

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/046283 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075699
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 24 日(24.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-208767 2012 年 9 月 21 日(21.09.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 児玉 邦彦 (KODAMA, Kunihiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 金澤 吉憲 (KANAZAWA, Yoshinori); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 木下 郁雄 (KINOSHITA, Ikuo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡

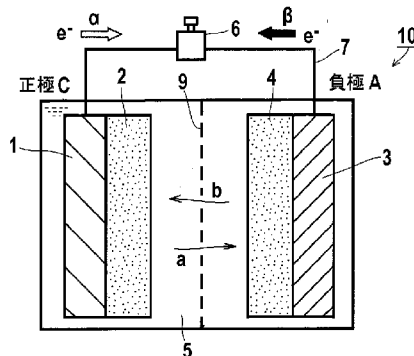
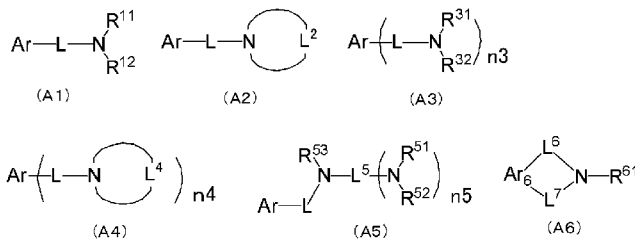
開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 非水二次電池用電解液および非水二次電池



A Negative electrode
C Positive electrode

(57) Abstract: This electrolytic solution for a non-aqueous secondary battery includes: an electrolyte; and a solvent including at least one of the nitrogen-containing compounds (A) represented by formulae (A1)-(A6) (in the formulae: Ar represents an aromatic group; L, L², L⁴, L⁵, L⁶, L⁷, and Ar₆ represent specific linking groups; R¹¹, R¹², R³¹, R³², R⁵¹, R⁵³, and R⁶¹ represent specific substituent groups; and n₃, n₄, and n₅ represent specific integers), and a carbonate compound (B).

(57) 要約: 下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される含窒素化合物 (A) を少なくとも 1 種と、カーボネート化合物 (B) とを含む溶剤と、電解質とを含有する非水二次電池用電解液。(Ar は芳香族基を表す。L、L²、L⁴、L⁵、L⁶、L⁷、Ar₆ は特定の連結基を表す。R¹¹、R¹²、R³¹、R³²、R⁵¹ ~ R⁵³、R⁶¹ は特定の置換基を表す。n₃、n₄、n₅ は特定の整数を表す。)



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：非水二次電池用電解液および非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水二次電池用電解液および非水二次電池に関する。

背景技術

[0002] 昨今、注目を集めているリチウムイオン電池と呼ばれる二次電池は、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）と、リチウムの析出および溶解を利用する二次電池（いわゆるリチウム金属二次電池）とに大別される。これらは、鉛電池やニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度の充放電を実現する。この特性を利用して、近年、カメラ一体型VTR（video tape recorder）、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器への適用が広く普及している。アプリケーションの一層の拡充に伴い、ポータブル電子機器の電源として、軽量でより高エネルギー密度が得られる二次電池の開発が進められている。さらに昨今では、小型化、長寿命化、高安全化も強く求められている。

[0003] ところで、リチウムイオン二次電池やリチウム金属二次電池（以下、これらを総称して単にリチウム二次電池ということがある。）には、従来、その固有の解決課題として過充電の問題があった。これは、二次電池が満充電の状態に達しているにもかかわらず、さらに充電を続けた場合、電極が短絡したり発火したりするなどの状況に至るものである。特に後者の電池の発火は、有機系の電解液を用いるリチウム二次電池に特有の課題であり、使用上の安全確保の観点からも十分な対応が望まれてきた。

[0004] これに対し、通常は電池が装着される電気機器側で対策がとられ、充電回路が組み込まれるなどして、満充電に達すると電気の供給が遮断されるようになっている。しかしながら、極めてまれではあっても、上記の回路に不具合等が生じ、過充電状態に至ることが想定される。このようなときにも、非

水電解液に改良が加えられ、過充電を抑制することができれば、より一層の信頼性の向上につなげることができる。

[0005] 上記のような過充電を防止する目的で、非水電解液に添加する添加剤がいくつか提案されている。なかでも代表的なものとして、下記特許文献1に開示されたビフェニルを挙げることができる。また、特許文献2、3にはアミン化合物を添加して過充電時の安全性を確保する試みが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平07-302614号公報

特許文献2：特開2001-15158号公報

特許文献3：特開2002-50398号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 過充電防止剤に求められる性能としては、通常充電電位では全く機能せず、過充電時にのみ速やかに効果を発現することが望まれる。従来の過充電防止剤であるビフェニル等は、過充電時のみならず、通常充電時にも若干反応してしまい、充放電を繰り返すと抵抗が上昇し容量劣化が見られる。一方でエネルギー密度向上の観点からは正極電位をより高電位で用いる要求が強いが、正極電位をより高電位で用いると、先述の充放電を繰り返した際の容量劣化は顕著であり、過充電防止性とエネルギー密度向上及び電池性能劣化抑制の観点からは未だ不十分であった。

[0008] 一方で、上記特許文献1において過充電の防止策がとられた十数年前からみて、リチウム二次電池は大幅に改良されている。その結果、電池の構造や性能は大きく異なっている。その一例として挙げられるが正極の性能である。特許文献1では LiCoO_2 （電極電位：4.1V）が正極の活物質とし採用されている。これに対し、昨今では LiNiMnO 系の正極活物質等が開発され、電極電位が4.25V以上に達するようになってきている。本

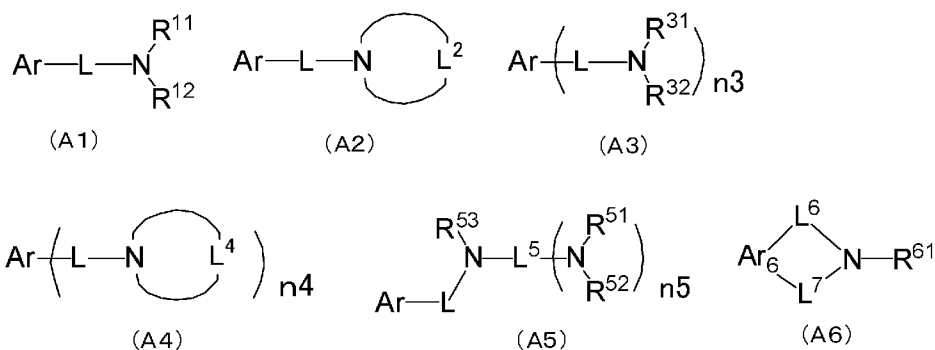
発明者らの確認によると、このように高電位化した正極においては、特許文献 1 に提案されたビフェニルや特許文献 2、3 に提案されたアミン化合物では十分な過充電の防止性と通常使用時の電池の劣化抑制の両立が確保できないことが分かってきた。

[0009] そこで、本発明は、正極電位を高電位で用いても高い過充電防止性と電池性能劣化抑制を両立できる非水二次電池およびこれに用いられる非水二次電池用電解液の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題は以下の手段により解決された。

〔1〕下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される含窒素化合物 (A) を少なくとも 1 種と、カーボネート化合物 (B) を含む溶剤と、電解質とを含有する非水二次電池用電解液。



(Ar は芳香族基を表す。L は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表す。R¹¹ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。R¹² は炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。L² は窒素原子とともに環を形成する基を表す。R³¹、R³² はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。n₃ は 2 ~ 6 の整数を表す。L⁴ は窒素原子とともに環を形成する基を表す。n₄ は 2 ~ 6 の整数を表す。R⁵¹ ~ R⁵³ はそれぞれ炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。R⁵¹ ~ R⁵³ のうち 2 つ以上が結合して環構造を形成してもよい。L⁵ は連結基を表す。n₅ は 1 ~ 6 の整数を表す。Ar₆ は芳香族基を有する連結基で、L⁶、L⁷、窒素原子とともに環構造を形成する。R⁶¹ は炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。L⁶ は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を表す。L⁷ は単結合または炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を表す。)

〔２〕 L^2 または L^4 が窒素原子とともに形成する環構造が $-C(=O)-$ を含有する飽和複素環または、炭素-炭素多重結合及び／又は炭素-窒素多重結合を有する不飽和複素環である〔１〕に記載の非水二次電池用電解液。

〔３〕 L がメチレン基である〔１〕または〔２〕に記載の非水二次電池用電解液。

〔４〕 溶剤が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートから選ばれる化合物を全溶剤に対して 20 体積%以上、及び／又は、フッ素置換されたカーボネート化合物および炭素-炭素 2 重結合を有するカーボネート化合物から選ばれる化合物を全溶剤に対し 0.1 ~ 20 体積%含有する〔１〕 ~ 〔３〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

〔５〕 カーボネート化合物（Ｂ）を少なくとも 1 種含有する溶剤が下記条件（ａ） ~ （ｃ）のいずれかまたはそのすべてを満たす〔１〕 ~ 〔４〕のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

（ａ） 環状カーボネートを全溶剤に対し 20 ~ 50 体積%含有する

（ｂ） 鎖状カーボネート及び／又は環状エステルを全溶剤に対し 30 ~ 80 体積%含有する

（ｃ） 炭素炭素二重結合を有するカーボネート及び／又はフッ素置換されたカーボネートを 0 ~ 10 体積%含有する

〔６〕 負極、正極、及び〔１〕 ~ 〔５〕のいずれか 1 項に記載の電解液を具備する非水二次電池。

〔７〕 ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも 1 種を有する化合物を正極の活物質として用いた〔６〕に記載の非水二次電池。

