

(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
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016444 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025781

(22) 国際出願日: 2017年7月14日(14.07.2017)

(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 2016-141899 2016年7月19日(19.07.2016) JP
特願 2016-201159 2016年10月12日(12.10.2016) JP
特願 2017-004064 2017年1月13日(13.01.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 片岡 祥平 (KATAOKA, Shohei); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

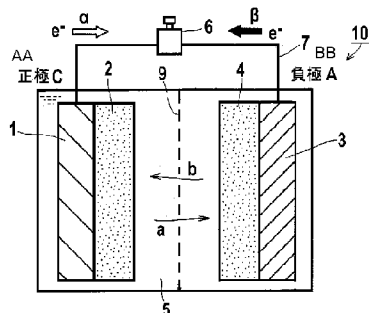
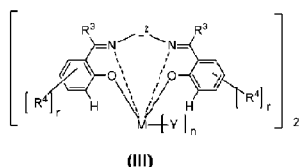
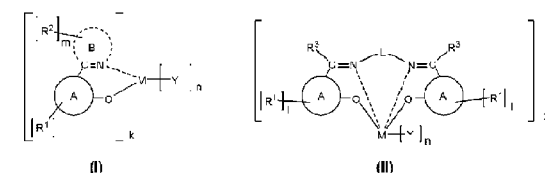
(74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水二次電池用電解液および非水二次電池



AA Positive electrode
BB Negative electrode

(57) Abstract: An electrolyte solution for a non-aqueous secondary battery, the electrolyte solution containing an electrolyte, an organic solvent, and a compound represented by any of general formulas (I)-(III); and a non-aqueous secondary battery. In the formulas, k, l, m, n, and r indicate specific integers. M indicates a transition metal. R¹, R², R³, and R⁴ indicate a specific substituent. A indicates an aromatic ring. B indicates a nitrogen-containing aromatic heterocycle. Y indicates a monovalent ligand. L indicates an arylene group, a heteroarylene group, or an alkenylene group. L² indicates an alkylene group.

(57) 要約: 電解質と、有機溶媒と、下記一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される化合物とを含有する非水二次電池用電解液および非水二次電池。式中、k、l、m、n および r は特定の整数を示す。M は遷移金属を示す。R¹、R²、R³ および R⁴ は特定の置換基を示す。A は芳香族性環を示す。B は含窒素芳香族複素環を示す。Y は1座の配位子を示す。L はアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはアルケニレン基を示す。L² は、アルキレン基を示す。

[続葉有]

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：非水二次電池用電解液および非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水二次電池用電解液および非水二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池（例えば、鉛電池およびニッケルカドミウム電池）と比較して、大きなエネルギー密度の充放電を実現することができる。この特性を利用して、携帯電話およびノートパソコンなどのポータブル電子機器へ広く適用されてきた。近年、適用用途の拡張に伴い、リチウムイオン二次電池の電池特性向上のための研究開発が盛んに行われている。特に、自動車をはじめとした輸送機器などへの用途展開に伴い、高速大容量放充電に係る性能、安全性の一層の向上、電極の高電位化への対応などのさらなる取り組みが求められるようになってきた。

[0003] リチウムイオン二次電池の電池特性を向上させる有力な方法の1つとして、電解液中に添加剤を含有させる技術が提案されている。例えば電池特性の1つであるサイクル特性の向上を目的として、種々の添加剤を用いる技術が報告されている（特許文献1～7参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭62－86673号公報

特許文献2：特開2001－155772号公報

特許文献3：特開2004－63432号公報

特許文献4：特開2007－265858号公報

特許文献5：特開平5－47416号公報

特許文献6：特開2003－115298号公報

特許文献7：特開2014－146481号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] これまで、サイクル特性の良化のために付与される機能性の添加剤としては、ベンゾフェノンまたはコハク酸など低分子量の有機化合物が主に検討されてきた（上記特許文献1～4参照）。その作用機構は解明されていない点を含むが、主に負極に作用してその効果をもたらすものと考えられている。一方、特許文献7には負極ではなく正極に作用する有機金属化合物が記載されている。
- [0006] 近時、より高電位で駆動させることができる非水二次電池が求められている。この高電位駆動を実現し、さらに、サイクル特性等の電池性能に対する高度の要求水準も満たす非水二次電池とするためには、正極表面において、電解液中に含まれる有機溶媒等の、高電位駆動下における酸化分解を抑制する必要がある。この酸化分解を抑制するための手段の1つとして、高電位駆動下において正極表面にSEI（Solid Electrolyte Interphase）被膜を形成することが有効とされる。
- [0007] 特許文献7に記載の有機金属化合物は、電解液中に含有させることにより、非水二次電池を4V程度で駆動させた際に、正極表面にSEI被膜（以下、正極表面に形成されるSEI被膜を正極SEI被膜という。）を形成するものと考えられる。しかし、より高電位で非水二次電池を駆動する場合、特許文献7に記載の有機金属化合物では十分な正極SEI被膜を形成することができない。
- [0008] 上記状況に鑑み、本発明は、非水二次電池をより高電位（例えば5V程度）で駆動した際にも正極表面における有機溶媒等の酸化分解を効果的に抑制することができる非水二次電池用電解液を提供することを課題とする。また本発明は、上記非水二次電池用電解液を用いた非水二次電池を提供することを課題とする。
- [0009] 本発明者は、高電位で駆動できる非水二次電池を開発するために、正極SEI被膜形成用化合物を中心に鋭意検討を重ねた。その結果、非水二次電池の電解液中に後述の一般式（I）～（III）のいずれかで表される化合物

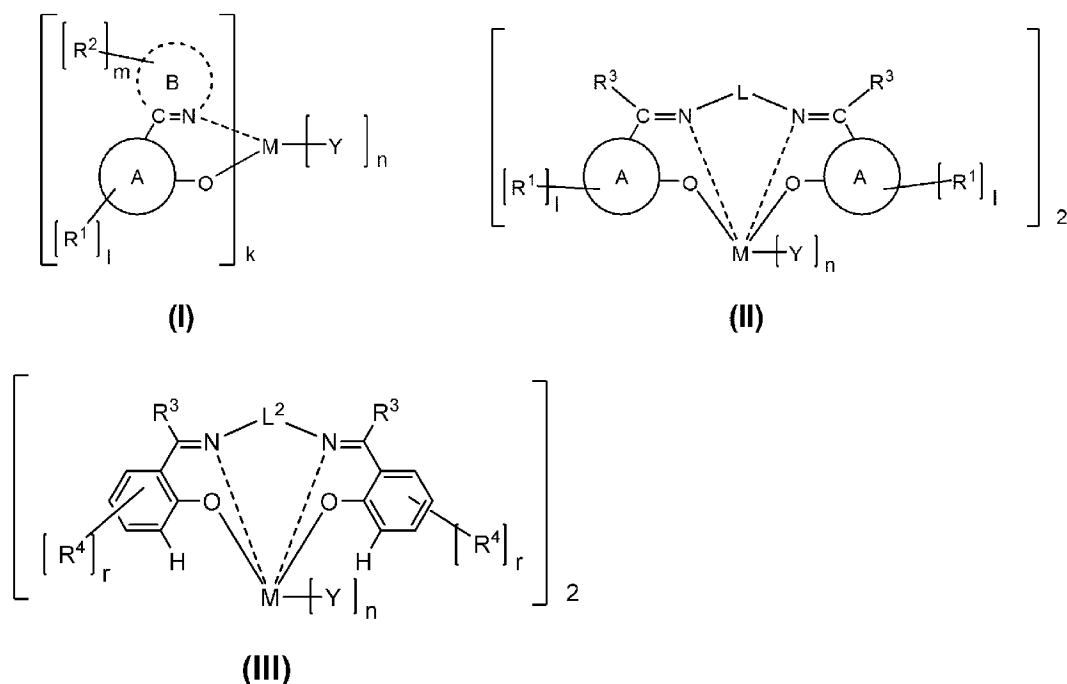
を含有させ、この非水二次電池を高電位駆動した場合に、電解液中に含まれる有機溶媒等の酸化分解を効果的に抑制できることを見出した。本発明はかかる技術知見に基づき完成された。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題は下記的手段により解決された。

<1>電解質と、有機溶媒と、下記一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)のいずれかで表される化合物とを含有する非水二次電池用電解液。

[化1]



一般式(Ⅰ)中、 k は1～4の整数を示し、 l は1以上の整数を示し、 m は0以上の整数を示し、 n は0以上の整数を示す。

M は遷移金属を示す。

R^1 はアルキル基またはアルコキシ基を示す。

R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は、互いに同じでも異なってもよく、互いに連結して脂肪族性または芳香族性環を形成してもよい。

A は芳香族性環を示す。 A が複数ある場合、複数の A は、互いに同じでも異なってもよい。

B は含窒素芳香族複素環を示す。

R^2 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基またはハロゲン原子を示す。 R^2 が複数ある場合、複数の R^2 は、互いに同じでも異なってもよく、互いに連結していてもよい。

Yは1座の配位子を示す。

一般式(ⅠⅠ)中、l、n、M、 R^1 、AおよびYは、一般式(Ⅰ)におけるl、n、M、 R^1 、AおよびYとそれぞれ同義である。

R^3 は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオール基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を示す。

Lはアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはアルケニレン基を示す。

一般式(ⅠⅠⅠ)中、n、M、 R^1 およびYは、前記一般式(Ⅰ)におけるn、M、 R^1 およびYとそれぞれ同義であり、 R^3 は、前記一般式(ⅠⅠ)における R^3 と同義である。

L^2 は、アルキレン基を示す。

rは、各々独立して、1～3の整数を示す。

R^4 は各々独立して、メチル基、エチル基又はイソプロピル基を示す。

<2>一般式(Ⅰ)～(ⅠⅠⅠ)中のMが、Ti、ZrまたはHfである、
<1>に記載の非水二次電池用電解液。

<3>有機溶媒としてカーボネート基を有する化合物を含有する、<1>または<2>に記載の非水二次電池用電解液。

<4>正極と、負極と、<1>～<3>のいずれか1つに記載の非水二次電池用電解液とを具備する非水二次電池。

[0011] 本発明の説明において、特定の符号で表示された置換基、連結基、構造単位等(以下、置換基等という)が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接(特に隣接)するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味

である。

発明の効果

[0012] 本発明の非水二次電池用電解液は、非水二次電池の電解液として用いることにより、非水二次電池を高電位駆動した場合でも、電解液に含まれる有機溶媒等の、正極表面における酸化分解を効果的に抑制することができる。また、本発明の非水二次電池は、高電位駆動した際にも、正極表面における電解液の劣化を効果的に抑制することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の好ましい一実施形態に係るリチウムイオン非水二次電池の機構を模式化して示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の好ましい一実施形態に係るリチウムイオン非水二次電池の具体的な構成を示す断面図である。

[図3]図3は、実施例で調製したNo. c 1 0 1の非水二次電池用電解液のサイクリックボルタモグラムである。

[図4]図4は、実施例で調製したNo. 1 0 1の非水二次電池用電解液のサイクリックボルタモグラムである。

発明を実施するための形態

[0014] [非水二次電池用電解液]

本発明の非水二次電池用電解液は、電解質と、有機溶媒と、後述の一般式(1)～(111)のいずれかで表される化合物を含有する。一般式(1)～(111)のいずれかで表される化合物を特定化合物と称することもある。

以下、本発明の非水二次電池用電解液の好ましい実施形態について説明する。

[0015] (電解質)

本発明の非水二次電池用電解液は、電解質を含有する。電解質としては、

金属イオンもしくはその塩が挙げられ、周期律表第1族もしくは第2族に属する金属イオン、またはその塩が好ましく、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩およびマグネシウム塩がより好ましく、電池の出力の観点からリチウム塩が特に好ましい。

本発明の非水二次電池用電解液をリチウムイオン非水二次電池用電解液として用いる場合には、電解質としてリチウム塩を選択すればよい。リチウム塩としては、リチウムイオン非水二次電池用電解液の電解質に通常用いられるリチウム塩であれば特に制限はないが、例えば、以下に述べる具体例を挙げることができる。

[0016] ・無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩； LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩； LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

[0017] ・含フッ素有機リチウム塩： LiRf^1SO_3 （例えば、 LiCF_3SO_3 など）等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ （例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ （例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のパーフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。ここで、 Rf^1 、 Rf^2 はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

[0018] ・オキサラトボレート塩：リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート等。

[0019] これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiRf^1SO_3 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4

、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ および $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)$ がさらに好ましい。

なお、本発明の非水二次電池用電解液に用いるリチウム塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意に組み合わせて使用してもよい。

本発明の非水二次電池用電解液における電解質の含有量は特に制限されないが、非水二次電池用電解液全質量中10質量%以上50質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以上30質量%以下である。

なお、イオンの濃度として評価するときには、その好適に適用される金属との塩換算で算定されればよい。

[0020] (有機溶媒)

