

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121935 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052677
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 29 日(29.01.2016)
- (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 2015-017654 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大橋 洋一(OHASHI, Youichi); 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目 4 番 10 号 アクロポリス 21 ビル 8 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION, AND NON-AQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) Abstract: Provided are a non-aqueous electrolyte solution, and a non-aqueous-electrolyte secondary cell using the non-aqueous electrolyte solution, with which it is possible to produce a non-aqueous secondary cell in which the emission of gas when the cell is used in high-temperature environments is suppressed, the residual capacity of the cell is improved, and cycle characteristics are improved, the cell furthermore having exceptional discharge load characteristics (is capable of high-rate discharge). A non-aqueous electrolyte solution used in a non-aqueous-electrolyte secondary cell provided with a positive electrode having a positive-electrode active material capable of storing and discharging metal ions, and a negative electrode having a negative-electrode active material capable of storing and discharging metal ions, wherein the non-aqueous electrolyte solution is characterized by including a bis-maleimide compound having a specified structure; and a non-aqueous-electrolyte secondary cell using said non-aqueous electrolyte solution.

(57) 要約: 電池を高温環境下で使用した際にガス発生を抑制し、電池の残存容量を向上させる共に、サイクル特性を向上し、更に放電負荷特性に優れた (ハイレート放電が可能) な非水系二次電池を作成することができる非水系電解液と、この非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池を提供する。金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、特定の構造を有するビスマレイミド化合物を含有することを特徴とする非水系電解液およびそれを用いた非水系電解液二次電池。

WO 2016/121935 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 電子機器の急速な進歩に伴い、二次電池に対する高容量化への要求が高くなっており、エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池等の非水系電解液電池が広く使用され、また活発に研究されている。

[0003] 非水系電解液電池に用いる電解液は、一般に、主として電解質と非水溶媒とから構成されている。リチウムイオン二次電池の電解液としては、 LiPF_6 等の電解質を、環状カーボネート等の高誘電率溶媒と、鎖状カーボネート等の低粘度溶媒との混合溶媒に溶解させた非水系電解液が用いられている。

[0004] リチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返すと、電解質が電極上で分解したり、電池を構成する材料の劣化などが起き、電池の容量が低下する。また、場合によっては電池の膨れや破裂などに対する安定性が低下する可能性もある。

[0005] これまでに、特定の非水系電解液を使用することで、リチウムイオン二次電池の電池特性を改善する方法が提案されている。例えば、特許文献1では、マレイミドまたはその誘導体が含有されている電解液を用いることで、リチウム金属と電解液の反応を抑制し、リチウム電池を60℃で2か月保存した時の自己放電率が向上することが報告されている。特許文献2ではマレイミドなどの化合物およびビニレンカーボネートを含有する電解液を用いることで、シリコン負極の充放電効率が改善することが報告されている。特許文献3ではマレイミド系化合物と、分子量が1000未満のヒドロキシル基を含む化学種を0.05重量%～5重量%含有する電解液を用いることで、電

池の充放電効率が改善することが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 1 1－2 1 9 7 2 3 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 9－3 0 2 0 5 8 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 2－1 7 4 6 8 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、非水系電解液二次電池において、電池を高温環境下で使用した際にガス発生を抑制し、電池の残存容量を向上させる共に、サイクル特性を向上させ、更に放電負荷特性に優れた（ハイレート放電が可能な）電池を製造できる非水系電解液と、それを用いた非水系電解液二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 特許文献 1 ～ 3 に記載されている発明は、確かに電池の一部の特性の向上に寄与するが、電池の安定性において特に重要であるガス発生については、何ら解決しておらず、さらに電池特性において重要である長期間のサイクル特性が向上することは実証されていなかった。

[0009] 本発明者は上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

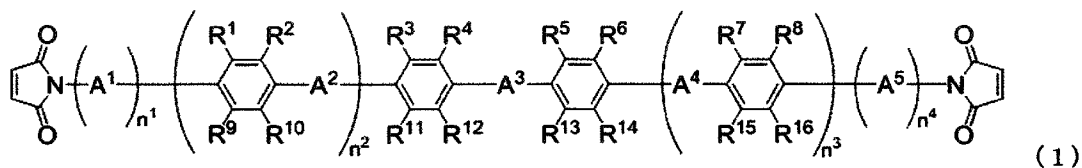
[0010] 即ち、本発明の要旨は、

(1)

金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、上記非水系電解液は以下の式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

[0011]

[化1]



(式(1)中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。

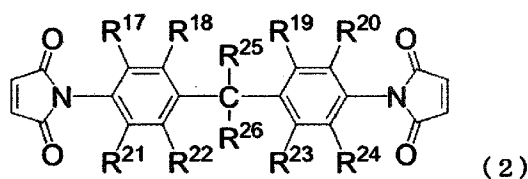
$A^1 \sim A^5$ は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基、ヘテロ原子、またはヘテロ原子を有する基を表す。

$n^1 \sim n^4$ はそれぞれ0以上の整数を表す。但し $n^1 \sim n^4$ が全て0である場合、 $R^3 \sim R^6$ 、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基を表す。)

(2)

前記式(1)で表される化合物が、式(2)で表される化合物または式(3)で表される化合物であることを特徴とする(1)に記載の非水系電解液。

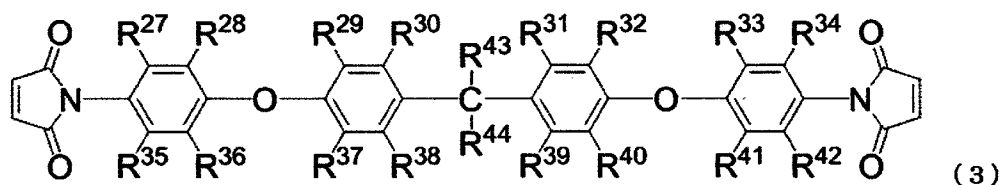
[0012] [化2]



(式(2)中、 $R^{17} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基を表す。)

[0013]

[化3]



(式(3)中、 $R^{27} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。)

(3)

前記式(1)で表される化合物の含有量が、非水系電解液において、0.01質量%以上5質量%以下であることを特徴とする(1)に記載の非水系電解液。

(4)

前記式(1)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子またはアルキル基であることを特徴とする(1)乃至(3)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(5)

非水系電解液中の水分量が質量40ppm以下であることを特徴とする(1)乃至(4)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(6)

更に炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート及びフッ素原子を有する環状カーボネートのうち、少なくとも一方を含有することを特徴とする(1)乃至(5)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(7)

更にニトリル化合物を含有することを特徴とする(1)乃至(6)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(8)

金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを

吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液を備える非水系電解液二次電池であって、（１）乃至（７）の何れか一項に記載された非水系電解液を使用することを特徴とする非水系電解液二次電池。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、電池を高温環境下で使用した際にガス発生を抑制し、電池の残存容量を向上させる共に、サイクル特性を向上させ、更に放電負荷特性に優れた（ハイレート放電が可能な）非水系電解液二次電池を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。ただし、以下に記載する説明は本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明は請求項に記載の要旨を超えない限り、これらの内容に限定されるものではない。

[0016] 〔１．非水系電解液〕

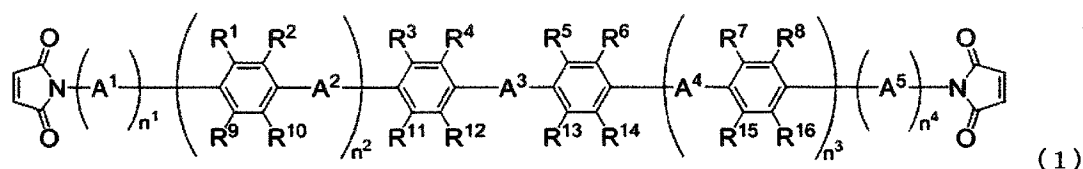
本発明の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様に、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有し、特定の構造を有するビスマレイミド化合物を含有することを主たる特徴とする。

[0017] 〔１－１．特定の構造を有するビスマレイミド化合物〕

本発明に用いるビスマレイミド化合物（以下、本発明のビスマレイミド化合物とも称する）としては、以下のものが挙げられる。

１－１－１．式（１）で表される化合物

[0018] [化4]



（式（１）中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。

$A^1 \sim A^5$ は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基、ヘテロ原子、またはヘテロ原子を有する基を表す。

$n^1 \sim n^4$ はそれぞれ0以上の整数を表す。但し $n^1 \sim n^4$ が全て0である場合、 $R^3 \sim R^6$ 、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基を表す。)

上記、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの内では電池特性に対する向上効果が大きいため、フッ素原子が最も好ましい。

上記、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられ、これらの内では、反応性が適度で抵抗が低いことからアルキル基が最も好ましい。

炭化水素基の炭素数は、本発明の効果が損なわれない限り特に制限はないが、通常、1以上であり、また通常10以下、好ましくは5以下、更に好ましくは3以下である。炭素数が多すぎると分子内の立体障害が大きくなりすぎて、電極表面での反応が起きにくくなるためである。

2価の炭化水素基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基が挙げられる。これらの内では、反応性が適度で抵抗が低いことからアルキレン基が最も好ましい。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、およびそれらの水素原子の一部または全部がアルキル基に置換された基が挙げられ、これらの内ではメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基が抵抗が低いことから好ましい。

ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子が挙げられ、酸素原子を用いると、正極での反応性が好適となるため好ましい。

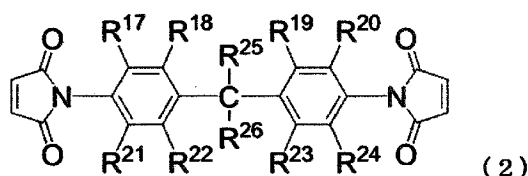
ヘテロ原子を有する基としては、 $-SO_2-$ 基、 $-CO_2-$ 基、 $-OCO_2-$ 基、 $-O-CH_2-$ 基、 $-CH_2-O-CH_2-$ 基、 $-OCH_2CH_2O-$ 基などが挙げられる。これらの中では、 $-SO_2-$ 基、 $-CO_2-$ 基、 $-OCO_2-$ 基、が負極上での反応性を向上させられるため好ましい。

[0019] 1-1-2. 式(2)で表される化合物

本発明のビスマレイミド化合物としては、以下に説明する式(2)を含む

ことが好ましい。

[0020] [化5]



