

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/156428 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054475
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014)
- (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 2013-062958 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) 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: 石野 智則(ISHINO, Tomonori); 〒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). 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). 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). 石地 洋平(ISHIJ, Yohei); 〒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). 八幡 稔彦(YAWATA, Toshihiko); 〒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).

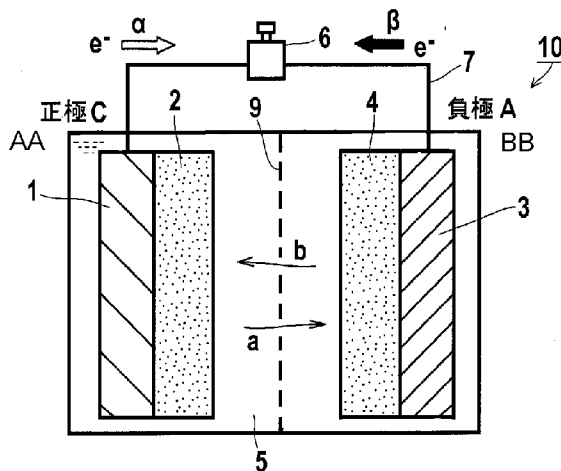
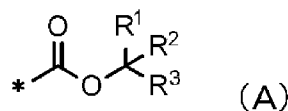
(74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).

(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, IR, IS, 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.

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水二次電池用電解液及び非水二次電池



AA Positive electrode (C)
BB Negative electrode (A)

(57) Abstract: An electrolyte solution for nonaqueous secondary batteries, which contains an electrolyte, an organic solvent and a specific additive that has a structure expressed as functional group (A), and wherein 20-95% by volume of the organic solvent is configured of a primary chain carbonate compound and the specific additive is contained in an amount of 0.5-10% by mass of the whole electrolyte solution. (In the formula, each of R¹-R³ independently represents a hydrogen atom, a halogen atom or a hydrocarbon group; at least two moieties among the R¹-R³ moieties are hydrocarbon groups; each hydrocarbon group may have a group containing at least one atom that is selected from among an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom and a halogen atom; and * represents a bonding hand.)

(57) 要約: 電解質と有機溶媒と下記官能基 (A) で表される構造を有する特定添加剤とを含有する電解液であって、有機溶媒の 20~95 体積%が一級鎖状カーボネート化合物で構成され、特定添加剤を全電解液中に 0.5~10 質量%含有している非水二次電池用電解液。(R¹~R³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または炭化水素基である。R¹~R³の中で少なくとも 2 つは炭化水素基である。炭化水素基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも 1 種の原子を含む基を有することがある。* は結合手である。)



(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, 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及び非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水二次電池用電解液及び非水二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池やリチウム金属二次電池には、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、過加熱する、電極が短絡するなどの状況に至るものである。特に、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、使用上の信頼性確保の観点からも十分な対応が望まれてきた。

[0003] 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。

[0004] 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、2に開示されたシクロヘキシルベンゼンなどのアルキルベンゼン誘導体を含む電解液を用い、電池内部のガス圧力が所定圧力以上になると充電を遮断する装置と組み合わせて過充電時の安全を向上させる試みがなされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許3 1 1 3 6 5 2号公報

特許文献2：特開2 0 0 9－2 3 1 2 8 3号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 過充電防止剤に求められる性能としては、通常充電電位では動作を阻害せず、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。従来のガス発生型の過充電防止剤であるシクロヘキシルベンゼン等は、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。

[0007] そこで、本発明は、高い過充電防止性とその劣化抑制とを両立できる非水二次電池用電解液及び非水二次電池の提供を目的とする。

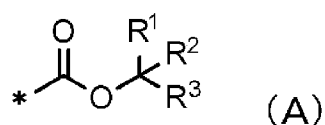
課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題は以下の手段によって解決された。

〔１〕電解質と有機溶媒と下記官能基（Ａ）で表される構造を有する特定添加剤とを含有する電解液であって、

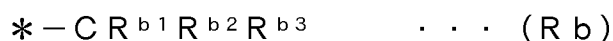
有機溶媒の２０～９５体積％が一級鎖状カーボネート化合物で構成され、特定添加剤を全電解液中に０．５～１０質量％含有している非水二次電池用電解液。

[化１]



（ $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または炭化水素基である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の中で少なくとも２つは炭化水素基である。炭化水素基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも１種の原子を含む基を有することがある。＊は結合手である。）

〔２〕 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が炭化水素基であるとき、炭化水素基が芳香族基または下記式 R^b で表されるアルキル基である〔１〕に記載の非水二次電池用電解液。



（ R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも１

種の原子を含む基である。ただし、 $R^1 \sim R^3$ が式 (R b) で表されるアルキル基のとき、その少なくともその1つにおいて、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} のうち少なくとも1つは水素原子、炭化水素基、または、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基である。*は結合手である。)

〔3〕 特定添加剤をなす化合物の官能基 (A) の数が2つ以上である〔1〕または〔2〕に記載の非水二次電池用電解液。

〔4〕 酸化を受けて酸を発生する官能基を有する酸発生剤を電解液中に含有する〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

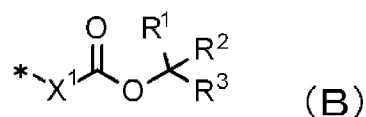
〔5〕 特定添加剤の官能基 (A) の分子中の数と分子量とが下記式 (a) の関係を満たす〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

$$\text{分子中の官能群 (A) の個数} / \text{化合物の分子量} \times 1000 \geq 5 \quad \dots$$

(a)

〔6〕 官能基 (A) が下記官能基 (B) で表される〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。

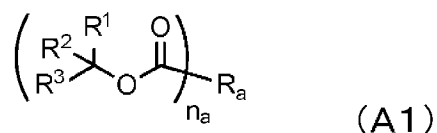
[化2]



〔 X^1 は酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む連結基である。 $R^1 \sim R^3$ は式 (A) における $R^1 \sim R^3$ と同義である。〕

〔7〕 特定添加剤が下記式 (A1) で表される〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

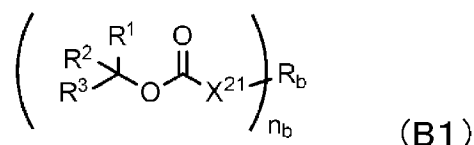
[化3]



〔 n_a は1～6の整数である。 R_a は n_a が1のときは有機基、 n_a が2以上のときは連結基を表す。 $R^1 \sim R^3$ は式(A)における $R^1 \sim R^3$ と同義である。〕

〔8〕式(A1)が下記式(B1)で表される〔7〕に記載の非水二次電池用電解液。

[化4]



〔 n_b は2～6の整数である。 R_b は2価～6価の連結基を表す。 X^{21} は酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む連結基である。 $R^1 \sim R^3$ は式(A1)における $R^1 \sim R^3$ と同義である。〕

〔9〕酸発生剤を全電解液中に0.1～5質量%含有する〔4〕～〔8〕のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

〔10〕一級直鎖カーボネート化合物が、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、またはメチル n -プロピルカーボネートである〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

〔11〕正極、負極、および〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の電解液を具備する非水電解液二次電池。

〔12〕ニッケル、もしくは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〔11〕に記載の非水電解液二次電池。

〔13〕チタン酸リチウム(LTO)または炭素材料を負極の活物質として用いた〔11〕または〔12〕に記載の非水電解液二次電池。

〔14〕特定添加剤が過充電時にガスを発生する化合物であり、且つ、電池内部の圧力が所定圧力以上になると電流を遮断する過充電防止装置を有している〔11〕～〔13〕のいずれか1項に記載の非水二次電池。

〔15〕過充電時に連鎖的に分解されガスを発生する化合物と電解質と有機

溶媒とを含有する非水二次電池用電解液。

発明の効果

[0009] 本発明の非水二次電池用電解液及び非水二次電池によれば、高い過充電防止性とその性能の劣化抑制とを両立することができる。

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

[0010] [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。

[図3]本発明の好ましい実施形態に係る感圧機構付き電池蓋体を模式的に示す一部断面側面図である。

[図4]C R 2 O 3 2 形コイン電池の構造を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の非水二次電池用電解液は特定添加剤と電解質と特定有機溶媒とを特定量で含有する。

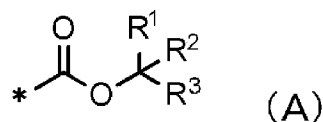
[0012] [特定添加剤]

本発明の特定添加剤は電解液中の酸化作用を受け分解しガスを発生する。この電解液中での詳細な反応機構は未解明の点を含むが以下のように推定される。過充電時の電極電位の上昇を受け、電解液中の有機溶媒成分または特定添加剤等が分解し、系内に酸（プロトン）を生成することがある。例えばそのプロトンが式（A）の官能基中のカルボニル基に作用しうる。これにより官能基（A）内で電子の移動が起こり、末端の $R^1 \sim R^3$ からなる成分が解離し、その成分の沸点が低い場合はガスとなって放出されることが考えられる。さらに、残されたC O O基の解離が生じ、これが二酸化炭素となって放出され、さらにガス発生量が増加する。このとき、上記 $R^1 \sim R^3$ からなる成分はアルケンとなると解され、アルケンが生じる際に発生するプロトンが系内に

放出される。このプロトンがさらに特定添加剤中のカルボニル基に作用し、上述したガス放出反応を進行させる。つまり、特定添加剤の分解に係る連鎖反応が進行し、過充電時に迅速かつ多量のガス発生が促され、本発明の顕著な効果につながったものと考えられる。非水電解液のガス発生について、上記のような連鎖反応機構を利用したこと自体、これまでにない新規な着想である。

[0013] 本発明の特定添加剤はその分子内に下記官能基（A）を1つ以上有する。

[化5]



[0014] ・ R¹～R³

R¹～R³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基（好ましくは炭素数1～22）であり、その中で少なくとも2つは上記炭化水素基（α位の炭素に炭素原子で置換する炭化水素基）である。上記炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む置換基Zを有することがある。

[0015] 上記炭化水素基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～12、より好ましくは炭素数3～6）、アリール基（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～10）が挙げられる。なかでも、アルキル基であることが好ましい。

R¹～R³は互いに結合して環を形成してもよい。このとき形成される環としては、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～12、より好ましくは炭素数3～6）が挙げられ、なかでも、シクロヘキシル基が好ましい。

[0016] 置換基Zとしては、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10）、アルコシカルボニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4）、アミノ基（好ましくは炭素数0～12、より好ましくは炭素数0～6、特に好ましくは炭素数0～3）、アシル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10）、シリル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素）、ハロゲン化アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）から選ばれる基である。

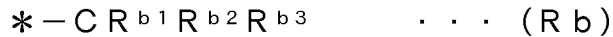
[0017] *は結合手である。

[0018] $R^1 \sim R^3$ としては、なかでもその2つ以上が、上記で規定のアルキル基または上記で規定のアリール基であることが好ましい。アルキル基がアラルキル基であるときは、上記規定の炭素数7～12であることが好ましい。

[0019] $R^1 \sim R^3$ が炭化水素基であるとき、その置換基（例えばアルキル鎖）中に、連結基（L）が介在していてもよく、連結基（L）としては、O、S、N、R（Rは炭素数1～12のアルキル基または炭素数6～22のアリール基）