〔８〕 ニッケルおよびマンガンのうち少なくとも 1 種を有する化合物を正極の活物質として用いた〔６〕に記載の非水二次電池。

〔９〕 炭素材料またはチタン酸リチウム（ $LiTO$ ）を前記負極の活物質として用いた〔６〕 ~ 〔８〕のいずれかに記載の非水二次電池。

発明の効果

[0011] 本発明の非水二次電池用電解液および非水二次電池によれば、高電位の正極を用いても、高い過充電防止性と電池特性劣化抑制を両立できる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の機構を模式化して示す断面図である。

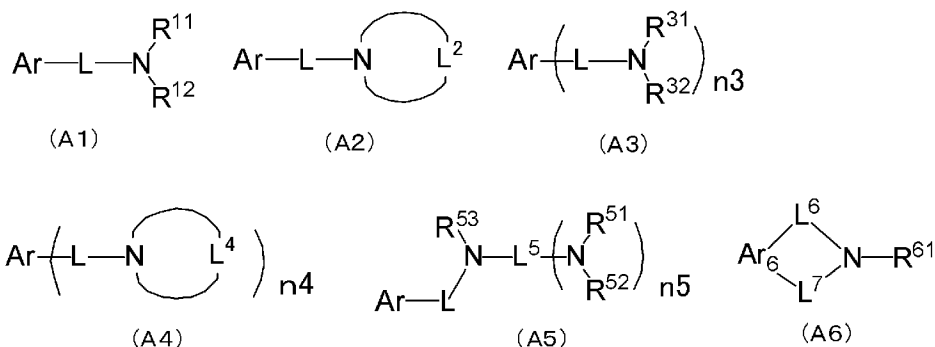
[図2]本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の具体的な構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の非水二次電池用電解液は、下記式（A1）～（A6）のいずれかで表される含窒素化合物（A）とカーボネート化合物（B）とを含有する溶剤と電解質とを含有する。

[0014] [含窒素化合物（A）]

[0015] [化1]



[0016] （A1）～（A5）中Arは芳香族基（好ましくは炭素数6～24、より好ましくは6～10）もしくはこれが複数単結合ないし連結基を介して連結した基を表す。芳香族基はフェニル基、ナフチル基、などの炭化水素芳香族基でも、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を有するヘテロ芳香族基でもよく、（置換）フェニル基、ピリジル基が好ましい。なお、Arが二価以上の価数の連結基であるとき、上記をベンゼン環連結基、ナフタレン連結基などと読

み替えればよい。また、本明細書を通じて特に断らない限り、芳香族基（環）とは、炭化水素芳香族基（環）とヘテロ芳香族基（環）の両者を含む意味である。

A_rは後述の置換基Tを有していてもよく、好ましい置換基はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、シアノ基である。

また、ビフェニル基、フェノキシフェニル基などの他の芳香族基を有する基で置換されていることも好ましい。また、ジベンゾフラニル基、フルオレン基のように他の芳香環を含む多環を形成することも好ましい。

[0017] Lは炭素数1～20のアルキレン基であり、好ましく炭素数1～4のアルキレン基、より好ましくは—CH₂—、—CH(R¹³)—、—C(R¹³)(R¹⁴)—、—CH₂CH₂—、であり、特に好ましくは—CH₂—である。R¹³、R¹⁴は炭素数1～4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1または2のアルキル基を表す。

A_r—L—が（置換）ベンジル基構造であることが好ましい。

[0018] (A1)中、R¹¹は炭素数1～20のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～8のアルキル基を表し、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。

[0019] R¹²は炭素数1～20の有機基であり、アルキル基、アラルキル基、アリール基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

[0020] (A2)中、L²は窒素原子とともに環を形成する基を表す。L²は窒素原子とともに形成する環は5員環または6員環が好ましい。

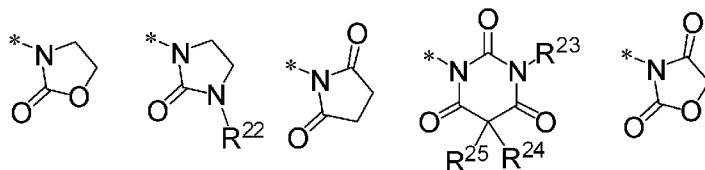
[0021] L²が窒素原子とともに形成する環構造としては環内に多重結合を有さない飽和複素環、環内に多重結合を有する不飽和複素環が挙げられ、不飽和複素環がより高電位まで耐酸化性を示し好ましい。飽和複素環としてはL²はアルキレン基、—O—、—S—、—C(=O)—、—NR²¹—（R²¹は有機基を表し、好ましくはアルキル基（好ましくは炭素数1～6）、アリール基（好ましくは炭素数6～24））またはこれらの複数の組み合わせが好ましく、

具体的にはピペリジン、ピロリジン、モルホリン、チオモルホリン、ピロリドン、ピペリドン、イミダゾリジノン、オキサゾリドン、スクシンイミド、バルビツール酸、イソシアヌル酸が例示され、好ましくは $-C(=O)-$ を含有する飽和複素環であり、更に好ましくは $-C(=O)-NR^{21}-$ を含有する飽和複素環である。さらに具体的にはピロリドン、ピペリドン、イミダゾリジノン、オキサゾリドン、スクシンイミド、バルビツール酸、イソシアヌル酸のN-Hの水素原子の替わりに前記Lが結合した構造である。L²が窒素原子とともに形成する環内に多重結合を有する不飽和複素環としてはカルバゾール、イミダゾール、ピラゾール、(ジ)フェニルピラゾール、インドール、イミダゾール、モノ/ジ/トリ・フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-フェニルベンゾイミダゾール、フェノキサジン、フェノチアジン、インドリン、ピロール、アクリドン、インダゾール、トリアゾールなどの複素環構造が好ましく、ピラゾール、(ジ)フェニルピラゾール、モノ/ジ/トリ・フェニルイミダゾール、2-フェニルベンゾイミダゾールが好ましい。L²が炭素-炭素多重結合及び/又は炭素-窒素多重結合、及び/又は窒素-窒素多重結合を有する不飽和複素環構造を形成していることがより高電位で使用しても電池特性の悪化を抑制できるため特に好ましい。

[0022] 前記L²およびL⁴が形成する好ましい飽和複素環としては下記が挙げられる(*はLとの結合部位である。R²²、R²³は置換基であり、アルキル基(好ましくは炭素数1~6、より好ましくは1~3)、アリール基(好ましくは炭素数6~24、より好ましくは6~10)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは7~11)が好ましい。R²³、R²⁴はそれぞれ水素原子または置換基であり、置換基としてはアルキル基(好ましくは炭素数1~6、より好ましくは1~3)、アリール基(好ましくは炭素数6~24、より好ましくは6~10)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは7~11)が好ましい。

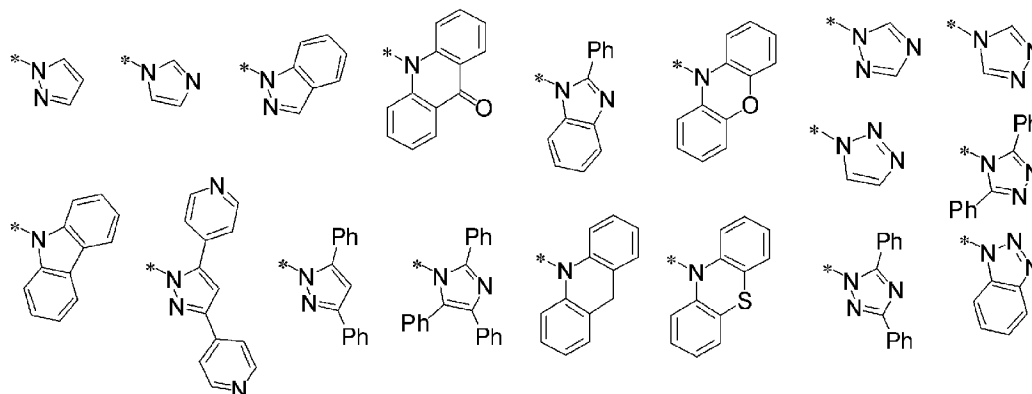
[0023]

[化2]



[0024] これらは後述の置換基Tを有していてもよい、好ましい置換基はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、シアノ基である。好ましい不飽和複素環としては下記が挙げられる（*はLとの結合部位）。Phはフェニル基を表す。

[0025] [化3]



[0026] これらは後述の置換基Tを有していてもよく、好ましい置換基はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、シアノ基である。

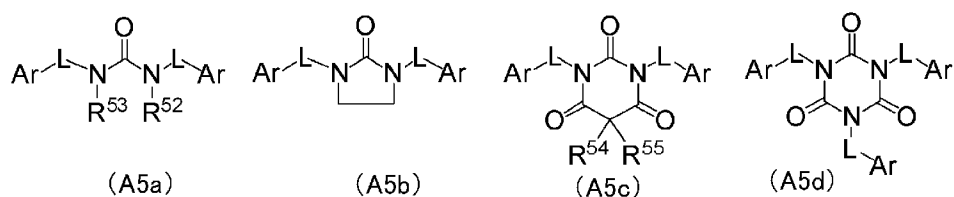
[0027] (A3) 中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ炭素数1～20の有機基であり、好ましい基は R^{12} と同義である。 n_3 は2～6の整数を表し、好ましくは2または3である。なお、 n_3 が2以上で複数の置換基が規定されるとき、それらは互いに同じでも異なってもよい。

[0028] (A4) 中、 L^4 は窒素原子とともに環を形成する基であり、好ましい範囲は L^2 と同義である。 n_4 は2～6の整数を表し、好ましくは2または3である。なお、 n_4 が2以上で複数の置換基が規定されるとき、それらは互いに同じでも異なってもよい。

