

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-51202

(P2013-51202A)

(43) 公開日 平成25年3月14日(2013.3.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5HO29
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5HO50
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 0 2	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 0 2	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-170117 (P2012-170117)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年7月31日(2012.7.31)	(72) 発明者	渡會 篤 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(31) 優先権主張番号	特願2011-169550 (P2011-169550)	(72) 発明者	重松 保行 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(32) 優先日	平成23年8月2日(2011.8.2)	(72) 発明者	澤 脩平 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】近年のリチウム非水系電解液二次電池の特性改善への要求はますます高まっているが、サイクル特性をはじめとする耐久性能と容量、抵抗、出力特性などの性能がトレードオフの関係になっており、総合的な性能のバランスが悪いという問題があった。

【解決手段】非水溶媒と該非水溶媒に溶解される電解質とを含む非水系電解液において、
(A) 不飽和カーボネート、及び、特定環状化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、

(B) 含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、

(C) 特定CN化合物、

とを含むことを特徴とする非水系電解液。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒と該非水溶媒に溶解される電解質とを含む非水系電解液において、

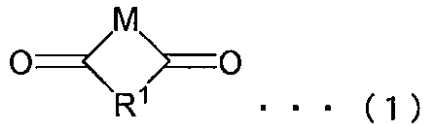
(A) 炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、下記一般式(1)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、

(B) 含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、

(C) 下記一般式(2)で示される化合物、

とを含むことを特徴とする非水系電解液。

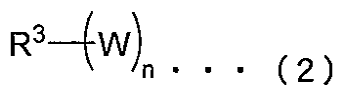
【化 1】



10

(上記式(1)中、Mは-O-または-NR²-であり、R²は、水素または分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。R¹は、置換基を有してもよく、分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。)

【化 2】



20

(上記式(2)中、R³は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Wは炭素 窒素間多重結合を有する分子量50以下の官能基である。nは1~4の整数を表し、nが2以上の整数の場合には、複数のWは同一の官能基であっても異なる官能基であってもよい。)

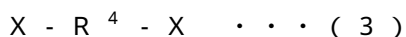
【請求項 2】

前記含フッ素エチレンカーボネート誘導体が、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、または4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンであることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項 3】

前記一般式(2)で示される化合物が、下記一般式(3)で示される化合物であることを特徴とする請求項1ないし2のいずれか1項に記載の非水系電解液。

30



(R⁴は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Xはシアノ基またはイソシアナト基である。)

【請求項 4】

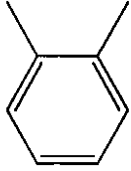
前記一般式(2)で示される化合物が、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、またはピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の非水系電解液。

40

【請求項 5】

前記一般式(1)で示される化合物は、R¹が-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-CH=C(CH₃)-、-CH₂-C(=CH₂)-及び下記式(4)に示す炭化水素基からなる群より選ばれる炭化水素基であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【化 3】



... (4)

【請求項 6】

前記一般式 (1) で示される化合物は、M が - O - 、 - NH - 及び - N (- CH₃) - からなる群より選ばれる有機基であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

10

【請求項 7】

前記一般式 (1) で示される化合物が、無水琥珀酸、または無水マレイン酸であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 8】

前記炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネートが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 9】

前記炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、上記一般式 (1) で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を、非水系電解液中に 0.001 質量% 以上 10 質量% 以下含有することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

20

【請求項 10】

前記含フッ素エチレンカーボネート誘導体を、非水系電解液中に 0.001 質量% 以上 10 質量% 以下含有することを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 11】

前記一般式 (2) で示される化合物を、非水系電解液中に 0.001 質量% 以上 10 質量% 以下含有することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

30

【請求項 12】

少なくとも、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、該非水系電解液が、請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 13】

少なくとも、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、非水溶媒と該非水溶媒に溶解される電解質とを含む非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、

40

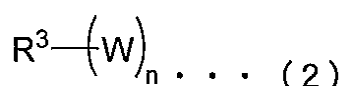
該正極が、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含有し、該非水系電解液が、

(A) 含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、

(B) 下記一般式 (2) で示される化合物、

とを含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化 4】



(上記式 (2) 中、R³ は炭素数 15 以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基で

50

ある。Wは炭素 窒素間多重結合を有する分子量50以下の官能基である。nは1～4の整数を表し、nが2以上の整数の場合には、複数のWは同一の官能基であっても異なる官能基であってもよい。）

【請求項14】

前記リチウムマンガン複合酸化物を含有する正極が、さらに、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含有することを特徴とする請求項13に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項15】

前記含フッ素エチレンカーボネート誘導体が、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、または4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンであることを特徴とする請求項13ないし14のいずれか1項に記載の非水系電解液二次電池。

10

【請求項16】

前記一般式(2)で示される化合物が、下記一般式(3)で示される化合物であることを特徴とする請求項13ないし15のいずれか1項に記載の非水系電解液二次電池。



(R⁴は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Xはシアノ基またはイソシアナト基である。)

【請求項17】

前記一般式(2)で示される化合物が、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、またはピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートであることを特徴とする請求項13ないし16のいずれか1項に記載の非水系電解液二次電池。

20

【請求項18】

前記含フッ素エチレンカーボネート誘導体を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することを特徴とする請求項13ないし17のいずれか1項に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項19】

前記一般式(2)で示される化合物を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することを特徴とする請求項13ないし18のいずれか1項に記載の非水系電解液二次電池。

30

【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それを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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などの小型電源から、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、各種特性の改善が強く要求されている。

40

【0003】

リチウム非水系電解液二次電池には、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類；酢酸メチルや酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル類と、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃

50

SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の溶質を含有する非水系電解液が用いられる。

【0004】

このような非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池では、その非水系電解液の組成によって反応性が異なるため、非水系電解液により電池特性が大きく変わることになる。非水系電解液二次電池の負荷特性、サイクル特性、保存特性等の電池特性を改良したり、過充電時の電池の安全性を高めたりするために、非水溶媒や電解質について種々の検討がなされている。