(式中、 $R^{17} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基を表す。)

上記、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの内では電池特性の向上効果が大きいため、フッ素原子が最も好ましい。

上記、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられ、これらの内では、反応性が適度で抵抗が低いことからアルキル基が最も好ましい。

炭化水素基の炭素数は、本発明の効果が損なわれない限り特に制限はないが、通常、1以上であり、また通常10以下、好ましくは5以下、更に好ましくは3以下である。炭素数が多すぎると分子内の立体障害が大きくなりすぎて、電極表面での反応が起きにくくなるためである。

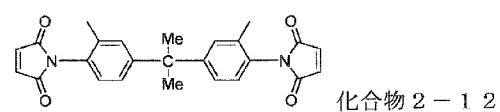
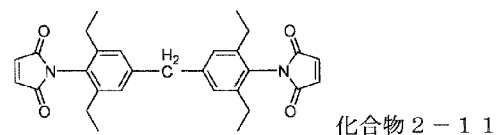
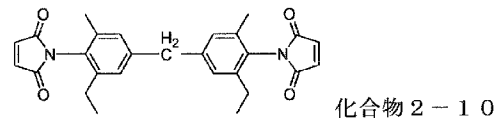
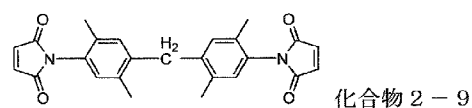
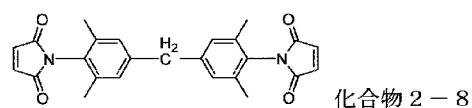
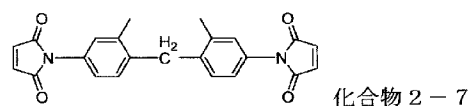
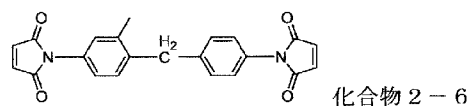
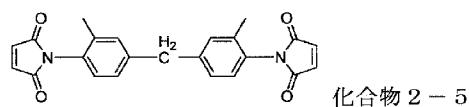
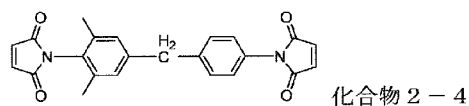
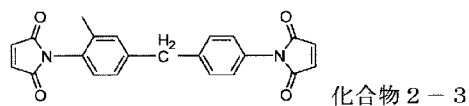
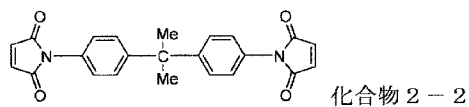
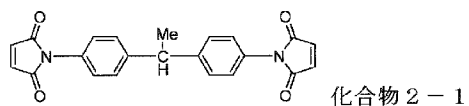
$R^{17} \sim R^{24}$ が全て水素原子であると、化合物の正極上での反応性が低くなり過ぎ、本発明の効果が小さくなるため、 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であることが必要である。正極上での反応性を向上させるため、 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち少なくとも2つは水素原子以外の基であることが好ましく、 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち少なくとも3つは水素原子以外の基であることが更に好ましく、 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち少なくとも4つは水素原子以外の基であることが最も好ましい。

式(2)で表される具体的な化合物としては、以下のものなどが挙げられ

る。なお、Meはメチル基を示す。これらの中でも、化合物2-1、化合物2-2、化合物2-8、化合物2-10、化合物2-11が正極表面での反応性が適度であるため、本発明の効果を適切に発現できるため好ましい。

[0021]

[化6]

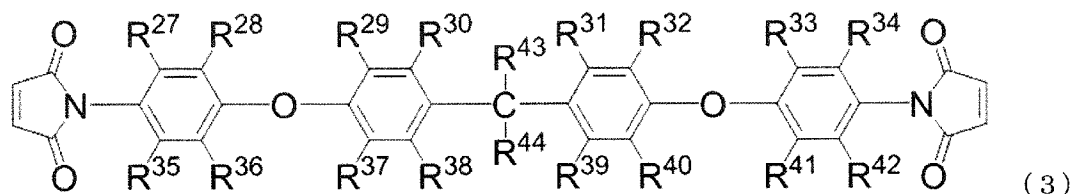


[0022] 1-1-3. 式(3)で示される化合物

本発明のビスマレイミド化合物としては、以下に説明する式(3)で表さ

れる化合物の少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

[0023] [化7]



(式中、 $R^{27} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。)

上記、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの内では電池特性に対する向上効果が大きいため、フッ素原子が最も好ましい。

上記、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられ、これらの内では、反応性が適度で抵抗が低いことからアルキル基が最も好ましい。

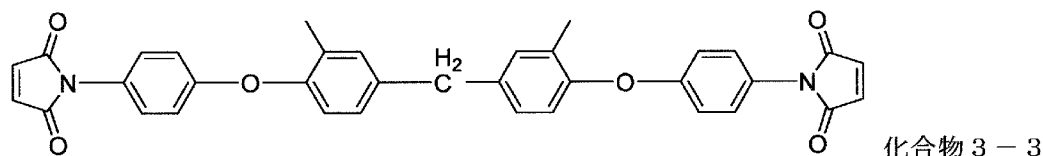
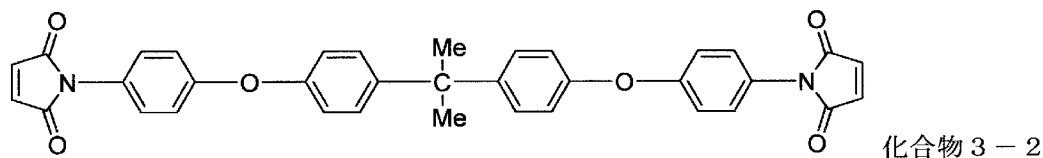
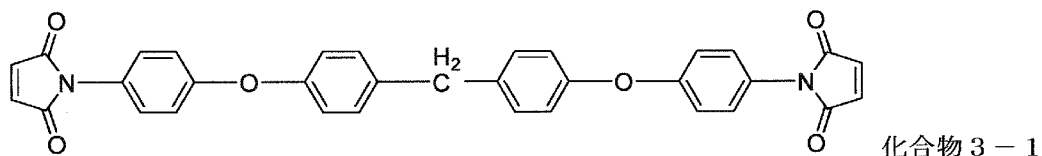
炭化水素基の炭素数は、本発明の効果が損なわれない限り特に制限はないが、通常、1以上であり、また通常10以下、好ましくは5以下、更に好ましくは3以下である。炭素数が多すぎると分子内の立体障害が大きくなりすぎて、電極表面での反応が起きにくくなるためである。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基などが挙げられる。アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基などが挙げられる。アルキニル基の例としては、エチニル基、プロピニル基などが挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-アミルフェニル基などが挙げられる。これらの内では、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基が、反応性

が適度で抵抗が低いことから好ましい。

式（３）で示される具体的な化合物としては、以下のものなどが挙げられる。これらの中でも、化合物３－２が正極表面での反応性が適度であるため、本発明の効果を適切に発現できるため好ましい。

[0024] [化8]



上記の化合物を用いると、負極の表面に均一な被膜を形成することにより、高温時の容量低下を抑制し、さらに正極表面上でも反応可能であるため、サイクル特性を向上させる効果大きい。これらは単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

上記の化合物の中でも電極上を広く保護できる被膜を形成するため、式３－２の化合物及び式３－３の化合物が好ましく、特に式３－２の化合物が好ましい。

上記の化合物を用いるときは非水系電解液中に、０．０１質量％以上含有することが好ましく、０．０３質量％以上含有することが更に好ましく、０．０５質量％以上含有することが最も好ましい。また、５質量％以下の含有量で用いることが好ましく、３質量％以下の含有量で用いることがさらに好ましく、１．５質量％以下の含有量で用いることが特に好ましく、０．８質量％以下の含有量で用いることが最も好ましい。上記の含有量で用いること

で、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要な抵抗上昇を抑制することができる。

上記の化合物を用いることで、高温状態でのガス発生や残存容量の低下を抑制し、さらには長期間のサイクル特性を向上することができるが、その理由はいまだ明らかになっていない。しかし、以下の様にその効果からメカニズムを推察することができる。本発明では、上記のような特定の構造を有するビスマレイミド化合物を用いているが、その構造上の特徴はベンゼン環を有し、かつ置換基を有するか、ヘテロ元素を有する基を含むことにあり、通常のビスマレイミドよりも正極に対し酸化電位が低くなり、その結果正極活物質状上での反応性が上昇していると考えられる。その為、負極上に被膜を形成するだけでなく、正極上に保護被膜を形成する能力が高く、上記のような特性向上効果が得られるものと推察している。

[0025] [1-2. 電解液中の水分量]

非水系電解液中の水分量に、特に制限はないが50質量ppm以下であることが好ましく、40質量ppm以下であることが更に好ましく、30質量ppm以下であることが特に好ましい。また、1質量ppm以上であることが好ましく、2質量ppm以上であることが更に好ましく、3質量ppm以上であることが特に好ましい。上記の範囲内であれば、電解液中における酸の発生が抑制されると共に、電解液の生産における工程を比較的簡便にできる。

[0026] [1-3. その他の化合物]

特定の構造を有するビスマレイミド化合物と併用してもよい化合物として、炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有するカーボネート、ニトリル化合物、S=O結合を有する化合物、イソシアナト基を有する化合物、式(X)で表される化合物、ジフルオロリン酸塩、ジカルボン酸エステルが挙げられる。

[0027] [1-3-1. 炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネート]

炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートとしては、例えば、ビニレン

カーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、1, 2-ジメチルビニレンカーボネート、1, 2-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物類；ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-n-プロピル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1, 1-ジビニルエチレンカーボネート、1, 2-ジビニルエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物類；1, 1-ジメチル-2-メチレンエチレンカーボネート、1, 1-ジエチル-2-メチレンエチレンカーボネート等のメチレンエチレンカーボネート化合物類、等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0028] 炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネート化合物を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常10質量%以下、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下である。炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネート化合物の含有量が上記範囲にあることにより、サイクル特性が向上するだけでなく、ガス発生が抑制でき、内部抵抗が低減できるなど電池特性が特に向上するため好ましい。

[0029] [1-3-2. ハロゲン原子を有するカーボネート]

