

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/163082 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
C07F 7/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006613

(22) 国際出願日: 2023年2月24日(24.02.2023)

(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 2022-028409 2022年2月25日(25.02.2022) JP

(71) 出願人: M U アイオニックソリューションズ株式会社 (MU IONIC SOLUTIONS 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: 玉井 宇佐美 花穂 (TAMAI USAMI Kaho); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 M U アイオニックソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門Eビル7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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

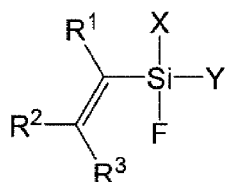
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY COMPRISING SAID NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 非水系電解液、該非水系電解液を含む非水系電解液電池、及び化合物



(57) Abstract: The present invention relates to: a nonaqueous electrolyte solution which is characterized by containing an electrolyte, a nonaqueous solvent and a compound that is represented by general formula (1); and a nonaqueous electrolyte battery that is provided with this nonaqueous electrolyte solution, and a positive electrode and a negative electrode, which are capable of adsorbing and desorbing metal ions. (In general formula (1), each of R¹, R² and R³ represents a hydrogen atom; X represents a methyl group or an ethyl group; and Y represents an alkyl group having 3 to 10 carbon atoms.)

(57) 要約: 本発明は、電解質、非水系溶媒、及び一般式(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、並びに金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極並びに負極と、該非水系電解液とを備える非水系電解液電池に関する。(一般式(1)中、R¹、R²及びR³は水素原子を示し、Xはメチル基又はエチル基を示し、Yは炭素数3~10のアルキル基を示す。)

WO 2023/163082 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系電解液、該非水系電解液を含む非水系電解液電池、及び化合物

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液、該非水系電解液を含む非水系電解液電池、及び化合物に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン等の携帯電話、ノートパソコン等のいわゆる民生用の小型機器用の電源や、電気自動車等の駆動用車載電源等の広範な用途において、リチウムイオン二次電池等の非水系電解液電池が実用化されている。

非水系電解液電池の電池特性を改善する手段として、正極や負極の活物質、非水系電解液の添加剤分野において数多くの検討がなされている。

[0003] 特許文献1には、電解液にフルオロシラン化合物を含有することにより、非水電解液二次電池の初期の出力、及び高温サイクル試験後の出力を改善することができる非水電解液が開示されている。

特許文献2には、非水系電解液に特定構造を有するハロシラン化合物を含有することにより、サイクル試験後の放電容量維持率を改善し、内部抵抗の増加を抑制できる非水系電解液二次電池が開示されている。

特許文献3には、正極および負極と共に電解液を備えた電池であって、前記負極は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を含む材料を含有し、前記電解液は、ハロゲン原子を有する環式炭酸エステル誘導体と、特定構造を有する有機シラン誘導体とを含むことにより、充放電効率を向上させることができる電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-087459号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2004/0007688号明細書

特許文献3：特開2007-123098号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 電気自動車の車載用電源や、スマートフォン等の携帯電話用電源等に用いられる非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池は、充電状態で保管される使用方法が想定されるが、満充電状態では加速度的に電池の劣化が進行するため、高温保存時におけるガス発生や容量劣化が大きいことは致命的な欠点となる。

特許文献1及び2に記載されるように、非水系電解液二次電池の電池特性を改善する手段として、非水系電解液にフルオロシラン化合物やハロシラン化合物を含有することで、種々の電池特性を改善する検討がなされている。しかしながら、特許文献1及び2に記載される非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池は、高温充電保存時のガス発生量及び容量低下の改善に十分な余地があった。また、特許文献3に記載される非水系電解液は、電解液製造時、取扱い時、及び保管時の電解液の品質低下の改善に十分な余地があった。

[0006] 本発明は、電解液製造時、取扱い時、及び保管時に電解液の品質を一定に保つことができ、非水系電解液二次電池に用いることで高温充電保存時のガス発生量の抑制、内部抵抗増加の抑制、又は容量低下を抑制できる非水系電解液、該非水系電解液を用いた非水系電解液電池、並びに該非水系電解液に含有させる化合物を提供することを課題とする。ここで、「ガス発生量」とは、電極上で電解液成分である溶媒や添加剤が分解することによって生成するガスの量を意味する。

課題を解決するための手段

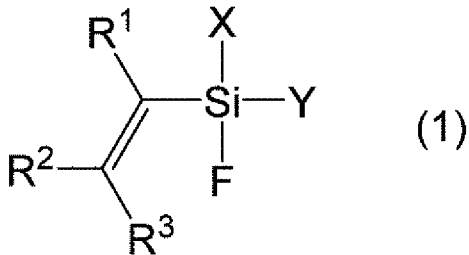
[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、非水系電解液に特定のフルオロシラン化合物を含有することにより、非水系電解液の製造時、取扱い時、及び保管時に非水系電解液の品質を一定に保つことができ、非水

系電解液電池に用いることで非水系電解液電池の高温充電保存時のガス発生量の抑制、内部抵抗増加の抑制、又は容量低下を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明の要旨は、以下の [1] ~ [9] に関する。

[1] 電解質、非水系溶媒、及び一般式 (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]



(一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子を示し、 X はメチル基又はエチル基を示し、 Y は炭素数 3 ~ 10 のアルキル基を示す。)

[2] 前記一般式 (1) で表される化合物の含有量が非水系電解液の全量に対して 0.001 ~ 10 質量%である、[1] に記載の非水系電解液。

[3] 更に P-F 結合及び P=O 結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S=O 結合を有するアニオン含有化合物、及びオキサレート錯体アニオン含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む、[1] 又は [2] に記載の非水系電解液。

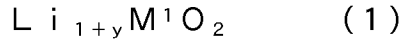
[4] 前記一般式 (1) で表される化合物の含有量に対する、前記 P-F 結合及び P=O 結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S=O 結合を有するアニオン含有化合物及びオキサレート錯体アニオン含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種の含有量との質量比が 0.01 以上 100 以下である、[3] に記載の非水系電解液。

[5] 前記質量比が 0.3 以上 8 以下である、[4] に記載の非水系電解液。

[6] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極並びに負極と、非水系電解液とを備える非水系電解液電池であって、該非水系電解液が、[1] ~ [5]

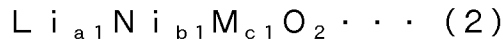
のいずれかに記載の非水系電解液である、非水系電解液電池。

[7] 前記正極が正極活物質を含み、該正極活物質が下記組成式(1)で表されるリチウム遷移金属酸化物である、[6]に記載の非水系電解液電池。



(組成式(1)中、 y は -0.2 以上 0.5 以下であり、 M' は、少なくともNi元素を含む複数の元素を示し、 M' に含まれる全元素の含有量に対するNi元素の含有量のモル比(Ni/M')は、 0.30 以上 1.0 以下である。)

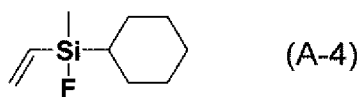
[8] 前記正極活物質が下記組成式(2)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物である、[7]に記載の非水系電解液電池。



(組成式(2)中、 $a1$ 、 $b1$ 及び $c1$ はそれぞれ、 $0.80 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.30 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.00 \leq c1 \leq 0.70$ 、及び $0.90 \leq b1 + c1 \leq 1.10$ を満たす数値である。 M はCo、Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

[9] 以下の化合物(A-4)又は化合物(A-14)。

[化2]



発明の効果

[0009] 本発明によれば、電解液調製時及び保管時に品質を一定に保つことができ、非水系電解液電池に用いることで非水系電解液電池の高温充電保存時のガス発生量の抑制、内部抵抗増加の抑制、又は容量低下を抑制できる非水系電解液、非水系電解液電池、及び化合物を提供することができる。

プロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシルメチル基等が挙げられる。

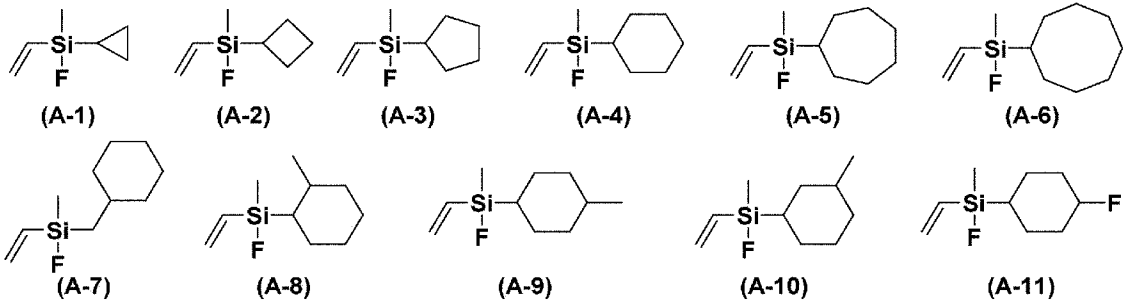
[0018] 前記アルキル基の水素原子の一部又は全てがハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又は塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。水素原子の一部又は全てがハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、3-フルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

[0019] 上述の炭素数3~10のアルキル基の中でも、一般式(1)で表される化合物を含む被膜の密度が好適に制御される観点から、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、メチルブチル基、メチルペンチル基、メチルヘキシル基、メチルヘプチル基等の炭素数5~8の鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシルメチル基等の炭素数5~8の環状構造を有するアルキル基；等の炭素数5~8のアルキル基であることが好ましい。

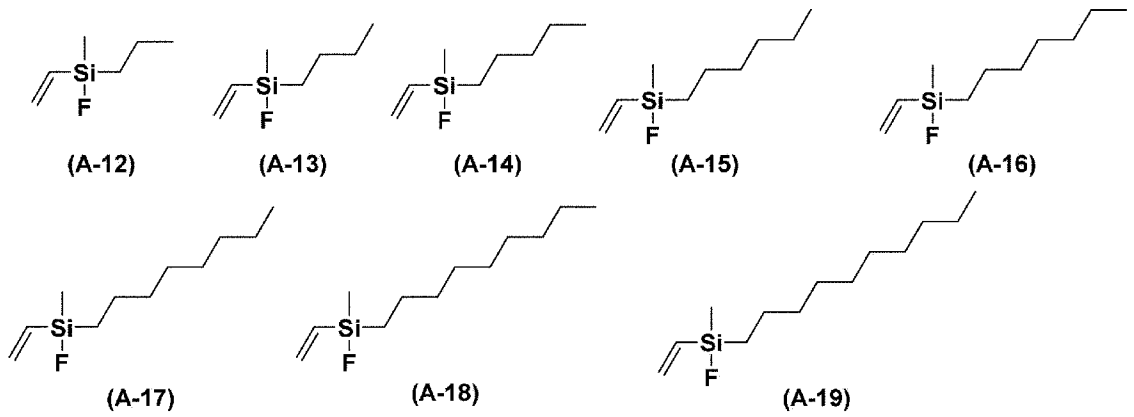
[0020] 一般式(1)で表される化合物として、化合物(A-1)~(A-33)を以下に例示する。なお、一般式(1)で表される化合物は、以下の例示に特に制限されない。

