

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7660397号  
(P7660397)

(45)発行日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(24)登録日 令和7年4月3日(2025.4.3)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/0567(2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 10/052

請求項の数 7 (全31頁)

(21)出願番号	特願2021-34904(P2021-34904)	(73)特許権者	320011605
(22)出願日	令和3年3月5日(2021.3.5)		MUアイオニックソリューションズ株式
(65)公開番号	特開2022-135234(P2022-135234		会社
	A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43)公開日	令和4年9月15日(2022.9.15)	(74)代理人	110002860
審査請求日	令和5年11月16日(2023.11.16)		弁理士法人秀和特許事務所
		(72)発明者	野澤 遼
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
			MUアイオニックソリューションズ株式
			会社内
		審査官	松嶋 秀忠

最終頁に続く

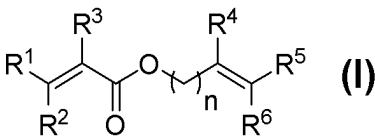
(54)【発明の名称】 非水系電解液及び該非水系電解液を備える非水系電解液二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)で表される化合物(A)と、P - F結合及びP = O結合を有するリン酸塩、S - F結合を有するスルホン酸塩、並びにオキサレート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物(B)と、を含有することを特徴とする非水系電解液。

【化1】



10

(式(I)中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基であり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>、及びR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。nは0 ~ 4の整数である。)

【請求項2】

前記式(I)中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数2 ~ 6のアルケニル基、炭素数6 ~ 12のアリール基、又は炭素数7 ~ 18のアラルキル基である、請求項1に記載の非水系電解液。

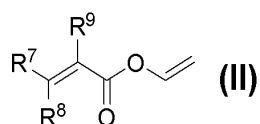
【請求項3】

前記式(I)で表される化合物(A)が、下記式(II)で表されるビニルエステル化

20

合物及び／又は式（Ⅲ）で表されるアリルエステル化合物である、請求項１又は２に記載の非水電解液。

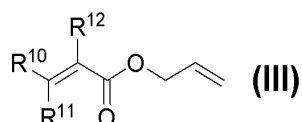
【化２】



（式（Ⅲ）中、 $R^7 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基であり、 $R^7$ と $R^8$ 、 $R^7$ と $R^9$ は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。）

10

【化３】



（式（Ⅲ）中、 $R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基であり、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。）

【請求項４】

前記式（Ⅲ）で表される化合物（Ａ）がメタクリル酸アリルである、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水系電解液。

20

【請求項５】

前記式（Ⅲ）で表される化合物（Ａ）を０．０１質量％以上、１０質量％以下含有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の非水系電解液。

【請求項６】

前記Ｐ－Ｆ結合及びＰ＝Ｏ結合を有するリン酸塩、Ｓ－Ｆ結合を有するスルホン酸塩、並びにオキサート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる１種以上の化合物（Ｂ）を、０．０１質量％以上、１０質量％以下含有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の非水系電解液。

【請求項７】

30

金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、請求項１～６のいずれか１項に記載の非水系電解液と、を備える非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、非水系電解液及び該非水系電解液を備える非水系電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

含リチウム遷移金属酸化物を正極に用い、非水溶媒を電解液に用いるリチウム非水系電解液二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の小型電源から、自動車や鉄道、ロードレベリング用の大型電源まで広範な用途に適用されている。しかしながら、近年の非水系電解液二次電池に対する高性能化の要求はますます高まっており、各種特性の向上が強く要求されている。

40

【０００３】

これまでに、特定の添加剤を電解液中に含有させたり、特定の電解液と電極を組み合わせたりすることで、エネルギーデバイスの電池特性を向上する方法が提案されている。例えば、特許文献１は、蓄電デバイス用、特にＳｉ系の負極活物質を含有するリチウムイオン蓄電池用の電解液に関し、Ｓｉ系の負極活物質を含有する負極及び特定の炭素－炭素二重結合を有するエステル化合物を含有する非水系電解液を備えることにより蓄電デバイス

50

のサイクル時の放電容量維持率を向上させることが提案されている。

【 0 0 0 4 】

特許文献 2 には、非水電解液電池の充放電サイクルにおける放電容量維持率の向上のために、特定の飽和鎖状カルボン酸エステル及び不飽和鎖状カルボン酸エステルを含有する電解液が提案されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 3 には、高温保存時の電池の膨張を抑制しつつ、サイクル時の放電容量維持率を向上させるために、電解液中に特定の不飽和カルボン酸エステルを含有させ、特定の外装部材に収容し非水電解液二次電池とすることが提案されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 4 には、スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池において、高温特性や保存特性を向上させるために、特定の重合性有機化合物を含有する非水系電解液が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【文献】国際公開第 2 0 1 9 - 1 1 3 5 2 8 号

【文献】特開 2 0 0 7 - 3 3 5 1 7 0 号公報

【文献】特開 2 0 0 9 - 1 5 2 1 3 3 号公報

【文献】特開 2 0 0 0 - 2 2 3 1 5 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

近年の非水系電解液二次電池は、特に電池搭載自動車が求める要求特性がますます高くなり、高温保存後の電池容量の向上が高いレベルで求められている。これまでに、例えば、ジフルオロリン酸リチウムなどのリン酸塩が非水系電解液二次電池の添加剤として検討されている。

しかしながら、特許文献 1 では、特定の負極活物質を含有する負極、炭素 - 炭素二重結合を有するエステル化合物を含有する非水電解液を組み合わせることによる非水系電解液二次電池のサイクル時の容量維持率の向上が検討されているが、高温保存後の電池抵抗に関しては着目されておらず検討されていない。また、特許文献 2 では、サイクル試験時の放電容量維持率の向上が検討されているが、高温保存後の電池抵抗に関しては着目されておらず、検討されていない。さらに、特許文献 3 では、特定の外装部材と特定の不飽和カルボン酸エステルを有する電解液を組み合わせることによるサイクル特性の向上が検討されているが、特定の不飽和カルボン酸エステル以外の電解液の成分としては、溶媒と、溶媒に溶解された電解質塩とを含むこと、並びにハロゲン化炭酸エステルまたは炭素 - 炭素多重結合を有する炭酸エステルを含有することが好ましいことが記載されているのみである。さらに、特許文献 4 では、飽和鎖状カルボン酸エステルに適した添加剤を選択することにより、充放電サイクルにおける放電容量維持率を向上させることが検討されているが、非水電解液の成分として、特定の飽和および不飽和鎖状カルボン酸エステル以外には、溶媒と、溶媒に溶解された電解質塩とを含むことが記載されているのみである。

【 0 0 0 9 】

本発明では、高温保存後の非水系電解液二次電池の直流抵抗 ( D C R ) の増加を抑制し得る非水系電解液を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者は、上記の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炭素 - 炭素不飽和結合を有するエステル化合物と、特定のリン酸塩、スルホン酸塩又はホウ酸塩とを含有することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 1 1 】

10

20

30

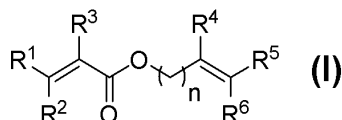
40

50

即ち、本発明の要旨は、以下に存する。

[ 1 ] 式 ( I ) で表される化合物 ( A ) と、 P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩、 S - F 結合を有するスルホン酸塩、並びに B - F 結合及び / 又はオキサラート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物 ( B ) と、を含有することを特徴とする非水系電解液。

【化 1】



10

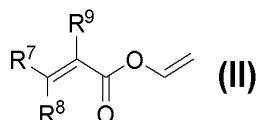
( 式 ( I ) 中、 R <sup>1</sup> ~ R <sup>6</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基であり、 R <sup>1</sup> と R <sup>2</sup>、 R <sup>1</sup> と R <sup>3</sup>、 R <sup>4</sup> と R <sup>5</sup>、及び R <sup>5</sup> と R <sup>6</sup> は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。 n は 0 ~ 4 の整数である。 )

[ 2 ] 前記式 ( I ) 中、 R <sup>1</sup> ~ R <sup>6</sup> が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 18 のアラルキル基である、 [ 1 ] に記載の非水系電解液。

[ 3 ] 前記式 ( I ) で表される化合物 ( A ) が、下記式 ( II ) で表されるビニルエステル化合物及び / 又は式 ( III ) で表されるアリルエステル化合物である、 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の非水系電解液。

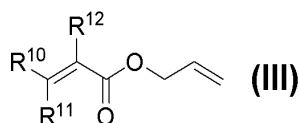
20

【化 2】



( 式 ( II ) 中、 R <sup>7</sup> ~ R <sup>9</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基であり、 R <sup>7</sup> と R <sup>8</sup>、 R <sup>7</sup> と R <sup>9</sup> は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。 )

【化 3】



30

( 式 ( III ) 中、 R <sup>10</sup> ~ R <sup>12</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基であり、 R <sup>10</sup> と R <sup>11</sup>、 R <sup>10</sup> と R <sup>12</sup> は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。 )

[ 4 ] 前記式 ( I ) で表される化合物 ( A ) がメタクリル酸アリルである、 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の非水系電解液。

[ 5 ] 前記式 ( I ) で表される化合物 ( A ) を 0 . 0 1 質量 % 以上、 1 0 質量 % 以下含有する、 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の非水系電解液。

40

[ 6 ] 前記 P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩、 S - F 結合を有するスルホン酸塩、 B - F 結合を有するホウ酸塩及びオキサラート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物 ( B ) を、 0 . 0 1 質量 % 以上、 1 0 質量 % 以下含有する、 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の非水系電解液。

[ 7 ] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の非水系電解液と、を備える非水系電解液二次電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

50

本発明によれば、高温保存後の非水系電解液二次電池のDCRの増加を抑制し得る非水系電解液を提供できる。また、当該非水系電解液を備えた非水系電解液二次電池を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

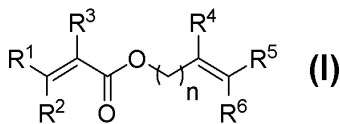
以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。ただし、以下に記載する説明は本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

【0014】

[1. 非水系電解液]

