

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6890630号
(P6890630)

(45) 発行日 令和3年6月18日 (2021.6.18)

(24) 登録日 令和3年5月27日 (2021.5.27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0568 (2010.01)

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/587 (2010.01)

H O 1 M 4/587

H O 1 M 4/485 (2010.01)

H O 1 M 4/485

請求項の数 7 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-98545 (P2019-98545)
 (22) 出願日 令和1年5月27日 (2019.5.27)
 (62) 分割の表示 特願2015-62876 (P2015-62876)
 の分割
 原出願日 平成27年3月25日 (2015.3.25)
 (65) 公開番号 特開2019-135730 (P2019-135730A)
 (43) 公開日 令和1年8月15日 (2019.8.15)
 審査請求日 令和1年6月26日 (2019.6.26)

(73) 特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (73) 特許権者 320011605
 MUアイオニックソリューションズ株式会
 社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (72) 発明者 徳田 浩之
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
 菱ケミカル株式会社内

審査官 増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及び非水系電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヘキサフルオロリン酸リチウムと、リチウムビス(オキサラート)ボレートとを含有する非水系電解液であって、

さらに、(A)分子内にF-S結合を有する塩、及び(B)分子内にP-F結合を有する塩(但し、前記ヘキサフルオロリン酸リチウムを除く)を含有し、

前記(A)分子内にF-S結合を有する塩が、 FSO_3Li 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ からなる群より選択される少なくとも一種を含有し、

前記(B)分子内にP-F結合を有する塩が、 LiPO_2F_2 、リチウムジフルオロ(オキサラート)フォスフェート及びリチウムテトラフルオロ(オキサラート)フォスフェートからなる群より選択される少なくとも一種を含有し、

非水系電解液の総量を基準として、前記リチウムビス(オキサラート)ボレートの質量%を[M]、前記(A)の塩及び(B)の塩の合計量(質量%)を[N]としたとき、 $[M]/[N]$ の値が0.05以上、0.8以下であることを特徴とする非水系電解液。

【請求項2】

前記非水系電解液が、更に不飽和結合及び/又はフッ素原子を含有する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】

前記不飽和結合及び/又はフッ素原子を含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、エチニルエチレンカーボネート、及びフルオロエチレ

ンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 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、並びに請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液を含むことを特徴とする、
非水系電解液二次電池。

【請求項 5】

前記負極は、集電体上に負極活物質層を有し、前記負極活物質層は、ケイ素の単体金属、合金及び化合物、スズの単体金属、合金及び化合物、炭素質材料、並びにリチウムチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、
請求項 4 に記載の非水系電解液二次電池。

10

【請求項 6】

前記正極は、集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、及びリチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、
請求項 4 又は 5 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 7】

前記正極は、集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、 Li_xMPO_4 (M は周期表の第 4 周期の 4 族 ~ 11 族の遷移金属からなる群より選択される少なくとも一種の元素、 x は $0 < x < 1.2$) を含有することを特徴とする、
請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、及び非水系電解液二次電池に関し、詳しくは、電解質として LiPF_6 と、 LiPF_6 以外の 3 種類以上の特定リチウム塩とを含有した非水系電解液、及びこ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】

30

【0002】

携帯電話、ノートパソコン等のいわゆる民生用の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の広範な用途において、リチウム二次電池等の非水系電解液二次電池が実用化されている。しかしながら、近年の非水系電解液二次電池に対する高性能化の要求はますます高くなっており、電池特性、例えば高容量、高出力、保存後容量、保存後抵抗、サイクル後容量、サイクル後抵抗等の諸特性を高い水準で達成することが求められている。

【0003】

これまで、非水系電解液二次電池の高温保存試験やサイクル試験を改善するための手段として、正極や負極の活物質や、非水系電解液を始めとする様々な電池の構成要素について、数多くの技術が検討されている。

40

特許文献 1 には、特定の正極活物質と、オキサラート錯体をアニオンとするリチウム塩と、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも 1 種の被膜形成剤とを添加した非水系電解液を用いることで、高温環境下において保存した場合において非水系電解液二次電池の各種の特性が低下するのを防止できる技術が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、非水有機溶媒と溶質とからなる非水電解液電池用電解液において、添加剤としてビス(オキサラート)ホウ酸塩、ジフルオロ(オキサラート)ホウ酸塩、トリス(オキサラート)リン酸塩、ジフルオロビス(オキサラート)リン酸塩、テトラ

50

フルオロ（オキサレート）リン酸塩からなる第一化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物と、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩からなる第二化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする非水電解液電池用電解液を用いることで、非水電解液電池に優れた耐久性を付与できる技術が開示されている。

【0005】

非特許特許文献1には、リチウムヘキサフルオロフォスフェートと、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドと、リチウムビス（オキサレート）ボレートとを電解質塩として非水系溶媒の溶解させた非水系電解液を用いることで、非水系電解液電池に優れたサイクル特性を付与できる技術が開示されている。

また、特許文献3には、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ （ n は1～4の整数）及び／又はリチウムビス（オキサレート）ボレートを含有し、さらに、環状シロキサン化合物、フルオロシラン化合物、化合物、分子内にS-F結合を有する化合物、硝酸塩、亜硝酸塩、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、酢酸塩及びプロピオン酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を10ppm以上含有する二次電池用非水系電解液、及びそれを有する非水系電解液二次電池を用いることで、出力特性に優れ、高温保存特性やサイクル特性にも優れた非水電解液電池を提供する技術が開示されている。

【0006】

また、非特許特許文献2には、リチウムビス（オキサレート）ボレートが非水系電解液二次電池の負極表面上で形成する皮膜の構造について言及されている。非特許文献2によると、リチウムオキサレート塩は、形式的負電荷を持つ原子と、それに結合した配位子（すなわちオキサレート骨格）との結合が、電気化学的還元により開裂し、さらに他の分子と再結合することが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-196250号公報

【特許文献2】特開2007-165125号公報

【特許文献3】特開2007-180015号公報

【非特許文献1】Zhang et al., *Electrochimica Acta* 127, 39 (2014).

【非特許文献2】Wu et al., *Electrochemical and Solid-State Lett.* 6, A144 (2003).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、高出力化や高温保存特性やサイクル特性等の向上が求められている。さらには、上記のような優れた特性を与える二次電池を、歩留まり良く、かつ短時間で生産できる技術が要求されている。

一方で、特に電池作成工程後に初めて充電する段階は、負極上にSolid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ばれている皮膜が形成される。このSEIは電池容量や出力特性、耐久性等の電池性能と密接に関係しており、一般に初回充電電流値を低下させる、充電を途中で止めて静置する等により、緻密かつ均一なSEIが形成され、電池性能が向上することが知られている。

【0009】

しかしながら、特許文献1～3および非特許文献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、電池組み立て後の最初の充放電・エージング・検査工程（以降において、「電池慣らし運転」ともいう。）において、工程時間の短縮のために充放電電流値を大きくすると、充放電電流値が小さい場合に比べて、電池慣らし運転終了後の入出力試験において電池入出力が小さくなる、高温保存後やサイクル後等の電池耐久後の容量や

10

20

30

40

50

出力が低下したりする等の問題があった（実施例、比較例参照）。

【0010】

尚、前記「充放電・エージング・検査工程（電池慣らし運転）」とは、リチウムイオン電池の製造工程において汎用的かつ一般的に実施されている、電池組み立て後の充放電工程、エージング工程、出荷検査工程の一部あるいは複数を含むものとする（文献例：「リチウム二次電池の車載技術、劣化・トラブル要因とその対策」技術情報協会、2011年8月5日第1版発行）。

【0011】

このような現象が起こる理由については現在のところ完全に解明されている訳ではないが、以下のとおり推測される。すなわち、リチウムビス（オキサラート）ボレートを含む非水系電解液を用いた電池において、電池組み立て後の充放電工程における充放電電流値が大きすぎると、負極表面上における電解液の還元反応が不均一となり、負極表面上に形成される皮膜の量にばらつきが生じて、負極表面上に皮膜が多い箇所と皮膜が少ない箇所とが共存するようになる。このような状況下で上述した入出力試験を実施すると、皮膜量が多い箇所の抵抗が大きいために、電池出力が低下してしまう。また耐久評価を実施した場合、皮膜が適切に形成されない箇所から劣化が生じ易いため、皮膜が均一に形成されているものに比べて劣化が早まる可能性がある。

10

【0012】

また、負極表面上における電解液の還元反応の不均一性は、局所的なガスの発生及び滞留をも生じさせ得る。このように局所的なガス滞留が生じると、ガスが溜まった箇所では電解液と電極との間でリチウムイオンの挿入・脱離反応ができず、結果として電池抵抗が増加してしまう。また、ガスが溜まっていない部分に負荷が多くかかるため、電池劣化が早まる可能性もある。

20

【0013】

上記のような課題は、電池設計にも強く依存する。特に近年では非水系電解液電池の高容量化の要請が強い中、限られた電池体積の中にできるだけ多くの活物質を配合することが検討されている。しかしながら、例えば電極の活物質層を加圧して高密度化しよう設計された電池では、電池の内部空隙が減少するため、電池慣らし運転の工程時間の短縮による皮膜形成の不均一性によって生じる問題が特に顕在化する傾向にある。

【0014】

そして、特許文献2、特許文献3及び非特許文献1では、リチウムビス（オキサラート）ボレートと他の特定化合物とを組み合わせることで、入出力特性に優れ、高温保存特性やサイクル特性といった耐久性にも優れる非水系電解液二次電池を提供する技術が開示されているが、これらの技術では、上記の負極皮膜の不均一化現象を防ぐことはできず、更なる特性向上の余地が残されていた。

30

【0015】

本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、電池慣らし運転時の工程依存性が低減され、電池慣らし運転時の初充電レートによる電池出力特性の変動幅を低減可能な、非水系電解液を提供することにある。また、本発明は、かかる非水系電解液を用いた、入出力特性及び生産性に優れる非水系電解液二次電池を提供することにある。

40

【0016】

さらに、本発明の他の目的は、電池慣らし運転時の工程依存性が低減されることで、非水系電解液二次電池の入出力特性のみならず、充放電特性レート特性、インピーダンス特性、高温保存特性やサイクル特性といった耐久特性等をも向上させ得る、非水系電解液を提供することにある。また、本発明は、かかる非水系電解液を用いた生産性に優れる非水系電解液二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、非水系電解液中に、ヘキ

50

サフルオロリン酸リチウムと、リチウムビス(オキサレート)ボレートと、(A)分子内にF-S結合を有する塩からなる群より選択される1種以上と、更に(B)分子内にP-F結合を有する塩(但し、前記ヘキサフルオロリン酸リチウムを除く)からなる群より選択される1種以上と、を含有させることにより、電池慣らし運転時の工程依存性が低減され、電池慣らし運転時の初充電レートによる電池入出力特性の変動幅が低減されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0018】

すなわち、本発明は、以下(1)~(8)に示す具体的態様等を提供する。

(1)ヘキサフルオロリン酸リチウムと、リチウムビス(オキサレート)ボレートとを含有する非水系電解液であって、

10

さらに、(A)分子内にF-S結合を有する塩、及び(B)分子内にP-F結合を有する塩(但し、前記ヘキサフルオロリン酸リチウムを除く)を含有することを特徴とする非水系電解液。

(2)前記(A)分子内にF-S結合を有する塩が、 FSO_3Li 及び/又は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を含有することを特徴とする、上記(1)に記載の非水系電解液。

(3)前記(B)分子内にP-F結合を有する塩が、 LiPO_2F_2 、リチウムジフルオロ(オキサレート)フォスフェート及び/又はリチウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェートを含有することを特徴とする、上記(1)~(2)のいずれか一項に記載の非水系電解液。

【0019】

20

(4)前記非水系電解液が、更に不飽和結合及び/又はフッ素原子を含有するカーボネートを含有することを特徴とする(1)~(3)のいずれか一項に記載の非水系電解液。

(5)前記不飽和結合及び/又はフッ素原子を含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、エチニルエチレンカーボネート、及びフルオロエチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、上記(1)~(4)のいずれか一項に記載の非水系電解液。

(6)リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに上記(1)~(5)のいずれか1項に記載の非水系電解液を含むことを特徴とする、非水系電解液二次電池。

【0020】

(7)前記負極は、集電体上に負極活物質層を有し、前記負極活物質層は、ケイ素の単体金属、合金及び化合物、スズの単体金属、合金及び化合物、炭素質材料、並びにリチウムチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、上記(6)に記載の非水系電解液二次電池。

30

(8)前記正極は、集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、及びリチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、上記(6)に記載の非水系電解液二次電池。

(9)前記正極は、集電体上に正極活物質層を有し、前記正極活物質層は、 Li_xMPO_4 (Mは周期表の第4周期の4族~11族の遷移金属からなる群より選択される少なくとも一種の元素、xは $0 < x < 1.2$)を含有することを特徴とする、上記(6)又は(8)に記載の非水系電解液二次電池。

