(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-165292
(P2007-165292A)
(43)公開日　平成19年6月28日(2007.6.28)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/40	(2006.01)	H01M 10/40	A	5H029

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 30 頁）

(21)出願番号　特願2006-304134 (P2006-304134)
(22)出願日　平成18年11月9日 (2006.11.9)
(31)優先権主張番号　特願2005-331585 (P2005-331585)
(32)優先日　平成17年11月16日 (2005.11.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100125748
弁理士　高橋　徳明
(72)発明者　古田土　稔
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72)発明者　加藤　竜一
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Ｆターム(参考)　5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL02 AL03
AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ04
BJ12 BJ14 HJ01 HJ19 HJ20

(54)【発明の名称】二次電池用非水系電解液及びそれを用いた二次電池

(57)【要約】
【課題】電池の繰り返し充放電特性（サイクル特性）の低下を抑制し、低温放電特性にも優れた二次電池用の非水系電解液を提供すること。
【解決手段】少なくとも２種以上からなる非水溶媒にリチウム塩が含有されてなる二次電池用非水系電解液であって、該非水溶媒が少なくとも１種以上の非対称鎖状カーボネートを含有し、かつ、全非水溶媒中に占める該非対称鎖状カーボネートの含有割合が、５体積％以上９０体積％以下であり、更に、ジフルオロリン酸塩を電解液総質量に対し１０ｐｐｍ以上含有することを特徴とする二次電池用非水系電解液により課題を解決した。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、２種以上からなる非水溶媒にリチウム塩が含有されてなる二次電池用非水系電解液であって、該非水溶媒が少なくとも一種以上の非対称鎖状カーボネートを含有し、かつ、全非水溶媒中に占める該非対称鎖状カーボネートの含有割合が、５体積％以上９０体積％以下であり、更に、ジフルオロリン酸塩を電解液総質量に対し１０ｐｐｍ以上含有することを特徴とする二次電池用非水系電解液。
【請求項２】
非対称鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネート、エチル－ｎ－プロピルカーボネート、ｎ－ブチルメチルカーボネート及びｎ－ブチルエチルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種以上である請求項１記載の二次電池用非水系電解液。
【請求項３】
非水溶媒が、更に、少なくとも１種以上の環状カーボネートを含有する請求項１又は請求項２記載の二次電池用非水系電解液。
【請求項４】
非水溶媒が、更に、少なくとも１種以上の対称鎖状カーボネートを含有する請求項１ないし請求項３の何れかの請求項記載の二次電池用非水系電解液。
【請求項５】
ジフルオロリン酸塩のカウンターカチオンが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム及び$NR^1R^2R^3R^4$（式中、R^1～R^4は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～１２の有機基を表わす。）からなる群より選ばれた１種以上である請求項１ないし請求項４の何れかの請求項記載の二次電池用非水系電解液。
【請求項６】
ジフルオロリン酸塩の含有量が、電解液総質量に対し０．０１質量％以上、３質量％以下である請求項１ないし請求項５の何れかの請求項記載の二次電池用非水系電解液。
【請求項７】
リチウム塩が、少なくとも、ヘキサフルオロリン酸リチウムを含有する請求項１ないし請求項６の何れかの請求項記載の二次電池用非水系電解液。
【請求項８】
少なくとも、非水系電解液、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極並びに正極を備えた非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が、請求項１ないし請求項７の何れかの請求項記載の二次電池用非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池。
【請求項９】
更に、下記（１）及び／又は（２）の性質を有することを特徴とする請求項８記載の非水系電解液二次電池。
（１）前記二次電池の直流抵抗成分が、１０ミリオーム（ｍΩ）以下である。
（２）前記二次電池の１個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量が、３アンペアーアワー（Ａｈ）以上である。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、二次電池用非水系電解液及びそれを用いた二次電池に関するものであり、更に詳しくは、特定の非水溶媒に特定の成分を含有するリチウム二次電池用非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子機器の小型化に伴い、二次電池に対する高容量化への要求が高くなっており、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高いリチウ

ム二次電池が注目されている。

【０００３】

リチウム二次電池の電解液としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiCF_3(CF_2)_3SO_3$等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状エステル；酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル；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等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル；スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等の非水溶媒に溶解させた非水系電解液が用いられている。

【０００４】

このような非水系電解液を用いたリチウム二次電池では、その非水系電解液の組成によって反応性やイオン伝導性が異なるため、非水系電解液により電池特性は大きく左右され、電池の特性を更に向上させるために、種々の非水系電解液が提案されている。例えば、非特許文献１によると、鎖状カーボネートの中でも非対称アルキルメチルカーボネートを含有する電解液を用いた非水系電解液二次電池は、高容量と良好なサイクル特性が得られることが知られている。

【０００５】

しかしながら、非対称鎖状カーボネートを含有する電解液を用いても、電解液の分解に起因すると思われるサイクル特性、保存特性低下、低温特性等の問題や、長期のサイクル試験や保存試験を行った場合、電池内で非対称鎖状カーボネートのエステル交換反応が進行し、電解液組成が初期の状態と変わってくるために、初期通りの特性が得られないという問題もあった。

【非特許文献１】J. Electrochem. Soc., 145, L1(1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、電池の繰り返し充放電特性（サイクル特性）の低下を抑制し、低温放電特性にも優れた二次電池用の非水系電解液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、非水系電解液を構成する非水溶媒の少なくとも一部として、非対称鎖状カーボネートを使用した上で、同時にジフルオロリン酸塩を含有させることによって、長期のサイクル試験や保存試験を行った場合でも、特性劣化が小さく、良好な低温特性を実現できることを見出し、本発明に到達した。

【０００８】

すなわち、本発明は、少なくとも２種以上からなる非水溶媒にリチウム塩が含有されてなる二次電池用非水系電解液であって、該非水溶媒が少なくとも一種以上の非対称鎖状カーボネートを含有し、かつ、全非水溶媒中に占める該非対称鎖状カーボネートの含有割合が、５体積％以上９０体積％以下であり、更に、ジフルオロリン酸塩を電解液総質量に対し１０ｐｐｍ以上含有することを特徴とする二次電池用非水系電解液を提供するものである。

【０００９】

また、本発明は、少なくとも、非水系電解液、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極並びに正極を備えた非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が上記二次電池用非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池を提供するものである。

【００１０】

また、本発明は、更に下記（１）及び／又は（２）の性質を有することを特徴とする非

水系電解液二次電池を提供するものである。
（１）前記二次電池の直流抵抗成分が、１０ミリオーム（ｍΩ）以下である。
（２）前記二次電池の１個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量が、３アンペアーアワー（Ａｈ）以上である。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、サイクル特性と低温特性を同時に大きく向上させた二次電池用非水系電解液及びそれを用いた前記性能に優れた二次電池を提供することが可能である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１２】
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの具体的内容に限定はされず、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
【００１３】
＜二次電池用非水系電解液＞
本発明の二次電池用非水系電解液は、常用の非水系電解液と同じく、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有する。
【００１４】
［リチウム塩］
電解質としては、リチウム二次電池用非水系電解液の電解質として用いられ得ることが知られているリチウム塩であれば特に制限はないが、例えば次のものが挙げられる。
【００１５】
無機リチウム塩：$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$等の無機フッ化物塩；$LiClO_4$、$LiBrO_4$、$LiIO_4$等の過ハロゲン酸塩；$LiAlCl_4$等の無機塩化物塩等。
【００１６】
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；$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩；$LiC(CF_3SO_2)_3$等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩；$Li[PF_5(CF_2CF_2CF_3)]$、$Li[PF_4(CF_2CF_2CF_3)_2]$、$Li[PF_3(CF_2CF_2CF_3)_3]$、$Li[PF_5(CF_2CF_2CF_2CF_3)]$、$Li[PF_4(CF_2CF_2CF_2CF_3)_2]$、$Li[PF_3(CF_2CF_2CF_2CF_3)_3]$等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。
【００１７】
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。
【００１８】
これらは、１種を単独で使用しても、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。これらのなかでも、非水溶媒に対する溶解性、二次電池とした場合の充放電特性、出力特性、サイクル特性等を総合的に判断すると、ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）が好ましい。
【００１９】
２種以上を併用する場合の好ましい一例は、$LiPF_6$と$LiBF_4$との併用であり、この場合には、両者の合計に占める$LiBF_4$の割合が、０．０１質量％以上、２０質量％以下であることが特に好ましく、０．１質量％以上、５質量％以下であるのが更に好ましい。また、他の好ましい一例は、無機フッ化物塩とパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩との併用であり、この場合には、両者の合計に占める無機フッ化物塩の割合は、７０質量％以上、９９質量％以下であることが特に好ましく、８０質量％以上、９８質量％以下であることが更に好ましい。この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。