[0029] (A5) 中、 $R^{51} \sim R^{53}$ はそれぞれ炭素数1～20の有機基で、アルキル基、アラルキル基、アリール基、カルボニル基含有基、 $-L-Ar$ で表される基が好ましい。 $R^{51} \sim R^{53}$ のうち2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。2つの基が結合したN-N間の連結基としては後記 L^5 の例が挙げられる。分子内に $-L-Ar$ で表される基を2つ以上、より好ましくは2～4個含有していることが好ましい。 L^5 は連結基であり、連結基としてはアルキレン基（好ましくは炭素数1～20）、アリーレン基（好ましくは炭素数6～12）、アラルキレン基（好ましくは炭素数7～13）、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、およびこれらの複数が組み合わされた連結基が好ましい。なお、 n_5 が2のとき、 L^5 は三価の基として読みかえればよい（例えば、アルカントリイル基）。 n_5 は1～6の整数であり、好ましくは1または2である。なお、 n_5 が2で複数の置換基が規定されるとき、それらは互いに同じでも異なってもよい。

(A5)の好ましい様態として、 $R^{51} \sim R^{53}$ のうち2つ以上が結合して複素環構造を形成している化合物が好ましい。

[0030] (A5)で表される化合物としては下記(A5a)～(A5d)で表される化合物が好ましい。



式中、 Ar 、 L 、 R^{52} 、 R^{53} は前述と同義である。

R^{54} 、 R^{55} は水素原子または置換基を表し、好ましい置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～6、より好ましくは1～3）、アリール基（好ましくは炭素数6～24、より好ましくは6～10）、アラルキル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは7～11）である。

[0031] (A6) 中、 Ar_6 は芳香族基を有する連結基で窒素原子、 L^6 、 L^7 とともに環構造を形成する。形成される環構造は5または6員環が好ましい。 R^{61}

は炭素数 1 ～ 20 の有機基を表す。L⁶、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基を表す。L⁷は単結合または炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基を表す。Ar₆、L⁶、L⁷、及び窒素原子がなす環構造としては、テトラヒドロキノリン、インドリン、イソインドリン構造が好ましい。

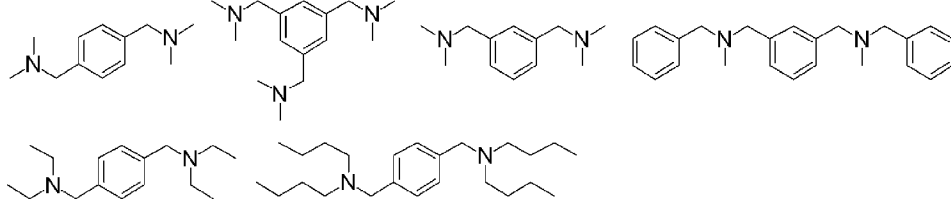
[0032] (A1) ～ (A6) において環を形成してもよい場合、形成される環は単環でも多環でもよい。

[0033] 化合物 (A) の具体例を以下に示すが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

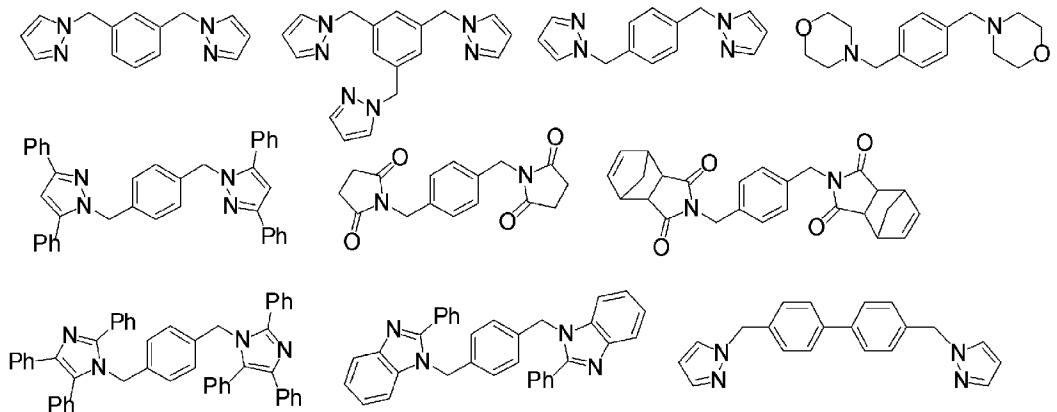
[0034]

[化5]

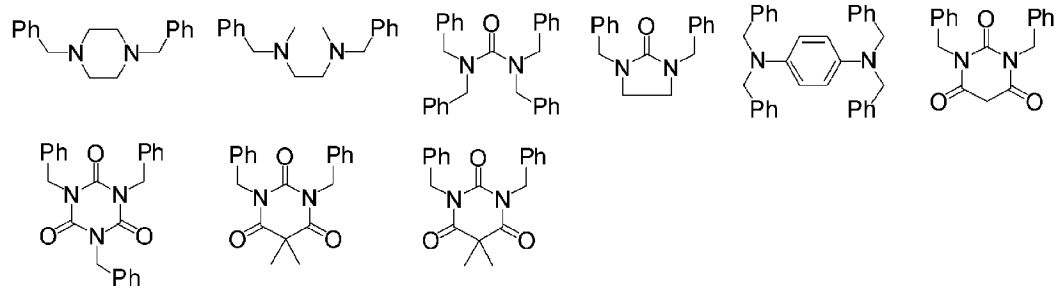
(A3)



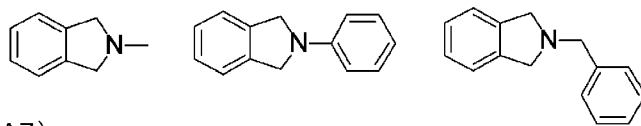
(A4)



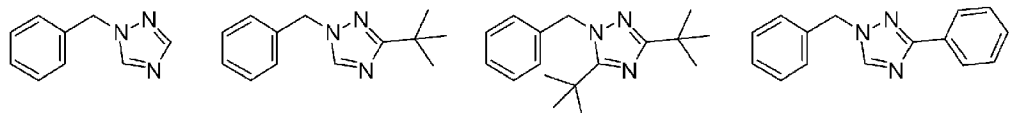
(A5)



(A6)



(A7)



[0036] Phはフェニル基を表す。前記の例示化合物は後述の置換基Tを有していてもよく、好ましい置換基はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、シアノ基である。

[0037] 前記例示化合物は任意の置換基Tを有していてもよい。

置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、*N*、*N*-ジメチルアミノ、*N*、*N*-ジエチルアミノ、*N*-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数0～20のスルホンアミド基、例えば、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ

基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはヒドロキシル基である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換していてもよい。

[0038] 化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

[0039] 化合物（A）の添加量は全電解液中0.001～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～7質量%、更に好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.5～3質量%である。最適な添加量を選択することで過充電時の安全性と通常使用時の電池特性を両立できる。

[カーボネート化合物（B）]

本発明の電解液はカーボネート化合物（B）を含有する。カーボネート化合物（B）としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネートなどの炭素炭素二重結合を有するカーボネート、フロロエチレンカーボネート、ジフロロエチレンカーボネート、フロロメチルメチルカーボネートなどのフッ素置換されたカーボネートが好ましい。これらカーボネート化合物は単体で用いても複数を組み合わせてもよいが、以下の条件のいずれかまたはすべてを満たすことが好ましい。

前記溶剤は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートから選ばれる化合物を全溶剤に対して20体積%以上、及び／又は、フッ素置換されたカーボネート化合物および炭素-炭素2重結合を有するカーボネート化合物から選ばれる化合物を全溶剤に対し0.1～20体積%含有することが好ましい。

あるいは、下記（i）～（iii）のいずれかであることも好ましい。

（i）鎖状カーボネートを全溶剤に対し30～70体積%

（ii）環状カーボネートを全溶剤に対し20～60体積%

（iii）炭素炭素二重結合を有するカーボネートを全溶剤に対し0.1～10体積%

（iv）フッ素置換されたカーボネートを全溶剤に対し1～20体積%

なかでも、条件（ii）を中心に、少なくとも、（i）+（ii）、（i

i) + (i i i)、または (i i) + (i v) の条件を満たすことが好ましい。

[0040] 本発明の電解液は前記の他に他の溶剤を併用してもよい。

本発明に用いられる他の有機溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどの環状エステル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサソ、1, 4-ジオキサソなどの環状エーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチルなどの鎖状エステル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリルなどのニトリル化合物、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシド燐酸などが挙げられる。これらは、一種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0041] 特に好ましい溶剤の様態としては下記条件 (a) ~ (c) のいずれかまたはすべてを満たす溶剤である。なかでも、(a) および (b)、あるいは、(a) および (c) を満たすことが好ましく、(a) ~ (c) のすべてを満たすことがより好ましい。

(a) 環状カーボネート（好ましくはハロゲン原子を含まず、不飽和結合を含まない）を全溶剤に対し20~50体積%、好ましくは25~40体積%

(b) 鎖状カーボネート及び／又は環状エステルを全溶剤に対し30~80体積%、好ましくは50~75体積%

(c) 炭素炭素二重結合を有するカーボネート及び／又はフッ素置換されたカーボネートを0~10体積%、好ましくは0.5~5体積%

[0042] (電解質)

本発明の電解液に用いることができる電解質としては金属イオンもしくはその塩が挙げられ、周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンもしくはその塩が好ましい。電解液の使用目的により適宜選択される、例えば、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などが挙げられ、二次電池などに使用される場合には、出力の観点からリチウム塩が好ましい。本発明の電解液をリチウム二次電池用非水系電解液の電解質として用いる場合には、金属イオンの塩としてリチウム塩を選択すればよい。リチウム塩としては、リチウム二次電池用非水系電解液の電解質に通常用いられるリチウム塩が好ましく、特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

[0043] (L-1) 無機リチウム塩：LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆等の無機フッ化物塩；LiClO₄、LiBrO₄、LiIO₄等の過ハロゲン酸塩；LiAlCl₄等の無機塩化物塩等。

[0044] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

[0045] (L-3) オキサラトボレート塩：リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート等。

これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li(Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN(Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ が好ましい。

R^1SO_2) (R^2SO_2)₂などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 R^1 、 R^2 はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