[0021]

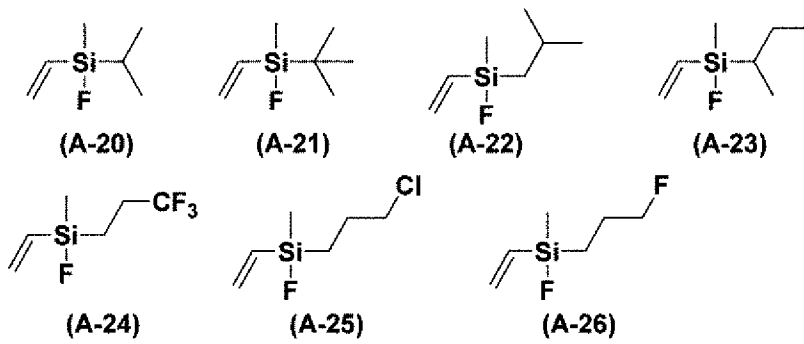
[化4]



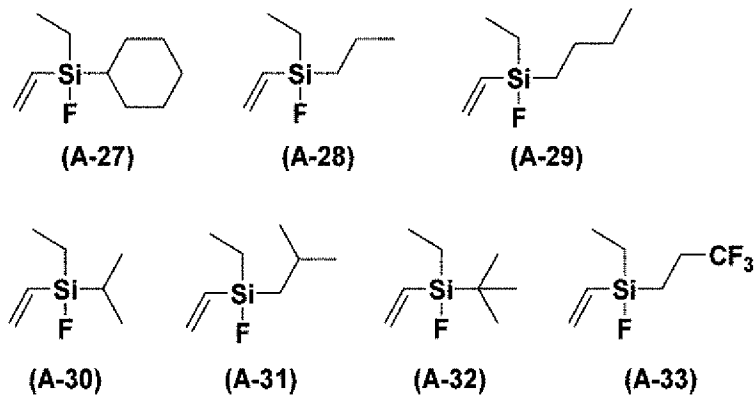
[0022] [化5]



[0023] [化6]



[0024] [化7]



[0025] 上記の化合物の中でも、一般式（１）で表される化合物の反応活性を好適に制御し、一般式（１）で表される化合物を含む被膜密度を好適に制御し、内部抵抗増加を抑制する観点から、化合物（A-1）～化合物（A-19）が好ましい。

[0026] 本発明の非水系電解液が、高温保存時のガス発生量の抑制、内部抵抗増加の抑制、及び高温保存後の容量低下を抑制することができるメカニズムは明確ではないが、以下のように考えられる。

一般式（１）で表される化合物は、二重結合、及びフッ素原子がSi原子に結合した構造を分子内に有する。フッ素原子の電子求引効果により、Si原子に結合した二重結合のLUMO準位が低下し、一般式（１）で表される化合物の反応活性が高まる。これにより、電気化学的な分解や、電解液の分解物との反応が容易に進行し、電極表面に一般式（１）で表される化合物を含む被膜を形成する。この被膜により、充電保存中の電解液分解によって発生するガスや、電池容量の低下が抑えられると考えられる。

[0027] 一般式（１）で表される化合物は、電極活物質表面に好適に濃縮されるため、一般式（１）で表される化合物を含む被膜が形成されやすくなる。Xがメチル基又はエチル基であるため、Si原子に結合した二重結合回りの立体障害が比較的小さく、中でも、Xがメチル基であると、Si原子に結合した二重結合回りの立体障害が特に小さいことから、一般式（１）で表される化合物の反応活性が高まり、電極表面に被膜を形成することでガス発生量の抑制に寄与すると考えられる。

また、XとYが互いに異なるアルキル基であるため、化合物の非対称性から、電極表面に形成される被膜の密度が制御され、かつ一般式（１）で表される化合物の電極活物質表面上での副反応を抑制される傾向にあり、一般式（１）で表される化合物の適度な立体障害から一般式（１）で表される化合物を含む被膜の密度が特に好適に制御される。

上記より、一般式（１）で表される化合物が適度な反応活性を有し、かつ、形成される被膜の密度が好適に制御されるため、充電保存後のガス発生量

の抑制、内部抵抗増加の抑制、及び容量低下の抑制に寄与すると考えられる。

[0028] 非水系電解液中の一般式(1)で表される化合物の含有量は、非水系電解液の全量に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また、通常10質量%以下、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下である。そして、一般式(1)で表される化合物の含有量は、非水系電解液の全量に対して、通常0.001質量%以上10質量%以下、好ましくは0.01質量%以上5.0質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上3.0質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以上2.0質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以上1.0質量%以下である。

非水系電解液全量に対する一般式(1)で表される化合物の含有量が、上記範囲であれば、活物質への一般式(1)で表される化合物の電極活物質表面への濃縮が好適に進行し、高温保存時のガス発生量が少ない電池の作製が可能となる。

[0029] 上記の一般式(1)で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。

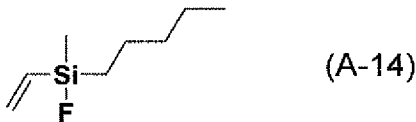
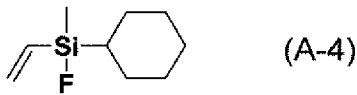
例えば、クロロシラン化合物又はアルコキシシラン化合物に、アルキルグリニャール試薬(アルキルマグネシウムハライド)又はビニルグリニャール試薬(ビニルマグネシウムハライド)を作用させることにより、Si原子上にアルキル基又はビニル基を導入することができる。更に、得られた化合物のSi原子に結合した塩素原子又はアルコキシ基を、フッ化水素、金属フッ化物、三フッ化ホウ素、又は三フッ化ホウ素錯体等で処理することでフッ素原子と置換することにより、一般式(1)で表される化合物である種々のフルオロシラン化合物を合成することができる。

一般式(1)で表される化合物の合成方法としては、アルキルジクロロビニルシラン又はアルキルジアルコキシビニルシランに、1当量のアルキルグ

リニャール試薬を作用させて得られる化合物をフッ素化する方法、ジアルキルジメトキシシランに、1当量のビニルグリニャール試薬を作用させて得られる化合物を、フッ素化する方法等が挙げられる。

[0030] なお、一般式(1)で表される化合物のうち、以下の化合物(A-4)及び化合物(A-14)は新規化合物であり、本発明の別の実施形態である。化合物(A-4)及び化合物(A-14)は、非水系電解液に添加することにより、非水系電解液電池の高温充電保存時のガス発生量を抑制し、内部抵抗増加を抑制し、又は容量低下を抑制することができる。化合物(A-4)及び化合物(A-14)の製造方法としては特に限定されないが、例えば、実施例に記載の製造方法が挙げられる。

[0031] [化8]



[0032] [1-2. 電解質]

非水系電解液の電解質としては、リチウム塩が好ましく挙げられる。リチウム塩としては特に制限がないが、例えば、フルオロホウ酸リチウム塩類、フルオロリン酸リチウム塩類、タングステン酸リチウム塩類、カルボン酸リチウム塩類、スルホン酸リチウム塩類、リチウムイミド塩類、リチウムメチド塩類、リチウムオキサレート塩類、及び含フッ素有機リチウム塩類等が挙げられる。

[0033] これらの中でも、低温出力特性やハイレート充放電特性、インピーダンス特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる観点から、フルオロホウ酸リチウム塩として LiBF_4 ；フルオロリン酸リチウム塩として LiPF_6 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiPO_2F_2 ；スルホン酸リチウム塩として LiFSO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ；リチウムイミド塩として $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$

、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド；リチウムメチド塩として、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ；リチウムオキサラート塩として、リチウムジフルオロオキサラートボレート、リチウムビス(オキサラート)ボレート、リチウムテトラフルオロオキサラートホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサラート)ホスフェート、リチウムトリス(オキサラート)ホスフェート等が好ましく、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、リチウムビス(オキサラート)ボレート及び LiFSO_3 から選ばれる1種以上がより好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。

[0034] 上記電解質は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

2種類以上の電解質の組み合わせとして特に制限はなく、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ の組み合わせ、 LiPF_6 及び LiBF_4 の組み合わせ、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の組み合わせ、 LiBF_4 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ の組み合わせ、 LiBF_4 、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ の組み合わせ等が挙げられる。これらの中でも、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ の組み合わせ、 LiPF_6 及び LiBF_4 の組み合わせ、並びに LiBF_4 、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ の組み合わせが好ましい。

[0035] 電解質の総濃度は、特に制限はないが、電気伝導率が電池動作を適正にし、十分な出力特性を発揮させる観点から、非水系電解液の全量に対して、通常8質量%以上、好ましくは8.5質量%以上、より好ましくは9質量%以上であり、また、通常18質量%以下、好ましくは17質量%以下、より好ましくは16質量%以下である。そして、電解質の総濃度は、非水系電解液の全量に対して、通常8質量%以上18質量%以下、好ましくは8.5質量%以上17質量%以下、より好ましくは9質量%以上16質量%以下である。ただし、[1-4. 助剤]に該当する電解質化合物が非水系電解液に含まれる場合、助剤に該当するリチウム塩以外の電解質を必ず含有する。また、

該電解質化合物の含有量が5.0質量%以下の場合、本明細書においては「助剤」に分類する。したがって、本実施形態の非水系電解液の構成成分として、「助剤に該当する化合物」が「電解質」に該当する場合であっても、「電解質」の量には、該「助剤に該当する化合物」の量は含まれない。

電解質の同定や含有量の測定は、核磁気共鳴(NMR)分光法により行う。

[0036] [1-3. 非水系溶媒]

本発明に係る非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその主成分として、上述した電解質を溶解する非水系溶媒を含有する。非水系溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることができる。

有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びブチレンカーボネート等の飽和環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、及び酢酸ブチル等のカルボン酸エステル；ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、及び1,4-ジオキサン等のエーテル系化合物；2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、及びモノフルオロメチルメチルスルホン等のスルホン系化合物；等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート及びカルボン酸エステルであり、より好ましくは飽和環状カーボネート及び鎖状カーボネートである。

これら非水系溶媒は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] [1-4. 助剤]

本発明に係る非水系電解液には、本発明の効果を損なわない範囲において、各種の助剤を含有していてもよい。助剤としては、従来公知のものを任意に用いることができる。なお、助剤は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

助剤としては、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、イソシアネート基を有する化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、シアノ基を有する有機化合物、フッ素非含有カルボン酸エステル、環状エーテル化合物、カルボン酸無水物、ホウ酸アニオン含有化合物、P－F結合及びP＝O結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S＝O結合を有するアニオン含有化合物、オキサレート錯体アニオン含有化合物等が例示できる。例えば、国際公開第2015/111676号に記載の化合物等が挙げられる。