40

【0021】

本発明者は、電池慣らし運転時の工程依存性が小さい新規な非水系電解液を開発するべく、非水系電解液二次電池の負極皮膜の形成機構や素反応速度に注目し、様々な化合物とその組み合わせの作用効果について種々の検討を実施した。

その結果、

本発明者は、非水系電解液に、ヘキサフルオロリン酸リチウム、リチウムビス(オキサレート)ボレートと、(A)分子内にF-S結合を有する塩、及び(B)分子内にP-F結

50

合を有する塩（但し、前記ヘキサフルオロリン酸リチウムを除く）を含有させることによって、性能低下を抑制し、電池慣らし運転時の工程依存性が小さい技術を構築した。

【0022】

リチウムビス（オキサレート）ボレートは、非特許文献1に記載されているように、形式的負電荷を持つ原子と、それに結合した配位子（すなわちオキサレート骨格）との結合が、電気化学的還元により開裂し、さらに他の分子と再結合を繰り返す。この過程においては、開裂して生成した塩基性部位の存在により、長時間に渡り高い反応性を有することになる。このような長時間にわたる高い反応性は、上記した（A）の成分、又は（B）の成分を単独で導入しても継続され、適切に反応を停止することはできない。リチウムビス（オキサレート）ボレートの反応を適切に停止させる皮膜形成反応機構を導入することで、薄くかつ均一な皮膜を形成させることが本発明の技術的思想の本質である。すなわち本発明では、上述した（A）の成分を少なくとも1種以上と、（B）の成分を少なくとも1種以上とを配合することで、リチウムビスオキサレートボレートが形成する皮膜中に多様な原子や官能基が含有されて、皮膜形成反応が適切に停止された結果、負極表面の抵抗が均一化されているものと推測される。但し、作用はこれらに限定されない。

10

【0023】

本発明者によって見出された新規な処方によれば、リチウムビス（オキサレート）ボレートと（A）の成分との組み合わせ、又はリチウムビス（オキサレート）と（B）の成分との組み合わせにより皮膜形成がもたらす入出力向上効果や耐久性向上効果が効果的に発揮されるのみならず、上述した（A）の成分と（B）の成分による更なる特性向上が図られ、さらには電池製造時の工程依存性も低減されるという、類い稀な技術が構築された。

20

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、電池生産時の工程依存性を低減でき、電池慣らし運転時の初充電レートによる電池出力特性の変動幅を低減できるので、電池慣らし運転時の初充電レートが小さくても大きくても、入出力特性及び生産性に優れる非水系電解液二次電池を提供することができる。すなわち、本発明によれば、幅広い条件下で電池慣らし運転を行うことが可能となり、例えば電池慣らし運転を短時間で行うことができる。

【0025】

また、本発明の好ましい態様によれば、入出力特性のみならず、インピーダンス特性や充放電レート特性等に優れ、さらには高温保存特性やサイクル特性といった耐久特性等にも優れる非水系電解液二次電池を実現可能な非水系電解液を提供することができる。また、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ことができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。以下の実施の形態は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

【0027】

< 1. 非水系電解液 >

40

< 1-1. 特定の電解質 >

本発明の非水系電解液は、ヘキサフルオロリン酸リチウム（以下、「 LiPF_6 」、「リチウムヘキサフルオロフォスフェート」等と記載することもある。）と、リチウムビス（オキサレート）ボレート（以下、「 LiBOB 」と記載することもある。）と、（A）分子内にF-S結合を有する塩からなる群より選択される1種以上とを含有する非水系電解液中であって、さらに、（B）分子内にP-F結合を有する塩（但し、前記ヘキサフルオロリン酸リチウムを除く）からなる群より選択される1種以上を含有する。

【0028】

< 1-1-1. LiPF_6 >

本発明の非水系電解液においては、 LiPF_6 を主たる電解質として用いることが好ま

50

しい。非水系電解液中の LiPF_6 の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り、特に限定されない。具体的には、 LiPF_6 のモル含有量の下限值としては、 0.5 mol/L 以上であることが好ましく、 0.6 mol/L 以上であることがより好ましく、 0.7 mol/L 以上であることがさらに好ましい。また、上限値としては、 3.0 mol/L 以下であることが好ましく、 2.0 mol/L 以下であることがより好ましく、 1.5 mol/L 以下であることが特に好ましい。また LiPF_6 の濃度範囲としては、 0.5 mol/L 以上 3.0 mol/L 以下であることが好ましく、 0.5 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下であることがより好ましく、 0.5 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下であることがさらに好ましい。

【0029】

LiPF_6 の濃度が上記好ましい範囲内であると、非水電解液中の総イオン含有量と電解液の粘性が適度なバランスとなるため、イオン伝導度を過度に低下することなく電池内部インピーダンスが低くなり、 LiPF_6 の配合による入出力特性の向上効果がさらに発現され易くなる。

【0030】

< 1 - 1 - 2 . LiBOB >

本発明の非水系電解液においては、 LiBOB は副たる電解質として用いることが好ましい。 LiBOB の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り、特に限定されない。具体的には、 LiBOB の含有量の下限值としては、非水系電解液の総量を基準として 0.01 質量% 以上であることが好ましく、 0.5 質量% 以上であることがより好ましく、 0.1 質量% 以上であることがさらに好ましい。また、上限値としては、非水系電解液の総量を基準として 3 質量% 以下であることが好ましく、 2 質量% 以下であることがより好ましく、 1.7 質量% 以下であることがさらに好ましい。

LiBOB の濃度が上記好ましい範囲内であると、高温保存特性やサイクル特性等の電池耐久性の向上効果がさらに発現され易くなる。

【0031】

< 1 - 1 - 4 . (A) の塩 >

本発明で用いる (A) の塩としては、分子内に F - S 結合を有する塩であれば特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意のものをを用いることができる。例えば、

FSO_3Li 、 FSO_3Na 、 FSO_3K 、 $\text{FSO}_3(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ 等のフルオロスルホン酸塩類；

$\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等のフルオロスルホニルイミド塩類；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 等のフルオロスルホニルメチド塩類；

$\text{LiBF}_3(\text{FSO}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{FSO}_2)_4$ 等のフルオロスルホニルボレート類；
等が挙げられるが、これらに特に限定されない。(A) の塩は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】

これらの中でも、 FSO_3Li 、 FSO_3Na 、 FSO_3K 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等が、初期入出力、ハイレート充放電特性、高温保存後及びサイクル後の出力を向上させる効果がさらに発現され易くなる。

これらの中でも、 FSO_3Li と $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ が、 LiBOB を用いた非水系電解液の負極皮膜の不均一性を緩和する効果が著しく、特に好ましい。

【0033】

本発明の非水系電解液においては、(A) の塩は副たる電解質として用いることが好ましい。(A) の塩の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り、特に限定されない。具体的には、(A) の塩の含有量の下限值としては、非水系電解液の総量を基準として 0.01 質量% 以上であることが好ましく、 0.05 質量% 以上であることがより好ましく、 0.1 質量% 以上であることがさらに好ましい。また、上限値としては、非水系電解

10

20

30

40

50

液の総量を基準として3質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。

(A)の塩の濃度が上記好ましい範囲内であると、初期入出力、高温保存後及びサイクル後の出力を向上させる効果がさらに発現され易くなる。

【0034】

<1-1-5.(B)の塩>

本発明で用いる(B)の塩としては、分子内にP-F結合を有する塩であって、ヘキサフルオロリン酸リチウム以外であれば特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意のものをを用いることができる。例えば、

$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiPO_2F_2 、 NaPO_2F_2 、 KPO_2F_2 等のオキソフルオロリン酸塩類；

$\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等のフルオロアルキルリン酸塩類；

リチウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、ナトリウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、カリウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、リチウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート、ナトリウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート、カリウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート等のフルオロ(オキサレート)フォスフェート類；

が挙げられるが、これらに特に限定されない。(B)の塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0035】

これらの中でも、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiPO_2F_2 、 NaPO_2F_2 、 KPO_2F_2 、リチウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、ナトリウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、カリウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、リチウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート、ナトリウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート、カリウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート等が、初期入出力、ハイレート充放電特性、高温保存後及びサイクル後の入出力を向上させる効果が高いため、好ましい。

【0036】

これらの中でも、 LiPO_2F_2 、リチウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、リチウムテトラフルオロ(オキサレート)フォスフェート等が、 LiBOB を用いた非水系電解液の負極皮膜の不均一性を緩和する効果が著しく、特に好ましい。

本発明の非水系電解液においては、(B)の塩は副たる電解質として用いることが好ましい。(B)の塩の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り、特に限定されない。具体的には、(B)の塩の含有量の下限值としては、非水系電解液の総量を基準として0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、上限値としては、非水系電解液の総量を基準として3質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。

【0037】

(B)の塩の濃度が上記好ましい範囲内であると、初期入出力、高温保存後及びサイクル後の出力を向上させる効果がさらに発現され易くなる。

ここで、オキソフルオロリン酸塩を電解液中に含有させる場合の電解液の調製は、公知の手法で行えばよく、特に限定されない。例えば、別途公知の手法で合成したオキソフルオロリン酸塩を、 LiPF_6 を含む電解液に添加する方法や、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オキソフルオロリン酸塩を発生させる方法が挙げられる。本発明においては、いずれの手法を用いてもよい。

【0038】

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オキソフルオロリン酸塩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。具体的には、イオンクロマトグラフィーや、 ^{19}F 核磁気共鳴分光法（以下、「NMR」と称する場合がある。）等が挙げられる。

【0039】

< 1 - 1 - 6 . LiBOB、(A)の塩及び(B)の塩の合計量及び比 >

LiBOB、(A)の塩及び(B)の塩の合計量は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定されない。具体的には、LiBOB、(A)の塩及び(B)の塩の合計量の下限値としては、非水系電解液の総量を基準として0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、上限値としては、非水系電解液の総量を基準として8質量%以下であることが好ましく、7質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。LiBOB、(A)の塩及び(B)の塩の合計量が上記好ましい範囲内であると、初期入出力、ハイレート充放電特性、高温保存後及びサイクル後の入出力を向上させる効果がさらに発現され易くなる。

【0040】

また、 LiPF_6 のモル濃度(mol/L)を[X]とし、LiBOB、(A)の塩及び(B)の塩の合計量(質量%)を[Y]としたとき、[X]/[Y]の値は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定されないが、[X]/[Y]の値は0.12以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.2以上が更に好ましく、一方、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1以下が更に好ましい。[X]/[Y]の値が、上記の範囲内であると、 LiPF_6 によるイオン輸送性能と、LiBOB及び(A)の塩及び(B)の塩に由来する皮膜抵抗のバランスが向上し、初期入出力、ハイレート充放電特性、高温保存後及びサイクル後の入出力を向上させる効果がさらに発現され易くなる。

【0041】

LiBOBの質量%を[M]とし、(A)の塩及び(B)の塩の合計量(質量%)を[N]としたとき、[M]/[N]の値は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に限定はされないが、[M]/[N]の値は、0.05以上が好ましく、0.07以上がより好ましく、0.1以上が更に好ましく、一方0.8以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.6以下が更に好ましい。

【0042】

[M]/[N]の値が、上記の範囲内であると、LiBOB及び(A)の塩及び(B)の塩に由来する皮膜抵抗のバランスが向上し、初期入出力、ハイレート充放電特性、高温保存後及びサイクル後の入出力を向上させる効果がさらに発現され易くなる。

【0043】

< 1 - 2 . 電解質 >

< 1 - 2 - 1 . 特定の電解質以外のリチウム塩 >

本発明における非水系電解液は、電解質として、前記特定の電解質以外のリチウム塩（以下、「その他のリチウム塩」ともいう。）を1種以上含有することができる。その他のリチウム塩としては、この種の用途に用いられているものであれば、特に制限はなく、また主たる電解質としても、副たる電解質としても用いることができる。具体的には、以下のものが挙げられる。その他のリチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0044】

例えば、 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塩類；

HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム塩類；

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$ 等のスルホン酸リチウム塩類；

$\text{LiN}(\text{FCO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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；

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等のリチウムメチド塩類；

LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート等の有機ホウ酸塩類；

等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

【0045】

これらの中でも、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート等が、入出力特性、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の観点から好ましい。

【0046】

その他のリチウム塩を副たる電解質として用いる場合における、その他のリチウム塩の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り、特に限定されない。具体的には、その他のリチウム塩の含有量の下限值としては、非水系電解液の総量を基準として0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、上限値としては、非水系電解液の総量を基準として3質量%以下であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。