本発明の実施形態に係る非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様に、電解質、これを溶解する非水溶媒を含有し、さらに、式(I)で表される化合物(A)（以下、炭素-炭素不飽和結合を有するエステル化合物と記す場合がある）、且つP-F結合及びP=O結合を有するリン酸塩、S-F結合を有するスルホン酸塩、並びにB-F結合及び/又はオキサレート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物(B)（以下、「併用添加剤」と記す場合がある）を含有する非水系電解液である。

【化4】



（式(I)中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基であり、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、又はR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。nは0～4の整数である。）

本発明に係る非水系電解液は、高温保存後の電池容量を改善し得る。このような優れた効果を奏する理由について、本発明者は以下のように推測する。

二次電池の充放電に伴い、式(I)で表される化合物(A)の炭素-炭素不飽和結合が電極上で反応して化合物(A)が多量化し、さらにP-F結合及びP=O結合を有するリン酸塩、S-F結合を有するスルホン酸塩、並びにB-F結合及び/又はオキサレート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物(B)と反応し、電極上で難溶解性かつ強固な共被膜を形成することで、電極活物質と溶媒等との副反応を抑制すると考える。

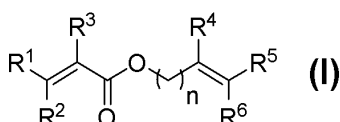
すなわち、本発明は、非水系電解液中に、炭素-炭素不飽和結合を有するエステル化合物とP-F結合及びP=O結合を有するリン酸塩、S-F結合を有するスルホン酸塩、並びにB-F結合及び/又はオキサレート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物とを含有させることで、従来より高いレベルまで、高温保存後のDCR増加を抑制できると考える。

以下、各構成について説明する。

【0015】

[1-1. 式(I)で表される化合物(A)（炭素-炭素不飽和結合を有するエステル化合物）]

【化5】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

式 ( I ) 中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。なかでも、フッ素原子が、電解液への安定性の点で好ましい。

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はアラルキル基が挙げられる。なかでも、アルキル基、アルケニル基、アリール基、及びアラルキル基が好ましく、アルキル基及びアルケニル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。なお、炭化水素基はフッ素原子等の置換基を有していてもよい。また、アリール基は、任意の環原子がヘテロ原子で置換されているヘテロアリール基も含むものとする。

10

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基等が挙げられる。なかでも、炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基が、電解液への溶解性の点で好ましい。

アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基、3-メチル 2-ブテニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプテニル基、及び 7-オクテニル基等が挙げられる。なかでも、炭素数が 2 ~ 6 のアルケニル基が電解液への溶解性の点で好ましい。

アルキニル基としては、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基、6-ヘプチニル基、及び 7-オクチニル基等が挙げられる。なかでも、炭素数が 2 ~ 6 のアルキニル基が電解液への溶解性の点で好ましい。

20

アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、及びベンジル基等が挙げられる。なかでも、炭素原子数が 6 ~ 12 のアリール基が好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、及び 2-ナフチル基が電解液への溶解性の点で特に好ましい。

アラルキル基としては、フェニルメチル基 (ベンジル基)、フェニルエチル基 (フェネチル基)、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、及びフェニルイソプロピル基等が挙げられる。なかでも、ベンジル基及びフェネチル基が好ましく、ベンジル基が電解液への安定性の点で特に好ましい。

30

式 ( I ) 中の  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^1$  と  $R^3$ 、 $R^4$  と  $R^5$ 、又は  $R^5$  と  $R^6$  はそれぞれ互いに結合し環状構造を形成していてもよい。本明細書では、 $R^1 \sim R^6$  は、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^1$  と  $R^3$ 、 $R^4$  と  $R^5$ 、又は  $R^5$  と  $R^6$  が互いに結合して形成した環において、1つの C - C 結合を切断した場合に生成する基も含む。

$R^1$ 、 $R^2$  並びに  $R^1$  及び  $R^2$  が結合する炭素、又は  $R^5$ 、 $R^6$  並びに  $R^5$  及び  $R^6$  が結合する炭素から構成される環状構造としては、シクロヘキセン環、シクロペンテン環等の脂環式炭素環が挙げられる。なかでも、シクロヘキセン環が電解液への安定性の点で好ましい。

$R^1$ 、 $R^3$  並びに、 $R^1$  及び  $R^2$  が結合する炭素と  $R^3$  及びエステル基が結合する炭素との炭素 - 炭素二重結合、 $R^4$ 、 $R^5$  並びに、 $R^4$  及びメチレン基若しくはエステル基の酸素原子が結合する炭素と  $R^5$  及び  $R^6$  が結合する炭素との炭素 - 炭素二重結合から構成される環状構造としては、シクロヘキセン環、シクロペンテン環等の脂環式炭素環；ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環；等が挙げられる。なかでも、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ナフタレン環が電解液への安定性の点で好ましく、シクロヘキセン環、ベンゼン環、及びナフタレン環がより好ましく、シクロヘキセン環、及びベンゼン環がさらに好ましい。また、環状構造の水素原子がフッ素原子等のハロゲン原子に置換されてもよい。

40

$R^1 \sim R^6$  としては水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。

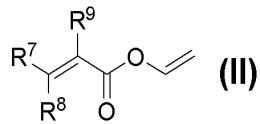
*n* は 0 ~ 4 の整数であり、電解液への溶解性の点で好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 であり、さらに好ましくは 1 である。

50

## 【 0 0 1 7 】

電解液中での安定性の観点から、より好ましくは、以下の一般式 (II) で表されるビニルエステル化合物及び / 又は一般式 (III) で表されるアリルエステル化合物である。

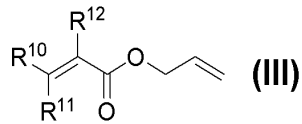
## 【 化 6 】



( 式 ( I I ) 中、 $R^7 \sim R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基であり、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^7$  と  $R^9$  は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。)

10

## 【 化 7 】



( 式 ( I I I ) 中、 $R^{10} \sim R^{12}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基であり、 $R^{10}$  と  $R^{11}$ 、 $R^{10}$  と  $R^{12}$  は互いに結合し環状構造を形成していてもよい。)

20

一般式 ( I I ) における  $R^7 \sim R^9$ 、及び一般式 ( I I I ) における  $R^{10} \sim R^{12}$  は、それぞれ一般式 ( I ) における  $R^1 \sim R^3$  と同義である。