[0038] これらの中でも、P－F結合及びP＝O結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S＝O結合を有するアニオン含有化合物、及びオキサレート錯体アニオン含有化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオン含有化合物（以下、「特定のアニオン含有化合物」ともいう）、及び／又は炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネートから選ばれる少なくとも1種のカーボネート化合物（以下、「特定のカーボネート化合物」ともいう）が好ましい。

[0039] 助剤の含有量は特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全量に対して、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、通常10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1質量%以下、特に好ましくは1質量%未満である。そして、助剤の含有量は、非水系電解液全量に対して、通常0.001質量%以上10質量%以下、好ましくは0.01質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上3質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以上1質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以上1質量%未満である。

[0040] 環状エーテル化合物は、非水系電解液において助剤として用いることもできるし、[1－3. 非水系溶媒]の欄で示したとおり非水系溶媒としても用いることができるものも含まれる。

環状エーテル化合物を助剤として用いる場合は、非水系電解液全量に対して、4質量%未満の量で用いることが好ましい。ホウ酸アニオン含有化合物、オキサレート錯体アニオン含有化合物、モノフルオロリン酸アニオン含有化合物、及びジフルオロリン酸アニオン含有化合物は、非水系電解液において助剤として用いることもできるし、[1-2. 電解質]の欄で示したとおり電解質として用いることができるものも含まれる。これら化合物を助剤として用いる場合は、非水系電解液全量に対して、3質量%未満で用いることが好ましい。

[0041] [1-4-1. 特定のアニオン含有化合物]

前記特定のアニオン含有化合物は、通常、酸又は塩である。前記特定のアニオン含有化合物は、塩であることが好ましく、カウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属カチオンが好ましく、リチウムカチオンがより好ましい。非水系電解液中に特定のアニオン含有化合物を加える方法に特に制限はないが、特定のアニオン含有化合物の塩を加える方法が挙げられ、特定のアニオン含有化合物のリチウム塩、ナトリウム塩、及びカリウム塩から選ばれる1種以上を加える方法が好ましく、特定のアニオン含有化合物のリチウム塩を加える方法がより好ましい。また、特定のアニオン含有化合物の原料を電解液中に添加し、電解液中で特定のアニオン含有化合物を発生させる方法も好ましい。

[0042] P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S=O結合を有するアニオン含有化合物及びオキサレート錯体アニオン含有化合物から選ばれる少なくとも1種のアニオン含有化合物は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

これらの中でも、高温保存後のガス発生量を抑制する観点から、P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物及びS=O結合を有するアニオン含有化合物が好ましく、P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物が特に好ましい。

[0043] [1-4-1-1. P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有

化合物]

P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物としては、例えば、 PO_3F_2^- 等のモノフルオロリン酸アニオン、 PO_2F_2^- 等のジフルオロリン酸アニオンを含有する化合物が挙げられる。

これらの中では、電池の出力特性と電極界面保護のバランスの観点から、ジフルオロリン酸アニオンを含有する化合物が好ましい。

P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物を電解液に加える方法に特に制限はないが、P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物の塩を加える方法が挙げられ、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸カリウム、及びジフルオロリン酸カリウムから選ばれる1種以上を加える方法が好ましく、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムから選ばれる1種以上を加える方法がより好ましい。また、P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物の原料を電解液中に添加し、電解液中でP-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物を発生させる方法も好ましい。

[0044] [1-4-1-2. S=O結合を有するアニオン含有化合物]

S=O結合を有するアニオン含有化合物としては、例えば、 FSO_3^- 、等のフルオロスルホン酸アニオン； $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、等のフルオロスルホニルイミドアニオン； $(\text{FSO}_2)_3\text{C}^-$ 等のフルオロスルホニルメチドアニオンを含有する化合物； CH_3SO_4^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 等のアルキル硫酸アニオン等を含有する化合物が挙げられる。

これらの中では、電池の出力特性と電極界面保護のバランスの観点から、フルオロスルホン酸アニオン、フルオロスルホニルイミドアニオン、アルキル硫酸アニオンを含有する化合物が好ましく、フルオロスルホン酸アニオン、フルオロスルホニルイミドアニオンを含有する化合物がより好ましく、フルオロスルホン酸アニオンが更に好ましい。

S=O結合を有するアニオン含有化合物を電解液に加える方法に特に制

限はないが、S=O結合を有するアニオン含有化合物の塩を加える方法が挙げられ、フルオロスルホン酸リチウム、フルオロスルホニルイミドリチウム、メチル硫酸リチウム、エチル硫酸リチウム、フルオロスルホン酸ナトリウム、フルオロスルホニルイミドナトリウム、メチル硫酸ナトリウム、エチル硫酸ナトリウム、フルオロスルホン酸カリウム、フルオロスルホニルイミドカリウム、メチル硫酸カリウム、及びエチル硫酸カリウムから選ばれる1種以上を加える方法が好ましく、フルオロスルホン酸リチウム、フルオロスルホニルイミドリチウム、メチル硫酸リチウム、及びエチル硫酸リチウムから選ばれる1種以上を加える方法がより好ましい。また、S=O結合を有するアニオン含有化合物の原料を電解液中に添加し、電解液中でS=O結合を有するアニオン含有化合物を発生させる方法も好ましい。

[0045] [1-4-1-3. オキサレート錯体アニオン含有化合物]

オキサレート錯体アニオン含有化合物は、分子内にオキサレート錯体を有するアニオンを含有する化合物であれば特に制限されない。オキサレート錯体アニオン含有化合物とは、中心原子にシュウ酸が配位又は結合することにより錯体を形成している酸のアニオンを含有する化合物であり、例えば、ホウ素原子にシュウ酸が配位又は結合したホウ素オキサレート錯体アニオン、リン原子にシュウ酸が配位又は結合したリンオキサレート錯体アニオンを含有する化合物が挙げられる。

ホウ素オキサレート錯体アニオンとしては、ビス（オキサレート）ボレートアニオン、ジフルオロオキサレートボレートアニオン等が挙げられ、リンオキサレート錯体アニオンとしては、テトラフルオロオキサレートホスフェートアニオン、ジフルオロビス（オキサレート）ホスフェートアニオン、トリス（オキサレート）ホスフェートアニオン等が挙げられる。

これらの中では、電極の表面に安定な複合被膜を形成させる観点から、ホウ素オキサレート錯体アニオンを含有する化合物が好ましく、ビス（オキサレート）ボレートアニオンを含有する化合物がより好ましい。

オキサレート錯体アニオン含有化合物を電解液中に加える方法に特に制限

はないが、オキサレート錯体アニオン含有化合物の塩を加える方法が挙げられ、リチウムビス（オキサレート）ボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムテトラフルオロオキサレートホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサレート）ホスフェート、リチウムトリス（オキサレート）ホスフェート、ナトリウムビス（オキサレート）ボレート、ナトリウムジフルオロオキサレートボレート、ナトリウムテトラフルオロオキサレートホスフェート、ナトリウムジフルオロビス（オキサレート）ホスフェート、ナトリウムトリス（オキサレート）ホスフェート、カリウムビス（オキサレート）ボレート、カリウムジフルオロオキサレートボレート、カリウムテトラフルオロオキサレートホスフェート、カリウムジフルオロビス（オキサレート）ホスフェート、及びカリウムトリス（オキサレート）ホスフェートから選ばれる1種以上を加える方法が好ましく、リチウムビス（オキサレート）ボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムテトラフルオロオキサレートホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサレート）ホスフェート、及びリチウムトリス（オキサレート）ホスフェートから選ばれる1種以上を加える方法がより好ましい。また、オキサレート錯体アニオン含有化合物の原料を電解液中に添加し、電解液中でオキサレート錯体アニオン含有化合物を発生させる方法も好ましい。

[0046]（特定のアニオン含有化合物の含有量）

非水系電解液が、特定のアニオン含有化合物を含有する場合、非水系電解液全量中の、特定のアニオン含有化合物の含有量（2種以上の場合は合計量）は、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。そして、非水系電解液全量中の、特定のアニオン含有化合物の含有量は、好ましくは0.001質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.01質量%以上4質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以上3質量%以下である。

特定のアニオン含有化合物の含有量が上記範囲内であれば、電池特性、特

に高温保存後のDCR維持率を著しく向上し、高温保存後のガス発生量を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、特定のアニオン含有化合物の含有量が上記質量比の範囲内で、電極表面上での非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

特定のアニオン含有化合物の同定及び含有量の測定は、核磁気共鳴(NMR)分光法により行う。

[0047] (一般式(1)で表される化合物に対する特定のアニオン含有化合物の質量比)

一般式(1)で表される化合物の含有量に対する特定のアニオン含有化合物(2種以上の場合は合計量)の含有量との質量比(特定のアニオン含有化合物[g]/一般式(1)で表される化合物[g])は、高温充電保存時のガス発生を抑制する観点で、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.7以上であり、また、通常100以下であり、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは3以下である。そして、前記質量比は、通常0.01以上100以下、好ましくは0.05以上10以下、より好ましくは0.3以上8以下、更に好ましくは0.7以上8以下、特に好ましくは0.7以上3以下である。

前記質量比が上記範囲内であれば、電池特性、特に高温保存後のDCR維持率を著しく向上し、高温保存後のガス発生量を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、一般式(1)で表される化合物及び特定のアニオン含有化合物を含有することで、電極表面上での非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0048] (電解質に対する特定のアニオン含有化合物の質量比)

非水系電解液が特定のアニオン含有化合物を含有する場合において、電解質の含有量に対する特定のアニオン含有化合物(2種以上の場合は合計量)の含有量の質量比(特定のアニオン含有化合物[g]/電解質[g])は、通常0.00005以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.015以上

であり、また、通常0.5以下、好ましくは0.45以下、より好ましくは0.4以下、更に好ましくは0.35以下である。そして、前記質量比は、通常0.00005以上0.5以下、好ましくは0.001以上0.45以下、より好ましくは0.005以上0.4以下、更に好ましくは0.01以上0.35以下、更に好ましくは0.015以上0.35以下である。

前記質量比が上記範囲内であれば、電池特性、特に高温保存後のDCR維持率を著しく向上し、高温保存後のガス発生量を著しく抑制することができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、特定のアニオン含有化合物及び電解質を含有することで、電池系内での電解質の副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0049] [1-4-2. 特定のカーボネート化合物]