本発明の非水二次電池用電解液に用いられる有機溶媒は、特に制限されないが、非プロトン性有機溶媒が好ましく、炭素数2～20の非プロトン性有機溶媒がより好ましく、炭素数2～10の非プロトン性有機溶媒が特に好ましい。有機溶媒は、エーテル基(—O—)、カルボニル基(—C(=O)—)、エステル基(—C(=O)O—)基またはカーボネート(—OC(=O)O—)基を有する化合物が好ましく、電解質(例えば、リチウム塩)を高濃度で溶解でき、かつ、酸化還元に比較的耐性があるため、カーボネート基を有する化合物がより好ましい。なお、本発明の説明において、エステル基(—C(=O)O—)基を有する化合物は、エーテル基(—O—)又はカルボニル基(—C(=O)—)を有する化合物に分類されず、エステル基(—C(=O)O—)基を有する化合物に分類される。一方、本発明の説明において、カーボネート(—OC(=O)O—)基を有する化合物は、エーテル基(—O—)、カルボニル基(—C(=O)—)又はエステル基(—C(=O)O—)基を有する化合物に分類されず、カーボネート(—OC(=O)O—)基を有する化合物に分類される。

これらの化合物は置換基を有していてもよく、置換基の具体例として後述の置換基Tが挙げられる。

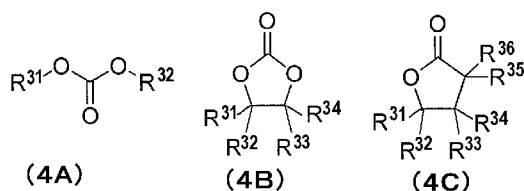
[0021] 有機溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレ

ン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、ジメチルスルホキシドまたはジメチルスルホキシド燐酸などが挙げられる。これらは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルからなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、特に、炭酸エチレン（エチレンカーボネート）あるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル（エチルメチルカーボネート）あるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば、粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

しかしながら、本発明に用いられる有機溶媒は、上記例示によって限定されるものではない。

[0022] エステル基またはカーボネート基を有する化合物は、下記一般式（4A）～（4C）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0023] [化2]



[0024] 式中、 $R^{31} \sim R^{36}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、エーテル鎖を有するアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよいアリール基を示す。

上記アルキル基は、直鎖でも分岐していてもよい。なかでも、炭素数1～6（より好ましくは1～3）のアルキル基、炭素数1～6（より好ましくは1～3）のフッ素原子で一部置換されたアルキル基、炭素数1～6（より好ましくは1～3）のエーテル基を有するアルキル基（アルキル鎖中に—O—を有するアルキル基）が好ましい。

上記アリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましい。

なお、隣接する置換基どうしが環を形成してもよく、特に一般式（4B）の置換基 R^{31} と R^{32} 、 R^{33} と R^{34} は環を形成していてもよい。また、一般式（4C）の置換基 R^{31} と R^{32} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} は環を形成していてもよい。

[0025] また、有機溶媒は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有していてもよい。非水二次電池用電解液の化学的安定性がより向上するからである。この不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸ビニレン系化合物、炭酸ビニルエチレン系化合物および炭酸メチレンエチレン系化合物からなる群のうちの少なくとも1種などが挙げられる。

[0026] 炭酸ビニレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニレン（1，3-ジオキソール-2-オン）、炭酸メチルビニレン（4-メチル-1，3-ジオキソール-2-オン）、炭酸エチルビニレン（4-エチル-1，3-ジオキソール-2-オン）、4，5-ジメチル-1，3-ジオキソール-2-オン、4，5-ジエチル-1，3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1，3-ジオキソール-2-オンおよび4-トリフルオロメチル-1，3-ジオキソール-2-オンが挙げられる。

[0027] 炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン）、4-メチル-4-ビニル-

1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-n-プロピル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オンおよび4, 5-ジビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オンが挙げられる。

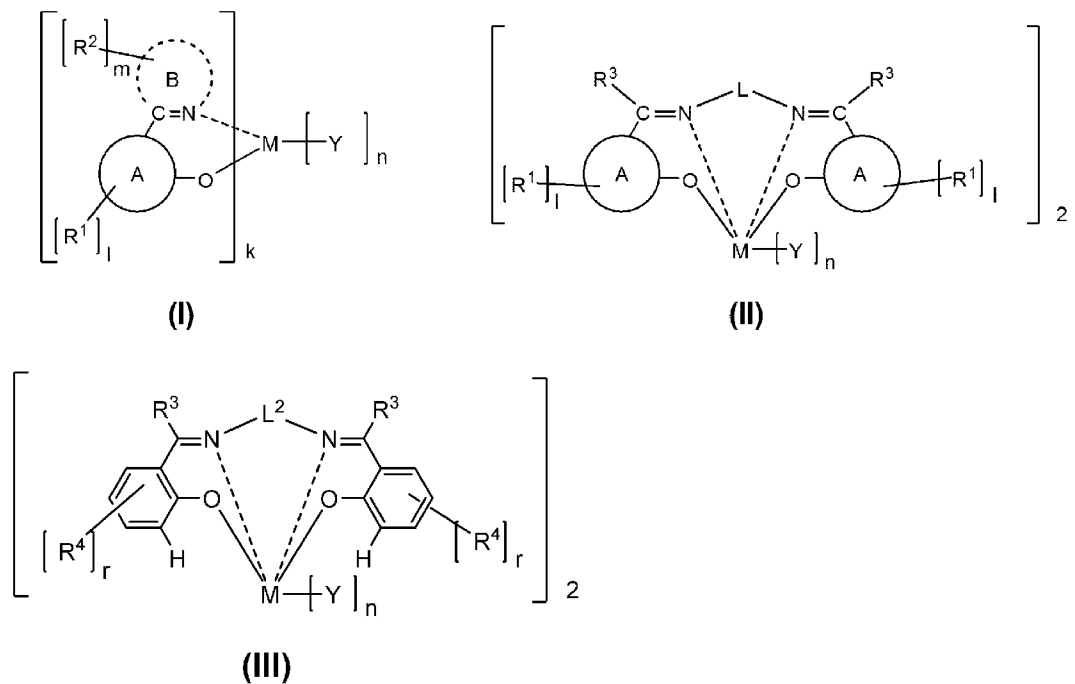
[0028] 炭酸メチレンエチレン系化合物としては、4-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-5-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オンあるいは4, 4-ジエチル-5-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オンなどが挙げられる。

[0029] これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。

[0030] <一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される化合物>

上述のとおり、本発明の非水二次電池用電解液は、下記一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される化合物を含有する。

[0031] [化3]



[0032] 式中、k は、1 ~ 4 の整数を示し、2 ~ 4 の整数が好ましく、4 が特に好ましい。k が 2 以上のとき、k が付された括弧内の構造部は互いに同じでも

よく、異なってもよい。

l は 1 以上の整数を示し、1～4 が好ましく、1～3 がより好ましい。一般式 (I) において、2 つの l は、互いに同じでもよく、異なってもよい。

m は 0 以上の整数を示し、0～3 が好ましく、0～2 がより好ましく、0 が特に好ましい。

n は 0 以上の整数を示し、0～2 が好ましく、0 が特に好ましい。

r は、1～3 の整数を示す。

窒素原子と M 間の点線は、窒素原子の孤立電子対が関与する結合であることを示す。

[0033] 式中、M は遷移金属を示す。

遷移金属の原子としては特に制限されないが、例えば、鉄原子 (Fe)、チタン原子 (Ti)、ジルコニウム原子 (Zr)、ハフニウム原子 (Hf) およびイットリウム原子 (Y) が好ましく、5 V 付近まで中心金属 (遷移金属) の価数変化に由来する酸化還元が起こりにくいため、Ti、Zr および Hf がより好ましい。

M の価数は特に制限されないが、2～6 が好ましく、3～5 がより好ましい。なお、例えば、Ti、Zr および Hf の価数は通常 4 である。

[0034] 式中、R¹ は、アルキル基またはアルコキシ基を示す。

アルキル基は、直鎖構造でも分岐構造でも環状構造でもよく、炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 の鎖状アルキル基または炭素数 3～6 のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数 1～4 の鎖状アルキル基が特に好ましい。炭素数 1～6 の鎖状アルキル基としては、具体的に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチルおよびヘキシルなどが挙げられ、中でも、メチル、エチルおよび t-ブチルが好ましい。炭素数 3～6 のシクロアルキル基としては、具体的に、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられ、中でも、シクロヘキシルが好ましい。

アルコキシ基は、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、シクロヘキシルオキシなどが挙げられ、中でも、メトキシおよびエトキシがより好ましく、メトキシが特に好ましい。

なお、 R^1 が複数ある場合、複数の R^1 は互いに同じであっても、異なってもよい。また、複数の R^1 は互いに連結して脂肪族性または芳香族性環（芳香族環または芳香族複素環）を形成してもよい。脂肪族性環の具体例としては、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびテトラヒドロピラニルが挙げられる。一方、芳香族性環の具体例としては、ベンジルおよびナフチルが挙げられる。

[0035] 式中、Aは、芳香族性環（芳香族炭化水素環または芳香族複素環）を表す。

芳香族炭化水素環は、炭素数 6 ～ 14 の芳香族炭化水素環が好ましく、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素環がより好ましく、単環でも縮合環でもよい。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが挙げられ、中でも、ベンゼン環がより好ましい。

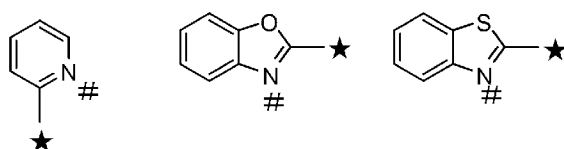
芳香族複素環は、炭素数 2 ～ 12 の芳香族複素環が好ましく、炭素数 2 ～ 7 の芳香族複素環がより好ましく、単環でも縮合環でもよい。単環は 5 員環及び 6 員環が好ましい。縮合環は、5 員環及び 6 員環から選ばれる 2 つの環が縮合した環が好ましい。具体的には、ピロール環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環などが挙げられ、中でも、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環およびピリジン環がより好ましく、ピラゾール環がさらに好ましい。Aは、ベンゼン環またはピラゾール環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。Aが複数ある場合には、複数のAは互いに同じでも異なってもよい。

[0036] Bは、含窒素芳香族複素環を示す。

含窒素芳香族複素環は、環構造中に、窒素原子の他に、酸素原子または硫黄原子のようなヘテロ原子が含まれていてもよい。含窒素芳香族複素環は、炭素数1～12の含窒素芳香族複素環が好ましく、炭素数1～9の含窒素芳香族複素環がより好ましく、単環でも縮合環でもよい。単環は5員環及び6員環が好ましい。縮合環は、5員環及び6員環から選ばれる2つの環が縮合した環が好ましい。具体的には、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環などが挙げられ、中でも、ピリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環がより好ましく、ピリジン環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環がさらに好ましい。

[0037] Bの好ましい具体例を下記に示す。

[0038] [化4]



[0039] ここで、★はAとの結合手、#はMに対して配位結合する部位を示す。このとき、ピリジン環又はベンゼン環は後述の置換基Tを有していてもよい。

[0040] R^2 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基またはハロゲン原子を示す。

R^2 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基または炭素数2～6のアルケニル基が好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、t-ブチル、パーフルオロメチル、メトキシ、フェニルまたはエテニルがより好ましい。上記各基は、さらに置換基を有してもよく、このような置換基として、アルキル基（

好ましくは、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル)、アルコキシ基(好ましくは、メトキシ、エトキシ)、アリール基(好ましくは、フェニル)、ハロゲン原子(好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)が挙げられる。 R^2 が複数存在する場合、複数の R^2 は互いに同じであっても、異なってもよく、互いに結合もしくは縮合して環を形成してもよい。

[0041] Yは1座の配位子を示す。

Yは、具体的には、水素原子、アルキル基(好ましくは、炭素数1~6)、アルケニル基(好ましくは、炭素数2~6)、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1~6)、アルキルアミノ基(好ましくは、炭素数2~10)、シリルアミノ基(好ましくは、炭素数0~10)、スルホン酸基、イソシアナト基($-NCO$)、イソチオシアナト基($-NCS$)、スルファニル基(R_a-S-)(好ましくは、炭素数1~6)、ホスフィニル基($R_aO(R_a)PO-$)(好ましくは、炭素数0~10)、カルボニル基含有基(R_a-CO-)(好ましくは、炭素数1~6)、ハロゲン原子、アリール基(好ましくは、炭素数6~22)、またはヘテロアリール基(好ましくは、炭素数3~8)が挙げられる。ここで、 R_a は、アルキル基(好ましくは、炭素数1~6)を表す。Yは、炭素数1~6のアルキル基またはビス(トリアルキルシリル)アミノ基が好ましく、メチル基またはビス(トリメチルシリル)アミノ基がより好ましい。

Yが複数の場合、複数のYは互いに同じであっても、異なってもよい。

[0042] 複数の R^3 は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオール($-SH$)基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を表す。

アルキル基は、直鎖構造でも分岐構造でも環状構造でもよく、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数1~6の鎖状アルキル基または炭素数3~6のシクロアルキル基がより好ましい。炭素数1~6の鎖状アルキル基としては、具体的に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、

ｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシルなどが挙げられ、中でも、メチル、エチルが好ましく、メチルがより好ましい。炭素数 3～6 のシクロアルキル基としては、具体的に、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられ、中でも、シクロヘキシルが好ましい。

アルケニル基は、炭素数 2～6 のアルケニル基が好ましく、具体的には、エテニル、1－プロペニル、2－プロペニル、1－ブテニル、2－ブテニル、1－ペンテニル、2－ペンテニル、1－ヘキセニル、3－ヘキセニルなどが挙げられ、中でも、エテニルがより好ましい。

アルコキシ基は、炭素数 1～6 のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、シクロヘキシルオキシなどが挙げられ、中でも、メトキシおよびエトキシがより好ましい。

アリールオキシ基は、炭素数 6～14 のアリールオキシ基が好ましく、具体的には、フェノキシ、ナフトキシなどが挙げられ、中でもフェノキシがより好ましい。

アルキルチオ基は、炭素数 1～6 のアルキルチオ基が好ましく、具体的には、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ｔ－ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオなどが挙げられ、中でも、メチルチオおよびエチルチオが好ましい。

アリールチオ基は、炭素数 6～14 のアリールチオ基が好ましく、具体的には、フェニルチオ、ナフチルチオなどが挙げられ、中でもフェニルチオがより好ましい。

R³は、水素原子、アルキル基、水酸基またはチオール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

[0043] R³はLと結合または縮合して、環を形成してもよい。

環は、複素環を形成し、含窒素芳香族複素環を形成するのが好ましい。形成される好ましい環は、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリ

アゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環であり、より好ましくは、ピリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環である。

[0044] Lは、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、またはアルケニレン基を示す。

アリーレン基は、炭素数6～14のアリーレン基が好ましく、具体的には、フェニレン、ナフチレン、アントラセニレンなどが挙げられ、中でも、フェニレンがより好ましい。

ヘテロアリーレン基は、炭素数5～12のヘテロアリーレン基が好ましい。具体的には、ピロール、チオフェン、チアゾール、オキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、およびベンゾピラゾールから水素原子を2つ除いた構造を有する連結基などが挙げられ、中でも、トリアジン、ピラジンおよびベンゾオキサゾールから水素原子を2つ除いた構造を有する連結基がより好ましい。

アルケニレン基は、炭素数2～6のアルケニレン基が好ましく、具体的には、エテニレン、1-プロペニレン、2-プロペニレン、1-ブテニレン、2-ブテニレン、1-ペンテニレン、2-ペンテニレン、1-ヘキセニレン、3-ヘキセニレンなどが挙げられ、中でも、エテニレンがより好ましい。上記各基は、さらに置換基を有してもよく、アルキル基（好ましくは、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル）、アルコキシ基（好ましくは、メトキシ、エトキシ）、アリール基（好ましくは、フェニル）、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）が挙げられる。

Lはアリーレン基またはアルケニレン基が好ましく、炭素数6～14のアリーレン基がより好ましく、フェニレンがさらに好ましい。

[0045] L²は、アルキレン基を示す。

L²で示されるアルキレン基は、直鎖構造、分岐構造および環状構造のいずれでもよく、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～6の鎖状アルキレン基、炭素数3～8の分岐アルキレン基または炭素数3～6の環状アルキレン基がより好ましい。

炭素数1～6の鎖状アルキレン基としては、具体的に、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレンなどが挙げられ、中でも、メチレンおよびエチレンが好ましく、エチレンがより好ましい。

炭素数3～8の分岐アルキレン基としては、イソプロピレン、*t*-ブチレン、1,2-ジメチルエチレン、1,1,2,2-テトラメチルエチレン、1,3-ジメチルプロピレン、1,1,3,3-テトラメチルプロピレンなどが挙げられ、中でも1,2-ジメチルエチレンおよび1,1,2,2-テトラメチルエチレンが好ましく、1,2-ジメチルエチレンがより好ましい。

炭素数3～6の環状アルキレン基としては、具体的に、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレンなどが挙げられ、中でも、シクロヘキシレンが好ましい。

[0046] R⁴は各々独立して、メチル基、エチル基又はイソプロピル基を示す。

[0047] 各化合物が有していてもよい置換基Tとしては、下記のもものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基

、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N,N-ジメチルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数0～20のスルホンアミド基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数1～20のカルバモイル基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数0～20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）

、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等）、アルキルもしくはアリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはヒドロキシル基である。

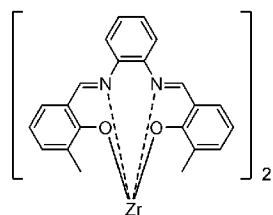
また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換していてもよい。

[0048] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

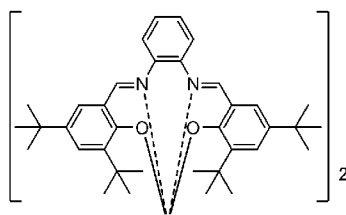
[0049] なお、本明細書において化合物ないし錯体として示したものについては、化合物ないし錯体そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。例えば、「一般式(1)で表される化合物を含む」というときには、電解液中で、その一般式(1)で表される化合物のイオン若しくはその塩として存在していてもよい意味である。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。また、本明細書において置換または無置換を明記していない置換基および連結基については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換または無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、上記置換基Tが挙げられる。

[0050] 本発明に用いられる特定化合物の具体例を下記に挙げるが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。

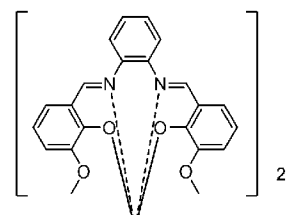
[0051] [化5]



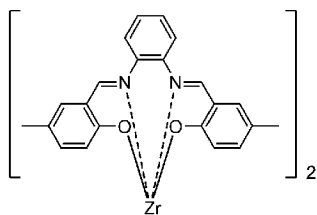
(A-1)



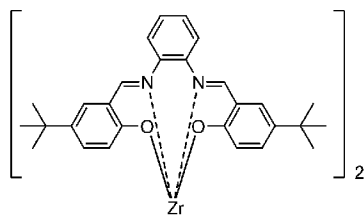
(A-2)



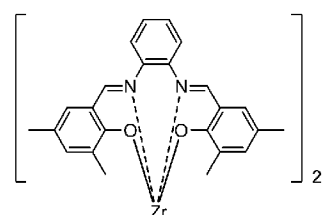
(A-3)



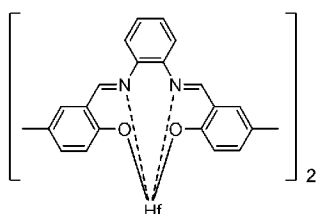
(A-4)



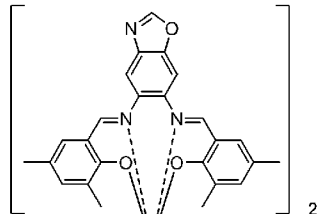
(A-5)



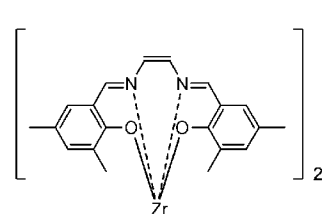
(A-6)



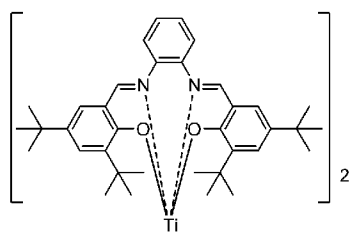
(A-7)



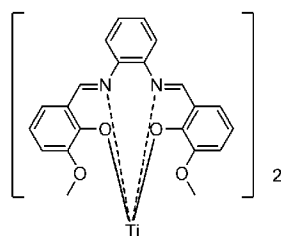
(A-8)



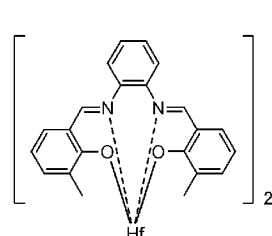
(A-9)



(A-10)



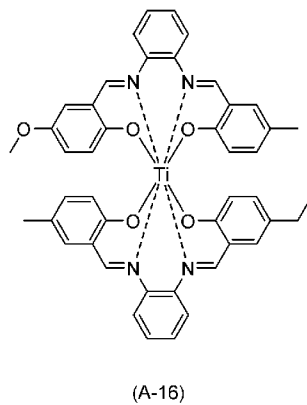
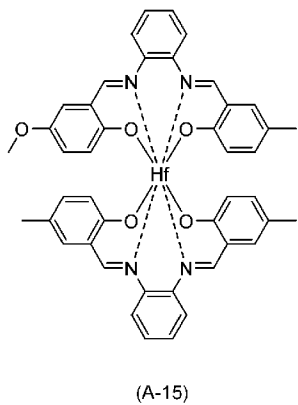
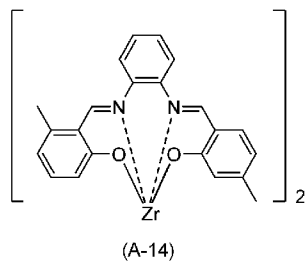
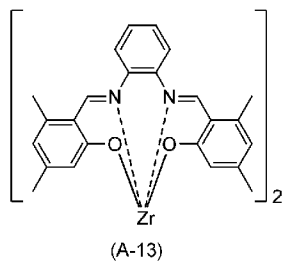
(A-11)



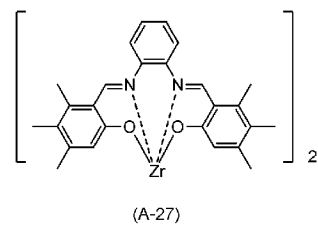
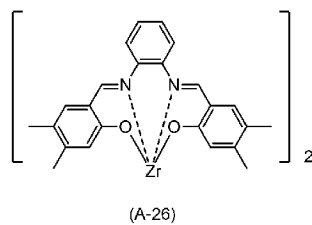
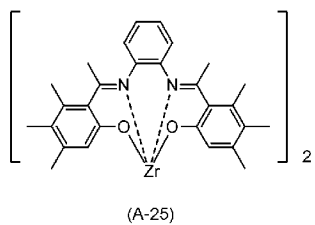
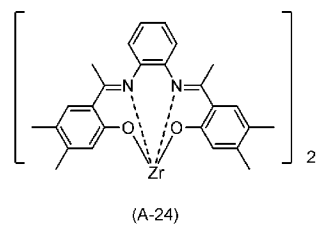
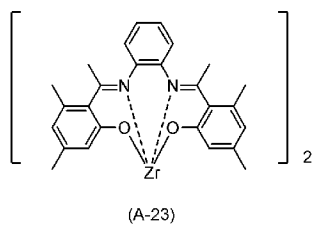
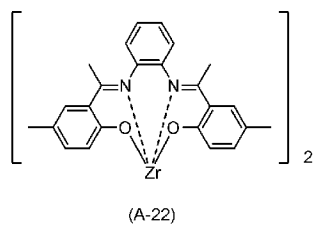
(A-12)

[0052]

[化6]

