

(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
2013年5月10日(10.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/065723 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/078135
- (22) 国際出願日: 2012年10月31日(31.10.2012)
- (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 2011-240049 2011年11月1日(01.11.2011) JP
特願 2012-105395 2012年5月2日(02.05.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 滝 敬之(TAKI, Takayuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 渡辺 裕知(WATANABE, Hiroaki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 渋谷 厚輝(SHIBUYA, Atsuki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 田崎 晃子(TASAKI, Akiko); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 勝野 瑛自(KATSUNO, Eiji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修(HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

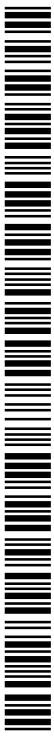
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

(57) Abstract: The present invention provides a non-aqueous electrolyte secondary cell using a cathode containing a transition metal and lithium wherein deterioration of the non-aqueous electrolyte secondary cell due to the transition metal eluted from the cathode is suppressed, the cell being capable of maintaining low internal resistance and high electrical capacity even after high-temperature storage and high-temperature charging and discharging. Specifically, the non-aqueous electrolyte secondary cell has an anode from which lithium can be removed or into which lithium can be inserted, a cathode containing a transition metal and lithium, and a non-aqueous electrolyte solution in which the lithium salt is dissolved in an organic solvent, and is characterized in containing in the non-aqueous electrolyte solution a polyvalent carboxylate ester compound expressed by general formula (1) or (2).

(57) 要約: 本発明は、遷移金属とリチウムを含有するカソードを使用した非水電解液二次電池において、カソードから溶出した遷移金属による非水電解液二次電池の劣化を抑制し、高温保存や高温での充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量の維持が維持出来るようにするものであり、具体的には、リチウムが脱挿入可能なアノード、遷移金属とリチウムを含有するカソード、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、上記非水電解液中に一般式(1)又は(2)で表される多価カルボン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。



WO 2013/065723 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特定の多価カルボン酸エステル化合物を含有する非水電解液を有する非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題の観点から、電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

[0003] 非水電解液二次電池では、非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために、非水電解液用の種々の添加剤が提案されている。このような添加剤として、1, 3-プロパンスルトン（例えば、特許文献1を参照）、ビニルエチレンカーボネート（例えば、特許文献2を参照）、ビニレンカーボネート（例えば、特許文献3を参照）、1, 3-プロパンスルトン、ブタンスルトン（例えば、特許文献4を参照）、ビニレンカーボネート（例えば、特許文献5を参照）、ビニルエチレンカーボネート（例えば、特許文献6を参照）等が提案されており、中でも、ビニレンカーボネートは効果が大きいことから広く使用されている。これらの添加剤は、アノードの表面にSEI（Solid Electrolyte Interface：固体電解質膜）と呼ばれる安定な被膜を形成し、この被膜がアノードの表面を覆うことにより、電解液の還元分解を抑制するものと考えられている。

[0004] 近年では、コバルトやニッケル等の希少金属の価格の高騰と共に、マンガンや鉄等の低価格の金属材料を使用したカソード剤の使用及び開発が急速に浸透してきている。このうちマンガンを含有する遷移金属酸化物リチウム含有塩は、リチウム二次電池の容量や出力の面で性能的に優れていることから

注目されているカソード剤の一つである。しかしながら、マンガンを含む遷移金属酸化物リチウム含有塩をカソード活物質として使用したリチウム二次電池では、カソードよりマンガンが溶出しやすく、その溶出したマンガンによって副反応が起こり、電池の劣化が起こり、容量や出力の低下が起こることがわかっている。

カソードからのマンガンの溶出を抑制する方法として、非水電解液用の種々の添加剤が提案されている。このような添加剤として、ジスルホン酸エステル等が提案されている（例えば、特許文献7を参照）が、さらなる改良が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭63－102173号公報
特許文献2：特開平4－87156号公報
特許文献3：特開平5－74486号公報
特許文献4：特開平10－50342号公報
特許文献5：米国特許5626981号明細書
特許文献6：特開2001－6729号公報
特許文献7：米国特許出願公開第2004／043300号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 従って、本発明の目的は、遷移金属とリチウムを含むカソードを使用した非水電解液二次電池において、カソードから溶出した遷移金属による非水電解液二次電池の劣化を抑制し、高温保存や高温での充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量を維持出来るようにすることにある。

課題を解決するための手段

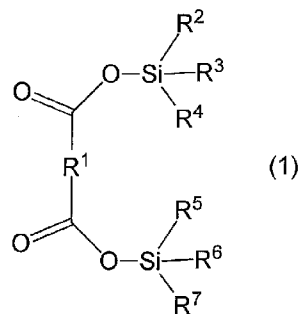
- [0007] 本発明者は、鋭意検討を行なった結果、特定の構造の多価カルボン酸エステル化合物を含む非水電解液を使用することで上記目的を達成できるこ

とを見出し、本発明を完成させた。

[0008] リチウムが脱挿入可能なアノード、遷移金属とリチウムを含有するカソード、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

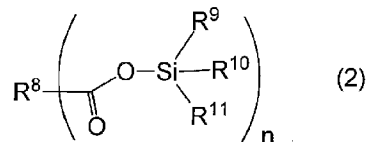
上記非水電解液中に下記一般式（１）又は（２）で表される多価カルボン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

[0009] [化1]



（式中、 R^1 は炭素原子数２～６の不飽和炭化水素、又は炭素原子数６～１２のアリーレン基を表し、 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立して炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表す。）