非水系電解液は、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からなる群より選ばれる少なくとも1種のカーボネート化合物を含むことが好ましい。これらの中でも、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートを含むことが好ましく、ビニレンカーボネートを含むことがより好ましい。これらは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができ、不飽和環状カーボネート及びフッ素化環状カーボネートを組み合わせることが好ましく、ビニレンカーボネート及びフッ素化環状カーボネートを組み合わせること並びに不飽和環状カーボネート及びモノフルオロエチレンカーボネートを組み合わせることがより好ましく、ビニレンカーボネート及びモノフルオロエチレンカーボネートを組み合わせることが更に好ましい。

[0050] (特定のカーボネート化合物の含有量)

非水系電解液全量中の、特定のカーボネート化合物の含有量(2種以上の場合は合計量)は通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、通常10質量%以下、好ましくは6質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは4質量%以下である。そして、非水系電解

液全量中の、特定のカーボネート化合物の含有量は通常0.001質量%以上10質量%以下、好ましくは0.01質量%以上6質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上5質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以上4質量%以下である。

特定のカーボネート化合物の含有量が上記範囲内であれば、電池特性、特に耐久性を向上させることができる。この理由は定かではないが、この比率でカーボネート化合物を含有することで、電極上で被膜を形成し、非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

特定のカーボネート化合物の同定及び含有量測定は、核磁気共鳴(NMR)分光法により行う。

[0051] (一般式(1)で表される化合物に対する特定のカーボネート化合物の質量比)

一般式(1)で表される化合物の含有量に対する特定のカーボネート化合物(2種以上の場合は合計量)の含有量との質量比(特定のカーボネート化合物[g] / 一般式(1)で表される化合物[g])は、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.5以上であり、また、通常100以下、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは4以下である。そして、前記質量比は、通常0.01以上100以下、好ましくは0.05以上10以下、より好ましくは0.3以上5以下、更に好ましくは0.5以上4以下である。前記質量比が上記範囲内であれば、電池特性、特に耐久性を向上させることができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、特定のカーボネート化合物を含有することで、電極上で被膜を形成し、非水系電解液の成分の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0052] (電解質に対する特定のカーボネート化合物の質量比)

非水系電解液において、電解質の含有量に対する特定のカーボネート化合物(2種以上の場合は合計量)の含有量の質量比(特定のカーボネート化合物[g] / 電解質[g])は、通常0.00005以上、好ましくは0.0

0.1以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.025以上であり、また、通常0.5以下、好ましくは0.45以下、より好ましくは0.4以下、更に好ましくは0.35以下である。そして、前記質量比は、通常0.00005以上0.5以下、好ましくは0.001以上0.45以下、より好ましくは0.01以上0.4以下、更に好ましくは0.02以上0.35以下、更に好ましくは0.025以上0.35以下である。前記質量比が上記範囲内であれば、電池特性、特に耐久性を向上させることができる。この理由は定かではないが、上記質量比の範囲内で、カーボネート化合物及び電解質を含有することで、電極上に被膜を形成し、電池系内での電解質の副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0053] [1-4-2-1. 炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート]

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート（以下、「不飽和環状カーボネート」ともいう）としては、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はない。芳香環を有する環状カーボネートも、不飽和環状カーボネートに包含されることとする。

[0054] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、カテコールカーボネート類等が挙げられる。これらの中でもビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類が好ましい。

[0055] ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4,5-ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4,5-ジアリルビニレンカーボネート等が挙げられる。

芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類としては、ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4,5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフェニルエチレンカーボネート、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

これらの中でも、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートは更に安定な複合被膜を電極上に形成するので好ましく、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から選ばれる1種以上がより好ましく、ビニレンカーボネートが更に好ましい。

不飽和環状カーボネートは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせる用いることができる。

[0056] [1-4-2-2. フッ素原子を有する環状カーボネート]

フッ素原子を有する環状カーボネートは、環状のカーボネート構造を有し、かつフッ素原子を含有するものであれば特に制限されない。

フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、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（フルオロエチレンカーボネート）及びその誘導体、並びに含フッ素基を有するエチレンカーボネートが挙げられる。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。これらの中でも、フッ素原子数1

以上8以下のフルオロエチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

[0057] フッ素原子数1以上8以下のフルオロエチレンカーボネート及びその誘導体、並びに含フッ素基を有するエチレンカーボネートとしては、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。

これらの中でも、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形成し易くする観点から、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、及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートから選ばれる1種以上が好ましい。

フッ素原子を有する環状カーボネートは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

[0058] <2. 非水系電解液電池>

本発明の非水系電解液電池は、金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極並びに負極と、非水系電解液とを備える非水系電解液電池であって、非水系電解液二次電池であることが好ましい。上記の非水系電解液を除く構成について、リチウムイオン二次電池を例に以下に説明する。

[0059] [2-1. 正極]

正極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極活物質を、集電体表面の少なくとも一部に有する。正極活物質はリチウム遷移金属系化合物を含む

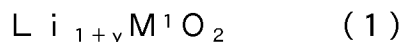
。

[2-1-1. 正極活物質]

以下に正極に使用される正極活物質（リチウム遷移金属酸化物）について述べる。

[0060] [2-1-1-1. リチウム遷移金属酸化物]

リチウム遷移金属酸化物は、リチウムイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、下記組成式（1）で表される。

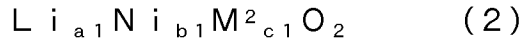


組成式（1）中、 y は $-0.2 \leq y \leq 0.5$ であり、好ましくは $-0.1 \leq y \leq 0.5$ であり、 M^1 は、少なくともNi元素を含む複数の元素を示し、 M^1 に含まれる全元素の含有量に対するNi元素の含有量のモル比（ Ni/M^1 ）は、 0.30 以上、好ましくは 0.40 以上、より好ましくは 0.5 以上であり、また、好ましくは 1.0 以下、より好ましくは 0.90 以下である。そして、モル比（ Ni/M^1 ）は、 0.30 以上 1.0 以下、好ましくは 0.40 以上 0.90 以下、より好ましくは 0.5 以上 0.90 以下である。モル比（ Ni/M^1 ）がこの範囲であれば、一般式（1）で表される化合物が正極上で被膜を形成しやすくなり、正極と非水系電解液の副反応を抑制することで、非水系電解液電池の高温保存後のガス発生量を抑制することができる。

[0061] 組成式（1）で表されるリチウム遷移金属酸化物の具体例としては、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.19}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0062] これらの中でも、電池容量を向上させる観点から、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、下記組成式（2）で表されるリチウム

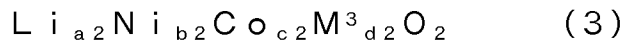
遷移金属複合酸化物がより好ましい。



組成式 (2) 中、 M^2 は、Co、Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $a1$ 、 $b1$ 及び $c1$ は、それぞれ $0.80 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.30 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.00 \leq c1 \leq 0.70$ であり、 $0.90 \leq b1 + c1 \leq 1.10$ である。好ましくは、 $0.90 \leq a1 \leq 1.10$ であり、 $b1 + c1 = 1$ である。

組成式 (2) 中、 $b1$ は0.40以上0.98以下が好ましく、0.45以上0.98以下がより好ましく、0.50以上0.98以下が更に好ましい。

[0063] 特に、リチウム遷移金属複合酸化物の構造安定性の観点から、下記組成式 (3) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。



組成式 (3) 中、 M^3 は、Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 及び $d2$ は、それぞれ $0.80 \leq a2 \leq 1.10$ 、 $0.30 \leq b2 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c2 \leq 0.70$ 、及び $0.01 \leq d2 \leq 0.60$ であり、 $0.90 \leq b2 + c2 + d2 \leq 1.10$ である。好ましくは、 $0.90 \leq a2 \leq 1.10$ である。

上記組成式 (3) 中、 $b2$ は0.40以上が好ましく、0.45以上がより好ましく、0.50以上が更に好ましい。また、 $d2$ は0.01以上が好ましく、0.10以上がより好ましい。

上記組成式 (3) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の好適例としては、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、L

$i \text{Ni}_{0.90} \text{Co}_{0.03} \text{Al}_{0.07} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.00} \text{Ni}_{0.61} \text{Co}_{0.20} \text{Mn}_{0.19} \text{O}_2$ 等が挙げられる。

上記組成式（１）又は（２）中、リチウム遷移金属酸化物の構造安定性を高め、繰り返し充放電した際の構造劣化を抑制する観点から、 M^1 又は M^2 は、 Mn 又は Al を含むことが好ましく、 Mn を含むことがより好ましい。

上記組成式（３）中、リチウム遷移金属複合酸化物の構造安定性を高め、繰り返し充放電した際の構造劣化を抑制する観点から、 M^3 は、 Mn 又は Al を含むことが好ましく、 Mn を含むことがより好ましい。

正極活物質の同定及び含有量測定は、試料を湿式分解した後、ICP発光分光法により行う。

[0064] [2-1-1-2. 異元素導入]

リチウム遷移金属酸化物は、上記組成式（１）～（３）のいずれかに含まれる元素以外の元素（異元素）を含有していてもよい。

[0065] [2-1-1-3. 表面被覆]

正極としては、上記正極活物質の表面に、正極活物質とは異なる組成の物質（表面付着物質）が付着したものを用品いてもよい。

表面付着物質としては、酸化アルミニウム等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられる。これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。

表面付着物質の量は、前記正極活物質に対して、 $1 \mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、 $10 \mu\text{mol/g}$ 以上がより好ましく、また、通常 1mmol/g 以下が好ましい。

本明細書においては、正極活物質の表面に、上記表面付着物質が付着したものを「正極活物質」という。

[0066] [2-1-1-4. ブレンド]

正極活物質は、１種単独で又は２種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

[0067] [2-1-2. 正極の構成と製造方法]

前記正極活物質を用いる正極の製造は、常法により行うことができる。即ち、正極活物質と結着剤、並びに必要なに応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を、水系溶媒及び有機系溶媒等の液体媒体に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成する塗布法により正極を得ることができる。また、例えば、正極活物質をロール成形してシート電極としてもよいし、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

以下、正極集電体に順次スラリーの塗布及び乾燥する場合について説明する。

[0068] [2-1-2-1. 正極活物質の含有量]

正極活物質層中の正極活物質の含有量は、通常80質量%以上99.5質量%以下である。

[0069] [2-1-2-2. 電極密度]

結着剤、導電材等を塗布、乾燥することにより得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。集電体上に存在している正極活物質層の密度は、通常 1.5 g/cm^3 以上 4.5 g/cm^3 以下である。

[0070] [2-1-2-3. 結着剤]

結着剤としては、塗布法により正極活物質層を形成する場合は、スラリー用の液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば、その種類は特に制限されない。例えば、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等からポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー等が好ましい。

また、上記のポリマー等の混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等も使用できる。なお

、結着剤は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

また、結着剤として樹脂を用いる場合、その樹脂の重量平均分子量は、本発明の効果を損なわない限り任意であり、通常1万以上300万以下である。分子量がこの範囲であると電極の強度が向上し、電極の形成を好適に行うことができる。