## 【 0 0 1 8 】

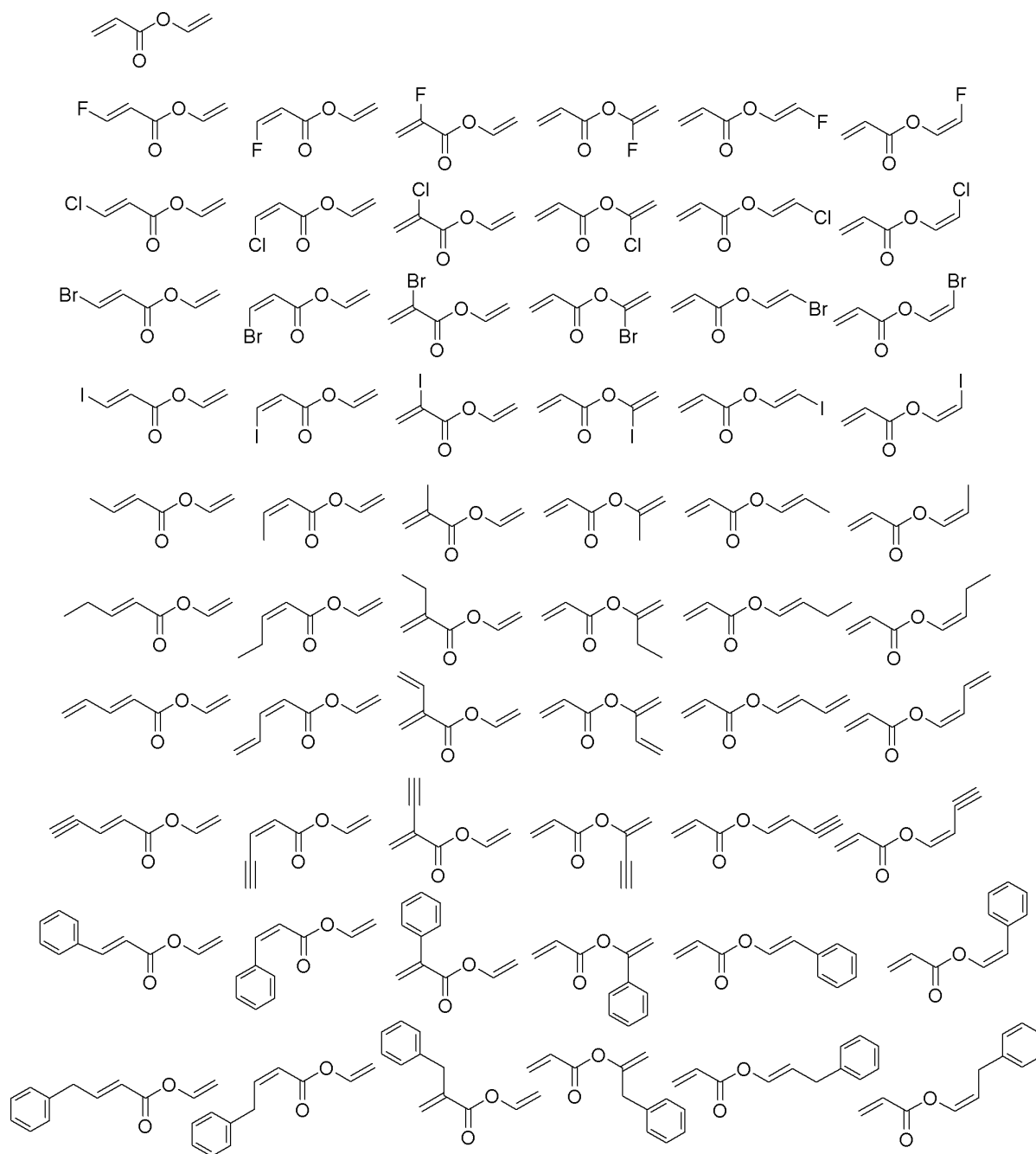
式 ( I ) で表される化合物としては、具体的には以下の化合物が挙げられる。

30

40

50

## 【化 8】



## 【 0 0 1 9 】

10

20

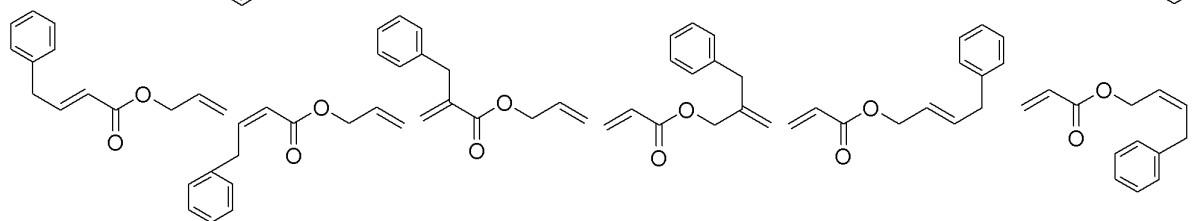
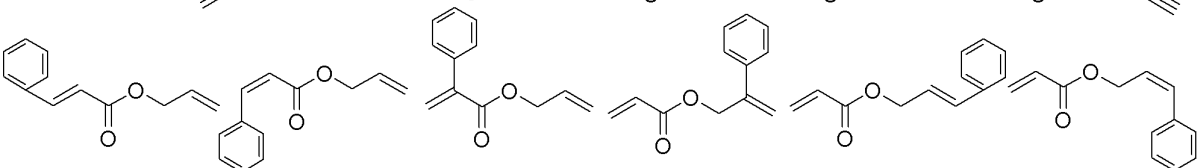
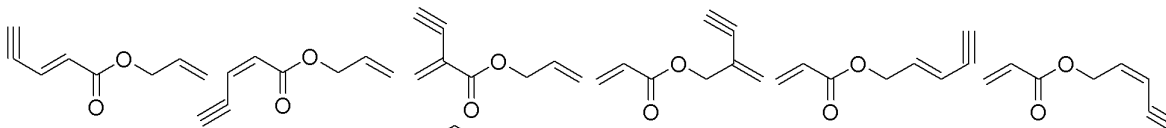
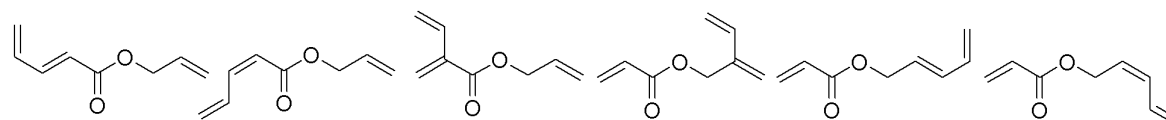
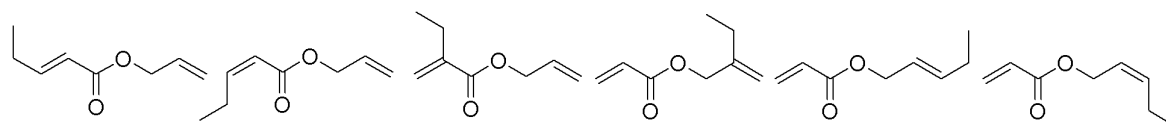
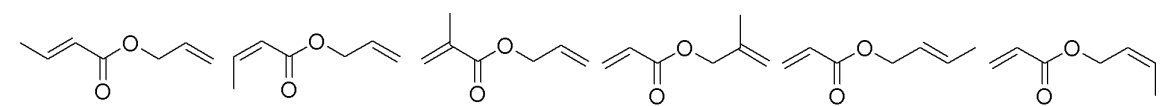
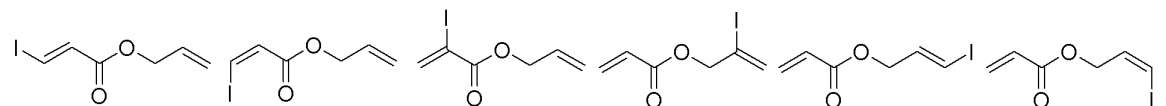
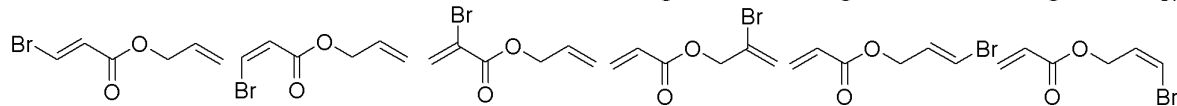
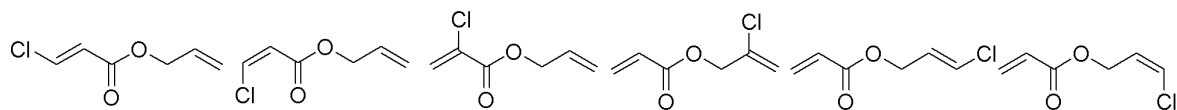
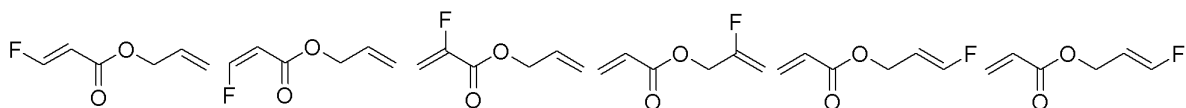
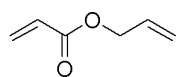
30