【００２０】
非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、特に制限はないが、通常０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは０．６ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは０．７ｍｏｌ／Ｌ以上である。また、その上限は、通常２ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは１．８ｍｏｌ／Ｌ以下、より好ましくは１．７ｍｏｌ／Ｌ以下である。濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、リチウム二次電池の性能が低下する場合がある。
【００２１】
［非水溶媒］
本発明においては、全非水溶媒中に、少なくとも一種以上の非対称鎖状カーボネートを、５体積％以上９０体積％以下で含有する。更に、全非水溶媒中における少なくとも一種以上の非対称鎖状カーボネートの含有量は、８体積％以上が好ましく、特に好ましくは１０体積％以上、より好ましくは１５体積％以上、更に好ましくは２０体積％以上であり、また上限は、８５体積％以下が好ましく、特に好ましくは７０体積％以下、より好ましくは６０体積％以下、更に好ましくは４５体積％以下とするのが、本発明の高い低温特性とサイクル特性等の両立のために望ましい。
【００２２】
非対称鎖状カーボネートについては特に限定されないが、非対称アルキルカーボネートが好ましく、アルキル基の炭素数が１～４のものが好適である。このような非対称アルキルカーボネートの具体例として、例えば、エチルメチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネート、エチル－ｎ－プロピルカーボネート、メチル－ｉ－プロピルカーボネート、エチル－ｉ－プロピルカーボネート、ｎ－ブチルメチルカーボネート、ｎ－ブチルエチルカーボネート等を挙げることができる。このうち、エチルメチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネート、エチル－ｎ－プロピルカーボネート、ｎ－ブチルメチルカーボネート、ｎ－ブチルエチルカーボネートが好ましく、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がより好ましく、エチルメチルカーボネートが特に好ましい。これらの非対称鎖状カーボネートは、２種類以上を混合して用いることもできる。
【００２３】
他の非水溶媒成分は、従来から非水系電解液の溶媒として提案されているものの中から、適宜選択して用いることができる。例えば、次のものが挙げられる。
【００２４】
（１）環状カーボネート
環状カーボネートを構成するアルキレン基の炭素数は２～６が好ましく、特に好ましくは２～４である。具体的には例えば、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、プロピレンカーボネートが好ましい。
【００２５】
（２）対称鎖状カーボネート
対称鎖状カーボネートとしては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数は、それぞれ、１～５が特に好ましく、更に好ましくは１～４である。具体的には例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ－ｎ－プロピルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好ましい。
【００２６】
（３）環状エステル
具体的には例えば、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等が挙げられる。
（４）鎖状エステル
具体的には例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等が挙げられる。

（５）環状エーテル
具体的には例えば、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等が挙げられる。
（６）鎖状エーテル
具体的には例えば、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等が挙げられる。
（７）含硫黄有機溶媒
具体的には例えば、スルフォラン、ジエチルスルホン等が挙げられる。
【００２７】
これらの非水溶媒は、２種類以上を混合して用いてもよい。特に、該非対称鎖状カーボネート以外に、更に、少なくとも１種以上の環状カーボネートを含有することが、二次電池のサイクル特性、保存特性向上等の点で好ましい。環状カーボネートを含有する場合、非水溶媒全体に占める環状カーボネートの割合は、通常５体積％以上、好ましくは１０体積％以上、より好ましくは１５体積％以上であり、また上限は、通常５０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。非水溶媒全体に占める環状カーボネートの割合が少なすぎると、二次電池のサイクル特性や保存特性向上が得られない場合があり、一方、多すぎると、低温放電特性が低下する場合がある。
【００２８】
また、該非対称鎖状カーボネート以外に、更に、少なくとも１種以上の対称鎖状カーボネートを含有することが、二次電池のサイクル特性や保存特性および低温放電特性のバランスの向上等の点で好ましい。対称鎖状カーボネートを含有する場合、非水溶媒全体に占める対称鎖状カーボネートの割合は、通常５体積％以上、好ましくは１０体積％以上、より好ましくは１５体積％以上であり、また上限は、通常８０体積％以下、好ましくは７０体積％以下、より好ましくは５０体積％以下、更に好ましくは４０体積％以下である。非水溶媒全体に占める対称鎖状カーボネートの割合が少なすぎると、サイクル特性や保存特性および低温放電特性のバランスの向上が得られない場合があり、一方、多すぎると、良好なサイクル特性が得られない場合がある。
【００２９】
更にまた、非対称鎖状カーボネートと、それ以外の２種以上の非水溶媒との混合溶媒であることが好ましい。すなわち、該非対称鎖状カーボネートを含めて３成分以上の混合溶媒であることが好ましい。非対称鎖状カーボネート以外の２種以上の非水溶媒の混合溶媒としては、充放電特性、電池寿命等の電池性能全般を高くすることができるので、環状カーボネートや環状エステル等の高誘電率溶媒と、対称鎖状カーボネートや鎖状エステル等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましく、環状カーボネートと対称鎖状カーボネートとの組み合わせが特に好ましい。この場合の混合比は特に限定はないが、非対称鎖状カーボネート１００体積部に対して、環状カーボネートや環状エステル等の高誘電率溶媒１０～４００体積部、対称鎖状カーボネートや鎖状エステル等の低粘度溶媒１０～８００体積部が、サイクル特性、保存特性向上等の点で好ましい。
【００３０】
非対称鎖状カーボネート以外の２種以上の非水溶媒の好ましい組合せの一つは、環状カーボネートと対称鎖状カーボネートを主体とする組合せである。環状カーボネートと対称鎖状カーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート等が挙げられる。非水溶媒全体中での含有割合は、特に限定はないが、非対称鎖状カーボネート８～８０体積％、環状カーボネート１０～３５体積％、対称鎖状カーボネート１０～７０体積％が好ましい。
【００３１】
これらのエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネートとの組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比は、９９：１～４０：６０が好ましく、特に好ましくは９５：５～５０：５０で

ある。

【００３２】

非対称鎖状カーボネート以外の２種以上の非水溶媒の好ましい組合せの他の一つは、鎖状エステルを含有するものである。特に、上記、環状カーボネートと鎖状エステルを含有するものが、電池の低温特性向上の観点から好ましく、鎖状エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル等が特に好ましい。非水溶媒全体に占める鎖状エステルの割合は、５体積％以上が好ましく、特に好ましくは８体積％以上、より好ましくは１５体積％以上であり、上限は、５０体積％以下が好ましく、特に好ましくは３５体積％以下、より好ましくは３０体積％以下、更に好ましくは２５体積％以下である。従ってこの場合、非水溶媒全体中での含有割合は、非対称鎖状カーボネート８～８５体積％、環状カーボネート１０～３５体積％、鎖状エステル５～５０体積％が好ましい。

これらの環状カーボネートと鎖状エステルとの組み合わせに、更に対称鎖状カーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。対称鎖状カーボネートを含有する場合には、非水溶媒全体中の対称鎖状カーボネートの含有割合は、１０～６０体積％が好ましい。