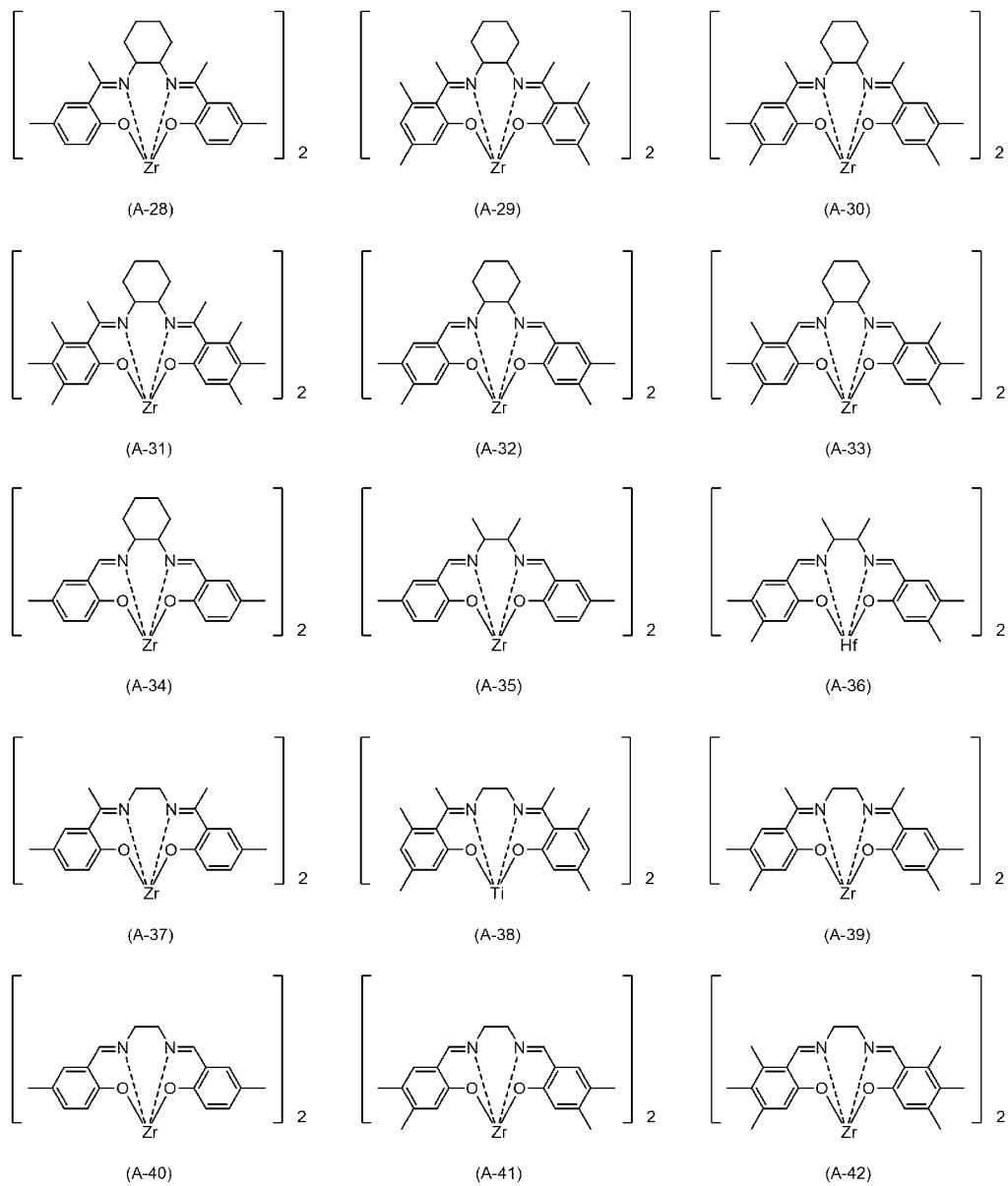


[0053] [化7]



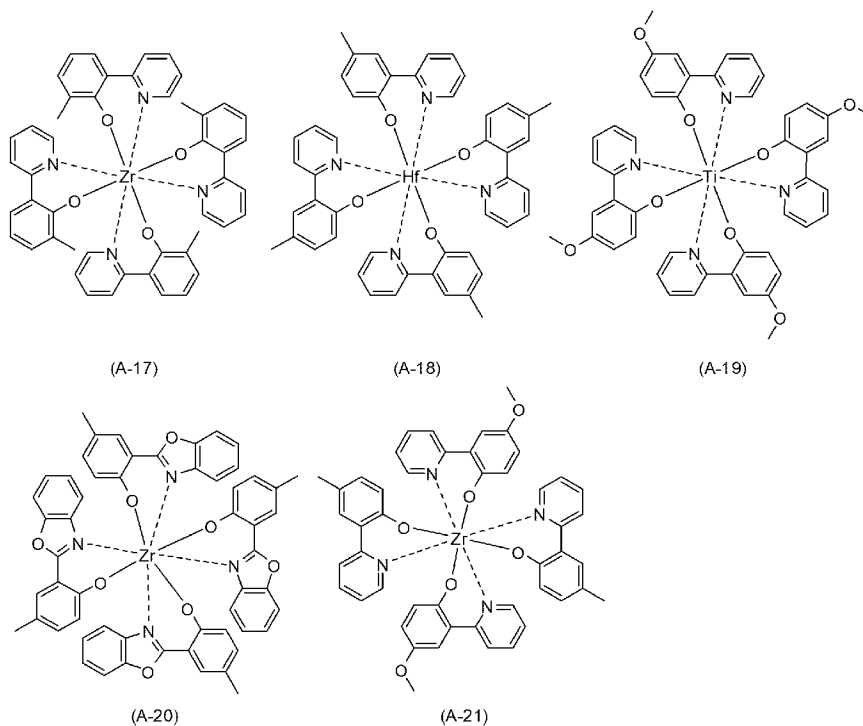
[0054]

[化8]



[0055]

[化9]



[0056] 本発明に用いられる特定化合物は、常法により合成することができる。

なお、本発明に用いられる特定化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] ここで、本発明の非水二次電池において、上記特定化合物が非水二次電池用電解液に含まれる有機溶媒等の成分の酸化分解を抑制する推定作用機構について説明する。ただし、本発明がこの説明によって限定して解釈されるものではない。

本発明の好ましい実施形態においては、正極表面での特定化合物の分解反応が関与していると推定される。とりわけ、高電位の正極においてその作用は顕著になると考えられる。つまり、非水二次電池を高電位（例えば5 V程度）で駆動させる場合、正極表面において酸化により何らかの反応が進行し、正極表面に特定化合物を基質とした保護膜（SEI被膜）が形成され则认为される。その結果、正極と非水二次電池用電解液との接触が抑制され、電解液に含まれる有機溶媒等の成分の酸化分解が抑制されるものと推定される。

ここで、本発明に用いられる特定化合物は、上記一般式（１）および一般式（１１）に示すように、特定の配位子（ R^1 で示されるアルキル基またはアルコキシ基、 R^4 で示されるメチル基、エチル基またはイソプロピル基）を有し、その分解電位が適度に調整された状態にある。結果、正極活物質が Li^+ イオンを脱挿入できる高電位で特定化合物が分解し、正極活物質層表面においてより選択的にSEI被膜が形成されて、電解液に含まれる有機溶媒等の酸化分解がより効果的に抑制されると推定される。

[0058] 本発明の非水二次電池用電解液は特定化合物を、0.01質量%～1質量%程度含有することが好ましく、0.05質量%～0.5質量%含有することがより好ましい。また、本発明の非水二次電池用電解液は特定化合物を、電解質100質量部に対して、0.05～5質量部含有することが好ましく、0.25～2.5質量部含有することがより好ましい。

特定化合物の含有量が上記範囲内にあることで、（１）非水二次電池における抵抗の上昇および（２）この非水二次電池に含有されている非水二次電池用電解液の酸化を効率的に抑制することができる。

[0059] （機能性添加剤）

本発明の非水二次電池用電解液は、下記（A）～（G）の少なくとも1種の各機能性添加剤を含有してもよい。この添加剤により発現させる機能としては、例えば、難燃性の向上、サイクル特性の良化、容量特性等の改善が挙げられる。下記添加剤の一部は、有機溶媒として用いることもできるが、本発明では、上記のような機能の発現を意図して、添加剤として用いることもできる。

[0060] ＜芳香族性化合物（A）＞

芳香族性化合物としては、ビフェニル化合物、アルキル置換ベンゼン化合物が挙げられる。ビフェニル化合物は2つのベンゼン環が単結合で結合している部分構造を有しており、ベンゼン環は置換基を有してもよく、好ましい置換基は、炭素原子数1～4のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチルなど）、炭素原子数6～10のアリール基（例えば、フェ

ニル、ナフチルなど)である。

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

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

[0061] <ハロゲン含有化合物 (B)>

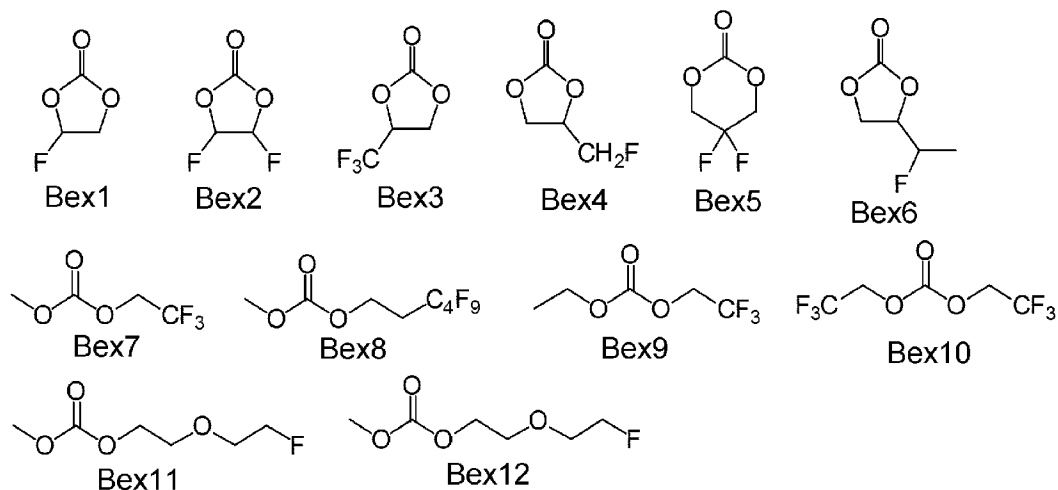
ハロゲン含有化合物が有するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子または臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。1分子中のハロゲン原子の数としては1～6個が好ましく、1～3個が更に好ましい。含ハロゲン化合物としてはフッ素原子で置換されたカーボネート化合物、フッ素原子を有するポリエーテル化合物、フッ素置換芳香族化合物が好ましい。

ハロゲン含有化合物としてはハロゲン置換カーボネート化合物が好ましく、これは鎖状および環状のいずれでもよいが、イオン伝導性の観点から、電解質塩の金属イオン（例えばリチウムイオン）の配位性が高い環状カーボネート化合物が好ましく、5員環環状カーボネート化合物が特に好ましい。

ハロゲン置換カーボネート化合物の好ましい具体例を以下に示す。この中でもBex1～Bex4の化合物が特に好ましく、Bex1が特に好ましい。

[0062]

[化10]



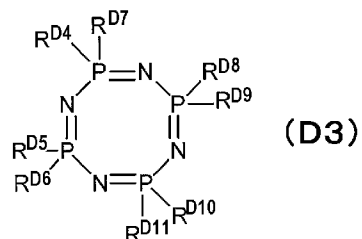
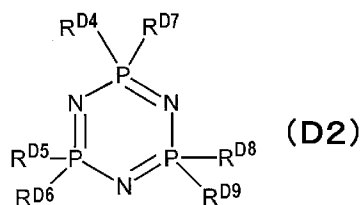
[0063] <重合性化合物 (C)>

重合性化合物としては炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの二重結合を有するカーボネート化合物、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、シアノアクリロイルオキシ基および α -CF₃アクリロイルオキシ基から選ばれる基を有する化合物並びにスチリル基を有する化合物が好ましく、二重結合を有するカーボネート化合物および重合性基を分子内に2つ以上有する化合物が更に好ましい。

[0064] <リン含有化合物 (D)>

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

[0065] [化11]



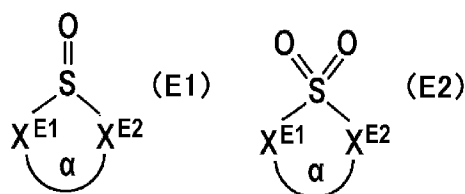
[0066] 式中、 $R^{D4} \sim R^{D11}$ は1価の置換基を示す。1価の置換基の中で好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基およびハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子および臭素原子）である。 $R^{D4} \sim R^{D11}$ の置換基の少なくとも1つはフッ素原子であることが好ましく、アルコキシ基、アミノ基、フッ素原子からなる置換基がより好ましい。

[0067] <硫黄含有化合物（E）>

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

[0068] 環状含硫黄化合物としては、下記式（E1）または（E2）で表される化合物が好ましい。

[0069] [化12]

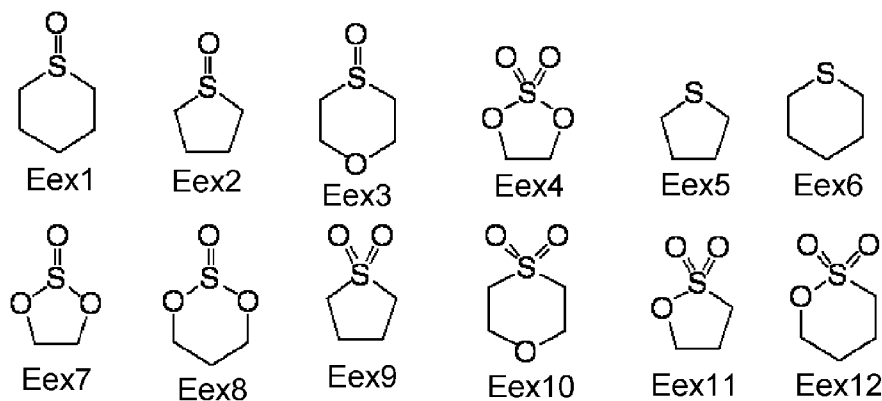


[0070] 式中、 X^{E1} および X^{E2} はそれぞれ独立に、 $-O-$ または $-C(R^a)(R^b)-$ を示す。ここで、 R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基として、好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基、フッ素原子、炭素原子数の6～12のアリール基である。 α は5～6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 α の骨格は炭素原子のほか、硫黄原子、酸素原子などを含んでもよい。 α は置換されていてもよく、置換基としては上述の置換基Tが挙げられ、好ましくはアルキル基、フッ素原子およびアリール基である。

上記式（E1）または（E2）で表される化合物の具体例を以下に記載する。

[0071]