正極活物質層中の結着剤の含有量は、通常0.1質量%以上80質量%以下である。

[0071] [2-1-2-4. 導電材]

導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。その具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素系材料；等が挙げられる。導電材は、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上50質量%以下含有するように用いられる。

[0072] [2-1-2-5. 集電体]

正極集電体の材質は特に制限されず、公知のものを任意に用いることができる。具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料が挙げられ、アルミニウムが好ましい。

集電体の形状としては、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。これらの中では、金属箔又は金属薄膜が好ましい。なお、金属薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

正極の集電体の形状が板状や膜状等である場合、該集電体の厚さは任意であるが、通常1 μ m以上1mm以下である。

[0073] [2-1-2-6. 正極板の厚さ]

正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、正極

板の厚さから集電体の厚さを差し引いた正極活物質層の厚さは、集電体の片面に対して通常10 μ m以上500 μ m以下である。

[0074] [2-1-2-7. 正極板の表面被覆]

上記正極板は、その表面に、正極板とは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよく、当該物質としては、正極活物質の表面に付着していてもよい表面付着物質と同じ物質が用いられる。

[0075] [2-2. 負極]

負極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極活物質を集電体表面の少なくとも一部に有する。

[2-2-1. 負極活物質]

負極に使用される負極活物質としては、電気化学的に金属イオンを吸蔵・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、(i)炭素系材料、(ii)Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料、(iii)リチウム含有金属複合酸化物材料、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でも、サイクル特性及び安全性が良好で更に連続充電特性も優れている点で、(i)炭素系材料、(ii)Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料、及び(iv)Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛との混合物を使用するのが好ましい。

これらは1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

[0076] [2-2-1-1. 炭素系材料]

(i)炭素系材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素、炭素被覆黒鉛、黒鉛被覆黒鉛及び樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。これらの中でも、天然黒鉛が好ましい。炭素系材料は1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び／又はこれらの黒鉛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

子の充填性又は充放電レート特性の観点から、球形化処理を施した球状又は楕円体状の黒鉛粒子が好ましい。

黒鉛粒子の平均粒子径 (d_{50}) は、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下である。

[0077] [2-2-1-2. 炭素系材料の物性]

負極活物質としての炭素系材料は、以下の(1)～(4)に示した物性及び形状等の特徴の内、少なくとも1項目を満たしていることが好ましく、複数の項目を同時に満たすことがより好ましい。

(1) X線回折パラメータ

炭素系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)は、通常 0.335 nm 以上 0.360 nm 以下である。また、学振法によるX線回折で求めた炭素系材料の結晶子サイズ(L_c)は、 1.0 nm 以上である。

(2) 体積基準平均粒径

炭素系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 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下である。

(3) ラマンR値、ラマン半値幅

炭素系材料のラマンR値は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトル法を用いて測定した値であり、通常 0.01 以上 1.5 以下である。

また、炭素系材料の 1580 cm^{-1} 付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 10 cm^{-1} 以上 100 cm^{-1} 以下である。

(4) BET比表面積

炭素系材料の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 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下である。

負極活物質中に性質の異なる炭素系材料が2種以上含有していてもよい。ここでいう性質とは、X線回折パラメータ、体積基準平均粒径、ラマンR値、ラマン半値幅及びBET比表面積の群から選ばれる1つ以上の特性を示す

。

性質の異なる炭素系材料を2種以上含有する例としては、体積基準粒度分布がメジアン径を中心としたときに左右対称とならないこと、ラマンR値が異なる炭素系材料を2種以上含有していること、及びX線回折パラメータが異なること等の例が挙げられる。

[0078] [2-2-1-3. Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料]

(ii) Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料は、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、容量とサイクル寿命の点から、例えば、Sb、Si、Sn、Al、As、及びZnからなる群より選ばれる金属又は半金属であることが好ましい。また、Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料が金属を2種類以上含有する場合、当該材料は、これらの金属の合金からなる合金材料であってもよい。

また、Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料としては、金属及び／又は半金属の酸化物、窒化物、炭化物等が挙げられる。該材料は、Liと合金化可能な金属を2種以上含有していてもよい。これらの中でも、Si元素を含む材料が好ましく、金属Si（以下、「Si」ともいう）又はSi含有無機化合物が高容量化の点でより好ましい。本明細書では、Si又はSi含有無機化合物を総称して「Si化合物」という。

負極活物質の全質量に対する、Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料の含有量が、0.1～25質量%であることが好ましい。

。

また、Liと合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料は、後述する負極の製造時で既にLiと合金化されていてもよく、該材料としては、Si化合物が高容量化の点で好ましい。

[0079] Si化合物としては、 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) 等が挙げられる。

Liと合金化された金属化合物としては、 Li_ySi ($0 < y \leq 4.4$)、 $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z \leq 2$) 等が挙げられる。Si化合物としては、Si

酸化物 (SiO_{x1} , $0 < x1 \leq 2$) が、黒鉛と比較して理論容量が大きい点で好ましく、また、非晶質 Si 又はナノサイズの Si 結晶が、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能である点で好ましい。

Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料が粒子状である場合、該粒子の平均粒子径 (d_{50}) は、サイクル寿命の観点から、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

[0080] [2-2-1-4. リチウム含有金属複合酸化物材料]

(iii) リチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能であれば、特に制限されない。具体的には、高電流密度充放電特性の観点から、チタンを含むリチウム含有金属複合酸化物材料が好ましく、リチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」ともいう）がより好ましく、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物が出力抵抗を大きく低減するので更に好ましい。

また、リチウムチタン複合酸化物のリチウム及び／又はチタンが、他の金属元素、例えば、Al、Ga、Cu及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素で置換されていてもよい。

リチウムチタン複合酸化物として、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ が好ましい。また、リチウム及び／又はチタンの一部が他の元素で置換されたリチウムチタン複合酸化物として、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ も好ましい。

[0081] [2-2-1-5. Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛との混合物]

(iv) Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛との混合物は、前記の (ii) Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛が互いに独立した粒子の状態では混合されている混合体でもよいし、Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料が黒鉛粒子の表面又は内部に存在している複合体でもよい。

Li と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料と黒鉛の合計に対するLi と合金化可能な金属元素及び／又は半金属元素を含む材料の含有割合は、通常1質量%以上99質量%以下である。

負極活物質の同定及び含有量測定は、試料をアルカリ融解した後、ICP発光分光法により行う。

[0082] [2-2-2. 負極の構成と製造方法]

負極の製造は、本発明の効果を損なわない限り、公知のいずれの方法を用いてもよい。例えば、負極活物質に、結着剤、水系溶媒及び有機系溶媒等の液体媒体、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して負極活物質層を形成することによって作製することができる。

[0083] [2-2-2-1. 負極活物質の含有量]

負極活物質層中の負極活物質の含有量は、通常80質量%以上99.5質量%以下である。

[0084] [2-2-2-2. 電極密度]

結着剤、増粘剤等を塗布、乾燥することにより得られた負極活物質層は、負極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

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層の密度は、通常 1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下である。

[0085] [2-2-2-3. 結着剤]

結着剤としては、非水系電解液や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く、特に制限されない。

その具体例としては、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、エチレン-プロピレンゴム等のゴム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、テトラ

フルオロエチレンーエチレン共重合体等のフッ素系高分子等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

負極活物質に対する結着剤の含有量は、通常0.1質量%以上20質量%以下である。

特に、結着剤がSBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の含有量は、通常0.1質量%以上5質量%以下である。また、結着剤がポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する結着剤の含有量は、通常1質量%以上15質量%以下である。

[0086] [2-2-2-4. 増粘剤]

増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。増粘剤としては、特に制限されないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース及びその塩、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を任意の比率で組み合わせて用いることができる。

増粘剤を用いる場合には、負極活物質に対する増粘剤の含有量は、通常0.1質量%以上5質量%以下である。

[0087] [2-2-2-5. 集電体]

負極活物質を保持させる集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられるが、加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

負極の集電体の形状としては、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。これらの中では、金属箔又は金属薄膜が好ましい。なお、金属薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

負極の集電体の形状が板状や膜状等である場合、該集電体の厚さは任意で

あるが、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \text{mm}$ 以下である。

[0088] [2-2-2-6. 負極板の厚さ]

負極（負極板）の厚さは、用いられる正極（正極板）に合わせて設計され、特に制限されないが、負極材の厚さから集電体厚さを差し引いた負極活物質層の厚さは、通常 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0089] [2-2-2-7. 負極板の表面被覆]

負極板は、その表面に、負極活物質とは異なる組成の物質が付着したものである（表面付着物質）を用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0090] [2-3. 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、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。

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。

[0091] [2-4. 電池設計]

[2-4-1. 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いずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める比率（電極群占有率）は、通常 40% 以上 90% 以下である。

[0092] [2-4-2. 集電構造]

電極群が前述の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減する構造も好適に用いられる。電極群が前述の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

[0093] [2-4-3. 保護素子]

保護素子として、過大電流等による発熱とともに抵抗が増大する PTC (Positive Temperature Coefficient) 素子、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。

[0094] [2-4-4. 外装体]

非水系電解液電池は、通常、本発明に係る非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体（外装ケース）内に収納して構成される。この外装体に制限はなく、本発明の効果を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。

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よく、特に限定されないが、軽量化及びコストの観点から、鉄、アルミニウム、アルミニウム合金の金属又はラミネートフィルムが好適に用いられる。特に、電流遮断弁を作動させるための耐圧性の観点から、鉄が好ましい。

上記金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、又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。

[0095] [2-4-5. 形状]

非水系電解液電池の外装ケース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、大型等の何れであってもよい。

実施例

[0096] 以下、実施例及び参考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。

本実施例及び比較例に使用した化合物を以下に示す。

化合物 1 : シクロヘキシルフルオロメチルビニルシラン [化合物 (A-4

)]

化合物 2 : フルオロメチルペンチルビニルシラン [化合物 (A-14)]

化合物 3 : シクロヘキシルジフルオロメチルシラン [比較化合物]

化合物 4 : フルオロジメチルビニルシラン [比較化合物]

化合物 5 : ジブチルフルオロビニルシラン [比較化合物]

化合物 6 : ジフルオロリン酸リチウム [特定のアニオン含有化合物]

化合物 7 : フルオロスルホン酸リチウム [特定のアニオン含有化合物]

なお、化合物 1 ~ 5 は、下記の合成例 1 ~ 5 によって得られたものを使用した。

[0097] <合成例>

以下の合成例における各種分析方法は以下のとおりである。

[0098] [核磁気共鳴 (NMR) 分析]

^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F -NMR は、Bruker 社製、商品名 : 400 Ultrashield を用いて、それぞれ 400、101、376 MHz にて測定した。サンプルを重クロロホルム (CDCl_3) に溶解させ、測定した。

[0099] [ガスクロマトグラフィ (GC) 分析]