【0005】

特許文献1には、含ハロゲン環状カーボネートを非水電解液成分として用いることで、凝固点を低下させ、サイクル特性の改善が報告されている。

10

特許文献2には、有機電解液に低分子量のイソシアネート化合物を溶解させることで、電極界面に反応層を形成させ、優れたサイクル安定性を得られることが報告されている。

特許文献3には、正極が、リン酸塩で被覆された正極活物質を含有し、電解液が、非水溶媒と、電解質塩と、イソシアネート化合物とを含む電解液を含有する非水電解質二次電池を用いることで、高温保存時の膨れの抑制効果が得られることが報告されている。

【0006】

特許文献4には、正極に水分を50～1000ppm含有し、電解質が、イソシアネート化合物と芳香族化合物を含有する非水電解質電池を用いることで、高温サイクル時の電池特性が改善されることが報告されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平7-240232号公報

【特許文献2】特開2005-259641号公報

【特許文献3】特開2011-014379号公報

【特許文献4】特開2011-028860号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、近年のリチウム非水系電解液二次電池の特性改善への要求はますます高まっており、エネルギー密度、出力性能、寿命、高温耐性、低温特性等の全ての性能を高いレベルで併せ持つことが求められているが、未だ達成されていない。サイクル特性をはじめとする耐久性能と容量、抵抗、出力特性などの性能がトレードオフの関係になっており、総合的な性能のバランスが悪いという問題があった。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上述の課題に鑑みてなされたものである。即ち、リチウム非水系電解液二次電池に関して、耐久性能と容量、抵抗、出力特性などの性能につき、総合的な性能のバランスのよい電池を提供することを目的とする。

本発明の発明者は、鋭意検討を重ねた結果、フッ素エチレンカーボネート誘導体、及び、炭素 窒素間多重結合を有する特定の化合物を含有した非水電解液を用いることで、上記課題を解決できる可能性を見出し、さらに、上記非水系電解液中に特定の他の化合物を含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、後述する本発明の完成に至った。

40

【0010】

また、フッ素エチレンカーボネート誘導体、及び、炭素 窒素間多重結合を有する特定の化合物を含有した非水系電解液と特定の正極を組合せて用いることで、上記課題を解決できることを見出し、後述する本発明の完成に至った。

第一の本発明の要旨は、以下に示す通りである。

非水溶媒と該非水溶媒に溶解される電解質とを含有する非水系電解液において、

50

(A) 炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、下記一般式(1)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、

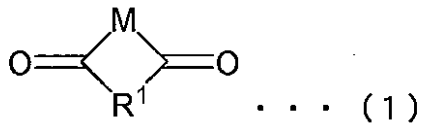
(B) 含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、

(C) 下記一般式(2)で示される化合物、

とを含有することを特徴とする非水系電解液。

【0011】

【化1】



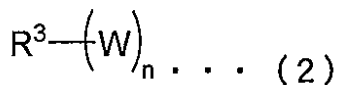
10

【0012】

(上記式(1)中、Mは-O-または-NR²-であり、R²は、水素または分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。R¹は、置換基を有してもよく、分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。)

【0013】

【化2】



20

【0014】

(上記式(2)中、R³は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Wは炭素 窒素間多重結合を有する分子量50以下の官能基である。nは1~4の整数を表し、nが2以上の整数の場合には、複数のWは同一の官能基であっても異なる官能基であってもよい。)

また、上記含フッ素エチレンカーボネート誘導体が、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、または4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンであることが好ましい。

また、上記一般式(2)で示される化合物が、下記一般式(3)で示される化合物であることが好ましい。

30

【0015】



(R⁴は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Xはシアノ基またはイソシアナト基である。)

また、上記一般式(2)で示される化合物が、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、またはビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートであることが好ましい。

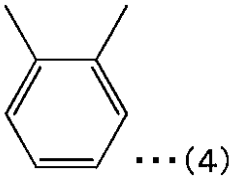
40

【0016】

また、上記一般式(1)で示される化合物において、R¹が-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-CH=C(CH₃)-、-CH₂-C(=CH₂)-及び下記構造式(4)に示す炭化水素基からなる群より選ばれる炭化水素基を表すことが好ましい。

【0017】

【化3】



【0018】

また、上記一般式(1)で示される化合物において、Mが-O-、-NH-及び-N(CH₃)-からなる群より選ばれる有機基を表すことが好ましい。また、上記一般式(1)で示される化合物が、無水琥珀酸、または無水マレイン酸であることが好ましい。

10

【0019】

また、上記炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネートが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

また、上記炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、上記一般式(1)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することが好ましい。

【0020】

また、上記含フッ素エチレンカーボネート誘導体を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することが好ましい。

20

また、上記一般式(2)で示される化合物を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することが好ましい。

本発明の別の要旨は、少なくとも、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、該非水系電解液が、上記いずれかに記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0021】

また、第二の本発明の要旨は、以下に示す通りである。

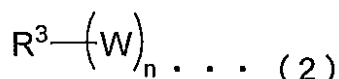
少なくとも、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、非水溶媒と該非水溶媒に溶解される電解質とを含む非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、該正極が、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含有し、該非水系電解液が、

30

(A) 含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、
(B) 下記一般式(2)で示される化合物、
とを含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。

【0022】

【化4】



40

【0023】

(上記式(2)中、R³は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Wは炭素 窒素間多重結合を有する分子量50以下の官能基である。nは1~4の整数を表し、nが2以上の整数の場合には、複数のWは同一の官能基であっても異なる官能基であってもよい。)

また、上記リチウムマンガン複合酸化物を含有する正極が、さらに、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含有することが好ましい。

【0024】

50

また、上記含フッ素エチレンカーボネート誘導体が、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、または4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンであることが好ましい。

また、上記一般式(2)で示される化合物が、下記一般式(3)で示される化合物であることが好ましい。

【0025】



(R^4 は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Xはシアノ基またはイソシアナト基である。)

また、上記一般式(2)で示される化合物が、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、又はピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートであることが好ましい。

【0026】

また、上記含フッ素エチレンカーボネート誘導体を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することが好ましい。