【００３３】

本発明の二次電池用非水系電解液の非水溶媒として好ましい組み合わせの具体例は、例えば、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネートとエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネートとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート等の非対称鎖状カーボネートと環状カーボネートとの組み合わせ；エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネート等の非対称鎖状カーボネートと環状カーボネートと対称鎖状カーボネートとの組み合わせ；エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートと酢酸メチル、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートと酢酸エチル等の非対称鎖状カーボネートと環状カーボネートと鎖状エステルとの組み合わせ；エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートと酢酸メチル、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとジエチルカーボネートと酢酸メチル等の非対称鎖状カーボネートと環状カーボネートと対称鎖状カーボネートと鎖状エステル等の組み合わせが挙げられる。

【００３４】

この混合溶媒にリチウム塩と、電解液総質量に対し１０ｐｐｍ以上のジフルオロリン酸塩を含有し、全非水溶媒中に占める該非対称鎖状カーボネートの含有割合が、５体積％以上９０体積％以下である非水系電解液は、これを用いて作製された二次電池のサイクル特性、低温放電特性、高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）及びガス発生抑制のバランスがよくなるので好ましい。

【００３５】

［ジフルオロリン酸塩］

本発明の非水系電解液は、ジフルオロリン酸塩を含有することを特徴とする。ジフルオロリン酸塩のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ等の金属元素イオンの他、$NR^1R^2R^3R^4$（式中、R^1～R^4は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～１２の有機基を表わす。）で表されるアンモニウムが挙げられる。

【００３６】

ここで、R^1～R^4で表わされる炭素数１～１２の有機基としては特に限定はないが、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で

置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でもR^1～R^4として、それぞれ、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子含有複素環基等が好ましい。

【００３７】

これらジフルオロリン酸塩のカウンターカチオン中でも、リチウム二次電池に用いたときの電池特性の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、$NR^1R^2R^3R^4$が好ましく、特にリチウムが好ましい。ジフルオロリン酸塩は、１種を単独で用いてもよく、２種類以上の化合物を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、これらの化合物は、非水溶媒中で合成されたものを実質的にそのまま用いてもよく、別途合成して実質的に単離されたものを、非水溶媒中又は非水系電解液中に添加してもよい。

【００３８】

非水系電解液中のこれらジフルオロリン酸塩の割合は、合計で、電解液総質量に対し、１０ｐｐｍ以上（０．００１質量％）が必須であるが、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上である。また、上限については、好ましくは３質量％以下、特に好ましくは２質量％以下、更に好ましくは１．５質量％以下である。ジフルオロリン酸塩の濃度が低すぎると、サイクル特性、低温特性の改善効果が得られない場合がある。一方、濃度が高すぎると、充放電効率の低下を招く場合がある。

【００３９】

特定量の非対称鎖状カーボネートとジフルオロリン酸塩を含有する電解液を用いることによって、サイクル特性及び低温特性が向上する理由については明らかではないが、ジフルオロリン酸塩が存在することにより、電極表面での非対称鎖状カーボネートの副反応が抑制され、初期通りの特性がサイクル前後にわたって維持できるためと考えられる。

【００４０】

本発明の非水系電解液の調製に際しては、各原料は予め脱水しておくのが好ましく、水分含有量を通常５０ｐｐｍ以下にしておくことが好ましい。特に好ましくは３０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０ｐｐｍ以下としておくのがよい。

【００４１】

［他の化合物］

本発明の非水系電解液は、非対称鎖状カーボネート以外の非水溶媒に、電解質リチウム塩、非対称鎖状カーボネート、ジフルオロリン酸塩及び必要に応じて他の化合物を溶解することにより調製することができる。すなわち、本発明の非水系電解液においては、更に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意で他の化合物を適切な任意の量で使用することができる。このような他の化合物としては、例えば、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、ｏ－シクロヘキシルフルオロベンゼン、ｐ－シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；２，４－ジフルオロアニソール、２，５－ジフルオロアニソール、２，６－ジフルオロアニソール、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の過充電防止剤；ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物等の負極被膜形成剤；亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル、プロパンスルトン、ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、トルエンスルホン酸メチル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジフェニルスルフィド、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド等の正極保護剤等

が挙げられる。

【００４２】

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物が好ましい。これらは２種類以上併用して用いてもよい。２種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンやターフェニル（又はその部分水素化体）と、ｔ－ブチルベンゼンやｔ－アミルベンゼンを併用するのが好ましい。

【００４３】

負極被膜形成剤としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、無水コハク酸、無水マレイン酸が好ましい。これらは２種類以上併用して用いてもよい。

【００４４】

正極保護剤としては、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、プロパンスルトン、ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファンが好ましい。これらは２種類以上併用して用いてもよい。

【００４５】

また、負極皮膜形成剤と正極保護剤との併用や、過充電防止剤と負極皮膜形成剤と正極保護剤との併用が特に好ましい。

【００４６】

非水系電解液中におけるこれら他の化合物の含有割合は特に限定はないが、非水系電解液全体に対し、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を向上させたり、或いは電池内部におけるガス発生量を抑制することができる。

【００４７】

本発明の二次電池用非水系電解液の調製方法については特に限定はなく、非対称鎖状カーボネート以外の非水溶媒に、常法に従って、リチウム塩、非対称鎖状カーボネート、ジフルオロリン酸塩及び要すれば上記他の化合物を溶解させて調製することができる。更に、ジフルオロリン酸塩については、ジフルオロリン酸塩そのものを単身で非水溶媒に添加する以外に、非水溶媒中でジフルオロリン酸塩を合成させ、そのままそれを電解液の調製に用いることもできる。このときの原料としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、及び、炭酸塩若しくはホウ酸塩等が挙げられる。

【００４８】

＜非水系電解液二次電池＞

以下に、本発明の非水系電解液二次電池について詳細に記す。

【００４９】

［電池形状］

電池形状は特に限定されるものではないが、有底筒型形状、有底角型形状、薄型形状、シート形状、ペーパー形状が挙げられる。システムや機器に組み込まれる際に、容積効率を高めて収納性を上げるために、電池周辺に配置される周辺システムへの収まりを考慮した馬蹄形、櫛型形状等の異型のものであってもよい。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角型形状が好ましい。

【００５０】

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。

【００５１】

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、「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。

【００５２】

［電池構成］

本発明の充放電可能な二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極及び負極、本発明の上記非水系電解液、正極と負極の間に配設されるセパレータ、集電端子、及び外装ケース等によって少なくとも構成される。要すれば、電池の内部及び／又は電池の外部に保護素子を装着してもよい。

【００５３】

［正極］

以下に本発明の非水系電解液二次電池に使用される正極について説明する。

[[正極活物質]]

以下に正極に使用される正極活物質について述べる。

【００５４】

[[[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。リチウムと少なくとも１種の遷移金属を含有する物質が好ましく、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が挙げられる。

【００５５】

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはＶ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ等が好ましく、具体例としては、$LiCoO_2$等のリチウム・コバルト複合酸化物、$LiNiO_2$等のリチウム・ニッケル複合酸化物、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、Li_2MnO_3等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を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る。置換されたものの具体例としては、例えば、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$、$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$、$LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$等が挙げられる。

【００５６】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、Ｖ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ等が好ましく、具体例としては、例えば、$LiFePO_4$、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiFeP_2O_7$等のリン酸鉄類、$LiCoPO_4$等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部を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。

【００５７】

[[[表面被覆]]]

また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものを用いることもできる。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

【００５８】

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、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後、

加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により正極活物質表面に付着させることができる。

【００５９】

表面付着物質の量としては、正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは０．１ｐｐｍ以上、より好ましくは１ｐｐｍ以上、更に好ましくは１０ｐｐｍ以上、上限として好ましくは２０％以下、より好ましくは１０％以下、更に好ましくは５％以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

【００６０】

[[[形状]]]

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

【００６１】

[[[タップ密度]]]

正極活物質のタップ密度は、通常１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上、好ましくは１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは１．６ｇ／ｃｍ^{3}以上、最も好ましくは１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上である。正極活物質のタップ密度が上記下限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。タップ密度の高い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。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、大きすぎると、正極活物質層内における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ため、通常２．９ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは２．７ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