[0010] [化2]



（式中、 R^8 は炭素原子数１～８の飽和炭化水素、炭素原子数２～８の不飽和炭化水素又は炭素原子数６～１２のアリーレン基を表し、 $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表し、 n は、３～６の整数を表す。）

発明の効果

[0011] 本発明によれば、遷移金属とリチウムを含有するカソードを用いた非水電

解液二次電池において、高温保存若しくは高温充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量の維持が実現できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図2]図2は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

[図3]図3は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の非水電解液二次電池について好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

<非水電解液>

本発明で用いられるリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液（以下、本発明の非水電解液ともいう）について説明する。本発明の非水電解液は、上記一般式（1）又は（2）で表される多価カルボン酸エステル化合物を含有する。以下、この多価カルボン酸エステル化合物について説明する。

一般式（1）における R^1 が表す炭素原子数2～6の不飽和炭化水素としては基中に不飽和二重結合を含む2価の炭化水素基であれば特に限定されないが、具体的な例としては、ビニレン、プロペニレン、イソプロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、1-プロペニレン-2,3-ジイル、エチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン、ヘキシニレン等が挙げられ、炭素原子数6～12のアリーレン基としては、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン等が挙げられる。

R^1 としては、カソードとの作用で変質し難く耐久性の高い表面構造とすることができることから、ビニレン、エチニレン、及び1,4-フェニレン好ましく、エチニレンが最も好ましい。

[0014] 一般式（1）における $R^2 \sim R^7$ が表す炭素原子数1～6のアルキル基として

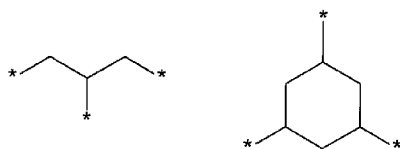
は、メチル、エチル、プロピル、2-プロピニル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられ、炭素原子数2～6のアルケニル基としては、ビニル、アリル、3-ブテニル、イソブテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル等が挙げられる。

$R^2 \sim R^7$ としては、カソードとの作用で変質し難い耐久性の高い表面構造とすることができることから、メチル、エチル、プロピル、ブチル、及びビニルが好ましく、メチルが最も好ましい。

[0015] 一般式(1)で表される2価カルボン酸エステル化合物の具体例としては、ビス(トリメチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(エチルジメチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(ジメチルプロピルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(ジメチルブチルシリル)アセチレンジカルボキシレート、ビス(ジメチルビニルシリル)アセチレンジカルボキシレート、フマル酸ビス(トリメチルシリル)、マレイン酸ビス(トリメチルシリル)、フタル酸ビス(トリメチルシリル)、イソフタル酸ビス(トリメチルシリル)、テレフタル酸ビス(トリメチルシリル)、イタコン酸ビス(トリメチルシリル)等が挙げられる。

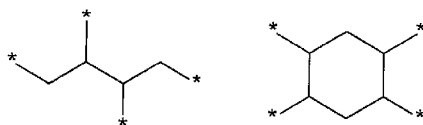
[0016] 一般式(2)における R^8 で表される炭素原子数1～8の飽和炭化水素としては、直鎖、分岐鎖又は環状の飽和炭化水素であれば特に限定されないが、 n 個の置換を有する(n 価の)ものである。 n が3のときの例としては、〔化3〕で示されるものが挙げられ、 n が4のときの例としては、〔化4〕で示されるものが挙げられる。

[0017] 〔化3〕



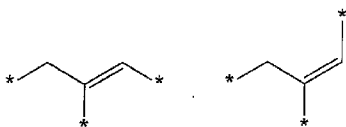
[0018]

[化4]

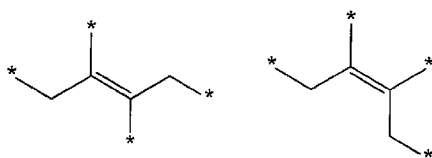


[0019] 一般式（２）における R^8 で表される炭素原子数２～８の不飽和炭化水素としては、不飽和二重結合を有する基であれば特に限定されないが、 n 個の置換を有する（ n 価の）ものである。 n が３のときの例としては、[化５]で示されるものが挙げられ、 n が４のときの例としては、[化６]で示されるものが挙げられる。

[0020] [化5]

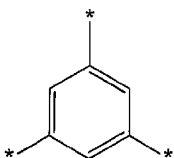


[0021] [化6]

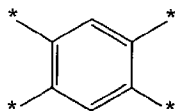


[0022] 一般式（２）における R^8 で表される炭素原子数６～１２のアリーレン基としては、芳香族環を有する基であれば特に限定されないが、 n 個の置換を有する（ n 価の）ものである。 n が３のときの例としては、[化７]で示されるものが挙げられ、 n が４のときの例としては、[化８]で示されるものが挙げられる。

[0023] [化7]



[0024] [化8]



[0025] 一般式（２）における $R^9 \sim R^{11}$ が表す基としては、一般式（１）における $R^2 \sim R^7$ の表す基と同様の基があげられ、一般式（２）中に n 個存在する $R^9 \sim R^{11}$ の基はそれぞれ同じ基であってもよく、異なってもよい。一般式（２）における n が３～６の整数である場合、本発明の効果を奏するが、好ましくは３又は４である。 n が２の場合は、上記一般式（１）を表すものであり、 n が１の場合は、サイクル特性が低下するため好ましくなく、 n が６以上の場合、化合物の沸点が高くなり、精製が困難になるため好ましくない。