、CO、COO、SO₂、これらの組み合わせが挙げられる。

[0020] 上記R¹～R³が炭化水素基であるとき、上記炭化水素基が芳香族基または下記式R^bで表されるアルキル基であることが好ましい。



[0021] 上記R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基である。ただし、R¹～R³が式(R^b)で表されるアルキル基のとき、その少なくともその1つにおいて、R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}のうち少なくとも1つは水素原子、炭化水素基、または、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基である。換言すると、式(R^b)で表される炭化水素基の少なくとも1つには、そのβ位(式(R^b)中のC)に少なくとも1つのハロゲン原子含有基以外の基があり、上記β位の基に水素原子が存在することが好ましい。

R¹～R³が芳香族基であるときにも、その少なくとも1つにおいて、上記芳香族基が水素原子をもつことが好ましい。

[0022] 上記R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}が炭化水素基であるとき、その好ましいものとして、上記R¹～R³の炭化水素の好ましいものとして例示したものが挙げられる。ハロゲン原子、あるいは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基としては、上記置換基Zが好ましい。

[0023] *は結合手である。

[0024] 上記特定添加剤において、その化合物の上記官能群(A)の数は特に制限されないが、2つ以上であることが好ましい。上限は特にないが、6つ以下であることが实际的である。

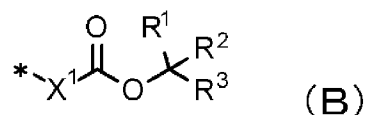
[0025] 本発明においては、上記特定添加剤の官能基(A)の分子中の数と分子量とが、下記式(a)の関係を満たすことが好ましい。ただし後述のA-1、

A-3のような2つの官能基でC=O基を共有するような場合官能基数は1とする。このパラメータは添加剤の添加量（質量）に対するガス発生能のある官能基の比率を示すものであり、単位質量当たりのガス発生量を示す指標となるものである。すなわち、このパラメータが大きいほど単位質量あたりのガス発生能が高いことを示唆するものである。式（a）の右辺は5であるが、6.5であることがより好ましい。

$$\text{分子中の官能群（A）の個数} / \text{化合物の分子量} \times 1000 \geq 5 \quad \dots \quad (a)$$

[0026] 上記官能基（A）の中で、その好ましい一態様として、下記官能基（B）で表される基が挙げられる。

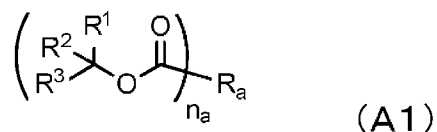
[化6]



[0027] X¹は酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む連結基である。上記連結基としては、上記連結基（L）の例が挙げられる。なかでも、O、S、NR（Rは炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～10のアリール基）が好ましい。R¹～R³は式（A）での定義と同義の基である。

[0028] 上記特定添加剤が下記式（A1）で表されることが好ましい。

[化7]



[0029] n_aは1～6の整数である。n_aで複数規定される基は互いに同じであっても異なってもよい。

[0030] R_a は n_a が1のときは有機基、 n_a が2以上のときは連結基を表す。

有機基としては、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10）、アミノ基（好ましくは炭素数0～12、より好ましくは炭素数0～6、特に好ましくは炭素数0～3）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～12、より好ましくは炭素数3～6）、アリール基（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～10）、ハロゲン化アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）が挙げられる。なかでも、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基であることが好ましい。

[0031] 連結基としては、炭素数1～12のアルカン連結基、炭素数3～12のシクロアルカン連結基、炭素数6～24のアリール連結基、炭素数3～12のヘテロアリール連結基、オキシ連結基（ $-O-$ ）、チオ連結基（ $-S-$ ）、ホスフィニデン連結基（ $-PR-$ ：Rは上記有機基と同義）、シリル連結基（ $-SiRR'-$ ：R、R'は上記有機基と同義）カルボニル連結基、イミノ連結基（ $-NR-$ ：Rは上記有機基と同義、式（A）ないし（B）の部位でもよく、Rがイミノ基をさらに有し式（A）ないし（B）の部位を連結してもよい）、またはその組み合わせであることが好ましく、なかでも、炭素数1～7のアルカン連結基、炭素数6～24のアリール連結基、オキシ連結基、イミノ連結基、チオ連結基またはその組み合わせであることが好ましい。ここで、連結基とは上記基の2価以上の基を意味し、アルカン連結基というときには、アルキレン基（2価）、アルカントリイル基（3価）、アルカ

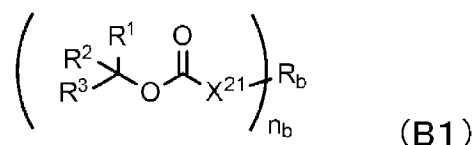
ンテトライル基（４価）を含む意味である。これらの連結基は、さらに上記置換基Zを有していたり、上記連結基（L）を介していたりしてもよい。

[0032] なかでも、 R_a は $R_a' - X^1 - *$ であることが好ましい。 R_a' は、２～４価のアルカン連結基（好ましくは炭素数１～１２、より好ましくは炭素数１～８）、２～４価のアリール連結基（好ましくは炭素数６～１４、より好ましくは炭素数６～１０）、上記連結基（L）を１～８個介在する２～４価のアルカン連結基（好ましくは炭素数１～１２、より好ましくは炭素数１～８）が好ましい。 X^1 は上記式（B）と同義である。 $*$ は結合手を表す。このとき、 R_a' は $\# - R_a' - X^1 - R_a' - \#$ という形で連結基を構成していてもよい。 $\#$ は $R_a' - X^1$ との結合位置を表し、 $\#$ の数の合計が n_a と等しくなる。

[0033] $R^1 \sim R^3$ は式（A）での定義と同義の基である。

[0034] 上記式（A 1）は下記式（B 1）で表されることが好ましい。

[化8]



[0035] n_b は２～６の整数である。

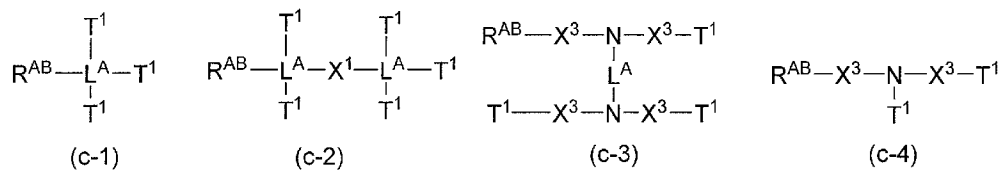
[0036] R_b は２価～６価の連結基を表す。上記連結基の好ましい例としては、上記 R_a で例示した連結基が挙げられる。なかでも、 $R_a' - *$ または $\# - R_a' - X^1 - R_a' - \#$ であることが好ましい。 $*$ は X^{21} との結合位置を表し、その結合位置の数は n_b と等しい。 $\#$ は X^{21} との結合位置を表し、その結合位置の数の合計は n_b と等しい。

[0037] X^{21} は酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも１種の原子を含む連結基である。その好ましいものは、 X^1 と同じである。

[0038] $R^1 \sim R^3$ は式（A）での定義と同義の基である。

さらに、特定添加剤は下記式（c-1）～（c-4）のいずれかであることが好ましい。式中 R^{AB} は式（A）または（B）の置換基である。 T^1 は水素

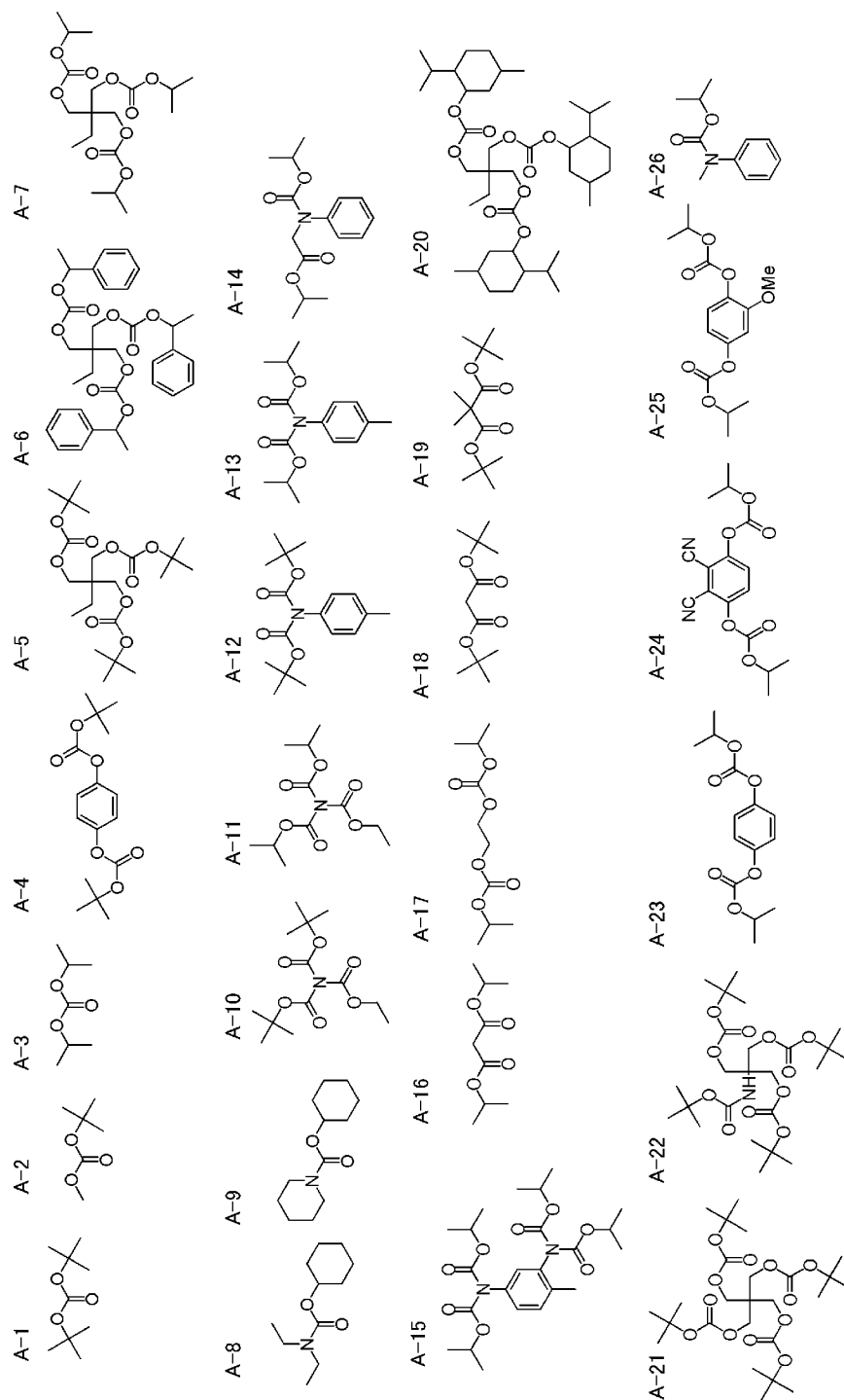
原子、式 (A) または (B) の置換基、あるいはアルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 12、より好ましくは炭素数 1 ～ 8、特に好ましくは炭素数 1 ～ 3）である。L^A はアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ～ 12、より好ましくは炭素数 1 ～ 8）またはアリーレン基（好ましくは炭素数 6 ～ 14、より好ましくは炭素数 6 ～ 10）である。X³ は単結合またはアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ～ 12、より好ましくは炭素数 1 ～ 8、特に好ましくは炭素数 1 ～ 3）である。