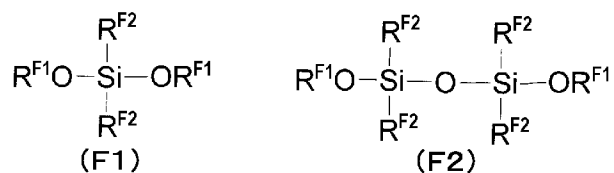
[化13]



[0072] <ケイ素含有化合物 (F)>

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

[0073] [化14]



[0074] $\text{R}^{\text{F}1}$ はアルキル基、アルケニル基、アシル基、アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基を示す。

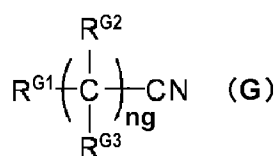
$\text{R}^{\text{F}2}$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアルコキシ基を示す。

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

[0075] <ニトリル化合物 (G)>

ニトリル化合物としては、下記式 (G) で表される化合物が好ましい。

[0076] [化15]



[0077] 式中、 $R^{G1} \sim R^{G3}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルホニル基またはホスホニル基を示す。各置換基の好ましいものは、上述の置換基Tの例を参照することができるが、なかでも、 $R^{G1} \sim R^{G3}$ のいずれか1つ以上がシアノ基を含むニトリル基を複数有する化合物が好ましい。 n_g は1～8の整数を示す。

[0078] 式(G)で表される化合物の具体例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、スクシノニトリル、マロノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2メチルグルタノニトリル、ヘキサントリカルボニトリル、プロパンテトラカルボニトリル等が挙げられる。好ましくは、スクシノニトリル、マロノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2メチルグルタノニトリル、ヘキサントリカルボニトリルおよびプロパンテトラカルボニトリルである。

[0079] 上記機能性添加剤の含有量は、非水二次電池用電解液全体に対して、0.01～0.5 mol/Lであることが好ましく、0.05～0.3 mol/Lであることがより好ましい。

特定化合物100質量部に対しては、機能性添加剤が200～5000質量部であることが好ましく、電極表面への被膜形成量の観点から500～2000質量部であることがより好ましい。

[0080] (その他の機能性添加剤)

本発明の非水二次電池用電解液は、負極被膜形成剤、難燃剤、過充電防止剤などから選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。電解液中におけるこれら機能性添加剤の含有量は特に限定されないが、非水二次電池用電解液全質量に対し、それぞれ、0.001質量%～10質量%が好ましい。これらの化合物を添加することにより、過充電による異常時に電池の破裂および／または発火を効果的に抑制したり、高温保存後の容量維持特性およびサイクル特性をより向上させることができる。

[0081] [非水二次電池用電解液の調製方法]

非水二次電池用電解液は、金属イオンの塩としてリチウム塩を用いた例を含め、上記各成分を有機溶媒に溶解して、常法により調製することができる。ここで、本発明において、非水二次電池用電解液における「非水」とは、水を実質的に含まないことをいう。水を実質的に含まないとは、本発明の効果を妨げない範囲で水を含んでもよいという意味であり、水の含有量が200ppm（質量基準）以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、不可避免的な混入を考慮すると、10ppm以上であることが实际的である。

非水二次電池用電解液の粘度は、特に制限されないが、25℃において、0.1～10mPa・sであることが好ましく、0.5～5mPa・sであることがより好ましい。

本発明の非水二次電池用電解液の粘度は特に断らない限り、以下の測定方法で測定した値によるものとする。

[0082] <粘度の測定方法>

非水二次電池用電解液1mLをレオメーター（CLS 500）に入れ、直径4cm/2°のSteel Cone（共に、商品名、TA Instruments社製）を用いて測定する。サンプルは予め測定開始温度にて温度が一定となるまで保温しておき、測定はその後に開始する。測定温度は25℃とする。

[0083] [非水二次電池]

非水二次電池は、正極と、負極と、電解液とを含有する。非水二次電池の好ましい実施形態の一例として、リチウムイオン非水二次電池についてその機構を模式化して示した図1を参照して説明する。ただし、同図およびこれに基づく説明により本発明が限定して解釈されるものではない。

リチウムイオン非水二次電池10は、非水二次電池用電解液5と、リチウムイオンの挿入放出が可能な正極C（正極集電体1、正極活物質層2）と、リチウムイオンの挿入放出又は溶解析出が可能な負極A（負極集電体3、負極活物質層4）とを備える。これらの部材に加え、非水二次電池が使用され

る目的、形状などを考慮し、正極と負極の間に配設されるセパレータ 9、集電端子（図示せず）、及び外装ケース等（図示せず）を含んで構成されてもよい。必要に応じて、非水二次電池の内部及び電池の外部の少なくともいずれかに保護素子を装着してもよい。このような構造とすることにより、非水二次電池用電解液 5 内でリチウムイオンの授受 a 、 b が生じ、充電 α および放電 β を行うことができ、回路配線 7 を介して動作機構 6 の運転あるいは蓄電を行うことができる。

以下、正極活物質層および負極活物質層のいずれかまたは両方を示すのに、単に「活物質層」と記載することがある。

[0084] （電池形状）

本発明の非水二次電池に適用される電池形状には、特に制限はなく、例えば、有底筒型形状（コイン型形状）、有底角型形状、薄型形状、シート形状、及び、ペーパー形状などが挙げられ、これらのいずれであってもよい。また、本発明の非水二次電池の形状は、組み込まれるシステムおよび機器の形を考慮して、馬蹄形または楕型形状等の異型であってもよい。なかもで、非水二次電池内部の熱を効率よく外部に放出する観点から、比較的平らで大面積の面を少なくとも 1 つ有する有底角型形状または薄型形状などの角型形状またはコイン型形状などの有底筒型形状が好ましい。

[0085] （電池を構成する部材）

本発明の非水二次電池は、本発明の非水二次電池用電解液と電極合材（正極合材および負極合材）とを含み、さらにセパレータを具備して構成されてもよい。以下、これらの各部材について述べる。

[0086] （電極合材）

電極合材は、集電体（電極基材）上に、活物質、導電材、結着剤、フィラーなどの活物質層を構成するための分散物（合剤）を塗布しシート状に成形したものである。非水二次電池において、通常、正極には、活物質として正極活物質が使用され、負極には、活物質として負極活物質が使用される。

次に、活物質層を構成するための分散物（合剤）中の各成分（活物質、導

電材、結着剤、フィラーなど）等について説明する。

[0087] ・正極活物質

正極活物質には遷移金属酸化物を用いることが好ましく、中でも、遷移元素 M^a （Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Vから選択される1種以上の元素）を有することが好ましい。また、混合元素 M^b （リチウム以外の金属周期律表の第1（Ia）族の元素、第2（IIa）族の元素、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、Pおよび／またはB）を混合してもよい。このような遷移金属酸化物として例えば、下記式（MA）～（MC）のいずれかで表される特定遷移金属酸化物、またはその他の遷移金属酸化物として V_2O_5 、 MnO_2 等が挙げられる。正極活物質には、粒子状の正極活物質を用いてもよい。具体的に、可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、上記の特定遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

[0088] 遷移金属酸化物としては、上記の遷移元素 M^a を含む酸化物等が好適に挙げられる。このとき混合元素 M^b （好ましくはAl）などを混合してもよい。混合量としては、遷移金属の量に対して0～30mol%が好ましい。また、 Li/M^a のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものがより好ましい。

[0089] 〔一般式（MA）で表される遷移金属酸化物（層状岩塩型構造）〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては中でも下記一般式（MA）で表されるものが好ましい。

[0090] $Li_{aa}M^1O_{bb}$. . . 一般式（MA）

[0091] 一般式（MA）において、 M^1 は上記 M^a と同義であり、好ましい範囲も同じである。 aa は0～1.2を示し、0.1～1.15が好ましく、0.6～1.1がより好ましい。 bb は1～3を示し、2が好ましい。 M^1 の一部は上記混合元素 M^b で置換されていてもよい。なお、一般式（MA）で表される遷移金属酸化物は、典型的には層状岩塩型構造を有する。

[0092] 本遷移金属酸化物は下記の各一般式で表される化合物がより好ましい。

- [0093] 一般式 (MA-1) Li_gCoO_k
 一般式 (MA-2) Li_gNiO_k
 一般式 (MA-3) Li_gMnO_k
 一般式 (MA-4) $\text{Li}_g\text{Co}_j\text{Ni}_{1-j}\text{O}_k$
 一般式 (MA-5) $\text{Li}_g\text{Ni}_j\text{Mn}_{1-j}\text{O}_k$
 一般式 (MA-6) $\text{Li}_g\text{Co}_j\text{Ni}_i\text{Al}_{1-j-i}\text{O}_k$
 一般式 (MA-7) $\text{Li}_g\text{Co}_j\text{Ni}_i\text{Mn}_{1-j-i}\text{O}_k$

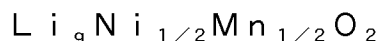
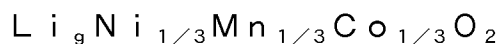
[0094] 一般式 (MA-1) ~ (MA-7) において、 g は上記 a と同義であり、好ましい範囲も同じである。 j は 0.1 ~ 0.9 を示す。 i は 0 ~ 1 を示す。ただし、 $1 - j - i$ は 0 以上になる。 k は上記 b と同義であり、好ましい範囲も同じである。

一般式 (MA-1) ~ (MA-7) のいずれかで表される遷移金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]) および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

[0095] 一般式 (MA) で表される遷移金属酸化物は、一部重複するが、表記を変えて示すと、下記で表されるものも好ましい例として挙げられる。

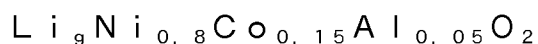
[0096] (i) $\text{Li}_g\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x > 0.2$ 、 $y > 0.2$ 、 $z \geq 0$ 、 $x + y + z = 1$)

[0097] 代表的な化合物：



[0098] (ii) $\text{Li}_g\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x > 0.7$ 、 $y > 0.1$ 、 $0.1 > z \geq 0.05$ 、 $x + y + z = 1$)

[0099] 代表的な化合物：



[0100] また近年、高電位で利用できる活物質として、下記式（MA-8）で表される固溶体も好ましい。

[0101] $\text{LiM}^1\text{O}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 固溶体 式（MA-8）

[0102] 式（MA-8）において、 M^1 は上記一般式（MA）における M^1 と同義である。

[0103] 〔一般式（MB）で表される遷移金属酸化物（スピネル型構造）〕

リチウム含有遷移金属酸化物としては、特に下記一般式（MB）で表される化合物も好ましい。

[0104] $\text{Li}_c\text{M}^2_2\text{O}_d$. . . 一般式（MB）

[0105] 一般式（MB）において、 M^2 は上記 M^a と同義であり、好ましい範囲も同じである。 c は0～2を示し、0.1～1.5が好ましく、0.6～1.1がより好ましい。 d は3～5を示し、4が好ましい。

[0106] 一般式（MB）で表される遷移金属酸化物は下記の各一般式で表される化合物がより好ましい。

[0107] 一般式（MB-1） $\text{Li}_{mm}\text{Mn}_2\text{O}_{nn}$

一般式（MB-2） $\text{Li}_{mm}\text{Mn}_p\text{Al}_{2-p}\text{O}_{nn}$

一般式（MB-3） $\text{Li}_{mm}\text{Mn}_p\text{Ni}_{2-p}\text{O}_{nn}$

[0108] 一般式（MB-1）～（MB-3）において、 mm は一般式（MB）中の c と同義であり、好ましい範囲も同じである。 nn は一般式（MB）中の d と同義であり、好ましい範囲も同じである。 p は0～2を示す。上記遷移金属酸化物の具体例としては、 LiMn_2O_4 および $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ が挙げられる。

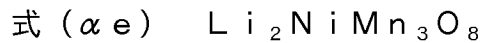
[0109] 一般式（MB）で表される遷移金属酸化物はさらに下記で表される化合物も好ましい例として挙げられる。

[0110] 式（αa） LiCoMnO_4

式（αb） $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$

式（αc） $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$

式（αd） $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$



[0111] 高容量、高出力の観点で、上記のうちNiを含む遷移金属酸化物がさらに好ましい。

[0112] 〔一般式(MC)で表される遷移金属酸化物〕

リチウム含有遷移金属酸化物としてはリチウム含有遷移金属リン酸化物を用いることも好ましく、中でも下記一般式(MC)で表される化合物も好ましい。

[0113] $\text{Li}_e\text{M}^3(\text{PO}_4)_f \cdots$ 一般式(MC)

[0114] 一般式(MC)において、eは0~2を示し、0.1~1.5が好ましく、0.5~1.15がより好ましい。fは1~5を示し、0.5~2が好ましい。

[0115] M^3 はV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選択される1種以上の元素を表す。 M^3 は、上記の混合元素 M^b のほか、Ti、Cr、Zn、Zr、Nb等の他の金属で置換されていてもよい。具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のオリビン型リン酸鉄塩、 LiFeP_2O_7 等のピロリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト化合物、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム)等の単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩が挙げられる。