【0047】

非水系電解液中、上述したすべてのリチウム塩の総濃度は、特に制限はないが、通常8質量%以上、好ましくは8.5質量%以上、より好ましくは9質量%以上である。また、その上限は、通常18質量%以下、好ましくは17質量%以下、より好ましくは16質量%以下である。リチウム塩の総濃度が上記範囲内であると、電気伝導率が電池動作に適正となるために好ましい。

【0048】

<1-3. 非水溶媒>

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、上述した電解質を溶解する非水溶媒を含有する。ここで用いる非水溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、エーテル系化合物、スルホン系化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0049】

<1-3-1. 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好ましい。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

10

20

30

40

50

任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

【0050】

飽和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、1種を単独で用いる場合の含有量の下限は、非水溶媒100体積%中、通常3体積%以上、好ましくは5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、非水系電解液二次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、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80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二次電池の負荷特性を良好な範囲としやすくなる。

10

【0051】

また、飽和環状カーボネートを2種類以上の任意の組み合わせで用いることもできる。好ましい組合せの一つは、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートに組み合わせである。この場合のエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの体積比は、99:1~40:60が好ましく、より好ましくは95:5~50:50である。さらに、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの量の下限は、通常1体積%以上、好ましくは2体積%以上、より好ましくは3体積%以上である。また、その上限は、通常30体積%以下、好ましくは25体積%以下、より好ましくは20体積%以下である。この範囲でプロピレンカーボネートを含有すると、さらに低温特性が優れるので好ましい。

20

【0052】

<1-3-2.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。

【0053】

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。

30

また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート類(以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある。)も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下であり、好ましくは4以下である。フッ素化鎖状カーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、それらは互いに同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。フッ素化鎖状カーボネートとしては、フッ素化ジメチルカーボネート誘導体、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。

40

【0054】

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。

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

50

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。

【0055】

フッ素化ジエチルカーボネート誘導体としては、エチル-(2-フルオロエチル)カーボネート、エチル-(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-(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-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-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-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。

10

【0056】

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

鎖状カーボネートの含有量は特に限定されないが、非水溶媒100体積%中、通常15体積%以上であり、好ましくは20体積%以上、より好ましくは25体積%以上である。また、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。鎖状カーボネートの含有量を上記範囲とすることによって、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二次電池の入出力特性や充放電レート特性を良好な範囲としやすくなる。また、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、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電

20

【0057】

さらに、特定の鎖状カーボネートに対して、エチレンカーボネートを特定の含有量で組み合わせることにより、電池性能を著しく向上させることができる。

例えば、特定の鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを選択した場合、エチレンカーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常15体積%以上、好ましくは20体積%、また通常45体積%以下、好ましくは40体積%以下であり、ジメチルカーボネートの含有量は、通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また通常50体積%以下、好ましくは45体積%以下であり、エチルメチルカーボネートの含有量は通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また通常50体積%以下、好ましくは45体積%以下である。含有量を上記範囲内とすることで、電解質の低温析出温度を低下させながら、非水系電解液の粘度も低下させてイオン伝導度を向上させ、低温でも高い入出力を得ることができる。

30

【0058】

<1-3-3. 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。

40

【0059】

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。

鎖状カルボン酸エステルの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわな

50

い限り任意であるが、非水溶媒 100 体積%中、通常 5 体積%以上、好ましくは 8 体積%以上であり、また通常 80 体積%以下、好ましくは 70 体積%以下である。鎖状カルボン酸エステルの含有量を前記範囲とすると、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を向上させやすくなる。また、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を良好な範囲としやすくなる。

【0060】

< 1 - 3 - 4 . 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 ~ 12 のものが挙げられる。

10

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。

【0061】

環状カルボン酸エステルの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水溶媒 100 体積%中、通常 3 体積%以上、好ましくは 5 体積%以上であり、また通常 60 体積%以下、好ましくは 50 体積%以下である。環状カルボン酸エステルの含有量を前記範囲とすると、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を向上させやすくなる。また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入出力特性や充放電レート特性を良好な範囲としやすくなる。

20

【0062】

< 1 - 3 - 5 . エーテル系化合物 >

エーテル系化合物としては、炭素数 3 ~ 10 の鎖状エーテル、及び炭素数 3 ~ 6 の環状エーテルが好ましい。

炭素数 3 ~ 10 の鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジ(2 - フルオロエチル)エーテル、ジ(2, 2 - ジフルオロエチル)エーテル、ジ(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)エーテル、エチル(2 - フルオロエチル)エーテル、エチル(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)エーテル、エチル(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)エーテル、(2 - フルオロエチル)(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)エーテル、(2 - フルオロエチル)(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)エーテル、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)エーテル、エチル - n - プロピルエーテル、エチル(3 - フルオロ - n - プロピル)エーテル、エチル(3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル)エーテル、エチル(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - n - プロピル)エーテル、エチル(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - n - プロピル)エーテル、2 - フルオロエチル - n - プロピルエーテル、(2 - フルオロエチル)(3 - フルオロ - n - プロピル)エーテル、(2 - フルオロエチル)(3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル)エーテル、(2 - フルオロエチル)(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - n - プロピル)エーテル、(2 - フルオロエチル)(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - n - プロピル)エーテル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - n - プロピルエーテル、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)(3 - フルオロ - n - プロピル)エーテル、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)(3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル)エーテル、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - n - プロピル)エーテル、(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - n - プロピル)エーテル、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - n - プロピルエーテル、(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)(3 - フルオロ - n - プロピル)エーテル、(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)(3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル)エーテル、(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)(2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - n - プロピル)エーテル、(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)(2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - n - プロピル)エーテル、ジ - n - プロピ

30

40

50

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-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-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-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(2,2,3,3-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(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。

【0063】

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-ジオキサン、2-メチル-1,3-ジオキサン、4-メチル-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合物が挙げられる。

これらの中でも、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い。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。

【0064】

エーテル系化合物の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水溶媒100体積%中、通常1体積%以上、好ましくは2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、また、通常30体積%以下、好ましくは25体積%以下、より好ましくは20体積%以下である。エーテル系化合物の含有量が前記好ましい範囲内

10

20

30

40

50

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い。また、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る現象を抑制できることから、入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

【0065】

< 1 - 3 - 6 . 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。

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。

【0066】

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」と略記する場合がある。）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の 1 以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

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。

【0067】

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 - n - プロピルスルホン、ジフルオロメチル - n - プロピルスルホン、トリフルオロメチル - n - プロピルスルホン、フルオロメチルイソプロピルスルホン、ジフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル - n - プロピルスルホン、トリフルオロエチルイソプロピルスルホン、ペンタフルオロエチル - n - プロピルスルホン、ペンタフルオロエチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル - n - ブチルスルホン、トリフルオロエチル - t - ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル

- n - ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル - t - ブチルスルホン等が挙げられる。

【0068】

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 - n - プロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル - n - ブチルスルホン、トリフルオロエチル - t - ブチルスルホン、トリフルオロメチル - n - ブチルスルホン、トリフルオロメチル - 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。

10

【0069】

スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水溶媒100体積%中、通常0.3体積%以上、好ましくは0.5体積%以上、より好ましくは1体積%以上であり、また、通常40体積%以下、好ましくは35体積%以下、より好ましくは30体積%以下である。スルホン系化合物の含有量が前記範囲内であれば、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、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

20

【0070】

< 1 - 4 . 助剤 >

< 1 - 4 - 1 . 不飽和結合及び/又はフッ素原子を含有する環状カーボネート >

本発明の非水系電解液は、さらに、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。）及び/又はフッ素原子を含有する環状カーボネートを含有していてもよい。さらにまた、任意成分として、その他の成分（添加剤等）を含有していてもよい。任意成分としては、フッ素化不飽和環状カーボネート、環状スルホン酸エステル化合物、シアノ基を有する化合物、ジイソシアナト化合物、カルボン酸無水物、過充電防止剤、これら以外の助剤等が挙げられる。以下、これらについて詳述する。

30

【0071】

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はなく、任意の炭素 - 炭素不飽和結合を有するカーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有する置換基を有する環状カーボネートも、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネートに包含されることとする。不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、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。

【0072】

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。

40

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、アリルビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0073】

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、エチニ

50

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等が挙げられる。

中でも、ビニレンカーボネート類、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、エチ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、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートがより好ましい。上記の化合物は、安定な界面保護皮膜を形成するからである。

【0074】

不飽和環状カーボネートの分子量は、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。不飽和環状カーボネートの分子量は、通常50以上、好ましくは80以上であり、また通常250以下、好ましくは150以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する不飽和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。

10

【0075】

不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、不飽和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。不飽和環状カーボネートの含有量は、非水系電解液100質量%中、通常0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、また、通常10質量%以下であり、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。上記範囲内であれば、非水系電解液二次電池が十分な高温保存特性やサイクル特性向上効果を発現しやすい。

20

【0076】

フッ素原子を有する環状カーボネート（以下、「フッ素化環状カーボネート」と略記する場合がある。）としては、フッ素原子を有する環状カーボネートであれば、特に制限はない。

フッ素化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。

30

【0077】

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。

40

【0078】

中でも、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート及び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種が好ましく、モノフルオロエチレンカーボネートが更に好ましい。上記の化合物は、高イオン伝導性を与え、かつ好適に界面保護皮膜を形成するからである。

【0079】

フッ素化環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わ

50

せ及び比率で併有してもよい。フッ素化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、非水系電解液 100 質量%中、通常 0.001 質量%以上であり、好ましくは 0.01 質量%以上、より好ましくは 0.1 質量%以上であり、また、通常 85 質量%以下であり、好ましくは 80 質量%以下、より好ましくは 75 質量%以下である。

【0080】

尚、フッ素化環状カーボネートは、該非水系電解液の主たる溶媒として用いても、副たる溶媒として用いても良い。主たる溶媒として用いる場合のフッ素化環状カーボネートの含有量は、非水系電解液 100 質量%中、通常 8 質量%以上であり、好ましくは 10 質量%以上であり、より好ましくは 12 質量%以上であり、また、通常 85 質量%以下であり、好ましくは 80 質量%以下であり、より好ましくは 75 質量%以下である。この範囲であれば、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やすく、放電容量維持率が低下することを回避しやすい。また、副たる溶媒として用いる場合のフッ素化環状カーボネートの含有量は、非水系電解液 100 質量%中、通常 0.001 質量%以上であり、好ましくは 0.01 質量%以上であり、より好ましくは 0.1 質量%以上であり、また、通常 8 質量%以下であり、好ましくは 6 質量%以下であり、より好ましくは 5 質量%以下である。この範囲であれば、非水系電解液二次電池が十分な入出力特性や充放電レート特性を発現しやすい。

10

【0081】

< 1 - 4 - 2 . フッ素化不飽和環状カーボネート >

20

フッ素化環状カーボネートとして、不飽和結合とフッ素原子と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」と略記する場合がある。）を用いることができる。フッ素化不飽和環状カーボネートは、特に制限されない。中でもフッ素原子が 1 個又は 2 個のものが好ましい。フッ素化不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、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。

【0082】

フッ素化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エチレンカーボネート誘導体等が挙げられる。

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 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

30

【0083】

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 - 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 - 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等が挙げられる。

40

【0084】

フッ素化不飽和環状カーボネートの分子量は、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。フッ素化不飽和環状カーボネートの分子量は、通常 50 以上、好ましくは 80 以上であり、また、通常 250 以下、好ましくは 150 以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対するフッ素化環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。

【0085】

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。また、フッ素化不飽和環状カーボネートの配合量は

50

、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。フッ素化不飽和環状カーボネートの含有量は、非水系電解液 100 質量%中、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%以上であり、また、通常 5 質量%以下、好ましくは 4 質量%以下、より好ましくは 3 質量%以下である。この範囲であれば、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やすい。

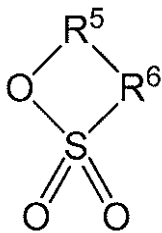
【0086】

< 1 - 4 - 3 . 環状スルホン酸エステル化合物 >

本発明の非水系電解液において、用いることができる環状スルホン酸エステル化合物としては、特にその種類は限定されないが、下記一般式 (1) で表される化合物が好ましい。環状スルホン酸エステル化合物の製造方法は、特に制限されず、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。

【0087】

【化 1】



(1)

【0088】

(一般式 (1) 中、 R^5 および R^6 は各々独立して、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子およびハロゲン原子からなる群から選ばれる原子で構成された有機基を表し、 R^5 と R^6 は互いに $-O-SO_2-$ とともに不飽和結合を含んでいてもよい。)

ここで、 R^5 および R^6 は、好ましくは炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子からなる原子で構成された有機基であることが好ましく、中でも炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基、 $-O-SO_2-$ を有する有機基であることが好ましい。

【0089】

環状スルホン酸エステル化合物の分子量は、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。環状スルホン酸エステル化合物の分子量は、通常 100 以上、好ましくは 110 以上であり、また、通常 250 以下、好ましくは 220 以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する環状スルホン酸エステル化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。