[0039] 以下に、特定添加剤の具体例を示すが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

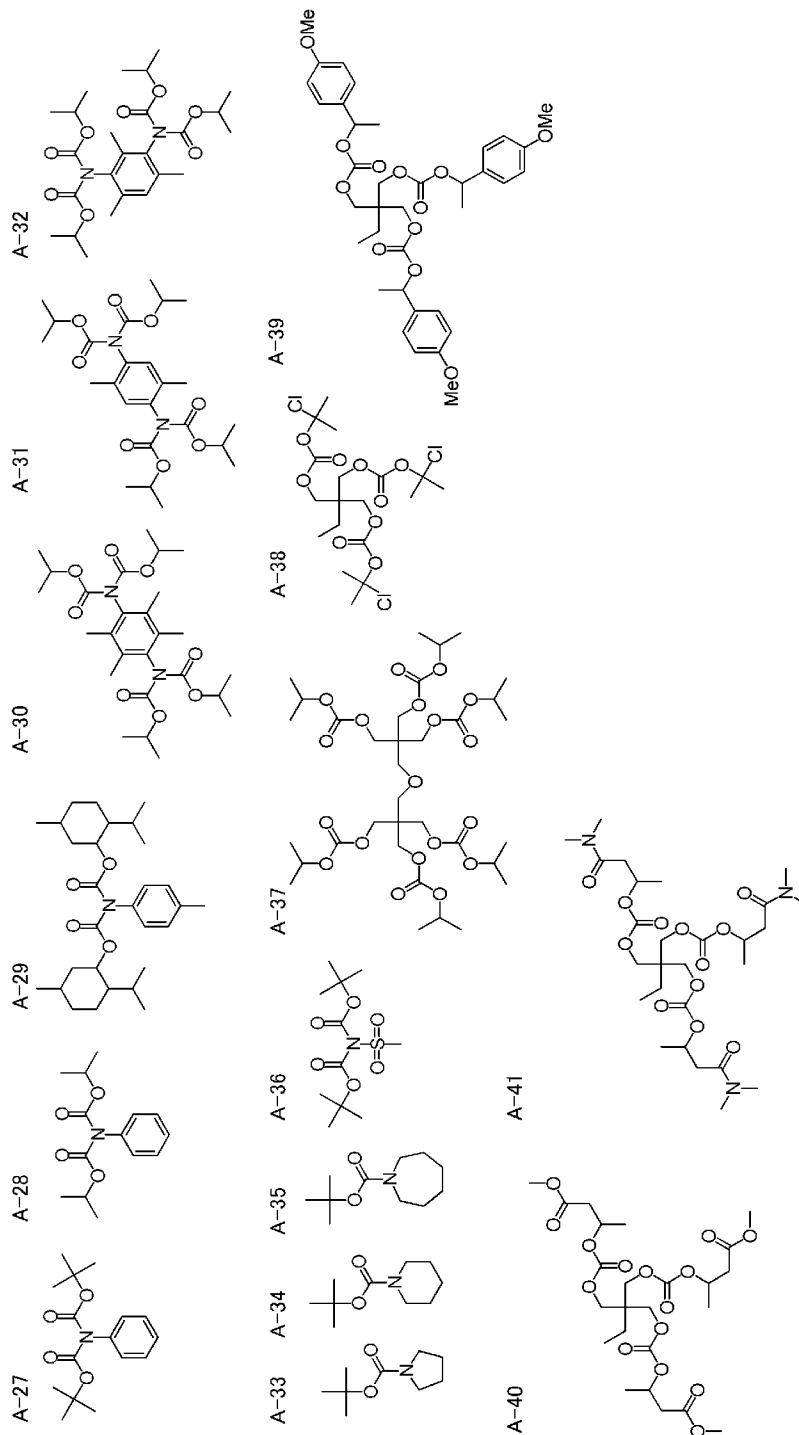
[0040]

[化9]



[0041]

[化10]



[0042] 特定添加剤の電解液中の濃度は特に限定されないが、電池の通常充電時の充放電を阻害せず、過充電時に十分なガス発生を促す観点から、電解液全量（電解質を含む）中、0.5質量%以上であり、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることが特に好ましい。上限は、10質量%以

下であり、8質量%以下であることがより好ましく、5質量%未満であることがさらに好ましく、4.5質量%以下であることが特に好ましい。上記下限値以上とすることで良好な過充電防止性（ガス発生性）を得ることができる。上記上限値以下とすることで、電池の動作を阻害せず、良好な安定性および性能の維持性を得ることができる。とくに、この下限値が重要であり、通常の機能性添加剤とは異なり、十分量を適用することがガス発生量を確保する上で求められる。

[0043] [酸発生剤]

本発明に係る電解液は、酸化を受けて酸を発生する官能基を有する酸発生剤を含有することが好ましい。具体的に、酸化を受けて酸を発生する官能基とは、酸化でカチオンラジカルが生成し、その後の反応により H^+ が放出する官能基であることが好ましい。これにより上記添加剤が連鎖的に分解し、速やかにガスを発生することができる。酸を発生する官能基としては特に限定されないが、アリール基（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～10）、ヘテロ環基などが挙げられる。

[0044] 酸発生剤は具体的に、ヘテロ環化合物、ビフェニル化合物、アルキル置換ベンゼン化合物が挙げられる。ヘテロ環化合物はヘテロ環上に置換基を有してもよく、好ましい置換基はアルコキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3）、アルキル基（好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～12、より好ましくは炭素数3～6）、アリール基（好ましくは炭素数6～22、より好ましくは炭素数6～10）である。

ヘテロ環化合物としては、3～7員の含S、含N、含Oヘテロ環化合物（環を構成する炭素数として、3～6が好ましく、4～6がより好ましい）が挙げられる。なかでも、ピラゾール、トリアゾール、フラン、ピロール、チオフェン、インドール、トリアジン、イミダゾールなどが好ましくこれらの

化合物は後述の置換基 T を有していてもよい。

ビフェニル化合物は 2 つのベンゼン環が単結合で結合している部分構造を有しておりベンゼン環は置換基を有してもよく、好ましい置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、*t* - ブチルなど）、炭素数 6 ～ 10 のアリール基（例えば、フェニル、ナフチルなど）である。

ビフェニル化合物としては、具体的に、ビフェニル、*o* - テルフェニル、*m* - テルフェニル、*p* - テルフェニル、4 - メチルビフェニル、4 - エチルビフェニル、及び 4 - *t* e r t - ブチルビフェニルを挙げることができる。

アルキル置換ベンゼン化合物は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基で置換されたベンゼン化合物が好ましく、具体的には、シクロヘキシルベンゼン、*t* - アミルベンゼン、*t* - ブチルベンゼンを挙げることができる。

[0045] 本発明において酸発生剤は添加されていなくてもよく、過充電時に、電解液内で特定添加剤の分解が進行すればよい。この分解は、上述した反応機構あるいは別の反応機構を通じて反応を進行させてもよいが、上記連鎖反応によれば、酸発生剤を添加する場合でもその量を微量に抑えることができる。したがって、酸発生剤は添加するとしても微量でよく、その添加量は、電解液全量中（電解質を含む）、10 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以下であることがより好ましく、3 質量%以下であることがさらに好ましく、1 質量%以下であることが特に好ましい。下限は特に限定されないが、添加する場合には、その効果を得る目的で、0.01 質量%以上であることが好ましく、0.1 質量%以上であることがより好ましく、0.3 質量%以上であることが特に好ましい。

[0046] 上記添加剤と上記酸発生剤の比率、添加剤／酸発生剤の比率（質量基準）が 0.01 ～ 1000 であることが好ましく、1 ～ 100 であることがさらに好ましく、5 ～ 10 であることがさらに好ましい。

[0047] （有機溶媒）

本発明に用いられる有機溶媒としては、その 20 ～ 95 体積%が一級鎖状

カーボネート化合物で構成されるものを用いる。この理由は、一級鎖状カーボネートを含有させることで粘度を下げて電池性能を向上させるためである。一級鎖状カーボネート化合物としては、有機溶媒としては、例えば、炭酸ジメチル（DMC）、炭酸ジエチル（DEC）、炭酸エチルメチル（EMC）、炭酸メチルプロピル（メチル *n*-プロピルカーボネート）、エチレングリコールジメチルカーボネート、エチレングリコールジエチルカーボネート、プロピレングリコールジメチルカーボネート、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。一級直鎖カーボネート化合物の量は、さらに25体積%以上であることが好ましく、30体積%以上であることがより好ましい。上限は、さらに90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましく、70体積%以下であることが特に好ましい。

[0048] 組み合わせることで用いることのできる有機溶媒に特に制限はないが、非プロトン性有機溶媒であることが好ましく、なかでも炭素数2～10の非プロトン性有機溶媒であることが好ましい。上記有機溶媒は、エーテル基、カルボニル基、エステル基、またはカーボネート基を有する化合物であることが好ましい。上記化合物は置換基を有していてもよく、その例として後記置換基Tが挙げられる。

[0049] 組み合わせることのできる有機溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、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-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、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、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、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、磷酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシド磷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。

組み合わせて用いることのできる有機溶媒の量は、上記一級直鎖カーボネート化合物の量の残部を構成することが好ましい。

[0050] (機能性添加剤)

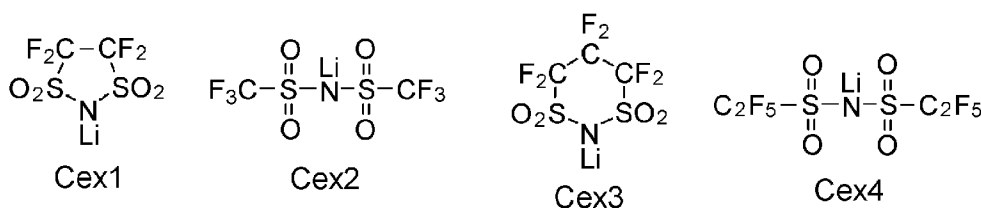
本発明の電解液には、各種の機能性添加剤を含有させることが好ましい。この添加剤により発現させる機能としては、例えば、難燃性の向上、サイクル特性の良化、容量特性の改善が挙げられる。以下に、本発明の電解質に適用することが好ましい機能性添加剤の例を示す。

[0051] <イミド化合物 (A)>

イミド化合物としては、耐酸化性の観点よりパーフルオロ基を有するスルホンイミド化合物が好ましく、具体的にはパーフルオロスルホイミドリチウム化合物が挙げられる。

イミド化合物として、具体的には下記の構造が挙げられ、より好ましくは $Cex1$ 、 $Cex2$ である。

[0052] [化11]