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

[0116] 正極活物質としては中でも、スピネル型ニッケルマンガン酸リチウム、オリビン型リン酸コバルトまたは上記式(MA-8)で表される固溶体が特に好ましく、具体例としては下記に記載する化合物が挙げられる。

[0117] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

LiCoPO_4

Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体



[0118] これらは高電位で利用できるため電池容量を大きくすることができ、また高電位で使用しても容量維持率をより高めることができるため、特に好ましい。

[0119] 本発明において正極活物質には、有機金属化合物を酸化可能な充電領域を有するものを用いることが好ましい。具体的には、3.5 V以上の正極電位（ Li / Li^+ 基準）で通常使用を維持できる材料を用いることが好ましい。この正極電位は、3.8 V以上がより好ましく、3.9 V以上がさらに好ましく、4.2 V以上が特に好ましい。この正極電位は、なかでも4.5 V以上が好ましい。上限は特に制限されるものではない。ただし、5.2 V以下が实际的である。このような範囲とすることで、サイクル特性および高レート放電特性を向上させることができる。

ここで、通常使用を維持できるとは、その電圧で充電を行った際でも電極材料が劣化して使用不能になることがないことを意味し、この電位を通常使用可能電位ともいう。

充放電時の正極電位（ Li / Li^+ 基準）は、下記式で表される。

[0120] $(\text{正極電位}) = (\text{負極電位}) + (\text{電池電圧})$

[0121] 負極としてチタン酸リチウムを用いた場合、負極電位は1.55 Vとする。負極として黒鉛を用いた場合、負極電位は0.1 Vとする。充電時に電池電圧を観測し、正極電位を算出する。

[0122] 本発明の非水二次電池用電解液は、高電位の正極と組み合わせて用いることが特に好ましい。高電位の正極を用いると、通常、非水二次電池における電解液の酸化劣化が大きく、サイクル特性が低下しがちである。しかし、本発明の非水二次電池用電解液は、この低下を抑えた良好な性能を維持することができる。

そのため、本発明の非水二次電池用電解液は高電位で駆動する非水二次電池に好ましく用いることができ、例えば、駆動電位が4.6 V以上の非水二次電池に用いることができる。上限は特に制限されるものではないが、実際

的な駆動電位の上限は、5.2 V以下である。

ここで、駆動電位とは、充電時の設定電位の上限を意味する。

[0123] 本発明の非水二次電池、好ましくはリチウムイオン非水二次電池において、用いられる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ が好ましい。比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01\ \text{m}^2/\text{g}$ ～ $50\ \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また、正極活物質5 gを蒸留水100 mlに溶かした時の上澄み液のpHは、7以上12以下が好ましい。

[0124] 正極活物質を所定の粒子サイズにするには、通常の粉砕機または分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルまたは篩などが用いられる。焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤で洗浄した後に使用してもよい。

[0125] 正極活物質の含有量は特に限定されないが、正極活物質層を構成するための分散物（合剤）中、固形成分100質量%において、60～98質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましい。

[0126] ・負極活物質

負極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入および放出できるものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫および酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体およびリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、並びに、SnおよびSi等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。

これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。なかでも炭素質材料又はリチウム複合酸化物が好ましく用いられる。

また、金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵および放出可能であれば特に制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。

[0127] 負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料

である。ここで、実質的に炭素からなるとは、本発明の効果を妨げない範囲で他の原子を含んでもよく、他の原子の含有量が0.1mol%（物質質量基準）以下であることが好ましく、0.01mol%以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、0.0001mol%以上であることが实际的である。炭素からなる材料としては、例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN（ポリアクリロニトリル）系の樹脂およびフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることできる。

[0128] 負極活物質として用いられる金属酸化物及び金属複合酸化物は、これらの少なくとも1種を含んでいればよい。金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、2 θ 値で20°～40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

[0129] 上記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13（III B）族～15（VB）族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、SbおよびBiの1種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、並びにカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、G

eO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 SnSiO_3 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 および SnSiS_3 が好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物（例えば、 Li_2SnO_2 ）であってもよい。

[0130] 本発明の非水二次電池において、用いられる負極活物質の平均粒子サイズは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ が好ましい。所定の粒子サイズにするには、通常の粉砕機または分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルまたは篩などが好適に用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

[0131] 上記焼成法により得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

[0132] Sn 、 Si および／または Ge を中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵および放出できる炭素材料ならびに、リチウムおよびリチウム合金またはリチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

[0133] 本発明においては、チタン酸リチウム、より具体的にはリチウムとチタンが複合した酸化物（ $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ ）を負極の活物質として用いることも好ましい。

[0134] 負極活物質層を構成するための分散物（合剤）中、負極活物質の配合量は特に限定されないが、固形成分100質量%において60～98質量%であることが好ましく、70～95質量%であることがより好ましい。

[0135] ・導電剤

導電剤は、本発明の非水二次電池において、電子伝導性材料であれば何を用いてもよく、通常の導電材を任意に用いることができる。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀等）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報に記載）などの導電性材料を1種又はこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用が特に好ましい。上記導電剤の添加量としては、活物質層を構成するための分散物（合剤）中、固形成分100質量%において、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましい。カーボンブラックや天然黒鉛の場合は、分散物中、0.5～15質量%が特に好ましい。

[0136] ・結着剤

結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有す

るポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。

[0137] 結着剤は、1種単独又は2種以上を混合して用いることができる。結着剤の含有量は活物質層を構成するための分散物（合剤）中、固形成分100質量%において、1～30質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。上記の範囲とすることで、分散物中の各成分の保持力および凝集力をより適切に保つことができる。

[0138] ・フィラー

フィラーを形成する材料は、繊維状材料であればよく、通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの材料からなる繊維状のフィラーが用いられる。フィラーの含有量は特に限定されないが、活物質層を構成するための分散物（合剤）中、固形成分100質量%において、0～30質量%が好ましい。

[0139] ・集電体

正極および負極の集電体としては、通常集電体として用いられる電子伝導体が用いられる。

正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムまたはステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

負極の集電体としては、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、アルミニウム、銅、銅合金がより好ましい。

集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。上記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

[0140] (セパレータ)

本発明の非水二次電池に用いることができるセパレータは、正極と負極を電子的に絶縁する機械的強度、イオン透過性、及び正極と負極の接触面で酸化耐性および還元耐性のある材料であれば特に限定されることはない。このようなセパレータの材料として、多孔質のポリマー材料、無機材料、有機無機ハイブリッド材料またはガラス繊維などが用いられる。セパレータは安全性確保のためのシャットダウン機能、すなわち、 80°C 以上で隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが好ましく、閉塞温度は 90°C 以上、 180°C 以下であることが好ましい。

[0141] セパレータの孔の形状は、通常は円形や楕円形で、大きさは $0.05\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であり、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、 $20\%\sim 90\%$ が好ましく、 $35\%\sim 80\%$ がより好ましい。

[0142] 多孔質のポリマー材料から得られるセパレータとしては、セルロース不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたセパレータでも、2種以上の複合化材料を用いたセパレータであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したセパレータが好ましい。厚さは、 $5\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。

[0143] 上記無機材料としては、アルミナおよび二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミおよび窒化珪素等の窒化物類、硫酸バリウムおよび硫酸カルシウム等の硫酸塩類が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。無機材料から得られるセパレータの形態としては、不織布、織布、微多孔性フィ

ルム等の薄膜形状が挙げられる。薄膜形状のセパレータとしては、孔径が $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ のセパレータが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を樹脂製の結着剤を用いて正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子をフッ素樹脂の結着剤を用いて多孔層としてセパレータを形成させることができる。

[0144] (非水二次電池の作製)

本発明の非水二次電池の形状は、有底筒型形状、シート形状、有底角型形状などいずれの形にも適用できる。正極活物質や負極活物質を含む分散物は、集電体の上に、塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

[0145] 以下、図2により、有底筒型形状リチウムイオン非水二次電池100を例に挙げて、その構成及び作製方法について説明する。有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電または放電時に内部抵抗により発生するジュール発熱を効率よく外部に逃がす設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。有底筒型形状リチウムイオン非水二次電池100は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した構成となっている。その他、図中の20が絶縁板、22が封口板、24が正極集電体、26がガスケット、28が圧力感応弁体、30が電流遮断素子である。なお、拡大した円内の図示は視認性を考慮しハッチングを変えているが、各部材は符号により全体図と対応している。

[0146] 本発明の非水二次電池の好ましい作製方法としては、まず、負極活物質と、所望により用いられる結着剤およびフィラーなどを有機溶剤に溶解したものを混合して、スラリー状あるいはペースト状の負極合剤を調製する。得られた負極合剤を集電体としての金属芯体の両面の全面にわたって均一に塗布し、その後、有機溶剤を除去して負極活物質層を形成する。さらに、集電体

と負極活物質層との積層体（負極合材）をロールプレス機等により圧延して、所定の厚みに調整して負極シート（電極シート）を得る。正極シートに関しても負極と同様の方法により得ることが出来る。このとき、各剤の塗布方法および塗布物の乾燥、正極および負極の形成方法は定法によればよい。

[0147] （初期化）

上記のようにして製造した本発明の非水二次電池は、製造後又は使用前に初期化を行い、正極表面に正極SEI被膜を形成する。初期化は、特に限定されず、例えば、電池電圧が4.9Vになるまで0.2C定電流充電を行い、その後電池電圧が2.75Vになるまで1C定電流放電を行う。これを3回程度繰り返すことにより行うことができる。

[0148] 本実施形態では、円筒形の非水二次電池を例に挙げたが、本発明の非水二次電池はこれに制限されず、例えば、上記方法で作製された正極および負極の電極シートを、セパレータを介して、活物質層が向き合うように重ね合わせた後、そのままシート状電池に加工するか、或いは、折りまげた後角形缶に挿入して、缶とシートを電氣的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて開口部を封止して角型電池を形成してもよい。

[0149] いずれの実施形態においても、安全弁を開口部を封止するための封口板として用いることができる。また、封口部材には、安全弁の他、通常用いられる種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC（Positive Temperature Coefficient）素子などが好適に用いられる。

[0150] また、上記安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法、封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電および／または過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

[0151] 電池缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム

などの金属あるいはそれらの合金が好適に用いられる。

[0152] キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、通常の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの通常用いられる化合物または混合物を用いることができる。

[0153] [非水二次電池の用途]

本発明の非水二次電池は、高電位で駆動しても非水二次電池用電解液の劣化が抑制されるため、種々の用途に適用される。特に、高電位駆動が要求されるアプリケーションに適用されることが好ましい。電気自動車などでは、高容量の非水二次電池を搭載し家庭で日々充電が行われる用途が想定される。また、高出力で駆動するために高い電池電圧が必要であり、電池本数を減らすために電池1本当たりの電池電圧を高くすることが重要になる。本発明によれば、このような使用形態に好適に対応してその優れた効果を発揮することができる。

その他の適用態様としては、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

[0154] 本発明の非水二次電池において電荷の輸送に用いられる金属イオンは特に限定されないが、周期律表第1族又は第2族に属する金属イオンを利用したものであることが好ましい。中でも、リチウムイオン、ナトリウムイオン、

マグネシウムイオンまたはカルシウムイオンを用いることが好ましく、リチウムイオンを用いるのがより好ましい。リチウムイオンを用いた二次電池についての一般的な技術事項は冒頭に挙げた特許文献等、多くの文献や書籍があり参考になる。その他、ナトリウムイオンを用いた二次電池については、Journal of Electrochemical Society ; Electrochemical Science and Technology、米国、1980年、第127巻、第2097～2099頁等を参照することができる。マグネシウムイオンを用いた二次電池については、Nature 407, p. 724-727 (2000)等を参照することができる。カルシウムイオンを用いた二次電池については、J. Electrochem. Soc. Vol. 138, 3536 (1991)等を参照することができる。本発明の非水二次電池用電解液は、広く普及していることからリチウムイオン非水二次電池に適用することが好ましいが、リチウムイオン非水二次電池以外の非水二次電池においても所望の効果を奏するものであり、これに限定して解釈されるものではない。

実施例

[0155] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら限定されるものではない。

[0156] [実施例1]

(化合物の合成例)

(1) 例示化合物A-1の合成

以下の手順で上述の例示化合物A-1を合成した。

ジルコニウムテトラプロポキサイド(10mmol)とN, N'-ビス(3-メチルサリチリデン)-1, 2-フェニレンジアミン(21mmol)にエタノール50mlを加え、窒素雰囲気下で室温で3時間攪拌した。その後、反応液を室温(25℃)まで冷却した後、ろ過し、エタノールでかけ洗い後、減圧乾燥することで黄色の固体(例示化合物A-1)を得た(収率92%)。

[0157] (2) 例示化合物 A-17 の合成

以下の手順で上述の例示化合物 A-17 を合成した。

N, N'-ビス (3-メチルサリチリデン) -1, 2-フェニレンジアミンの代わりに 2-メチル-6-(ピリジン-2-イル)フェノール (42 mmol) を用いた以外は、例示化合物 A-1 と同様にして同様に合成した (収率 78%)。