ハロゲン原子を有するカーボネートとしては、特に制限はないが、例として以下のものが挙げられる。

ハロゲン原子を有するカーボネートのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの中でも、フッ素原子、塩素原子が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

フッ素原子を有するカーボネートとしては、フッ素原子を有する鎖状カーボネート、フッ素原子を有する環状カーボネートが好ましく、フッ素原子を有する鎖状カーボネートとしては例えば、フルオロメチルメチルカーボネー

ト、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ビス（トリフルオロエチル）カーボネートなどが挙げられる。中でも、トリフルオロエチルメチルカーボネート、ビス（トリフルオロエチル）カーボネートは安定な被膜を形成しやすいうえに、化合物の安定性も高いので好ましい。

フッ素原子を有する環状カーボネートとしては例えば、炭素数2以上6以下のアルキレン基を有する環状カーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられ、例えばエチレンカーボネートのフッ素化物（以下、「フッ素化エチレンカーボネート」と記載する場合がある）、及びその誘導体が挙げられる。エチレンカーボネートのフッ素化物の誘導体としては、アルキル基（例えば、炭素数1以上4以下のアルキル基）で置換されたエチレンカーボネートのフッ素化物が挙げられる。中でもフッ素数1以上8以下のフッ素化エチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

[0030] フッ素数1～8個のフッ素化エチレンカーボネート及びその誘導体としては、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5, 5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0031] 中でも、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートが、電解液に高

イオン伝導性を与え、かつ安定な界面保護被膜を容易に形成しやすい点で好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0032] ハロゲン原子を有するカーボネートの含有量は、0.01質量%以上含有することが好ましく、0.1質量%以上含有することが更に好ましく、0.5質量%以上含有することが最も好ましい。また、15質量%以下の含有量で用いることが好ましく、10質量%以下の含有量で用いることがさらに好ましく、7質量%以下で用いることが最も好ましい。上記の含有量で用いることで、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要なガス発生を抑制することができる。

[0033] [1-3-3. ニトリル化合物]

ニトリル化合物としては、特に制限はないが、例として以下のものが挙げられる。

ニトリル化合物としては、例えば、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリル、ヘプタンニトリル、オクタンニトリル、ノナンニトリル、デカンニトリル、ラウロニトリル、トリデカンニトリル、テトラデカンニトリル、ヘキサデカンニトリル、ペンタデカンニトリル、ヘプタデカンニトリル、オクタデカンニトリル、ノナデカンニトリル、イコサンニトリル、クロトノニトリル、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、メトキシアクリロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert-ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2,2-ジメチルスクシノニトリル、2,3-ジメチルスクシノニトリル、2,3,3-トリメチルスクシノニトリル、2,2,3,3-テトラメチルスクシノニトリル、2,3-ジエチル-2,3-ジメチルスクシノニトリル、2,2-ジエチル-3,3-ジメチルスクシノニトリル、ビスクロヘキシル-1,1-ジカルボニトリル

ル、ビスクロヘキシル-2, 2-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-3, 3-ジカルボニトリル、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジカルボニトリル、2, 3-ジイソブチル-2, 3-ジメチルスクシノニトリル、2, 2-ジイソブチル-3, 3-ジメチルスクシノニトリル、2-メチルグルタルニトリル、2, 3-ジメチルグルタルニトリル、2, 4-ジメチルグルタルニトリル、2, 2, 3, 3-テトラメチルグルタルニトリル、2, 2, 4, 4-テトラメチルグルタルニトリル、2, 2, 3, 4-テトラメチルグルタルニトリル、2, 3, 3, 4-テトラメチルグルタルニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、1, 4-ジシアノペンタン、2, 6-ジシアノヘプタン、2, 7-ジシアノオクタン、2, 8-ジシアノノナン、1, 6-ジシアノデカン、1, 2-ジシアノベンゼン、1, 3-ジシアノベンゼン、1, 4-ジシアノベンゼン、3, 3'-（エチレンジオキシ）ジプロピオニトリル、3, 3'-（エチレンジチオ）ジプロピオニトリル及び3, 9-ビス（2-シアノエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等が挙げられる。

[0034] これらのうち、取扱いの観点から、モノニトリル、ジニトリル、トリニトリル、テトラニトリルが好ましい。ニトリル数が多すぎると、化合物の毒性が大きくなるためである。モノニトリルの炭素数は、通常2以上、好ましくは3以上、より好ましくは4以上であり、一方、通常20以下、好ましくは18以下、より好ましくは11以下である。ジニトリルの炭素数は、通常3以上、好ましくは4以上、より好ましくは5以上であり、一方、通常20以下、好ましくは10以下、より好ましくは8以下である。トリニトリルの炭素数は、通常4以上、好ましくは5以上、より好ましくは6以上であり、一方、通常20以下、好ましくは18以下、より好ましくは11以下である。テトラニトリルの炭素数は、通常5以上、好ましくは6以上、より好ましくは7以上、一方、通常20以下、好ましくは18以下、より好ましくは11以下である。この範囲であると、電極の保護効果が大きいと共に、粘度上昇を抑制することが可能となる。

[0035] これらのうち、バレロニトリル、オクタンニトリル、ラウロニトリル、トリデカンニトリル、テトラデカンニトリル、ヘキサデカンニトリル、ペンタデカンニトリル、ヘプタデカンニトリル、オクタデカンニトリル、ノナデカンニトリル、クロトノニトリル、アクリロニトリル、メトキシアクリロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スペロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル及び3, 9-ビス(2-シアノエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、フマロニトリルが保存特性向上の点から好ましい。更に、バレロニトリル、オクタンニトリル、ラウロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スペロニトリル、グルタロニトリル及び3, 9-ビス(2-シアノエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンは、保存特性向上効果が特に優れ、また電極での副反応による劣化が少ないためにより好ましい。通常、ニトリル化合物は、分子量が小さいほど一分子におけるシアノ基の量割合が大きくなり、分子の粘度が上昇する一方、分子量が大きくなるほど、化合物の沸点が上昇する。よって、作業効率の向上の点から、バレロニトリル、オクタンニトリル、ラウロニトリル、スクシノニトリル、アジポニトリル及びピメロニトリルが更に好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0036] ニトリル化合物の含有量は、0.01質量%以上含有することが好ましく、0.1質量%以上含有することが更に好ましく、0.5質量%以上含有することが最も好ましい。また、6質量%以下の含有量で用いることが好ましく、5質量%以下の含有量で用いることがさらに好ましく、4質量%以下で用いることが最も好ましい。上記の含有量で用いることで、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要な抵抗上昇を抑制することができる。

[0037] [1-3-4. S=O結合を有する化合物]

S=O結合を有する化合物としては、特に制限はないが、例として以下の

ものが挙げられる。

S=O結合を有する化合物としては、例えば、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状硫酸エステル、鎖状亜硫酸エステル、環状亜硫酸エステル、鎖状スルホン、環状スルホンなどが挙げられる。中でも、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状硫酸エステルを用いるとサイクル特性の向上効果が大きい。ため好ましい。

鎖状スルホン酸エステルとしては、例えば以下のものが挙げられる。

フルオロスルホン酸メチル及びフルオロスルホン酸エチル等のフルオロスルホン酸エステル；

メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸2-プロピニル、メタンスルホン酸3-ブチニル、ブスルファン、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸メチル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸エチル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸2-プロピニル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸3-ブチニル、メタンスルホンニルオキシ酢酸メチル、メタンスルホンニルオキシ酢酸エチル、メタンスルホンニルオキシ酢酸2-プロピニル及びメタンスルホンニルオキシ酢酸3-ブチニル等のメタンスルホン酸エステル；

ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル及び1, 2-ビス(ビニルスルホニロキシ)エタン等のアルケニルスルホン酸エステル；

メタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、メタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、メタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、メタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 2-エタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 2-エタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 2-エタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエ

チル、1, 2-エタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 3-プロパンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-プロパンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-ブタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル等のアルキルジスルホン酸エステル。

環状スルホン酸エステルとしては、例えば以下のものが挙げられる。

1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、2-メチル-1, 3-プロパンスルトン、3-メチル-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、2-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、2-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、3-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン及び1, 5-ペンタンスルトン等のスルトン化合物；

メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート等のジスルホネート化合物。

鎖状硫酸エステルとしては、例えば以下のものが挙げられる。

ジメチルスルフェート、エチルメチルスルフェート及びジエチルスルフェート等のジアルキルスルフェート化合物。

環状硫酸エステルとしては、例えば以下のものが挙げられる。

1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-プロピレンスルフェート、1, 3-プロピレンスルフェート、1, 2-ブチレンスルフェート、1, 3-ブチレンスルフェート、1, 4-ブチレンスルフェート、1, 2-ペンチレンスルフェート、1, 3-ペンチレンスルフェート、1, 4-ペンチレンスルフェート及び1, 5-ペンチレンスルフェート等のアルキレンスルフェート化合物。

鎖状亜硫酸エステルとしては、例えば以下のものが挙げられる。

ジメチルスルファイト、エチルメチルスルファイト及びジエチルスルファイト等のジアルキルスルファイト化合物。

環状亜硫酸エステルとしては、例えば以下のものが挙げられる。

1, 2-エチレンスルファイト、1, 2-プロピレンスルファイト、1, 3-プロピレンスルファイト、1, 2-ブチレンスルファイト、1, 3-ブチレンスルファイト、1, 4-ブチレンスルファイト、1, 2-ペンチレンスルファイト、1, 3-ペンチレンスルファイト、1, 4-ペンチレンスルファイト及び1, 5-ペンチレンスルファイト等のアルキレンスルファイト化合物。

鎖状スルホンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのジアルキルスルホン化合物。

環状スルホンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

スルホラン、メチルスルホラン、4, 5-ジメチルスルホランなどのアルキレンスルホン化合物、スルホレンなどのアルキニレンスルホン化合物。

これらのうち、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸メチル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸エチル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸2-プロピニル、プロパンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、プロパンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン

ー 1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-エチレンスルファイト、メタンスルホン酸メチル及びメタンスルホン酸エチルが保存特性向上の点から好ましく、プロパンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、プロパンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-エチレンスルファイトがより好ましく、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトンが更に好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0038] S=O結合を有する化合物の含有量は、0.01質量%以上含有することが好ましく、0.1質量%以上含有することが更に好ましく、0.5質量%以上含有することが最も好ましい。また、5質量%以下の含有量で用いることが好ましく、4質量%以下の含有量で用いることがさらに好ましく、3質量%以下で用いることが最も好ましい。上記の含有量で用いることで、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要な抵抗上昇を抑制することができる