[0026] 一般式（２）で表される３価以上のカルボン酸エステル化合物の具体例としては、*trans*-アコニット酸トリス（トリメチルシリル）、*trans*-アコニット酸トリス（トリエチルシリル）、*cis*-アコニット酸トリス（トリメチルシリル）、*meso*-ブタン-１，２，３，４-テトラカルボン酸（トリメチルシリル）、*meso*-ブタン-１，２，３，４-テトラカルボン酸（トリエチルシリル）等が挙げられる。

[0027] 本発明の非水電解液において、上記一般式（１）又は（２）で表される多価カルボン酸エステル化合物は、１種のみを使用してもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。

また、本発明の非水電解液において、上記一般式（１）又は（２）で表される多価カルボン酸エステル化合物の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、一般式（１）又は（２）で表される多価カルボン酸エステル化合物の含有量は、非水電解液中、０．００１～５質量％が好ましく、０．０１～３質量％が更に好ましく、０．０３～１．５質量％が最も好ましい。

[0028] 本発明の非水電解液は、更に、分子内にジフルオロシリル基を2つ以上含有するフルオロシラン化合物、不飽和基を有する環状カーボネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、環状硫酸エステル、環状亜硫酸エステル、スルトン、芳香族シラン化合物、不飽和リン酸エステル化合物又はハロゲン化環状カーボネート化合物を添加することが好ましい。

[0029] 上記の分子内にジフルオロシリル基を2つ以上含有するフルオロシラン化合物としては、ビス（ジフルオロメチルシリル）メタン、1，2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1，3-ビス（ジフルオロメチルシリル）プロパン、1，4-ビス（ジフルオロメチルシリル）ブタン、1，4-（ビスジフルオロメチルシリル）ベンゼン、トリス（ジフルオロメチルシリル）メタン、テトラキス（ジフルオロメチルシリル）メタン等が挙げられ、1，2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1，3-ビス（ジフルオロメチルシリル）プロパン、1，4-ビス（ジフルオロメチルシリル）ブタン、及びトリス（ジフルオロメチルシリル）メタンが好ましく、上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート等が挙げられ、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートが好ましく、上記鎖状カーボネート化合物としては、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ビス（1-メチルプロパルギル）カーボネート、ビス（1-ジメチルプロパルギル）カーボネート等が挙げられる。上記不飽和ジエステル化合物としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジヘプチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジペンチル、フマル酸ジヘキシル、フマル酸ジヘプチル、フマル酸ジオクチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジエチル、アセチレンジカルボン酸ジプロピル、アセ

チレンジカルボン酸ジブチル、アセチレンジカルボン酸ジペンチル、アセチレンジカルボン酸ジヘキシル、アセチレンジカルボン酸ジヘプチル、アセチレンジカルボン酸ジオクチル等が挙げられ、上記環状硫酸エステルとしては、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド、1, 3-プロパンジオールシクリックスルフェート、プロパン-1, 2-シクリックスルフェート等が挙げられ、上記環状亜硫酸エステルとしては、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン等が挙げられ、上記スルトンとしては、プロパンスルトン、ブタンスルトン、1, 5, 2, 4-ジオキサジチオラン-2, 2, 4, 4-テトラオキサイド等が挙げられる。上記芳香族シラン化合物としては、トリメチルフェニルシラン、ジメチルジフェニルシラン、エトキシ（メチル）ジフェニルシラン、モノメチルトリフェニルシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジフェニルジシラン等が挙げられる。上記不飽和リン酸エステル化合物としては、トリス（2-プロピニル）フォスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。上記ハロゲン化環状カーボネート化合物としては、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

これら添加剤の中では、1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）ブタン、トリス（ジフルオロメチルシリル）メタン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、アセチレンジカルボン酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジエチル、プロパンスルトン、ブタンスルトン、フェニルトリメチルシラン、トリス（2-プロピニル）フォスフェート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、及びフルオロエチレンカーボネートが好ましく、1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）ブタン、トリス（ジフルオロメチルシリル）メタン、ビニレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、アセチレンジカルボン酸ジメチル、プロパンスルトン、及びフルオロエチ

レンカーボネートが更に好ましく、1, 2-ビス(ジフルオロメチルシリル)エタン、1, 4-ビス(ジフルオロメチルシリル)ブタン、トリス(ジフルオロメチルシリル)メタン、ビニレンカーボネート、及びフルオロエチレンカーボネートが最も好ましい。

[0030] これらの添加剤は1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。本発明の非水電解液において、これらの添加剤の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、配合量に見合う増量効果が得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、これらの添加剤の含有量は、非水電解液中、合計で0.005～10質量%が好ましく、0.02～5質量%が更に好ましく、0.05～3質量%が最も好ましい。

[0031] 本発明の非水電解液に用いられる有機溶媒としては、非水電解液に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。具体的には、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アミド化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

[0032] 上記有機溶媒のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、非水電解液の誘電率を上げる役割を果たし、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。斯かる飽和環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 1, -ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。上記飽和環状エステル化合物としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン等が挙げられる。上記スルホキシド化合物としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルス

ルホキシド、チオフェン等が挙げられる。上記スルホン化合物としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホンともいう）、3-メチルスルホラン、3,4-ジメチルスルホラン、3,4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-ブロモメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。上記アミド化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