また、上記一般式(2)で示される化合物を、非水系電解液中に0.001質量%以上10質量%以下含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、リチウム非水系電解液二次電池に関して、耐久性能と容量、抵抗、出力特性などの性能につき、総合的な性能のバランスのよい電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明は、これらの具体的内容に限定はされず、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0029】

[1.非水系電解液]

第一の本発明の非水系電解液は、非水溶媒と該非水溶媒に溶解される電解質とを含む非水系電解液において、

(A)炭素炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、下記一般式(1)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、

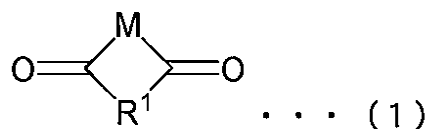
(B)含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、

(C)下記一般式(2)で示される化合物、

とを含有することを特徴とする。

【0030】

【化5】



【0031】

(上記式(1)中、Mは-O-または-NR²-であり、R²は、水素または分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。R¹は、置換基を有していてもよく、分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。)

【0032】

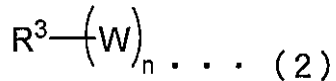
10

20

30

40

【化6】



【0033】

(上記式(2)中、 R^3 は炭素数15以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。Wは炭素 窒素間多重結合を有する分子量50以下の官能基である。nは1~4の整数を表し、nが2以上の整数の場合には、複数のWは同一の官能基であっても異なる官能基であってもよい。)

なお、第二の本発明の非水系電解液二次電池で用いる非水系電解液は、上記第一の本発明の非水系電解液において、「(A)炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、下記一般式(1)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物」を含まない場合も含む。

10

【0034】

<1-0.作用>

第一の本発明の、炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、一般式(1)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、同時に含フッ素エチレンカーボネート誘導体を含有し、さらに同時に一般式(2)で示される化合物を含有する非水系電解液を使用することで、耐久性能と容量、抵抗、出力特性などの性能に関して総合的にバランスを向上させる作用・原理、及び、第二の本発明の、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を正極に含有する非水系電解液二次電池において、含フッ素エチレンカーボネート誘導体を含有し、さらに同時に一般式(2)で示される化合物を含有する非水系電解液を使用することで、耐久性能と容量、抵抗、出力特性などの性能に関して総合的にバランスを向上させる作用・原理は明確ではないが、以下のように考えられる。ただし、本発明は、以下に記述する作用・原理に限定されるものではない。

20

【0035】

炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、一般式(1)で示される化合物、含フッ素エチレンカーボネート誘導体及び一般式(2)で示される化合物はいずれも負極上に皮膜状の構造物を形成すると考えられる。炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、一般式(1)で示される化合物によって形成される皮膜は、耐久性能には優れるが非常に抵抗が高い。第一の本発明では、含フッ素エチレンカーボネート誘導体及び一般式(2)で示される化合物を同時に添加することで、複合的な皮膜が形成され、抵抗の増加を抑制しつつ、耐久性能を高いままに保つことができる。

30

【0036】

また、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は比較的抵抗が小さい一方、非水系電解液二次電池の正極活物質として用いると、マンガンイオンの溶出が多く、溶出したマンガンイオンが負極に到達し、負極を劣化させてしまうことで二次電池の耐久性能を悪化させてしまう。第二の本発明では、含フッ素エチレンカーボネート誘導体及び一般式(2)で示される化合物を同時に添加することで形成される複合的な皮膜により、マンガンイオンが負極の劣化を促進するのを抑制する。また、同時に、一般式(2)で示される化合物には、リチウムマンガン複合酸化物の表面に吸着し、マンガンイオンの溶出を抑制する効果があり、この協奏的な効果によって、二次電池の特性を総合的に向上されるものと考えられる。

40

【0037】

<1-1.電解質>

本発明の非水系電解液に用いる電解質は、特に限定されず、目的とする非水系電解液二次電池に応じて、任意に採用することができる。なお、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いる場合には電解質としてはリチウム塩を用いることが好ましい。

電解質の具体例としては、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 Li_2

50

CO₃、LiBF₄、LiAlF₄等の無機リチウム塩； LiCF₃SO₃、LiSO₃F、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)、LiN(CF₃SO₂)(C₃F₇SO₂)、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、リチウム環状1,2-エタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-プロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1,4-パーフルオロブタンジスルホニルイミド、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₄(CF₃SO₂)₂、LiPF₄(C₂F₅SO₂)₂、LiBF₃(CF₃)、LiBF₃(C₂F₅)、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF₂(CF₃SO₂)₂、LiBF₂(C₂F₅SO₂)₂等の含フッ素有機リチウム塩；

10

【0038】

リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート、リチウムトリス(オキサラト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(オキサラト)ホスフェート、リチウムビス(マロナト)ボレート、リチウムジフルオロ(マロナト)ボレート、リチウムトリス(マロナト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(マロナト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(マロナト)ホスフェート、リチウムビス(メチルマロナト)ボレート、リチウムジフルオロ(メチルマロナト)ボレート、リチウムトリス(メチルマロナト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(メチルマロナト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(メチルマロナト)ホスフェート、リチウムビス(ジメチルマロナト)ボレート、リチウムジフルオロ(ジメチルマロナト)ボレート、リチウムトリス(ジメチルマロナト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(ジメチルマロナト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(ジメチルマロナト)ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩；

20

KPF₆、NaPF₆、NaBF₄、CF₃SO₃Na等のナトリウム塩又はカリウム塩；

等が挙げられる。

【0039】

これらのうち、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiSO₃F、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドが好ましく、特にLiPF₆、LiBF₄、LiSO₃F、またはLiN(CF₃SO₂)₂が好ましい。これらの電解質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも、無機リチウム塩の2種の併用、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩の併用、もしくは無機リチウム塩と含ジカルボン酸錯体リチウム塩の併用が、連続充電時のガス発生又は高温保存後の劣化が効果的に抑制されるので好ましい。