[0039] [1-3-5. イソシアナト基 (N=C=O基) を有する化合物]

イソシアナト基 (N=C=O基) を有する化合物としては、特に制限はないが、例として以下のものが挙げられる。

イソシアネート基を有する有機化合物としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ターシャルブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、エチニルイソシアネート、プロパルギルイソシアネート、フェニルイソシアネート、フロロフェニルイソシアネート等のイソシアネート基を1個有する有機化合物；

[0040] モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチ

レンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナトプロパン、1, 4-ジイソシアナト-2-ブテン、1, 4-ジイソシアナト-2-フルオロブタン、1, 4-ジイソシアナト-2, 3-ジフルオロブタン、1, 5-ジイソシアナト-2-ペンテン、1, 5-ジイソシアナト-2-メチルペンタン、1, 6-ジイソシアナト-2-ヘキセン、1, 6-ジイソシアナト-3-ヘキセン、1, 6-ジイソシアナト-3-フルオロヘキサン、1, 6-ジイソシアナト-3, 4-ジフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 2-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-1, 1'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 2'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 6-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ジイソシアン酸イソホロン、カルボニルジイソシアネート、1, 4-ジイソシアナトブタン-1, 4-ジオン、1, 5-ジイソシアナトペンタン-1, 5-ジオン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のイソシアネート基を2個有する有機化合物；
等が挙げられる。

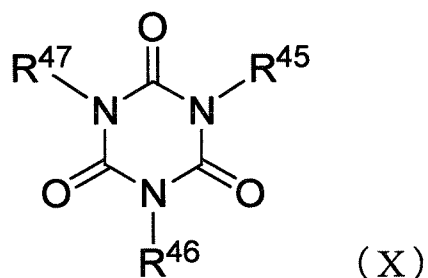
[0041] これらのうち、モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、

ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ジイソシアン酸イソホロン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のイソシアネート基を2個有する有機化合物が保存特性向上の点から好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ジイソシアン酸イソホロン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートがより好ましく、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチルイソシアネート)が更に好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0042] 非水系電解液のイソシアナト基($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基)を有する化合物の含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.2質量%以上が最も好ましい。また、5質量%以下の含有量で用いることが好ましく、3質量%以下の含有量で用いることがさらに好ましく、2質量%以下の含有量で用いることが最も好ましい。上記範囲の含有量で用いることで、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要な抵抗上昇を抑制することができる。

[0043] [1-3-6. 式(X)で表される化合物]

[0044] [化9]



(R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} は、それぞれ独立にハロゲン原子、シアノ基、エステル基、エーテル基を有しても良い有機基を表す。)

R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、これらの内では電池特性に対する向上効果が大きいので、フッ素原子が最も好ましい。ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、エーテル基を有しても良い有機基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、エチニル基、プロピニル基、フェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-アミルフェニル基などの炭化水素基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基などのフッ素化炭化水素基、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノブチル基、シアノペンチル基、シアノヘキシル基などのシアノ炭化水素基、エトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、アセトキシ基、アセトキシメチル基、1-アセトキシエチル基、アクリロイル基、アクリロイルメチル基、1-アクリロイルエチル基などのエステル基を有する有機基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのエチル基を有する有機基などが挙げられる。

式(X)で表される化合物としては特に限定されないが、例えば以下のものが挙げられる。

トリビニルイソシアヌレート、トリ（１－プロペニル）イソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、メチルジアリルイソシアヌレート、エチルジアリルイソシアヌレート、ジエチルアリルイソシアヌレート、ジエチルビニルイソシアヌレート、トリ（プロパルギル）イソシアヌレート、トリス（２－アクリロキシメチル）イソシアヌレート、トリス（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（２－メタクリロキシメチル）イソシアヌレート、トリス（２－メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、 ϵ －カプロラクトン変性トリス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレートが挙げられ、中でもトリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリス（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（２－メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、 ϵ －カプロラクトン変性トリス－（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレートが好ましく、トリアリルイソシアヌレート、トリス（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレートはサイクル特性の向上効果が大きいいため特に好ましい。これらは単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

[0045] 非水系電解液の式（X）で表される化合物の含有量は、０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上が更に好ましく、０．２質量％以上が最も好ましい。また、５質量％以下の含有量で用いることが好ましく、３質量％以下の含有量で用いることがさらに好ましく、２質量％以下の含有量で用いることが最も好ましい。上記範囲の含有量で用いることで、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要な抵抗上昇を抑制することができる。

[0046] 〔１－３－７．ジフルオロリン酸塩〕

ジフルオロリン酸塩としては、特に制限はないが、例として以下のものが挙げられる。

例えば、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸アンモニウムなどが挙げられ、中でもジフルオロリン酸リチウムがサイクル特性の向上効果が大きいいため特に

好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0047] 非水系電解液のジフルオロリン酸塩の含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.2質量%以上が最も好ましい。また、3質量%以下の含有量で用いることが好ましく、2質量%以下の含有量で用いることがさらに好ましく、1.5質量%以下の含有量で用いることが最も好ましい。上記範囲の含有量で用いることで、高温保存特性、サイクル特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要なガス発生を抑制することができる。

[0048] [1-3-8. ジカルボン酸エステル]

ジカルボン酸エステルとしては、特に制限はないが、例として以下のものが挙げられる。

マロン酸エステルおよびその誘導体、コハク酸エステルおよびその誘導体、アジピン酸エステルおよびその誘導体、フマル酸エステルおよびその誘導体、マレイン酸エステルおよびその誘導体、フタル酸エステルおよびその誘導体、テレフタル酸エステルおよびその誘導体。

マロン酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる。

マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マロン酸ジビニル、マロン酸ジアリル、マロン酸ジプロパルギル。

コハク酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる。

コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジエチル、ジメチルコハク酸ジエチル、テトラメチルコハク酸ジエチル、コハク酸ジビニル、コハク酸ジアリル、コハク酸ジプロパルギル。

アジピン酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる。

アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、メチルアジピン酸ジエチル、ジメチルアジピン酸ジエチル、テトラメチルアジピン酸ジエチル、アジピン酸ジビニル、アジピン酸ジアリル、アジピン酸ジプロパルギル。

フマル酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる。

フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、メチルフマル酸ジエチル。

マレイン酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる。

マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、メチルマレイン酸ジエチル。

フタル酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる。

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ 2-エチルヘキシル。

テレフタル酸エステルおよびその誘導体としては以下のものが挙げられる

。

テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジ 2-エチルヘキシル。

これらの中でもメチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチルが高温保存特性の向上効果が大きいため特に好ましい。

これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0049] 非水系電解液のジカルボン酸エステルの含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.5質量%以上が最も好ましい。また、5質量%以下の含有量で用いることが好ましく、4質量%以下の含有量で用いることがさらに好ましく、3質量%以下の含有量で用いることが最も好ましい。上記範囲の含有量で用いることで、高温保存特性の向上効果を十分に得ることができると共に、不要なサイクル特性の低下を抑制することができる。

[0050] [1-4. 電解質]

本発明の非水系電解液に用いる電解質に制限は無く、目的とする非水系電解液二次電池に電解質として用いられるものであれば公知のものを任意に採用することができる。本発明の非水系電解液をリチウム二次電池に用いる場合には、通常は、電解質としてリチウム塩を用いる。

[0051] 電解質の具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等の無機リチウム塩；
 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジ

スルホニルイミド、リチウム環状 1, 2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩；

リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩などが挙げられる。

[0052] これらのうち、非水溶媒への溶解性・解離度、電気伝導度及び得られる電池特性の点から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェートが好ましく、特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

[0053] また、電解質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。中でも、特定の無機リチウム塩の2種を併用したり、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩とを併用したりすると、トリクル充電時のガス発生が抑制されたり、高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。特に、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用や、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用することが好ましい。

[0054] 更に、 LiPF_6 と LiBF_4 とを併用する場合、電解質全体に対して LiBF_4 が通常0.01質量%以上、50質量%以下の比率で含有されていることが好ましい。上記比率は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、一方、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは3質量%

以下である。比率が上記範囲にあることにより、所望の効果を得やすくなり、また、 LiBF_4 の低い解離度により、電解液の抵抗を高くすることを抑制する。

[0055] 一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等の無機リチウム塩や、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩や、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムトリ(オキサラト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(オキサラト)ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩等とを併用する場合、電解質全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、また、通常99質量%以下、好ましくは95質量%以下である。

[0056] 本発明の非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、本発明の要旨を損なわない限り任意であるが、通常0.5mol/L以上、好ましくは0.6mol/L以上、より好ましくは0.8mol/L以上である。また、通常3mol/L以下、好ましくは2mol/L以下、より好ましくは1.8mol/L以下、更に好ましくは1.6mol/L以下の範囲である。リチウム塩の濃度が上記範囲にあることにより、非水系電解液の電気伝導率が十分となり、また、粘度上昇による電気伝導率が低下、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の性能の低下を抑制する。

[0057] [1-5. 非水溶媒]

本発明の非水系電解液が含有する非水溶媒としては、従来から非水系電解液の溶媒として公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

通常使用される非水溶媒の例としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状及び環状カルボン酸エステル、鎖状及び環状エーテル、含リン有機溶媒、含硫黄有機溶媒、芳香族含フッ素溶媒等が挙げられる。

[0058] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネートが挙げられ、環状カーボネートの炭素数は、通常3以上6以下である。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートは、誘電率が高いため電解質が溶解し易く、非水系電解液二次電池にしたときにサイクル特性が良いという点で好ましい。

[0059] 鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルー n -プロピルカーボネート、エチルー n -プロピルカーボネート、ジ- n -プロピルカーボネート等の鎖状カーボネートが挙げられ、構成するアルキル基の炭素数は、1以上5以下が好ましく、特に好ましくは1以上4以下である。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが電池特性向上の点から好ましい。また、アルキル基の水素の一部をフッ素で置換した鎖状カーボネート類も挙げられる。フッ素で置換した鎖状カーボネートとしては、ビス（フルオロメチル）カーボネート、ビス（ジフルオロメチル）カーボネート、ビス（トリフルオロメチル）カーボネート、ビス（2-フルオロエチル）カーボネート、ビス（2, 2-ジフルオロエチル）カーボネート、ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）カーボネート、2-フルオロエチルメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