【0090】

一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、例えば、

1, 3 - プロパンスルトン、1 - フルオロ - 1, 3 - プロパンスルトン、2 - フルオロ - 1, 3 - プロパンスルトン、3 - フルオロ - 1, 3 - プロパンスルトン、1 - メチル - 1, 3 - プロパンスルトン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンスルトン、3 - メチル - 1, 3 - プロパンスルトン、1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、1 - フルオロ - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、2 - フルオロ - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、3 - フルオロ - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、1 - フルオロ - 2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、2 - フルオロ - 2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、3 - フルオロ - 2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、1 - メチル - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、2 - メチル - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、3 - メチル - 1 - プロペン - 1, 3 - スルトン、1 - メチル - 2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、2 - メチル - 2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、3 - メチル - 2 - プロペン - 1, 3 - スルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1 - フルオロ - 1, 4 - ブタンスルトン、2 - フルオロ - 1, 4 - ブタンスルトン、3 - フルオロ - 1, 4 - ブタンスルトン、4 - フルオロ - 1, 4 - ブタンスルトン、1 - メチル - 1, 4 - ブタンスルトン、2 - メチル - 1, 4 - ブタンスルトン、3 - メ

40

50

20

50

等が挙げられる。

【0093】

これらのうち、

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、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネートが保存特性向上の点から好ましく、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 - スルトンがより好ましい。

10

【0094】

環状スルホン酸エステル化合物は、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。本発明の非水系電解液全体に対する環状スルホン酸エステル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、さらに好ましくは0.3質量%以上、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、入出力特性や充放電レート特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

20

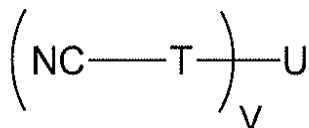
【0095】

< 1 - 4 - 4 . シアノ基を有する化合物 >

本発明の非水系電解液において、用いることができるシアノ基を有する化合物としては、分子内にシアノ基を有している化合物であれば特にその種類は限定されないが、下記一般式(2)で表される化合物がより好ましい。シアノ基を有する化合物の製造方法は、特に制限されず、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。

【0096】

【化2】



(2)

30

【0097】

(一般式(2)中、Tは、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子およびハロゲン原子からなる群から選ばれる原子で構成された有機基を表し、Uは置換基を有してもよい炭素数1から10のV価の有機基である。Vは1以上の整数であり、Vが2以上の場合は、Tは互いに同一であっても異なってもよい。)

シアノ基を有する化合物の分子量は、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。シアノ基を有する化合物の分子量は、通常40以上であり、好ましくは45以上、より好ましくは50以上であり、また、通常200以下、好ましくは180以下、より好ましくは170以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対するシアノ基を有する化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。

40

【0098】

一般式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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

50

- 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；

【0099】

マロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロニトリル、エチルマロニトリル、イソプロピルマロニトリル、tert - ブチルマロニトリル、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, 2, 3 - トリス(2 - シアノエトキシ)プロパン、トリス(2 - シアノエチル)アミン等のシアノ基を3つ有する化合物；

【0100】

メチルシアネート、エチルシアネート、プロピルシアネート、ブチルシアネート、ペンチルシアネート、ヘキシルシアネート、ヘプチルシアネートなどのシアネート化合物；

メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、プロピルチオシアネート、ブチルチオシアネート、ペンチルチオシアネート、ヘキシルチオシアネート、ヘプチルチオシアネート、メタンスルホニルシアニド、エタンスルホニルシアニド、プロパンスルホニルシアニド、ブタンスルホニルシアニド、ペタンスルホニルシアニド、ヘキサンスルホニルシアニド、ヘプタンスルホニルシアニド、メチルスルフロシアニダート、エチルスルフロシアニダート、プロピルスルフロシアニダート、ブチルスルフロシアニダート、ペンチルスルフロシアニダート、ヘキシルスルフロシアニダート、ヘプチルスルフロシアニダートなどの含硫黄化合物；

【0101】

シアノジメチルホスフィン、シアノジメチルホスフィンオキシド、シアノメチルホスフィン酸メチル、シアノメチル亜ホスフィン酸メチル、ジメチルホスフィン酸シアニド、ジメチル亜ホスフィン酸シアニド、シアノホスホン酸ジメチル、シアノ亜ホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸シアノメチル、メチル亜ホスホン酸シアノメチル、リン酸シアノジメチル亜リン酸シアノジメチルなどの含リン化合物；

等が挙げられる。

【0102】

これらのうち、

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、クロトノニトリル、3 - メチルクロトノニトリル、マロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリルが保存特性向上の点から好ましく、マロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル等のシアノ基を2つ有する化合物がより好ましい。

【0103】

シアノ基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。本発明の非水系電解液全体に対するシアノ基を有する化合物の含有量に制限は無く、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

10

20

30

40

50

水系電解液に対して、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、さらに好ましくは 0.3 質量%以上、また、通常 10 質量%以下、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 3 質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、入出力特性や充放電レート特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

【0104】

< 1 - 4 - 5 . ジイソシアナト化合物 >

本発明の非水系電解液において、用いることができるジイソシアネート化合物としては、分子内に、窒素原子をイソシアナト基にのみ有し、また、イソシアナト基を 2 つ有して、下記一般式 (3) で表される化合物が好ましい。

【0105】

【化 3】



【0106】

上記一般式 (3) において、X は環状構造を含み、かつ炭素数 1 以上 15 以下の有機基である。X の炭素数は、通常 2 以上、好ましくは 3 以上、より好ましくは 4 以上であり、また通常 14 以下、好ましくは 12 以下、より好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 8 以下である。

上記一般式 (3) 中、X は、炭素数 4 ~ 6 のシクロアルキレン基あるいは芳香族炭化水素基を 1 つ以上有する、炭素数 4 ~ 15 の有機基であることが特に好ましい。このとき、シクロアルキレン基上の水素原子はメチル基またはエチル基で置換されていてもよい。上記環状構造を有するジイソシアネート化合物は、立体的に嵩高いため分子であるため、正極上での副反応が起こりにくく、その結果サイクル特性ならびに高温保存特性が向上する。ここで、シクロアルキレン基あるいは芳香族炭化水素基に結合する基の結合部位は特段限定されず、メタ位、パラ位、オルト位のいずれであってもよいが、メタ位又はパラ位が、皮膜間架橋距離が適切となることでリチウムイオン伝導性に有利となり、抵抗を低下させやすいために好ましい。また、シクロアルキレン基はシクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基であることが、ジイソシアネート化合物自体が副反応を起こしにくい観点で好ましく、シクロヘキシレン基であることが、分子運動性の影響により抵抗を低下させやすいことからより好ましい。

【0107】

また、シクロアルキレン基あるいは芳香族炭化水素基とイソシアネート基との間には炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を有していることが好ましい。アルキレン基を有することで立体的に嵩高くなるため、正極上での副反応が起こりにくくなる。さらにアルキレン基が炭素数 1 ~ 3 であれば全分子量に対するイソシアネート基の占める割合が大きく変化しないため、本発明の効果が顕著に発現しやすくなる。

【0108】

上記一般式 (3) で表されるジイソシアネート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。分子量は、通常 80 以上であり、好ましくは 115 以上、より好ましくは 170 以上であり、また、通常 300 以下であり、好ましくは 230 以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対するジイソシアネート化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。

【0109】

ジイソシアネート化合物の具体例としては、例えば、

1, 2 - ジイソシアナトシクロペンタン、1, 3 - ジイソシアナトシクロペンタン、1, 2 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 2 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 2, 2' - ジイソシアネート、ジシク

ロヘキシルメタン - 2 , 4 ' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 3 , 3 ' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、等のシクロアルカン環含有ジイソシアネート類；

【 0 1 1 0 】

1 , 2 - フェニレンジイソシアネート、1 , 3 - フェニレンジイソシアネート、1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、トリレン - 2 , 3 - ジイソシアネート、トリレン - 2 , 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2 , 5 - ジイソシアネート、トリレン - 2 , 6 - ジイソシアネート、トリレン - 3 , 4 - ジイソシアネート、トリレン - 3 , 5 - ジイソシアネート、1 , 2 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1 , 4 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、2 , 4 - ジイソシアナト
10
ビフェニル、2 , 6 - ジイソシアナトビフェニル、2 , 2 ' - ジイソシアナトビフェニル、3 , 3 ' - ジイソシアナトビフェニル、4 , 4 ' - ジイソシアナト - 2 - メチルビフェニル、4 , 4 ' - ジイソシアナト - 3 - メチルビフェニル、4 , 4 ' - ジイソシアナト - 3 , 3 ' - ジメチルビフェニル、4 , 4 ' - ジイソシアナトジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジイソシアナト - 2 - メチルジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジイソシアナト - 3 - メチルジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジイソシアナト - 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン、1 , 5 - ジイソシアナトナフタレン、1 , 8 - ジイソシアナトナフタレン、2 , 3 - ジイソシアナトナフタレン、1 , 5 - ビス (イソシアナトメチル) ナフタレン、1 , 8 - ビス (イソシアナトメチル) ナフタレン、2 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) ナフタレン
20
等の芳香環含有ジイソシアネート類；

などが挙げられる。

【 0 1 1 1 】

これらの中でも、

1 , 2 - ジイソシアナトシクロペンタン、1 , 3 - ジイソシアナトシクロペンタン、1 , 2 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1 , 3 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1 , 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1 , 2 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1 , 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1 , 2 - フェニレンジイソシアネート、1 , 3 - フェニレンジイソシアネート、1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、1 , 2 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1 , 4 - ビス (イソシア
30
ナトメチル) ベンゼン、2 , 4 - ジイソシアナトビフェニル、2 , 6 - ジイソシアナトビフェニル

が、負極上により緻密な複合的な皮膜が形成され、その結果、電池耐久性が向上するため、好ましい。

【 0 1 1 2 】

これらの中でも、

1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1 , 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1 , 3 - フェニレンジイソシアネート、1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、1 , 2 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1 , 3 - ビス (イソシア
40
ナトメチル) ベンゼン、1 , 4 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン

が、その分子の対称性から負極上にリチウムイオン伝導性に有利な皮膜が形成され、その結果、電池特性がさらに向上するため、より好ましい。

【 0 1 1 3 】

また上述したジイソシアネート化合物は、1 種類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。

本発明の非水系電解液において、用いることができるジイソシアネート化合物の含有量は、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、本発明の非水系電解液に対して、通常 0 . 0 0 1 質量 % 以上、好ましくは 0 . 0 1 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 . 3 質量 % 以上、また、通常 5 質量 % 以下、好ましくは 4 質量 % 以下、より好ましくは 3 質量 % 以下、さらに好ましくは 2 質量 %
50

以下である。含有量が上記範囲内であると、サイクル、保存等の耐久性を向上でき、本発明の効果を十分に発揮できる。

尚、ジイソシアネート化合物の製造方法は、特に制限されず、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。また、市販品を用いてもよい。

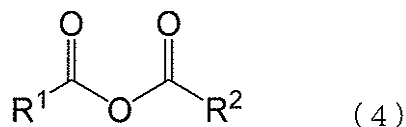
【0114】

< 1 - 4 - 6 . カルボン酸無水物 >

本発明の非水系電解液において、用いることができるカルボン酸無水物としては、下記一般式(4)で表される化合物が好ましい。カルボン酸無水物の製造方法は、特に制限されず、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。

【0115】

【化4】



【0116】

(一般式(4)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1以上15以下の炭化水素基を表す。 R^1 、 R^2 が互いに結合して、環状構造を形成していてもよい。)

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ってもよく、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。さらには、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。

【0117】

また、 R^1 、 R^2 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 が互いに結合して構成された炭化水素基は二価である。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。さらには鎖状基と環状基とが結合したものでよい。

【0118】

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が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。また、ハロゲン原子以外の置換基として、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も挙げられ、好ましくはシアノ基、カルボニル基である。 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。

【0119】

R^1 、 R^2 の各々の炭化水素基の炭素数は、通常1以上であり、また通常15以下、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは9以下である。 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1以上であり、また通常15以下、好ましくは13以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。尚、 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

10

20

30

40

50

満たしていることが好ましい。

【0120】

次いで、上記一般式(4)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で、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体など、または、置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有するなど構造異性のもの、置換基が酸無水物に結合する部位が異なるものなどが挙げられる。

【0121】

まず、 R^1 、 R^2 が同一である酸無水物の具体例を以下に挙げる。

10

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、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。

【0122】

R^1 、 R^2 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

R^1 、 R^2 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

【0123】

R^1 、 R^2 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、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。

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。

40

【0124】

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。

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

50

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。

【0125】

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

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、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。

【0126】

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。

【0127】

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。

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、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、メチルシュウ酸無水物、エチルシュウ酸無水物、2 - シアノ酢酸無水物、2 - オキソプロピオン酸無水物、3 - オキソブタン酸無水物、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。