【００６２】

本発明においてタップ密度は、目開き３００μｍの篩を通過させて、２０ｃｍ^{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重量から求めた密度をタップ密度として定義する。

【００６３】

[[[メジアン径ｄ$_{50}$]]]

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）は通常０．１μｍ以上、好ましくは０．５μｍ以上、より好ましくは１μｍ以上、最も好ましくは３μｍ以上であり、上限は通常２０μｍ以下、好ましくは１８μｍ以下、より好ましくは１６μｍ以下、最も好ましくは１５μｍ以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成すなわち活物質と導電剤やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径ｄ$_{50}$をもつ正極活物質を２種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることもできる。

【００６４】

なお、本発明におけるメジアン径d_{50}は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてＨＯＲＩＢＡ社製ＬＡ－９２０を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、０．１質量％ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、５分間の超音波分散後に測定屈折率１．２４を設定して測定される。

【００６５】

[[[平均一次粒子径]]]

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、正極活物質の平均一次粒子径としては、通常０．０１μｍ以上、好ましくは０．０５μｍ以上、更に好ましくは０．０８μｍ以上、最も好ましくは０．１μｍ以上であり、上限は通常３μｍ以下、好ましくは２μｍ以下、更に好ましくは１μｍ以下、最も好ましくは０．６μｍ以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

【００６６】

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

【００６７】

[[[ＢＥＴ比表面積]]]

本発明の二次電池に供する正極活物質のＢＥＴ比表面積は、０．２m^2／ｇ以上、好ましくは０．３m^2／ｇ以上、更に好ましくは０．４m^2／ｇ以上であり、上限は４．０m^2／ｇ以下、好ましくは２．５m^2／ｇ以下、更に好ましくは１．５m^2／ｇ以下である。ＢＥＴ比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きい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に問題が発生しやすい場合がある。

【００６８】

ＢＥＴ比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用い、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、ガス流動法による窒素吸着ＢＥＴ１点法によって測定した値で定義される。

【００６９】

[[[製造法]]]

正極活物質の製造法としては、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成するには種々の方法が考えられるが、例えば、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砕分散して、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源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、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砕分散して、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、また、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砕分散して、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等が挙げられる。

【００７０】

[[正極の構成]]

以下に、本発明に使用される正極の構成について述べる。

[[[電極構造と作製法]]]
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、常法により行うことができる。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。
【００７１】
正極活物質の正極活物質層中の含有量は、通常１０質量％以上、好ましくは３０質量％以上、特に好ましくは５０質量％以上である。また、上限は通常９９．９質量％以下、好ましくは９９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、正極活物質は１種を単独で用いても良く、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良い。
【００７２】
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。
【００７３】
正極活物質層の電極化した際の電極構造は特には限定されないが、集電体上に存在している正極活物質層の密度は、下限として好ましくは１ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは２ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、上限として好ましくは４ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは３．５ｇ／ｃｍ^{3}以下、更に好ましくは３ｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下する場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大する場合がある。
【００７４】
[[[導電材]]]
導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
【００７５】
導電材は、正極活物質層中に、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは１質量％以上であり、また上限は、通常５０質量％以下、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。
【００７６】
[[[結着剤]]]
正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば良いが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；ＳＢＲ（スチレン－ブタジエンゴム）、ＮＢＲ（アクリロニトリル－ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン－プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、ＥＰＤＭ（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック－１，２－ポリブタジエン

、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α－オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、１種を単独で用いても良く、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。

【００７７】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上、更に好ましくは３質量％以上であり、また、上限は通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下、更に好ましくは４０質量％以下、最も好ましくは１０質量％以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

【００７８】

[[[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、導電剤、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いても良い。

【００７９】

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

【００８０】

特に水系媒体を用いる場合、増粘剤と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。増粘剤としては、特に制限はないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いても、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。更に増粘剤を添加する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、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％以上であり、上限としては、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％以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

【００８１】

[[[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。

【００８２】

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。薄膜の厚さは任意であるが、通常１μｍ以上、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、また、上限は通常１ｍｍ以下、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

【００８３】

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活物質層厚さ）／（集電体の厚さ）が１５０以下であることが好ましく、特に好ましくは２０以下、より好ましくは１０以下であり、下限は０．１以上が好ましく、特に好ましくは０．４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。

【００８４】

[[[電極面積]]]

高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する前記正極の電極面積の総和が面積比で２０倍以上とすることが好ましく、更に４０倍以上とすることがより好ましい。外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合材層に対向する正極合材層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合材層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

【００８５】

[[[放電容量]]]

本発明の非水系電解液を用いる場合、二次電池の１個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量（電池を満充電状態から放電状態まで放電したときの電気容量）が、３アンペアーアワー（Ａｈ）以上であると、低温放電特性の向上効果が大きくなるため特に好ましい。そのため、正極板は、放電容量が満充電で、３アンペアーアワー（Ａｈ）以上２０Ａｈ以下になるように設計することが好ましく、更に４Ａｈ以上１０Ａｈ以下がより好ましい。３Ａｈ未満では、大電流の取り出し時に電極反応抵抗による電圧低下が大きくなり電力効率が悪くなる場合がある。この場合、低温放電特性も悪化し、特定量の非対称鎖状カーボネートとジフルオロリン酸リチウムを含有する本発明の非水系電解液を用いた場合に得られる低温放電特性の向上が不十分になる場合がある。

【００８６】

一方、２０Ａｈより大きい場合には、電極反応抵抗が小さくなり電力効率は良くなるが、パルス充放電時の電池内部発熱による温度分布が大きく、充放電繰り返しの耐久性が劣り、また、過充電や内部短絡等の異常時の急激な発熱に対して放熱効率も悪くなり、内圧が上昇してガス放出弁が作動する現象（弁作動）、電池内容物が外に激しく噴出する現象（破裂）に至る確率が上がる場合がある。

【００８７】

[[[正極板の厚さ]]]

正極板の厚さは特に限定されるものではないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは２０μｍ以上で、上限としては、好ましくは２００μｍ以下、より好ましくは１００μｍ以下である。

【００８８】

［負極］

以下に本発明の非水系電解液二次電池に使用される負極について説明する。
[[負極活物質]]
以下に負極に使用される負極活物質について述べる。
[[[組成]]]
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、ＳｎやＳｉ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。

【００８９】
金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であれば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。

【００９０】
炭素質材料としては、
（１）天然黒鉛、
（２）人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質；炭素質物質［例えば天然黒鉛、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、或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を一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物（例えば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、或いは乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流系重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等分解系石油重質油、更に、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジン等のＮ環化合物、チオフェン、ビチオフェン等のＳ環化合物、ビフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、これらのものの不溶化処理品、含窒素性のポリアクリロニトリル、ポリピロール等の有機高分子、含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子、セルロース、リグニン、マンナン、ポリガラクトウロン酸、キトサン、サッカロースに代表される多糖類等の天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂）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］を４００から３２００℃の範囲で一回以上熱処理された炭素材料、
（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且つ／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且つ／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。

【００９１】
[[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、リチウムイオン二次電池については、次に示す（１）～（１９）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。

【００９２】
（１）Ｘ線パラメータ
炭素質材料は、学振法によるＸ線回折で求めた格子面（００２面）のｄ値（層間距離）が、０．３３５ｎｍ以上であることが好ましく、上限は、通常０．３６０ｎｍ以下、好ましくは０．３５０ｎｍ以下、更に好ましくは０．３４５ｎｍ以下であることが望まれる。

また、学振法によるＸ線回折で求めた炭素質材料の結晶子サイズ（Ｌｃ）は、１．０ｎｍ以上であることが好ましく、中でも１．５ｎｍ以上であることが更に好ましい。

【００９３】

（２）灰分

炭素質材料中に含まれる灰分は、炭素質材料の全質量に対して、１質量％以下、中でも０．５質量％以下、特に０．１質量％以下、下限としては１ｐｐｍ以上であることが好ましい。上記の範囲を上回ると充放電時の電解液との反応による電池性能の劣化が無視できなくなる場合がある。この範囲を下回ると、製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要とし、コストが上昇する場合がある。

