げられる。 40

【0109】

これらの不飽和カーボネートの中でも、特定カーボネートとしては、ビニレンカーボネート誘導体類、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エチレンカーボネート誘導体類が好ましく、特に、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、4, 5－ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートは、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。

【0110】

一方、ハロゲン原子を有するカーボネート（これを適宜「ハロゲン化カーボネート」と略称する。）としては、ハロゲン原子を有するものであれば、その他に特に制限は無く、任意のハロゲン化カーボネートを用いることができる。 50

【0111】

ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。この中でも、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、フッ素原子が特に好ましい。また、ハロゲン化カーボネートが有するハロゲン原子の数も、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下、好ましくは4以下である。ハロゲン化カーボネートが複数のハロゲン原子を有する場合、それらは互いに同一でもよく、異なってもよい。

【0112】

ハロゲン化カーボネートの例としては、エチレンカーボネート誘導体類、ジメチルカーボネート誘導体類、エチルメチルカーボネート誘導体類、ジエチルカーボネート誘導体類等が挙げられる。

10

【0113】

エチレンカーボネート誘導体類の具体例としては、

フルオロエチレンカーボネート、

クロ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, 4-ジクロロエチレンカーボネート、

4, 5-ジクロ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-クロロ-4-メチルエチレンカーボネート、

20

4, 5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、

4, 5-ジクロロ-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-クロロ-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, 4-ジクロロ-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-(クロロメチル)-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-(ジクロロメチル)-エチレンカーボネート、

30

4-(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、

4-(トリクロロメチル)-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-(クロロメチル)-4-クロ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-(クロロメチル)-5-クロ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-クロロ-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, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、

40

4, 4-ジフルオロ-5, 5-ジメチルエチレンカーボネート、

4, 4-ジクロロ-5, 5-ジメチルエチレンカーボネート、等が挙げられる。

【0114】

ジメチルカーボネート誘導体類の具体例としては、

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、

50

クロロメチルメチルカーボネート、
ジクロロメチルメチルカーボネート、
トリクロロメチルメチルカーボネート、
ビス（クロロメチル）カーボネート、
ビス（ジクロロ）メチルカーボネート、
ビス（トリクロロ）メチルカーボネート、等が挙げられる。

【0115】

エチルメチルカーボネート誘導体類の具体例としては、
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、
2-クロロエチルメチルカーボネート、
エチルクロロメチルカーボネート、
2, 2-ジクロロエチルメチルカーボネート、
2-クロロエチルクロロメチルカーボネート、
エチルジクロロメチルカーボネート、
2, 2, 2-トリクロロエチルメチルカーボネート、
2, 2-ジクロロエチルクロロメチルカーボネート、
2-クロロエチルジクロロメチルカーボネート、
エチルトリクロロメチルカーボネート、等が挙げられる。

10

20

【0116】

ジエチルカーボネート誘導体類の具体例としては、
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、
エチルー（2-クロロエチル）カーボネート、
エチルー（2, 2-ジクロロエチル）カーボネート、
ビス（2-クロロエチル）カーボネート、
エチルー（2, 2, 2-トリクロロエチル）カーボネート、
2, 2-ジクロロエチルー2'-クロロエチルカーボネート、
ビス（2, 2-ジクロロエチル）カーボネート、
2, 2, 2-トリクロロエチルー2'-クロロエチルカーボネート、
2, 2, 2-トリクロロエチルー2', 2'-ジクロロエチルカーボネート、
ビス（2, 2, 2-トリクロロエチル）カーボネート、等が挙げられる。

30

40

【0117】

これらのハロゲン化カーボネートの中でも、フッ素原子を有するカーボネートが好ましく、フッ素原子を有するエチレンカーボネート誘導体類が更に好ましく、特にフルオロ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, 4-ジフル

50

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は、界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

【0118】

更に、特定カーボネートとしては、不飽和結合とハロゲン原子とを共に有するカーボネート（これを適宜「ハロゲン化不飽和カーボネート」と略称する。）を用いることもできる。ハロゲン化不飽和カーボネートとしては、特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意のハロゲン化不飽和カーボネートを用いることができる。

【0119】

ハロゲン化不飽和カーボネートの例としては、ビニレンカーボネート誘導体類、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エチレンカーボネート誘導体類、アリルカーボネート類等が挙げられる。 10

【0120】

ビニレンカーボネート誘導体類の具体例としては、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、クロロビニレンカーボネート、4-クロロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-クロロ-5-フェニルビニレンカーボネート、等が挙げられる。

【0121】

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エチレンカーボネート誘導体類の具体例としては、 20

4-フルオロ-4-ビニ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, 4-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-ビニルエチレンカーボネート、
4-クロロ-5-ビニルエチレンカーボネート、
4, 4-ジクロロ-4-ビニルエチレンカーボネート、
4, 5-ジクロロ-4-ビニ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、 30
4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、
4-クロロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、
4, 5-ジクロロ-4, 5-ジビニ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、
4-クロロ-4-フェニルエチレンカーボネート、
4-クロロ-5-フェニルエチレンカーボネート、
4, 4-ジクロロ-5-フェニルエチレンカーボネート、 40
4, 5-ジクロロ-4-フェニルエチレンカーボネート、
4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、
4, 5-ジクロロ-4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、等が挙げられる。