30

【0040】

特に、LiPF₆とLiBF₄との併用や、LiPF₆、LiBF₄等の無機リチウム塩と、LiCF₃SO₃、LiSO₃F、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等の含フッ素有機リチウム塩との併用が好ましい。LiPF₆とLiBF₄とを併用する場合、電解質全体に占めるLiBF₄の割合が、0.001質量%以上、20質量%以下であることが好ましい。この範囲内であると、LiBF₄の解離度の低さのために、非水系電解液の抵抗が高くなることが抑制されうる。

40

【0041】

一方、LiPF₆、LiBF₄等の無機リチウム塩と、LiCF₃SO₃、LiSO₃F、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、電解質全体に占める無機リチウム塩の割合は、70質量%以上、99.9質量%以下であることが好ましい。この範囲内であると、一般に無機リチウム塩と比較して分子量が大きい含フッ素有機リチウム塩の割合が高くなりすぎて、非水系電解液全体に占める非水溶媒の比率が低下し、非水系電解液の抵抗が高くなることが抑制されう

50

る。

【0042】

本発明の非水系電解液の最終的な組成中におけるリチウム塩等の電解質の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、好ましくは0.5モル/L以上、3モル/L以下である。電解質濃度がこの下限以上であると、十分な非水系電解液の電気伝導率が得られやすく、上限以下であると、粘度が上昇しすぎることが避けられ、良好な電気伝導率と、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の性能を確保しやすい。リチウム塩等の電解質の濃度は、より好ましくは0.6モル/L以上、更に好ましくは0.8モル/L以上、また、より好ましくは2モル/L以下、より好ましくは1.5モル/L以下の範囲である。

10

【0043】

特に、非水系電解液の非水溶媒がアルキレンカーボネートやジアルキルカーボネートといったカーボネート化合物を主体とする場合には、LiPF₆を単独で用いてもよいが、LiBF₄と併用すると連続充電による容量劣化が抑制されるので好ましい。これらを併用する場合のLiPF₆1モルに対するLiBF₄の使用量は、0.005モル以上、0.4モル以下であることが好ましい。この上限以下であれば、高温保存後の電池特性が低下することが避けやすく、下限以上であれば、連続充電時のガス発生や容量劣化を避けやすい。LiBF₄の使用量は、LiPF₆1モルに対して、好ましくは0.01モル以上、特に好ましくは0.05モル以上であり、好ましくは0.2モル以下である。

20

【0044】

< 1 - 2 . 非水溶媒 >

本発明の非水系電解液が含有する非水溶媒は、電池とした時に電池特性に対して悪影響を及ぼさない溶媒であれば特に制限されないが、以下に掲げる非水溶媒の内の1種以上であることが好ましい。

非水溶媒の例としては、鎖状及び環状カーボネート、鎖状及び環状カルボン酸エステル、鎖状及び環状エーテル、含リン有機溶媒、含硫黄有機溶媒、含硼素有機溶媒等が挙げられる。

【0045】

鎖状カーボネートの種類は、特に限定されず、例えば、ジアルキルカーボネートが挙げられ、なかでも構成するアルキル基の炭素数が、それぞれ1~5のものが好ましく、特に好ましくは1~4のものである。具体的には、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、等が挙げられる。

30

【0046】

これらの中でも、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが、工業的な入手性や非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましい。

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、それらは互いに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、フッ素化ジメチルカーボネート誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート誘導体等が挙げられる。

40

【0047】

フッ素化ジメチルカーボネート誘導体としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネート、ビス(トリフルオロメチル)カーボネート等が挙げられる。

フッ素化エチルメチルカーボネート誘導体としては、2-フルオロエチルメチルカーボ

50

ネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネート、2 - フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2 - フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート等が挙げられる。

【0048】

フッ素化ジエチルカーボネート誘導体としては、エチル - (2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル - (2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル - (2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2 - ジフルオロエチル - 2' - フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 2' - フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 2', 2' - ジフルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート等が挙げられる。

10

【0049】

環状カーボネートの種類は、特に限定されず、例えば、アルキレンカーボネートが挙げられ、なかでも構成するアルキレン基の炭素数は2 ~ 6が好ましく、特に好ましくは2 ~ 4である。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(2 - エチルエチレンカーボネート、シス及びトランス2, 3 - ジメチルエチレンカーボネート)等が挙げられる。

20

【0050】

これらの中でも、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートが、非水系電解液非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましい。

鎖状カルボン酸エステルの種類も特に限定されず、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 - n - プロピル、酢酸 - i - プロピル、酢酸 - n - ブチル、酢酸 - i - ブチル、酢酸 - t - 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 - n - プロピル、プロピオン酸 - i - プロピル、プロピオン酸 - n - ブチル、プロピオン酸 - i - ブチル、プロピオン酸 - t - ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル等が挙げられる。

【0051】

これらの中でも、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、酪酸エチルが、工業的な入手性や非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましい。

30

さらに環状カルボン酸エステルについても特に限定されず、例えば、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0052】

中でも、 ϵ -ブチロラクトンが、工業的な入手性や非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましい。

鎖状エーテルの種類に関しても特に限定されず、例えば、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等が挙げられる。

【0053】

中でも、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンが、工業的な入手性や非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましい。

40

また、環状エーテルも特に限定はされず、例えば、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等が挙げられる。

また、含リン有機溶媒に関しても特に限定されず、例えば、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、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0054】

含硫黄有機溶媒の種類は、特に限定されず、例えば、エチレンサルファイト、1, 3 -

50

プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、N,N-ジエチルメタンスルホンアミド等を挙げることができる。

含硼素有機溶媒の種類についても、特に限定されず、例えば、2,4,6-トリメチルポロキシソ、2,4,6-トリエチルポロキシソ等のポロキシソ等が挙げられる。

【0055】

これらの非水溶媒の中でも、鎖状及び環状カーボネート又は鎖状及び環状カルボン酸エステルが、非水系電解液非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましく、それらのなかでも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、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、酪酸エチル、 γ -ブチロラクトンがより好ましく、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、酪酸エチルがより好ましい。

これらの非水溶媒は1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、2種類以上の併用が好ましい。例えば、環状カーボネート類の高誘電率溶媒と、鎖状カーボネート類や鎖状エステル類等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