[0060] 鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸 sec -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 $tert$ -ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン

酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、ピバル酸メチル、ピバル酸エチル等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した鎖状カルボン酸エステルが挙げられる。フッ素で置換した鎖状カルボン酸エステルとしては、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸ブチル、トリフルオロ酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル等が挙げられる。この中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸メチル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、ピバル酸メチルが電池特性向上の点から好ましい。

環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状カルボン酸エステルが挙げられる。これらの中でも、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

[0061] 鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン、1, 1-ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、1, 1-エトキシメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した鎖状エーテルが挙げられる。フッ素で置換した鎖状エーテルとして、ビス(トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシトリフルオロエトキシエタン、メトキシトリフルオロエトキシエタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-エトキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-プロポキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル、2, 2-ジフルオロエチ

ルー 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンがより好ましい。

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状エーテルが挙げられる。

[0062] 含リン有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した含リン有機溶媒が挙げられる。フッ素で置換した含リン有機溶媒として、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)などが挙げられる。

[0063] 含硫黄有機溶媒としては、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、ジメチルスルホキシド、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジブチル等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した含硫黄有機溶媒が挙げられる。

[0064] 芳香族含フッ素溶媒としては、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等が挙げられる。

[0065] 上記の非水溶媒の中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを用いることが好ましく、更にこれらと鎖状カーボネートとを併用することが電解液の高い電導度と低い粘度を両立できる点から好ましい。

[0066] 非水溶媒は１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。２種以上を併用する場合、例えば環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、非水溶媒中に占める鎖状カーボネートの好適な含有量は、通常２０体積％以上、好ましくは４０体積％以上、また、通常９５体積％以下、好ましくは９０体積％以下である。一方、非水溶媒中に占める環状カーボネートの好適な含有量は、通常５体積％以上、好ましくは１０体積％以上、また、通常８０体積％以下、好ましくは６０体積％以下である。鎖状カーボネートの割合が上記範囲にあることにより、非水系電解液の粘度上昇を抑制し、また、電解質であるリチウム塩の解離度の低下による非水系電解液の電気伝導率低下を抑制する。なお、本明細書において、非水溶媒の体積は２５℃での測定値であるが、エチレンカーボネートのように２５℃で固体のものは融点での測定値を用いる。

[0067] [1-5. その他の添加剤]

本発明の非水系電解液は、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、各種の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、従来公知のものを任意に用いることができる。尚、添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0068] (過充電防止剤)

過充電防止剤の具体例としては、２－メチルビフェニル、２－エチルビフェニル等のアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサノール、トランス－１－プロピル－４－フェニルシクロヘキサノール、シス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサノール、トランス－１－ブチル－４－フェニルシクロヘキサノール、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、エチルフェニルカーボネート、トリス(２－ｔ－アミルフェニル)ホスフェート、トリス(３－ｔ－アミルフェニル)ホスフェート、トリス(４－ｔ－アミルフェニル)ホスフェート、トリス(２－シクロヘキシシルフェニル)ホスフェート、トリス(３－シクロヘキシシルフェニル)ホスフェート、トリス(４－シクロヘキシシルフェニル)ホスフェート、

ル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、トリ(t-ブチルフェニル)ホスフェート、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、4,4'-ジフルオロビフェニル、2,4-ジフルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。

[0069] 非水系電解液中におけるこれらの過充電防止剤の含有量は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。濃度が上記範囲にあることにより、所望する過充電防止剤の効果が発現しやすくなり、また、高温保存特性等の電池の特性の低下を抑制する。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることによって、過充電による非水系電解液二次電池の破裂を抑制することができ、非水系電解液二次電池の安定性が向上するので好ましい。

[0070] 他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロービスージメチレンカーボネート、メトキシエチルメチルカーボネート、メトキシエチルエチルカーボネート、エトキシエチルメチルカーボネート、エトキシエチルエチルカーボネート等のカーボネート化合物；2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3,9-ジビニル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のスピロ化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサン、ジ

シクロヘキシル等の炭化水素化合物；メチルジメチルホスフィネート、エチルジメチルホスフィネート、エチルジエチルホスフィネート、トリメチルホスホノフォルメート、トリエチルホスホノフォルメート、トリメチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、トリメチルー３－ホスホノプロピオネート、トリエチルー３－ホスホノプロピオネート等の含リン化合物、無水コハク酸、メチル無水コハク酸、４，４－ジメチル無水コハク酸、４，５－ジメチル無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジフェニル無水マレイン酸、無水フタル酸、シクロヘキサン１，２－ジカルボン酸無水物、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸などの酸無水物が挙げられる。これらのうち、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水メタクリル酸がサイクル特性向上や高温保存特性向上の点から好ましい。これらは単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

[0071] 非水系電解液中におけるこれらの助剤の含有量は、特に制限はないが、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上であり、通常８質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下、更に好ましくは２質量％以下である。これらの助剤を添加することは、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させる点で好ましい。この濃度が上記範囲にあることにより、助剤の効果が発現しやすくなり、また、高率荷放電特性等の電池の特性の低下を抑制する。

[0072]〔２．負極〕

以下に負極に使用される負極活物質について述べる。負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、また２種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0073]＜負極活物質＞

負極活物質としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸

化物材料等が挙げられる。

[0074] 炭素質材料としては、(1)天然黒鉛、(2)人造黒鉛、(3)非晶質炭素、(4)炭素被覆黒鉛、(5)黒鉛被覆黒鉛、(6)樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。

[0075] (1)天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壤黒鉛及び／又はこれらの黒鉛を原料に球形化や緻密化等の処理を施した黒鉛粒子等が挙げられる。これらの中でも、粒子の充填性や充放電レート特性の観点から、球形化処理を施した球状もしくは楕円体状の黒鉛が特に好ましい。

[0076] 球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、球形化処理を行なう装置が好ましい。また、炭素材を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであるのが好ましい。

[0077] (2)人造黒鉛としては、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルフアイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機化合物を、通常2500℃以上、通常3200℃以下の範囲の温度で黒鉛化し、必要に応じて粉碎及び／又は分級して製造されたものが挙げられる。この際、珪素含有化合物やホウ素含有化合物などを黒鉛化触媒として用いることもできる。また、ピッチの熱処理過程で分離したメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化して得た人造黒鉛が挙げられる。更に一次粒子からなる造粒粒子の人造黒鉛も挙げられる。例えば、メソカーボンマイクロビーズや、コークス等の黒鉛化可能な炭素

質材料粉体とタール、ピッチ等の黒鉛化可能なバインダーと黒鉛化触媒を混合し、黒鉛化し、必要に応じて粉碎することで得られる、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した黒鉛粒子が挙げられる。

[0078] (3) 非晶質炭素としては、タール、ピッチ等の易黒鉛化性炭素前駆体を原料に用い、黒鉛化しない温度領域（400～2200℃の範囲）で1回以上熱処理した非晶質炭素粒子や、樹脂などの難黒鉛化性炭素前駆体を原料に用いて熱処理した非晶質炭素粒子が挙げられる。

[0079] (4) 炭素被覆黒鉛としては、天然黒鉛及び／又は人造黒鉛と、タール、ピッチや樹脂等の有機化合物である炭素前駆体を混合し、400～2300℃の範囲で1回以上熱処理し得られる天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を核黒鉛とし、非晶質炭素が核黒鉛を被覆している炭素黒鉛複合体が挙げられる。複合の形態は、表面全体または一部を被覆しても、複数の一次粒子を前記炭素前駆体起源の炭素をバインダーとして複合させたものであってもよい。また、天然黒鉛及び／又は人造黒鉛にベンゼン、トルエン、メタン、プロパン、芳香族系の揮発分等の炭化水素系ガス等を高温で反応させ、黒鉛表面に炭素を堆積（CVD）させることでも炭素黒鉛複合体を得ることもできる。

[0080] (5) 黒鉛被覆黒鉛としては、天然黒鉛及び／又は人造黒鉛と、タール、ピッチや樹脂等の易黒鉛化性の有機化合物の炭素前駆体を混合し、2400～3200℃程度の範囲で1回以上熱処理し得られる天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を核黒鉛とし、黒鉛化合物が核黒鉛の表面全体または一部を被覆している黒鉛被覆黒鉛が挙げられる。

[0081] (6) 樹脂被覆黒鉛としては、天然黒鉛及び／又は人造黒鉛と、樹脂等を混合、400℃未満の温度で乾燥し得られる天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を核黒鉛とし、樹脂等が核黒鉛を被覆している樹脂被覆黒鉛が挙げられる。

[0082] また、(1)～(6)の炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0083] 上記(2)～(5)に用いられるタール、ピッチや樹脂等の有機化合物としては、石炭系重質油、直流系重質油、分解系石油重質油、芳香族炭化水素

、N環化合物、S環化合物、ポリフェニレン、有機合成高分子、天然高分子、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群より選ばれた炭化可能な有機化合物などが挙げられる。また、原料有機化合物は混合時の粘度を調整するため、低分子有機溶媒に溶解させて用いてもよい。

[0084] また、核黒鉛の原料となる天然黒鉛及び／又は人造黒鉛としては、球形化処理を施した天然黒鉛が好ましい。

[0085] 負極活物質として用いられる合金系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素（即ち炭素を除く）を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズの単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0086] <炭素質材料の物性>

負極活物質として炭素質材料を用いる場合、以下の物性を有するものであることが望ましい。

[0087] (X線パラメータ)

炭素質材料の学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が、通常0.335nm以上であり、また、通常0.360nm以下であり、0.350nm以下が好ましく、0.345nm以下がさらに好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた炭素質材料の結晶子サイズ(Lc)は、1.0nm以上であることが好ましく、中でも1.5nm以上であることがさらに好ましい。

[0088] (体積基準平均粒径)

炭素質材料の体積基準平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径(メジアン径)であり、通常1μm以上であり、3μm以

上が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0089] 体積基準平均粒径が上記範囲を下回ると、不可逆容量が増大して、初期の電池容量の損失を招くことになる場合がある。また、上記範囲を上回ると、塗布により電極を作製する際に、不均一な塗面になりやすく、電池製作工程上望ましくない場合がある。