【0122】

フェニルカーボネート類の具体例としては、フルオロメチルフェニルカーボネート、2-フルオロエチルフェニルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルフェニルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルフェニルカーボネート、クロロメチルフェニルカーボネート、 50

2-クロロエチルフェニルカーボネート、
2, 2-ジクロロエチルフェニルカーボネート、
2, 2, 2-トリクロロエチルフェニルカーボネート、等が挙げられる。

【0123】

ビニルカーボネート類の具体例としては、
フルオロメチルビニルカーボネート、
2-フルオロエチルビニルカーボネート、
2, 2-ジフルオロエチルビニルカーボネート、
2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルカーボネート、
クロロメチルビニルカーボネート、
2-クロロエチルビニルカーボネート、
2, 2-ジクロロエチルビニルカーボネート、
2, 2, 2-トリクロロエチルビニルカーボネート、等が挙げられる。

10

【0124】

アリルカーボネート類の具体例としては、
フルオロメチルアリルカーボネート、
2-フルオロエチルアリルカーボネート、
2, 2-ジフルオロエチルアリルカーボネート、
2, 2, 2-トリフルオロエチルアリルカーボネート、
クロロメチルアリルカーボネート、
2-クロロエチルアリルカーボネート、
2, 2-ジクロロエチルアリルカーボネート、
2, 2, 2-トリクロロエチルアリルカーボネート、等が挙げられる。

20

【0125】

上述したハロゲン化不飽和カーボネートの例の中でも、特定カーボネートとしては、単独で用いた場合に効果が高いビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート及び4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート、並びにこれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上のものを用いることが特に好ましい。

【0126】

なお、特定カーボネートの分子量に特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常50以上、好ましくは80以上、また、通常250以下、好ましくは150以下である。分子量が大き過ぎると、非水系電解液に対する特定カーボネートの溶解性が低下し、本発明の効果を十分に発現し難くなる場合がある。

30

【0127】

また、特定カーボネートの製造方法にも特に制限は無く、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0128】

以上説明した特定カーボネートについても、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

【0129】

また、本発明の非水系電解液に対する特定カーボネート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重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.3重量%以上、また、通常70重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下の濃度で含有させることが望ましい。この範囲の下限を下回ると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、その非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現し難くなる場合があり、また、特定カーボネートの比率が大き過ぎると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、その非水系電解液二次電池の高温保存特性及びトリクル充電特性が低下する傾向があり、特に、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下する場合がある。

40

50

【0130】

〔I-3. 特定化合物と特定カーボネートとの比率〕

本発明の非水系電解液において、特定化合物と特定カーボネートとの比率も任意であるが、「特定化合物の重量／特定カーボネートの重量」で表わされる両者の相対重量比が、通常0.0001以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、また、通常1000以下、好ましくは100以下、より好ましくは10以下の範囲であることが望ましい。上記相対重量比が低過ぎても高過ぎても、相乗効果が得られ難くなる場合がある。

【0131】

上記の特定化合物と特定カーボネートとを非水系電解液に含有させると、その非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。この理由の詳細は明らかではないが、次のように推定される。即ち、非水系電解液中に含まれる特定化合物と特定カーボネートとがともに反応する事によって、負極活物質の表面に良好な保護被膜層を形成し、これにより副反応が抑えられ、サイクル劣化が抑制されるものと推察される。詳細は不明であるが、特定化合物と特定カーボネートとが同時に電解液中に存在することで、何らかの形で保護被膜の特性を向上させることに寄与しているものと推察される。

【0132】

〔I-3. 特定化合物と特定カーボネートとの比率〕

本発明の非水系電解液において、特定化合物と特定カーボネートとの比率も任意であるが、「特定化合物の重量／特定カーボネートの重量」で表わされる両者の相対重量比が、通常0.0001以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、また、通常1000以下、好ましくは100以下、より好ましくは10以下の範囲であることが望ましい。上記相対重量比が低過ぎても高過ぎても、相乗効果が得られ難くなる場合がある。

【0133】

上記の特定化合物と特定カーボネートとを非水系電解液に含有させると、その非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。この理由の詳細は明らかではないが、次のように推定される。即ち、非水系電解液中に含まれる特定化合物と特定カーボネートとがともに反応する事によって、負極活物質の表面に良好な保護被膜層を形成し、これにより副反応が抑えられ、サイクル劣化が抑制されるものと推察される。詳細は不明であるが、特定化合物と特定カーボネートとが同時に電解液中に存在することで、何らかの形で保護被膜の特性を向上させることに寄与しているものと推察される。

【0134】

〔I-4. 非水溶媒〕

本発明の非水系電解液が含有する非水溶媒としては、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、任意のものをを用いることができる。なお、非水溶媒は、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。