【0056】

環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の好ましい組み合わせの例としては、エチレンカーボネートと鎖状カーボネート類の組み合わせが挙げられ、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

【0057】

これらのエチレンカーボネートと鎖状カーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも好ましい。プロピレンカーボネートを含有する場合、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比は、99:1~40:60が好ましく、特に好ましくは95:5~50:50である。更に、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの量を、0.1容量%以上、10容量%以下とすると、エチレンカーボネートと鎖状カーボネート類との組み合わせの特性を維持したまま、更に、優れた放電負荷特性が得られるので好ましい。非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの量は、より好ましくは1容量%、特に好ましくは2容量%以上であり、また、より好ましくは8容量%以下、特に好ましくは5容量%以下である。

【0058】

これらの中で、鎖状カーボネート類として非対称鎖状カーボネート類を含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを含有するもの、或いは更にプロピレンカーボネートを含有するものが、サイクル特性と放電負荷特性のバランスがよいので好ましい。特に、非対称鎖状カーボネート類がエチルメチルカーボネートであるものが好ましく、また、ジアルキルカーボネートを構成するアルキル基の炭素数が1~2であるものが好ましい。

【0059】

10

20

30

40

50

好ましい非水溶媒の他の例は、鎖状カルボン酸エステル類を含有するものである。特に、上記、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の混合溶媒に、鎖状カルボン酸エステル類を含有するものが、電池の放電負荷特性向上の観点から好ましく、この場合、鎖状カルボン酸エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、酪酸エチルが、特に好ましい。非水溶媒に占める鎖状カルボン酸エステル類の容量は、好ましくは5容量%以上、より好ましくは8容量%以上、特に好ましくは10容量%以上であり、好ましくは50容量%以下、より好ましくは35容量%以下、特に好ましくは30容量%以下、とりわけ好ましくは25容量%以下である。

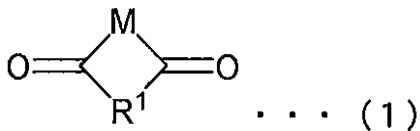
【0060】

< 1 - 3 . 炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート、及び、下記一般式(1)で示される化合物 >

第一の本発明の非水系電解液は、炭素 炭素不飽和結合を有するカーボネート(以下、「不飽和カーボネート」と略記する場合がある)、及び、下記一般式(1)で示される化合物(以下、「特定環状化合物」と称する場合がある)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を必須成分として含有する。また、第二の本発明の非水系電解液二次電池で用いる非水系電解液に上記化合物を含有させてもよい。これらの本発明の非水系電解液においては、「不飽和カーボネート」及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる化合物1種を用いても、これら2種以上の任意の併用でもよい。

【0061】

【化7】



【0062】

(上記式(1)中、Mは-O-または-NR²-であり、R²は、水素または分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。R¹は、置換基を有してもよく、分岐していてもよい炭素数10以下の炭化水素基である。)

また、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」に関して、各々市販品を用いても良く、また、製造する際にはその製造方法にも特に制限はなく、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0063】

非水系電解液中の「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の電解液中の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して、それらの合計で通常0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上である。また、上限はそれらの合計で、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5質量%以下、特に好ましくは4質量%以下、最も好ましくは3質量%以下である。「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の濃度が、上記範囲内であると電極界面での作用がより好適に進行するため、電池容量の低下を効果的に防ぐことが可能となる。

【0064】

「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物は、非水系電解液に含有させ実際に非水系電解液二次電池の作製に供すると、その電池を解体して再び非水系電解液を抜き出しても、その中の含有量が著しく低下している場合が多い。従って、電池から抜き出した非水系電解液から、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」が少量でも検出できるものは本発明に含まれるとみなされる。また、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物は、非水系電解液として実際に非水系電解液二次電池の作製に供す

10

20

30

40

50

ると、その電池を解体して再び抜き出した非水系電解液には「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」が含有されていなかった場合であっても、非水系電解液二次電池の他の構成部材である正極、負極若しくはセパレータ上で検出される場合も多い。従って、正極、負極、セパレータの少なくとも一構成部材から、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が検出された場合も本発明に含まれるとみなされる。

【0065】

更に、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物は、作成される非水系電解液二次電池のセパレータ内又はセパレータの表面に予め含有させていてもよい。この場合、予め含有させた「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の一部若しくは全てが非水系電解液中に溶解し、機能を発現することが期待され、本発明に含まれるものとみなされる。予めセパレータ内又はセパレータの表面に含有させる手段に関しては、特に限定されないが、具体的な例としては、セパレータ作成時に「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を混合させておく、あるいは非水系電解液二次電池を作成する前のセパレータに、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を任意の非水溶媒に予め溶解させて作成した溶液を塗布或いは含浸させた後、用いた溶媒を乾燥、除去することで含有させる等の方法が挙げられる。

【0066】

< 1 - 3 - 1 . 不飽和カーボネート >

第一の本発明における「不飽和カーボネート」は特段限定されず、どのようなものを用いてもよい。また分子量にも特に制限はなく、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50以上、好ましくは70以上、より好ましくは75以上、特に好ましくは80以上、また、通常250以下、好ましくは200以下、より好ましくは150以下、特に好ましくは120以下が実用的である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する溶解性に優れ、より優れた効果を奏しやすくなる。

【0067】

「不飽和カーボネート」としては、炭素 - 炭素二重結合や炭素 - 炭素三重結合等の炭素 - 炭素「不飽和カーボネート」であれば、特に限定されず、任意の「不飽和カーボネート」を用いることができる。なお、芳香環を有するカーボネートも、「不飽和カーボネート」に含まれるものとする。

「不飽和カーボネート」の例としては、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素 - 炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、プロパルギルカーボネート類等が挙げられる。

【0068】

ビニレンカーボネート類の具体例としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5 - ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4, 5 - ジフェニルビニレンカーボネート、カテコールカーボネート等が挙げられる。

芳香環又は炭素 - 炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジビニルエチレンカーボネート、エチルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【0069】