【0128】

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

R^1 , 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。

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、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。

【0129】

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。

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。

【 0 1 3 0 】

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。

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。

【 0 1 3 1 】

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。

10

【 0 1 3 2 】

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。

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。

【 0 1 3 3 】

20

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、プロピン酸シクロヘキサン酸無水物、などが挙げられる。

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。

【 0 1 3 4 】

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。

30

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。

【 0 1 3 5 】

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。

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。

40

【 0 1 3 6 】

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。

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。

【 0 1 3 7 】

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

50

- 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。

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、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。

【 0 1 3 8 】

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。

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。

【 0 1 3 9 】

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。

上記の鎖状構造を形成している酸無水物のうち好ましくは、

無水酢酸、プロピオン酸無水物、2 - メチルプロピオン酸無水物、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、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、3 - ブテン酸無水物、2 - メチル - 3 - ブテン酸無水物、プロピン酸無水物、2 - ブチン酸無水物、安息香酸無水物、2 - メチル安息香酸無水物、4 - メチル安息香酸無水物、4 - tert - ブチル安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、3, 3, 3 - トリフルオロプロピオン酸無水物、2 - (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、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、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、

であり、より好ましくは、

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、安息香酸無水物、2 - メチル安息香酸無水物、4 - メチル安息香酸無水物、4 - tert - ブチル安息香酸無水物、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、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物である。

【 0 1 4 0 】

これらの化合物は、適切にリチウムオキサレート塩との結合を形成して耐久性に優れた皮膜を形成することで、特に耐久試験後の充放電レート特性、入出力特性、インピーダンス特性を向上させることができる観点で好ましい。

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。

【 0 1 4 1 】

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。

【 0 1 4 2 】

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。

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。

【0143】

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。

【0144】

上記の R^1 と R^2 とが結合している酸無水物のうち好ましくは、

無水コハク酸、4 - メチルコハク酸無水物、4 - ビニルコハク酸無水物、4 - 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 - 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、グルタル酸無水物、無水フタル酸、シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、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、4 - フルオロコハク酸無水物、4 - 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、であり、より好ましくは、

無水コハク酸、4 - メチルコハク酸無水物、4 - ビニルコハク酸無水物、シトラコン酸無水物、シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、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、4 - フルオロコハク酸無水物である。これらの化合物は、適切にリチウムオキサレート塩との結合を形成して耐久性に優れる皮膜を形成することで、特に耐久試験後の容量維持率が向上するために好ましい。

【0145】

なお、カルボン酸無水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、好ましくは 95 以上であり、一方、通常 300 以下、好ましくは 200 以下である。カルボン酸無水物の分子量が上記範囲内であると、電解液の粘度上昇を抑制でき、かつ皮膜密度が適正化されるために耐久性を適切に向上することができる。

【0146】

また、前記カルボン酸無水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。以上説明したカルボン酸無水物は、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。

また、本発明の非水系電解液に対するカルボン酸無水物の含有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 質量% 以上、好ましくは 0.1 質量% 以上、また、通常 5 質量% 以下、好ましくは 3 質量% 以下の濃度で含有させることが望ましい。カルボン酸無水物の含有量が上記範囲内であると、サイクル特性向上効果が発現しやすくなり、また反応性が好適であるため電池特性が向上しやすくなる。

【0147】

< 1 - 4 - 7 . 過充電防止剤 >

本発明の非水系電解液において、非水系電解液二次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、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダ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；3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、フェネチルフェニルアセテート等の芳香族アセテート類；ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等の芳香族カーボネート類が挙げられる。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、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、フェネチルフェニルアセテート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネートが好ましい。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。

【0148】

過充電防止剤の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。過充電防止剤の含有量は、非水系電解液100質量%中、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、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは4.8質量%以下、より好ましくは4.5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向上する。

【0149】

<1-4-8. その他の助剤>

本発明の非水系電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロ-ビス-ジメチレンカーボネート、メトキシエチル-メチルカーボネート等のカーボネート化合物；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、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、スルホレン、硫酸エチレン、硫酸ピニレン、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；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；ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリメトキシシリル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、リン酸トリス(トリメトキシシリル)、ジメトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジエトキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジプロポキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリエトキシシラン、チ

タンテトラキス（トリメチルシロキシド）、チタンテトラキス（トリエチルシロキシド）等のシラン化合物、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。

【０１５０】

その他の助剤の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤の含有量は、非水系電解液１００質量％中、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％以上であり、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１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向上する。

10

【０１５１】

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、さらには、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。

20

【０１５２】

< ２．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、集電体及び該集電体上に設けられた正極活物質層を有する正極と、集電体及び該集電体上に設けられた負極活物質層を有しかつイオンを吸蔵及び放出し得る負極と、上述した本発明の非水系電解液とを備えるものである。

【０１５３】

< ２ - １．電池構成 >

本発明の非水系電解液二次電池は、上述した本発明の非水系電解液以外の構成については、従来公知の非水系電解液二次電池と同様である。通常は、本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。従って、本発明の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。

30

【０１５４】

< ２ - ２．非水系電解液 >

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

【０１５５】

< ２ - ３．負極 >

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

40

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。その具体例としては、炭素質材料、金属合金系材料、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。

【０１５６】

< ２ - ３ - １．炭素質材料 >

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、

50

(2) 人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400から3200の範囲で一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種類以上の異なる結晶性を有する炭素質から成り立ちかつ/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種類以上の異なる配向性を有する炭素質から成り立ちかつ/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良く好ましい。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

【0157】

10

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

【0158】

<2-3-2.炭素質負極の構成、物性、調製方法>

炭素質材料についての性質や炭素質材料を含有する負極電極及び電極化手法、集電体、非水系電解液二次電池については、次に示す(1)~(13)の何れか1項又は複数項を同時に満たしていることが望ましい。

20

【0159】

(1) 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、通常0.335~0.340nmであり、特に0.335~0.338nm、とりわけ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1.0nm以上、好ましくは1.5nm以上、特に好ましくは2nm以上である。

【0160】

30

(2) 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)が、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。

【0161】

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。

40

【0162】

(3) 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が、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。

【0163】

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。すなわち、充電受入性が低下する場

50

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。

【0164】

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。

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。すなわち、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。

【0165】

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 ($\text{R} = \text{I B} / \text{I A}$) を算出する。該測定で算出されるラマン R 値を、本発明における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、これを本発明における炭素質材料のラマン半値幅と定義する。

【0166】

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

【0167】

(4) BET 比表面積

炭素質材料の BET 比表面積は、BET 法を用いて測定した比表面積の値が、通常 $0.1\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、 $0.7\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、 $1.0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がさらに好ましく、 $1.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $100\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下であり、 $25\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が好ましく、 $15\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がさらに好ましく、 $10\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

【0168】

BET 比表面積の値がこの範囲を下回ると、負極材料として用いた場合の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなりやすく、リチウムが電極表面で析出しやすくなり、安定性が低下する可能性がある。一方、この範囲を上回ると、負極材料として用いた時に非水系電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなりやすく、好ましい電池が得られにくい場合がある。

【0169】

BET 法による比表面積の測定は、表面積計（大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて、試料に対して窒素流通下 350°C で 15 分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着 BET 1 点法によって行なう。該測定で求められる比表面

積を、本発明における炭素質材料のBET比表面積と定義する。

【0170】

(5) 円形度

炭素質材料の球形の程度として円形度を測定した場合、以下の範囲に収まることが好ましい。なお、円形度は、「円形度 = (粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長) / (粒子投影形状の実際の周囲長)」で定義され、円形度が1のときに理論的真球となる。

炭素質材料の粒径が3 ~ 40 μm の範囲にある粒子の円形度は1に近いほど望ましく、また、0.1以上が好ましく、中でも0.5以上がより好ましく、0.8以上がさらに好ましく、0.85以上が特に好ましく、0.9以上が最も好ましい。

【0171】

高電流密度充放電特性は、円形度が大きいほど向上する。従って、円形度が上記範囲を下回ると、負極活物質の充填性が低下し、粒子間の抵抗が増大して、短時間高電流密度充放電特性が低下する場合がある。

円形度の測定は、フロー式粒子像分析装置(シスメックス社製FPIA)を用いて行う。試料約0.2gを、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50mL)に分散させ、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6 ~ 400 μm に指定し、粒径が3 ~ 40 μm の範囲の粒子について測定する。該測定で求められる円形度を、本発明における炭素質材料の円形度と定義する。

【0172】

円形度を向上させる方法は、特に限定されないが、球形化处理を施して球形にしたものが、電極体にしたときの粒子間空隙の形状が整うので好ましい。球形化处理の例としては、せん断力、圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の微粒子をバインダー若しくは、粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的处理方法等が挙げられる。

【0173】

(6) タップ密度

炭素質材料のタップ密度は、通常0.1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、0.5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、0.7 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、1.8 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、1.6 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。

【0174】

タップ密度が、上記範囲を下回ると、負極として用いた場合に充填密度が上がり難く、高容量の電池を得ることができない場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎ、粒子間の導電性が確保され難くなり、好ましい電池特性が得られにくい場合がある。

タップ密度の測定は、目開き300 μm の篩を通過させて、20 cm^3 のタッピングセルに試料を落下させてセルの上端面まで試料を満たした後、粉体密度測定器(例えば、セイシン企業社製タップデンサー)を用いて、ストローク長10mmのタッピングを1000回行なって、その時の体積と試料の質量からタップ密度を算出する。該測定で算出されるタップ密度を、本発明における炭素質材料のタップ密度として定義する。

【0175】

(7) 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以上がより好ましく、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。

【0176】

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0.47gを直径17mmの成型機に充填し58.8 $\text{MN} \cdot \text{m}^{-2}$ で圧縮して得た成型体を、粘土を用いて測

10

20

30

40

50

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、本発明における炭素質材料の配向比と定義する。

【0177】

X線回折測定条件は次の通りである。なお、「2」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu(K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 = 0.15mm

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 2 80度 1度/60秒

(004)面：52度 2 57度 1度/60秒

【0178】

(8)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以下がより好ましい。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。

【0179】

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ミクロン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次的に観察した時の炭素質材料粒子の最長となる径Pと、それと直交する最短となる径Qを測定し、P/Qの平均値を求める。該測定で求められるアスペクト比(P/Q)を、本発明における炭素質材料のアスペクト比と定義する。

【0180】

(9)電極作製

負極の製造は、本発明の効果を著しく制限しない限り、公知の何れの方法を用いることができる。例えば、負極活物質に、バインダー、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって形成することができる。

【0181】

電池の非水系電解液注液工程直前の段階での片面あたりの負極活物質層の厚さは、通常15μm以上であり、20μm以上が好ましく、30μm以上がより好ましく、また、通常150μm以下であり、120μm以下が好ましく、100μm以下がより好ましい。負極活物質の厚さが、この範囲を上回ると、非水系電解液が集電体界面付近まで浸透しにくい、高電流密度充放電特性が低下する場合があるためである。またこの範囲を下回ると、負極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合があるためである。また、負極活物質をロール成形してシート電極としてもよく、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

【0182】

(10)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、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。

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

10

20

30

40

50

法による圧延銅箔と、電解法による電解銅箔があり、どちらも集電体として用いることができる。

【0183】

また、銅箔の厚さが25 μm よりも薄い場合、純銅よりも強度の高い銅合金（リン青銅、チタン銅、コルソン合金、Cu - Cr - Zr合金等）を用いることができる。

集電体の厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、3 μm 以上が好ましく、5 μm 以上がより好ましく、また、通常1 mm以下であり、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましい。金属皮膜の厚さが、1 μm より薄くなると、強度が低下するため塗布が困難となる場合がある。また、1 mmより厚くなると、捲回等の電極の形を変形させる場合がある。なお、集電体は、メッシュ状でもよい。

10

【0184】

（11）集電体と負極活物質層の厚さの比

集電体と負極活物質層の厚さの比は特に限定されないが、「（非水系電解液注液直前の片面の負極活物質層厚さ）/（集電体の厚さ）」の値は、通常150以下、20以下が好ましく、10以下がより好ましく、また、通常0.1以上、0.4以上が好ましく、1以上がより好ましい。

集電体と負極活物質層の厚さの比が、上記範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

【0185】

（12）電極密度

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に限定されないが、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 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、1.3 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、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。

20

30

【0186】

（13）バインダー

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、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）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・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・ - 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。

40

【0187】

スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、バインダー、並びに必要に応じ

50

て使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

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

【 0 1 8 8 】

特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤等を含有させ、S B R等のラテックスを用いてスラリー化することが好ましい。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

負極活物質に対するバインダーの割合は、特に限定されないが、0 . 1 質量%以上が好ましく、0 . 5 質量%以上がより好ましく、0 . 6 質量%以上がさらに好ましく、また、2 0 質量%以下が好ましく、1 5 質量%以下がより好ましく、1 0 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。