なお、電解液に用いる電解質は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

電解液における電解質（好ましくは周期律表第一族又は第二族に属する金属のイオンもしくはその金属塩）の濃度は、以下に電解液の調製法で述べる好ましい塩濃度となる量で添加される。塩濃度は電解液の使用目的により適宜選択されるが、一般的には電解液全質量中10質量%～50質量%であり、さらに好ましくは15質量%～30質量%である。なお、イオンの濃度として評価するときには、その好適に適用される金属との塩換算で算定されればよい。

[0046] (その他成分)

本発明による電解液には、電池の性能や安全性、耐久性を向上させるため、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて各種の添加剤を用いることができる。このような添加剤として、過充電防止剤、負極被膜形成剤、正極保護剤、難燃剤等のこのような機能性添加剤を用いてもよい。

具体的には、エチレンサルファイト、プロパンサルトン、スルホン酸エステルなどの含硫黄化合物、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、*t*-アミルベンゼンなどの芳香族化合物、リン酸エステルなどのリン化合物が挙げられる。電解液中におけるこれらその他の添加剤の含有割合は特に限定はないが、電解液の有機成分全体に対し、それぞれ、0.01質量%以上が好ましく、特に好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、上限は、5質量%以下が好ましく、特に好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。これらの化合物を添加することにより、過充電による異常時に電池の破裂・発火を抑制したり、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させたりすることができる。

[0047] [電解液の調製方法等]

本発明の非水二次電池用電解液は、金属イオンの塩としてリチウム塩を用

いた例を含め、前記各成分を前記非水電解液溶媒に溶解して、常法により調製される。

[0048] 本発明において、「非水」とは水を実質的に含まないことをいい、発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。良好な特性を得ることを考慮して言うと、水の濃度が200ppm（質量基準）以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。下限値は特にはないが、不可避免的な混入を考慮すると、10ppm以上であることが实际的である。本発明の電解液の粘度は特に限定されないが、25℃において、10～0.1mPa・sであることが好ましく、5～0.5mPa・sであることがより好ましい。

[0049] [二次電池]

本発明においては前記非水電解液を含有する非水二次電池とすることが好ましい。好ましい実施形態として、リチウムイオン二次電池についてその機構を模式化して示した図1を参照して説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池10は、上記本発明の非水二次電池用電解液5と、リチウムイオンの挿入放出が可能な正極C（正極集電体1，正極活物質層2）と、リチウムイオンの挿入放出又は溶解析出が可能な負極A（負極集電体3，負極活物質層4）とを備える。これら必須の部材に加え、電池が使用される目的、電位の形状などを考慮し、正極と負極の間に配設されるセパレータ9、集電端子（図示せず）、及び外装ケース等（図示せず）を含んで構成されてもよい。必要に応じて、電池の内部及び電池の外部の少なくともいずれかに保護素子を装着してもよい。このような構造とすることにより、電解液5内でリチウムイオンの授受a，bが生じ、充電 α 、放電 β を行うことができ、回路配線7を介して動作機構6を介して運転あるいは蓄電を行うことができる。以下、本発明の好ましい実施形態であるリチウム二次電池の構成について、さらに詳細に説明する。

[0050] (電池形状)

本実施形態のリチウム二次電池が適用される電池形状には、特に制限はな

く、例えば、有底筒型形状、有底角型形状、薄型形状、シート形状、及び、ペーパー形状などが挙げられ、これらのいずれであってもよい。また、組み込まれるシステムや機器の形を考慮した馬蹄形や楕型形状等の異型のものであってもよい。なかもで、電池内部の熱を効率よく外部に放出する観点から、比較的平らで大面積の面を少なくとも一つを有する有底角型形状や薄型形状などの角型形状が好ましい。

[0051] 有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。図2は、有底筒型形状リチウム二次電池100の例である。この電池は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した有底筒型リチウム二次電池100となっている。

[0052] 有底角型形状では、一番大きい面の面積 S （端子部を除く外形寸法の幅と高さとの積、単位 cm^2 ）の2倍と電池外形の厚さ T （単位 cm ）との比率 $2S/T$ の値が100以上であることが好ましく、200以上であることが更に好適である。最大面を大きくすることにより高出力かつ大容量の電池であってもサイクル性や高温保存等の特性を向上させるとともに、異常発熱時の放熱効率を上げることができ、後述する「弁作動」や「破裂」という危険な状態になることを抑制することができる。

[0053] （電池を構成する部材）

本実施形態のリチウム二次電池は、図1に基づいて言うと、電解液5、正極及び負極の電極合剤C、A、セパレータの基本部材9を具備して構成される。以下、これらの各部材について述べる。本発明の非水二次電池は、電解液として、少なくとも前記本発明の非水電池用電解液を含む。

（電極合材）

電極合材は、集電体（電極基材）上に活物質と導電剤、結着剤、フィラー

などの分散物を塗布したものであり、リチウム電池においては、活物質が正極活物質である正極合材と活物質が負極活物質である負極合材が使用されることが好ましい。次に、電極合材を構成する分散物（電極用組成物）中の各成分等について説明する。

[0054] ・正極活物質

正極活物質には、粒子状の正極活性物質を用いてもよい。具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、リチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物等が好適に挙げられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（Ia）族、第2（IIa）族の元素）、及び／又はAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量としては、遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

[0055] 前記正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の中でも、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種のことをいう。）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

[0056] さらに、前記リチウム化合物／遷移金属化合物の中でも、 $\text{Li}_g\text{M}_3\text{O}_2$ （M3はCo、Ni、Fe、及びMnから選択される1種以上の元素を表す。gは、0～1.2を表す。）を含む材料、又は $\text{Li}_h\text{M}_4\text{O}$ （M4はMnを表す。hは、0～2を表す。）で表されるスピネル構造を有する材料が特に好ましい。前記M3、M4としては、遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

[0057] 前記 $\text{Li}_g\text{M}_3\text{O}_2$ を含む材料、 $\text{Li}_h\text{M}_4\text{O}$ で表されるスピネル構造を有する材料の中でも、 Li_gCoO_2 、 Li_gNiO_2 、 Li_gMnO_2 、 Li_gC

$\text{O}_j\text{Ni}_{1-j}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_h\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_j\text{Mn}_{1-j}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_j\text{Ni}_h\text{Al}_{1-j-h}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_j\text{Ni}_h\text{Mn}_{1-j-h}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_h\text{Al}_{2-h}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_h\text{Ni}_{2-h}\text{O}_4$ （ここで g は 0.02～1.2 を表す。 j は 0.1～0.9 を表す。 h は 0～2 を表す。）が特に好ましく、もっとも好ましくは Li_gCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ である。高容量、高出力の観点で上記のうち Ni を含む電極が更に好ましい。ここで、前記 g 値及び h 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する値である。具体的には、

LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、

$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0058] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、 V 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、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。

[0059] 本発明の非水二次電池において、用いられる前記正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、 BET 法で $0.01\text{m}^2/\text{g}$ ～ $50\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。また、正極活物質 5g を蒸留水 100mL に溶かした時の上澄み液の pH としては、7 以上 12 以下が好ましい。

[0060] 前記正極活性物質を所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。前記焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、

アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

[0061] 本発明において、正極活物質には4.25V以上の充電領域を有する材料を用いることが好ましい。

前記特定の充電領域を有する正極活物質としては下記のもの挙げられる。

(i) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x > 0.2$, $y > 0.2$, $z \geq 0$, $x + y + z = 1$)、

代表的なもの：

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ とも記載)

$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ とも記載)

(ii) $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x > 0.7$, $y > 0.1$, $0.1 > z > 0.05$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの：

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

前記特定の充電領域を有する正極活物質として下記のものを用いることもできる。

(a) LiCoMnO_4

(b) $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$

(c) $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$

(d) $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$

(e) $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$

更に、5V近い高電位と250mAh/gを超える非常に高い比容量を示す固溶体系正極材料（例えば Li_2MnO_3 - LiMO_2 (M: Ni, Co, Mnなどの金属)）が、次世代のリチウムイオン電池の正極材料として大きな注目を集めている。本発明の電解液はこれら固溶体系正極材料と組合せることも好ましい。

[0062] ・負極活物質

負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるものが好ましく、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、及び、 S_n や S_i 等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。

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良い。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が安全性の点から好ましく用いられる。

また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であることが好ましく、特には制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0063] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることができる。

[0064] これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

[0065] 本発明の非水二次電池において用いられる負極活物質である金属酸化物及び金属複合酸化物は、これらの少なくとも1種を含んでいることが好ましい

。金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイトも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で $20^\circ \sim 40^\circ$ の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。 2θ 値で 40° 以上 70° 以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0066] 前記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(III B)族～15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂であってもよい。

[0067] 本発明の非水二次電池において、用いられる前記負極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分

級は乾式、湿式ともに用いることができる。

[0068] 前記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0069] 本発明において、Sn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0070] 本発明の電解液は好ましい様態として高電位負極（好ましくはリチウム・チタン酸化物、電位1.55V対Li金属）との組合せ、及び低電位負極（好ましくは炭素材料、電位約0.1V対Li金属）との組合せのいずれにおいても優れた特性を発現する。更に高容量化に向けて開発が進んでいるリチウムと合金形成可能な金属または金属酸化物負極（好ましくはSi、酸化Si、Si/酸化Si、Sn、酸化Sn、 $\text{SnB}_x\text{P}_y\text{O}_z$ 、Cu/Snおよびこれらのうち複数の複合体）、及びこれらの金属または金属酸化物と炭素材料の複合体を負極とする電池においても好ましく用いることが出来る。

[0071] 本発明においては、チタン酸リチウム、より具体的にはリチウム・チタン酸化物（ $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ ）を負極の活物質として用いることも好ましい。これを負極活物質として用いることにより、本発明の電解液による効果が一段と高まり、一層優れた電池性能を発揮させることができる。