【0135】

通常使用される非水溶媒の例としては、
環状カーボネート、
鎖状カーボネート、
鎖状及び環状カルボン酸エステル、
鎖状及び環状エーテル類、
含リン有機溶媒、
含硫黄有機溶媒、などが挙げられる。

【0136】

環状カーボネートの種類に特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、前述の特定カーボネートに該当するカーボネート以外では、

10

20

30

40

50

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。

【0137】

これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが、誘電率が高いため溶質が溶解し易く、非水系電解液二次電池にしたときにサイクル特性が良いという点で好ましい。従って、本発明の非水系電解液は、非水溶媒として、前述の特定カーボネートに該当するカーボネートの他に、エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含むことが好ましい。

【0138】

また、鎖状カーボネートの種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、前述の特定カーボネートに該当するカーボネート以外では、

ジメチルカーボネート、
エチルメチルカーボネート、
ジエチルカーボネート、
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、
ジ－*n*－プロピルカーボネート、等が挙げられる。

【0139】

従って、本発明の非水系電解液は、非水溶媒として、前述の特定カーボネートに該当するカーボネートの他に、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、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、ジ－*n*－プロピルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの中でも、ジエチルカーボネート、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が好ましく、特にジエチルカーボネートが非水形電解液二次電池にしたときにサイクル特性が良い点で好ましい。

【0140】

更に、鎖状カルボン酸エステルの種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、

酢酸メチル、
酢酸エチル、
酢酸－*n*－プロピル、
酢酸－*i*－プロピル、
酢酸－*n*－ブチル、
酢酸－*i*－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－*i*－プロピル、
プロピオン酸－*n*－ブチル、
プロピオン酸－*i*－ブチル、
プロピオン酸－*t*－ブチル、等が挙げられる。

【0141】

これらの中でも、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがより好ましい。

【0142】

また、環状カルボン酸エステルの種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、

γ －ブチロラクトン、

10

20

30

40

50

γ -バレロラクトン、
 δ -バレロラクトン、等が挙げられる。

これらの中でも、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

【0143】

更に、鎖状エーテルの種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、
ジメトキシメタン、
ジメトキシエタン、
ジエトキシメタン、
ジエトキシエタン、
エトキシメトキシメタン、
エトキシメトキシエタン、等が挙げられる。

10

これらの中でも、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。

【0144】

また、環状エーテルの種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、
テトラヒドロフラン、
2-メチルテトラヒドロフラン、等が挙げられる。

【0145】

更に、含リン有機溶媒の種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、
リン酸トリメチル、
リン酸トリエチル、
リン酸トリフェニル、等のリン酸エステル類；
亜リン酸トリメチル、
亜リン酸トリエチル、
亜リン酸トリフェニル、等の亜リン酸エステル類；
トリメチルホスフィンオキシド、
トリエチルホスフィンオキシド、
トリフェニルホスフィンオキシド、等のホスフィンオキシド類；などが挙げられる。

20

【0146】

また、含硫黄有機溶媒の種類にも特に制限は無いが、通常使用されるものの例としては、
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、
メタンスルホン酸メチル、
ブスルファン、
スルホラン、
スルホレン、
ジメチルスルホン、
ジフェニルスルホン、
メチルフェニルスルホン、
ジブチルジスルフィド、
ジシクロヘキシルジスルフィド、
テトラメチルチウラムモノスルフィド、
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、等が挙げられる。

40

【0147】

これらの中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを用いることが好ましく、更にこれらと鎖状カーボネートとを併用することが好ましい。

50

【0148】

このように環状カーボネートと鎖状カーボネートとを非水溶媒として併用する場合、本発明の非水系電解液中の非水溶媒中に占める鎖状カーボネートの好適な含有量は、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、また、通常95重量%以下、好ましくは90重量%以下である。一方、本発明の非水系電解液中の非水溶媒中に占める環状カーボネートの好適な含有量は、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上、また、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下である。鎖状カーボネートの割合が少な過ぎると、本発明の非水系電解液の粘度が上昇する場合があります、鎖状カーボネートの割合が多過ぎると、電解質であるリチウム塩の解離度が低下して、本発明の非水系電解液の電気伝導率が低下する場合があります。

10

【0149】

〔I-5. 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採用することができる。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。

【0150】

電解質の具体例としては、

LiClO_4 、

LiAsF_6 、

LiPF_6 、

Li_2CO_3 、

LiBF_4 、等の無機リチウム塩；

LiCF_3SO_3 、

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、

リチウム1, 3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド、

リチウム1, 2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、

$\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、

$\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、

$\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

$\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、

$\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、

$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、

$\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、

$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、等の含フッ素有機リチウム塩；

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)フォスフェート、

リチウムジフルオロオキサラトボレート、等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩；

KPF_6 、

NaPF_6 、

NaBF_4 、

NaCF_3SO_3 、等のナトリウム塩又はカリウム塩；などが挙げられる。

【0151】

これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム1, 2-テトラフルオロエタ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。