【 0 1 8 9 】

特に、S B Rに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する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%以上がより好ましく、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%以下がより好ましい。

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として含有する場合、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%以上がより好ましく、また、通常1 5 質量%以下であり、1 0 質量%以下が好ましく、8 質量%以下がより好ましい。

【 0 1 9 0 】

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。

【 0 1 9 1 】

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、特に限定されないが、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。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

【 0 1 9 2 】

< 2 - 3 - 3 . 金属化合物系材料、及び金属化合物系材料を用いた負極の構成、物性、調製方法 >

負極活物質として用いられる金属化合物系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、燐化物等の化合物の何れであっても特に限定はされない。このような金属化合物としては、A g、A l、B a、B i、C u、G a、G e、I n、N i、

10

20

30

40

50

P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn等の金属を含有する化合物が挙げられる。なかでも、リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金であることが好ましく、13族又は14族の金属・半金属元素（すなわち炭素を除く）を含む材料あることがより好ましく、さらには、ケイ素（Si）、スズ（Sn）又は鉛（Pb）（以下、これら3種の元素を「特定金属元素」という場合がある。）の単体金属若しくはこれら原子を含む合金、又は、それらの金属（特定金属元素）の化合物であることが好ましく、ケイ素の単体金属、合金及び化合物、並びにスズの単体金属、合金及び化合物が特に好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0193】

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、又は、その化合物の酸化物・炭化物・窒化物・珪化物・硫化物・燐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。

【0194】

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、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。

【0195】

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及び環境負荷の観点から好ましい。

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。

・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、より好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、より好ましくは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、より好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.1以下の「ケイ素及び／又はスズの窒化物」。

・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、より好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.1以下の「ケイ素及び／又はスズの炭化物」。

【0196】

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。

本発明の非水系電解液二次電池における負極は、公知の何れの方法を用い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。

【0197】

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。

負極集電体の厚さは、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。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。

【0198】

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、エメリパフ、鋼線等を備えたワイヤーブラシ等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。

【0199】

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。

負極材中における負極活物質の含有量は、通常 $70\text{ 質量}\%$ 以上、特に $75\text{ 質量}\%$ 以上が好ましく、また、通常 $97\text{ 質量}\%$ 以下、特に $95\text{ 質量}\%$ 以下が好ましい。負極活物質の含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ためである。なお、2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。

【0200】

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。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 $3\text{ 質量}\%$ 以上、特に $5\text{ 質量}\%$ 以上が好ましく、また、通常 $30\text{ 質量}\%$ 以下、特に $25\text{ 質量}\%$ 以下が好ましい。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ためである。なお、2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。

【0201】

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 質量部 に対して通常 0.5 質量部 以上、特に 1 質量部 以上が好ましく、また、通常 10 質量部 以下、特に 8 質量部 以下が好ましい。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ためである。なお、2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。

【0202】

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

10

20

30

40

50

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 質量%以上、5 質量%以下の範囲で用いることが好ましい。

【0203】

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、必要に応じて導電材や結着剤、増粘剤を混合し、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、通常は水が用いられるが、エタノール等のアルコール類や N-メチルピロリドン等の環状アミド類等の水以外の溶媒を、水に対して 30 質量%以下程度の割合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 1 種を単独で使用してもよく、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

【0204】

スラリーの粘度は、集電体上に塗布することが可能な粘度であれば、特に制限されない。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、適宜調製すればよい。

得られたスラリーを上記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。

20

【0205】

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、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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。

【0206】

集電体上に存在している活物質の密度が、上記範囲を上回ると、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、上記範囲を下回ると、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。

30

【0207】

< 2-3-4. 炭素質材料と金属化合物系材料を用いた負極の構成、物性、調製方法 >

負極活物質として、金属化合物系材料と前記炭素質材料を含有してもよい。ここで、金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質とは、リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物等の化合物の何れかと、炭素質材料が互いに独立した粒子の状態で混合されている混合物でもよいし、リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物等の化合物が炭素質材料の表面又は内部に存在している複合体でもよい。本明細書において、複合体とは、特に、金属化合物系材料および炭素質材料が含まれていれば特に制限はないが、好ましくは、金属化合物系材料および炭素質材料が物理的及び/又は化学的な結合によって一体化している。より好ましい形態としては、金属化合物系材料および炭素質材料が、少なくとも複合体表面及びバルク内部の何れにも存在する程度に各々の固体成分が分散して存在している状態にあり、それらを物理的及び/又は化学的な結合によって一体化させるために、炭素質材料が存在しているような形態である。

40

【0208】

このような形態は、走査電子顕微鏡による粒子表面観察、粒子を樹脂に包埋させて樹脂

50

の薄片を作製し粒子断面を切り出す、あるいは粒子からなる塗布膜をクロスセクションポリッシャーによる塗布膜断面を作製し粒子断面を切り出した後、走査電子顕微鏡による粒子断面観察等々の観察方法にて、観察が可能である。

金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質に用いられる金属化合物系材料の含有割合は、特に限定されないが、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上、特に好ましくは5質量%以上であり、また、通常99質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、よりさらに好ましくは25質量%以下、特に好ましくは15質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。この範囲であると、十分な容量を得ることが可能となる点で好ましい。

10

【0209】

金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質に用いられる炭素質材料については、前記<2-3-2>に記載の要件を満たすことが好ましい。また、金属化合物系材料については、下記を満たすことが望ましい。

リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金としては、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、容量とサイクル寿命の点から、リチウム合金を形成する単体金属は、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等からなる群から選ばれる金属又はその化合物が好ましい。また、リチウム合金を形成する合金としては、Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及びWからなる群から選ばれる金属又はその化合物が好ましい。

20

【0210】

リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物等の化合物とは、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属珪化物、金属硫化物等が挙げられる。また、2種以上の金属からなる合金を使用しても良い。この中でも、Si又はSi化合物が高容量化の点で、好ましい。本明細書では、Si又はSi化合物を総称してSi化合物と呼ぶ。Si化合物としては、具体的には、一般式で表すと、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y （Zは、C又はNである。）などが挙げられ、好ましくは SiO_x である。なお、上記一般式中のxの値は特に限定されないが、通常、 $0 < x < 2$ である。上記一般式 SiO_x は、二酸化Si（ SiO_2 ）と金属Si（Si）とを原料として得られる。 SiO_x は、黒鉛と比較して理論容量が大きく、さらに非晶質SiあるいはナノサイズのSi結晶は、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能となる。

30

【0211】

SiO_x 中のxの値は特に限定されないが、通常、xは $0 < x < 2$ であり、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.4以上、さらに好ましくは0.6以上であり、また好ましくは1.8以下、より好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.4以下である。この範囲であれば、高容量であると同時に、Liと酸素との結合による不可逆容量を低減させることが可能となる。

【0212】

尚、金属化合物系材料が、リチウムと合金化可能な金属材料であることを確認するための手法としては、X線回折による金属粒子相の同定、電子顕微鏡による粒子構造の観察および元素分析、蛍光X線による元素分析などが挙げられる。

40

金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質に用いられる金属化合物系材料の平均粒子径（ d_{50} ）は、特に限定されないが、サイクル寿命の観点から、通常0.01 μm 以上、好ましくは0.05 μm 以上、より好ましくは0.1 μm 以上、さらに好ましくは0.3 μm 以上であり、通常10 μm 以下、好ましくは9 μm 以下、より好ましくは8 μm 以下である。平均粒子径（ d_{50} ）が前記範囲内であると、充放電に伴う体積膨張が低減され、充放電容量を維持しつつ、良好なサイクル特性の得ることができる。

【0213】

50

尚、平均粒子径 (d_{50}) は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定方法等で求められる。

金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質に用いられる金属化合物系材料の BET 法により比表面積は、特に限定されないが、通常 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、また、通常、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ である。Li と合金化可能な金属粒子の BET 法による比表面積が前記範囲内であると、電池の充放電効率および放電容量が高く、高速充放電においてリチウムの出し入れが速く、レート特性に優れるので好ましい。

【0214】

金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質に用いられる金属化合物系材料の含有酸素量は、特に制限はないが、通常 0.01 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上、また、通常 8 質量% 以下、好ましくは 5 質量% 以下である。粒子内の酸素分布状態は、表面近傍に存在、粒子内部に存在、粒子内一様に存在していてもかまわないが、特に表面近傍に存在していることが好ましい。金属化合物系材料の含有酸素量が前記範囲内であると、Si と O の強い結合により、充放電に伴う体積膨張が抑制され、サイクル特性に優れるので好ましい。

また、金属化合物系材料と炭素質材料を含有する負極活物質に用いられる金属化合物系材料の負極作成については、前記 < 2 - 3 - 1 > 炭素質材料に記載のものを用いることができる。

【0215】

< 2 - 3 - 5 . リチウム含有金属複合酸化物材料、及びリチウム含有金属複合酸化物材料を用いた負極の構成、物性、調製方法 >

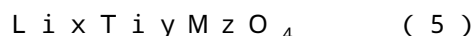
負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば特に限定はされないが、チタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、リチウムとチタンの複合酸化物 (以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記する。) が特に好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、非水系電解液二次電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

【0216】

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 (5) で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、一般式 (5) 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。

【0217】



[一般式 (5) 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 (5) で表される組成の中でも、

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

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

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

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

【0218】

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、Zr 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。

本発明における負極活物質としてのリチウムチタン複合酸化物は、上記した要件に加え

て、さらに、下記の(1)～(13)に示した物性及び形状等の特徴の内、少なくとも1種を満たしていることが好ましく、2種以上を同時に満たすことが特に好ましい。

【0219】

(1) BET比表面積

負極活物質として用いられるリチウムチタン複合酸化物のBET比表面積は、BET法を用いて測定した比表面積の値が、 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がさらに好ましく、 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が特に好ましく、また、 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が好ましく、 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がより好ましく、 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がさらに好ましく、 $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

10

【0220】

BET比表面積が、上記範囲を下回ると、負極材料として用いた場合の非水系電解液と接する反応面積が減少し、出力抵抗が増加する場合がある。一方、上記範囲を上回ると、チタンを含有する金属酸化物の結晶の表面や端面の部分が增加し、また、これに起因して、結晶の歪も生じるため、不可逆容量が無視できなくなり、好ましい電池が得られにくい場合がある。

【0221】

BET法による比表面積の測定は、表面積計(大倉理研製全自動表面積測定装置)を用いて、試料に対して窒素流通下350で15分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって行なう。該測定で求められる比表面積を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物のBET比表面積と定義する。

20

【0222】

(2) 体積基準平均粒径

リチウムチタン複合酸化物の体積基準平均粒径(一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径)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)で定義される。

リチウムチタン複合酸化物の体積基準平均粒径は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下であり、 $40 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $25 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

30

【0223】

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(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、本発明における炭素質材料の体積基準平均粒径と定義する。

リチウムチタン複合酸化物の体積平均粒径が、上記範囲を下回ると、電極作製時に多量の結着剤が必要となり、結果的に電池容量が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極極板化時に、不均一な塗面になりやすく、電池製作工程上望ましくない場合がある。

40

【0224】

(3) 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おいては、リチウムチタン複合酸化物の平均一次粒子径が、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、また、通常 $2 \mu\text{m}$ 以下であり、 $1.6 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.3 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。体積基準平均一次粒子径が、上記範囲を上回ると、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したりするために、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。また、上記範囲を下回ると、通常、結晶が未発達になるために充放電の可逆性が劣る等、二次電池の性能を低下させる

50

場合がある。

【0225】

なお、一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、粒子が確認できる倍率、例えば10000～100000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50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。

【0226】

（4）形状

リチウムチタン複合酸化物の粒子の形状は、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、柱状等が用いられるが、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。

10

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の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、劣化を防ぐためである。

また、板状等軸配向性の粒子であるよりも、球状又は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、また電極を作製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。

【0227】

（5）タップ密度

20

リチウムチタン複合酸化物のタップ密度は、 $0.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。タップ密度が、上記範囲を下回ると、負極として用いた場合に充填密度が上がり難く、また粒子間の接触面積が減少するため、粒子間の抵抗が増加し、出力抵抗が増加する場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎ、非水系電解液の流路が減少することで、出力抵抗が増加する場合がある。

【0228】

タップ密度の測定は、目開き300 μm の篩を通過させて、 20 cm^3 のタッピングセルに試料を落下させてセルの上端面まで試料を満たした後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンサー）を用いて、ストローク長10 mmのタッピングを1000回行なって、その時の体積と試料の質量から密度を算出する。該測定で算出されるタップ密度を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物のタップ密度として定義する。

30

【0229】

（6）円形度

リチウムチタン複合酸化物の球形の程度として、円形度を測定した場合、以下の範囲に収まることが好ましい。円形度は、「円形度 = （粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長） / （粒子投影形状の実際の周囲長）」で定義され、円形度が1のときに理論的真球となる。