40

50



## 【化 9】



## 【 0 0 2 0 】

なかでも、以下の化合物が好ましい。

10

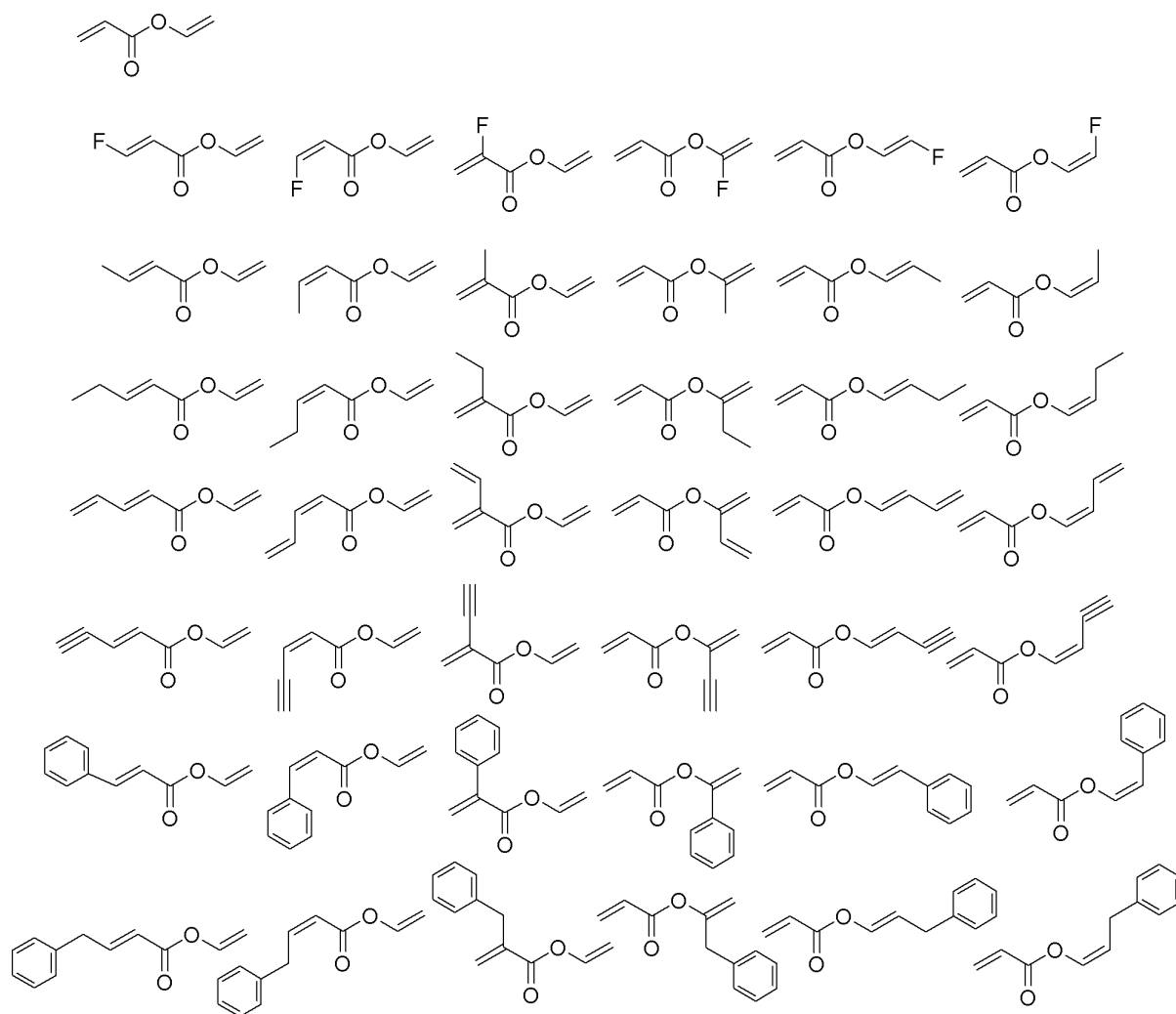
20

30

40

50

【化 1 0】



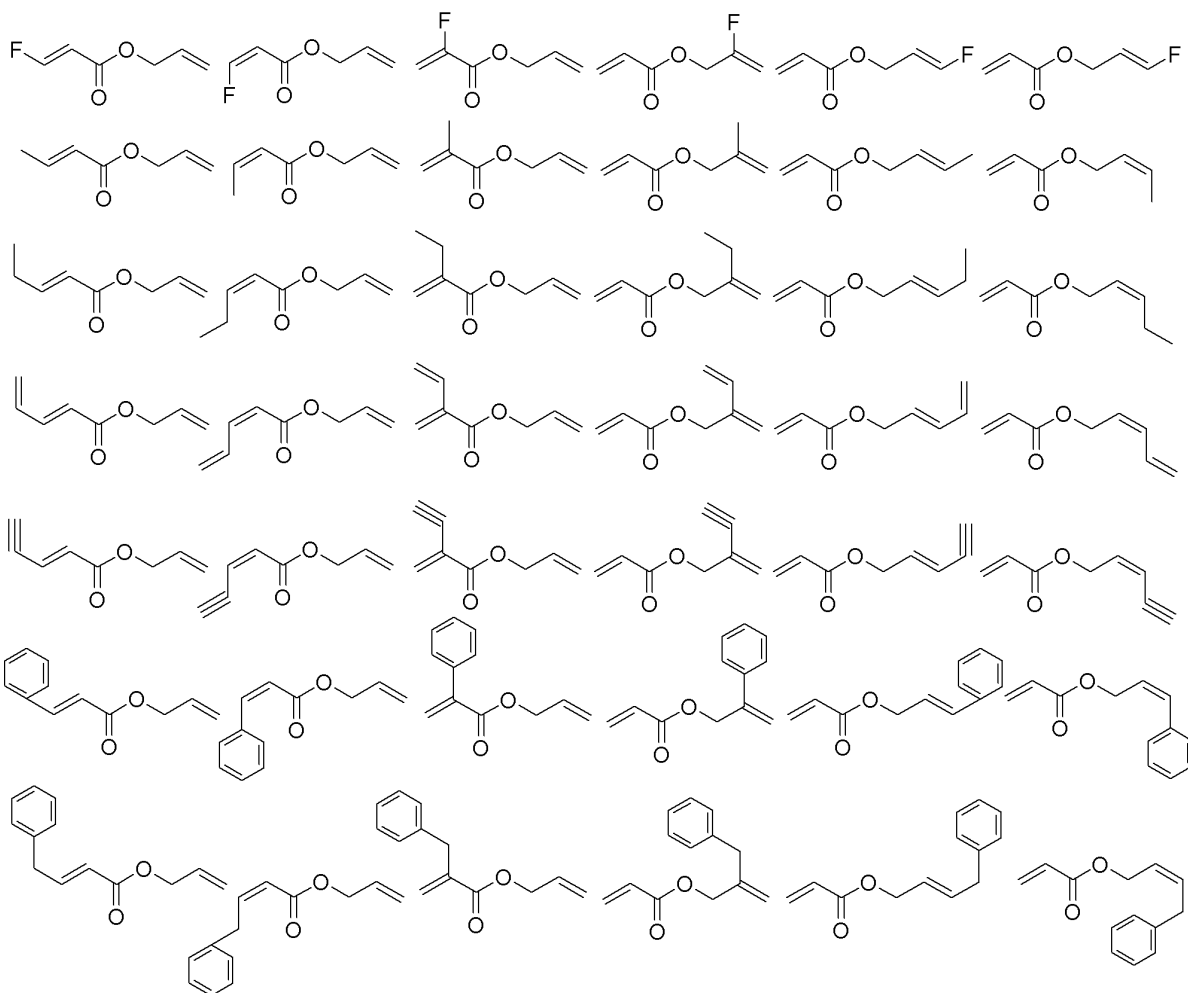
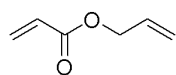
【 0 0 2 1】

30

40

50

## 【化 1 1】



10

20

30

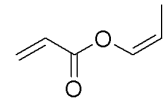
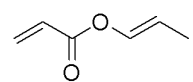
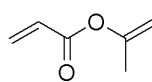
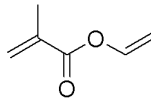
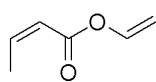
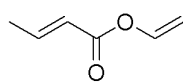
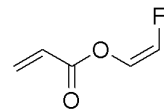
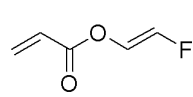
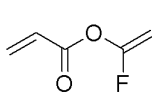
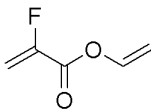
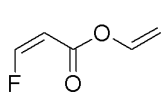
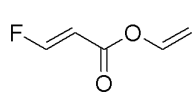
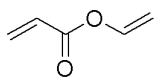
## 【 0 0 2 2】

より好ましくは、以下の化合物が挙げられる。

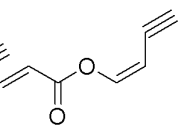
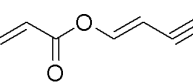
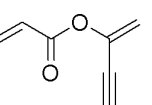
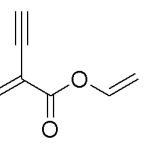
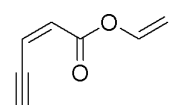
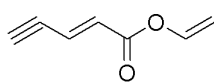
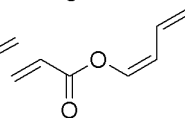
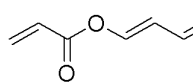
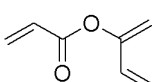
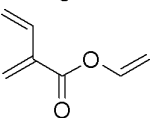
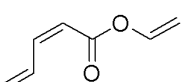
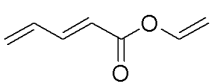
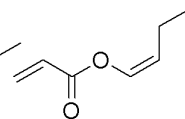
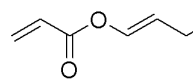
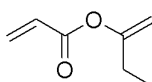
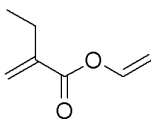
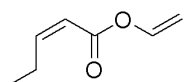
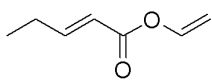
40

50

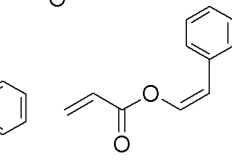
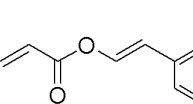
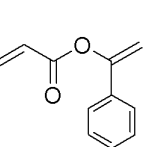
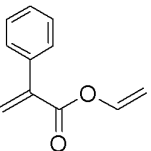
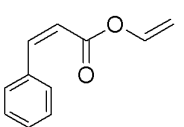
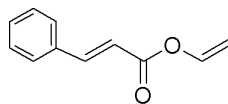
【化 1 2】



10



20



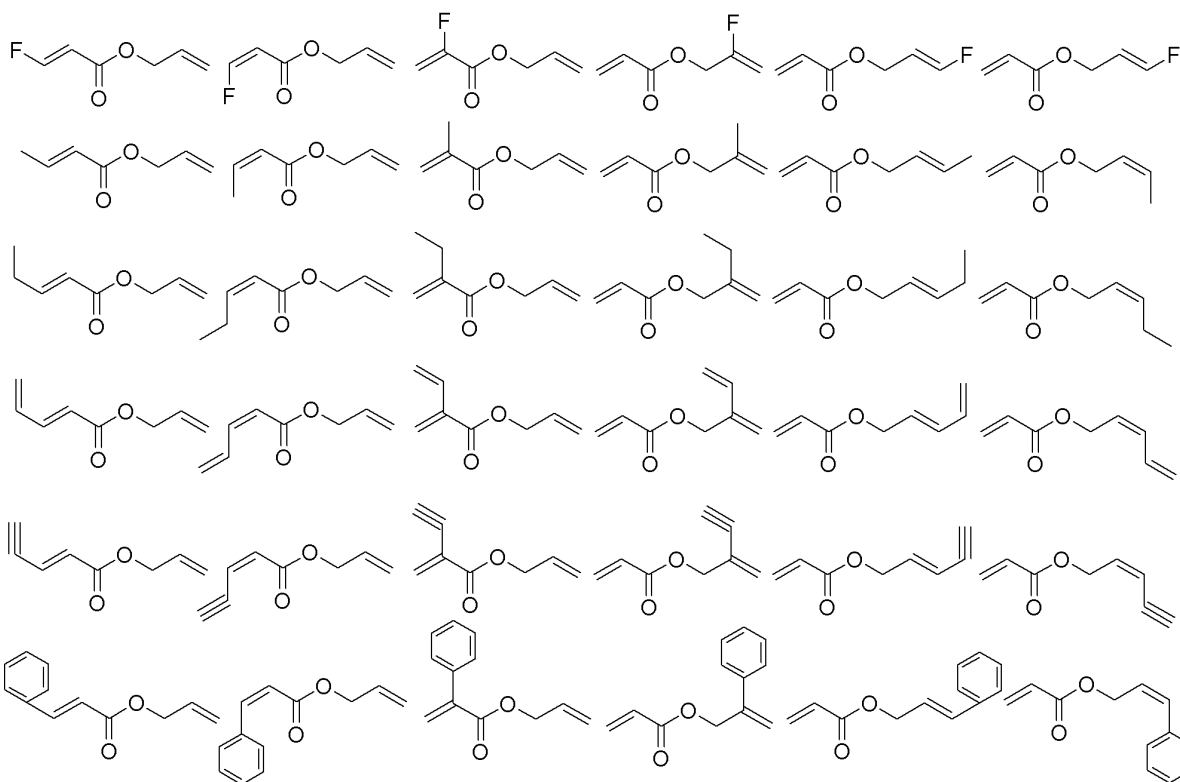
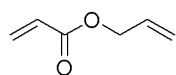
【 0 0 2 3 】

30

40

50

## 【化 1 3】



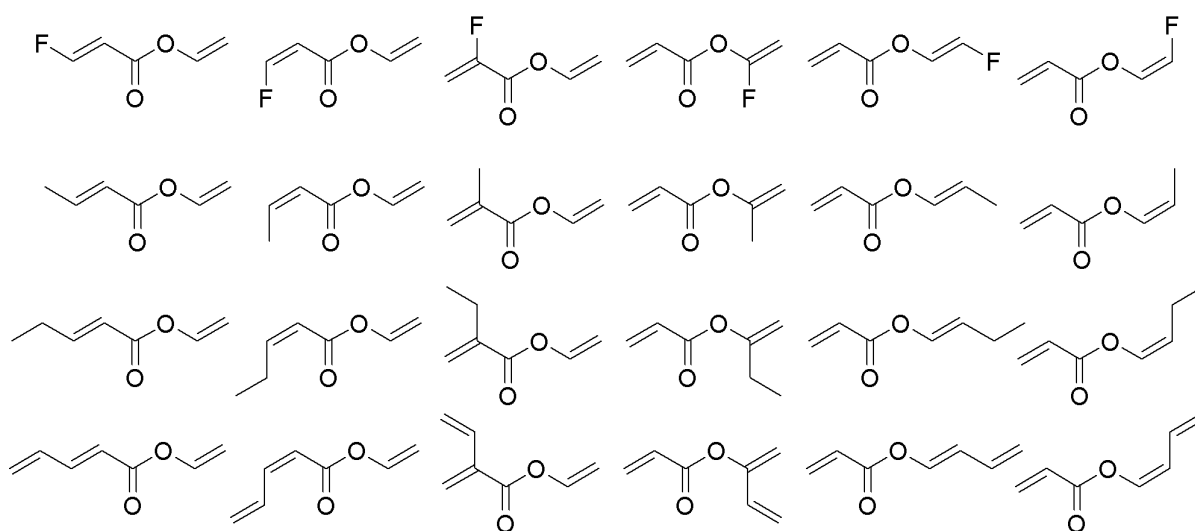
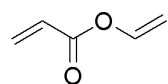
10