【0152】

20

30

40

50

また、電解質は、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。中でも、特定の無機リチウム塩の2種を併用したり、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩とを併用したりすると、トリクル充電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。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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 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。

【0153】

更に、 LiPF_6 と LiBF_4 とを併用する場合、電解質全体に対して LiBF_4 が通常0.01重量%以上、20重量%以下の比率で含有されていることが好ましい。 LiBF_4 は解離度が低く、比率が高過ぎると電解液の抵抗を高くする場合がある。

【0154】

一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、電解質全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70重量%以上、99重量%以下の範囲であることが望ましい。一般に含フッ素有機リチウム塩は無機リチウム塩と比較して分子量が大きく、比率が高過ぎると電解液全体に占める溶媒の比率が低下し電解液の抵抗を高くする場合がある。

【0155】

また、本発明の非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、本発明の効果を著しく行なわない限り任意であるが、通常 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上、好ましくは $0.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上、より好ましくは $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上、また、通常 $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下、好ましくは $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下の範囲である。この濃度が低過ぎると、非水系電解液の電気伝導率が不十分となる場合があり、濃度が高過ぎると、粘度上昇のため電気伝導率が低下し、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の性能が低下する場合がある。

【0156】

〔I-6. 添加剤〕

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

【0157】

添加剤の例としては、過充電防止剤や、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤などが挙げられる。

【0158】

過充電防止剤の具体例としては、

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、

トリーブチルベンゼン、

トリアミルベンゼン、

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、等の前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-ジフルオロアニオール、等の含フッ素アニソール化合物；などが挙げられる。

【0159】

なお、これらの過充電防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0160】

本発明の非水系電解液が過充電防止剤を含有する場合、その濃度は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して通常0.1重量%以上、5重量%以下の範囲とすることが望ましい。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることによって、過充電による非水系電解液二次電池の破裂・発火を抑制することができ、非水系電解液二次電池の安全性が向上するので好ましい。

【0161】

一方、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤の具体例としては、

コハク酸、

マレイン酸、

フタル酸、等のジカルボン酸の無水物；

エリスリタンカーボネート、

スピロービスージメチレンカーボネート、等の特定カーボネートに該当するもの以外のカーボネート化合物；

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、

メタンスルホン酸メチル、

ブスルファン、

スルホラン、

スルホレン、

ジメチルスルホン、

ジフェニルスルホン、

メチルフェニルスルホン、

ジブチルジスルフィド、

ジシクロヘキシルジスルフィド、

テトラメチルチウラムモノスルフィド、

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、

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、

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、

ベンゾトリフルオリド、等の含フッ素芳香族化合物；などが挙げられる。

【0162】

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

【0163】

10

20

30

40

50

本発明の非水系電解液が助剤を含有する場合、その濃度は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して通常0.1重量%以上、5重量%以下の範囲とすることが好ましい。

【0164】

〔II. 非水系電解液二次電池〕

本発明の非水系電解液二次電池、即ちリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と非水系電解液とを備え、負極がSi原子、Sn原子及びPb原子よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含有するとともに、非水系電解液が上述の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。

【0165】

10

〔II-1. 電池構成〕

本発明の非水系電解液二次電池は、負極及び非水系電解液以外の構成については、従来公知の非水系電解液二次電池と同様であり、通常は、本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。従って、本発明の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、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

【0166】

〔II-2. 非水系電解液〕

非水系電解液としては、上述の本発明の非水系電解液を用いる。なお、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、本発明の非水系電解液に対し、その他の非水系電解液を混合して用いることも可能である。

20

【0167】

〔II-3. 負極〕

本発明の非水系電解液二次電池における負極は、Si（ケイ素）原子、Sn（スズ）原子及びPb（鉛）原子（これらを以下「特定金属元素」という場合がある。）よりなる群から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質を含有する。

【0168】

特定金属元素から選ばれる少なくとも一種の原子を有する負極活物質の例としては、何れか一種の特定金属元素の金属単体、二種以上の特定金属元素からなる合金、一種又は二種以上の特定金属元素とその他の一種又は二種以上の金属元素とからなる合金、並びに、一種又は二種以上の特定金属元素を含有する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。

30

【0169】

一種又は二種以上の特定金属元素を含有する化合物の例としては、一種又は二種以上の特定金属元素を含有する炭化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物が挙げられる。

【0170】

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SiやSn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Snでは、SnとSi、Sn、Pb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。

40

【0171】

これらの負極活物質の中でも、電池にしたときに単位重量当りの容量が大きいことから、何れか一種の特定金属元素の金属単体、二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、Si及び／又はSnの金属単体、合金、酸化物や炭化物、窒化物等が、単位重量当りの容量及び環境負荷の観点から好ましい。

【0172】

50

また、金属単体又は合金を用いるよりは単位重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、S i 及び／又はS nを含有する以下の化合物も好ましい。