上記有機溶媒のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解液の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解液の性能を高くすることができ、中でも、飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。斯かる飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルブチルカーボネート、メチル-*t*-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。上記の鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン（DME）、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1,2-ビス（メトキシカルボニルオキシ）エタン、1,2-ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタン、1,2-ビス（エトキシカルボニルオキシ）プロパン、エチレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル、プロピレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル、エチレングリコールビス（トリフルオロメチル）エーテル、ジエチレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキソランが好ましい。

上記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が2～8で

あるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、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、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

[0033] その他、有機溶媒としてアセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

[0034] 本発明の非水電解液に用いられるリチウム塩としては、従来公知のリチウム塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが、電気特性に優れるので好ましい。

[0035] 上記リチウム塩は、本発明の非水電解液中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ 、特に $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ となるように、上記有機溶媒に溶解することが好ましい。該リチウム塩の濃度が 0.1 mol/L より小さいと、十分な電流密度を得られないことがあり、 3.0 mol/L より大きいと、非水電解液の安定性を損なう恐れがある。上記リチウム塩は、2種以上のリチウム塩を組み合わせ使用してもよい。

[0036] また、本発明の非水電解液には、難燃性を付与するために、ハロゲン系、リン系、その他の難燃剤を適宜添加することができる。難燃剤の添加量が、あまりに少ない場合には十分な難燃化効果を発揮できず、またあまりに多い場合は、配合量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、本発明の非水電解液を構成する有機溶媒に対して、1～50質量%であることが好ましく、3～10質量%であることが更に好ましい。

[0037] 本発明の非水電解液は、一次電池又は二次電池のどちらの電池の非水電解液としても使用できるが、本発明のような非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池を構成する非水電解液として用いることにより上記効果を発揮するものである。

[0038] <アノード>

本発明で用いられるリチウムが脱挿入可能なアノードは、リチウムが脱挿入可能であれば特に限定されないが、好ましくは次の通りである。すなわち、本発明の非水電解液二次電池のアノードとしては、アノード活物質と結着剤とを有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用され、必要に応じて導電材が配合される。

[0039] アノード活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、リチウム、リチウム合金、スズ合金、珪素合金、酸化珪素、チタン酸化物等が使用されるが、これに限定されない。

アノードの結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム、ポリアクリル酸等が挙げられるが、これらに限定されない。アノードの結着剤の使用量は、アノード活物質100質量部に対し、0.001～5質量部が好ましく、0.05～3質量部が更に好ましく、0.01～2質量部が最も好ましい。

アノードのスラリー化する溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、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、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられるが、これに限定されない。溶媒の使用量は、アノード活物質 100 質量部に対し、30～300 質量部が好ましく、50～200 質量部が更に好ましい。

アノードの集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

また、必要に応じて配合される導電材としては、グラファイトの微粒子、アセチレンブラック、ケッチェ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の微粒子等、カーボンナノファイバー等が使用されるが、これらに限定されない。

[0040] <カソード>

本発明で用いられる遷移金属とリチウムを含有するカソードとしては、通常の二次電池と同様に、カソード活物質、結着剤、導電材等を有機溶媒又は水でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。カソード活物質は、遷移金属とリチウムを含有するものであり、1種の遷移金属とリチウム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等が挙げられ、これらを混合して用いてもよい。上記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 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アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム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、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げ

られる。上記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、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 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アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

本発明の非水電解液二次電池のカソードに用いられるカソード活物質としては、上述の非水電解液が含有する上記一般式（１）又は（２）で表される多価カルボン酸エステル化合物の添加効果が出やすいことから、マンガンを含むリチウム含有金属酸化物が好ましい。マンガンを含むリチウム含有化合物の中では、カソード活物質としての性能に優れることから、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ が好ましい。

[0041] カソードの結着剤及びスラリー化する溶媒としては、上記アノードで用いられるものと同様である。カソードの結着剤の使用量は、カソード活物質１００質量部に対し、０．００１～２０質量部が好ましく、０．０１～１０質量部が更に好ましく、０．０２～８質量部が最も好ましい。カソードの溶媒の使用量は、カソード活物質１００質量部に対し、３０～３００質量部が好ましく、５０～２００質量部が更に好ましい。

カソードの導電材としては、グラファイトの微粒子、アセチレンブラック、ケッチェ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の微粒子等、カーボンナノファイバー等が使用されるが、これらに限定されない。カソードの導電材の使用量は、カソード活物質１００質量部に対し、０．０１～２０質量部が好ましく、０．１～１０質量部が更に好ましい。

カソードの集電体としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

[0042] 本発明の非水電解液二次電池では、カソードとアノードとの間にセパレータを用いることが好ましく、該セパレータとしては、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。該フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ（メタ）アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。

[0043] これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をミクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、更に延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられるフィルムによって適宜選択される。

[0044] 本発明の非水電解液二次電池において、カソード材料、非水電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン化合物等を添加してもよい。

[0045] 上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限

を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状とすることができる。図 1 は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図 2 及び 図 3 は円筒型電池の一例をそれぞれ示したものである。

[0046] 図 1 に示すコイン型の非水電解液二次電池 10 において、1 はリチウムイオンを放出できるカソード、1 a はカソード集電体、2 はカソードから放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料よりなるアノード、2 a はアノード集電体、3 は本発明の非水電解液、4 はステンレス製のカソードケース、5 はステンレス製のアノードケース、6 はポリプロピレン製のガスケット、7 はポリエチレン製のセパレータである。