【００９４】

（３）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、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、更に好ましくは７μｍ以上である。また、上限は、通常１００μｍ以下、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは４０μｍ以下、更に好ましくは３０μｍ以下、特に好ましくは２５μｍ以下である。上記範囲を下回ると、不可逆容量が増大して、初期の電池容量の損失を招くことになる場合がある。また上記範囲を上回ると、塗布により電極を作製する際に、不均一な塗面になりやすく、電池製作工程上望ましくない場合がある。

【００９５】

本発明において体積基準平均粒径は、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（例えば、堀場製作所社製ＬＡ－７００）を用いて測定したメジアン径で定義する。

【００９６】

（４）ラマンＲ値、ラマン半値幅

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炭素質材料のラマンＲ値は、通常０．０１以上、好ましくは０．０３以上、より好ましくは０．１以上、上限としては１．５以下、好ましくは１．２以下、より好ましくは１以下、更に好ましくは０．５以下の範囲である。ラマンＲ値がこの範囲を下回ると、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易くなり、負荷特性の低下を招く場合がある。一方、この範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、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。

【００９７】

また、本発明の炭素質材料の１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常１０ｃｍ$^{-1}$以上、好ましくは１５ｃｍ$^{-1}$以上、また上限として、通常１００ｃｍ$^{-1}$以下、好ましくは８０ｃｍ$^{-1}$以下、より好ましくは６０ｃｍ$^{-1}$以下、更に好ましくは４０ｃｍ$^{-1}$以下の範囲である。ラマン半値幅がこの範囲を下回ると、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易くなり、負荷特性の低下を招く場合がある。一方、この範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、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。

【００９８】

ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（例えば、日本分光社製ラマン分光器）を用い、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。得られたラマンスペクトルについて、１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_{A}$の強度Ｉ$_{A}$と、１３６０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_{B}$の強度Ｉ$_{B}$とを測定し、その強度比Ｒ（Ｒ＝Ｉ$_{B}$／Ｉ$_{A}$）を

算出して、これを炭素質材料のラマンＲ値と定義する。また、得られたラマンスペクトルの１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_A$の半値幅を測定し、これを炭素質材料のラマン半値幅と定義する。

【００９９】

なお、ここで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：５１４．５ｎｍ
・試料上のレーザーパワー　：１５～２５ｍＷ
・分解能　：１０～２０ｃｍ$^{-1}$
・測定範囲　：１１００ｃｍ$^{-1}$～１７３０ｃｍ$^{-1}$
・ラマンＲ値、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

【０１００】

（５）ＢＥＴ比表面積

ＢＥＴ法を用いて測定した炭素質材料の比表面積は、通常０．１ｍ^2／ｇ以上、好ましくは０．７ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは１．０ｍ^2／ｇ以上、更に好ましくは１．５ｍ^2／ｇ以上である。上限は、通常１００ｍ^2／ｇ以下、好ましくは２５ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは１５ｍ^2／ｇ以下、更に好ましくは１０ｍ^2／ｇ以下である。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易く、リチウムが電極表面で析出し易くなる場合がある。一方、この範囲を上回ると、負極材料として用いた時に電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなり易く、好ましい電池が得られにくい場合がある。

【０１０１】

ＢＥＴ法による比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用い、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点法によって測定した値を用いる。

【０１０２】

（６）細孔径分布

炭素質材料の細孔径分布は、水銀ポロシメトリー（水銀圧入法）により求められる、細孔の直径が０．０１μｍ以上、１μｍ以下に相当する粒子内の空隙、粒子表面のステップによる凹凸、粒子間の接触面等の量が、０．０１ｍＬ／ｇ以上、好ましくは０．０５ｍＬ／ｇ以上、より好ましくは０．１ｍＬ／ｇ以上、上限として０．６ｍＬ／ｇ以下、好ましくは０．４ｍＬ／ｇ以下、より好ましくは０．３ｍＬ／ｇ以下の範囲である。この範囲を上回ると、極板化時にバインダーが多量に必要となる場合がある。下回ると、高電流密度充放電特性が低下し、且つ充放電時の電極の膨張収縮の緩和効果が得られない場合がある。

【０１０３】

また、０．０１μｍ～１００μｍの範囲の細孔径に相当する全細孔容積が、好ましくは０．１ｍＬ／ｇ以上、より好ましくは０．２５ｍＬ／ｇ以上、更に好ましくは０．４ｍＬ／ｇ以上、上限として１０ｍＬ／ｇ以下、好ましくは５ｍＬ／ｇ以下、より好ましくは２ｍＬ／ｇ以下の範囲である。この範囲を上回ると極板化時にバインダーが多量に必要となる場合がある。下回ると極板化時に増粘剤や結着剤の分散効果が得られない場合がある。

【０１０４】

また、平均細孔径が、好ましくは０．０５μｍ以上、より好ましくは０．１μｍ以上、更に好ましくは０．５μｍ以上、上限としては、通常５０μｍ以下、好ましくは２０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下の範囲である。この範囲を上回ると、バインダーが多量に必要となる場合がある。下回ると高電流密度充放電特性が低下する場合がある。

【０１０５】

水銀ポロシメトリー用の装置として、水銀ポロシメータ（オートポア９５２０：マイクロメリテックス社製）を用いた。試料約０．２ｇを、パウダー用セルに封入し、室温、真

空下（５０μｍＨｇ以下）にて１０分間脱気して前処理を実施した。引き続き、４ｐｓｉａ（約２８ｋＰａ）に減圧し水銀を導入し、４ｐｓｉａ（約２８ｋＰａ）から４００００ｐｓｉａ（約２８０ＭＰａ）までステップ状に昇圧させた後、２５ｐｓｉａ（約１７０ｋＰａ）まで降圧させた。昇圧時のステップ数は８０点以上とし、各ステップでは１０秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定した。こうして得られた水銀圧入曲線からＷａｓｈｂｕｒｎの式を用い、細孔径分布を算出した。なお、水銀の表面張力（γ）は４８５ｄｙｎｅ／ｃｍ、接触角（ψ）は１４０°とした。平均細孔径には累積細孔体積が５０％となるときの細孔径を用いた。

【０１０６】

（７）円形度

炭素質材料の球形の程度として円形度を用い、その粒径が３～４０μｍの範囲にある粒子の円形度が０．１以上が好ましく、特に好ましくは０．５以上、より好ましくは０．８以上、更に好ましくは０．８５以上、最も好ましくは０．９以上である。円形度が大きいと高電流密度充放電特性が向上するため好ましい。円形度は以下の式で定義され、円形度が１のときに理論的真球となる。

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）

【０１０７】

円形度の値としては、例えば、フロー式粒子像分析装置（例えば、シスメックスインダストリアル社製ＦＰＩＡ）を用い、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０．６～４００μｍに指定し、粒径が３～４０μｍの範囲の粒子について測定した値を用いる。

【０１０８】

円形度を向上させる方法は、特に限定されないが、球形化処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。球形化処理の例としては、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・物理的処理方法等が挙げられる。

【０１０９】

（８）真密度

炭素質材料の真密度は、通常１．４ｇ／ｃｍ^{3}以上、好ましくは１．６ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは１．８ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは２．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、上限としては２．２６ｇ／ｃｍ^{3}以下である。上限は黒鉛の理論値である。この範囲を下回ると炭素の結晶性が低すぎて初期不可逆容量が増大する場合がある。本発明においては、真密度は、ブタノールを使用した液相置換法（ピクノメータ法）によって測定したもので定義する。

【０１１０】

（９）タップ密度

炭素質材料のタップ密度は、通常０．１ｇ／ｃｍ^{3}以上、好ましくは０．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上、特に好ましくは１ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが望まれる。また上限は、好ましくは２ｇ／ｃｍ^{3}以下、更に好ましくは１．８ｇ／ｃｍ^{3}以下、特に好ましくは１．６ｇ／ｃｍ^{3}以下である。タップ密度がこの範囲を下回ると、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。一方、この範囲を上回ると、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。タップ密度は、正極活物質の項で記載した方法と同様の方法で測定され定義される。