・S i 及び／又はS nと酸素との元素比が通常0.5～1.5、好ましくは0.7～1.3、更に好ましくは0.9～1.1の、S i 及び／又はS nの酸化物。

・S i 及び／又はS nと窒素との元素比が通常0.5～1.5、好ましくは0.7～1.3、更に好ましくは0.9～1.1の、S i 及び／又はS nの窒化物。

・S i 及び／又はS nと炭素との元素比が通常0.5～1.5、好ましくは0.7～1.3、更に好ましくは0.9～1.1の、S i 及び／又はS nの炭化物。

【0173】

なお、上述の負極活物質は、何れか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。 10

【0174】

本発明の非水系電解液二次電池における負極は、常法に従って製造することが可能である。具体的に、負極の製造方法としては、例えば、上述の負極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極とする方法や、圧縮成形してペレット電極とする方法も挙げられるが、通常は負極用の集電体（以下「負極集電体」という場合がある。）上に塗布法、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法が用いられる。この場合、上述の負極活物質に結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを負極集電体に塗布、乾燥した後プレスして高密度化することにより、負極集電体上に負極活物質層を形成する。 20

【0175】

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

【0176】

負極集電体の厚さは、通常1 μm以上、好ましくは5 μm以上であり、通常100 μm以下、好ましくは50 μm以下である。負極集電体の厚さが厚過ぎると、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。

【0177】

なお、表面に形成される負極活物質層との結着効果を向上させるため、これら負極集電体の表面は、予め粗面化処理しておくことが好ましい。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理、粗面ロールによる圧延、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法等が挙げられる。 30

【0178】

また、負極集電体の重量を低減させて電池の重量当たりのエネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの負極集電体を使用することもできる。このタイプの負極集電体は、その開口率を変更することで、重量も自在に変更可能である。また、このタイプの負極集電体の両面に負極活物質層を形成させた場合、この穴を通してのリベット効果により、負極活物質層の剥離が更に起こり難くなる。しかし、開口率があまりに高くなった場合には、負極活物質層と負極集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなる可能性がある。 40

【0179】

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

【0180】

負極材中における負極活物質の含有量は、通常70重量%以上、特に75重量%以上、また、通常97重量%以下、特に95重量%以下であることが好ましい。負極活物質の含 50

有量が少な過ぎると、得られる負極を用いた二次電池の容量が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に結着剤等の含有量が不足することにより、得られる負極の強度が不足する傾向にある。なお、二以上の負極活物質を併用する場合には、負極活物質の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

【0181】

負極に用いられる導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。特に、導電材として炭素材料を用いると、炭素材料が活物質としても作用するため好ましい。負極材中における導電材の含有量は、通常3重量%以上、特に5重量%以上、また、通常30重量%以下、特に25重量%以下であることが好ましい。導電材の含有量が少な過ぎると導電性が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や強度が低下する傾向となる。なお、二以上の導電材を併用する場合には、導電材の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

10

【0182】

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

20

【0183】

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

30

【0184】

負極活物質層を形成するためのスラリーは、上記負極活物質に、必要に応じて導電剤や結着剤、増粘剤を混合して、水系溶媒又は有機溶媒を分散媒として用いて調製される。水系溶媒としては、通常、水が用いられるが、これにエタノール等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の環状アミド類などの有機溶媒を、水に対して30重量%以下の範囲で併用することもできる。また、有機溶媒としては、通常、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類、アニソール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類が挙げられ、中でも、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類等が好ましい。なお、これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0185】

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

50

【0186】

上記手法により負極活物質を電極化した際の電極構造は特には限定されないが、集電体上に存在している活物質の密度は、好ましくは $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上、より好ましくは $1.2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上、更に好ましくは $1.3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、上限として $2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1.9\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $1.8\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下、更に好ましくは $1.7\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下の範囲である。この範囲を上回ると活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／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。また下回ると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。

【0187】

10

〔I I - 4. 正極〕

本発明の非水系電解液二次電池における正極は、通常非水系電解液二次電池と同様、正極活物質を含有してなる。

【0188】

正極活物質としては、遷移金属の酸化物、遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）、遷移金属の硫化物、金属酸化物等の無機化合物、リチウム金属、リチウム合金若しくはそれらの複合体が挙げられる。具体的には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物； LiCoO_2 又は基本組成が LiCoO_2 であるリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 又は基本組成が LiNiO_2 であるリチウムニッケル複合酸化物、 LiMn_2O_4 若しくは LiMnO_2 又は基本組成が LiMn_2O_4 若しくは LiMnO_2 であるリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物； TiS 、 FeS 等の遷移金属硫化物； SnO_2 、 SiO_2 等の金属酸化物が挙げられる。中でも、リチウム遷移金属複合酸化物、具体的には、特に LiCoO_2 又は基本組成が LiCoO_2 であるリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 又は基本組成が LiNiO_2 であるリチウムニッケル複合酸化物、 LiMn_2O_4 若しくは LiMnO_2 又は基本組成が LiMn_2O_4 若しくは LiMnO_2 であるリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物は、高容量と高サイクル特性とを両立させ得るので好適に用いられる。また、リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト、ニッケル又はマンガンの一部を Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Li 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 等の他の金属で置換することにより、その構造を安定化させることができるので好ましい。これらの正極活物質は、何れか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。