40

【0230】

リチウムチタン複合酸化物の円形度は、1に近いほど好ましく、通常0.10以上であり、0.80以上が好ましく、0.85以上がより好ましく、0.90以上がさらに好ましい。高電流密度充放電特性は、円形度が大きいほどが向上する。従って、円形度が上記範囲を下回ると、負極活物質の充填性が低下し、粒子間の抵抗が増大して、短時間高電流密度充放電特性が低下する場合がある。

【0231】

円形度の測定は、フロー式粒子像分析装置（シスメックス社製FPIA）を用いて行なう。試料約0.2 gを、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50 mL）に分散させ、28 kHzの超音波を出力6

50

0 Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6 ~ 400 μm に指定し、粒径が3 ~ 40 μm の範囲の粒子について測定する。該測定で求められる円形度を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物の円形度と定義する。

【0232】

(7) アスペクト比

リチウムチタン複合酸化物のアスペクト比は、通常1以上、また、通常5以下であり、4以下が好ましく、3以下がより好ましく、2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、短時間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、リチウムチタン複合酸化物のアスペクト比の理論下限値である。

10

【0233】

アスペクト比の測定は、リチウムチタン複合酸化物の粒子を走査型電子顕微鏡で拡大観察して行なう。厚さ50 μm 以下の金属の端面に固定した任意の50個の粒子を選択し、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粒子の最長となる径 P' と、それと直交する最短となる径 Q' を測定し、 P'/Q' の平均値を求める。該測定で求められるアスペクト比(P'/Q')を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物のアスペクト比と定義する。

【0234】

(8) 負極活物質の製造法

リチウムチタン複合酸化物の製造法としては、本発明の要旨を超えない範囲で特には制限されないが、いくつかの方法が挙げられ、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。

20

例えば、酸化チタン等のチタン原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質と LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等の Li 源を均一に混合し、高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

【0235】

特に球状又は楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられる。一例として、酸化チタン等のチタン原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながら pH を調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等の Li 源を加えて高温

30

【0236】

また、別の例として、酸化チタン等のチタン原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これに LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等の Li 源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

さらに別の方法として、酸化チタン等のチタン原料物質と、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等の Li 源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

40

【0237】

また、これらの工程中に、 Ti 以外の元素、例えば、 Al 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Li 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 、 C 、 Si 、 Sn 、 Ag を、チタンを含有する金属酸化物構造中及び/又はチタンを含有する酸化物に接する形で存在していることも可能である。これらの元素を含有することで、電池の作動電圧、容量を制御することが可能となる。

【0238】

(9) 電極作製

電極の製造は、公知の何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

50

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。

電池の非水系電解液注液工程直前の段階での片面あたりの負極活物質層の厚さは通常 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、上限は $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0239】

この範囲を上回ると、非水系電解液が集電体界面付近まで浸透しにくいいため、高電流密度充放電特性が低下する場合がある。またこの範囲を下回ると、負極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。また、負極活物質をロール成形してシート電極としてもよく、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

【0240】

(10) 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、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、中でも加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

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。中でも好ましくは銅 (Cu) 及び/又はアルミニウム (Al) を含有する金属箔膜であり、より好ましくは銅箔、アルミニウム箔であり、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があり、どちらも集電体として用いることができる。

【0241】

また、銅箔の厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄い場合、純銅よりも強度の高い銅合金 (リン青銅、チタン銅、コルソン合金、Cu-Cr-Zr 合金等) を用いることができる。またアルミニウム箔は、その比重が軽いことから、集電体として用いた場合に、電池の質量を減少させることが可能となり、好ましく用いることができる。

圧延法により作製した銅箔からなる集電体は、銅結晶が圧延方向に並んでいるため、負極を密に丸めても、鋭角に丸めても割れにくく、小型の円筒状電池に好適に用いることができる。

【0242】

電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された非水系電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られるものである。上記の圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させていてもよい。銅箔の片面又は両面には、粗面化処理や表面処理 (例えば、厚さが数 nm ~ $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度までのクロメート処理、Ti 等の下地処理等) がなされていてもよい。

【0243】

集電体の厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、通常 1 mm 以下であり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

集電体の厚さが、上記範囲内であると、強度が向上し塗布が容易となったり、電極の形が安定したりといった点で好ましい。

【0244】

(11) 集電体と活物質層の厚さの比

集電体と活物質層の厚さの比は特に限定されないが、「(非水系電解液注液直前の片面の活物質層の厚さ)/(集電体の厚さ)」の値が、通常 150 以下であり、 20 以下が好ましく、 10 以下がより好ましく、また、通常 0.1 以上であり、 0.4 以上が好ましく、 1 以上がより好ましい。

集電体と負極活性物質層の厚さの比が、上記範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

【0245】

(12) 電極密度

負極活物質の電極化した際の電極構造は特に限定されないが、集電体上に存在している活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。

集電体上に存在している活物質の密度が、上記範囲を上回ると、集電体と負極活物質の結着が弱くなり、電極と活物質が乖離する場合がある。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、電池抵抗が増大する場合がある。

【0246】

(13) バインダー

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、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）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体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・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。

【0247】

スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、バインダー、必要に応じて使用される増粘剤及び導電材を、溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

水系溶媒の例としては水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメリルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。特に水系溶媒を用いる場合、上述の増粘剤に併せて分散剤等を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化する。なお、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。

【0248】

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%以上がより好ましく、また、通常20質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

負極活物質に対するバインダーの割合が、上記範囲内であ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低下し電池容量が増加し、また負極電極の強度が保たれるので、電池作製工程上好ましい。

【0249】

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、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

10

20

30

40

50

、6質量%以上がより好ましく、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%以下がより好ましい。

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%以上がより好ましく、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましい。

【0250】

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。

【0251】

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%以上がより好ましく、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%以下がより好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲内であると、粘着剤の塗布性の点で好ましく、また、負極活性物質層に占める活物質の割合が好適であり、電池の容量や負極活性物質間の抵抗の点で好ましい。

【0252】

<2-4. 正極>

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

<2-4-1. 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説明する。

【0253】

(1) 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はないが、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。

【0254】

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、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、具体例としては、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。

【0255】

置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1+a}\text{MO}_2$ (M = 遷移金属) 等が挙げられる ($a = 0 < a \leq 3.0$)。

【0256】

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

～ 1 1 族の遷移金属からなる群より選ばれた一種の元素、 x は $0 < x < 1.2$) を基本組成として表すことができ、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。

10

【0257】

なお、上述の「 Li_xMPO_4 」とは、その組成式で表される組成のものだけでなく、結晶構造における遷移金属 (M) 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。上記他元素置換を行う場合は、通常 $0.1\text{ mol}\%$ であり、好ましくは $0.2\text{ mol}\%$ 以上である。また、通常 $5\text{ mol}\%$ 以下であり、好ましくは $2.5\text{ mol}\%$ 以下である。

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。

【0258】

(2) 表面被覆

20

上記の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 (以後、適宜「表面付着物質」という。) が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質の例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。

【0259】

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正極活物質に含浸添加させた後に乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて正極活物質に含浸添加させた後に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、正極活物質表面に付着させることができる。

30

正極活物質の表面に付着している表面付着物質の質量は、正極活物質の質量に対して、通常 0.1 ppm 以上であり、 1 ppm 以上が好ましく、 10 ppm 以上がより好ましく、また、通常 20% 以下であり、 10% 以下が好ましく、 5% 以下がより好ましい。

【0260】

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る、電池寿命を向上させることができる。しかし、付着量が上記範囲を下回ると、その効果は十分に発現せず、また上記範囲を上回ると、リチウムイオンの出入りを阻害するために抵抗が増加する場合があるため、上記範囲が好ましい。

40

【0261】

(3) 形状

正極活物質粒子の形状は、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、柱状等が用いられるが、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又は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。従って、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、劣化を防ぐためである。

また、板状等軸配向性の粒子よりも、球状又は楕円球状の粒子の方が、電極の成形時の

50

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。

【0262】

(4) タップ密度

正極活物質のタップ密度は、通常 $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、 $0.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $4.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であり、 $3.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましい。

【0263】

タップ密度の高い金属複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。従って、正極活物質のタップ密度が上記範囲を下回ると、正極活物質層形成時に必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。また、タップ密度は一般に大きいほど好ましく特に上限はないが、上記範囲を下回ると、正極活物質層内における非水系電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合がある。

【0264】

タップ密度の測定は、目開き $300 \mu\text{m}$ の篩を通過させて、 20 cm^3 のタッピングセルに試料を落下させてセル容積を満たした後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンスー）を用いて、ストローク長 10 mm のタッピングを 1000 回行なって、その時の体積と試料の質量から密度を算出する。該測定で算出されるタップ密度を、本発明における正極活物質のタップ密度として定義する。

【0265】

(5) 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、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いても測定することができる。

メジアン径 d_{50} は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、また、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、 $18 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $16 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。メジアン径 d_{50} が、上記範囲を下回ると、高嵩密度品が得られなくなる場合があり、上記範囲を上回ると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池特性の低下や、電池の正極作成すなわ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、スジを引く等が生じる場合がある。

【0266】

なお、異なるメジアン径 d_{50} をもつ正極活物質を2種類以上、任意の比率で混合することで、正極作成時の充填性をさらに向上させることもできる。

メジアン径 d_{50} の測定は、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒にして、粒度分布計として堀場製作所社製 LA-920 用いて、5 分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 に設定して測定する。

【0267】

(6) 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、正極活物質の平均一次粒子径は、通常 $0.03 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、また、通常 $5 \mu\text{m}$ 以下であり、 $4 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。上記範囲を上回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。また、上記範囲を下回ると、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、二次電池の性能を低下させる場合がある。

【0268】

なお、平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（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50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。

【0269】

（7）BET比表面積

正極活物質のBET比表面積は、BET法を用いて測定した比表面積の値が、通常 $0.1\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、 $0.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、 $0.3\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がより好ましく、また、通常 $50\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下であり、 $40\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が好ましく、 $30\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がより好ましい。BET比表面積の値が、上記範囲を下回ると、電池性能が低下しやすくなる。また、上記範囲を上回ると、タップ密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性が低下する場合がある。

【0270】

BET比表面積は、表面積計（大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて測定する。試料に対して窒素流通下150で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定する。該測定で求められる比表面積を、本発明における陽極活物質のBET比表面積と定義する。

【0271】

（8）正極活物質の製造法

正極活物質の製造法としては、本発明の要旨を超えない範囲で特には制限されないが、いくつかの方法が挙げられ、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。

特に球状ないし楕円球状の活物質を作製するには種々の方法が考えられるが、例えばその1つとして、遷移金属硝酸塩、硫酸塩等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作製回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

【0272】

また、別の方法の例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これに LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

【0273】

さらに別の方法の例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

【0274】

<2-4-2. 電極構造と作製法>

以下に、本発明に使用される正極の構成及びその作製法について説明する。

（1）正極の作製法

正極は、正極活物質粒子と結着剤とを含有する正極活物質層を、集電体上に形成して作製される。正極活物質を用いる正極の製造は、公知の何れの方法で作製することができる。すなわち、正極活物質と結着剤、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を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せることにより正極を得ることができる。

【0275】

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、さらに好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。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。なお、本発明における正極活物質粉体は1種を単独で用いてもよく、異なる組成又は異なる粉体物性の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。

【0276】

(2) 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質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。

【0277】

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、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15質量%以下含有するように用いられる。含有量が上記範囲よりも下回ると、導電性が不十分となる場合がある。また、上記範囲よりも上回ると、電池容量が低下する場合がある。

【0278】

(3) 結着剤

正極活物質層の製造に用いる結着剤は、非水系電解液や電極製造時用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に限定されない。

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、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・ - 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。

【0279】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、通常50質量%以下であり、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。結着剤の割合が、上記範囲内であると正活性物質を十分保持でき正極の機械的強度が保たれ、サイクル特性、電池容量及び導電性の点から好ましい。

【0280】

(4) 液体媒体

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、導電材、結着剤、並びに必要な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

10

20

30

40

50

特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

水系媒体の例としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体の例としては、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N, N - ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、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、ジメチルスルフォキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

【0281】

（5）増粘剤

スラリーを形成するための液体媒体として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、本発明の効果を著しく制限しない限り制限はないが、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。

20

【0282】

さらに増粘剤を使用する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、通常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、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%以下が望ましい。上記範囲を下回ると著しく塗布性が低下する場合があります、また上記範囲を上回ると、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場合があります。

【0283】

（6）圧密化

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、 $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.5\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、また、 $4\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $3.5\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましい。

正極活物質層の密度が、上記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ります。また上記範囲を下回ると、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ります。

【0284】

（7）集電体

正極集電体の材質としては特に制限は無く、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；カーボンプクロス、カーボンペーパー等の炭素質材料が挙げられる。中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