[0072] ・導電材

導電材は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料が好ましく、公知の導電材を任意に用いることができる。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-10148、554号に記載）等）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20、971号に記載）などの導電性材料を1種又はこれらの混合物として含ませることが

できる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。前記導電剤の添加量としては、1～50質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、2～15質量%が特に好ましい。

[0073] ・結着剤

結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリ

デンが、より好ましい。

[0074] 結着剤は、一種単独又は二種以上を混合して用いることができる。結着剤の添加量が少ないと、電極合剤の保持力・凝集力が弱くなる。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

[0075] ・フィラー

電極合材は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーを形成する材料は、本発明の二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料が好ましく、何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの材料からなる繊維状のフィラーが用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、分散物中、0～30質量%が好ましい。

[0076] ・集電体

正・負極の集電体としては、本発明の非水電解質二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

[0077] 負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

[0078] 前記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。前記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、1 μm ～500 μm が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

これらの材料から適宜選択した部材によりリチウム二次電池の電極合材が形成される。

[0079] (セパレータ)

本発明の非水二次電池に用いられるセパレータは、正極と負極を電子的に絶縁する機械的強度、イオン透過性、及び正極と負極の接触面で酸化・還元耐性のある材料であることが好ましく、特に限定されることはない。このような材料として多孔質のポリマー材料や無機材料、有機無機ハイブリッド材料、あるいはガラス繊維などが用いられる。これらセパレータは安全性確保のためのシャットダウン機能、すなわち、80℃以上で隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが好ましく、閉塞温度は90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

[0080] 前記セパレータの孔の形状は、通常は円形や楕円形で、大きさは0.05 μm ～30 μm であり、0.1 μm ～20 μm が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、20%～90%であり、35%～80%が好ましい。

[0081] 前記ポリマー材料としては、セルロース不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたものでも、2種以上の複合化材料を用いたものであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが、好ましい。

[0082] 前記無機物としては、アルミナや二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミや窒化珪素等の窒化物類、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、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。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 μm ～1 μm 、厚さが5 μm ～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、前記無機物の粒子を含有する複合多孔層を樹脂製の結着剤を用いて正極及び／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 μm 未満のアルミナ粒子をフッ素樹脂の結着剤を用いて多孔層として形成させることが挙げられる。

[0083] (非水二次電池の作製)

本発明の非水二次電池の形状としては、既述のように、シート状、角型、シリンダー状などいずれの形にも適用できる。正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に、塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

[0084] 以下、図2により、有底筒型形状リチウム二次電池100を例に挙げて、その構成及び作製方法について説明する。有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。図2は、有底筒型形状リチウム二次電池100を例である。この電池は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した有底筒型リチウム二次電池100となっている。その他、図中の20が絶縁板、22が封口板、24が正極集電、26がガスケット、28が圧力感応弁体、30が電流遮断素子である。なお、拡大した円内の図示は視認性を考慮しハッチングを変えているが、各部材は符号により全体図と対応している。

[0085] まず、負極活物質と、所望により用いられる結着剤やフィラーなどを有機溶剤に溶解したものを混合して、スラリー状あるいはペースト状の負極合剤を調製する。得られた負極合剤を集電体としての金属芯体の両面の全面にわたって均一に塗布し、その後、有機溶剤を除去して負極合材層を形成する。さらに、集電体と負極合材層との積層体をロールプレス機等により圧延して、所定の厚みに調製して負極シート（電極シート）を得る。このとき、各剤の塗布方法や塗布物の乾燥、正・負極の電極の形成方法は定法によればよい。

[0086] 本実施形態では、円筒形の電池を例に挙げたが、本発明はこれに制限されず、例えば、前記方法で作製された正・負の電極シートを、セパレータを介して重ね合わせた後、そのままシート状電池に加工するか、或いは、折りま

げた後角形缶に挿入して、缶とシートを電氣的に接続した後、電解質を注入し、封口板を用いて開口部を封止して角形電池を形成してもよい。

[0087] いずれの実施形態においても、安全弁を開口部を封止するための封口板として用いることができる。また、封口部材には、安全弁の他、従来知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが好適に用いられる。

[0088] また、前記安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

[0089] 缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が好適に用いられる。

[0090] キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来知られている化合物や混合物を用いることができる。

[0091] [非水二次電池の用途]

本発明の非水二次電池はサイクル性良好な二次電池を作製することができるため、種々の用途に適用される。

適用態様には特に限定はないが、例えば、電子機器に搭載する場合、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、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、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、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカード

などが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0092] 本発明の非水二次電池用電解液の適用態様は限定されないが、特にその過充電時の安全性と高レート放電特性の利点を発揮する観点から、高容量且つ高レート放電特性が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。例えば、今後大容量化が予想される蓄電設備等においては高い安全性が必須となりさらに電池性能の両立が要求される。また、電気自動車などは高容量の二次電池を搭載し、家庭で日々充電が行われる用途が想定され、過充電時には非常に危険な状態となる。また、発進、加速時には高レートでの放電が必要であり、繰返し充放電しても高レート放電容量が劣化しないことが重要になる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