[0047] また、図 2 及び図 3 に示す円筒型の非水電解液二次電池 10' において、1 はアノード、1 2 はアノード集電体、1 3 はカソード、1 4 はカソード集電体、1 5 は本発明の非水電解液、1 6 はセパレータ、1 7 はカソード端子、1 8 はアノード端子、1 9 はアノード板、2 0 はアノードリード、2 1 はカソード板、2 2 はカソードリード、2 3 はケース、2 4 は絶縁板、2 5 はガスケット、2 6 は安全弁、2 7 は PTC 素子である。

実施例

[0048] 以下に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明は何等制限されるものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらないかぎり質量によるものである。

[0049] 下記製造例 1 ～ 5 は、上記一般式 (1) で表される多価カルボン酸エステル化合物の合成例であり、下記製造例 6 及び 7 は、上記一般式 (2) で表される多価カルボン酸エステル化合物の合成例である。尚、以下では製造例 1 ～ 7 で製造した化合物をまとめて「本発明の化合物」ともいう。下記実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 10 は、本発明の非水電解液二次電池の実施例並びにその比較例である。

[0050] [製造例 1] ビス(トリメチルシリル)アセチレンジカルボキシレート(化合物 A 1) の合成

還流器を付けた 200 ml の 3 口フラスコに、アセチレンジカルボン酸 1

1. 4 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン 140 ml を仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、ビス（トリメチルシリル）アセチレンジカルボキシレート 14.7 gを得た。

[0051] [製造例2] マレイン酸ビス（トリメチルシリル）（化合物A2）の合成
還流器を付けた200 mlの3口フラスコに、マレイン酸 11.6 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン 140 ml を仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、マレイン酸ビス（トリメチルシリル） 17.8 gを得た。

[0052] [製造例3] フマル酸ビス（トリメチルシリル）（化合物A3）の合成
還流器を付けた200 mlの3口フラスコに、フマル酸 11.6 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン 140 ml を仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、フマル酸ビス（トリメチルシリル） 17.6 gを得た。

[0053] [製造例4] フタル酸ビス（トリメチルシリル）（化合物A4）の合成
還流器を付けた200 mlの3口フラスコに、フタル酸 16.6 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン 200 ml を仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、フタル酸ビス（トリメチルシリル） 22.3 gを得た。

[0054] [製造例5] イタコン酸ビス（トリメチルシリル）（化合物A5）の合成
還流器を付けた200 mlの3口フラスコに、イタコン酸 13.0 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン 200 ml を仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。

反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、イタコン酸ビス（トリメチルシリル）18.4 gを得た。

[0055] 〔製造例6〕 *trans*-アコニット酸トリス（トリメチルシリル）（化合物A6）の合成

還流器を付けた200 mlの3口フラスコに、*trans*-アコニット酸11.6 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン200 mlを仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、*trans*-アコニット酸トリス（トリメチルシリル）17.0 gを得た。

[0056] 〔製造例7〕 *meso*-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸（トリメチルシリル）（化合物A7）の合成

還流器を付けた200 mlの3口フラスコに、*meso*-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸11.7 g、ビストリメチルシリル尿素 20.4 g、塩化メチレン200 mlを仕込み、室温で攪拌する。10分後に40℃に昇温し、2時間過熱攪拌を継続する。反応溶液を室温に放冷した後、吸引濾過することで副生する尿素を除外し、減圧蒸留することで、*meso*-ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸テトラキス（トリメチルシリル）23.5 gを得た。

[0057] 〔実施例1～20及び比較例1～10〕非水電解液二次電池の作製及び評価
実施例及び比較例において、非水電解液二次電池（リチウム二次電池）は、以下の作製手順に従って作製された。

[0058] <作製手順>

〔カソードAの作製〕

活物質として LiMn_2O_4 72質量部、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 18質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部を混合した後、N-メチル-2-ピ

ロリドン（NMP）140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、このカソードを所定の大きさにカットして円盤状カソードAを作製した。

[0059] [カソードBの作製]

活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 90質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、このカソードを所定の大きさにカットして円盤状カソードBを作製した。

[0060] [アノードの作製]

活物質として人造黒鉛96.0質量部、アセチレンブラック1.0重量部、及びバインダーとしてスチレンブタジエンゴム1.5質量部、増粘剤としてVEMALi 1.5質量部を混合し、水120質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーを銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型した。その後、このアノードを所定の大きさにカットし、円盤状アノードを作製した。

[0061] [電解質溶液Aの調製]

エチレンカーボネート30体積%、エチルメチルカーボネート40体積%、ジメチルカーボネート25体積%及び酢酸プロピル5体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1m

ol/Lの濃度で溶解し電解質溶液Aを調製した。

[0062] [電解質溶液Bの調製]

エチレンカーボネート30体積%、エチルメチルカーボネート40体積%、ジメチルカーボネート30体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液Bを調製した。

[0063] [非水電解液の調製]

電解液添加剤として、製造例 1 ～ 7 で得られた本発明の化合物 A 1 ～ A 7、下記に示す化合物 B 1 ～ B 4、下記に示す比較の化合物 A' 1 ～ A' 3 を〔表 1〕又は〔表 2〕に示す割合で電解質溶液に溶解し、本発明の非水電解液及び比較の非水電解液を調製した。尚、〔表 1〕及び〔表 2〕中の（ ）内の数字は、非水電解液における濃度（質量％）を表す。