[0053] <ハロゲン含有化合物 (B)>

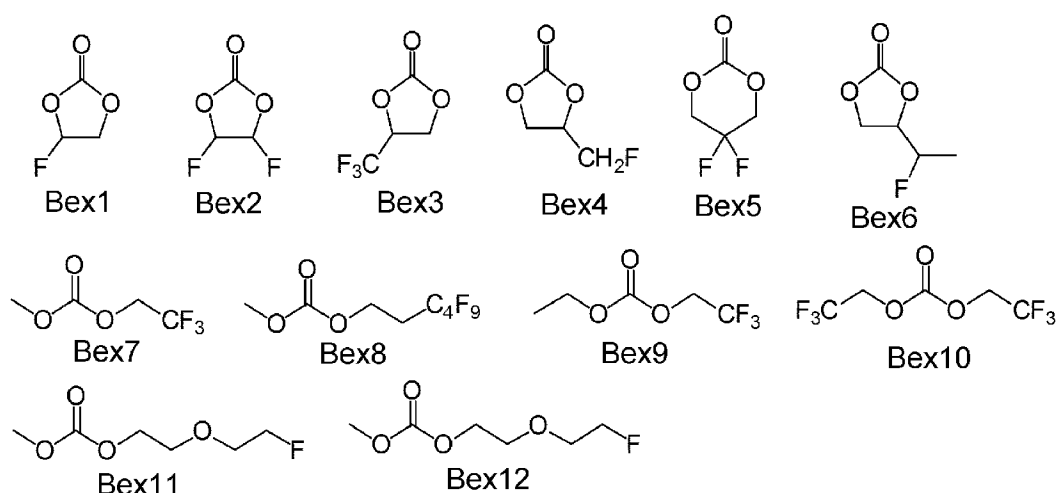
ハロゲン含有化合物が有するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、または、臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。ハロゲン原子の数としては1～6個が好ましく、1～3個が更に好ましい。ハロゲン含有化合物としてはフッ素原子で置換されたカーボネート化合物、フッ素原子を有するポリエーテル化合物、フッ素置換芳香族化合物が好ましい。

ハロゲン置換カーボネート化合物は鎖状、または、環状いずれでもよいが

、イオン伝導性の観点から、電解質塩（例えばリチウムイオン）の配位性が高い環状カーボネート化合物が好ましく、5員環環状カーボネート化合物が特に好ましい。

ハロゲン置換カーボネート化合物の好ましい具体例を以下に示す。この中でも B e x 1 ～ B e x 4 の化合物が特に好ましく、B e x 1 が特に好ましい。

[0054] [化12]



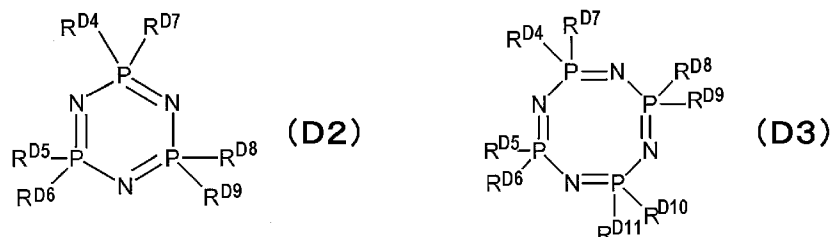
[0055] <重合性化合物（C）>

重合性化合物としては炭素－炭素二重結合を有する化合物が好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの二重結合を有するカーボネート化合物、アクリレート基、メタクリレート基、シアノアクリレート基、 α CF₃アクリレート基から選ばれる基を有する化合物、スチリル基を有する化合物が好ましく、二重結合を有するカーボネート化合物、あるいは重合性基を分子内に2つ以上有する化合物が更に好ましい。

[0056] <リン含有化合物（D）>

リン含有化合物としては、リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物が好ましい。リン酸エステル化合物の好ましい例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジルなどが挙げられる。リン含有化合物としては、下記式（D2）または（D3）で表される化合物も好ましい。

[0057] [化13]



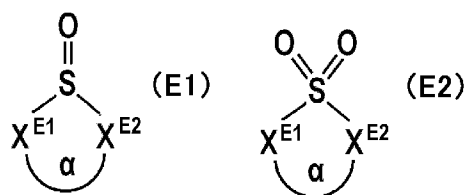
[0058] 式中、 $R^{D4} \sim R^{D11}$ は1価の置換基を表す。1価の置換基の中で好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子である。 $R^{D4} \sim R^{D11}$ の置換基の少なくとも1つはフッ素原子であることが好ましく、アルコキシ基、アミノ基、フッ素原子からなる置換基がより好ましい。

[0059] <硫黄含有化合物 (E)>

含硫黄化合物としては $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-OS(=O)O-$ 結合を有する化合物が好ましく、プロパンサルトン、プロペンサルトン、エチレンサルファイトなどの環状含硫黄化合物、スルホン酸エステル類が好ましい。

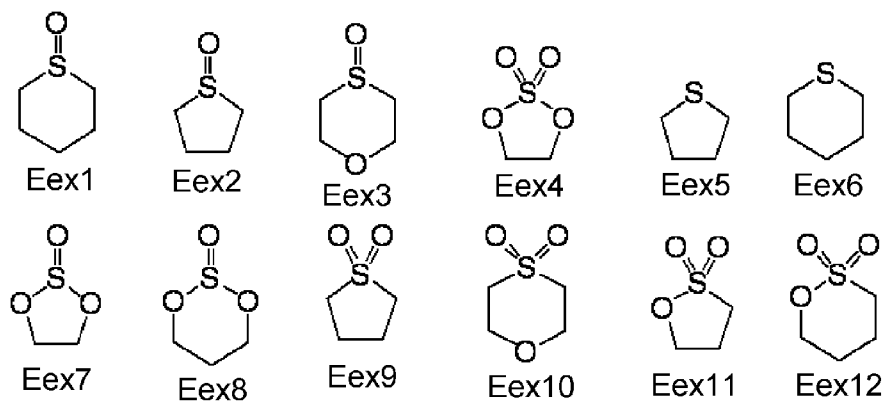
[0060] 含硫黄環状化合物としては、下記式 (E1)、(E2) で表される化合物が好ましい。

[0061] [化14]



[0062] 式中、 X^{E1} 、 X^{E2} はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(Ra)(Rb)-$ を表す。ここで、 Ra 、 Rb は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を表す。置換基として、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、フッ素原子、炭素数の6～12のアリール基である。 α は5～6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 α の骨格は炭素原子のほか、硫黄原子、酸素原子などを含んでもよい。 α は置換されていてもよく、置換基としては置換基Tがあげられ、好ましくはアルキル基、フッ素原子、アリール基である。

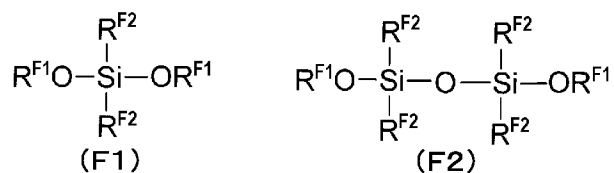
[0063] [化15]



[0064] <ケイ素含有化合物 (F)>

ケイ素含有化合物としては、下記式 (F 1) または (F 2) で表される化合物が好ましい。

[0065] [化16]



[0066] $\text{R}^{\text{F}1}$ はアルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基、または、アルコキシカルボニル基を表す。

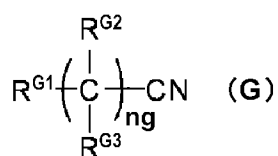
$\text{R}^{\text{F}2}$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアルコキシ基を表す。

なお、1つの式に複数ある $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ はそれぞれ異なっても同じであってもよい。

[0067] <ニトリル化合物 (G)>

ニトリル化合物としては、下記式 (G) で表される化合物が好ましい。

[0068] [化17]



[0069] 式中、 $R^{G1} \sim R^{G3}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルホニル基、またはホスホニル基を表す。各置換基の好ましいものは、置換基Tの例を参照することができるが、なかでも、 $R^{G1} \sim R^{G3}$ のいずれか一つ以上がシアノ基を複数有する化合物が好ましい。

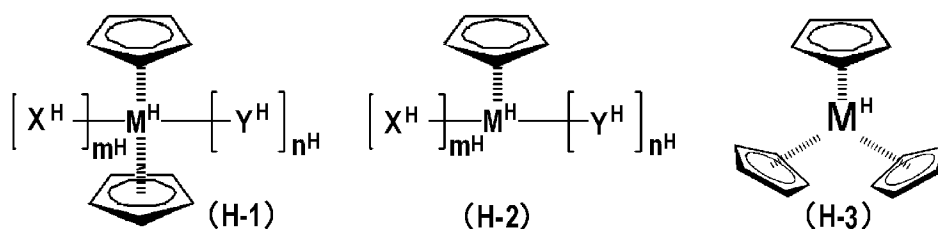
[0070] $\cdot n_g$ は1～8の整数を表す。

[0071] 式(G)で表される化合物の具体例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2メチルグルタノニトリル、ヘキサントリカルボニトリル、プロパンテトラカルボニトリル等が好ましい。特に好ましくは、スクシノニトリル、マロノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2メチルグルタノニトリル、ヘキサントリカルボニトリル、プロパンテトラカルボニトリルである。

[0072] <金属錯体化合物(H)>

金属錯体化合物としては、遷移金属錯体もしくは希土類錯体が好ましい。なかでも、下記式(H-1)～(H-3)のいずれかで表される錯体が好ましい。

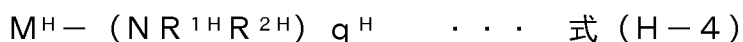
[0073] [化18]



[0074] 式中、 X^H および Y^H は、それぞれ、メチル基、 n -ブチル基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基、チオイソシアン酸基であり、 X^H 、 Y^H が縮環して環状アルケニル基(ブタジエン配位型メタラサイクル)を形成してもよい。式中、 M^H は遷移元素または希土類元素を表す。具体的に M^H は、Fe、Ru、Cr、V、Ta、Mo、Ti、Zr、Hf、Y、La、Ce、Sm、Nd、Lu、Er、Yb、Gdであることが好ましい。 m^H 、 n^H は $0 \leq m^H + n^H$

≤ 3 を満たす整数である。 $n^H + m^H$ は 1 以上であることが好ましい。 n^H 、 m^H が 2 以上であるとき、そこで規定される 2 以上の基はそれぞれ異なってもよい。

[0075] 上記金属錯体化合物は下記式 (H-4) で表される部分構造を有する化合物も好ましい。



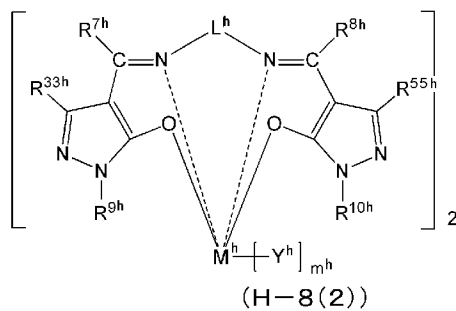
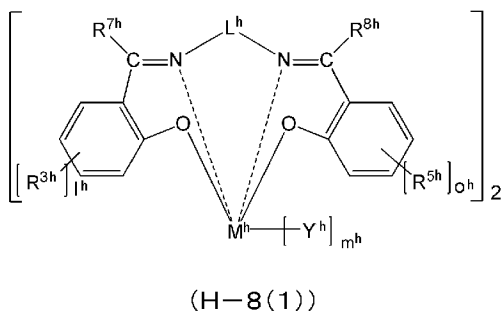
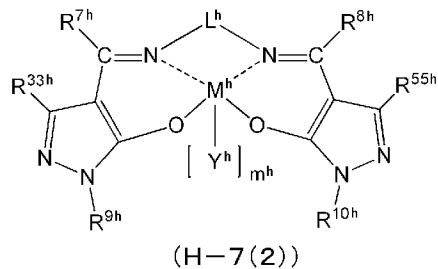
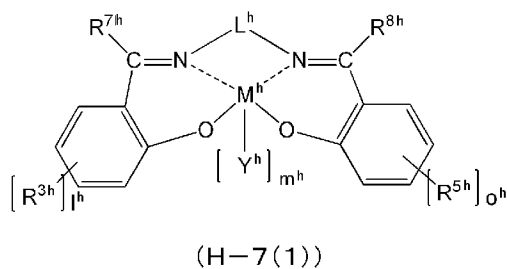
[0076] 式中、 M^H は遷移元素または希土類元素を表し、式 (H-1) ~ (H-3) と同義である。