【０１１１】

（１０）配向比

炭素質材料の配向比は、通常０．００５以上、好ましくは０．０１以上、より好ましく

は０．０１５以上、上限は、理論上０．６７以下の範囲である。この範囲を下回ると、高密度充放電特性が低下する場合がある。

【０１１２】

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６００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}で圧縮して得た成型体を、粘土を用いて測定用試料ホルダーの面と同一面になるようにセットしてＸ線回折を測定する。得られた炭素の（１１０）回折と（００４）回折のピーク強度から、（１１０）回折ピーク強度／（００４）回折ピーク強度で表わされる比を算出し、活物質の配向比と定義する。

【０１１３】

ここでのＸ線回折測定条件は次の通りである。なお、「２θ」は回折角を示す。

・ターゲット：Ｃｕ（Ｋα線）グラファイトモノクロメーター
・スリット　：
　発散スリット＝０．５度、受光スリット＝０．１５ｍｍ、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≦２θ≦８０度　１度／６０秒
　（００４）面：５２度≦２θ≦５７度　１度／６０秒

【０１１４】

（１１）アスペクト比（粉）

アスペクト比は理論上１以上であり、上限として１０以下、好ましくは８以下、更に好ましくは５以下である。上限を上回ると、極板化時にスジ引きがあったり、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。

【０１１５】

なお、アスペクト比は、３次元的に観察した時の炭素質材料粒子の最長となる径Ａ、それと直交する最短となる径Ｂとしたとき、Ａ／Ｂであらわされる。炭素粒子の観察は、拡大観察ができる走査型電子顕微鏡で行う。厚さ５０μｍ以下の金属板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、Ａ、Ｂを測定し、Ａ／Ｂの平均値を求める。

【０１１６】

（１２）副材混合

「副材混合」とは、負極電極中及び／又は負極活物質中に性質の異なる炭素質材料を２種以上含有していることである。ここで述べた性質とは、Ｘ線回折パラメータ、メジアン径、アスペクト比、ＢＥＴ比表面積、配向比、ラマンＲ値、タップ密度、真密度、細孔分布、円形度、灰分量の一つ以上の特性を示す。特に好ましい実施の形態としては、体積基準粒度分布がメジアン径を中心としたときに左右対称とならないことや、ラマンＲ値が異なる炭素質材料を２種以上含有していること、Ｘ線パラメータが異なること等が挙げられる。

【０１１７】

その効果の一例としては、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が導電剤として含有されることにより電気抵抗を低減させること等が挙げられる。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。導電剤として添加する場合には０．１質量％以上、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．６質量％以上であり、上限としては４５質量％以下、好ましくは４０質量％の範囲である。この範囲を下回ると、導電性向上の効果が得にくい場合がある。上回ると、初期不可逆容量の増大を招く場合がある。

【０１１８】

（１３）電極作製

電極の製造は、常法によればよい。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。電池の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、好ましくは２０μｍ以上、より好ましくは３０μｍ以上であり、上限は、通常１５０μｍ以下、好ましくは１２０μｍ以下、より好ましくは１００μｍ以下である。この範囲を上回ると、電解液が集電体界面付近まで浸透しにくいため、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たり、圧縮成形によりペレット電極としても良い。

【０１１９】

（１４）集電体

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。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、更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。銅箔の厚さが２５μｍ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。

【０１２０】

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。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された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良い。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～１μｍ程度までのクロメート処理、Ｔｉ等の下地処理等）がなされていても良い。

【０１２１】

集電体基板には、更に次のような物性が望まれる。

(1)平均表面粗さ（Ｒａ）

ＪＩＳＢ０６０１－１９９４に記載の方法で規定される集電体基板の活物質薄膜形成面の平均表面粗さ（Ｒａ）は、特に制限されないが、通常０．０５μｍ以上、好ましくは０．１μｍ以上、特に好ましくは０．１５μｍ以上であり、上限は、通常１．５μｍ以下、好ましくは１．３μｍ以下、特に好ましくは１．０μｍ以下である。集電体基板の平均表面粗さ（Ｒａ）を上記した下限と上限の間の範囲内とすることにより、良好な充放電サイクル特性が期待できる。上記下限値以上とすることにより、活物質薄膜との界面の面積が大きくなり、活物質薄膜との密着性が向上する。平均表面粗さ（Ｒａ）の上限値は特に制限されるものではないが、平均表面粗さ（Ｒａ）が１．５μｍを超えるものは電池として実用的な厚みの箔としては一般に入手しにくいため、１．５μｍ以下のものが好ましい。

【０１２２】

(2)引張強度

集電体基板の引張強度は、特に制限されないが、通常１００Ｎ／ｍｍ^{2}以上、好ましくは２５０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、更に好ましくは４００Ｎ／ｍｍ^{2}以上、特に好ましくは５００Ｎ／ｍｍ^{2}以上である。引張強度とは、試験片が破断に至るまでに要した最大引張力を、試験片の断面積で割ったものである。本発明における引張強度は、伸び率と同様な装置及び方法で測定される。引張強度が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う活物質薄膜の膨張・収縮による集電体基板の亀裂を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

【０１２３】

(3)０．２％耐力

集電体基板の０．２％耐力は、特に制限されないが、通常３０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、好まし

くは１５０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、特に好ましくは３００Ｎ／ｍｍ^{2}以上である。０．２％耐力とは、０．２％の塑性（永久）歪みを与えるに必要な負荷の大きさであり、この大きさの負荷を加えた後に除荷しても０．２％変形している事を意味している。０．２％耐力は、伸び率と同様な装置及び方法で測定される。０．２％耐力が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う活物質薄膜の膨張・収縮による集電体基板の塑性変形を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

【０１２４】

金属薄膜の厚さは任意であるが、通常１μｍ以上、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上である。また、上限は、通常１ｍｍ以下、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは３０μｍ以下である。１μｍ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１００μｍ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。また、金属薄膜は、メッシュ状でもよい。

【０１２５】

（１５）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は限定されないが、（電解液注液直前の片面の活物質層厚さ）／（集電体の厚さ）が１５０以下であることが好ましく、特に好ましくは２０以下、より好ましくは１０以下であり、下限は０．１以上が好ましく、特に好ましくは０．４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、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。

【０１２６】

（１６）電極密度

負極活物質を電極化した際の電極構造は特には限定されないが、集電体上に存在している活物質の密度は、好ましくは１ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは１．２ｇ／ｃｍ^3、更に好ましくは１．３ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、上限として２ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは１．９ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは１．８ｇ／ｃｍ^{3}以下、更に好ましくは１．７ｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲である。この範囲を上回ると活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

【０１２７】

（１７）バインダー

活物質を結着するバインダーとしては、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。具体的には、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・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良い。

【０１２８】

スラリーを形成するための溶媒としては、活物質、バインダー、並びに必要に応じて使用される増粘剤及び導電剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特

に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いても良い。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。

【０１２９】

特に水系溶媒を用いる場合、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良い。

【０１３０】

活物質に対するバインダーの割合は、０．１質量％以上が好ましく、特に好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．６質量％以上であり、上限としては、通常２０質量％以下、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、更に好ましくは８質量％以下の範囲である。この範囲を上回ると、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。また下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。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、０．１質量％以上、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．６質量％以上であり、上限としては５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは２質量％以下の範囲である。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、１質量％以上、好ましくは２質量％以上、より好ましくは３質量％以上であり、上限としては、通常１５質量％以下、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは８質量％以下の範囲である。

【０１３１】

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良い。

【０１３２】

更に増粘剤を添加する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、０．１質量％以上、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは０．６質量％以上であり、上限としては５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは２質量％以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、負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負極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