[0064] 〔化合物 B 1〕

1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン

〔化合物 B 2〕

ビニレンカーボネート

〔化合物 B 3〕

フェニルトリメチルシラン

〔化合物 B 4〕

トリス（2-プロピニル）フォスフェート

〔化合物 A 1'〕

酢酸トリメチルシリル

〔化合物 A 2'〕

テトラ酸トリメチルシリル

〔化合物 A 3'〕

コハク酸ビス（トリメチルシリル）

[0065] 〔電池の組み立て〕

得られた円盤状正極 A 又は正極 B と円盤状負極を、厚さ 25 μm のポリエチレン製の微多孔フィルムをはさんでケース内に保持した。その後、本発明の非水電解液又は比較の非水電解液と正極との組合せが表 1 となるように、それぞれの非水電解液をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 10 のリチウム二次電池（ ϕ 20 mm、厚さ 3.2 mm のコイン型）を製作した。

[0066]

[表1]

	電解液添加剤		電解質溶液	正極
実施例 1	A1 (0.2)	B1 (0.3)	A	A
実施例 2	A2 (0.2)	B1 (0.3)	A	A
実施例 3	A3 (0.2)	B1 (0.3)	A	A
実施例 4	A4 (0.2)	B1 (0.3)	A	A
実施例 5	A1 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 6	A2 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 7	A3 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 8	A4 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 9	A5 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 10	A6 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 11	A7 (0.4)	B1 (0.3)	A	A
実施例 12	A1 (0.5)	B2 (1.0)	A	A
実施例 13	A2 (0.5)	B2 (1.0)	A	A
実施例 14	A3 (0.5)	B2 (1.0)	A	A
実施例 15	A4 (0.5)	B2 (1.0)	A	A
実施例 16	A3 (0.5)	B3 (1.0)	A	A
実施例 17	A3 (0.5)	B4 (1.0)	A	A
実施例 18	A1 (0.2)	B1 (0.3)	B	A
実施例 19	A1 (0.1)	B1 (0.3)	A	B
実施例 20	A1 (0.3)	B2 (1.0)	A	B

[0067] [表2]

	電解液添加剤		電解質溶液	正極
比較例 1	—	—	A	A
比較例 2	A' 1 (0.2)	B1 (0.3)	A	A
比較例 3	A' 2 (0.2)	B1 (0.3)	A	A
比較例 4	A' 1 (0.5)	B2 (1.0)	A	A
比較例 5	A' 2 (0.5)	B2 (1.0)	A	A
比較例 6	A' 1 (0.5)	—	A	A
比較例 7	A' 2 (0.5)	—	A	A
比較例 8	A' 3 (0.5)	—	A	A
比較例 9	A' 1 (0.2)	B1 (0.3)	B	A
比較例 10	A' 1 (0.1)	B1 (0.3)	A	B

[0068] 実施例 1～20 及び比較例 1～10 のリチウム二次電池を用いて、下記試験法により、初期特性試験及びサイクル特性試験を行った。初期特性試験では、放電容量比及び内部抵抗比を求めた。またサイクル特性試験では、放電容量維持率及び内部抵抗増加率を求めた。これらの試験結果を下記〔表 3〕

及び〔表4〕に示す。尚、放電容量比が高いほど、内部抵抗比の数値が低いほど初期特性に優れる非水電解液二次電池である。また、放電容量維持率が高いほど、内部増加率が低いほどサイクル特性に優れる非水電解液二次電池である。

[0069] <カソードAの場合の初期特性試験方法>

a. 放電容量比の測定方法

リチウム二次電池を、20℃の恒温槽内に入れ、充電電流0.3mA/cm² (0.2C相当の電流値)で4.2Vまで定電流定電圧充電し、放電電流0.3mA/cm² (0.2C相当の電流値)で3.0Vまで定電流放電する操作を5回行った。その後、充電電流0.3mA/cm²で4.2Vまで定電流定電圧充電し、放電電流0.3mA/cm²で3.0Vまで定電流放電した。この6回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、下記式に示すように、放電容量比(%)を、実施例1の初期放電容量を100とした場合の初期放電容量の割合として求めた。

$$\text{放電容量比}(\%) = [(\text{初期放電容量}) / (\text{実施例1における初期放電容量})] \times 100$$

[0070] b. 内部抵抗比の測定方法

上記6回目の放電容量を測定後のリチウム二次電池について、先ず、充電電流1.5mA/cm² (1C相当の電流値)でSOC60%になるように定電流充電し、交流インピーダンス測定装置 (IVIUM TECHNOLOGIES製、商品名: モバイル型ポテンショスタットCompactStat) を用いて、周波数100kHz~0.02Hzまで走査し、縦軸に虚数部、横軸に実数部を示すコルーコループロットを作成した。続いて、このコルーコループロットにおいて、円弧部分を円でフィッティングして、この円の実数部分と交差する二点のうち、大きい方の値を、電池の初期内部抵抗とし、下記式に示すように、内部抵抗比(%)を、実施例1の初期内部抵抗を100とした場合の初期内部抵抗の割合として求めた。

$$\text{内部抵抗比}(\%) = [(\text{初期内部抵抗}) / (\text{実施例1における初期内部抵抗})]$$

× 100

[0071] <カソードBの場合の初期特性試験方法>

リチウム二次電池を、20℃の恒温槽内に入れ、充電電流0.3 mA/cm² (0.2 C相当の電流値) で4.3 Vまで定電流定電圧充電し、放電電流0.3 mA/cm² (0.2 C相当の電流値) で3.0 Vまで定電流放電する操作を5回行った。その後、充電電流0.3 mA/cm²で4.3 Vまで定電流定電圧充電し、放電電流0.3 mA/cm²で3.0 Vまで定電流放電した。この6回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、正極Aの場合の初期特性試験方法と同様にして、放電容量比(%)を求めた。また、6回目の放電容量を測定後のリチウム二次電池について、カソードAの場合の初期特性試験方法と同様にして、内部抵抗比(%)を求めた。