[0077] R^{1H} 、 R^{2H} は水素、アルキル基（好ましい炭素数は 1 ~ 6）、アルケニル基（好ましい炭素数は 2 ~ 6）、アルキニル基（好ましい炭素数は 2 ~ 6）、アリール基（好ましい炭素数は 6 ~ 14）、ヘテロアリール基（好ましい炭素数は 3 ~ 6）、アルキルシリル基（好ましい炭素数は 1 ~ 6）、またはハロゲンを表す。 R^{1H} 、 R^{2H} は互いに連結されていてもよい。 R^{1H} 、 R^{2H} はそれぞれあるいは連結して環を形成していてもよい。 R^{1H} 、 R^{2H} の好ましいものとしては、後記置換基 T の例が挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、トリメチルシリル基が好ましい。

q^H は 1 ~ 4 の整数を表し、2 ~ 4 の整数が好ましい。更に好ましくは 2 または 4 である。 q^H が 2 以上のとき、そこで規定される複数の基は互いに同じでも異なってもよい。

[0078] 金属錯体化合物は、下記式のいずれかで表される化合物も好ましい。

[化19]

[0079] ・ M^h

中心金属 M^h は、Ti、Zr、ZrO、Hf、V、Cr、Fe、Ceが特に好ましく、Ti、Zr、Hf、V、Crが最も好ましい。

[0080] ・ R^{3h} 、 R^{5h} 、 $R^{7h} \sim R^{10h}$

これらは置換基を表す。なかでも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、t-ブチル、パーフルオロメチル、メトキシ、フェニル、エテニルであることが好ましい。

[0081] ・ R^{33h} 、 R^{55h}

R^{33h} 、 R^{55h} は水素原子または R^{3h} の置換基を表す。

[0082] ・ Y^h

Y^h は、炭素数1～6のアルキル基またはビス（トリアルキルシリル）アミノ基が好ましく、メチル基またはビス（トリメチルシリル）アミノ基がより好ましい。

[0083] ・ l^h 、 m^h 、 o^h

l^h 、 m^h 、 o^h は0～3の整数を表し、0～2の整数が好ましい。 l^h 、 m^h 、 o^h が2以上のとき、そこで規定される複数の構造部は互いに同じであっても、異なってもよい。

[0084] ・ L^h

L^h はアルキレン基、アリーレン基が好ましく、炭素数3～6のシクロアルキレン基、炭素数6～14のアリーレン基がより好ましく、シクロヘキシレン、フェニレンがさらに好ましい。

[0085] 本発明の電解液には、上記のものを始め、負極被膜形成剤、難燃剤、過充電防止剤等から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。非水電解液中におけるこれら機能性添加剤の含有割合は特に限定はないが、非水電解液全体（電解質を含む）に対し、それぞれ、0.001質量%～10質量%が好ましい。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。

[0086] 上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)、アリーールオキシ基(好ましくは炭素数6~26のアリーールオキシ基、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(好ましくは炭素数0~20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリー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)、アリーールチオ基(好ましくは炭素数6~26のアリーールチオ基、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ールスルホニル基(好ましくは炭素数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。

[0087] 本明細書において、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。

[0088] （電解質）

本発明の電解液に用いる電解質は周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンの塩であることが好ましい。その材料は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であれば特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

[0089] （L-1）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。

[0090] (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。

[0091] (L-3) オキサトボレート塩：リチウムビス（オキサト）ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 Rf^1 、 Rf^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（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）の含有量は、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。

[0092] [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、上記各成分を上記非水電解液溶媒に溶解して、常法により調

製される。

[0093] 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、水の含有量が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く20ppm以下であることが更に好ましい。下限値は特にはないが、不可避免的な混入を考慮すると、1ppm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。

本発明において電解液の粘度は特に断らない限り、以下の測定方法で測定した値によるものとする。

[0094] <粘度の測定方法>

粘度は以下の方法で測定した値を言うこととする。サンプル1mLをレオメーター（CLS 500）に入れ、直径4cm/2°のSteel Cone（共に、TA Instruments社製）を用いて測定する。サンプルは予め測定開始温度にて温度が一定となるまで保温しておき、測定はその後を開始する。測定温度は25℃とする。

[0095] [二次電池]

本発明においては上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。

[0096] (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。

[0097] 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。

[0098] 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」という状態になることを抑制することができる。

[0099] (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。

[0100] (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。

[0101] ・正極活物質

正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移元素 M^a (Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素)を有することが好ましい。また、混合元素 M^b (リチウム以外の金属周期律表の第1(Ⅰa)族の元素、第2(Ⅱa)族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなど)を混合してもよい。この、遷移金属酸化物として例えば、下記式(MA)～(MC)のいずれかで表されるものを含む特定遷移金属酸化物、あるいはその他の遷移金属酸化物として V_2O_5 、 MnO_2 等が挙げられる。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、上記特定遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。

[0102] 遷移金属酸化物としては、上記遷移元素 M^a を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 M^b (好ましくはAl)などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属の量に対して0～30mol%が好ましい。 Li/M^a 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。

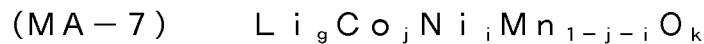
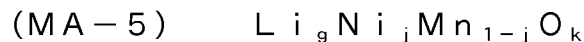
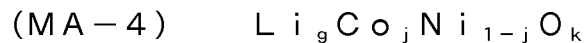
[0103] [式(MA)で表される遷移金属酸化物(層状岩塩型構造)]

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下式で表されるものが好ましい。



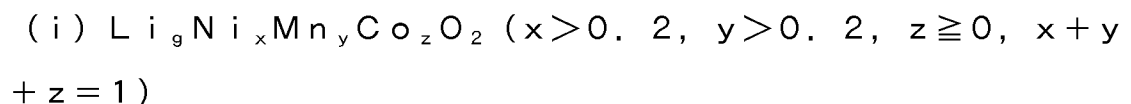
[0104] 式中、 M^1 は上記 M^a と同義である。 a は $0 \sim 1.2$ ($0.2 \sim 1.2$ が好ましい)を表し、 $0.6 \sim 1.1$ であることが好ましい。 b は $1 \sim 3$ を表し、 2 であることが好ましい。 M^1 の一部は上記混合元素 M^b で置換されていてもよい。上記式(MA)で表される遷移金属酸化物は典型的には層状岩塩型構造を有する。

[0105] 本遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。

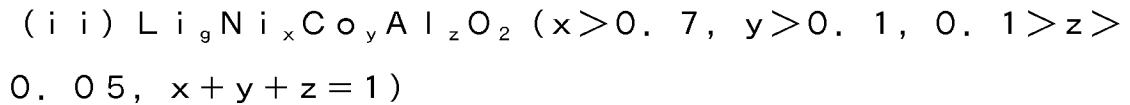
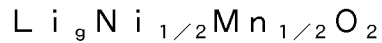
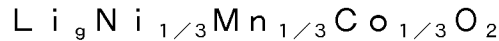


[0106] ここで g は上記 a と同義である。 j は $0.1 \sim 0.9$ を表す。 i は $0 \sim 1$ を表す。ただし、 $1 - j - i$ は 0 以上になる。 k は上記 b と同義である。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) である。

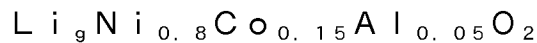
[0107] 式(MA)で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。



代表的なもの：



代表的なもの：



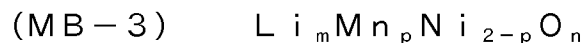
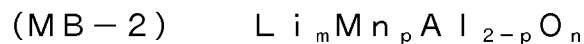
[0108] 〔式 (MB) で表される遷移金属酸化物 (スピネル型構造) 〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記式 (MB) で表されるものも好ましい。



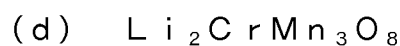
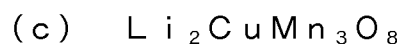
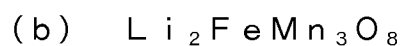
[0109] 式中、 M^2 は上記 Ma と同義である。c は 0～2 (0.2～2 が好ましい) を表し、0.6～1.5 であることが好ましい。d は 3～5 を表し、4 であることが好ましい。

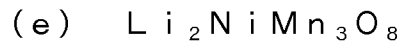
[0110] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物は下記の各式で表されるものであることがより好ましい。



[0111] m は c と同義である。n は d と同義である。p は 0～2 を表す。上記遷移金属化合物の具体例を示すと、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ である。

[0112] 式 (MB) で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。





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。

[0113] 〔式(MC)で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物としてはリチウム含有遷移金属リン酸化物を用いることも好ましく、中でも下記式(MC)で表されるものも好ましい。



[0114] 式中、eは0～2を表し、0.1～1.15であることが好ましく、さらに0.5～1.5であることが好ましい。fは1～5を表し、0.5～2であることが好ましい。

[0115] 上記M³はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択される一種以上の元素を表す。上記M³は、上記の混合元素M^bのほか、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb等の他の金属で置換していてもよい。具体例としては、例えば、LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃等のオリビン型リン酸鉄塩、LiFeP₂O₇等のピロリン酸鉄類、LiCoPO₄等のリン酸コバルト類、Li₃V₂(PO₄)₃(リン酸バナジウムリチウム)等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

なお、Liの組成を表す上記a, c, g, m, e値は、充放電により変化する値であり、典型的には、Liを含有したときの安定な状態の値で評価される。上記式(a)～(e)では特定値としてLiの組成を示しているが、これも同様に電池の動作により変化するものである。

[0116] 本発明において、正極活物質には3.5V以上の正極電位(Li/Li⁺基準)で通常使用を維持できる材料を用いることが好ましく、3.8V以上であることがより好ましく、4V以上であることがさらに好ましく、4.2V以上であることがさらに好ましい。上限は特にはないが、5V以下であることが实际的である。上記範囲とすることで、サイクル特性および高レート放電特性を向上することができる。

ここで通常使用を維持できるとは、その電圧で充電を行ったときでも電極材料が劣化して使用不能になることがないことを意味し、この電位を通常使

用可能電位ともいう。

充放電時の正極電位 (Li / Li^+ 基準) は

(正極電位) = (負極電位) + (電池電圧) である。負極としてチタン酸リチウムを用いた場合、負極電位は 1.55 V とする。負極として黒鉛を用いた場合、負極電位は 0.1 V とする。充電時に電池電圧を観測し、正極電位を算出する。

[0117] 本発明の非水二次電池において、用いられる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 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 $0.01 \text{m}^2/\text{g} \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。また、正極活物質 5 g を蒸留水 100 ml 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。

[0118] 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。上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。

[0119] 正極活物質の配合量は特に限定されないが、活物質層を構成するための分散物 (合剤) 中、固形成分 100 質量% において、60 ~ 98 質量% であることが好ましく、70 ~ 95 質量% であることがより好ましい。

・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、及び、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。また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であれば特に制限されないが、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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 負極活物質として適用される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° ～ 40° 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。

[0123] 上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1

3 (I I I B) 族～15 (V B) 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、 Ga_2O_3 、 SiO 、 GeO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 SnSiO_3 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 SnSiS_3 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、 Li_2SnO_2 であってもよい。

[0124] 負極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉砕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。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕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。