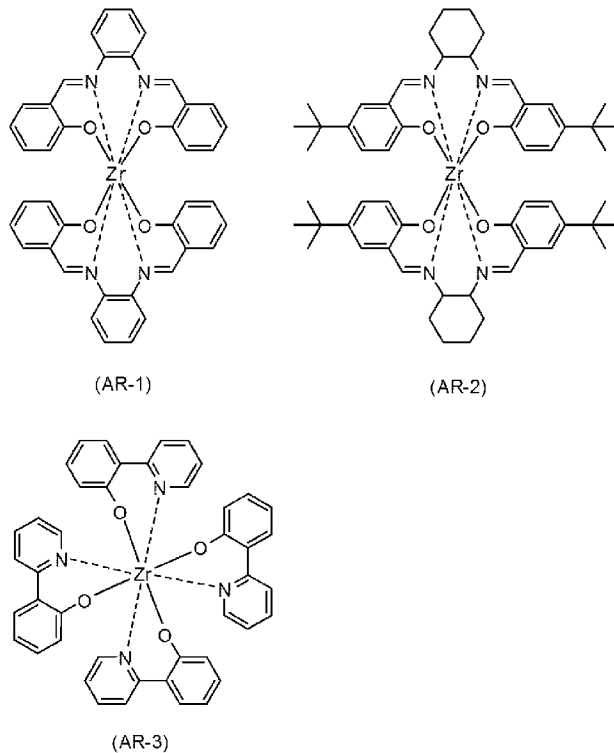
[0158] (3) 例示化合物 A-2~14、18~21、22~42 および化合物 AR-1~3 の合成

上述の例示化合物 A-2~14、22~42、後述する化合物 AR-1 および化合物 AR-2 は、例示化合物 A-1 と同様にして合成した。一方、上述の例示化合物 A-18~21 および後述する化合物 AR-3 は、例示化合物 A-17 と同様にして合成した。

例示化合物 A-1~14 および 17~42 が、上述の一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される化合物であり、化合物 AR-1~3 が比較のための化合物である。以下、例示化合物 A-1~14 および 17~42 並びに後述する化合物 AR-1~3 を添加剤と称する。

[0159]

[化16]



[0160] (非水二次電池用電解液の調製例)

添加剤に 1 M LiPF_6 のエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（体積比 1 対 2）溶液を加え、添加剤が 0.1 質量％になるよう調整して、後述の表 1 に示す、No. 101～140 および c102～c104 の非水二次電池用電解液を得た。なお、No. c101 の非水二次電池用電解液は、上記 1 M LiPF_6 のエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（体積比 1 対 2）溶液である。

[0161] <LNMO を用いた試験>

No. 101～140 および c101～c104 の非水二次電池用電解液について、3 極セルを用いて、 $P_{ox}[\%]$ （電解液酸化量）を算出した。

[0162] 3 極セルに用いた正極は、下記組成の合材と、集電体としてアルミニウムとを用いて作製した。以下、このようにして作成した正極を、LNMO 正極と称す。

正極活物質：ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)

85質量%

導電助剤：カーボンブラック

7質量%

バインダー：PVDF（ポリフッ化ビニリデン）

8質量%

[0163] 作用電極として前述のL N M O正極を用い、参照電極及びカウンター電極としてそれぞれL i 金属を用いて3極セルを組み、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。具体的には、各非水二次電池用電解液について、下記条件で電位を掃引し、合計4サイクルのサイクリックボルタモグラムを得た。

[0164] （サイクリックボルタンメトリー測定条件）

開始電位：3.7V

到達電位：5.2V

終止電位：3.7V

掃引速度：0.1mV/sで掃引を3サイクル（初期化）行った後、

開始電位：3.7V

到達電位：5.5V

終止電位：3.7V

掃引速度：0.05mV/sで掃引を1サイクル行った。

[0165] （ $P_{ox}[\%]$ の算出）

例として、図3に示す、c101の非水二次電池用電解液のサイクリックボルタモグラムから $P_{ox}[\%]$ （非水二次電池用電解液が含有する有機溶媒の内、酸化された有機溶媒の割合）を算出する方法を説明する。具体的には、4.7V付近の低電位側のピークトップの酸化電流量を A_{Max} 、5.0V時の酸化電流量を A_{ref} 、5.5V時の酸化電流量を A_{ox} として、下記計算式から $P_{ox}[\%]$ を算出した。No. 101～140およびc102～c104の非水二次電池用電解液について、c101の非水二次電池用電解液と同様に $P_{ox}[\%]$ を算出した。 $P_{ox}[\%]$ を後述の表1に示す。

[0166] $P_{ox}[\%] = (A_{ox} - A_{ref}) / A_{Max} \times 100$

[0167]

[表1]

非水二次電池用電解液 No.	添加剤	P _{ox} [%]
101	A-1	2
102	A-2	2
103	A-3	3
104	A-4	1
105	A-5	2
106	A-6	2
107	A-7	2
108	A-8	3
109	A-9	3
110	A-10	4
111	A-11	4
112	A-12	3
113	A-13	2
114	A-14	3
115	A-17	3
116	A-18	3
117	A-19	4
118	A-20	4
119	A-21	4
120	A-22	2
121	A-23	3
122	A-24	2
123	A-25	3
124	A-26	1
125	A-27	2
126	A-28	2
127	A-29	3
128	A-30	2
129	A-31	3
130	A-32	1
131	A-33	1
132	A-34	2
133	A-35	2
134	A-36	3
135	A-37	2
136	A-38	3
137	A-39	2
138	A-40	3
139	A-41	1
140	A-42	2
c101	-	10
c102	AR-1	7
c103	AR-2	8
c104	AR-3	8

[0168] <表の注>

「－」：添加剤を含有しないことを示す。

「添加剤」：上記合成した例示化合物 A-1～14、17～42 および化合物 AR-1～3 を示す。表中では「例示化合物」および「化合物」を省略してある。

[0169] 以降の記載において、表 1 の No. 101～140 および c101～104 の非水二次電池用電解液を No. で示す。

No. c101 の結果から、本発明に用いられる添加剤を含有しない非水二次電池用電解液の Pox [%] が大きかった。そのため、このような非水二次電池用電解液を非水二次電池に用いて高電位駆動させる場合、非水二次電池用電解液が劣化し、充放電を繰り返したときの非水二次電池の性能劣化が大きいと予測される。

No. c102～c104 の結果から、本発明の規定を満たさない化合物を添加剤として含有する非水二次電池用電解液の Pox [%] が大きかった。そのため、このような非水二次電池用電解液を非水二次電池に用いて高電位駆動させる場合、非水二次電池用電解液が劣化し、充放電を繰り返したときの非水二次電池の性能劣化が大きいと予測される。

[0170] No. c101～c104 と比較して、No. 101～140 では Pox [%] が顕著に低かった。この結果から、本発明の非水二次電池用電解液は、高電位駆動の非水二次電池に用いられても酸化分解が抑制されることが分かる。よって、本発明の非水二次電池用電解液を用いて作製される、本発明の非水二次電池は、原理的に容量維持率および保存性に優れ、膨れの改善が期待できる。

[0171] [実施例 2]

<LiCoPO₄ を用いた試験>

正極活物質として用いたニッケルマンガン酸リチウムをオリビン型リン酸コバルト (LiCoPO₄) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、No. 101～140 および c101～c104 の非水二次電池用電解液について

$P_{ox}[\%]$ を算出し、No. c 1 0 1 の $P_{ox}[\%]$ を 1 0 0 としたときの値を求め、下記基準により評価した。結果を下記表 2 に示す。

[0172] ー評価基準ー

A : 0 以上 3 0 未満

B : 3 0 以上 5 0 未満

C : 5 0 以上 7 0 未満

D : 7 0 以上 9 0 未満

E : 9 0 以上 1 0 0 以下

[0173]

[表2]

非水二次電池用電解液 No.	添加剤	P _{ox} [%]
101	A-1	A
102	A-2	A
103	A-3	A
104	A-4	A
105	A-5	A
106	A-6	A
107	A-7	A
108	A-8	A
109	A-9	B
110	A-10	B
111	A-11	B
112	A-12	A
113	A-13	A
114	A-14	A
115	A-17	B
116	A-18	B
117	A-19	B
118	A-20	B
119	A-21	B
120	A-22	A
121	A-23	A
122	A-24	A
123	A-25	A
124	A-26	A
125	A-27	A
126	A-28	A
127	A-29	A
128	A-30	A
129	A-31	A
130	A-32	A
131	A-33	A
132	A-34	A
133	A-35	A
134	A-36	A
135	A-37	A
136	A-38	A
137	A-39	A
138	A-40	A
139	A-41	A
140	A-42	A
c101	-	E
c102	AR-1	D
c103	AR-2	D
c104	AR-3	D

[0174] 表2から明らかなように、正極活物質を変えても実施例1と同様の結果が得られた。

[0175] [実施例3]

＜LMOを用いた試験＞

No. 101～103、106、108～112、115およびc101～c104の非水二次電池用電解液について、3極セルを用いて、 P_{Ox2} [%]（非水二次電池用電解液が含有する有機溶媒の内、酸化された有機溶媒の割合）を算出した。

[0176] 3極セルで用いた正極は、下記組成の合材と、集電体としてアルミ箔を用いて作製した。以下、このようにして作製した正極を、LMO正極と称す。

正極活物質：ニッケルマンガン酸リチウム（ $LiMnO_2$ ）

85質量%

導電助剤：カーボンブラック

7質量%

バインダー：PVDF（ポリフッ化ビニリデン）

8質量%

[0177] 作用電極として前述のLMO正極を用い、参照電極及びカウンター電極としてそれぞれLi金属を用いて3極セルを組み、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。具体的には、各非水二次電池用電解液について、下記条件で電位を掃引し、合計4サイクル後のサイクリックボルタモグラムを得た。

[0178] （サイクリックボルタンメトリー測定条件）

開始電位：3.5V

到達電位：4.5V

終止電位：3.5V

掃引速度：0.1mV/sで掃引を3サイクル（初期化）行った後、

開始電位：3.5V

到達電位：5.5V

終止電位：3.5V

掃引速度：0.05mV/sで掃引を1サイクル行った。

[0179] (P_{Ox2} [%]の算出)

図4に示す、No. 101の非水二次電池用電解液のサイクリックボルタモグラムから P_{Ox2} [%]を算出した。具体的には、4.07V付近の低電位側のピークトップの酸化電流量を A_{Max2} 、4.5V時の酸化電流量を A_{ref2} 、5.5V時の酸化電流量を A_{Ox2} として、下記計算式から P_{Ox2} [%]を算出した。表3に記載のNo. 101以外の非水二次電池用電解液について、No. 101の非水二次電池用電解液と同様にして P_{Ox2} [%]を算出した。 P_{Ox2} [%]を後述の表3に示す。

$$[0180] \quad P_{Ox2}[\%] = (A_{Ox2} - A_{ref2}) / A_{Max2} \times 100$$

[0181] [表3]

非水二次電池用電解液 No.	添加剤	P_{Ox2} [%]
101	A-1	19
102	A-2	26
103	A-3	23
106	A-6	22
108	A-8	25
109	A-9	25
110	A-10	26
111	A-11	24
112	A-12	20
115	A-17	24
c101	-	55
c102	AR-1	35
c103	AR-2	40
c104	AR-3	50

[0182] 以降の記載において、表3に記載の非水二次電池用電解液をNo. で示す。

No. c101の結果から、本発明に用いられる添加剤を含有しない非水二次電池用電解液の P_{Ox2} [%]が大きかった。そのため、このような非水二次電池用電解液を非水二次電池に用いて高電位駆動させる場合、非水二次電池用電解液が劣化し、非水二次電池の性能が低下する。

また、No. c102～c104の結果から、本発明の規定を満たさない化合物を添加剤として含有する非水二次電池用電解液の P_{Ox} [%]が大きかった。そのため、このような非水二次電池用電解液を非水二次電池に用い

て高電位駆動させる場合、非水二次電池用電解液が劣化し、充放電を繰り返したときの非水二次電池の性能劣化が大きいと予測される。

これに対して、表3から明らかなように、本発明の非水二次電池用電解液は、LMO正極でも効果を奏することが分かる。この結果から、上記3極セルにおいて、LMO正極に変えてNMC正極またはLCO正極を用いた場合でも非水二次電池用電解液の劣化を抑えられると期待できる。

[0183] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0184] 本願は、2016年7月19日に日本国で特許出願された特願2016-141899、2016年10月12日に日本国で特許出願された特願2016-201159、及び、2017年1月13日に日本国で特許出願された特願2017-004064に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