[0072] <カソードAの場合のサイクル特性試験方法>

a. 放電容量維持率の測定方法

初期特性試験後のリチウム二次電池を、60℃の恒温槽内に入れ、充電電流1.5 mA/cm² (1 C相当の電流値、1 Cは電池容量を1時間で放電する電流値) で4.2 Vまで定電流充電し、放電電流1.5 mA/cm²で3.0 Vまで定電流放電を行うサイクルを150回繰り返して行った。この150回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、下記式に示すように、放電容量維持率(%)を、初期放電容量を100とした場合のサイクル試験後の放電容量の割合として求めた。

$$\text{放電容量維持率 (\%)} = [(\text{サイクル試験後の放電容量}) / (\text{初期放電容量})] \times 100$$

[0073] b. 内部抵抗増加率の測定方法

サイクル試験後、雰囲気温度を20℃に戻して、20℃における内部抵抗を、上記内部抵抗比の測定方法と同様にして測定し、この時の内部抵抗を、サイクル試験後の内部抵抗とし、下記式に示すように、内部抵抗増加率(%)を、各電池の初期内部抵抗を100とした場合のサイクル試験後の内部抵抗の増加の割合として求めた。

内部抵抗増加率 (%) = [(サイクル試験後の内部抵抗 - 初期内部抵抗) / (初期内部抵抗)] × 100

[0074] <カソードBの場合のサイクル特性試験方法>

初期特性試験後のリチウム二次電池を、60℃の恒温槽内に入れ、充電電流1.5 mA/cm² (1 C相当の電流値、1 Cは電池容量を1時間で放電する電流値)で4.3 Vまで定電流充電し、放電電流1.5 mA/cm²で3.0 Vまで定電流放電を行うサイクルを150回繰り返して行った。この150回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、カソードAの場合のサイクル特性試験方法と同様にして、放電容量維持率 (%) を求めた。また、サイクル試験後のリチウム二次電池について、カソードAの場合のサイクル特性試験方法と同様にして、内部抵抗増加率 (%) を求めた。

[0075] [表3]

	初期特性		サイクル特性試験	
	放電容量比	内部抵抗比	放電容量維持率	内部抵抗増加率
実施例 1	100	100	85	17
実施例 2	100	101	85	17
実施例 3	100	102	84	18
実施例 4	101	112	87	22
実施例 5	100	110	86	19
実施例 6	100	112	87	16
実施例 7	101	114	85	20
実施例 8	100	122	89	25
実施例 9	100	115	84	27
実施例 10	100	125	90	22
実施例 11	101	128	92	21
実施例 12	99	101	82	19
実施例 13	100	102	82	18
実施例 14	100	103	80	20
実施例 15	99	113	84	24
実施例 16	100	110	89	20
実施例 17	100	103	94	24
実施例 18	101	100	84	22
実施例 19	100	95	88	15
実施例 20	100	96	86	16

[0076]

[表4]

	初期特性		サイクル特性試験	
	放電容量比	内部抵抗比	放電容量維持率	内部抵抗増加率
比較例 1	100	98	62	45
比較例 2	100	132	84	31
比較例 3	100	168	86	41
比較例 4	99	128	80	41
比較例 5	100	153	82	48
比較例 6	100	101	61	43
比較例 7	100	132	71	38
比較例 8	100	108	71	33
比較例 9	99	131	82	32
比較例 10	100	128	83	47

[0077] [表3] 及び [表4] の結果から明らかなように、シリル基が結合した多価カルボン酸エステル化合物を非水電解液に含有することを特徴とする本発明の非水電解液二次電池は、60℃でのサイクル試験後において、上記多価カルボン酸エステル化合物を少量添加した場合であっても内部抵抗及び放電容量の面で優れており、優れた電池特性を維持できることが確認できた。

[0078] 本発明の非水電解液二次電池用は、小さな内部抵抗と高い放電容量を長期使用及び温度変化の大きい場合においても維持することが出来るため有用なものである。

符号の説明

- [0079] 1 カソード
 1 a カソード集電体
 2 アノード
 2 a アノード集電体
 3 電解液
 4 カソードケース
 5 アノードケース
 6 ガスケット
 7 セパレータ

- 1 0 コイン型の非水電解液二次電池
- 1 0' 円筒型の非水電解液二次電池
- 1 1 アノード
- 1 2 アノード集電体
- 1 3 カソード
- 1 4 カソード集電体
- 1 5 電解液
- 1 6 セパレータ
- 1 7 カソード端子
- 1 8 アノード端子
- 1 9 アノード板
- 2 0 アノードリード
- 2 1 カソード
- 2 2 カソードリード
- 2 3 ケース
- 2 4 絶縁板
- 2 5 ガスケット
- 2 6 安全弁
- 2 7 PTC素子