実施例

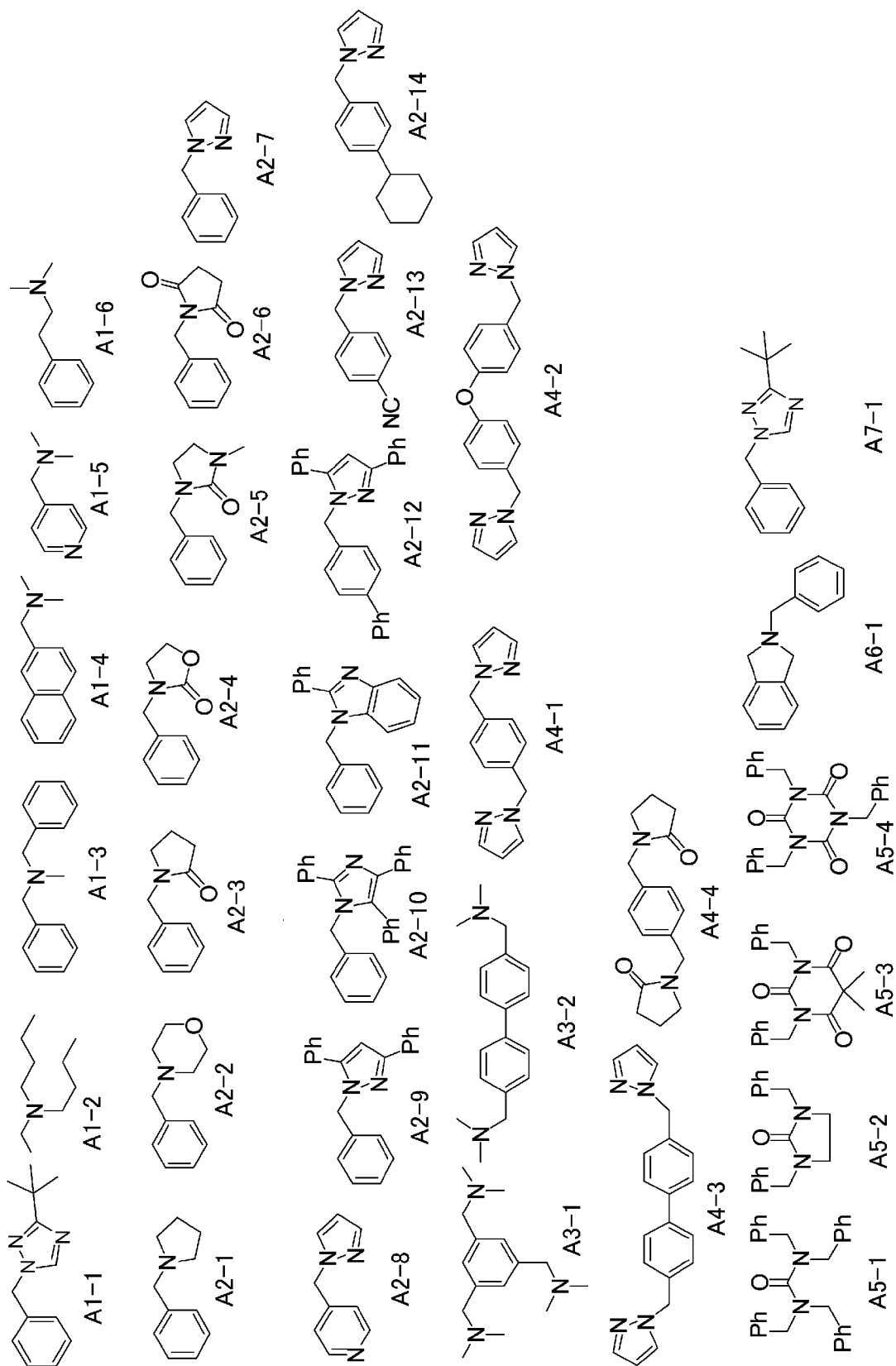
[0093] <実施例 1・比較例 1>

電池（1）用電解液の調製

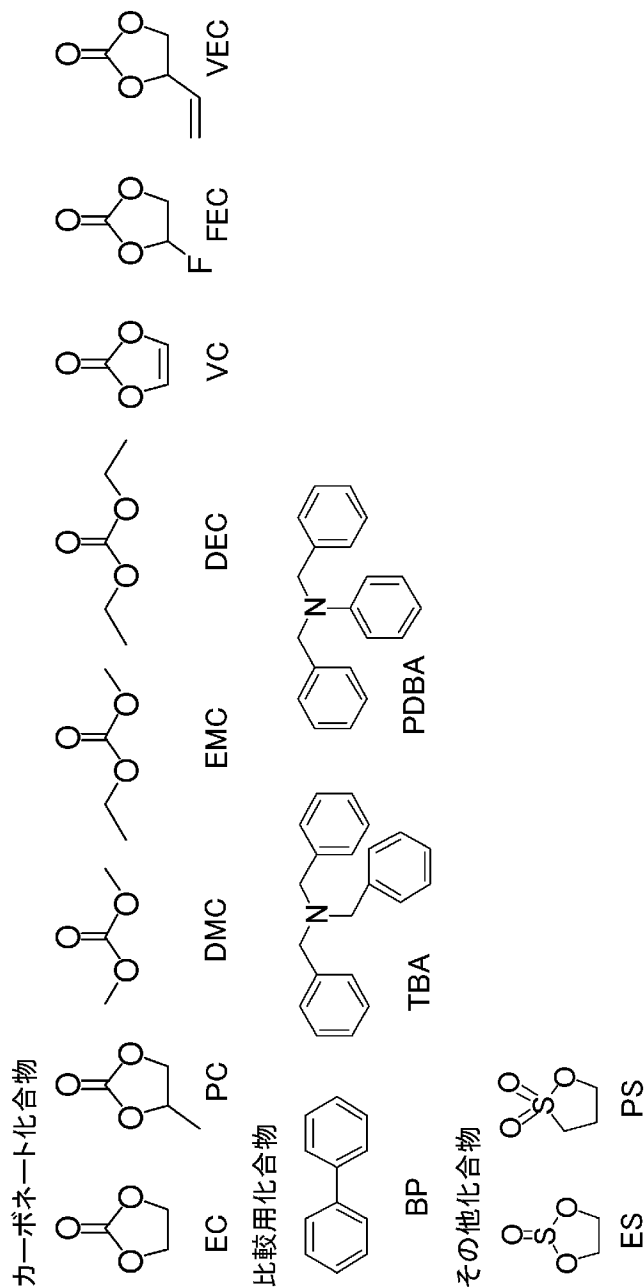
表 1 に示した成分に試験 N o 1 0 0 ~ 1 3 9 については LiBF_4 を、1 4 0 ~ 1 4 2 については LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解させ実施例用電解液、及び比較例用電解液を調製した。調製した電解液の 2 5 °C における粘度は全て 5 m P a ・ s 以下であった。表中に使用した化合物は以下のとおりである。

[0094]

[化6]



[0095] [化7]



他の溶剤

GBL：γ-ブチロラクトン

[0096] <電池（１）の作製>

正極は活物質：ニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 85質量%、導電助剤：カーボンブラック 7質量%、バインダー：PVDF 8質量%で作製し、負極は活物質：チタン酸リチウム（

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 94質量%、導電助剤：カーボンブラック 3質量%、
バインダー：PVDF 3質量%で作製した。セパレータはセルロース製5
0 μm 厚である。上記の正負極、セパレータを使用し、各試験用電解液につ
いて、2032形コイン電池を作製し、以下の条件で初期化した。

<電池の初期化>

30℃の恒温槽中電池電圧が2.65V（正極電位4.2V）になるまで0.
2C定電流充電した後、電池電圧が2.65V定電圧において電流値が0.
12mAになる、または2時間充電を行った。次に30℃の恒温槽中、電
池電圧が1.2Vになるまで0.2C定電流放電を行った。この操作を2回
繰り返した。なお、チタン酸リチウム負極は作動電位が1.55Vであるた
め、電池電圧は正極電位から1.55Vを引いた値となる。上記の方法で作
製した2032形電池を用いて下記項目の評価を行った。結果を表1に示し
ている。

[0097] <過充電試験>

上記の方法で作製した2032形電池を用いて30℃の恒温槽中、通常電
位試験として正極電位が4.2Vになるまで定電流2mA（1C）で充電し
た後、定電圧充電を2時間行い、インピーダンス測定により抵抗を測定した
。その後、過充電試験として正極電位が5Vになるまで定電流2mA（1C
）で充電し、その後、定電圧充電を2時間行い、インピーダンス測定により
抵抗を測定し、過充電時の抵抗上昇率を下式により算出した。値が大きいほ
ど過充電時の抵抗上昇が大きくなることができ、正極からのリチウムイオン
の過放出を抑制できることを表す。

$$\text{抵抗上昇率} = (5\text{Vでの抵抗} / 4.2\text{Vでの抵抗})$$

[0098] 過充電試験は抵抗上昇率の結果を下記のように評価した。

AA：20以上

A：15以上20未満

B：5以上15未満

C：5未満

[0099] <通常使用時の電池性能劣化試験>

以下の方法により、通常使用時として正極電位 4.2 V 及び 4.4 V で使用した際の電池性能の劣化を試験した。なお正極電位を 4.2 V から 4.4 V に変えて使用することで電池容量は約 10% 向上が見られた。

[0100] <4.2 V / 4 C 放電容量維持率>

<4.2 V / 初期 4 C 放電容量>

初期化後の電池を 30℃ の恒温槽中電池電圧が 2.65 V（正極電位 4.2 V）になるまで 0.2 C 定電流充電した後、2.65 V 定電圧において電流値が 0.12 mA になる、または 2 時間充電を行った。次に 30℃ の恒温槽中、電池電圧が 1.2 V になるまで 4 C 定電流放電を行い正極電位 4.2 V における初期 4 C 放電容量（I）を測定した。

<サイクル試験後の 4.2 V / 4 C 放電容量>

この電池を 30℃ の恒温槽中電池電圧が 2.65 V（正極電位 4.2 V）になるまで 1 C 定電流充電した後、2.65 V 定電圧において電流値が 0.12 mA になる、または 2 時間充電を行い、次に電池電圧が 1.2 V になるまで 1 C 定電流放電を行い、1 サイクルとした。これを 300 サイクルに達するまで繰り返した。その後、初期 4 C 放電容量（I）と同様の測定を行い、サイクル試験後の 4.2 V / 4 C 放電容量（I'）を測定した。以下の式からサイクル試験前後の放電容量維持率（4.2 V）を算出した。値が大きいほど充放電を繰り返しても大電流放電時（4 C）の容量劣化が小さいことを表し良好である

$$\text{放電容量維持率（4.2 V）} = (I') / (I)$$

放電容量維持率の結果を下記のように評価した。

[0101] <4.4 V / 4 C 放電容量維持率>

充電時の電池電圧を 2.85 V（正極電位 4.4 V）とした以外は 4.2 V / 4 C 放電容量を測定したのと同様の試験を行い、4.4 V / 初期 4 C 放電容量（I''）、及びサイクル試験後の 4.4 V / 4 C 放電容量（I'''）を測定した。以下の式からサイクル試験前後の放電容量維持率（4.4 V）

を算出した。値が大きいほど充放電を繰り返しても大電流放電時（4 C）の容量劣化が小さいことを表し良好である。

$$\text{放電容量維持率（4.4 V）} = (I V) / (I I I)$$

[0102] 放電容量維持率の結果を下記のように評価した。

AA : 0.9 以上

A : 0.8 以上 0.9 未満

B : 0.7 以上 0.8 未満

C : 0.5 以上 0.7 未満

D : 0.5 未満

[0103] [表1-1]

試験 No.	化合物(A)		溶剤				他の成分		抵抗 上昇率	放電容量維持率	
	Comp.	Conc *1	化合物(B)		他の溶剤		Comp.	Conc *1		4.2V	4.4V
101	A1-1	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
102	A1-2	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
103	A1-3	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
104	A1-4	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
105	A1-5	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
106	A1-6	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
107	A2-1	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
108	A2-2	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
109	A2-3	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
110	A2-4	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
111	A2-5	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
112	A2-6	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
113	A2-7	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
114	A2-8	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
115	A2-9	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
116	A2-10	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
117	A2-11	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
118	A2-12	2	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
119	A2-13	2	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
120	A2-14	2	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
121	A3-1	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
122	A3-2	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
123	A4-1	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
124	A4-2	1	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
125	A4-3	1	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
126	A4-4	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
127	A5-1	3	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
128	A5-2	2	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
129	A5-3	1	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
130	A5-4	1	EC	30	GBL	70			AA	AA	A

試験No. : cで始まるものは比較例、それ以外は本発明例

Comp : 化合物の例示番号

Conc * 1 : 電解液全量に対する質量%

Conc * 2 : 全溶剂量に対する体積%

[0104] [表1-2]

試験 No.	化合物(A)		溶剤				他の成分		抵抗 上昇率	放電容量維持率	
	Comp.	Conc *1	化合物(B)		他の溶剤		Comp.	Conc *1		4.2V	4.4V
131	A6-1	3	EC	30	GBL	70			AA	A	B
132	A2-7	0.5	EC	30	GBL	70			AA	AA	A
133	A2-7	5	EC	30	GBL	70			AA	A	B
134	A2-7	0.1	EC	30	GBL	70			A	AA	A
135	A2-10	2	PC EC	15 15	GBL	70	ES	1	AA	AA	A
136	A2-11	2	EC VC	28 2	GBL	70			AA	AA	A
137	A4-1	2	EC FEC	25 5	GBL	70			AA	AA	A
138	A2-7	3	EC	15	GBL	85	PS	1	AA	A	B
139	A1-1	3	EC	30	GBL	70	BP	1	AA	A	B
140	A2-7	1	EC EMC VC	33 66 1					AA	AA	A
141	A2-9	1	PC EMC VC	33 66 1					AA	AA	A
142	A2-10	2	EC DEC FEC	33 67 1					AA	AA	A
c101	なし				GBL	100			C	B	C
c102	なし		EC	30	GBL	70			C	A	B
c103	A1-1	3			GBL	100			B	B	C
c104	A2-7	3			GBL	100			A	B	C
c105	BP	3	EC	30	GBL	70			B	C	D
c106	TBA	3	EC	30	GBL	70			A	B	D
c107	TBA	3			GBL	100			A	B	D
c108	PDBA	3	EC	30	GBL	70			A	B	D

<実施例2・比較例2>

・電解液の調製

LiPF₆を表2に示した成分に1Mの濃度で溶解させ実施例用電解液、及び比較例用電解液を調製した。調製した電解液の25℃における粘度は全て5mPa・s以下であった。