フェニルカーボネート類の具体例としては、ジフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、*t* - ブチルフェニルカーボネート等が挙げられる。

ビニルカーボネート類の具体例としては、ジビニルカーボネート、メチルビニルカーボネートが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

アリルカーボネート類の具体例としては、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート等が挙げられる。

プロパルギルカーボネート類の具体例としては、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート等が挙げられる。

なかでも、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素 - 炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類が好ましく、特に、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートは、安定な界面保護被膜を形成することができ、より好適に用いられる。

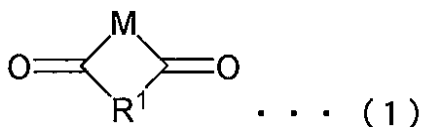
【 0 0 7 1 】

< 1 - 3 - 2 . 特定環状化合物 >

第一の本発明における下記一般式 (1) で示される化合物 (「特定環状化合物」) の分子量に特に制限はなく、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 8 5 以上、好ましくは 9 0 以上、より好ましくは 9 5 以上、また、通常 3 0 0 以下、好ましくは 2 5 0 以下、より好ましくは 2 3 0 以下が実用的である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する溶解性に優れ、より効果的に優れた効果を奏しやすくなる。

【 0 0 7 2 】

【化 8】

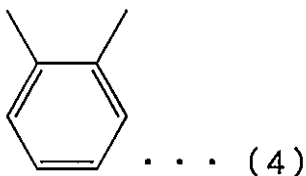


【 0 0 7 3 】

式 (1) 中、M は - O - または - N R ² - であり、R ² は、水素または分岐していてもよい炭素数 1 0 以下の炭化水素基である。R ² は、水素もしくは炭素数 6 以下の炭化水素基であることが好ましく、中でも、水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、もしくはフェニル基であることがより好ましく、水素またはメチル基であることが特に好ましい。R ¹ は、分岐していてもよい炭素数 1 0 以下の炭化水素基であり、炭素数 6 以下の炭化水素基であることが好ましく、中でも、- C H ₂ - C H ₂ - 、- C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - 、- C H = C H - 、- C H = C (C H ₃) - 、- C H ₂ - C (= C H ₂) - 及び下記構造式 (4) に示す炭化水素基からなる群より選ばれる炭化水素基を表すことがより好ましい。

【 0 0 7 4 】

【化 9】



【 0 0 7 5 】

「特定環状化合物」の好ましい具体例としては、無水マロン酸、無水琥珀酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、シクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物、4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物、3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、5 - ノルボルネン - 2 ・ B R > C 3 - ジカルボン酸無水物、メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2 - フェニルグルタル酸無水物、マロンイミド、サクシンイミド、グルタルイミド、マレイミド、フタルイミド、N - メチルサクシンイミド、N - メチルグルタルイミド、N - メチルマレイミド、N - メチルフタルイミド、N - エチルサクシンイミド、N - エチルグルタルイミド、N - エチルマレイミド、N - エチルフタルイミド、N - フェニルサクシンイミド、N - フェニルグルタルイミド、N - フェニルマレイミド、N - フェニルフタルイミド、N - ベンジルサクシンイミド

10

20

30

40

50

、N - ベンジルグルタルイミド、N - ベンジルマレイミド、N - ベンジルフタルイミド、N - シクロヘキシルサクシンイミド、N - シクロヘキシルグルタルイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - シクロヘキシルフタルイミド、テトラヒドロフタルイミド、2 - メチルサクシンイミド、2 - メチルサクシンイミド、2 - エチルマレイミド、エトスクシミド、3, 3 - テトラメチレングルタルイミド、3, 3 - ジメチルグルタルイミド等が挙げられる。

【0076】

このうち、無水琥珀酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、サクシンイミド、グルタルイミド、マレイミド、フタルイミド、N - メチルサクシンイミド、N - メチルグルタルイミド、N - メチルマレイミド、N - メチルフタルイミド、N - エチルサクシンイミド、N - エチルグルタルイミド、N - エチルマレイミド、N - エチルフタルイミド、N - フェニルサクシンイミド、N - フェニルグルタルイミド、N - フェニルマレイミド、N - フェニルフタルイミドが好ましく、

10

【0077】

無水琥珀酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、サクシンイミド、グルタルイミド、マレイミド、フタルイミド、N - メチルサクシンイミド、N - メチルグルタルイミド、N - メチルマレイミド、N - メチルフタルイミドがより好ましく、

無水琥珀酸、または無水マレイン酸が最も好ましい。

20

上記化合物が好ましい理由として、工業的な入手のし易さにより、電解液の製造コストが抑えられる点や、「特定環状化合物」の中でも非水系電解液中に溶解し易い点が挙げられる。

【0078】

< 1 - 4 . 含フッ素エチレンカーボネート誘導体 >

第一の本発明の非水系電解液、及び、第二の本発明の非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液は、含フッ素エチレンカーボネート誘導体を必須成分として含有する。本発明の非水系電解液においては、含フッ素エチレンカーボネート誘導体より選ばれる化合物1種を用いても、2種以上の任意の併用でもよい。