[0125] 上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。

[0126] 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。

[0127] 本発明の電解液は好ましい様態として高電位負極 (電極電位 $1.0\ \text{V}$ 以上が好ましく、 $1.2\ \text{V}$ 以上がより好ましく、 $1.5\ \text{V}$ 以上が特に好ましい。具体的にはリチウム・チタン酸化物、電位 $1.55\ \text{V}$ 対 Li 金属が挙げられる。) との組合せ、及び低電位負極 (好ましくは炭素材料、シリコン含有材

料、電位約0.1 V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できる。

[0128] 本発明の非水二次電池で用いられる負極活物質はチタン原子を含有することが好ましい。より具体的には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がリチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、電極の劣化が抑制されリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる点で好ましい。特定の負極と更に特定の電解液を組合せることにより、様々な使用条件においても二次電池の安定性が向上する。

[0129] ・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であれば何を用いてもよく、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63-148, 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。上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。

[0130] ・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。

[0131] 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。

[0132] ・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であれば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。

[0133] ・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。

[0134] 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。

[0135] 上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。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 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。

[0136] (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れば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°C 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°C 以上、 180°C 以下

であることが好ましい。

[0137] 上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 $0.05\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であり、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 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。

[0138] 上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。

[0139] 上記無機物としては、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 $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、上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 $1\mu\text{m}$ 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。

[0140] (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。

[0141] 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が正極集電体、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。

[0142] 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常法によればよい。

[0143] 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、上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。

[0144] 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。

[0145] また、上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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] （感圧機構）

本発明に係る非水二次電池は感圧機構（所定圧力以上になると電流を遮断する機構）を有することが好ましい。感圧機構は前述のような感圧弁を利用するも、感圧センサにより圧力変化を検知して通電を遮断するものなど、様々なものを採用することができる。図3は、感圧弁の別の例を示した一部断面側面図である。

なお、電流遮断封口体50は、図3に示すように、逆皿状（キャップ状）に形成されたステンレス製の正極キャップ51と、皿状に形成されたステンレス製の底板54とから構成される。正極キャップ51は、電池外部に向けて膨出する凸部52と、この凸部52の底辺部を構成する平板状のフランジ部53とからなり、凸部52の角部には複数のガス抜き孔52aを設けている。一方、底板54は、電池内部に向けて膨出する凹部55と、この凹部55の底辺部を構成する平板状のフランジ部56とからなる。凹部55の角部にはガス抜き孔55aが設けられている。

これらの正極キャップ51と底板54との内部には、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると変形する電力導出板57が収容されている。この電力導出板57は凹部57aとフランジ部57bとからなり、例えば、厚みが0.2mmで表面の凹凸が0.005mmのアルミニウム箔から構

成される。凹部 5 7 a の最低部は底板 5 4 の凹部 5 5 の上表面に接触して配設されており、フランジ部 5 7 b は正極キャップ 5 1 のフランジ部 5 3 と底板 5 4 のフランジ部 5 6 との間に挟持される。なお、正極キャップ 5 1 と底板 5 4 とはポリプロピレン (P P) 製の封口体用絶縁ガスケット 5 9 により液密に封口されている。

フランジ部 5 7 b の上部の一部には、 P T C (P o s i t i v e T e m p e r a t u r e C o e f f i c i e n t) サーミスタ素子 5 8 が配設され、電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると、この P T C サーミスタ素子 5 8 の抵抗値が増大して過電流を減少させる。そして、電池内部のガス圧が上昇して所定の圧力以上になると電力導出板 5 7 の凹部 5 7 a は変形するため、電力導出板 5 7 と底板 5 4 の凹部 5 5 との接触が遮断されて過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

本発明に係る非水二次電池用電解液を用いることにより、上記感圧機構を有する二次電池において、その過充電時に瞬時により多くのガスを発生し、的確かつ迅速な電流の遮断が可能とする。

[0149] 本発明の上記特定芳香族化合物は、通常充電時にガスを発生せず、過充電時に有効量のガスを発生することが好ましい。ここで、「過充電時に有効量のガスを発生する」とは後記実施例の過充電時ガス発生量試験及び充電寿命試験で実施例相当の結果になることを意味する。

[0150] ここで用語の意味について確認しておく、通常充電時とは、電池の設計電圧内で充電が行われている状態をいう。例えば一般的に用いられる定電流一定電圧充電法では、設定電圧になるまで定電流充電した後、設定電圧を維持した状態で満充電まで充電する方法が用いられている。本願でいう通常充電時の正極電位とは上記設定電圧における正極電位を表す。一方、過充電時とは、何らかの要因により電池の設計電圧を超えた電圧で充電されている状態をいう。

[0151] [非水二次電池の用途]

[0152] リチウム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（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（リチウム金属二次電池）とに大別される。本発明においてはリチウムイオン二次電池としての適用が好ましい。

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。

[0153] なかでも、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、過充電時に対して一層の安全性が求められる（NEDO技術開発機構，燃料電池・水素技術開発部，蓄電技術開発室「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発 ロードマップ2008」（平成21年6月））。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

[0154] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

(電解液の調製)

表 A に示した電解液に特定添加剤及び必要に応じて他の添加剤を表中に示した量で添加し、各試験用の電解液を調製した。カールフィッシャー法 (J I S K 0 1 1 3) により測定した水分量は 2 0 p p m 以下であった。

[0155] [表A]

電解液	電解質(濃度)	溶剤(体積比)
S1	LiPF ₆ (1M)	EC/EMC(30/70)
S2	LiPF ₆ (1M)	EC/PC/EMC(25/25/50)
S3	LiPF ₆ (1M)	EC/EMC(5/95)
S4	LiPF ₆ (1M)	EC/PC/EMC(30/50/20)
SC	LiPF ₆ (1M)	EC/PC(30/70)

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

PC : プロピレンカーボネート

[0156] 評価方法

<電池 (1) の作製> 負極 L T O の場合

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 : P V D F 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 : P V D F 3 質量%で作製した。セパレータはセルローズ製 50 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 (直径 : 20 mm、高さ : 3.2 mm 上蓋、底蓋 : SUS 製 250 μm 、図 3) を作製し、以下の条件で初期化した。

[0157] <電池 (1) の初期化>

30℃の恒温槽中電池電圧 2.55 V (正極電位 4.1 V) になるまで 0.2 C 定電流充電した後、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1.2V（正極電位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。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。

[0158]（過充電時のコイン電池の膨張率評価〔膨張率1〕）

上記で得られたコイン電池を用いて0.2Cで定電流充電を行い、電池電圧2.65V（正極電位4.2V）の充電容量の120%の電池容量に達するまで充電を行い、コイン電池の膨張率を以下の式を用いて算出した。コイン電池の膨張率が大きいものほど過充電時のガス発生量が多いことを表し、良好である。

$$\left[\frac{\text{（試験後の電池の厚み（mm）} - \text{試験前の電池の厚み（mm））}}{\text{試験前の電池の厚み（mm）}} \right] \times 100 \quad (\%)$$

・・・式（A）

5：10%以上

4：8%以上10%未満

3：5%以上8%未満

2：2%以上5%未満

1：2%未満

[0159]（コイン電池の保存安定性の評価〔膨張率2〕）

上記で得られたコイン電池を80℃の恒温槽中48時間静置したときのコイン電池の膨張率を式（1）で算出することで評価した。

5：1%未満

4：1%以上3%未満

3：3%以上5%未満

2：5%以上10%未満

1：10%以上

コイン電池の膨張率が小さいものほど電解液に対して安定であることを表し、良好である。

[0160] (サイクル試験後のコイン電池の膨張率評価 [膨張率 3])

上記で得られたコイン電池を用いて、40℃の恒温槽中、0.2Cで電池電圧2.65V（正極電位4.2V）になるまで定電流充電した後、0.2Cで電池電圧1.2V（正極電位2.75V）になるまで定電流放電をおこなう操作を300回繰り返し行ったときのコイン電池の膨張率を式（a）で算出することで評価した。コイン電池の膨張率が小さいものほど通常作動範囲内での充放電に対して安定であることを表し、良好である。

5 : 1%未満

4 : 1%以上3%未満

3 : 3%以上5%未満

2 : 5%以上10%未満

1 : 10%以上

[0161]

[表1]

電池(1)の評価結果(LTO負極)

試験 No.	添加剤	式(a)* の値	官能基(A) の数	溶媒	酸発生剤	膨張率 1	膨張率 2	膨張率 3
101	A-1(3)	5.7	1	S1		3	4	4
102	A-2(3)	7.6	1	S1		4	4	4
103	A-2(0.5)	7.6	1	S1		3	4	4
104	A-2(10)	7.6	1	S1		4	4	4
105	A-3(3)	6.8	1	S1		3	5	4
106	A-4(3)	6.4	2	S1		3	4	4
107	A-5(3)	6.9	3	S1		5	4	4
108	A-6(3)	5.2	3	S1		3	4	4
109	A-7(3)	7.6	3	S1		4	5	5
110	A-8(3)	5.0	1	S1		3	4	4
111	A-9(3)	4.7	1	S1		3	4	4
112	A-10(3)	6.9	2	S1		5	4	4
113	A-11(3)	7.7	2	S1		4	5	5
114	A-12(3)	6.5	2	S1		4	4	4
115	A-13(3)	7.2	2	S1		4	5	5
116	A-14(3)	7.2	2	S1		3	5	5
117	A-15(3)	8.6	4	S1		4	5	5
118	A-16(3)	10.6	2	S1		3	5	5
119	A-17(3)	8.5	2	S1		3	5	5
120	A-27(3)	6.8	2	S1		4	4	4
121	A-33(3)	5.8	1	S1		3	5	4
122	A-7(3)	7.6	3	S1	C-1(0.5)	5	5	5
123	A-7(3)	7.6	3	S1	C-2(0.5)	5	5	5
124	A-1(3)	5.7	1	S2		3	4	4
125	A-2(3)	7.6	1	S2		4	4	4
126	A-1(3)	5.7	1	S3		3	4	4
127	A-1(3)	5.7	1	S4		3	4	4
C11	なし			S1		0	4	4
C12	C-1(3)			S1		1	4	1
C13	C-3(3)	4.7	1	S1		1	3	3
C14	C-4(3)			S1		1	4	2
C15	A-2(3)	7.6	1	SC		2	3	2
C16	A-3(15)	6.8	1	S1		3	2	2
C17	A-17(30)	8.5	2	S1		3	2	2
C18	A-4(0.4)	6.4	2	S1		1	4	4

Cで始まる試験が比較例

※式(a) = 官能基(A)の個数 / 化合物の分子量 × 1000

膨張率1 : 過充電時のコイン電池の膨張率評価

膨張率2 : 高温(80℃)保存時の膨張率評価

膨張率2 : サイクル試験後のコイン電池の膨張率評価

添加剤・酸発生剤：（ ）は添加量（電解液全量に対する質量％）

[0162] <電池（２）の作製> 負極カーボンの場合

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（直径：20mm、高さ：3.2mm、上蓋、底蓋：SUS製 $250\mu\text{m}$ 、図3）を作製し、下記項目の評価を行った。

[0163] <電池（１）の初期化>

30℃の恒温槽中電池電圧4.0V（正極電位4.1V）になるまで0.2C定電流充電した後、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2.65V（正極電位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。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。