20

30

【0189】

本発明の非水系電解液二次電池における正極は、常法に従って製造することが可能である。具体的に、正極の製造方法としては、例えば、上述の正極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極とする方法、圧縮成形してペレット電極とする方法、正極用の集電体（以下「正極集電体」という場合がある。）上に活物質を塗布して正極活物質層を形成する方法（塗布法）、正極集電体上に蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の正極活物質を含有する薄膜層（正極活物質層）を形成する方法等が挙げられるが、通常は、塗布法を用いて正極活物質層を形成する。

40

【0190】

塗布法を用いる場合、上述の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状とし、これを正極集電体に塗布、乾燥した後にプレスして高密度化することにより、正極集電体上に正極活物質層を形成する。

【0191】

正極集電体の材質としては、アルミニウム、チタン及びタンタル、並びにこれらのうち一種又は二種以上を含む合金等が挙げられる。中でも、アルミニウム及びその合金が好ましい。

50

【0192】

正極集電体の厚さは、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、また、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。正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になり、逆に薄過ぎると、取り扱いが困難になることがある。

【0193】

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

10

【0194】

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

【0195】

正極活物質層には、通常、導電性を高めるために導電材を含有させる。導電材の種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、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などを挙げることができる。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。

20

【0196】

正極活物質層中の導電材の割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。導電材の割合が低過ぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高過ぎると電池容量が低下することがある。

【0197】

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であれば良い。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、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及びその水素添加物、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及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらの物質は、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。

30

40

【0198】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは40重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。結着剤の割合が

50

低過ぎると、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り、高過ぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

【0199】

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

【0200】

水系媒体としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げるができる。

【0201】

特に水系媒体を用いる場合、増粘剤と、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。増粘剤としては、特に制限はないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。更に増粘剤を添加する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、0.1質量%以上、好ましくは0.5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。

【0202】

スラリーの粘度は、集電体上に塗布が可能な粘度であれば特に制限されず、塗布が可能な粘度となるように、スラリーの調製時に溶媒の使用量等を変えて適宜調整すればよい。

【0203】

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

【0204】

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。

【0205】

正極活物質層の密度は、好ましくは $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上、更に好ましくは $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、また上限は、好ましくは $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下、更に好ましくは $2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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非水系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する場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大する場合がある。

【0206】

〔II-5. セパレータ〕

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

【0207】

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

【0208】

セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。中でも好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、更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。

【0209】

セパレータの厚さは任意であるが、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上であり、通常50 μm 以下、好ましくは40 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下である。セパレータが薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合があります、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ります。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ります。

【0210】

更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものをを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上、好ましくは35%以上、より好ましくは45%以上であり、通常90%以下、好ましくは85%以下、より好ましくは75%以下である。空孔率が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にある。また、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。

【0211】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下であり、通常0.05 μm 以上である。平均孔径が大き過ぎると短絡が生じ易くなり、小さ過ぎ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ります。

【0212】

〔II-6. 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。この外装体に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。

【0213】

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、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

【0214】

また、外装体の形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

【実施例】

【0215】

次に、本発明を実施例により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、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0216】

〔実施例1～26及び比較例1～9〕

以下の手順で非水系電解液二次電池を組み立て、その評価を行ない、得られた結果を表1～4に示した。

【0217】

〔負極の作製〕

〈ケイ素合金負極の作製：実施例 1～26、比較例 1～4〉

負極活物質として、非炭素材料であるケイ素 73.2 重量部及び銅 8.1 重量部と、人造黒鉛粉末（ティムカル社製商品名「KS-6」）12.2 重量部とを用い、これらにポリフッ化ビニリデン（poly(vinylidene fluoride)：以下「PVDF」と略する。）を 12 重量部含有する N-メチルピロリドン溶液 54.2 重量部、及び、N-メチルピロリドン 50 重量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー状とした。得られたスラリーを、負極集電体である厚さ 18 μm の銅箔上に均一に塗布し、一旦自然乾燥した後、最終的には 85 $^{\circ}\text{C}$ で一昼夜減圧乾燥した。その後、電極密度が 1.5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度となるようにプレスし、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極（ケイ素合金負極）とした。

【0218】

10

〈グラファイト負極の作製：比較例 5～9〉

負極活物質として、人造黒鉛粉末（ティムカル社製商品名「KS-6」）100 重量部を用い、これに PVDF を 12 重量部含有する N-メチルピロリドン溶液 83.5 重量部、及び、N-メチルピロリドン 50 重量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー状とした。得られたスラリーを、負極集電体である厚さ 18 μm の銅箔上に均一に塗布し、一旦自然乾燥した後、最終的には 85 $^{\circ}\text{C}$ で一昼夜減圧乾燥した。その後、電極密度が 1.5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度となるようにプレスし、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極（グラファイト負極）とした。