20

## 【 0 0 2 4】

より好ましくは、以下の化合物が挙げられる。

## 【化 1 4】



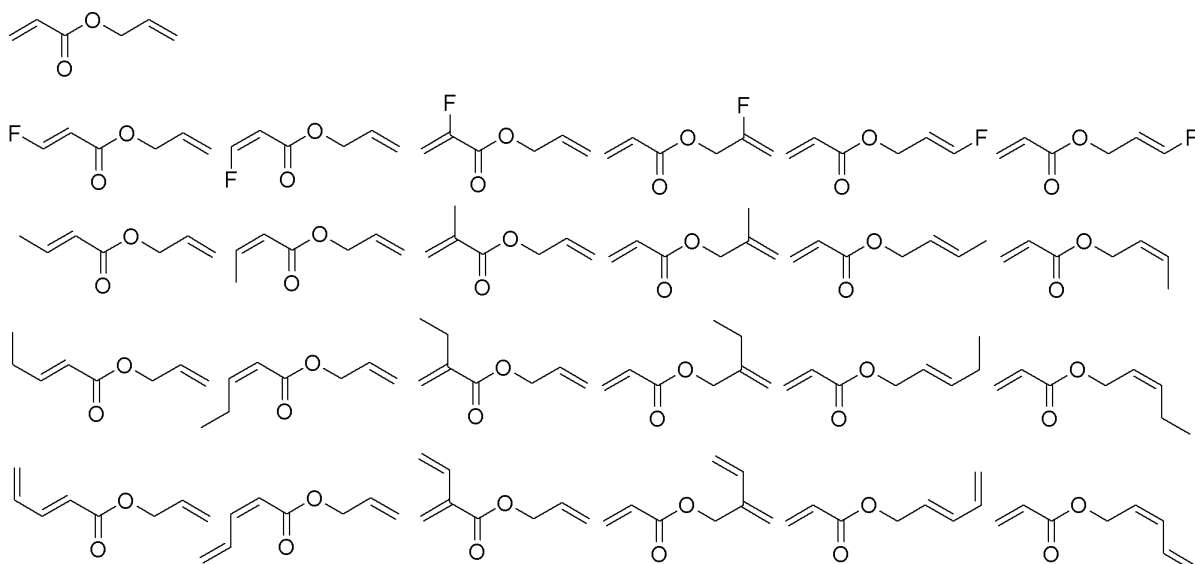
30

40

## 【 0 0 2 5】

50

## 【化 1 5】

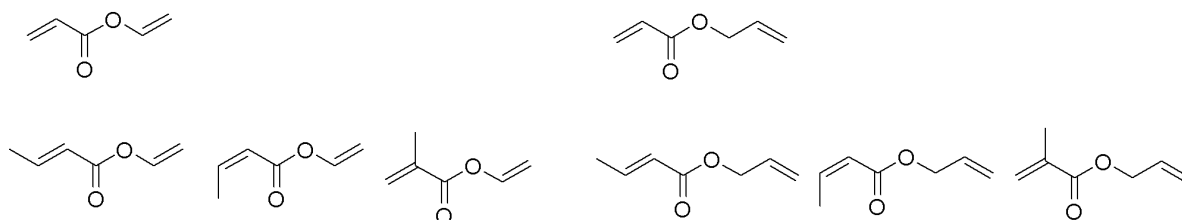


10

## 【 0 0 2 6】

より好ましくは以下の化合物が挙げられる。

## 【化 1 6】

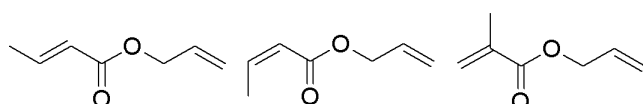


20

## 【 0 0 2 7】

より好ましくは以下の化合物が挙げられる。電極上での過剰な反応が抑制できるためである。

## 【化 1 7】



30

## 【 0 0 2 8】

式 (I) で表される化合物の含有量は、特段の制限はないが、非水系電解液の全量に対して、通常 0.01 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上であり、また、通常 10 質量% 以下、好ましくは 8 質量% 以下、より好ましくは 6 質量% 以下、さらに好ましくは 4 質量% 以下である。式 (I) で表される化合物は、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よい。

40

炭素 - 炭素不飽和結合を有するエステル化合物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。

## 【 0 0 2 9】

[ 1 - 2 . P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩、S - F 結合を有するスルホン酸塩、B - F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩：化合物 (B) (併用添加剤) ]

[ 1 - 2 - 1 . P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩 ]

P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩としては特に限定されないが、具体的にはモノ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、モノフルオロリン酸カリ

50

ウム、モノフルオロリン酸ルビジウム、モノフルオロリン酸セシウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸ルビジウム、ジフルオロリン酸セシウム、モノフルオロモノメチルリン酸リチウム、モノフルオロモノメチルリン酸ナトリウム、モノフルオロモノメチルリン酸カリウム、モノフルオロモノメチルリン酸ルビジウム、モノフルオロモノメチルリン酸セシウムが挙げられる。なかでも、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が電解液安定性の点で特に好ましい。

P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩の含有量は、特段の制限はないが、非水系電解液全量に対して、通常 0.01 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上であり、また、通常 10 質量% 以下、好ましくは 8 質量% 以下、より好ましくは 6 質量% 以下である。P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩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。

10

#### 【0030】

##### [1-2-2. S - F 結合を有するスルホン酸塩]

S - F 結合を有するスルホン酸塩としては特に限定されないが、具体的には、フルオロスルホン酸リチウム、フルオロスルホン酸ナトリウム、フルオロスルホン酸カリウム、フルオロスルホン酸ルビジウム、フルオロスルホン酸セシウム等のフルオロスルホン酸塩；ビスフルオロスルホニルイミドリチウム等のフルオロスルホニルイミド塩；等が挙げられる。電解液安定性の点でフルオロスルホン酸塩が好ましく、フルオロスルホン酸リチウムがさらに好ましい。

20

S - F 結合を有するスルホン酸塩の含有量は、特段の制限はないが、非水系電解液全量に対して、通常 0.01 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上であり、また通常 10 質量% 以下、好ましくは 8 質量% 以下、より好ましくは 6 質量% 以下である。

#### 【0031】

##### [1-2-3. B - F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩]

本発明の B - F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩としては特に限定されないが、具体的には、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸ルビジウム、テトラフルオロホウ酸セシウム、トリフルオロモノメチルホウ酸リチウム、ジフルオロジメチルホウ酸リチウム、又はトリメチルモノフルオロホウ酸リチウム等の B - F 結合を有するホウ酸塩；ビスオキサレートホウ酸リチウム、ビスオキサレートホウ酸ナトリウム、ビスオキサレートホウ酸カリウム、ビスオキサレートホウ酸ルビジウム、又はビスオキサレートホウ酸セシウム等のオキサレート基を有するホウ酸塩；モノオキサレートジフルオロホウ酸リチウム、モノオキサレートジフルオロホウ酸ナトリウム、モノオキサレートジフルオロホウ酸カリウム、又はモノオキサレートジフルオロホウ酸セシウム等の B - F 結合及びオキサレート基を有するホウ酸塩；等が挙げられる。なかでも、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、ビスオキサレートホウ酸リチウム、及びモノオキサレートジフルオロホウ酸リチウムが、電解液安定性の点で特に好ましい。

30

40

B - F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩の含有量は、特段の制限はないが、非水系電解液の全量に対して、0.01 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上であり、また、10 質量% 以下、好ましくは 8 質量% 以下、より好ましくは 6 質量% 以下である。B - F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩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。

#### 【0032】

P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩、S - F 結合を有するスルホン酸塩、並びに B - F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩からなる群より選ばれる化合物 (B) を 2 種以上含有する場合の総含有量は、非水系電解液の全量に対して、通常 0.01 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上であり

50

、また、通常 10 質量%以下、好ましくは、8 質量%以下、より好ましくは 6 質量%以下である。

【0033】

[1-3. 電解質]

<リチウム塩>

非水系電解液における電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、この用途に用いられることが知られているものであれば特に制限がなく、任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

【0034】

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。

【0035】

中でも、フルオロホウ酸リチウム塩類として  $\text{LiBF}_4$ ；フルオロリン酸リチウム塩類として  $\text{LiPF}_6$ ；スルホン酸リチウム塩類として、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ；リチウムイミド塩類として  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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 - パーフオロプロパンジスルホニルイミド；リチウムメチド塩類として、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ；リチウムオキサレート塩類としてモノオキサレートジフルオロホウ酸リチウム、ビスオキサレートホウ酸リチウム ( $\text{LiBOB}$ )、リチウムテトラフルオロオキサレートフォスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサレート)フォスフェート、リチウムトリス(オキサレート)フォスフェート；等が、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効果がある点からより好ましい。さらに好ましくは、 $\text{LiPF}_6$  又はリチウムビス(オキサレート)ボレートであり、特に好ましくは  $\text{LiPF}_6$  である。また、上記電解質は、単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。ただし、[1-2-1. P-F 結合及び P=O 結合を有するリン酸塩] ~ [1-2-3. B-F 結合及び / 又はオキサレート基を有するホウ酸塩] 記載の併用添加剤に該当するリチウム塩電解質が非水系電解液に含まれる場合、併用添加剤に該当するリチウム塩以外の電解質を必ず含有する。

2 種類以上の電解質の組み合わせとして、特段の制限はないが、 $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiBF}_4$  の組み合わせ並びに  $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  の組み合わせが好ましく挙げられる。なかでも、 $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiBF}_4$  の組み合わせが好ましい。