【0079】

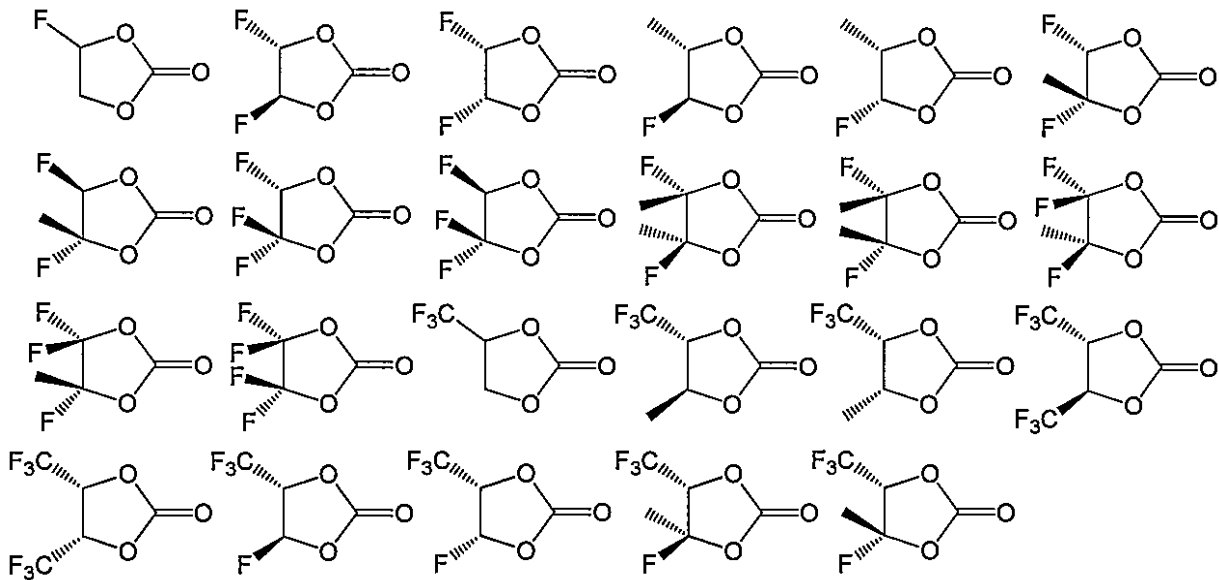
本発明における含フッ素エチレンカーボネート誘導体は特段限定されず、どのようなものを用いてもよい。また分子量にも特に制限はなく、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常500以下、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、特に好ましくは150以下が実用的である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する溶解性に優れ、より優れた効果を奏しやすくなる。

30

含フッ素エチレンカーボネート誘導体の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

【0080】

【化 1 0】



10

【0081】

中でも、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンが特に好ましく、分子量が小さく、非水系電解液への溶解度に優れる点や、容易に入手でき安価である点で優れている。4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとしては、シス体よりもトランス体が好ましい。

20

また、含フッ素エチレンカーボネート誘導体に関して、各々市販品を用いても良く、また、製造する際にはその製造方法にも特に制限はなく、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0082】

また、含フッ素エチレンカーボネート誘導体は非水溶媒としても、助剤としても好適な化合物であるが、非水電解液中の含有量によって便宜的にそう呼ばれるものである。

含フッ素エチレンカーボネート誘導体を非水溶媒として用いる場合の非水系電解液中の含フッ素エチレンカーボネート誘導体の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して、それらの合計で通常3体積%以上、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上、特に好ましくは15体積%以上であり、また、それらの合計で通常40体積%以下、好ましくは30体積%以下、より好ましくは25体積%以下である。この範囲内であれば、含フッ素エチレンカーボネート誘導体の耐酸化性が十分に発揮され、非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすい。

30

【0083】

また、含フッ素エチレンカーボネート誘導体を助剤として用いる場合の非水系電解液中の含フッ素エチレンカーボネート誘導体の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して、それらの合計で通常0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上である。また、上限はそれらの合計で、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5質量%以下、特に好ましくは4質量%以下、最も好ましくは3質量%以下である。含フッ素エチレンカーボネート誘導体の濃度が上記範囲内であると、含フッ素エチレンカーボネートのうち大半が電極界面での反応に消費されるため、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

40

【0084】

含フッ素エチレンカーボネート誘導体は、非水系電解液に含有させ実際に非水系電解液二次電池の作製に供すると、その電池を解体して再び非水系電解液を抜き出しても、その

50

中の含有量が著しく低下している場合が多い。従って、電池から抜き出した非水系電解液から、含フッ素エチレンカーボネート誘導体が少量でも検出できるものは本発明に含まれるとみなされる。また、含フッ素エチレンカーボネート誘導体は、非水系電解液として実際に非水系電解液二次電池の作製に供すると、その電池を解体して再び抜き出した非水系電解液には含フッ素エチレンカーボネート誘導体が含有されていなかった場合であっても、非水系電解液二次電池の他の構成部材である正極、負極若しくはセパレータ上で検出される場合も多い。従って、正極、負極、セパレータの少なくとも一構成部材から、含フッ素エチレンカーボネート誘導体が検出された場合も本発明に含まれるとみなされる。

【0085】

更に、含フッ素エチレンカーボネート誘導体は、作成される非水系電解液二次電池のセパレータ内又はセパレータの表面に予め含有させていてもよい。この場合、予め含有させた含フッ素エチレンカーボネート誘導体の一部若しくは全てが非水系電解液中に溶解し、機能を発現することが期待され、本発明に含まれるものとみなされる。予めセパレータ内又はセパレータの表面に含有させる手段に関しては、特に限定されないが、具体的な例としては、セパレータ作成時に含フッ素エチレンカーボネート誘導体を混合させておく、あるいは非水系電解液二次電池を作成する前のセパレータに、含フッ素エチレンカーボネート誘導体を任意の非水溶媒に予め溶解させて作成した溶液を塗布或いは含浸させた後、用いた溶媒を乾燥、除去することで含有させる等の方法が挙げられる。

10

【0086】

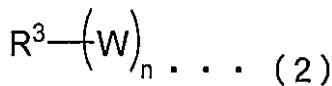
< 1 - 5 . 下記一般式 (2) で示される化合物 >

20

第一の本発明の非水系電解液、及び、第二の本発明の非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液は、下記一般式 (2) で示される化合物 (以下、「特定CN化合物」と称する場合がある) を必須成分として含有する。本発明の非水系電解液においては、特定CN化合物より選ばれる化合物 1 種を用いても、2 種以上の任意の併用でもよい。

【0087】

【化11】



30

【0088】

式 (2) 中、 R^3 は炭素数 15 以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基である。W は炭素 窒素間多重結合を有する分子量 50 以下の官能基である。n は 1 ~ 4 の整数を表し、n が 2 以上の整数の場合には、複数の W は同一の官能基であっても異なる官能基であってもよい。