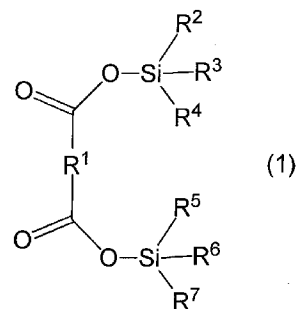
請求の範囲

[請求項1]

リチウムが脱挿入可能なアノード、遷移金属とリチウムを含有するカソード、及びリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

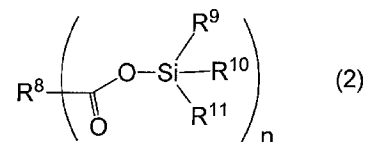
上記非水電解液中に下記一般式（１）又は（２）で表される多価カルボン酸エステル化合物を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

[化1]



（式中、 R^1 は炭素原子数２～６の不飽和炭化水素、又は炭素原子数６～１２のアリーレン基を表し、 $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立して炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表す。）

[化2]



（式中、 R^8 は炭素原子数１～８の飽和炭化水素、炭素原子数２～８の不飽和炭化水素又は炭素原子数６～１２のアリーレン基を表し、 $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して炭素原子数１～６のアルキル基又は炭素原子数２～６のアルケニル基を表し、 n は、３～６の整数を表す。）

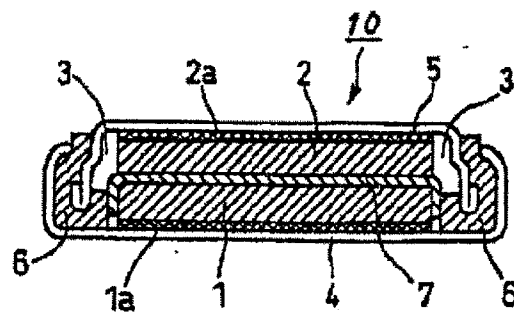
[請求項2]

カソードにマンガンを含有する活物質を使用した請求項１に記載の

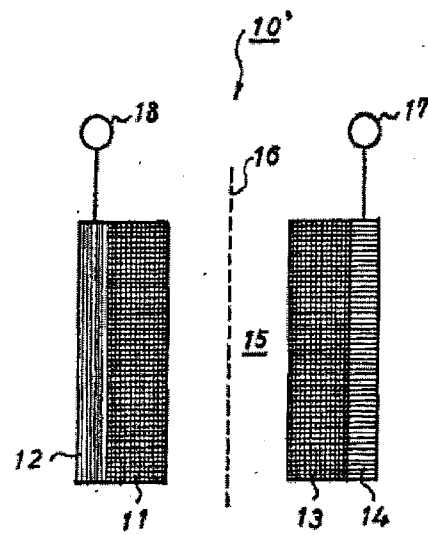
非水電解液二次電池。

[請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池用非水電解液。

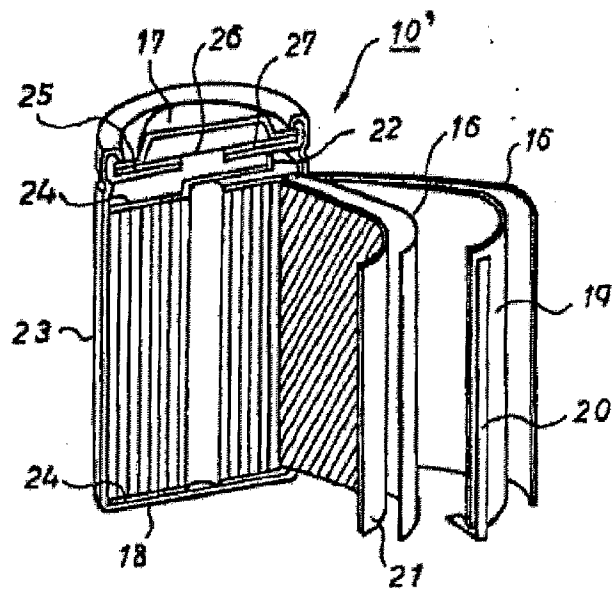
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M10/052

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

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

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

STN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-146930 A (Sony Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), paragraphs [0008], [0069] (Family: none)	1-3
A	JP 2009-032491 A (Sony Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), paragraphs [0007] to [0010], [0075] & WO 2008/013137 A1	1-3
A	JP 2007-123097 A (Sony Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0016], [0040] to [0043] (Family: none)	1-3

☒ 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

04 January, 2013 (04.01.13)

Date of mailing of the international search report

15 January, 2013 (15.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-216553 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), paragraphs [0012] to [0021], [0058] & US 2006/0172200 A1 & KR 10-0695109 B1 & CN 1832243 A	1-3
A	US 2010/0092863 A1 (Jinbum Klm), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text & KR 10-2010-0041028 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

S T N

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 2008-146930 A（ソニー株式会社）2008.06.26, 【0008】、【0069】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2009-032491 A（ソニー株式会社）2009.02.12, 【0007】 - 【0010】、【0075】 & WO 2008/013137 A1	1-3
A	JP 2007-123097 A（ソニー株式会社）2007.05.17, 【0016】、【0040】 - 【0043】（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

0 4 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

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

4 X

9 2 7 1

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
A	JP 2006-216553 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.08.17, 【0012】 - 【0021】, 【0058】 & US 2006/0172200 A1 & KR 10-0695109 B1 & CN 1832243 A	1-3
A	US 2010/0092863 A1 (Jinbum Klm) 2010.04.15, 全文 & KR 10-2010-0041028 A	1-3