【0036】

非水系電解液中の電解質の総濃度は、特に制限はないが、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。電解質の総濃度が上記範囲内であると、電気伝導率が電池動作に適正となるため、十分な出力特性が得られる傾向にある。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。

【0037】

[1-4. 非水系溶媒]

本発明の一実施形態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。用いられる非水系溶媒は上述した電解質を溶解すれば特に制限はなく、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、飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル(ただし、式(I)で表される化合物を除く。)、環状カルボン酸エステル、エーテル系化合物、及びスルホン系化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。有機溶媒は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。



2 種以上の有機溶媒の組み合わせとして、特段の制限はないが、飽和環状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル及び鎖状カーボネート、並びに飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルが挙げられる。なかでも、飽和環状カーボネート及び鎖状カーボネート、並びに飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルが好ましい。

【0038】

[ 1 - 4 - 1 . 飽和環状カーボネート ]

飽和環状カーボネートとしては、例えば、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を有するものが挙げられ、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から炭素数 2 ~ 3 の飽和環状カーボネートが好ましく用いられる。

【0039】

飽和環状カーボネートとしては、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが好ましく、酸化・還元されにくいエチレンカーボネートがより好ましい。飽和環状カーボネートは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0040】

飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 3 体積 % 以上、好ましくは 5 体積 % 以上であり、一方、通常 90 体積 % 以下、好ましくは 85 体積 % 以下、より好ましくは 80 体積 % 以下である。この範囲とすることで、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなり、非水系電解液の酸化・還元耐性が向上し、高温保存時の安定性が向上する傾向にある。

なお、本実施形態における体積 % とは 25 、1 気圧における体積を意味する。

【0041】

[ 1 - 4 - 2 . 鎖状カーボネート ]

鎖状カーボネートとしては、通常炭素数 3 ~ 7 のものが用いられ、電解液の粘度を適切な範囲に調整するために、炭素数 3 ~ 5 の鎖状カーボネートが好ましく用いられる。

【0042】

鎖状カーボネートとしては、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - n - プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n - プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル - n - プロピルカーボネートが挙げられる。特に好ましくはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートである。

【0043】

また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート類（以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある。）も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1 以上であれば特に制限されないが、通常 6 以下であり、好ましくは 4 以下である。フッ素化鎖状カーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、当該複数のフッ素原子は同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。

フッ素化鎖状カーボネートとしては、フルオロメチルメチルカーボネート等のフッ素化ジメチルカーボネート誘導体；2 - フルオロエチルメチルカーボネート等のフッ素化エチルメチルカーボネート誘導体；エチル - （2 - フルオロエチル）カーボネート等のフッ素化ジエチルカーボネート誘導体；等が挙げられる。

【0044】

鎖状カーボネートは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0045】

鎖状カーボネートの含有量は特に限定されないが、非水系電解液の非水系溶媒全量に対

10

20

30

40

50

して、通常 15 体積% 以上であり、好ましくは 20 体積% 以上、より好ましくは 25 体積% 以上であり、また、通常 90 体積% 以下、好ましくは 85 体積% 以下、より好ましくは 80 体積% 以下である。鎖状カーボネートの含有量を上記範囲とすることによって、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液二次電池の出力特性を良好な範囲としやすくなる。

【0046】

さらに、特定の鎖状カーボネートに対して、エチレンカーボネートを特定の含有量で組み合わせることにより、電池性能を著しく向上させることができる。

【0047】

例えば、特定の鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを選択した場合、エチレンカーボネートの含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 15 体積% 以上、好ましくは 20 体積% 以上、また、通常 45 体積% 以下、好ましくは 40 体積% 以下であり、ジメチルカーボネートの含有量は、非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 20 体積% 以上、好ましくは 30 体積% 以上、また、通常 50 体積% 以下、好ましくは 45 体積% 以下であり、エチルメチルカーボネートの含有量は非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 20 体積% 以上、好ましくは 30 体積% 以上、また、通常 50 体積% 以下、好ましくは 45 体積% 以下である。含有量を上記範囲内とすることで、高温安定性に優れ、ガス発生が抑制される傾向がある。

【0048】

[1-4-3. 鎖状カルボン酸エステル]

鎖状カルボン酸エステル（ただし、式(1)で表される化合物を除く。）としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸メチル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、及びピバル酸メチルが挙げられる。なかでも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、又は酢酸ブチルが電池特性向上の点から好ましい。上述の化合物の水素の一部をフッ素原子で置換した鎖状カルボン酸エステル（例えば、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル等）も好適に使える。

鎖状カルボン酸エステルの含有量は、非水系溶媒全量に対して、通常 1 体積% 以上、好ましくは 5 体積% 以上、より好ましくは 15 体積% 以上である。この範囲であれば、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、鎖状カルボン酸エステルの含有量は、通常 70 体積% 以下、好ましくは 50 体積% 以下、より好ましくは 40 体積% 以下である。このように上限を設定することにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

【0049】

[1-4-4. 環状カルボン酸エステル]

環状カルボン酸エステルとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、及び  $\gamma$ -バレロラクトンが挙げられる。これらの中でも、 $\gamma$ -ブチロラクトンがより好ましい。また、上述の化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状カルボン酸エステルも好適に使える。

環状カルボン酸エステルの含有量は、非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 1 体積% 以上、好ましくは 5 体積% 以上、より好ましくは 15 体積% 以上である。この範囲であれば、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの含有量は、非水系溶媒全量に対して、通常 70 体積% 以下、好ましくは 50 体積% 以下、より好ましくは 40 体積% 以下である。このように上限を設定することにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

【0050】

[1-4-5. エーテル系化合物]

エーテル系化合物としては特に限定されないが、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、エチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の炭素数 3 ~ 10 の鎖状エーテル；及びテトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、3 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキサン、2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン等の炭素数 3 ~ 6 の環状エーテル；が好ましい。なお、上述のエーテル系化合物の一部の水素がフッ素にて置換されていてもよい。

なかでも、炭素数 3 ~ 10 の鎖状エーテルとして、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離性を向上させ、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、又はエトキシメトキシメタンが好ましく、炭素数 3 ~ 6 の環状エーテルとして、高いイオン電導度を与えることから、テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキサン、又は 1, 4 - ジオキサン等が好ましい。

#### 【0051】

エーテル系化合物の含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 1 体積%以上、好ましくは 2 体積%以上、より好ましくは 3 体積%以上、また、通常 30 体積%以下、好ましくは 25 体積%以下、より好ましくは 20 体積%以下である。エーテル系化合物の含有量が上記範囲内であれば、リチウムイオン解離度の向上と粘度低下に由来するイオン伝導度の向上効果を確保しやすい。また、負極活物質が炭素系材料の場合、鎖状エーテルがリチウムイオンと共に共挿入される現象を抑制できることから、入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

#### 【0052】

#### [1 - 4 - 6 . スルホン系化合物]

スルホン系化合物としては、特に制限されず、環状スルホンであってもよく、鎖状スルホンであってもよい。環状スルホンの場合、炭素数が通常 3 ~ 6、好ましくは 3 ~ 5 であり、鎖状スルホンの場合、炭素数が通常 2 ~ 6、好ましくは 2 ~ 5 である。また、スルホン系化合物 1 分子中のスルホニル基の数は、特に制限されないが、通常 1 又は 2 である。

#### 【0053】

環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類等；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、又はヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

#### 【0054】

スルホラン類としては、スルホラン及びスルホラン誘導体が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の 1 以上がフッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基で置換されたものが好ましい。

#### 【0055】

中でも、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、2, 3 - ジフルオロスルホラン、2 - トリフルオロメチルスルホラン、3 - トリフルオロメチルスルホラン等が、イオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

#### 【0056】

また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン等が挙げられる。なかでも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホンが電解液の高温保存安定性が向上する点で好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の非水系溶媒全量に対して、通常 0 . 3 体積 % 以上、好ましくは 0 . 5 体積 % 以上、より好ましくは 1 体積 % 以上であり、また、通常 4 0 体積 % 以下、好ましくは 3 5 体積 % 以下、より好ましくは 3 0 体積 % 以下である。スルホン系化合物の含有量が上記範囲内であれば、高温保存安定性に優れた電解液が得られる傾向にある。

## 【 0 0 5 8 】

## [ 1 - 5 . 助剤 ]

本発明の非水系電解液には、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、各種の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 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

## 【 0 0 5 9 】

非水系電解液に含有していてもよい助剤としては、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、シアノ基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、フッ素非含有カルボン酸エステル、エーテル結合を有する環状化合物、カルボン酸無水物、ホウ酸塩（ただし、B - F 結合及び / 又はオキサラート基を有するホウ酸塩を除く。）、オキサラート塩（ただし、B - F 結合及び / 又はオキサラート基を有するホウ酸塩を除く。）等が例示できる。例えば、国際公開公報第 2 0 1 5 / 1 1 1 6 7 6 号に記載の化合物等が挙げられる。

20

エーテル結合を有する環状化合物は、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 - 4 . 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。エーテル結合を有する環状化合物を助剤として用いる場合は、4 質量 % 未満の量で用いる。ホウ酸塩、及びオキサラート塩は、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 . 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。ホウ酸塩、又はオキサラート塩を助剤として用いる場合は、3 質量 % 未満で用いる。

## 【 0 0 6 0 】

## [ 2 . 非水系電解液二次電池 ]

30

本発明の一実施態様である非水系電解液二次電池は、金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池であって、非水系電解液を含む。

## 【 0 0 6 1 】

## [ 2 - 1 . 非水系電解液 ]

非水系電解液としては、上述の非水系電解液を用いる。なお、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、上述の非水系電解液に対し、その他の非水系電解液を混合して用いることも可能である。

## 【 0 0 6 2 】

## [ 2 - 2 . 負極 ]

40

負極は、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及び放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素系材料、Li と合金化可能な金属元素及び / 若しくは半金属元素を含有する材料、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さらに連続充電特性も優れている点で、炭素系材料、Li と合金化可能な金属元素及び / 若しくは半金属元素を含有する材料又は Li と合金化可能な金属元素及び / 若しくは半金属元素を含有する材料の粒子と黒鉛粒子との混合物を使用するのが好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよく、また 2 種以上を任意に組み合わせで併用してもよい。