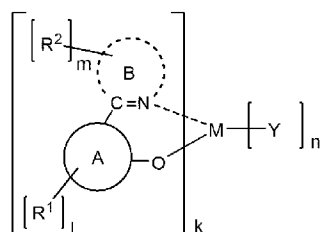
- [0185] C 正極（正極合材）
- 1 正極導電材（集電体）
 - 2 正極活物質層
- A 負極（負極合材）
- 3 負極導電材（集電体）
 - 4 負極活物質層
- 5 非水二次電池用電解液
 - 6 動作機構
 - 7 回路配線
 - 9 セパレータ
 - 10 リチウムイオン非水二次電池

- 1 2 セパレータ
- 1 4 正極シート
- 1 6 負極シート
- 1 8 負極集電体を兼ねる外装缶
- 2 0 絶縁板
- 2 2 封口板
- 2 4 正極集電体
- 2 6 ガスケット
- 2 8 圧力感応弁体
- 3 0 電流遮断素子
- 1 0 0 有底筒型形状リチウムイオン非水二次電池

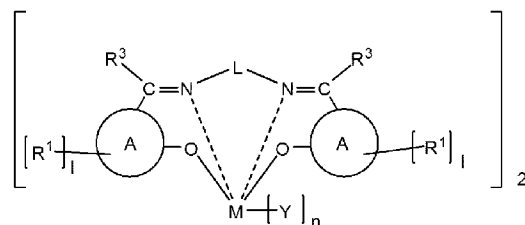
請求の範囲

[請求項1] 電解質と、有機溶媒と、下記一般式 (I) ~ (III) のいずれかで表される化合物とを含有する非水二次電池用電解液。

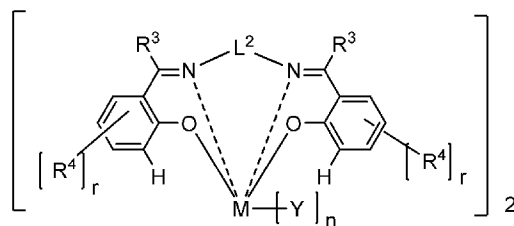
[化1]



(I)



(II)



(III)

一般式 (I) 中、k は 1 ~ 4 の整数を示し、l は 1 以上の整数を示し、m は 0 以上の整数を示し、n は 0 以上の整数を示す。

M は遷移金属を示す。

R¹ はアルキル基またはアルコキシ基を示す。

R¹ が複数ある場合、複数の R¹ は、互いに同じでも異なってもよく、互いに連結して脂肪族性または芳香族性環を形成してもよい。

A は芳香族性環を示す。A が複数ある場合、複数の A は、互いに同じでも異なってもよい。

B は含窒素芳香族複素環を示す。

R² はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基またはハロゲン原子を示す。R² が複数ある場合、複数の R² は、互いに同じでも異なってもよく、互いに連結していてもよい。

Y は 1 座の配位子を示す。

一般式 (I I) 中、 l 、 n 、 M 、 R^1 、 A および Y は、前記一般式 (I) における l 、 n 、 M 、 R^1 、 A および Y とそれぞれ同義である。

R^3 は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオール基、アルキルチオ基またはアリールチオ基を示す。

L はアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはアルケニレン基を示す。

一般式 (I I I) 中、 n 、 M および Y は、前記一般式 (I) における n 、 M および Y とそれぞれ同義であり、 R^3 は、前記一般式 (I I) における R^3 と同義である。

L^2 は、アルキレン基を示す。

r は、1～3の整数を示す。

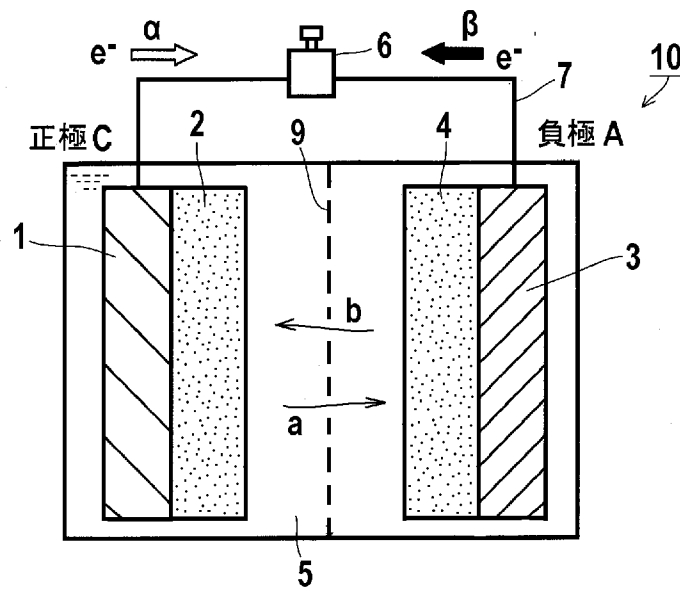
R^4 は各々独立して、メチル基、エチル基又はイソプロピル基を示す。

[請求項2] 前記一般式 (I) ～ (I I I) 中の M が、 Ti 、 Zr または Hf である、請求項1に記載の非水二次電池用電解液。

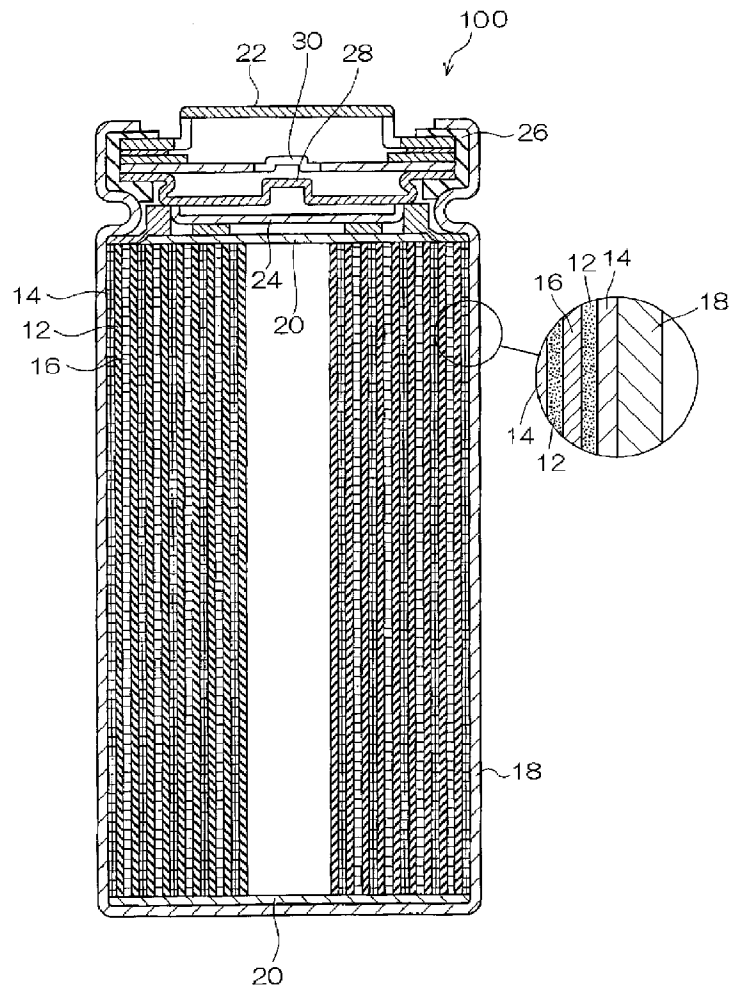
[請求項3] 前記有機溶媒としてカーボネート基を有する化合物を含有する、請求項1または2に記載の非水二次電池用電解液。

[請求項4] 正極と、負極と、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液とを具備する非水二次電池。

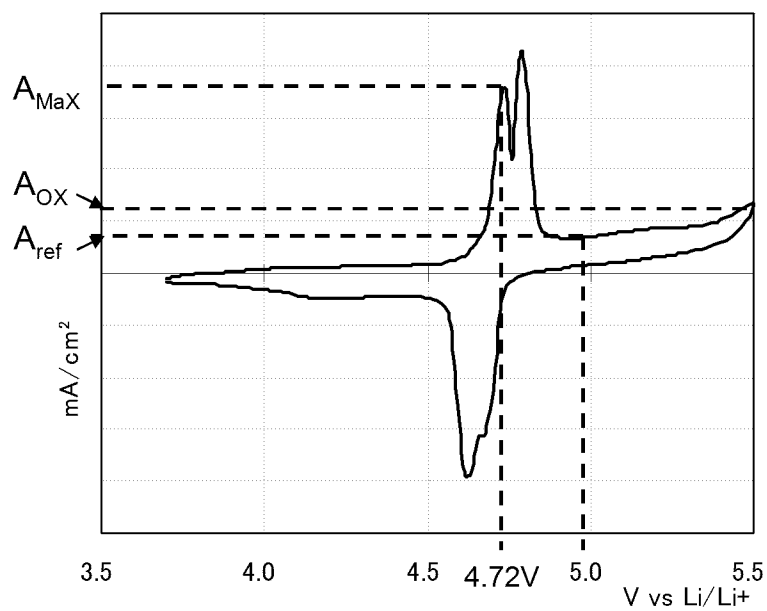
[図1]



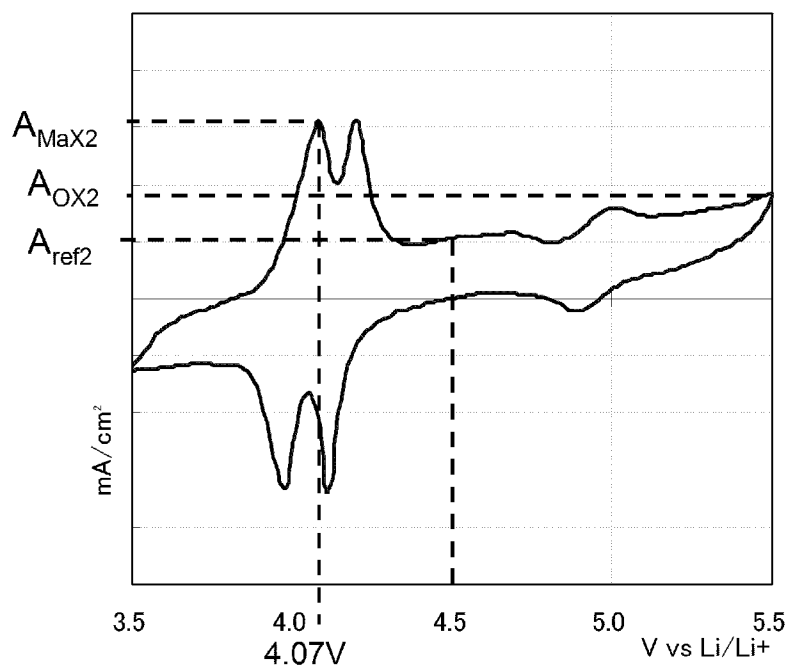
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M10/0569

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2014-146481 A (Fujifilm Corp.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims; examples & US 2015/0295276 A1 claims; examples & WO 2014/115869 A1	1-4
A	JP 2015-46376 A (Fujifilm Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; examples & WO 2015/016186 A1	1-4
A	JP 2013-62072 A (Sony Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; examples (Family: none)	1-4

☒ 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

"I" 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
18 August 2017 (18.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

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/JP2017/025781

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FRANCESCHI, Federico et al., Chemistry A European Journal, 1999, 5(2), pp.708-721	1-4

Claim 1 sets forth an electrolyte solution for nonaqueous secondary batteries, wherein a compound represented by one of general formulae (I)-(III) has a ring structure formed of a transition metal M atom, a carbon atom, an oxygen atom and a nitrogen atom.

However, only specific metals are disclosed as the transition metal M that is capable of achieving the desired objective of the present invention, and the present invention is not clearly and sufficiently disclosed by the description with respect to the other metals to the extent set forth in PCT Article 5. Consequently, claims are not supported by the description to the extent set forth in PCT Article 6.

Consequently, with respect to claim 1, a complete prior art search has been carried out on those comprising a metal that is specified by claim 2 during the preparation of this international search report.

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, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2014-146481 A (富士フイルム株式会社) 2014.08.14, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0295276 A1, claims, examples & WO 2014/115869 A1	1-4
A	JP 2015-46376 A (富士フイルム株式会社) 2015.03.12, 特許請求の範囲、実施例等 & WO 2015/016186 A1	1-4
A	JP 2013-62072 A (ソニー株式会社) 2013.04.04, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-4

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

18.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

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)

神野 将志

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 3 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	FRANCESCHI, Federico et al., Chemistry A European Journal, 1999, 5(2), pp. 708-721	1-4

請求項 1 に記載された一般式(I) ~ (I I I) で表される化合物は、遷移金属Mと炭素、酸素、窒素原子で環構造を形成する非水二次電池用電解液が記載されている。

しかし、遷移金属Mとしては、特定の金属のみが本願発明における所期の課題を達成できるものとして開示されているのみであり、他の金属について、明細書には、P C T 第 5 条に掲げる程度に明確かつ十分に発明が開示されておらず、請求の範囲は、P C T 第 6 条に掲げる程度に明細書により裏付けがされていない。

したがって、国際調査報告書の作成にあたっては、請求項 1 については、請求項 2 において特定されている金属について完全な先行技術文献調査を行った。