【０１３３】

（１８）極板配向比

極板配向比は、０．００１以上が好ましく、特に好ましくは０．００５以上、より好ましくは０．０１以上、上限は理論値である０．６７以下である。この範囲を下回ると、高密度充放電特性が低下する場合がある。

【０１３４】

極板配向比の測定は次のとおりである。目的密度にプレス後の負極電極について、Ｘ線回折により電極の活物質配向比を測定する。具体的手法は特に制限されないが、標準的な方法としては、Ｘ線回折により炭素の（１１０）回折と（００４）回折のピークを、プロファイル関数として非対称ピアソンVIIを用いてフィッティングすることによりピーク分離を行ない、（１１０）回折と（００４）回折のピークの積分強度を各々算出する。得られた積分強度から、（１１０）回折積分強度／（００４）回折積分強度で表わされる比を算出する。該測定で算出される電極の活物質配向比を極板配向比と定義する。

【０１３５】
ここでのＸ線回折測定条件は次の通りである。なお、「２θ」は回折角を示す。
・ターゲット：Ｃｕ（Ｋα線）グラファイトモノクロメーター
・スリット　：発散スリット＝１度、受光スリット＝０．１ｍｍ、散乱スリット＝１度
・測定範囲、及び、ステップ角度／計測時間：
（１１０）面：７６．５度≦２θ≦７８．５度　０．０１度／３秒
（００４）面：５３．５度≦２θ≦５６．０度　０．０１度／３秒
・試料調整　：硝子板に０．１ｍｍ厚さの両面テープで電極を固定
【０１３６】
（１９）インピーダンス
放電状態から公称容量の６０％まで充電した時の負極の抵抗が１００Ω以下が好ましく、特に好ましくは５０Ω以下、より好ましくは２０Ω以下、及び／又は二重層容量が１×10^{-6}Ｆ以上が好ましく、特に好ましくは１×10^{-5}Ｆ以上、より好ましくは１×10^{-4}Ｆ以上である。この範囲であると出力特性が良く好ましい。
【０１３７】
負極の抵抗及び二重層容量は、次の手順で測定する。測定するリチウムイオン二次電池は、公称容量を５時間で充電できる電流値にて充電した後に、２０分間充放電をしない状態を維持し、次に公称容量を１時間で放電できる電流値で放電したときの容量が公称容量の８０％以上あるものを用いる。前述の放電状態のリチウムイオン二次電池について公称容量を５時間で充電できる電流値にて公称容量の６０％まで充電し、直ちにリチウムイオン二次電池をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内に移す。ここで該リチウムイオン二次電池を負極が放電又はショートしない状態ですばやく解体して取り出し、両面塗布電極であれば、片面の電極活物質を他面の電極活物質を傷つけずに剥離し、負極電極を１２．５ｍｍφに２枚打ち抜き、セパレータを介して活物質面がずれないよう対向させる。電池に使用されていた電解液６０μＬをセパレータと両負極間に滴下して密着し、外気と触れない状態を保持して、両負極の集電体に導電をとり、交流インピーダンス法を実施する。測定は温度２５℃で、10^{-2}～10^{5}Ｈｚの周波数帯で複素インピーダンス測定を行ない、求められたコール・コール・プロットの負極抵抗成分の円弧を半円で近似して表面抵抗（Ｒ）と、二重層容量（Ｃｄｌ）を求める。
【０１３８】
負極板の面積は特に限定されるものではないが、対向する正極板よりもわずかに大きくして正極板が負極板から外にはみ出すことがないように設計する。充放電を繰り返したサイクルの寿命や高温保存による劣化を抑制する観点から、できる限り正極に等しい面積に近づけることが、より均一かつ有効に働く電極割合を高めて特性が向上するので好ましい。特に、大電流で使用される場合には、この電極面積の設計が重要である。
【０１３９】
負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に限定されるものではないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは通常１５μｍ以上、好ましくは２０μｍ以上、より好ましくは３０μｍ以上であり、上限は１５０μｍ以下、好ましくは１２０μｍ以下、より好ましくは１００μｍ以下である。
【０１４０】
［セパレータ］
本発明で用いられるセパレータは、両極間を電子的に絶縁する所定の機械的強度を有し、イオン透過度が大きく、かつ、正極と接する側における酸化性と負極側における還元性への耐性を兼ね備えるものであれば特に限定されるものではない。このような要求特性を有するセパレータの材質として、樹脂、無機物、ガラス繊維等が用いられる。前記樹脂としては、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン等が用いられる。具体的には、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

【０１４１】
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、窒化アルミニウム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、粒子形状若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０．０１～１μｍ、厚さが５～５０μｍ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１μｍ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。
【０１４２】
［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。
【０１４３】
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、４０％～９０％にすることが好ましく、５０％～８０％にすることが更に好ましい。前記の電極群占有率が４０％未満では、電池容量が小さくなり、また、９０％以上では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、更には、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。
【０１４４】
［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二次電池による低温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必要がある。こうした内部抵抗が小さい場合、本発明の二次電池用非水系電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。
【０１４５】
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。一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。
【０１４６】
前述の構造を最適化することにより、内部抵抗をできるだけ小さくすることができる。大電流で用いられる電池では、１０ｋＨｚ交流法で測定されるインピーダンス（以下、「直流抵抗成分」と略記する）を１０ミリオーム（ｍΩ）以下にすることが好ましく、直流抵抗成分を５ミリオーム（ｍΩ）以下にすることがより好ましい。直流抵抗成分を０．１ミリオーム未満にすると高出力特性が向上するが、用いられる集電構造材の占める比率が増え、電池容量が減少する場合がある。
【０１４７】
本発明の非水系電解液は、電極活物質に対するリチウムの脱挿入に係わる反応抵抗の低減に効果があり、それが良好な低温放電特性を実現できる要因になっていると考えられる。しかし、直流抵抗が大きな電池では、直流抵抗に阻害されて反応抵抗低減の効果を低温放電特性に１００％反映できないことがわかった。直流抵抗成分の小さな電池を用いることでこれを改善し、本発明の非水系電解液の効果を充分に発揮できるようになる。
【０１４８】
また、非水系電解液の効果を引き出し、高い低温放電特性をもつ電池を作製するという観点からは、この要件と前述した二次電池の１個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量（電池を満充電状態から放電状態まで放電したときの電気容量）が、３アンペア

ーアワー（Ａｈ）以上である、という要件を同時に満たすことが特に好ましい。

【０１４９】

［外装ケース］

外装ケースの材質は用いられる非水系電解質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。

【０１５０】

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、樹脂製ガスケット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。

【０１５１】

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。

【０１５２】

［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。

【実施例】

【０１５３】

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

【０１５４】

＜正極の作製＞

正極活物質としてのコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）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厚さ２０μｍのアルミ箔の両面に塗布して乾燥し、プレス機で厚さ８０μｍに圧延したものを幅５２ｍｍ、長さ８３０ｍｍに切り出し、正極とした。ただし、表裏とも長さ方向に５０ｍｍの無塗工部を設けてあり、活物質層の長さは７８０ｍｍである。

【０１５５】

＜負極の作製＞

人造黒鉛粉末ＫＳ－４４（ティムカル社製、商品名）９８重量部に、増粘剤、バインダーとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度１質量％）１００重量部、及び、スチレン－ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン－ブタジエンゴムの濃度５０質量％）２重量部を加え、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負極集電体である厚さ１８μｍの銅箔上の両面に均一に塗布し、乾燥後、更にプレス機で厚さ８５μｍに圧延したものを幅５６ｍｍ、長さ８５０ｍｍに切り出し、負極とした。ただし、表裏とも長さ方向に３０ｍｍの無塗工部を設けてある。

【０１５６】

＜電池の組立＞

正極と負極を、正極と負極が直接接触しないようにポリエチレン製のセパレータとともに重ねて捲回し、電極体とした。正極及び負極の端子が外部に出るようにして電池缶に収容した。次いで、これに後述する電解液を５ｍＬ注入した後、かしめ成形を行い、１８６５０型円筒電池を作製した。二次電池の１個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量、すなわち、この電池の定格放電容量は、約０．７アンペアーアワー（Ａｈ）であり、１０ｋＨｚ交流法で測定される直流抵抗成分は、約３５ミリオーム（ｍΩ）であった。