50

## 【 0 0 6 3 】

## [ 2 - 2 - 2 . 炭素系材料 ]

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。なかでも、天然黒鉛が好ましい。炭素系材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び／又はこれら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もしくは楕円体状の黒鉛粒子が特に好ましい。

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。

## 【 0 0 6 4 】

## [ 2 - 2 - 3 . 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つを満たしていることが好ましく、複数を同時に満たすことが特に好ましい。

## (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  $0.335\ \text{nm}$  以上、 $0.360\ \text{nm}$  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、通常  $1.0\ \text{nm}$  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  $1580\ \text{cm}^{-1}$  付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常  $10\ \text{cm}^{-1}$  以上、 $100\ \text{cm}^{-1}$  以下である。

## (4) B E T比表面積

炭素系材料のB E T比表面積は、B E T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。

また、負極活物質中に性質の異なる炭素系材料が2種以上含有されていてもよい。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、ラマン半値幅又はB E T比表面積を意味する。

好ましい例としては、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線パラメータが異なる炭素系材料を2種以上含有すること等が挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

## [ 2 - 2 - 4 . L i と合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料 ]

L i と合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料は、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、S b、S i、S n、A l、A s、及びZ nからなる群から選ばれる金属及び／若しくは半金属元素の単体又はその化合物であることが好ましい。また、L i と合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料が金属元素を2種類以上の元素を含有する場合、当該材料は、これらの合金からなる合金材料であってもよい。

また、L i と合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料としては、酸化物、窒化物、炭化物等が挙げられる。これらは、L i と合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を、2種以上含有していてもよい。なかでも、金属S i (以下、S i と記載する場合がある) 又はS i 含有化合物が高容量化の点で、好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

本明細書では、S i 又はS i 含有化合物を総称してS i 化合物と呼ぶ。S i 化合物としては、具体的には、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiC}_x$ 、 $\text{SiZ}_x\cdot\text{O}_y$  ( $Z = \text{C}, \text{N}$ ) 等が

10

20

30

40

50

挙げられる。Si化合物としては、Si酸化物( $\text{SiO}_x$ )が、黒鉛と比較して理論容量が大きい点で好ましく、非晶質Siもしくはナノサイズの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。

この一般式 $\text{SiO}_x$ で表されるSi酸化物は、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )とSiとを原料として得られるが、そのxの値は通常 $0 < x < 2$ である。

Liと合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料が粒子である場合、その平均粒子径( $d_{50}$ )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。

【0067】

[2-2-5. Liと合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料の粒子と黒鉛粒子との混合物]

負極活物質として用いられるLiと合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料の粒子と黒鉛粒子との混合物は、前述のLiと合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する粒子と前述の黒鉛粒子が互いに独立した粒子の状態で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／若しくは半金属元素を含有する材料の粒子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／若しくは半金属元素を含有する材料の粒子と黒鉛粒子の合計に対するLiと合金化可能な金属元素及び／若しくは半金属元素を含有する材料の粒子の含有割合は、通常1質量%以上、99質量%以下である。

【0068】

[2-2-6. リチウム含有金属複合酸化物材料]

負極活物質として用いられる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、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の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」と略記する場合がある)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特に好ましい。

【0069】

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、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましい。

【0070】

[2-2-7. 負極の構成と作製法]

負極の製造は、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のいずれの方法を用いてもよい。例えば、負極活物質に、結着剤、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後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。

【0071】

[2-2-7-1. 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、例えば、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。

また、集電体の形状は、例えば、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。中でも、好ましくは金属薄膜又は金属箔である。より好ましくは銅箔であり、更に好ましくは圧延法による圧延銅箔と、電解法による電解銅箔である。なお、金属薄膜及び金属箔は適宜メッシュ状に形成してもよい。

10

20

30

40

50

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

【 0 0 7 2 】

[ 2 - 2 - 7 - 2 . 結着剤 ]

負極活物質を結着する結着剤としては、非水系電解液や電極製造時に用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に制限されない。

具体例としては、S B R (スチレン・ブタジエンゴム)、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、N B R (アクリロニトリル・ブタジエンゴム)、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子等が挙げられる。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よい。

10

負極活物質に対する結着剤の割合は、通常 0 . 1 質量% 以上、2 0 質量% 以下である。

特に、S B R 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割合は、好ましくは 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割合は、好ましくは 1 質量% 以上、1 5 質量% 以下である。

【 0 0 7 3 】

[ 2 - 2 - 7 - 3 . 溶媒 ]

スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤、導電材、充填剤等を溶解または分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

20

【 0 0 7 4 】

[ 2 - 2 - 7 - 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、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よい。

増粘剤を用いる場合には、負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常 0 . 1 質量% 以上、5 質量% 以下である。

【 0 0 7 5 】

30

[ 2 - 2 - 8 . 電極密度 ]

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、通常  $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以上、 $2.2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  以下である。

【 0 0 7 6 】

[ 2 - 2 - 9 . 負極板の厚さ ]

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

【 0 0 7 7 】

[ 2 - 2 - 1 0 . 負極板の表面被覆 ]

40

また、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（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。

【 0 0 7 8 】

[ 2 - 3 . 正極 ]

正極は、正極活物質を集電体表面の少なくとも一部に有する。

[ 2 - 3 - 1 . 正極活物質 ]

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

【 0 0 7 9 】

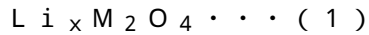
[ 2 - 3 - 1 - 1 . リチウム遷移金属系化合物 ]

50

リチウム遷移金属系化合物は、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、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、ケイ酸化合物、ホウ酸化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。なかでも、リン酸塩化合物又はリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物がより好ましい。

リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる。

スピネル構造を有するものは、一般的に下記組成式(1)で表される。

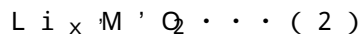


(式(1)中、 $x$ は $1 \leq x \leq 1.5$ であり、 $M$ は1種以上の遷移金属元素を表す。)

具体的には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoVO}_4$ などが挙げられる。

10

層状構造を有するものは、一般的に下記組成式(2)で表される。



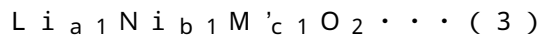
(式(2)中、 $x'$ は $0.1 \leq x' \leq 0.5$ であり、 $M'$ は1種以上の遷移金属元素を表す。)

具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などが挙げられる。

20

【0080】

なかでも、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(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より好ましい。

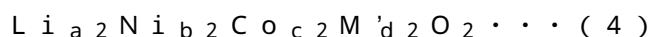


(式(3)中、 $a1$ 、 $b1$ 及び $c1$ はそれぞれ $0.90 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.30 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.00 \leq c1 \leq 0.50$ を満たす数値であり、 $b1 + c1 = 1$ を満たす。 $M'$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 及び $\text{Er}$ からなる群より選ばれる1種以上の元素を表す。)

【0081】

30

特に、下記組成式(4)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。



(式(4)中、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 及び $d2$ はそれぞれ、 $0.90 \leq a2 \leq 1.10$ 、 $0.33 \leq b2 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c2 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d2 < 0.50$ を満たす数値であり、 $b2 + c2 + d2 = 1$ を満たす。 $M'$ は $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 及び $\text{Er}$ からなる群より選ばれる1種以上の元素を表す。)

組成式(4)中、 $d2$ は $0.10 \leq d2 \leq 0.50$ を満たす数値であることが好ましい。

【0082】

組成式(4)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の好適な具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

40

【0083】

各組成式中、 $M'$ は $\text{Mn}$ 又は $\text{Al}$ を含むことが好ましく、 $\text{Mn}$ を含むことがより好ましく、 $\text{Mn}$ 又は $\text{Al}$ であることがさらに好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の構造安定性が高まり、繰り返し充放電した際の構造劣化が抑制されるためである。

【0084】

[2-3-1-2. 異元素導入]

また、リチウム遷移金属複合酸化物は、上述の組成式に含まれる元素以外の元素(異元

50



素)が導入されてもよい。

【0085】

[2-3-1-3. 表面被覆]

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。

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。

表面付着物質の量としては、該正極活物質に対して、好ましくは $1\mu\text{mol/g}$ 以上であり、 $10\mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、また、通常 $1\text{mmol/g}$ 以下で用いられる。

10

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のも「正極活物質」という。

【0086】

[2-3-1-4. ブレンド]

なお、これらの正極活物質は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0087】

[2-3-2. 正極の構成と製造方法]

以下に、正極の構成と製造方法について述べる。本実施形態において、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、上述の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。

20

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。

【0088】

[2-3-2-1. 活物質含有量]

正極活物質層中、正極活物質の含有量は、通常80質量%以上、98質量%以下である。

【0089】

30

[2-3-2-2. 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。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料;天然黒鉛、黒鉛(グラファイト)、カーボンブラック等の炭素系材料;等が挙げられる。導電材は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。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。

【0090】

[2-3-2-3. 結着剤]

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、例えば、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が、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。

40

また、上記のポリマーなどの混合物、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、ブロック共重合体なども使用できる。なお、結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

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、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、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割合は、通常0.1質量%以上、80質量%以下である。

50

## 【 0 0 9 1 】

## [ 2 - 3 - 2 - 4 . 液体媒体 ]

スラリーを形成するための液体媒体としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

## 【 0 0 9 2 】

## [ 2 - 3 - 2 - 5 . 集電体 ]

正極集電体の材質としては特に制限されず、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る。中でも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。これらのうち、金属箔又は金属薄膜が好ましい。なお、金属箔及び金属薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

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

## 【 0 0 9 3 】

## [ 2 - 3 - 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  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$  以下である。

## 【 0 0 9 4 】

## [ 2 - 3 - 2 - 7 . 正極活物質層の密度 ]

塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、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  $1.5\text{ g/cm}^3$  以上、 $4.5\text{ g/cm}^3$  以下である。

## 【 0 0 9 5 】

## [ 2 - 3 - 2 - 8 . 正極板の表面被覆 ]

また、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。

## 【 0 0 9 6 】

## [ 2 - 4 . セパレータ ]

正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、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。

## 【 0 0 9 7 】

## [ 2 - 4 - 1 . 材料 ]

セパレータの材料としては非水系電解液に対し安定な材料であれば特に制限されないが、好ましくは、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物類、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物類、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩類、ガラス繊維からなるガラスフィルター等の無機物；ポリオレフィン等の樹脂が挙げられ、より好ましくはポリオレフィンであり、特に好ましくはポリエチレン又はポリプロピレンである。これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また上記材料を積層させて用いてもよい。