【0285】

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、炭素質材料の場合、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。

集電体の厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$

50

以上がより好ましく、また、通常1 mm以下であり、100 μm以下が好ましく、50 μm以下がより好ましい。薄膜が、上記範囲内であると集電体として必要な強度が保たれ、また取り扱い性の点からも好ましい。

【0286】

集電体と正極活物質層の厚さの比は特には限定されないが、(電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ)/(集電体の厚さ)の値は、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下であり、下限は、通常0.5以上、好ましくは0.8以上、より好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

10

【0287】

<2-5. 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。

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、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。

【0288】

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、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。

20

【0289】

上記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以上がより好ましく、また、通常50 μm以下であり、40 μm以下が好ましく、30 μm以下がより好ましい。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。

30

【0290】

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%以上がより好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下がより好ましい。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。

【0291】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5 μm以下であり、0.2 μm以下が好ましく、また、通常0.05 μm以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。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。

40

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類、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

【0292】

形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が0.01~1 μm、厚さが5~50 μmのものが好適に用いられる。前記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて前記無機物の粒子を含有する複

50

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 μ m未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

【0293】

< 2 - 6 . 電池設計 >

[電極群]

電極群は、前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のものの何れでもよい。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。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。

10

【0294】

[集電構造]

集電構造は特に限定されるものではないが、本発明の非水系電解液による放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、本発明の非水系電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

20

【0295】

電極群が前述の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。1枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が前述の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

【0296】

[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限定されるものではない。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。

30

【0297】

前記金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスを介して前記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。前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、前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。

40

【0298】

[保護素子]

前述の保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大するPTC（Positive Temperature Coefficient）、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等が挙げられる。前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、高出力の観点から、保護素子がなくても異常

50

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。

【0299】

[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。

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。

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。

10

【実施例】

【0300】

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

【0301】

(実施例1)

[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、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ション(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%)1質量部及びスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパーション(スチレン-ブタジエンゴムの濃度50質量%)1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 μ m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て負極とした。

20

【0302】

[正極の作製]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (LNMC)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(PVdF)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のアルミ箔の片面に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、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て正極とした。

30

【0303】

[電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)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、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を0.5質量部と、 FSO_3Li を0.5質量部と、 LiPO_2F_2 を0.5質量部とを混合して、実施例1の電解液を調製した。

40

【0304】

[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 μ m)の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極と負極の端子を突設させながら挿入した後、上記電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、4.2Vで満充電状態となる実施例1のシート状電池を作製した。得られた実施例1のシート状電池について、以下に示す条件で電池慣らし運転を行い、初期入出力の評価を行った。結果を表1に示す。

【0305】

50

〔電池慣らし運転〕

本明細書では、初回充電時の充電速度が電池慣らし運転終了後の入出力特性に与える影響を精査する為、2種類の初充電速度で慣らし運転を実施した電池の初期入出力を比較することとした。

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、0.05Cまたは0.5Cに相当する定電流で3.6Vまで充電した後、0.2Cの定電流で4.2Vまで充電し、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。これを2サイクル行って電池を安定させ、3サイクル目は、0.2C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、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。その後、4サイクル目に0.2C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、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電して、初期放電容量を求めた。

10

【0306】

〔初期出力特性の評価〕

初期放電容量の評価が終了した電池を、25にて、0.2Cの定電流で初期放電容量の半分の容量となるよう充電した。これを-30において各々0.5C、1.0C、1.5C、2.0C、2.5Cで放電させ、その2秒時の電圧を測定した。電流-電圧直線より3.0Vにおける電流値を求め、 $3.0 \times (3.0 \text{ Vにおける電流値})$ を出力(W)とした。そして、初充電レートが0.5Cの場合の初期出力と初充電レートが0.05Cの場合の初期出力との出力差を算出し、以下の基準で評価を行った。

20

【0307】

出力差が - 1 以上	(Good)
出力差が - 4 以上、 - 1 未満	(Fair)
出力差が - 7 以上、 - 4 未満	× (Poor)
出力差が - 7 未満	× × (Bad)

【0308】

〔初期入力特性の評価〕

初期放電容量の評価が終了した電池を、25にて、0.2Cの定電流で初期放電容量の半分の容量となるよう充電した。これを-30において各々0.5C、1.0C、1.5C、2.0C、2.5Cで充電させ、その2秒時の電圧を測定した。電流-電圧直線より3.0Vにおける電流値を求め、 $4.2 \times (4.2 \text{ Vにおける電流値})$ を初期入力(W)とした。そして、初充電レートが0.5Cの場合の初期入力と初充電レートが0.05Cの場合の初期入力との入力差を算出し、以下の基準で評価を行った。

30

入力差が - 1 以上	(Good)
入力差が - 4 以上、 - 1 未満	(Fair)
入力差が - 7 以上、 - 4 未満	× (Poor)
入力差が - 7 未満	× × (Bad)

【0309】

(実施例2)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を0.5質量部と、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)を0.5質量部と、LiPO₂F₂を0.5質量部とを混合すること以外は、実施例1と同様にして、実施例2の電解液を調製した。実施例1の電解液に代えて、この実施例2の電解液を用いること以外は、実施例1と同様にして、実施例2のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0310】

(実施例3)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を0.5質量部と、FSO₃Liを0.5質量部と、リチウムジフルオロ(オキサラート)フォスフェート(LiF₂OP)を0.5質量部とを混合すること以外は、実施例1と同様に

50

して、実施例 3 の電解液を調製した。実施例 1 の電解液に代えて、この実施例 3 の電解液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 3 1 1 】

(比較例 1)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を 0.5 質量部混合すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の電解液を調製した。実施例 1 の電解液に代えて、この比較例 1 の電解液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 3 1 2 】

(比較例 2)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を 0.5 質量部と、 FSO_3Li を 0.5 質量部とを混合すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の電解液を調製した。実施例 1 の電解液に代えて、この比較例 2 の電解液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 3 1 3 】

(比較例 3)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を 0.5 質量部と、 LiPO_2F_2 を 0.5 質量部とを混合すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の電解液を調製した。実施例 1 の電解液に代えて、この比較例 2 の電解液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 3 1 4 】

(比較例 4)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を 0.5 質量部と、リチウムビス(トリフルオロスルホニル)イミド(LiTFSI)と、 LiPO_2F_2 を 0.5 質量部とを 0.5 質量部とを混合すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の電解液を調製した。実施例 1 の電解液に代えて、この比較例 4 の電解液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【 0 3 1 5 】

(比較例 5)

上述した基本電解液に、リチウムビス(オキサラート)ボレート(LiBOB)を 0.5 質量部と、 FSO_3Li を 0.5 質量部と、リチウムトリス(オキサラート)フォスフェート(LiTOP)を 0.5 質量部とを混合すること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の電解液を調製した。実施例 1 の電解液に代えて、この比較例 5 の電解液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 のシート状リチウム二次電池を作製し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 3 1 6 】

【表 1】

	非水系電解液中のリチウム塩の組成				初期出力特性			初期入力特性		
	リチウムビス (オキサラート) ポレート (質量部)	(A) F-S結 合を有する塩 (質量部)	(B) P-F結 合を有する塩 (質量部)	左記以外の リチウム塩 (質量部)	初充電レー トが0.05C の場合 (%)	初充電レー トが0.5Cの 場合 (%)	出力差 (0.5C-0.05C) (%) (評価)	初充電レー トが0.05Cの 場合 (%)	初充電レー トが0.5Cの 場合 (%)	出力差 (0.5C-0.05C) (%) (評価)
実施例 1	LiBOB (0.5)	FSO ₃ Li (0.5)	LiPO ₂ F ₂ (0.5)	-	103	104	+1 ○	91	91	0 ○
実施例 2	LiBOB (0.5)	LiFSI (0.5)	LiPO ₂ F ₂ (0.5)	-	109	111	+2 ○	102	101	-1 ○
実施例 3	LiBOB (0.5)	FSO ₃ Li (0.5)	LiF2OP (0.5)	-	109	109	0 ○	94	94	0 ○
比較例 1	LiBOB (0.5)	-	-	-	100	91	-9 x x	100	93	-7 x
比較例 2	LiBOB (0.5)	FSO ₃ Li (0.5)	-	-	102	91	-11 x x	96	89	-7 x
比較例 3	LiBOB (0.5)	-	LiPO ₂ F ₂ (0.5)	-	106	98	-8 x x	99	90	-9 x x
比較例 4	LiBOB (0.5)	-	LiPO ₂ F ₂ (0.5)	LiTFSI (0.5)	105	92	-13 x x	100	89	-11 x x
比較例 5	LiBOB (0.5)	FSO ₃ Li (0.5)	-	LiTOP (0.5)	91	86	-5 x	81	76	-5 x

※上記表中の初期出力特性及び初期回生特性は、比較例 1 の初充電レートが 0.05C の場合を 100% とした場合の相対値である。

表 1 から明らかなように、リチウムヘキサフルオロフォスフェートを含有する非水系電解液において、リチウムビス（オキサラート）ボレートのみを含有する比較例 1 は、初充電レートが 0.5 C の場合には、初充電レートが 0.05 C の場合と比べて、初期出力及び初期入力が大幅に低下していることがわかる。

一方、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（A）の塩のみを組み合わせた比較例 2 や、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（B）の塩のみを組み合わせた比較例 3 においても、比較例 1 と同様に、初充電レートが 0.5 C の場合には、初充電レートが 0.05 C の場合と比べて、初期出力及び初期入力大幅に低下していることがわかる。

【0318】

また、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（B）の塩であるオキソフルオロリン酸塩と（A）以外の塩であるリチウムビス（トリフルオロスルホニル）イミドとを組み合わせた比較例 4 や、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（A）の塩である FSO_3Li と（B）以外の塩であるリチウムトリス（オキサラート）フォスフェートとを組み合わせた比較例 5 においても、比較例 1 と同様に、初充電レートが 0.5 C の場合には、初充電レートが 0.05 C の場合と比べて、初期出力及び初期入力大幅に低下していることがわかる。

【0319】

これに対し、リチウムヘキサフルオロフォスフェートを含有する非水系電解液において、リチウムビス（オキサラート）ボレートと、（A）の塩と、（B）の塩とを含有する実施例 1～3 の初期出力は、初充電レートが 0.05 C の場合及び 0.5 C の場合のいずれにおいても、比較例 1 の初期出力を上回っており、いずれも 100 を超えている。初充電レートが 0.5 C の場合に初期出力がすべて 100 を下回っている比較例 1～5 と照らし合わせれば、実施例 1～3 で初充電レートが 0.5 C の場合に 100 を上回る初期出力が発揮されていることは、当業者が予期し得ない結果であると言える。これらの対比から、実施例 1～3 は、電池慣らし運転時の工程依存性が低く、優れた性能を発揮していることがわかる。

【0320】

また、実施例 1～3 では、初充電レートが 0.05 C の場合の初期出力と初充電レートが 0.5 C の場合の初期出力の差が 0～2 と小さいのに対して、比較例 1～5 ではその差が 5～11 と大きい。すなわち、実施例 1～3 では、初充電レートが小さな場合（0.05 C）であっても大きな場合（0.5 C）であっても安定した初期出力を発揮している。比較例 1～5 と照らし合わせれば、このように低速充電（0.05 C）、高速充電（0.5 C）のいずれにおいても安定した初期出力が発揮されていることは、実施例 1～3 が、電池慣らし運転時の工程依存性が低く、電池慣らし運転時のプロセス裕度に優れることを示している。

【0321】

しかも、初充電レートが 0.05 C の場合は、3.6 V までの充電時間が約 7 時間 20 分であるのに対し、初充電レートが 0.5 C の場合は、3.6 V までの充電時間が約 35 分であった。

以上詳述したとおり、本発明に相当する実施例 1～3 は、リチウムビス（オキサラート）ボレートのみにより構成される比較例 1、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（A）の塩のみを組み合わせた比較例 2、（B）の塩のみを組み合わせた比較例 3 よりも高い効果が奏されており、2 種類のリチウム塩の組み合わせからは想像し得ない特異的な効果が発現されていることが確認された。

【0322】

さらに本発明に相当する実施例 1～3 は、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（A）の塩と（B）以外の塩とにより構成される比較例 5 や、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（B）の塩と（A）以外の塩とにより構成される比較例 4 よりも高い効果が奏されており、リチウムビス（オキサラート）ボレートと（A）と（B）との組み合わせによる特異的な効果が発現されていることが確認された。

【 0 3 2 3 】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 3 2 4 】

本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液二次電池の初期充電容量及び入出力特性を改善できる。本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池は、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、容量維持率が高く、入出力性能に優れ、また、低温での入出力特性にも優れており、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二次電池は、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、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テーブルコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、家庭用バックアップ電源、事業所用バックアップ電源、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58

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

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 0
H 0 1 M 4 / 0 0