【0219】

20

〔正極の作製〕

正極活物質として LiCoO_2 （日本化学工業社製「C5」）85 重量部を用い、これにカーボンブラック（電気化学工業社製商品名「デンカブラック」）6 重量部、ポリフッ化ビニリデン KF-1000 （呉羽化学社製商品名「KF-1000」）9 重量部を加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状とした。得られたスラリーを、正極集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に、用いる負極の理論容量の 9 割となるように均一に塗布し、100 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間乾燥した後、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0220】

〔非水系電解液の調製〕

後出の表 1～4 の各〔実施例〕及び〔比較例〕の列における、〔特定カーボネート〕、〔その他の化合物〕、〔特定化合物〕の欄に記載の化合物を、同欄に記載の割合で混合し、更に、電解質塩として LiPF_6 を $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度となるように溶解して、非水系電解液（実施例 1～26 及び比較例 1～9 の非水系電解液）を調製した。

30

【0221】

〔コイン型セルの作製〕

上記の正極及び負極と、各実施例及び比較例で調製した非水系電解液とを用いて、以下の手順でコイン型セル（実施例 1～26 及び比較例 1～9 の非水系電解液二次電池）を作製した。即ち、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。なお、負極としては、後出の表 1～4 の各〔実施例〕及び〔比較例〕の列における〔負極〕の欄の記載に従い、上述のケイ素合金負極又はグラファイト負極を選択して用いた。

40

【0222】

〔コイン型セルの評価（放電容量及び放電容量維持率）〕

上記手順で得られたコイン型セル（実施例 1～26 及び比較例 1～9 の非水系電解液二次電池）について、以下の手順で放電容量及び放電容量維持率の評価を行なった。即ち、各コイン型セルを用いて、25 $^{\circ}\text{C}$ の条件下、充電終止電圧 4.2 V-3 mA、充電終了電流 0.15 μA の定電流定電圧充電と、放電終止電圧 3.0 V-3 mA の定電流放電とを 1 サイクルとして、50 サイクル充放電を実施した。この時の、1 サイクル目及び 10 サ

50

イクル目の放電容量を測定し、それぞれのサイクルにおける放電容量維持率を下記式で算出した。

【0223】

【数1】

$$\text{放電容量維持率 (\%)} = \frac{(\text{10サイクル目の放電容量})}{(\text{1サイクル目の放電容量})} \times 100$$

【0224】

各実施例及び比較例のコイン型セルについて得られた、1サイクル目及び10サイクル目の放電容量、並びに放電容量維持率(%)を、下記表1～表4の「電池評価」の欄に示す。なお、下記表1～4中、放電容量の値は何れも、負極活物質の単位重量当たりの容量($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)として示した。また、「wt %」は「重量%」を表わす。

【0225】

【表 1】

	負極	非水系電解液			電池評価		
		特定カーボネート (濃度)	その他化合物 (濃度)	特定化合物 (濃度)	1サイクル容量 (mAh・g ⁻¹)	10サイクル容量 (mAh・g ⁻¹)	放電容量維持 率(%)
実施例 1	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	635	584	92.0
実施例 2	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34.5wt%+59.5wt%)	無水コハク酸 (1wt%)	636	584	91.8
実施例 3	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	636	601	94.5
実施例 4	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (20wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (17.5wt%+60.5wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	637	599	94.1
実施例 5	ケイ素合金	ビニレンカーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	630	570	90.5
実施例 6	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート+ ビニレンカーボネート (38wt%+2wt%)	ジエチルカーボネート (58wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	640	609	95.2
実施例 7	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート+ ビニルエチレン カーボネート (38wt%+2wt%)	ジエチルカーボネート (58wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	640	607	94.8
実施例 8	ケイ素合金	ジフルオロエチレンカー ボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	639	588	92.0
実施例 9	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水マレイン酸 (2wt%)	635	577	90.9

【 0 2 2 6 】

【表 2】

	負極	非水系電解液			電池評価		
		特定カーボネート (濃度)	その他化合物 (濃度)	特定化合物 (濃度)	1サイクル容量 (mA・h・g ⁻¹)	10サイクル容量 (mA・h・g ⁻¹)	放電容量維持 率(%)
実施例10	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	無水マレイン酸 (2wt%)	638	598	93.7
実施例11	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート+ ビニレンカーボネート (38wt%+2wt%)	ジエチルカーボネート (58wt%)	無水マレイン酸 (2wt%)	638	600	94.0
実施例12	ケイ素合金	ジフルオロエチレンカー ボネート(5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水マレイン酸 (2wt%)	640	582	90.9
実施例13	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	イタコン酸 無水物 (2wt%)	629	572	90.9
実施例14	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	イタコン酸 無水物 (2wt%)	638	595	93.3
実施例15	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート+ ビニレンカーボネート (38wt%+2wt%)	ジエチルカーボネート (58wt%)	イタコン酸 無水物 (2wt%)	640	603	94.2
実施例16	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水フタル酸 (2wt%)	638	574	90.0
実施例17	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34.5wt%+59.5wt%)	無水フタル酸 (1wt%)	639	592	92.6
実施例18	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	無水フタル酸 (2wt%)	637	596	93.6