[0105] ・電池（２）の作製

正極は活物質：マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ） ８５質量％、導電助剤：カーボンブラック ７質量％、バインダー：PVDF ８質量％で作製し、負極については、活物質：黒鉛 ８６質量％、導電助剤：カーボンブラック ６質量％、バインダー：PVDF ８質量％で作製した。セパレータはポリプロピレン製 $25\mu\text{m}$ 厚に代えた。上記の正負極、セパレータを使用し、各試験No.の電解液について、2032形コイン電池を作製し、下記項目の評価を行った。結果を表２に示している。

[0106] ＜電池の初期化＞

30℃の恒温槽中電池電圧が4.1Vになるまで0.2C定電流充電した後、電池電圧が4.1V定電圧において電流値が0.12mAになる、または2時間充電を行った。次に30℃の恒温槽中、電池電圧が2.75Vになるまで0.2C定電流放電を行った。この操作を2回繰り返した。

[0107] 上記の方法で作製した2032形電池を用いて下記項目の評価を行った。結果を表２に示している。

[0108] ＜過充電試験＞

上記の方法で作製した2032形電池を用いて30℃の恒温槽中、通常電位試験として電池電圧が4.1Vになるまで定電流2mA（1C）で充電した後、定電圧充電を2時間行い、インピーダンス測定により抵抗を測定した。その後、過充電試験として電池電圧が5Vになるまで定電流2mA（1C）で充電し、その後、定電圧充電を2時間行い、インピーダンス測定により抵抗を測定し、過充電時の抵抗上昇率を下式により算出した。値が大きいほど過充電時の抵抗上昇が大きくすることができ、正極からのリチウムイオンの過放出を抑制できることを表す。

$$\text{抵抗上昇率} = (5\text{Vでの抵抗} / 4.1\text{Vでの抵抗})$$

[0109] 過充電試験は抵抗上昇率の結果を下記のように評価した。

AA：20以上

A：15以上20未満

B : 5 以上 1 5 未満

C : 5 未満

[0110] <通常使用時の電池性能劣化試験>

以下の方法により、通常使用時として電池電圧 4. 1 V 及び 4. 3 V で使用した際の電池性能の劣化を試験した。

[0111] <4. 1 V / 4 C 放電容量維持率>

<4. 1 V / 初期 4 C 放電容量>

初期化後の電池を 3 0 °C の恒温槽中電池電圧が 4. 1 V になるまで 0. 2 C 定電流充電した後、4. 1 V 定電圧において電流値が 0. 1 2 m A になる、または 2 時間充電を行った。次に 3 0 °C の恒温槽中、電池電圧が 2. 7 5 V になるまで 4 C 定電流放電を行い 4. 1 V における初期 4 C 放電容量 (V) を測定した。

<サイクル試験後の 4. 1 V / 4 C 放電容量>

この電池を 3 0 °C の恒温槽中電池電圧が 4. 1 V になるまで 1 C 定電流充電した後、4. 1 V 定電圧において電流値が 0. 1 2 m A になる、または 2 時間充電を行い、次に電池電圧が 2. 7 5 V になるまで 1 C 定電流放電を行い、1 サイクルとした。これを 3 0 0 サイクルに達するまで繰り返した。その後、初期 4 C 放電容量 (I) と同様の測定を行い、サイクル試験後の 4. 1 V / 4 C 放電容量 (V I) を測定した。以下の式からサイクル試験前後の放電容量維持率 (4. 1 V) を算出した。値が大きいほど充放電を繰り返しても大電流放電時 (4 C) の容量劣化が小さいことを表し良好である

$$\text{放電容量維持率 (4. 1 V)} = (V I) / (V)$$

放電容量維持率の結果を下記のように評価した。

[0112] <4. 3 V / 4 C 放電容量維持率>

充電時の電池電圧を 4. 3 V とした以外は 4. 1 V / 4 C 放電容量を測定したのと同様の試験を行い、4. 3 V / 初期 4 C 放電容量 (V I I) 、及びサイクル試験後の 4. 3 V / 4 C 放電容量 (V I I I) を測定した。以下の式からサイクル試験前後の放電容量維持率 (4. 3 V) を算出した。値が大

きいほど充放電を繰り返しても大電流放電時（4 C）の容量劣化が小さいことを表し良好である。

$$\text{放電容量維持率（4.3 V）} = (\text{V I I I}) / (\text{V I I})$$

[0113] 放電容量維持率の結果を下記のように評価した。

AA : 0.9 以上

A : 0.8 以上 0.9 未満

B : 0.7 以上 0.8 未満

C : 0.5 以上 0.7 未満

D : 0.5 未満

[0114]

[表2-1]

試験 No.	化合物 (A)		溶剤 カーボネート		化合物(B)				他の溶剤		他の成分		抵抗上昇率	放電容量維持率	
	Comp.	Conc. *1	Comp.	Conc. *1	Comp.	Conc. *2	Comp.	Conc. *2	Comp.	Conc. *2	Comp.	Conc. *1		4.1V	4.3V
201	A1-1	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
202	A1-2	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
203	A1-3	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
204	A1-4	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
205	A1-5	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
206	A1-6	3		EC		33	EMC	67					A	A	B
207	A2-1	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
208	A2-2	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
209	A2-3	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	A
210	A2-4	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	A
211	A2-5	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
212	A2-6	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
213	A2-7	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
214	A2-8	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
215	A2-9	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
216	A2-10	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
217	A2-11	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
218	A2-12	1.5		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
219	A2-13	1.5		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
220	A2-14	1.5		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
221	A3-1	3		EC		33	EMC	67					AA	A	B
222	A3-2	2		EC		33	EMC	67					AA	A	B
223	A4-1	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	A
224	A4-2	1		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
225	A4-3	1		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
226	A4-4	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	AA
227	A5-1	3		EC		33	EMC	67					AA	AA	A

[0115] [表2-2]

試験 No.	化合物 (A)		溶剤		化合物(B)				他の溶剤		他の成分		抵抗上昇率		放電容量維持率	
	Comp.	Conc. #1	カボネート		Conc. #2	Comp.	Conc. #2	Comp.	Conc. #2	Comp.	Conc. #1	Comp.	抵抗上昇率	4.1V	4.3V	放電容量維持率
			Comp.	Conc. #1												
228	A5-2	1	EC		33	EMC	67						AA	AA	A	A
229	A5-3	1	EC		33	EMC	67						AA	AA	AA	AA
230	A5-4	1	EC		33	EMC	67						AA	AA	AA	AA
231	A6-1	3	EC		33	EMC	67						AA	A	B	B
232	A2-7	0.5	EC		33	EMC	67						AA	AA	AA	AA
233	A2-7	5	EC		33	EMC	67						AA	A	B	B
234	A2-7	0.1	EC		33	EMC	67			ES	1		A	A	B	B
235	A2-10	2	PG VEC		28 2	EMC	70						AA	AA	AA	AA
236	A2-11	2	PG VG		28 2	EMC	70						AA	AA	AA	AA
237	A4-1	2	EC FEC		25 5	EMC	70			PS	1		AA	AA	A	A
238	A2-7	3	EC		15	EMC	85						AA	A	B	B
239	A1-1	3	EC		33	EMC	67			BP	1		AA	A	B	B
240	A1-1	3	EC		33	DEC	67						A	A	B	B
241	A2-9	3	EC		33	DMC EMC	33 34						AA	AA	AA	AA
242	A7-1	3	EC		33	EMC	67						AA	AA	A	A
c201	なし							GBL	100				C	C	D	D
c202	なし		EC		33	EMC	67						C	A	B	B
c203	A1-1	3						GBL	100				B	C	D	D
c204	A2-7	3						GBL	100				A	C	D	D
c205	BP	3	EC		33	EMC	67						A	B	D	D
c206	TBA	3	EC		33	EMC	67						A	B	D	D
c207	TBA	3						GBL	100				A	C	D	D
c208	PDBA	3	EC		33	EMC	67						A	B	D	D

試験No. : cで始まるものは比較例、それ以外は本発明例

Comp : 化合物の例示番号

Conc * 1 : 電解液全量に対する質量%

Conc * 2 : 全溶剂量に対する体積%

[0116] <実施例3・比較例3>

正極活物質をコバルト酸リチウムに替えて実施例2・比較例2と同じ条件で各放電容量維持率を算出したところ実施例2と同様に、本願の電解液は比較例の電解液に比べ、過充電特性に優れ且つサイクル試験前後の大電流放電特性劣化が少なく良好であった。

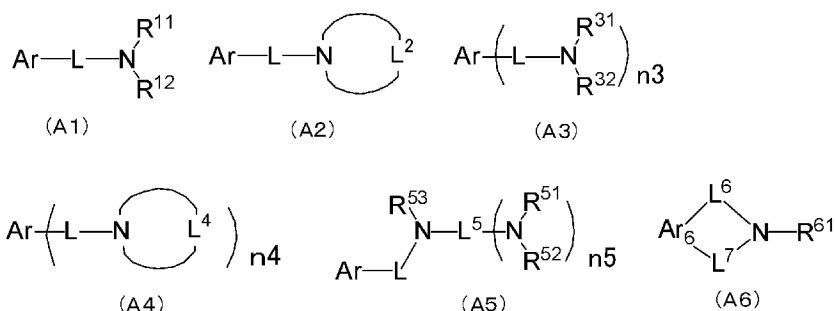
[0117] 上記実施例において本発明の電解液を負極としてリチウム・チタン酸化物負極あるいは炭素材料負極、正極としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムと組み合わせて用いた電池において優れた特性を発現することを示したが、本発明の電解液は高容量化に向けて開発が進んでいるリチウムと合金形成可能な金属または金属酸化物負極（好ましくはSi、酸化Si、Si/酸化Si、Sn、酸化Sn、SnB_x、P_yO_z、Cu/Snおよびこれらのうち複数の複合体）、及びこれらの金属または金属酸化物と炭素材料の複合体を負極とする電池、及び／又はLiFePO₄などのオリビン系正極あるいは4.5V以上の電位で使用される正極を用いた電池においても同様の優れた効果を発現するものと推測できる。