[0090] 体積基準平均粒径の測定は、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液（約10mL）に炭素粉末を分散させて、レーザー回折・散乱式粒度分布計（例えば、堀場製作所社製LA-700）を用いて行なう。該測定で求められるメジアン径を、本発明の炭素質材料の体積基準平均粒径と定義する。

[0091] （ラマンR値）

炭素質材料のラマンR値は、レーザーラマンスペクトル法を用いて測定した値であり、通常0.01以上であり、0.03以上が好ましく、0.1以上がさらに好ましく、また、通常1.5以下であり、1.2以下が好ましく、1以下がさらに好ましく、0.5以下が特に好ましい。

[0092] ラマンR値が上記範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトが少なくなる場合がある。即ち、充電受入性が低下する場合がある。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に電極板と平行方向に結晶が配向しやすくなり、負荷特性の低下を招く場合がある。

[0093] 一方、ラマンR値が上記範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、非水系電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く場合がある。

[0094] ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（例えば、日本分光社製ラマン分光器）を用いて、試料を測定セル内へ自然落下させて充填し、セル内のサ

ンプル表面にアルゴンイオンレーザー光（若しくは半導体レーザー光）を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させることにより行なう。得られるラマンスペクトルについて、 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピーク P_B の強度 I_B とを測定し、その強度比 R （ $R = I_B / I_A$ ）を算出する。該測定で算出されるラマン R 値を、本発明の炭素質材料のラマン R 値と定義する。

[0095] また、上記のラマン測定条件は、次の通りである。

- ・レーザー波長：Arイオンレーザー 514.5 nm （半導体レーザー 532 nm ）
- ・測定範囲： $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$
- ・ラマン R 値：バックグラウンド処理、
- ・スムージング処理：単純平均、コンボリューション5ポイント

[0096] （BET比表面積）

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

[0097] BET比表面積の値がこの範囲を下回ると、負極材料として用いた場合の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなりやすく、リチウムが電極表面で析出しやすくなり、安定性が低下する可能性がある。一方、この範囲を上回ると、負極材料として用いた時に非水系電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなりやすく、好ましい電池が得られにくい場合がある。

[0098] BET法による比表面積の測定は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて、試料に対して窒素流通下 350°C で15分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって行なう。

[0099] <負極の構成と作製法>

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

[0100] また、合金系材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法も用いられる。

[0101] （電極密度）

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／負極活物質界面付近への非水系電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

[0102] [3. 正極]

<正極活物質>

以下に正極に使用される正極活物質（リチウム遷移金属系化合物）について述べる。

[0103] <リチウム遷移金属系化合物>

リチウム遷移金属系化合物とは、 Li イオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。硫化物としては、 TiS_2 や MoS_2 などの二次元層状構造をもつ化合物や、一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ （ Me は Pb 、 Ag

、Cuをはじめとする各種遷移金属)で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物などが挙げられる。リン酸塩化合物としては、オリビン構造に属するものが挙げられ、一般的には LiMePO_4 (Meは少なくとも1種以上の遷移金属)で表され、具体的には LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 などが挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる。スピネル構造を有するものは、一般的に LiMe_2O_4 (Meは少なくとも1種以上の遷移金属)と表され、具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoVO_4 などが挙げられる。層状構造を有するものは、一般的に LiMeO_2 (Meは少なくとも1種以上の遷移金属)と表される。具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 などが挙げられる。

[0104] (組成)

また、リチウム含有遷移金属化合物は、例えば、下記組成式(A)または(B)で示されるリチウム遷移金属系化合物であることが挙げられる。

[0105] 1) 下記組成式(A)で示されるリチウム遷移金属系化合物である場合



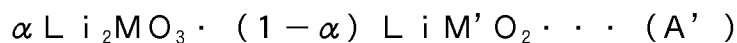
ただし、xは通常0以上、0.5以下である。Mは、Ni及びMn、或いは、Ni、Mn及びCoから構成される元素であり、Mn/Niモル比は通常0.1以上、5以下である。Ni/Mモル比は通常0以上、0.5以下である。Co/Mモル比は通常0以上、0.5以下である。なお、xで表されるLiのリッチ分は、遷移金属サイトMに置換している場合もある。

[0106] なお、上記組成式(A)においては、酸素量の原子比は便宜上2と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。また、上記組成式中のxは、リチウム遷移金属系化合物の製造段階での仕込み組成である。通常、市場に回る電池は、電池を組み立てた後に、エージングを行っている。そのため、

充放電に伴い、正極のLi量は欠損している場合がある。その場合、組成分析上、3Vまで放電した場合のxが0.65以上、1以下に測定されることがある。

[0107] また、リチウム遷移金属系化合物は、正極活物質の結晶性を高めるために酸素含有ガス雰囲気下で高温焼成を行って焼成されたものが電池特性に優れる。

[0108] さらに、組成式(A)で示されるリチウム遷移金属系化合物は、以下一般式(A')のとおり、213層と呼ばれる Li_2MO_3 との固溶体であってもよい。

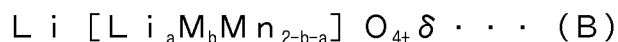


[0109] 一般式中、 α は、 $0 < \alpha < 1$ を満たす数である。

Mは、平均酸化数が 4^+ である少なくとも一種の金属元素であり、具体的には、Mn、Zr、Ti、Ru、Re及びPtからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素である。

[0110] M'は、平均酸化数が 3^+ である少なくとも一種の金属元素であり、好ましくは、V、Mn、Fe、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素であり、より好ましくは、Mn、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素である。

[0111] 2) 下記一般式(B)で表されるリチウム遷移金属系化合物である場合



ただし、Mは、Ni、Cr、Fe、Co、Cu、Zr、Al及びMgから選ばれる遷移金属のうちの少なくとも1種から構成される元素である。

[0112] bの値は通常0.4以上、0.6以下である。

bの値がこの範囲であれば、リチウム遷移金属系化合物における単位重量当たりのエネルギー密度が高い。

[0113] また、aの値は通常0以上、0.3以下である。また、上記組成式中のaは、リチウム遷移金属系化合物の製造段階での仕込み組成である。通常、市場に出回る電池は、電池を組み立てた後に、エージングを行っている。その

ため、充放電に伴い、正極のLi量は欠損している場合がある。その場合、組成分析上、3Vまで放電した場合のaが-0.65以上、1以下に測定されることがある。

[0114] aの値がこの範囲であれば、リチウム遷移金属系化合物における単位重量当たりのエネルギー密度を大きく損なわず、かつ、良好な負荷特性が得られる。

[0115] さらに、 δ の値は通常 ± 0.5 の範囲である。

δ の値がこの範囲であれば、結晶構造としての安定性が高く、このリチウム遷移金属系化合物を用いて作製した電極を有する電池のサイクル特性や高温保存が良好である。

[0116] ここでリチウム遷移金属系化合物の組成であるリチウムニッケルマンガン系複合酸化物におけるリチウム組成の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

[0117] 上記リチウム遷移金属系化合物の組成式のa, bを求めるには、各遷移金属とリチウムを誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で分析して、Li/Ni/Mnの比を求めることで計算される。

[0118] 構造的視点では、aに係るリチウムは、同じ遷移金属サイトに置換されて入っていると考えられる。ここで、aに係るリチウムによって、電荷中性の原理によりMとマンガンの平均価数が3.5価より大きくなる。

[0119] また、上記リチウム遷移金属系化合物は、フッ素置換されていてもよく、 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_{2x}$ と表記される。

[0120] (ブレンド)

上記の組成のリチウム遷移金属系化合物の具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。これらのリチウム遷移金属系化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上をブレンドして用いてもよい。

[0121] (異元素導入)

また、リチウム遷移金属系化合物は、異元素が導入されてもよい。異元素としては、B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I, As, Ge, P, Pb, Sb, Si 及び Sn の何れか 1 種以上の中から選択される。これらの異元素は、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

[0122] <リチウム二次電池用正極の構成と作製法>

リチウム二次電池用正極は、上述のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体及び結着剤を含有する正極活物質層を集電体上に形成してなるものである。

正極活物質層は、通常、正極材料と結着剤と更に必要に応じて用いられる導電材及び増粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電体に塗布、乾燥することにより作製される。

[0123] 正極集電体の材質としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。また、形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

[0124] 正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常 1 μm 以上、100 mm 以下の範囲が好適である。上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する可能性がある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれる可能性がある。

- [0125] 正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であればよいが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチックー1，2ーポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0126] 正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上、80質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう可能性がある一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる可能性がある。
- [0127] 正極活物質層には、通常、導電性を高めるために導電材を含有させる。その種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料などを挙げることができる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2

種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。正極活物質層中の導電材の割合は、通常0.01質量%以上、50質量%以下である。導電材の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

[0128] スラリーを形成するための液体媒体としては、正極材料であるリチウム遷移金属系化合物粉体、結着剤、並びに必要なに応じて使用される導電材及び増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒の例としては水、アルコールなどが挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等を挙げることができる。特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化する。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0129] 正極活物質層中の正極材料としてのリチウム遷移金属系化合物粉体の含有割合は、通常10質量%以上、99.9質量%以下である。正極活物質層中のリチウム遷移金属系化合物粉体の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

[0130] また、正極活物質層の厚さは、通常10～200 μm 程度である。

正極のプレス後の電極密度としては、通常、2.2 g/cm^3 以上、4.2 g/cm^3 以下である。

[0131] なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

[0132] [4. セパレータ]

正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、本発明の非水系電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

[0133] セパレータの材料や形状については特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。中でも、本発明の非水系電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0134] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。中でも好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0135] セパレータの厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、5 μm 以上が好ましく、10 μm 以上がさらに好ましく、また、通常50 μm 以下であり、40 μm 以下が好ましく、30 μm 以下がさらに好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、非水系電解液二次電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0136] さらに、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上がさらに好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下がさらに好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下

し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0137] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