【表 3】

	負極	非水系電解液			電池評価		
		特定カーボネート (濃度)	その他化合物 (濃度)	特定化合物 (濃度)	1サイクル容量 (mAh・g ⁻¹)	10サイクル容量 (mAh・g ⁻¹)	放電容量維持 率(%)
実施例19	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	4, 4, 5, 5- テトラフルオロ コハク酸無水物 (2wt%)	637	573	90.0
実施例20	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ジエ チルカーボネート (34.5wt%+59.5wt%)	4, 4, 5, 5- テトラフルオロ コハク酸無水物 (1wt%)	640	588	91.9
実施例21	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	4, 4, 5, 5- テトラフルオロ コハク酸無水物 (2wt%)	640	589	92.0
実施例22	ケイ素合金	ジフルオロエチレンカー ボネート(5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	4, 4, 5, 5- テトラフルオロ コハク酸無水物 (2wt%)	636	576	90.5
実施例23	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	ジグリコール酸 無水物 (2wt%)	635	564	88.8
実施例24	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34.5wt%+59.5wt%)	ジグリコール酸 無水物 (1wt%)	637	579	90.9
実施例25	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	ジグリコール酸 無水物 (2wt%)	639	581	90.9
実施例26	ケイ素合金	ジフルオロエチレンカー ボネート(5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	ジグリコール酸 無水物 (2wt%)	642	584	91.0

【表 4】

	負極	非水系電解液			電池評価		
		特定カーボネート (濃度)	その他化合物 (濃度)	特定化合物 (濃度)	1サイクル容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	10サイクル容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	放電容量維持率 (%)
比較例1	ケイ素合金	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (35wt%+60wt%)	無し	615	494	80.3
比較例2	ケイ素合金	ビニレンカーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (35wt%+60wt%)	無し	611	455	74.5
比較例3	ケイ素合金	無し	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (36wt%+62wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	610	356	58.4
比較例4	ケイ素合金	無し	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (37wt%+63wt%)	無し	601	341	56.7
比較例5	グラファイト	ビニレンカーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (35wt%+60wt%)	無し	342	301	88.0
比較例6	グラファイト	無し	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (36wt%+62wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	340	276	81.2
比較例7	グラファイト	無し	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (37wt%+63wt%)	無し	338	274	81.1
比較例8	グラファイト	フルオロエチレン カーボネート (5wt%)	エチレンカーボネート+ ジエチルカーボネート (34wt%+59wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	336	252	75.0
比較例9	グラファイト	フルオロエチレン カーボネート (39wt%)	ジエチルカーボネート (59wt%)	無水コハク酸 (2wt%)	333	234	70.3

【0229】

上記表1～4の結果より、次のことが明らかである。

10

20

30

40

50

【0230】

特定化合物及び特定カーボネートで示される化合物を含む実施例1～26は、特定化合物及び特定カーボネートを何れも含まない比較例4と比較して、放電容量維持率が大きく改善されている。

【0231】

これに対し、特定化合物のみを含む比較例3は、比較例4に対する放電容量維持率の向上が見られない。特定カーボネートのみを含む比較例1～2は、放電容量維持率が向上してはいるものの、実施例1～26には大きく及ばない。

【0232】

一方、比較例5～9は、負極活物質として炭素材料のみを用いたものであり、比較例7の非水系電解液は特定化合物及び特定カーボネートを何れも含まず、比較例6の非水系電解液は特定化合物のみを、比較例5の非水系電解液は特定カーボネートのみを、比較例8～9の非水系電解液は特定化合物及び特定カーボネートを含む。

【0233】

負極活物質が炭素材料のみである比較例5～9に比べ、負極活物質がケイ素合金である実施例1～26は放電容量が高い。また、負極活物質が炭素材料のみである場合、比較例7、5及び6、8～9の対比から、非水系電解液が特定カーボネートを含むことによる放電容量維持率の改善は認められるものの、特定化合物のみを含むことによる効果又は特定化合物及び特定カーボネートを含むことによる相乗効果は認められない。

【産業上の利用可能性】

【0234】

本発明の非水系電解液二次電池は、長期の充放電サイクル特性に優れているため、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、電力のロードレベリング等の電源をはじめ、電気自転車、電気スクーター、電気自動車等に用いることができる。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H01M 4/56 (2006.01) H01M 4/56

(72)発明者 島 紀子

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 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL11 AM03 AM05 AM07
BJ03 DJ09 EJ11 HJ01 HJ02
5H050 AA07 BA17 CA02 CA08 CA09 CA11 CB01 CB02 CB11 DA03
DA13 EA04 EA09 EA23 EA24