[0118] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考えらる。

[0119] 本願は、2012年9月21日に日本国で特許出願された特願2012-208767に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (A1) ~ (A6) のいずれかで表される含窒素化合物 (A) を少なくとも1種と、カーボネート化合物 (B) を含む溶剤と、電解質とを含有する非水二次電池用電解液。



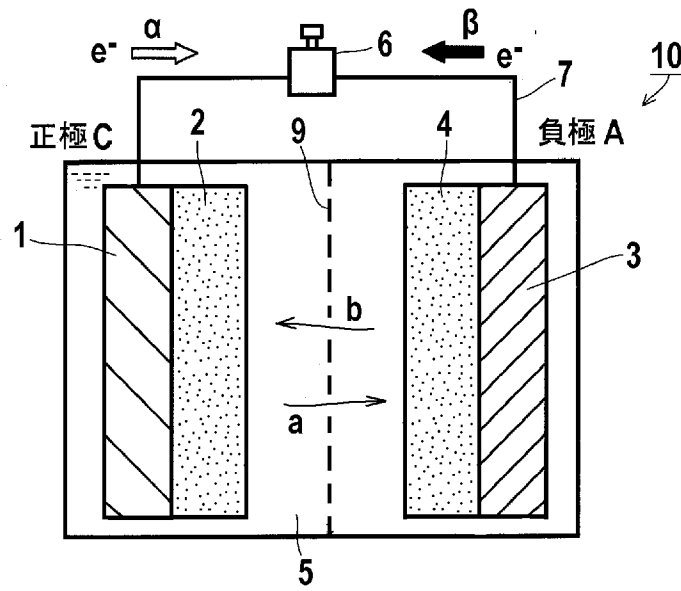
(Arは芳香族基を表す。Lは炭素数1~20のアルキレン基を表す。R¹¹は炭素数1~20のアルキル基を表す。R¹²は炭素数1~20の有機基を表す。L²は窒素原子とともに環を形成する基を表す。R³¹、R³²はそれぞれ炭素数1~20の有機基を表す。n3は2~6の整数を表す。L⁴は窒素原子とともに環を形成する基を表す。n4は2~6の整数を表す。R⁵¹~R⁵³はそれぞれ炭素数1~20の有機基を表す。R⁵¹~R⁵³のうち2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。L⁵は連結基を表す。n5は1~6の整数を表す。Ar₆は芳香族基を有する連結基で、L⁶、L⁷、窒素原子とともに環構造を形成する。R⁶¹は炭素数1~20の有機基を表す。L⁶は炭素数1~3のアルキレン基を表す。L⁷は単結合または炭素数1~3のアルキレン基を表す。)

[請求項2] L²またはL⁴が窒素原子とともに形成する環構造が-C(=O)-を含有する飽和複素環または、炭素-炭素多重結合及び/又は炭素-窒素多重結合を有する不飽和複素環である請求項1に記載の非水二次電池用電解液。

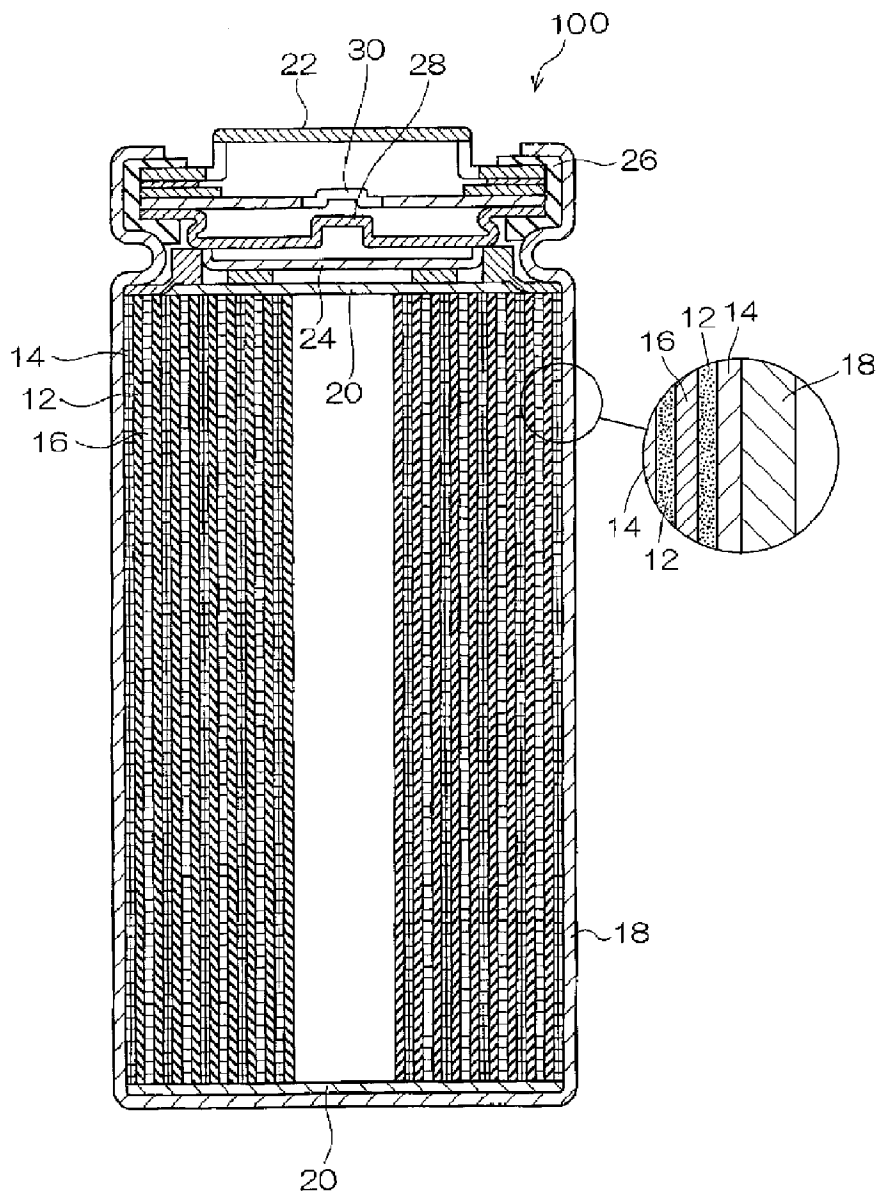
[請求項3] 前記Lがメチレン基である請求項1または2に記載の非水二次電池用電解液。

- [請求項4] 前記溶剤が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートから選ばれる化合物を全溶剤に対して20体積%以上、及び／又は、フッ素置換されたカーボネート化合物および炭素-炭素二重結合を有するカーボネート化合物から選ばれる化合物を全溶剤に対し0.1～20体積%含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。
- [請求項5] カーボネート化合物（B）を少なくとも1種含有する溶剤が下記条件（a）～（c）のいずれかまたはそのすべてを満たす請求項1～4のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。
- （a）環状カーボネートを全溶剤に対し20～50体積%含有する
 - （b）鎖状カーボネート及び／又は環状エステルを全溶剤に対し30～80体積%含有する
 - （c）炭素炭素二重結合を有するカーボネート及び／又はフッ素置換されたカーボネートを0～10体積%含有する
- [請求項6] 負極、正極、及び請求項1～5のいずれか1項に記載の電解液を具備する非水二次電池。
- [請求項7] ニッケル、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも1種を有する化合物を前記正極の活物質として用いた請求項6に記載の非水二次電池。
- [請求項8] ニッケルおよびマンガンのうち少なくとも1種を有する化合物を前記正極の活物質として用いた請求項6に記載の非水二次電池。
- [請求項9] 炭素材料またはチタン酸リチウム（LTO）を前記負極の活物質として用いた請求項6～8のいずれかに記載の非水二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-357877 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 December 2001 (26.12.2001), claims; paragraphs [0007], [0021], [0024]; examples (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-015158 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 January 2001 (19.01.2001), claim 6; examples & US 2008/0014496 A1 & EP 1215745 A1 & WO 2001/003226 A1 & KR 10-2007-0037749 A & CN 1349672 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2013 (18.11.13)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-199169 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 July 1997 (31.07.1997), claims; paragraph [0008]; examples & US 5759714 A & EP 785586 A1	1-9
A	JP 2004-185810 A (Canon Inc.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraphs [0101], [0105] to [0106] & JP 2008-243822 A & US 2003/0157407 A1 & US 2006/0237697 A1 & US 2008/0090152 A1 & US 2010/0323098 A1 & EP 1313158 A2 & TW 567633 B & KR 10-2003-0041816 A & KR 10-2005-0012207 A & CN 1444301 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-357877 A（三菱化学株式会社）2001. 12. 26, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0021】, 【0024】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-015158 A（松下電器産業株式会社）2001. 01. 19, 請求項 6, 実施例 & US 2008/0014496 A1 & EP 1215745 A1 & WO 2001/003226 A1 & KR 10-2007-0037749 A & CN 1349672 A	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

森井 隆信

4 X

9 4 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 9-199169 A (富士写真フイルム株式会社) 1997. 07. 31, 特許請求の範囲, 【0008】, 実施例 & US 5759714 A & EP 785586 A1	1-9
A	JP 2004-185810 A (キヤノン株式会社) 2004. 07. 02, 【0101】, 【0105】 ~ 【0106】 & JP 2008-243822 A & US 2003/0157407 A1 & US 2006/0237697 A1 & US 2008/0090152 A1 & US 2010/0323098 A1 & EP 1313158 A2 & TW 567633 B & KR 10-2003-0041816 A & KR 10-2005-0012207 A & CN 1444301 A	1-9