[0138] 一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。

[0139] 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 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\mu\text{m}$ 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、樹脂製の結着材を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着材として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0140] セパレータの非電解液二次電池における特性を、ガーレ値で把握することができる。ガーレ値とは、フィルム厚さ方向の空気の通り抜け難さを示し、 100ml の空気が該フィルムを通過するのに必要な秒数で表されるため、数値が小さい方が通り抜け易く、数値が大きい方が通り抜け難いことを意味する。すなわち、その数値が小さい方がフィルムの厚さ方向の連通性が良いことを意味し、その数値が大きい方がフィルムの厚さ方向の連通性が悪いことを意味する。連通性とは、フィルム厚さ方向の孔のつながり度合いである。本発明のセパレータのガーレ値が低ければ、様々な用途に使用することが出来る。例えば非水系リチウム二次電池のセパレータとして使用した場合、ガーレ値が低いということは、リチウムイオンの移動が容易であることを意味し、電池性能に優れるため好ましい。セパレータのガーレ値は、任意ではあるが、好ましくは $10\sim 1000\text{秒}/100\text{ml}$ であり、より好ましくは $15\sim 800\text{秒}/100\text{ml}$ であり、更に好ましくは $20\sim 500\text{秒}/100$

0 m l である。ガーレ値が 1 0 0 0 秒 / 1 0 0 m l 以下であれば、実質的には電気抵抗が低く、セパレータとしては好ましい。

[0141] [5 . 電池設計]

<電極群>

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常 4 0 % 以上であり、5 0 % 以上が好ましく、また、通常 9 0 % 以下であり、8 0 % 以下が好ましい。

[0142] 電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、さらには、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0143] <外装ケース>

外装ケースの材質は用いられる非水系電解液に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

[0144] 金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在

させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

[0145] <保護素子>

保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大する P T C (Positive Temperature Coefficient)、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等を使用することができる。上記保護素子は高電流の通常使用で作動しない条件のものを選択することが好ましく、保護素子がなくても異常発熱や熱暴走に至らない設計にすることがより好ましい。

[0146] <外装体>

本発明の非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体内に収納して構成される。この外装体は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。具体的に、外装体の材質は任意であるが、通常は、例えばニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミウム又はその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

[0147] また、外装体の形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

[0148] <電池電圧>

本発明の非水系電解液二次電池は、通常、4.3 V以上の電池電圧で使用される。好ましくは電池電圧が4.3 V以上であり、更に好ましくは4.35 V以上であり、最も好ましくは4.4 V以上である。電池電圧を上昇させれば、電池のエネルギー密度を高めることができるからである。一方で、電池電圧を上昇させると、正極の電位が上昇し、正極表面での副反応が増加するという問題が起きる。本発明の電解液および電池を使用することで、上記問題を解決することができるが、電圧が高すぎると正極表面での副反応量が

多くなりすぎて電池特性を悪化させる。よって、電池電圧の上限は好ましくは5 V以下であり、より好ましくは4.8 V以下であり、最も好ましくは4.6 V以下である。

実施例

[0149] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

[0150] <非水系電解液の調製>

<実施例1-1>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（以下、EC）とエチルメチルカーボネート（以下、EMC）とジエチルカーボネート（以下、DEC）とをそれぞれ30体積%、40体積%、30体積%となるように混合した非水溶媒に対し、LiPF₆を1.2Mとなるように溶解させ、ビニレンカーボネート2質量%及びフルオロエチレンカーボネート2質量%を添加した。更に化合物2-10を、0.3質量%添加し、非水系電解液を調製した。

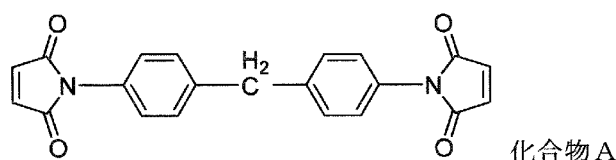
[0151] <比較例1-1>

実施例1-1の非水系電解液において、化合物2-10を含まない非水系電解液を用いたこと以外、実施例1-1と同様にして非水系電解液を調製した。

[0152] <比較例1-2>

実施例1-1の非水系電解液において、化合物2-10の代わりに以下の式で表される化合物A（本発明に含まれない）を0.3質量%添加したこと以外、実施例1-1と同様にして非水系電解液を調製した。

[0153] [化10]



[0154] <負極の作製>

負極活物質として黒鉛粉末 98 質量部に、増粘剤、バインダーとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン 1 質量部、及び、スチレンブタジエンゴムの水性ディスパージョン 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを銅箔の片面に塗布して乾燥、プレスして負極を作成した。作製した負極は 60℃で 12 時間減圧乾燥して用いた。

[0155] <正極の作製>

正極活物質としてコバルト酸リチウム 96.8 質量部に、導電助剤 1.6 質量部、バインダー (pVDF) 1.6 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーをアルミニウム箔の両面に塗布して乾燥、プレスして正極を作成した。作製した正極は 80℃で 12 時間減圧乾燥して用いた。

[0156] <電池の作製>

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム（厚さ 40 μm ）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正・負極の端子を突設させながら挿入した後、各実施例又は比較例の非水系電解液を袋内に 0.4 mL 注入し、真空封止を行ない、シート状電池を作製した。更に、電極間の密着性を高めるために、ガラス板でシート状電池を挟んで加圧した。

[0157] <特性評価試験>

試験 1. 60℃高温保存試験

上記のように作製したそれぞれの電池を、25℃において、4.4 V まで充電し、3 V まで放電し、容量が安定するまでコンディショニングを行った。その後、4.4 V まで充電した電池を 60℃の環境下で 10 日間放置した。この時の残存容量率 (%) を測定した。なお、試験後に 25℃において 0.2 C で 3 V まで放電したときの容量を残存容量とし、試験前の容量に対す

る残存容量の割合を残存容量率とする。

[0158] [表1]

表 1

	本発明のビスマレイミド化合物 (質量%)	その他の化合物 (質量%)	残存容量率 (%)
実施例1-1	化合物2-10 (0.3)	—	79.7
比較例1-1	—	—	76.4
比較例1-2	—	化合物A (0.3)	77.7

[0159] 上記表 1 より明らかなように、本発明の電解液を用いると実施例 1 - 1 のように残存容量率が大きく向上した。一方で、本発明の電解液ではない、化合物 A を含む電解液使用した時は、残存容量率が向上したものの、本発明の電解液を使用した時ほどの改善効果は得られなかった。

[0160] <実施例 2 - 1 >

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（以下、EC）とエチルメチルカーボネート（以下、EMC）とジエチルカーボネート（以下、DEC）とをそれぞれ 30 体積%、40 体積%、30 体積%となるように混合した非水溶媒に対し、LiPF₆を 1.2 M となるように溶解させ、ビニレンカーボネート 2 質量%、フルオロエチレンカーボネート 2 質量%及びアジポニトリル 1 質量%を添加した。更に化合物 2 - 10 を、0.3 質量%添加し、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 1 - 1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0161] <比較例 2 - 1 >

実施例 2 - 1 の非水系電解液において、化合物 2 - 10 を含まない非水系電解液を用いたこと以外、実施例 2 - 1 と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 2 - 1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0162] 試験 2. サイクル試験

上記のように作製した電池を、25℃において、4.4 V まで充電し、3 V まで放電し、容量が安定するまでコンディショニングを行った。その後、

45℃の環境下で4.4Vまで充電し、3Vまで放電を繰り返すサイクル試験を0.7Cの電流値で500サイクル行った。(1Cとは、充電または放電に1時間かかる電流値のことを示す)。1サイクル目の放電容量に対する、200サイクル目の放電容量の割合を200サイクル容量維持率(%)とした。1サイクル目の放電容量に対する、500サイクル目の放電容量の割合を500サイクル容量維持率(%)とした。

[0163] [表2]

表 2

	本発明のビスマレイミド化合物 (質量%)	200サイクル容量維持率 (%)	500サイクル容量維持率 (%)
実施例2-1	化合物2-10 (0.3)	83.3	68.8
比較例2-1	—	82.4	66.6

[0164] 上記表2から明らかなように、本発明の電解液を用いることで、サイクル容量維持率が向上する効果が得られた。

[0165] <実施例3-1>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(以下、EC)とエチルメチルカーボネート(以下、EMC)とジエチルカーボネート(以下、DEC)とをそれぞれ30体積%、40体積%、30体積%となるように混合した非水溶媒に対し、LiPF₆を1.2Mとなるように溶解させ、ビニレンカーボネート2質量%、フルオロエチレンカーボネート2質量%及びアジポニトリル1質量%を添加した。更に化合物2-10を、0.3質量%添加し、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例1-1と同様にして、シート状電池を作製した。

[0166] <実施例3-2>

実施例3-1の非水系電解液において、化合物2-10の含有量を0.5質量%に変更したこと以外、実施例3-1と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例3-1と同様にして、シート状電池を作製した。

[0167] <比較例3-1>

実施例3-1の非水系電解液において、化合物2-10を含まない非水系

電解液を用いたこと以外、実施例 3-1 と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 3-1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0168] <比較例 3-2>

実施例 3-1 の非水系電解液において、化合物 2-10 の代わりに、比較例 1-2 で用いた化合物 A を 0.3 質量% 添加したこと以外、実施例 3-1 と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 3-1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0169] 試験 3. 80℃ 高温保存試験

上記のように作製した電池を、25℃ において、4.4 V まで充電し、3 V まで放電し、容量が安定するまでコンディショニングを行った。その後、4.4 V まで充電した電池を 80℃ の環境下で 3 日間放置した。この時のガス発生率 (%)、残存容量率 (%) を測定した。なお、ガス発生率は、アルキメデス法を用いて試験中に発生したガス量を求め、比較例 3-1 のガス量を 100 としたときの割合 (%) とする (数値が小さいほど良い)。また、試験後に 25℃ において 0.2 C で 3 V まで放電したときの容量を残存容量とし、試験前の容量に対する残存容量の割合を残存容量率とする。

[0170] [表 3]

表 3

	本発明のビスマレイミド化合物 (質量%)	その他の化合物 (質量%)	ガス発生率 (%)	残存容量率 (%)
実施例 3-1	化合物 2-10 (0.3)	—	83.1	71.3
実施例 3-2	化合物 2-10 (0.5)	—	86.9	71.7
比較例 3-1	—	—	100.0	70.4
比較例 3-2	—	化合物 A (0.3)	88.2	71.1

[0171] 上記表 3 から明らかなように、本発明の電解液を用いることで、ガス発生率を小さくする効果が得られ、残存容量率が向上する効果も確認された。一方、本発明ではない電解液を用いた比較例 3-2 では、同様の改善効果は見られたものの、本発明の電解液には及ばなかった。