## 【 0 0 9 8 】

## [ 2 - 4 - 2 . 形態 ]

セパレータの形態としては特に制限されないが、好ましくは、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  ~  $1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さが  $1\text{ }\mu\text{m}$  ~  $50\text{ }\mu\text{m}$  のものが好適に用いられる。独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着材を用いて無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いてもよい。セパレータの形態は、保液性に優れるため、微多孔性フィ

10

20

30

40

50

ルム及び不織布であることが好ましい。

【 0 0 9 9 】

[ 2 - 4 - 3 . 空孔率 ]

セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常 2 0 % 以上、9 0 % 以下である。

【 0 1 0 0 】

[ 2 - 4 - 4 . 透気度 ]

セパレータの非水系電解液二次電池における透気度は、ガーレ値で把握することができる。ガーレ値とは、フィルム厚さ方向の空気の通り抜け難さを示し、1 0 0 m L の空気が該フィルムを通過するのに必要な秒数で表される。セパレータのガーレ値は、任意ではあ

10

【 0 1 0 1 】

[ 2 - 5 . 電池設計 ]

[ 2 - 5 - 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のいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常 4 0 % 以上、9 0 % 以下である。

【 0 1 0 2 】

[ 2 - 5 - 2 . 集電構造 ]

20

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。

【 0 1 0 3 】

[ 2 - 5 - 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 P T C ( P o s i t i v e T e m p e r a t u r e C o e f f i c i e n t ) 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。

30

【 0 1 0 4 】

[ 2 - 5 - 4 . 外装体 ]

非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体（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無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。

外装ケースの材質は用いられる非水系電解液に対して安定な物質であれば特に限定されるものではないが、軽量化の観点から、アルミニウム若しくは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。

40

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。

【 0 1 0 5 】

[ 2 - 5 - 5 . 形状 ]

また、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】

【 0 1 0 6 】

次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に

50

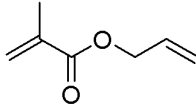
よって限定されるものではない。

本実施例及び比較例に使用した化合物を以下に示す。

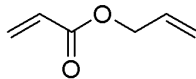
【 0 1 0 7 】

【 化 1 8 】

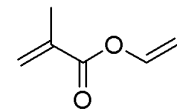
化合物1



化合物2



化合物3



【 0 1 0 8 】

[ 実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 ]

[ 非水系電解液二次電池の作製 ]

< 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とエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合物（体積比 3 : 4 : 3）に、十分に乾燥させた  $\text{LiPF}_6$  を 1.0 mol / L（12.3 質量％、非水系電解液中の濃度として）溶解させた非水系電解液を基準電解液として、表 1 に記載の通り、炭素 - 炭素不飽和結合を有するエステル化合物（表中、「エステル化合物」と示した。）と、併用添加剤とを溶解させて実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、比較例 1 - 2 ~ 1 - 5 の非水系電解液を調製した。比較例 1 - 1 の非水系電解液は、基準電解液を用いた。

【 0 1 0 9 】

< 正極の作製 >

正極活物質として  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  を 85 質量部、導電材としてアセチレンブラックを 10 質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を 5 質量部を、N - メチル - 2 - ピロリドン中で混合してスラリー化した。これを厚さ 15  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、ロールプレスを行い、正極とした。なお、正極活物質層の密度は 2.6  $\text{g} / \text{cm}^3$  であった。

【 0 1 1 0 】

< 負極の作製 >

グラファイト粉末 49 質量部に、増粘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％）50 質量部と、結着剤としてスチレン - 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 49 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  $\mu\text{m}$  の銅箔に均一に塗布して乾燥した後、ロールプレスして負極とした。

【 0 1 1 1 】

< 非水系電解液二次電池の製造 >

上記の正極、負極、及びポリオレフィン製セパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層した。こうして得られた電池要素をアルミニウムラミネートフィルムで包み込み、前述の非水系電解液を注入した後で真空封止し、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。

## 【 0 1 1 2 】

## [ 非水系電解液二次電池の評価 ]

上記の手順で作製した非水系電解液二次電池を以下のとおり評価した。

## ・ D C R 維持率の評価

25 の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を 0 . 0 2 5 C ( 1 時間率の放電容量による定格容量を 1 時間で放電する電流値を 1 C とする。以下同様。 ) で 3 . 6 V まで定電流充電し、次いで 0 . 1 6 7 C で 4 . 2 V の電圧まで定電流 - 定電圧充電し、その後 0 . 1 6 7 C で 2 . 5 V までの定電流放電を行った。

さらに、4 . 1 V まで 0 . 1 6 7 C で定電流 - 定電圧充電した後に、60 で 12 時間保管することで非水系電解液二次電池を安定させた。その後、25 にて 2 . 5 V まで定電流放電し、次いで 4 . 2 V の電圧まで 0 . 1 6 7 C で定電流 - 定電圧充電を実施した。その後、0 . 1 6 7 C で 2 . 5 V までの定電流放電を行った。その後、3 . 7 V まで 0 . 1 6 7 C で定電流 - 定電圧充電した後に、0 . 5 C、1 . 0 C、1 . 5 C で 10 秒間定電流放電を行い、その電圧と電流から初期 D C R を求めた。次に、4 . 2 V の電圧まで 0 . 2 C で定電流 - 定電圧充電を実施し、初期充放電を完了した。上記初期充放電後の非水系電解液二次電池を、60 で 14 日間静置した。14 日間の静置後、25 で 2 . 5 V まで定電流放電し、次いで、3 . 7 V まで 0 . 1 6 7 C で定電流 - 定電圧充電した後に、0 . 5 C、1 . 0 C、1 . 5 C で 10 秒間定電流放電を行い、その電圧と電流から保存後 D C R を求めた。D C R 維持率は保存後 D C R / 初期 D C R より算出した。結果を表 1 に示す。表 1 の D C R 維持率は比較例 1 - 1 を 100 と規格化した値である。なお、D C R 維持率は小さいほど好ましいといえる。

## 【 0 1 1 3 】

## 【表 1】

表1

	エステル化合物 (質量%)	併用添加剤 (質量%)	DCR 維持率 (%)
実施例 1-1	化合物 1 (0.2)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.5)	97.2
実施例 1-2	化合物 2 (0.2)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.5)	98
実施例 1-3	化合物 3 (0.2)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.5)	99.9
比較例 1-1	—	—	100
比較例 1-2	—	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.5)	100.4
比較例 1-3	化合物 1 (0.2)	—	103.6
比較例 1-4	化合物 2 (0.2)	—	99.8
比較例 1-5	化合物 3 (0.2)	—	100.7

## 【 0 1 1 4 】

表 1 より、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 とを比較すると、不飽和結合を有するエステル化合物と P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩を非水系電解液に共に含有することにより、非水系電解液二次電池の D C R 維持率が改善することが分かる。したがって、本発明の非水系電解液は、不飽和結合を有するエステル化合物と P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩を共に含有することにより特異的に電池性能を向上できることが分かる。特に化合物 1 と P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩の組み合わせにより、D C R 増加の抑制が最も顕著であった理由としては、化合物 1 が P - F 結合及び P = O 結合を有するリン酸塩と適度に相互作用する分子の立体性を有するため、電極上での過剰な反応を抑制できるためであると考ええる。

## 【 0 1 1 5 】

## [ 実施例 2 - 1 ~ 2 - 4、比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 ]

## [ 非水系電解液二次電池の作製 ]

## &lt; 非水系電解液の調製 &gt;

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合物 (体積比 3 : 4 : 3) に、十分に乾燥させた L i P F<sub>6</sub> を 1 . 0 m

0.1/L (12.3質量%、非水系電解液中の濃度として)溶解させた非水系電解液を基準電解液として、表2に記載の通り、エステル化合物と、併用添加剤とを溶解させて実施例2-1~2-4、比較例2-1~2-2の非水系電解液を調製した。

【0116】

<正極の作製>

実施例1-1~1-3、比較例1-1~1-5と同様に正極を作製し、使用した。

【0117】

<負極の作製>

実施例1-1~1-3、比較例1-1~1-5と同様に負極を作製し、使用した。

【0118】

<非水系電解液二次電池の製造>

上記の正極、負極、及びポリオレフィン製セパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層した。こうして得られた電池要素をアルミニウムラミネートフィルムで包み込み、前述の非水系電解液を注入した後で真空封止し、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。

【0119】

[非水系電解液二次電池の評価]

実施例2-1~2-4、比較例2-1~2-2で作製した非水系電解液二次電池は、実施例1-1~1-3、比較例1-1~1-5と同様の評価を行った。表2に結果を示す。表2のDCR維持率は比較例1-1を100として規格化した値である。

【0120】

【表2】

表2

	エステル化合物 (質量%)	併用添加剤 (質量%)	DCR 維持率(%)
実施例 2-1	化合物 1 (0.2)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.5)	97.2
実施例 2-2	化合物 1 (0.2)	FSO <sub>3</sub> Li (0.5)	89.5
実施例 2-3	化合物 1 (0.2)	LiBF <sub>4</sub> (0.5)	95.1
実施例 2-4	化合物 1 (0.2)	LiBOB (0.5)	89.7
比較例 2-1	化合物 1 (0.2)	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.5)	101.1
比較例 2-2	化合物 1 (0.2)	LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.5)	104.4

【0121】

表1より、化合物1とP-F結合及びP=O結合を有するリン酸塩を共添加することにより顕著に電池特性が向上したことから、表2において化合物1と種々の塩との共添加を検討した。実施例2-1~2-4と比較例2-1~2-2との比較から、特定の併用添加剤を同時に含有することにより、特異的にDCR増加が抑制できることが分かる。

これらの結果から、本発明の非水系電解液は、炭素-炭素不飽和結合を有するエステル化合物と特定の併用添加剤とを含有することにより、特異的に電池性能を向上できることが分かる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 4 3 6 3 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 2 / 1 4 7 5 0 2 ( W O , A 1 )  
中国特許出願公開第 1 0 4 2 1 8 2 5 7 ( C N , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7  
H 0 1 M 6 / 1 6