サンプル 100 μL を 1 mL のジエチルエーテルに溶解させた。得られた溶液を GC 分析装置 (株式会社島津製作所製、商品名 : GC-2010) を用いて、以下の条件で分析した。

- ・カラム : DB-1 (長さ 30 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.25 μm 、アジレント・テクノロジー社製)
- ・検出器 : FID
- ・温度 : 40°C \rightarrow 280°C、10°C/min で昇温した。
- ・純度は、ピークの面積% から求めた。

[0100] 合成例 1 [化合物 1 (シクロヘキシルフルオロメチルビニルシラン) の合成]

反応器に、シクロヘキシル (ジメトキシ) メチルシラン (1.50 g, 7.96 mmol)、THF (15 mL) を仕込み、室温攪拌下で、ビニルマ

グネシウムブロミド (1 mol/L 溶液, 8.52 mL, 8.52 mmol) を滴下し、4時間加熱還流した。氷冷下、飽和塩化アンモニウム溶液を加えることで反応を停止し、酢酸エチルを加えて分液した。有機層を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、シクロヘキシルメトキシメチルビニルシラン (0.84 g, 4.56 mmol) を取得した。¹H-NMR、¹³C-NMRの分析結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 6.10–6.06 (m, 2H), 5.80 (dd, J = 13.0, 11.3 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 1.73–1.71 (m, 5H), 1.26–1.11 (m, 5H), 0.83–0.76 (m, 1H), 0.13 (s, 3H)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ = 135.1, 134.1, 50.8, 27.8, 26.9, 26.7, 26.6, 25.7, 25.5, -6.8

[0101] 反応器に、シクロヘキシルメトキシメチルビニルシラン (0.84 g, 4.56 mmol)、ジエチルエーテル (5 mL) を仕込み、室温攪拌下で、三フッ化ホウ素エーテル錯体 (0.21 mL, 1.68 mmol) を滴下し、45℃で1時間攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、シクロヘキシルフルオロメチルビニルシラン (0.44 g, 2.55 mmol) を取得した。GC分析により見積もられた純度は99%であった。¹H-NMR、¹³C-NMR、¹⁹F-NMRの分析結果は以下の通りであった。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 6.13–6.08 (m, 2H), 5.92–5.83 (m, 1H), 1.75–1.70 (m, 5H), 1.30–1.15 (m, 5H), 0.88–0.81 (m, 1H), 0.24 (d, J_{H-F} = 7.5 Hz, 3H)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ = 135.0, 133.8, 27.5, 26.7, 26.1, 26.0, 25.7, 25.6, -5.3

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) : $\delta = -173.2$

[0102] 合成例2〔化合物2 (フルオロメチルペンチルビニルシラン) の合成〕

反応器に、ジメトキシメチルビニルシラン (3.00 g, 22.7 mmol)、ジエチルエーテル (80 mL) を仕込み、室温攪拌下で、ペンチルマグネシウムブロミド (2 mol/Lジエチルエーテル溶液, 10.2 mL, 20.4 mmol) を滴下し、室温で1.5時間、35°Cで1.5時間加熱還流した。氷冷下、飽和塩化アンモニウム溶液を加えることで反応を停止した。有機層を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、メトキシメチルペンチルビニルシラン (3.01 g, 17.5 mmol) を取得した。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRの分析結果は以下の通りであった。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.15-5.93$ (m, 2H), 5.80 (dd, $J = 18.6, 5.6$ Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 1.38-1.26 (m, 6H), 0.90-0.86 (m, 3H), 0.69-0.64 (m, 2H), 0.17 (s, 3H)

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) : $\delta = 136.2, 133.6, 50.5, 35.6, 22.6, 22.3, 14.5, 14.0, -4.6$

[0103] 反応器に、メトキシメチルペンチルビニルシラン (3.00 g, 17.4 mmol)、ジエチルエーテル (5 mL) を仕込み、室温攪拌下で、三フッ化ホウ素エーテル錯体 (0.743 mL, 5.92 mmol) を滴下し、2時間加熱還流した。溶媒留去後、蒸留精製することで、フルオロメチルペンチルビニルシラン (1.40 g, 8.73 mmol) を取得した。GC分析により見積もられた純度は96%であった。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{19}F -NMRの分析結果は以下の通りであった。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.14-6.07$ (m, 2H), 5.90-5.84 (m, 1H), 1.42-1.26 (m, 6H), 0.90-0.87 (m, 3H), 0.77-0.71 (m, 2H)

, 0.28 (d, $J_{H-F}=7.3$ Hz, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : $\delta=134.9, 134.6,$
35.3,

22.3, 22.0, 15.2, 13.9, -3.2

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) : $\delta=-166.9$

[0104] 合成例3 [化合物3 (シクロヘキシルジフルオロメチルシラン) の合成]

反応器に、シクロヘキシルジメトキシメチルシラン (5.00 g, 26.5 mmol) を加え、氷冷下三フッ化ホウ素エーテル錯体 (2.33 mL, 17.8 mmol) を加え、室温で2時間、45°Cで5時間攪拌した。低沸点成分を留去した後、蒸留精製により、シクロヘキシルジフルオロメチルシラン (2.35 g, 14.3 mmol) を取得した。GC分析により、見積もられた純度は99%であった。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び $^{19}\text{F-NMR}$ の分析結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : 1.80-1.71 (m, 5H), 1.35-1.24 (m, 5H), 0.96-0.90 (m, 1H), 0.29 (t, $J_{H-F}=6.5$ Hz, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) : 27.1, 26.4, 25.2, 24.2, -6.2

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) : -141.7

[0105] 合成例4 [化合物4 (フルオロジメチルビニルシラン) の合成]

反応器に、フッ化カリウム (7.22 g, 124 mmol)、プロピレンカーボネート (15 mL)、18-クラウン-6-エーテル (2.19 g, 8.29 mmol) を仕込み、氷冷下攪拌下でクロロジメチルビニルシラン (11.2 mL, 82.9 mmol) を滴下し、60°Cで3時間攪拌した。減圧蒸留によりフルオロジメチルビニルシラン (1.13 g, 10.8 mmol) を取得した。GC分析により、見積もられた純度は99%であった。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の分析結果は以下の通りであった

。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.17-6.07$ (m, 2H), 5.90-5.84 (m, 1H), 0.30 (d, $J_{\text{H-F}} = 7.5$ Hz, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, CDCl_3) : $\delta = 135.6, 134.5, -1.5$

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, CDCl_3) : $\delta = -161.9$

[0106] 合成例5〔化合物5 (ジブチルフルオロビニルシラン) の合成〕

反応器に、トリメトキシビニルシラン (3.00g, 20.2mmol)、テトラヒドロフラン (80mL) を仕込み、室温攪拌下で、ブチルマグネシウムクロリド (2mol/Lテトラヒドロフラン溶液、20.3mL, 40.5mmol) を滴下し、室温で1.5時間、50°Cで1時間加熱還流した。氷冷下、飽和塩化アンモニウム溶液を加えた。有機層を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、ジブチルメトキシビニルシラン (3.56g, 17.8mmol) を取得した。 $^1\text{H-NMR}$ の分析結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.09-6.06$ (m, 2H), 5.80 (dd, $J = 14.4, 10.1$ Hz, 1H), 3.45 (s, 3H), 1.37-1.32 (m, 8H), 0.91-0.87 (m, 6H), 0.70-0.66 (m, 4H)

[0107] 反応器に、ジブチルメトキシビニルシラン (3.50g, 17.5mmol)、ジエチルエーテル (5mL) を仕込み、室温攪拌下で、三フッ化ホウ素エーテル錯体 (0.746mL, 5.94mmol) を滴下し、2時間加熱還流した。溶媒留去後、蒸留精製することで、ジブチルフルオロビニルシラン (2.08g, 11.0mmol) を取得した。GC分析により見積もられた純度は99%であった。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ の分析結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.12-6.07$ (m,

2 H), 5.91–5.85 (m, 1 H), 1.40–1.32 (m, 8 H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 0.78–0.72 (m, 4 H)

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 134.8, 134.1, 26.2, 24.6, 13.7, 13.6

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ = -172.5

[0108] <実施例 1-1>

[正極の作製]

正極活物質としてリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物 ($\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 90 質量部と、導電材としてアセチレンブラック 7 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3 質量部とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ 15 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

[0109] [負極の作製]

天然黒鉛 98 質量部に、増粘剤及び結着剤として、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン (カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%) 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 (スチレン-ブタジエンゴムの濃度 50 質量%) 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厚さ 10 μm の銅箔の片面に塗布して乾燥した後、プレスして負極とした。

[0110] [非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) の混合物 (体積比 EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3) に、電解質として十分に乾燥させた LiPF_6 を 1.0 mol/L (12.2 質量%; 非水系電解液中の濃度として) 溶解させることで、基準電解液 1 を調製した。基準電解液 1 に、下記表 1

に記載の含有量で化合物1を、及び助剤としてのビニレンカーボネート（VC）を含有量が2質量部となるように加えて非水系電解液を調製した。なお、化合物1及びVCの含有量は、基準電解液1を100質量部とした時の含有量である。

[0111] [非水系電解液電池の製造]

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 μ m）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極と負極の端子が突設するように挿入した後、上記調製後の非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、ラミネート型の非水系電解液電池を作製した。

[0112] <非水系電解液電池の評価>

[初期コンディショニング]

25 $^{\circ}$ Cの恒温槽中、上記の方法で作製した非水系電解液電池を、0.025C（1Cとは、充電又は放電に1時間かかる電流値のことを示す。以下同様。）に相当する電流で3.60Vまで定電流充電した後、0.17Cで4.20Vまで定電流一定電圧充電（以下、CC-CV充電と記載）を行った後、0.17Cで2.50Vまで放電した。続いて0.17Cで4.10Vまで定電流一定電圧充電を行った。その後、60 $^{\circ}$ Cに24時間保持しエージングを実施した。その後、0.17Cで2.50Vまで放電し、さらに0.17Cで4.20VまでCC-CV充電を行った後、0.17Cで2.50Vまで放電し、0.17Cで3.72Vまで充電することで初期コンディショニングを行った。

[0113] [充電保存試験]

初期コンディショニング後の非水系電解液電池を、0.17Cで4.30VまでCC-CV充電を行った後、60 $^{\circ}$ C、2週間の条件で高温保存を行った。その後、非水系電解液電池を十分に冷却させた後、0.17Cで2.50Vまで放電した際の放電容量を「保存後残存容量」とした。さらに0.1

7Cで4.20VまでCC-CV充電を行った後、0.17Cで2.50Vまで放電し、0.17Cで3.72Vまで充電することで非水系電解液電池を安定化させた。エタノール浴中に浸して体積を測定し、初期コンディショニング前と保存試験後の体積変化から発生ガス量を求め、これを「保存後ガス量」とした。