[0172] <実施例 4-1>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（以下、EC）とエチルメチルカーボネート（以下、EMC）とジエチルカーボネート（以下、DEC）とをそれぞれ30体積%、40体積%、30体積%となるように混合した非水溶媒に対し、LiPF₆を1.2Mとなるように溶解させ、ビニレンカーボネート2質量%、フルオロエチレンカーボネート2質量%を添加した。更に化合物2-10を、0.3質量%添加し、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例1-1と同様にして、シート状電池を作製した。

[0173] <実施例4-2> 実施例4-1の非水系電解液において、化合物2-10の代わりに化合物3-2に変更したこと以外、実施例4-1と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例4-1と同様にして、シート状電池を作製した。

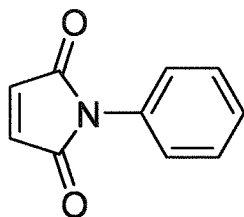
[0174] <比較例4-1>

実施例4-1の非水系電解液において、化合物2-10を含まない非水系電解液を用いたこと以外、実施例4-1と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例4-1と同様にして、シート状電池を作製した。

[0175] <比較例4-2>

実施例4-1の非水系電解液において、化合物2-10の代わりに化合物B（本発明に含まれない）に変更したこと以外、実施例4-1と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例4-1と同様にして、シート状電池を作製した。

[0176] [化11]

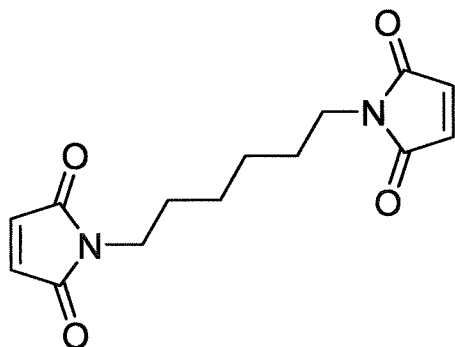


化合物B

[0177] <比較例4-3>

実施例 4 - 1 の非水系電解液において、化合物 2 - 1 0 の代わりに化合物 C（本発明に含まれない）に変更したこと以外、実施例 4 - 1 と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 4 - 1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0178] [化12]

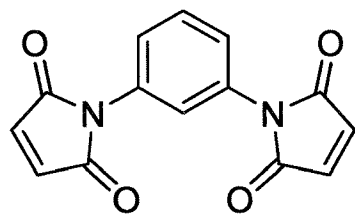


化合物 C

[0179] <比較例 4 - 4 >

実施例 4 - 1 の非水系電解液において、化合物 2 - 1 0 の代わりに化合物 D（本発明に含まれない）に変更したこと以外、実施例 4 - 1 と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 4 - 1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0180] [化13]



化合物 D

[0181] <比較例 4 - 5 >

実施例 4 - 1 の非水系電解液において、化合物 2 - 1 0 の代わりに化合物 A（本発明に含まれない）に変更したこと以外、実施例 4 - 1 と同様にして非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いた以外は実施例 4 - 1 と同様にして、シート状電池を作製した。

[0182] 試験 4. 85℃高温保存試験

上記のように作製した電池を、25℃において、4.4Vまで充電し、3Vまで放電し、容量が安定するまでコンディショニングを行った。その後、4.4Vまで充電した電池を85℃の環境下で6時間放置した。この時のガス発生率(%)を測定した。なお、ガス発生率は、アルキメデス法を用いて試験中に発生したガス量を求め、比較例4-1のガス量を100としたときの割合(%)とする(数値が小さいほど良い)。

[0183] 試験5. 負荷放電試験

上記のように作製した電池を、25℃において、4.4Vまで充電し、3Vまで放電し、容量が安定するまでコンディショニングを行った。その後、4.4Vまで充電した電池を25℃の環境下で0.2Cの電流で3Vまで放電した(この時の容量を0.2C容量とする)。再度、4.4Vまで充電した電池を25℃の環境下で0.5Cの電流で3Vまで放電した(この時の容量を0.5C容量とする)。この時、 $0.5C \text{ 容量} / 0.2C \text{ 容量} \times 100$ (%)の値を負荷特性として求めた。

[0184] [表4]

表 4

	本発明のビスマレイミド化合物 (質量%)	その他の化合物 (質量%)	ガス発生率 (%)	負荷特性 (%)
実施例4-1	化合物2-10 (0.3)	—	84.8	97.66
実施例4-2	化合物3-2 (0.3)	—	83.8	97.64
比較例4-1	—	—	100.0	97.59
比較例4-2	—	化合物B (0.3)	112.1	97.59
比較例4-3	—	化合物C (0.3)	85.9	97.55
比較例4-4	—	化合物D (0.3)	130.3	97.74
比較例4-5	—	化合物A (0.3)	122.2	97.71

[0185] 表4から明らかなように、本発明の電解液を用いた実施例4-1および実施例4-2では、比較例4-1に対しガス発生率を大きく抑制し、なおかつ負荷特性を向上させることが可能であった。一方、本発明の電解液ではない、マレイミドを使用した比較例4-2、比較例4-4、比較例4-5では、比較例4-1に対し負荷特性がそのままであるか向上させたが、ガス発生率

が大きく増加してしまった。同様に本発明の電解液ではないマレイミドを使用した比較例4－3は、比較例4－1に対しガス発生率が低下したが、本発明の電解液に比べると効果が小さく、負荷特性は悪化してしまった。これらの結果より、ガス発生抑制と負荷特性の向上を同時に達成するためには、本発明の特定の化合物を使用することが必要であると言える。

産業上の利用可能性

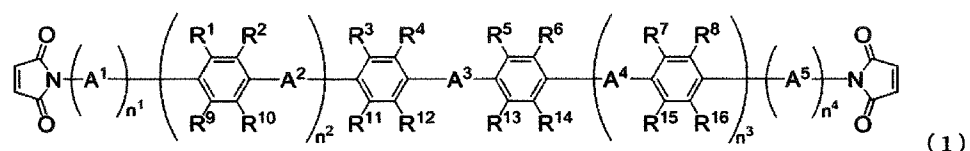
[0186] 本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液二次電池の電解液の分解を抑制し、電池を高温環境下で使用した際にガス発生を抑制し、電池の残存容量を向上させる共に、サイクル特性を向上させ、更に放電負荷特性に優れた（ハイレート放電が可能な）高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を製造することができる。従って、非水系電解液二次電池が用いられる電子機器等の各種の分野において好適に利用できる。

[0187] 本発明の非水系電解液二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、家庭用大型蓄電池、リチウムイオンキャパシタ等を挙げることができる。

請求の範囲

[請求項1] 金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、上記非水系電解液は以下の式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

[化1]



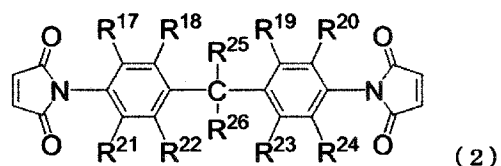
（式（１）中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。

$A^1 \sim A^5$ は、それぞれ独立に、２価の炭化水素基、ヘテロ原子、またはヘテロ原子を有する基を表す。

$n^1 \sim n^4$ はそれぞれ０以上の整数を表す。但し $n^1 \sim n^4$ が全て０である場合、 $R^3 \sim R^6$ 、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくとも１つは水素原子以外の基を表す。）

[請求項2] 前記式（１）で表される化合物が、式（２）で表される化合物または式（３）で表される化合物であることを特徴とする請求項１に記載の非水系電解液。

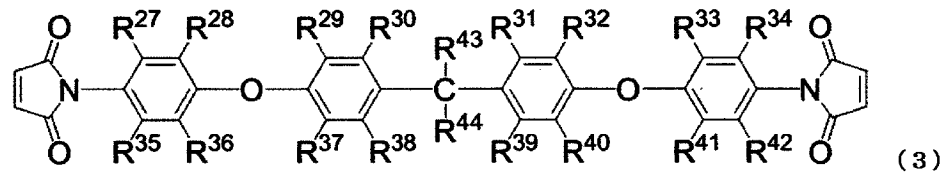
[化2]



（式（２）中、 $R^{17} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。 $R^{17} \sim R^{24}$ のう

ち少なくとも 1 つは水素原子以外の基を表す。)

[化3]



(式 (3) 中、 $R^{27} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O-L^1$ 、及び $-SO_2-L^2$ で表される基のうち、いずれかを表す。 L^1 および L^2 は、炭化水素基を示す。)

[請求項3] 前記式 (1) で表される化合物の含有量が、非水系電解液において、0.01 質量%以上5 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系電解液。

[請求項4] 前記式 (1) で表される化合物において、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子またはアルキル基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載の非水系電解液。

[請求項5] 非水系電解液中の水分量が40 質量ppm以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載の非水系電解液。

[請求項6] 更に炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート及びフッ素原子を有する環状カーボネートのうち、少なくとも一方を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の非水系電解液。

[請求項7] 更にニトリル化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の非水系電解液。

[請求項8] 金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液を備える非水系電解液二次電池であって、請求項 1 乃至 7 の何れか一項に記載された非水系電解液を使用することを特徴とする非水系電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2012-142260 A (Industrial Technology Research Institute), 26 July 2012 (26.07.2012), claim 4 & US 2012/0171576 A1 claim 4 & CN 102569886 A & TW 201248969 A	1, 3, 5, 6, 8 7
X Y	JP 2009-302058 A (Industrial Technology Research Institute), 24 December 2009 (24.12.2009), claim 5 & US 2009/0311611 A1 claim 5 & TW 201001781 A	1-6, 8 7

☒ 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 April 2016 (19.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-158240 A (Equos Research Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claim 1 (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(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 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	JP 2012-142260 A (財団法人工業技術研究院) 2012.07.26, 請求項 4 & US 2012/0171576 A1 請求項 4 & CN 102569886 A & TW 201248969 A	1, 3, 5, 6, 8 7
X Y	JP 2009-302058 A (財団法人工業技術研究院) 2009.12.24, 請求項 5 & US 2009/0311611 A1 請求項 5 & TW 201001781 A	1-6, 8 7
Y	JP 2009-158240 A (株式会社エクス・リサーチ) 2009.07.16, 請求項 1 (ファミリーなし)	7

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

19.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

赤樫 祐樹

4 X

3438

電話番号 03-3581-1101 内線 3477