【０１５７】

＜電池の評価＞

（初期充放電）

作製した電池を、２５℃において０．２Ｃの定電流定電圧充電法で４．２Ｖまで充電した後、０．２Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電した。これを５サイクル行って電池を安定させた。このときの第５サイクルの放電容量を初期容量とした。なお、１時間率の放電容量による定格容量を１時間で放電する電流値を１Ｃとする。

【０１５８】

（サイクル試験）

初期充放電を実施した電池を、６０℃において、１Ｃの定電流定電圧で４．２Ｖまで充電した後、１Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電する充放電を５００サイクル行った。このときの第１サイクル放電容量に対する第５００サイクル放電容量の割合をサイクル維持率とした。

【０１５９】

（低温試験）

初期充放電を実施した電池を、２５℃において、０．２Ｃの定電流定電圧充電法で４．２Ｖまで充電した後、－３０℃において０．２Ｃの定電流放電を実施した。このときの放電容量を初期低温容量とし、初期容量に対する初期低温容量の割合を初期低温放電率とした。

【０１６０】

また、サイクル試験後の電池を２５℃において０．２Ｃの定電流定電圧充電法で４．２Ｖまで充電した後、０．２Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電した。これを３サイクル行い、その第３サイクルの放電容量をサイクル後容量とした。その後、同一の電池を２５℃において０．２Ｃの定電流定電圧充電法で４．２Ｖまで充電した後、－３０℃において０．２Ｃの定電流放電を実施した。このときの放電容量をサイクル後低温容量とし、サイクル後容量に対するサイクル後低温容量の割合をサイクル後低温放電率とした。

【０１６１】

実 施 例 １

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合物（体積比２：４：４）に、ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）を０．９ｍｏｌ／Ｌとなるように加えて溶解し、この混合溶液に、Inorganic Nuclear Chemistry Letters(1969), 5(7)の第５８１頁～第５８２頁に記載の方法に従って製造したジフルオロリン酸リチウムを０．３質量％となるように含有させ、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いて、１８６５０型円筒電池を作製し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。なお、サイクル後の低温容量測定後の電池から遠心分離機にて電解液を回収し、エステル交換反応で生成したジメチルカーボネート（ＤＭＣ）の量をガスクロマトグラフィー（ＧＣ）により分析したところ、電解液中の０．５質量％であった。

【０１６２】

比 較 例 １

ジフルオロリン酸リチウムを含有させなかった以外は実施例１と同様にして、１８６５０型円筒電池を作製し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。なお、サイクル後の低温容量測定後の電池から遠心分離機にて電解液を回収し、エステル交換反応で生成したジメチルカーボネート（ＤＭＣ）の量をガスクロマトグラフィー（Ｇ

Ｃ）により分析したところ、電解液中の９．７質量％であった。

【０１６３】

比 較 例 ２

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（ＥＣ）、及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）の混合物（体積比２：８）に、ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）を０．９ｍｏｌ／Ｌとなるように加えて溶解し、この混合溶液に、ジフルオロリン酸リチウムを０．３質量％となるように含有させ、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いて、１８６５０型円筒電池を作製し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。

【０１６４】

実 施 例 ２

エチルメチルカーボネートの代わりにメチル－ｎ－プロピルカーボネートを用いた以外は実施例１と同様にして、１８６５０型円筒電池を作製し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。

【０１６５】

比 較 例 ３

ジフルオロリン酸リチウムを含有させなかった以外は実施例２と同様にして、１８６５０型円筒電池を作製し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。

【０１６６】

＜二次電池の作製－２＞

＜正極の作製＞

正極活物質としてのコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）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厚さ１５μｍのアルミ箔の両面に塗布して乾燥し、プレス機で厚さ８０μｍに圧延したものを、活物質層のサイズとして幅１００ｍｍ、長さ１００ｍｍ及び幅３０ｍｍの未塗工部を有する形状に切り出し、正極とした。

【０１６７】

＜負極の作製＞

人造黒鉛粉末ＫＳ－４４（ティムカル社製、商品名）９８重量部に、増粘剤、バインダーとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度１質量％）１００重量部、及び、スチレン－ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン－ブタジエンゴムの濃度５０質量％）２重量部を加え、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１０μｍの銅箔の両面に塗布して乾燥し、プレス機で厚さ７５μｍに圧延したものを、活物質層のサイズとして幅１０４ｍｍ、長さ１０４ｍｍ及び幅３０ｍｍの未塗工部を有する形状に切り出し、負極とした。

【０１６８】

＜電池の組立＞

正極３２枚と負極３３枚は交互となるように配置し、各電極の間に多孔性ポリエチレンシートのセパレータ（厚さ２５μｍ）が挟まれるよう積層した。この際、正極活物質面が負極活物質面内から外れないよう対面させた。この正極と負極それぞれについての未塗工部同士を溶接して集電タブを作製し、電極群としたものを電池缶（外寸：１２０×１１０×１０ｍｍ）に封入した。その後、電極群を装填した電池缶に後述する非水系電解液を２０ｍＬ注入して、電極に充分浸透させ、密閉し角型電池を作製した。二次電池の１個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量、すなわち、この電池の定格放電容量は、約６アンペアーアワー（Ａｈ）であり、１０ｋＨｚ交流法で測定される直流抵抗成分は約５ミリオーム（ｍΩ）であった。

【０１６９】

実 施 例 ３

実施例１で用いた電解液を用いて角型電池を作製し、実施例１と同様の方法でサイクル試験、低温試験を実施し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。

【０１７０】

比 較 例 ４

比較例１で用いた電解液を用いて角型電池を作製し、サイクル試験、低温試験を実施し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。

【０１７１】

比 較 例 ５

比較例２で用いた電解液を用いて角型電池を作製し、サイクル試験、低温試験を実施し、サイクル維持率及び低温放電率を測定した。結果を表１に示す。

【０１７２】

【表１】

ＮＯ.	電池	サイクル維持率（%）	初期低温放電率（%）	サイクル後低温放電率（%）
実施例１	円筒	64	68	64
比較例１	円筒	58	59	50
比較例２	円筒	60	60	50
実施例２	円筒	63	65	63
比較例３	円筒	55	57	45
実施例３	角型	73	74	71
比較例４	角型	68	62	53
比較例５	角型	68	63	59

【０１７３】

表１から明らかなように、円筒電池（実施例１、２、比較例１～３）、角型電池（実施例３、比較例４、５）毎に比較すると、非水系電解液中に非対称鎖状カーボネートとジフルオロリン酸塩を共に含有する実施例のリチウム二次電池は、そのどちらかを含有していない比較例のリチウム二次電池に比べて、サイクル維持率、低温放電率が共に改善されていることが分かった。

【０１７４】

上述の通り、本実施例と本比較例の円筒電池の定格放電容量は、３アンペアーアワー（Ａｈ）未満であり、直流抵抗成分は、１０ミリオーム（ｍΩ）より大きい。一方、本実施例と本比較例の角型電池の定格放電容量は、３アンペアーアワー（Ａｈ）以上であり、直流抵抗成分は、１０ミリオーム（ｍΩ）以下である。すなわち、本実施例、本比較例の角型電池では、円筒電池よりも抵抗が小さく、電気容量は大きい。そして、比較例１に対する実施例１の低温特性向上度合いよりも、比較例４に対する実施例３の低温特性向上度合いは大きく、電気容量が大きい二次電池や直流抵抗の小さい二次電池において、本発明の効果がより大きいことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【０１７５】

本発明の二次電池用非水系電解液や非水系電解液用二次電池の用途は特に限定されず、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、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルＣＤ、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、

メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、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、カメラ等を挙げることができる。特に、本発明の二次電池は、良好なサイクル特性と、常に高い低温特性を得られることから、寒暖差の激しい環境下での用途に、広く好適に利用できるものである。