下記表1に、比較例1-1の保存後ガス量及び保存後残存容量をそれぞれ100とした際の、保存後ガス量及び保存後残存容量の相対値を示す。

[0114] <比較例1-1~1-2>

実施例1-1において、基準電解液1に化合物1を加えない、又は化合物1に代えて化合物3を加えた他は同様にして、非水系電解液電池を作製し、実施例1-1と同様にして非水系電解液電池の評価を行った。結果を表1に示す。なお、比較例1-2の保存後ガス量及び保存後残存容量は、比較例1-1の保存後ガス量及び保存後残存容量をそれぞれ100とした際の相対値である。

[0115] [表1]

表 1

	一般式(1)で表される化合物 又は比較化合物		保存後 ガス量	保存後 残存容量
	化合物	含有量		
実施例1-1	化合物1	1質量部	75	101
比較例1-1	—	—	100	100
比較例1-2	化合物3	1質量部	92	100

[0116] 表1より、一般式(1)で表される化合物を含有する実施例1-1は、一般式(1)で表される化合物を含有しない比較例1-1や比較例1-2と比較して、高温充電保存後のガス発生及び容量低下を抑制することがわかる。

[0117] <実施例2-1>

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)の混合物(体積比EC:DMC:EMC=3:4:3)に、電解質として十分に乾燥させたL

iPF_6 を1.0 mol/L (12.2質量%; 非水系電解液中の濃度として) 溶解させることで、基準電解液2を調製した。基準電解液2に、下記表2に記載の含有量で化合物1を加えて非水系電解液を調製した。なお、表2中の化合物1の含有量は、基準電解液2を100質量部とした時の含有量である。

[0118] [非水系電解液中の化合物残存量の測定]

非水系電解液を4.5時間大気下(25℃)に放置する前後で、非水系電解液の ^1H-NMR 測定を実施し、ECのピーク面積に対する化合物1のケイ素原子に結合したメチル基のピーク面積の比率を算出した。大気放置前の比率を100とした際の大気下に放置後の比率の相対値を非水系電解液中の化合物残存量とした。結果を表2に示す。

[0119] <実施例2-2、比較例2-1、比較例2-2>

実施例2-1において、基準電解液2に化合物1に代えて化合物2、化合物4、又は化合物5を加えた他は同様にして、非水系電解液を作製し、実施例2-1と同様にして非水系電解液中の化合物残存量の測定を行った。結果を表2に示す。

[0120] [表2]

表 2

	一般式(1)で表される化合物 又は比較化合物		残存量
	化合物	含有量	
実施例2-1	化合物1	1質量部	100
実施例2-2	化合物2	1質量部	100
比較例2-1	化合物4	1質量部	86
比較例2-2	化合物5	1質量部	100

[0121] <実施例3-1>

[正極の作製]

正極活物質としてリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物($Li_{1.0}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)90質量部と、導電材としてアセチレンブラック7質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)3質量部とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してス

ラリー化した。これを厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

[0122] [負極の作製]

天然黒鉛 98 質量部に、増粘剤及び結着剤として、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ション（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%）1 質量部及びスチレンーブタジエンゴムの水性ディスパーション（スチレンーブタジエンゴムの濃度 50 質量%）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厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布して乾燥した後、プレスして負極とした。

[0123] [非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）の混合物（体積比 EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3）に、電解質として十分に乾燥させた LiPF_6 を 1.0 mol/L （12.2 質量%；非水系電解液中の濃度として）溶解させることで、基準電解液 3 を調製した。基準電解液 3 に、下記表 3 に記載の含有量で化合物 1 を、助剤としてのビニレンカーボネート（VC）及びモノフルオロエチレンカーボネート（FEC）を含有量がそれぞれ 2 質量部となるように加えて非水系電解液を調製した。なお、化合物 1、VC、及び FEC の含有量は、基準電解液 3 を 100 質量部とした時の含有量である。

[0124] [非水系電解液電池の製造]

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 $40 \mu\text{m}$ ）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極と負極の端子が突設するように挿入した後、上記調製後の非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、ラミネート型の非水系電解液電池を作製した。

[0125] <非水系電解液電池の評価>

[初期コンディショニング]

25℃の恒温槽中、上記の方法で作製した非水系電解液電池を、0.025Cに相当する電流で3.60Vまで定電流充電した後、0.17Cで4.20VまでCC-CV充電を行った後、0.17Cで2.50Vまで放電した。続いて0.17Cで4.10VまでCC-CV充電を行った。その後、60℃に24時間保持しエージングを実施した。その後、0.17Cで2.50Vまで放電し、さらに0.17Cで4.20VまでCC-CV充電を行った後、0.17Cで2.50Vまで放電した際の放電容量を初期容量とした。さらに、0.17Cで3.72Vまで充電することで電池を安定化させることで初期コンディショニングを完了した。これを25℃において各々0.3C、0.6C、0.9C、1.2C、1.5Cで2秒間放電させた。得られた0.3C、0.6C、0.9C、1.2C、1.5Cにおける電流-電圧直線の傾きの平均値を電池内部抵抗とした。

[0126] [充電保存試験]

初期コンディショニング後の非水系電解液電池を、0.17Cで4.30VまでCC-CV充電を行った後、60℃、2週間の条件で高温保存を行った。その後、非水系電解液電池を十分に冷却させた後、0.17Cで2.50Vまで放電し、0.17Cで4.20VまでCC-CV充電を行った。さらに、0.17Cで2.50Vまで放電した際の放電容量を保存後回復容量とした。初期容量に対する保存後回復容量の比率を「保存後容量維持率」とした。0.17Cで3.72Vまで充電することで非水系電解液電池を安定化させた後、保存試験後の電池内部抵抗を求め、「保存後内部抵抗」とした。保存後内部抵抗と初期コンディショニング後の内部抵抗の比率から、「内部抵抗増加率」を算出した。

上記安定化させた非水電解液電池をエタノール浴中に浸して体積を測定し、初期コンディショニング前と保存試験後の体積変化から発生ガス量を求め、これを「保存後ガス量」とした。

下記表3に、比較例3-1の保存後ガス量、保存後内部抵抗、内部抵抗増

加率、及び保存後容量維持率をそれぞれ100とした際の保存後ガス量、保存後内部抵抗、内部抵抗増加率、及び保存後容量維持率の相対値を示す。

[0127] <実施例3-2、比較例3-1~3-3>

実施例3-1において、基準電解液1に化合物1に代えて化合物2、化合物4、若しくは化合物5を加えた、又は化合物1を加えない他は同様にして、非水系電解液電池を作製し、実施例3-1と同様にして非水系電解液電池の評価を行った。結果を表3に示す。なお、実施例3-2、比較例3-2、及び比較例3-3の保存後ガス量、保存後内部抵抗、内部抵抗増加率、及び保存後容量維持率は、比較例3-1の保存後ガス量、保存後内部抵抗、内部抵抗増加率、及び保存後容量維持率をそれぞれ100とした際の相対値である。

[0128] [表3]

表 3

	一般式(1)で表される化合物 又は比較化合物		保存後 ガス量	保存後 内部抵抗	内部抵抗 増加率	保存後 容量維持率
	化合物	含有量				
実施例3-1	化合物1	1質量部	61	80	66	102
実施例3-2	化合物2	1質量部	54	92	83	102
比較例3-1	—	—	100	100	100	100
比較例3-2	化合物4	1質量部	51	102	122	100
比較例3-3	化合物5	1質量部	67	132	160	101

[0129] 表2より、一般式(1)で表される化合物1及び2を含有する実施例2-1及び2-2の非水電解液は、化合物4を含有する比較例2-1の非水電解液に対して、化合物の揮発が抑制され、非水電解液中の化合物の含有量を一定に保つことができることがわかる。

また、表3より、一般式(1)で表される化合物1及び2を含有する実施例3-1及び3-2は、一般式(1)で表される化合物を含有しない比較例3-1~3-3と比較して、高温充電保存後のガス発生、内部抵抗、及び内部抵抗増加率を抑制し、更に保存後容量維持率の低下を抑制することがわかる。一般式(1)で表される化合物の中でも、Yが鎖状アルキル基である化合物2を用いた実施例3-2は、高温充電保存後のガス発生を顕著に抑制す

ることがわかる。また、一般式（1）で表される化合物の中でも、Yが環状構造を有するアルキル基である化合物1を用いた実施例3-1は、高温充電保存後のガス発生抑制効果及び内部抵抗増加抑制効果のバランスに優れることがわかる。

表2及び表3から、一般式（1）で表される化合物1及び化合物2は、電解液調製時及び保管時に品質を一定に保つことができ、非水系電解液電池に用いることで非水系電解液電池の高温充電保存時のガス発生、内部抵抗、及び内部抵抗増加率を抑制し、保存後容量維持率の低下を抑制できることがわかる。一方で、比較化合物である化合物4は、非水系電解液電池に含まれることで、高温充電保存時のガス発生を抑制するものの、揮発性が高く、非水系電解液調製時及び保管時における非水系電解液の品質を一定に保つことができず、内部抵抗増加率を抑制することができない。また、比較化合物である化合物5は、非水系電解液調製時及び保管時における非水系電解液の品質を一定に保つことができるものの、非水系電解液電池に用いても、ガス発生、内部抵抗、及び内部抵抗増加率を抑制することができない。

[0130] <実施例4-1>

[正極の作製]

正極活物質としてリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物（ $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）90質量部と、導電材としてアセチレンブラック7質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）3質量部とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ15 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

[0131] [負極の作製]

天然黒鉛98質量部に、増粘剤及び結着剤として、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%）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（スチレン-ブタジエンゴムの濃度50質量%）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厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布して乾燥した後、プレスして負極とした。

[0132] [非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）の混合物（体積比 EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3）に、電解質として十分に乾燥させた LiPF_6 を $1.0\ \text{mol/L}$ （12.2質量%；非水系電解液中の濃度として）溶解させることで、基準電解液4を調製した。基準電解液4に、下記表4に記載の含有量で化合物2を、助剤としてのビニレンカーボネート（VC）の含有量が1質量部となるように加えて非水系電解液を調製した。なお、化合物2及びVCの含有量は、基準電解液4を100質量部とした時の含有量である。

[0133] [非水系電解液電池の製造]

上記の正極、負極及びポリオレフィン製のセパレータを、負極、セパレータ、正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 $40\ \mu\text{m}$ ）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極と負極の端子が突設するように挿入した後、上記調製後の非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、ラミネート型の非水系電解液電池を作製した。

[0134] <非水系電解液電池の評価>

[初期コンディショニング]