[0164] （過充電時のコイン電池の膨張率評価〔膨張率1〕）

上記で得られたコイン電池を用いて0.2Cで定電流充電を行い、電池電圧4.1V（正極電位4.2V）の充電容量の120％の電池容量に達するまで充電を行い、コイン電池の膨張率を以下の式を用いて算出した。コイン電池の膨張率が大きいものほど過充電時のガス発生量が多いことを表し、良好である。

[（試験後の電池の厚み（mm）－試験前の電池の厚み（mm））

／試験前の電池の厚み（mm）] × 100 （％）・・・

・式（A）

5：10％以上

4：8％以上10％未満

3 : 5 %以上 8 %未満

2 : 2 %以上 5 %未満

1 : 2 %未満

[0165] (コイン電池の保存安定性の評価 [膨張率 2])

上記で得られたコイン電池を 80℃の恒温槽中 48 時間静置したときのコイン電池の膨張率を式 (1) で算出することで評価した。

5 : 1 %未満

4 : 1 %以上 3 %未満

3 : 3 %以上 5 %未満

2 : 5 %以上 10 %未満

1 : 10 %以上

コイン電池の膨張率が小さいものほど電解液に対して安定であることを表し、良好である。

[0166] (サイクル試験後のコイン電池の膨張率評価 [膨張率 3])

上記で得られたコイン電池を用いて、40℃の恒温槽中、0.2Cで電池電圧 4.1V (正極電位 4.2V) になるまで定電流充電した後、0.2Cで電池電圧 2.65V (正極電位 2.75V) になるまで定電流放電をおこなう操作を 300 回繰り返し行ったときのコイン電池の膨張率を式 (a) で算出することで評価した。コイン電池の膨張率が小さいものほど通常作動範囲内での充放電に対して安定であることを表し、良好である。

5 : 1 %未満

4 : 1 %以上 3 %未満

3 : 3 %以上 5 %未満

2 : 5 %以上 10 %未満

1 : 10 %以上

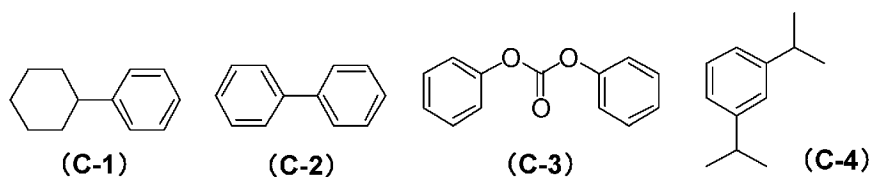
[0167]

[表2]

電池(2)の評価結果(カーボン負極)

試験 No.	添加剤	式(a)* の値	官能基(A) の数	溶媒	酸発生剤	膨張率 1	膨張率 2	膨張率 3
201	A-1(3)	5.7	1	S1		3	4	3
202	A-2(3)	7.6	1	S1		4	4	3
203	A-2(0.5)	7.6	1	S1		3	4	3
204	A-2(10)	7.6	1	S1		4	4	3
205	A-3(3)	6.8	1	S1		3	5	3
206	A-4(3)	6.4	2	S1		3	4	3
207	A-6(3)	5.2	3	S1		3	4	3
208	A-7(3)	7.6	3	S1		4	5	4
209	A-8(3)	5.0	1	S1		3	4	3
210	A-13(3)	7.2	2	S1		4	5	4
211	A-17(3)	8.5	2	S1		3	5	4
212	A-7(3)	7.6	3	S1	C-1(0.5)	5	5	4
213	A-7(3)	7.6	3	S1	C-2(0.5)	5	5	4
G21	なし			S1		0	4	3
G22	C-1(3)			S1		1	4	1
G23	C-3(3)	4.7	1	S1		1	3	2
G24	A-2(3)	6.8	1	SC		2	3	1
G25	A-3(15)	7.6	1	S1		3	2	1
G26	A-17(30)	8.5	2	S1		3	2	1

[0168] [化20]



[0169] 上記の結果より、本発明に係る非水二次電池用電解液によれば、相反する特性である高い過充電防止性（過充電時のガス発生性）とその性能の劣化抑制（通常充電時のガス発生抑制性）とを両立し、しかも高い電池の保存安定性を実現することができることが分かる。

[0170] 電解液の溶媒組成を、下記のとおりに変えて（S1'，S1''）、試験101（添加剤 A-1（3質量部））と同じ実験を行った。その結果、膨張率1～3について、いずれも3～4の成績であった。

[表3]

電解液	電解質(濃度)	溶剤(体積比)
S1	LiPF ₆ (1M)	EC/EMC(30/70)
S1'	LiPF ₆ (1M)	EC/DMC(30/70)
S1''	LiPF ₆ (1M)	EC/DEC(30/70)

DMC：ジメチルカーボネート

DEC：ジエチルカーボネート

[0171] 上記の結果から、各種の一級鎖状カーボネートを電解液の溶媒に配合することで、所望の効果が得られることが分かる。

[0172] 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する。

本願は、2013年3月25日に日本国で特許出願された特願2013-062958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。

符号の説明

[0173] C 正極（正極合材）

1 正極導電材（集電体）

2 正極活物質層

A 正極（正極合材）

3 負極導電材（集電体）

4 負極活物質層

5 非水電解液

6 動作手段

7 配線

9 セパレータ

10 リチウムイオン二次電池

12 セパレータ

- 1 4 正極シート
- 1 6 負極シート
- 1 8 負極を兼ねる外装缶
- 2 0 絶縁板
- 2 2 封口板
- 2 4 正極集電
- 2 6 ガスケット
- 2 8 圧力感応弁体
- 3 0 電流遮断素子
- 1 0 0 有底筒型形状リチウム二次電池
- 5 0 電流遮断封口体
- 5 1 正極キャップ
- 5 2 凸部
 - 5 2 a ガス抜き孔
- 5 3 フランジ部
- 5 4 底板
- 5 5 凹部
- 5 6 フランジ部
- 5 7 電力導出板
 - 5 7 a 凹部 5 7
 - 5 7 b フランジ部
- 5 8 PTCサーミスタ素子
- 5 9 封口体用絶縁ガスケット
- 6 1 負極端子（上蓋）
- 6 2 負極
- 6 3 セパレータ（電解液を含む）
- 6 4 ガスケット（シール材）
- 6 5 正極

6 6 正極管（底蓋）

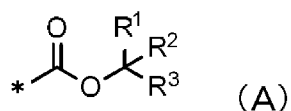
請求の範囲

[請求項1] 電解質と有機溶媒と下記官能基 A で表される構造を有する特定添加剤とを含有する電解液であって、

上記有機溶媒の 20～95 体積%が一級鎖状カーボネート化合物で構成され、

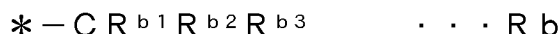
上記特定添加剤を全電解液中に 0.5～10 質量%含有している非水二次電池用電解液。

[化1]



R¹～R³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または炭化水素基である。R¹～R³の中で少なくとも2つは上記炭化水素基である。上記炭化水素基は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基を有することがある。*は結合手である。

[請求項2] 上記 R¹～R³が炭化水素基であるとき、上記炭化水素基が芳香族基または下記式 R^b で表されるアルキル基である請求項1に記載の非水二次電池用電解液。



上記 R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、または、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基である。ただし、R¹～R³が式 R^b で表されるアルキル基のとき、その少なくともその1つにおいて、R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}のうち少なくとも1つは水素原子、炭化水素基、または、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む基である。*は結合手である。

[請求項3] 上記特定添加剤をなす化合物の上記官能基 A の数が2つ以上である

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] 酸化を受けて酸を発生する官能基を有する酸発生剤を電解液中に含有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

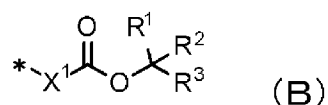
[請求項5] 特定添加剤の官能基 A の分子中の数と分子量とが下記式 a の関係を満たす請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

$$\text{分子中の官能群 A の個数} / \text{化合物の分子量} \times 1000 \geq 5$$

. . . a

[請求項6] 上記官能基 A が下記官能基 B で表される請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電解液。

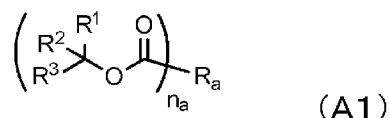
[化2]



[X¹は酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも 1 種の原子を含む連結基である。R¹～R³は式 A における R¹～R³と同義である。]

[請求項7] 上記特定添加剤が下記式 A 1 で表される請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水二次電池用電解液。

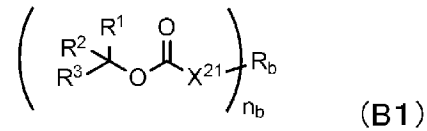
[化3]



[n_aは 1 ～ 6 の整数である。R_aは n_aが 1 のときは有機基、n_aが 2 以上のときは連結基を表す。R¹～R³は式 A における R¹～R³と同義である。]

[請求項8] 上記式 A 1 が下記式 B 1 で表される請求項 7 に記載の非水二次電池用電解液。

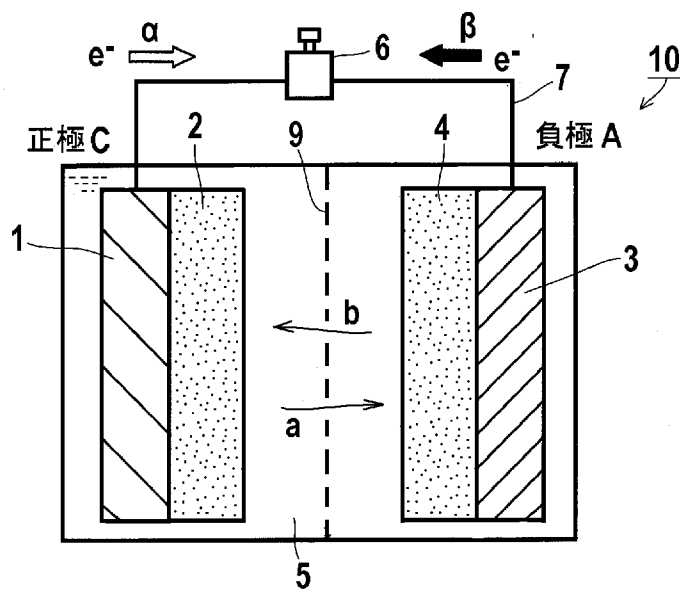
[化4]