$25\ ^\circ\text{C}$ の恒温槽中、上記の方法で作製した非水系電解液電池を、 $0.05\ \text{C}$ に相当する電流で $3.7\ \text{V}$ まで定電流充電した後、 $0.2\ \text{C}$ で $2.8\ \text{V}$ まで放電した。続いて $0.2\ \text{C}$ で $4.1\ \text{V}$ まで CC-CV 充電を行った。その後、 $60\ ^\circ\text{C}$ にて24時間保持しエージングを実施した。 $25\ ^\circ\text{C}$ で $0.2\ \text{C}$ で放電し、 $0.2\ \text{C}$ で $4.3\ \text{V}$ まで CC-CV 充電を行った後、 $0.2\ \text{C}$ で放電した。再度 $0.2\ \text{C}$ で $4.3\ \text{V}$ まで CC-CV 充電を行った後、 $0.2\ \text{C}$ で放電した際の放電容量を初期容量とした。さらに、 $0.2\ \text{C}$ で $3.7\ \text{V}$ ま

でCC-CV充電することで電池を安定化させることで初期コンディショニングを完了した。上記安定化させた非水電解液電池をエタノール浴中に浸して体積を測定した。

[0135] [充電保存試験]

初期コンディショニング後の非水系電解液電池を、0.2Cで4.3VまでCC-CV充電を行った後、60℃、2週間の条件で高温保存を行った。その後、非水系電解液電池を十分に冷却させた後、0.2Cで放電し、0.2Cで4.3VまでCC-CV充電を行った。さらに、0.2Cで放電した際の放電容量を保存後回復容量とした。初期容量に対する保存後回復容量の比率を「保存後容量維持率」とした。さらに、0.2Cで3.7VまでCC-CV充電することで電池を安定化させた。上記安定化させた非水電解液電池をエタノール浴中に浸して体積を測定し、初期コンディショニング後と保存試験後の体積変化から発生ガス量を求め、これを「保存後ガス量」とした。

下記表4に、比較例4-1の保存後ガス量及び保存後容量維持率をそれぞれ100とした際の保存後ガス量及び保存後容量維持率の相対値を示す。

[0136] <実施例4-2~4-8、比較例4-1~4-3>

実施例4-1において、基準電解液4に化合物2に加えて、表4に示す含有量で化合物6又は化合物7を添加した他は同様にして、非水系電解液電池を作製し、実施例4-1と同様にして実施例4-2~4-8の非水系電解液電池を作製し、実施例4-1と同様にして非水系電解液電池の評価を行った。なお、表4中、質量比は非水系電解液中の一般式(1)で表される化合物の含有量[g]に対する特定のアニオン含有化合物の含有量[g]の質量比(特定のアニオン含有化合物の含有量[g] / 一般式(1)で表される化合物の含有量[g])である。

また、実施例4-1において、化合物2を加えない、又は化合物2に代えて化合物6若しくは化合物7を加えた他は同様にして比較例4-1~4-3の非水系電解液電池を作製し、実施例4-1と同様にして非水系電解液電池

の評価を行った。結果を表4に示す。なお、実施例4-2~4-8及び比較例4-2~4-3の保存後ガス量及び保存後容量維持率は、比較例4-1の保存ガス量及び保存後容量維持率をそれぞれ100とした際の相対値である。

[0137] [表4]

表 4

	一般式(1)で表される化合物		特定のアニオン含有化合物		質量比 *1	保存後 ガス量	保存後 容量維持率
	化合物	含有量	化合物	含有量			
実施例4-1	化合物2	0.50質量部	-	-	0	65	101
実施例4-2	化合物2	0.50質量部	化合物6	0.25質量部	0.5	45	100
実施例4-3	化合物2	0.50質量部	化合物6	0.50質量部	1	31	101
実施例4-4	化合物2	0.50質量部	化合物6	1.0質量部	2	32	101
実施例4-5	化合物2	0.50質量部	化合物6	2.0質量部	4	33	101
実施例4-6	化合物2	0.50質量部	化合物6	3.0質量部	6	33	101
実施例4-7	化合物2	0.50質量部	化合物7	0.50質量部	1	42	100
実施例4-8	化合物2	0.50質量部	化合物7	1.0質量部	2	58	101
比較例4-1	-	-	-	-	-	100	100
比較例4-2	-	-	化合物6	0.50質量部	-	93	101
比較例4-3	-	-	化合物7	0.50質量部	-	98	100

*1: 質量比は一般式(1)で表される化合物の含有量に対する特定のアニオン含有化合物の含有量の質量比を意味する。

[0138] 表4より、一般式(1)で表される化合物を含有する実施例4-1は、一般式(1)で表される化合物を含有しない比較例4-1と比較して、高温充電保存時のガス発生を抑制することがわかる。一般式(1)で表される化合物に加えて特定のアニオン化合物を含有する実施例4-2~4-8は、一般式(1)で表される化合物を含有し、特定のアニオン化合物を含有しない実施例4-1、並びに一般式(1)で表される化合物を含有せず、特定のアニオン化合物を含有する比較例4-2及び4-3と比較して、高温充電保存後のガス発生を著しく抑制し、高温充電保存後のガス発生抑制効果及び容量維持率の低下抑制効果のバランスに優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0139] 本発明の非水系電解液は、電解液調製時及び保管時に非水系電解液の品質を一定に保つことができ、非水系電解液電池に用いることで、非水系電解液電池の高温充電保存時のガス発生量の抑制、内部抵抗増加の抑制、又は残存容量低下を抑制できる。従って、本発明の非水系電解液電池は、従来、非水

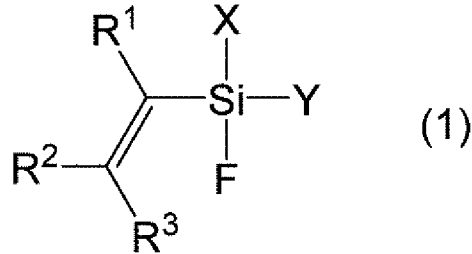
系電解液電池が用いられている電子機器等のあらゆる分野において好適に利用できる。

また、本発明の非水系電解液電池は、公知の各種用途に用いることが可能である。用途の具体例としては、例えば、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、携帯オーディオプレーヤー、小型ビデオカメラ、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、家庭用バックアップ電源、事業所用バックアップ電源、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源等が挙げられる。

請求の範囲

[請求項1] 電解質、非水系溶媒、及び一般式（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]



（一般式（1）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子を示し、 X はメチル基又はエチル基を示し、 Y は炭素数3～10のアルキル基を示す。）

[請求項2] 前記一般式（1）で表される化合物の含有量が非水系電解液の全量に対して0.001～10質量%である、請求項1に記載の非水系電解液。

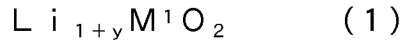
[請求項3] 更にP-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S=O結合を有するアニオン含有化合物、及びオキサレート錯体アニオン含有化合物から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載の非水系電解液。

[請求項4] 前記一般式（1）で表される化合物の含有量に対する、前記P-F結合及びP=O結合を有するリン酸アニオン含有化合物、S=O結合を有するアニオン含有化合物、及びオキサレート錯体アニオン含有化合物から選ばれる少なくとも1種の含有量との質量比が0.01以上100以下である、請求項3に記載の非水系電解液。

[請求項5] 前記質量比が0.3以上8以下である、請求項4に記載の非水系電解液。

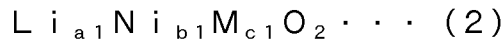
[請求項6] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極並びに負極と、非水系電解液とを備える非水系電解液電池であって、該非水系電解液が、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系電解液である、非水系電解液電池。

[請求項7] 前記正極が正極活物質を含み、該正極活物質が下記組成式(1)で表されるリチウム遷移金属酸化物である、請求項6に記載の非水系電解液電池。



(組成式(1)中、 y は -0.2 以上 0.5 以下であり、 M^1 は、少なくともNi元素を含む複数の元素を示し、 M^1 に含まれる全元素の含有量に対するNi元素の含有量のモル比(Ni/M^1)は、 0.30 以上 1.0 以下である。)

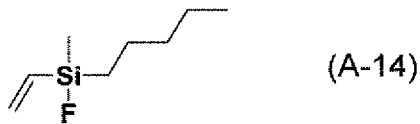
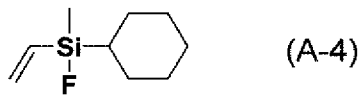
[請求項8] 前記正極活物質が下記組成式(2)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物である、請求項7に記載の非水系電解液電池。



(組成式(2)中、 $a1$ 、 $b1$ 及び $c1$ はそれぞれ、 $0.80 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.30 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.00 \leq c1 \leq 0.70$ 、及び $0.90 \leq b1 + c1 \leq 1.10$ を満たす数値である。MはCo、Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

[請求項9] 以下の化合物(A-4)又は化合物(A-14)。

[化2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i; <i>C07F 7/12</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/525; H01M4/505; C07F7/12 L; C07F7/12 G CSP		
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; C07F7/12; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-57356 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 11 April 2019 (2019-04-11) claim 1, paragraph [0061]	1-9
A	WO 2018/003992 A1 (CENTRAL GLASS CO LTD) 04 January 2018 (2018-01-04) compound 27	1-9
E, A	JP 2023-030979 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 March 2023 (2023-03-08) claim 1	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/006613

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-57356 A	11 April 2019	(Family: none)	
WO 2018/003992 A1	04 January 2018	CN 109417200 A	
		KR 10-2019-0025006 A	
JP 2023-030979 A	08 March 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0567(2010.01)i; C07F 7/12(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/525; H01M4/505; C07F7/12 L; C07F7/12 G CSP</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/0567; C07F7/12; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-57356 A（セントラル硝子株式会社）11.04.2019（2019 - 04 - 11） 請求項1, [0061]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/003992 A1（セントラル硝子株式会社）04.01.2018（2018 - 01 - 04） [化27]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>E, A</td> <td>JP 2023-030979 A（信越化学工業株式会社）08.03.2023（2023 - 03 - 08） 請求項1</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 2019-57356 A（セントラル硝子株式会社）11.04.2019（2019 - 04 - 11） 請求項1, [0061]	1-9	A	WO 2018/003992 A1（セントラル硝子株式会社）04.01.2018（2018 - 01 - 04） [化27]	1-9	E, A	JP 2023-030979 A（信越化学工業株式会社）08.03.2023（2023 - 03 - 08） 請求項1	1-9
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 2019-57356 A（セントラル硝子株式会社）11.04.2019（2019 - 04 - 11） 請求項1, [0061]	1-9												
A	WO 2018/003992 A1（セントラル硝子株式会社）04.01.2018（2018 - 01 - 04） [化27]	1-9												
E, A	JP 2023-030979 A（信越化学工業株式会社）08.03.2023（2023 - 03 - 08） 請求項1	1-9												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13. 04. 2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25. 04. 2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>富士 美香 4X 9271</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/006613

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-57356 A	11.04.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/003992 A1	04.01.2018	CN 109417200 A	
		KR 10-2019-0025006 A	
JP 2023-030979 A	08.03.2023	(ファミリーなし)	