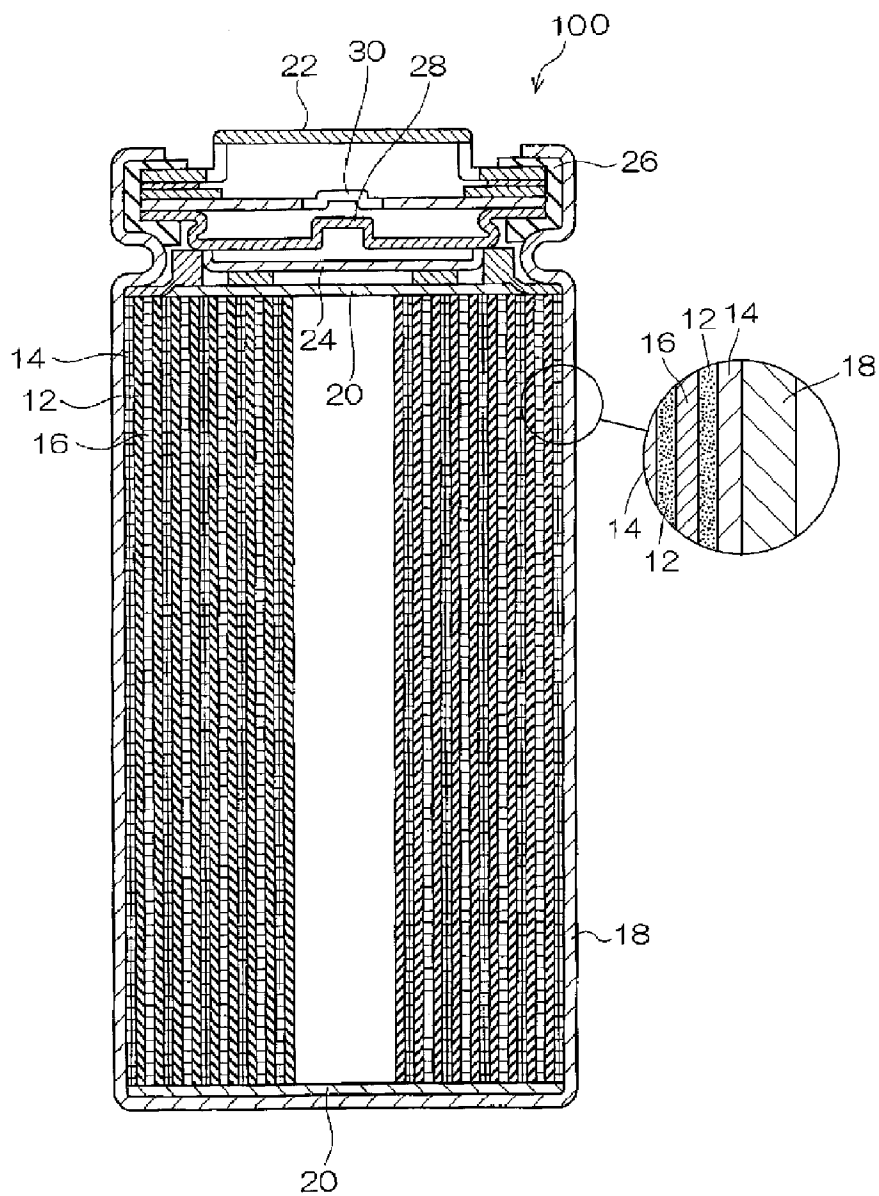
〔 n_b は2～6の整数である。 R_b は2価～6価の連結基を表す。 X^{21} は酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む連結基である。 $R^1 \sim R^3$ は式A1における $R^1 \sim R^3$ と同義である。〕

- [請求項9] 上記酸発生剤を全電解液中に0.1～5質量%含有する請求項4～8のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。
- [請求項10] 上記一級直鎖カーボネート化合物が、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、またはメチル n -プロピルカーボネートである請求項1～9のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。
- [請求項11] 正極、負極、および請求項1～10のいずれか1項に記載の電解液を具備する非水電解液二次電池。
- [請求項12] ニッケル、もしくはマンガンのうち少なくとも1種を有する化合物を上記正極の活物質として用いた請求項11に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項13] チタン酸リチウムまたは炭素材料を上記負極の活物質として用いた請求項11または12に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項14] 上記特定添加剤が過充電時にガスを発生する化合物であり、且つ、電池内部の圧力が所定圧力以上になると電流を遮断する過充電防止装置を有している請求項11～13のいずれか1項に記載の非水二次電池。
- [請求項15] 過充電時に連鎖的に分解されガスを発生する化合物と電解質と有機溶媒とを含有する非水二次電池用電解液。

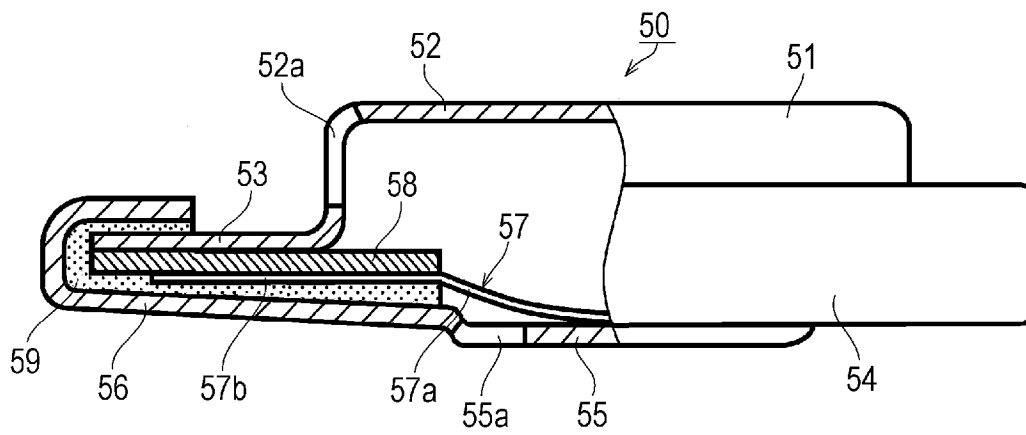
[図1]



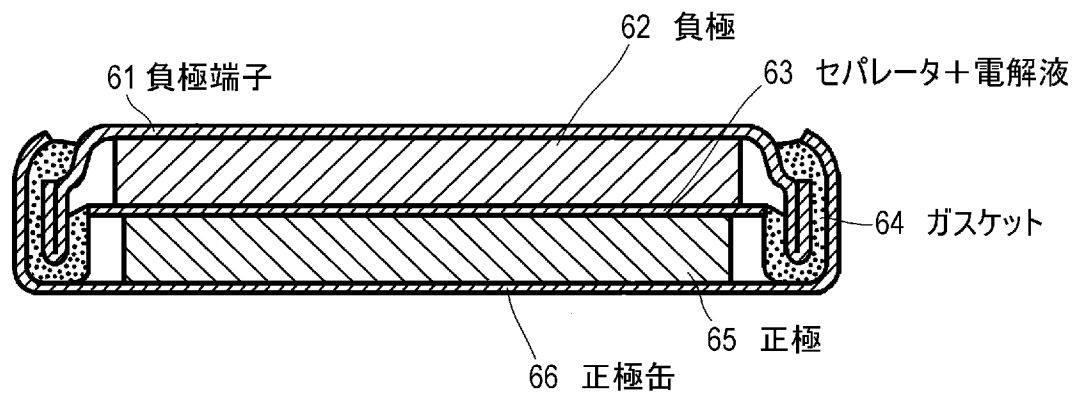
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i,
H01M10/0525(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, H01M2/34, H01M4/485, H01M10/0525, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-288144 A (Sony Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), paragraphs [0021] to [0028], [0036] to [0051], [0095], [0098], [0101] to [0102], [0159]; examples 2-3, 2-4, 2-5 & US 2008/0292971 A1 & KR 10-2008-0102992 A & CN 101359750 A	1-3, 5-8, 10-15
X	JP 08-096847 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 April 1996 (12.04.1996), paragraphs [0006] to [0008], [0010]; example 2 (Family: none)	1, 2, 5-7, 10-12, 15

☒ 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
19 May, 2014 (19.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-047131 A (Sony Corp.), 12 February 2004 (12.02.2004), paragraphs [0020], [0027], [0034], [0037] to [0039]; sample 15 (Family: none)	1, 2, 5-7, 10-13, 15
X	JP 2009-231283 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0030] to [0034], [0037] to [0041], [0074] to [0078], [0085], [0095] to [0097], [0114] & US 2011/0123871 A1 & EP 2249426 A1 & WO 2009/107786 A1 & KR 10-2010-0120164 A & CN 101960662 A	1, 2, 4, 6, 7, 9-13, 15
X	JP 2001-516492 A (SRI International), 25 September 2001 (25.09.2001), page 9, line 23 to page 10, line 4; page 12, lines 6 to 16; page 23, line 26 to page 24, line 13; page 25, lines 19 to 28; page 29, lines 8 to 16; page 33, line 27 to page 38, line 25 & US 5830600 A & EP 906641 A & WO 1997/044842 A1 & DE 69728041 D & CA 2255780 A & KR 10-2000-0015946 A & CN 1220029 A	1-3, 5, 6, 11-13, 15
X	JP 11-329498 A (Wilson Greatbatch Ltd.), 30 November 1999 (30.11.1999), paragraphs [0022] to [0027], [0071] to [0074] & US 6063526 A & EP 951085 A1 & DE 69905090 D & AU 2126399 A	1-3, 5, 6, 10, 11, 15
X	JP 11-185805 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 July 1999 (09.07.1999), paragraphs [0005] to [0012], [0015], [0018] to [0019], [0054] to [0062] & US 6048637 A	1-3, 5-7, 10-15
X	JP 11-195430 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 July 1999 (21.07.1999), paragraphs [0005] to [0013], [0015], [0018] to [0019], [0052] to [0065] (Family: none)	1-3, 5-7, 10-15
A	JP 2001-023689 A (Ube Industries, Ltd.), 26 January 2001 (26.01.2001), entire text (Family: none)	1-15

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, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M10/0525(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, H01M2/34, H01M4/485, H01M10/0525, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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 2008-288144 A（ソニー株式会社）2008.11.27, [0021]-[0028], [0036]-[0051], [0095], [0098], [0101]-[0102], [015 9], 実施例 2-3, 2-4, 2-5 & US 2008/0292971 A1 & KR 10-2008-0102992 A & CN 101359750 A	1-3, 5-8, 10- 15
X	JP 08-096847 A（松下電器産業株式会社）1996.04.12, [0006]-[0008], [0010], 実施例 2（ファミリーなし）	1, 2, 5-7, 10- 12, 15

☒ 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 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

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）

吉田 安子

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

4 X

4 4 9 4

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
X	JP 2004-047131 A (ソニー株式会社) 2004. 02. 12, [0020], [0027], [0034], [0037]-[0039], サンプル 15 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 10-13, 15
X	JP 2009-231283 A (三菱化学株式会社) 2009. 10. 08, [0030]-[0034], [0037]-[0041], [0074]-[0078], [0085], [0095]-[0097], [0114] & US 2011/0123871 A1 & EP 2249426 A1 & WO 2009/107786 A1 & KR 10-2010-0120164 A & CN 101960662 A	1, 2, 4, 6, 7, 9-13, 15
X	JP 2001-516492 A (エス・アール・アイ・インターナショナル) 2001. 09. 25, 第 9 頁第 23 行-第 10 頁第 4 行, 第 12 頁第 6-16 行, 第 23 頁第 26 行-第 24 頁第 13 行, 第 25 頁第 19-28 行, 第 29 頁第 8-16 行, 第 33 頁第 27 行-第 38 頁第 25 行 & US 5830600 A & EP 906641 A & WO 1997/044842 A1 & DE 69728041 D & CA 2255780 A & KR 10-2000-0015946 A & CN 1220029 A	1-3, 5, 6, 11-13, 15
X	JP 11-329498 A (ウィルソン グレイトバッチ リミテッド) 1999. 11. 30, [0022]-[0027], [0071]-[0074] & US 6063526 A & EP 951085 A1 & DE 69905090 D & AU 2126399 A	1-3, 5, 6, 10, 11, 15
X	JP 11-185805 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 07. 09, [0005]-[0012], [0015], [0018]-[0019], [0054]-[0062] & US 6048637 A	1-3, 5-7, 10-15
X	JP 11-195430 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 07. 21, [0005]-[0013], [0015], [0018]-[0019], [0052]-[0065] (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10-15
A	JP 2001-023689 A (宇部興産株式会社) 2001. 01. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-15