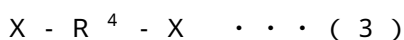
【0089】

本発明における「特定CN化合物」の分子量に特に制限はなく、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 50 以上、好ましくは 70 以上、より好ましくは 75 以上、また、通常 500 以下、好ましくは 400 以下、より好ましくは 300 以下、特に好ましくは 270 以下が実用的である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する溶解性に優れ、より優れた効果を奏しやすくなる。

40

「特定CN化合物」は下記一般式 (3) で示される化合物であることが好ましい。下記一般式 (3) で示される化合物は「特定CN化合物」の中でも特に、非水系電解液への溶解度、非水系電解液中での安定性等の点から好ましい。

【0090】



式 (3) 中、 R^4 は炭素数 15 以下のヘテロ元素を有していてもよい炭化水素基であり、X はシアノ基またはイソシアナト基である。 R^4 の具体例としては、アルキレン基またはその誘導体、アルケニレン基またはその誘導体、シクロアルキレン基またはその誘導体、アルキニレン基またはその誘導体、シクロアルケニレン基またはその誘導体、アリーレン基またはその誘導体、カルボニル基またはその誘導体、スルホニル基またはその誘導体

50

、スルフィニル基またはその誘導体、ホスホニル基またはその誘導体、ホスフィニル基またはその誘導体、アミド基またはその誘導体、イミド基またはその誘導体、エーテル基またはその誘導体、チオエーテル基またはその誘導体、ポリン酸基またはその誘導体、ボラン基またはその誘導体であることが好ましく、アルキレン基またはその誘導体、アルケニレン基またはその誘導体、シクロアルキレン基またはその誘導体、アルキニレン基またはその誘導体、アリーレン基またはその誘導体がより好ましい。

【0091】

「特定CN化合物」の好ましい具体例としては、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、パレロニトリル、イソパレロニトリル、カプロニトリル、イソカプロニトリル、ヘプタンニトリル、オクタンニトリル、ノナンニトリル、マロノニトリル、サクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert-ブチルマロノニトリル、メチルサクシノニトリル、2,2-ジメチルサクシノニトリル、2,3-ジメチルサクシノニトリル、2,3,3-トリメチルサクシノニトリル、2,2,3,3-テトラメチルサクシノニトリル、2,3-ジエチル-2,3-ジメチルサクシノニトリル、2,2-ジエチル-3,3-ジメチルサクシノニトリル、ビスクロヘキシル-1,1-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-2,2-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-3,3-ジカルボニトリル、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジカルボニトリル、2,3-ジイソブチル-2,3-ジメチルサクシノニトリル、2,2-ジイソブチル-3,3-ジメチルサクシノニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2,3-ジメチルグルタロニトリル、2,4-ジメチルグルタロニトリル、2,2,3,3-テトラメチルグルタロニトリル、2,2,4,4-テトラメチルグルタロニトリル、2,2,3,4-テトラメチルグルタロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、1,4-ジシアノペンタン、2,6-ジシアノヘプタン、2,7-ジシアノオクタン、2,8-ジシアノノナン、1,6-ジシアノデカン、1,2-ジシアノベンゼン、1,3-ジシアノベンゼン、1,4-ジシアノベンゼン、3,3'-（エチレンジオキシ）ジプロピオニトリル、3,3'-（エチレンジチオ）ジプロピオニトリル、1,2,3-プロパントリカルボニトリル、1,3,5-ヘプタントリカルボニトリル、1,2,3-トリス（2-シアノエトキシ）プロパン、トリス（2-シアノエチル）アミン、1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリル、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジメチル-7,7,7,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、等のシアノ化合物、

【0092】

1-イソシアナトエタン、1-イソシアナトプロパン、1-イソシアナトブタン、1-イソシアナトペンタン、1-イソシアナトヘキサン、1-イソシアナトヘプタン、1-イソシアナトオクタン、1-イソシアナトノナン、1-イソシアナトデカン、1,4-ジイソシアナトブタン、1,5-ジイソシアナトペンタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,7-ジイソシアナトヘプタン、1,8-ジイソシアナトオクタン、1,9-ジイソシアナトノナン、1,10-ジイソシアナトデカン、1,3-ジイソシアナトプロペン、1,4-ジイソシアナト-2-ブテン、1,4-ジイソシアナト-2-フルオロブタン、1,4-ジイソシアナト-2,3-ジフルオロブタン、1,5-ジイソシアナト-2-ペンテン、1,5-ジイソシアナト-2-メチルペンタン、1,6-ジイソシアナト-2-ヘキセン、1,6-ジイソシアナト-3-ヘキセン、1,6-ジイソシアナト-3-フルオロヘキサン、1,6-ジイソシアナト-3,4-ジフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘ

10

20

30

40

50

キサソ、ジシクロヘキシルメタン - 1, 1' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 2, 2' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 3, 3' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6, 11 - トリイソシアナトウンデカン、4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタメチレンジイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアネートメチルベンゼン、ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 5 - ジイルビス (メチル = イソシアネート)、ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 6 - ジイルビス (メチル = イソシアネート)、1, 3, 5 - トリス (6 - イソシアナトヘキサ - 1 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、4 - (イソシアナトメチル) オクタメチレン = ジイソシアネート等のイソシアナト化合物が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

中でも、マロノニトリル、サクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert - ブチルマロノニトリル、メチルサクシノニトリル、2, 2 - ジメチルサクシノニトリル、2, 3 - ジメチルサクシノニトリル、2, 3, 3 - トリメチルサクシノニトリル、2, 2, 3, 3 - テトラメチルサクシノニトリル、2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジメチルサクシノニトリル、2, 2 - ジエチル - 3, 3 - ジメチルサクシノニトリル、ピシクロヘキシル - 1, 1 - ジカルボニトリル、ピシクロヘキシル - 2, 2 - ジカルボニトリル、ピシクロヘキシル - 3, 3 - ジカルボニトリル、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジカルボニトリル、2, 3 - ジイソブチル - 2, 3 - ジメチルサクシノニトリル、2, 2 - ジイソブチル - 3, 3 - ジメチルサクシノニトリル、2 - メチルグルタロニトリル、2, 3 - ジメチルグルタロニトリル、2, 4 - ジメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 3 - テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 4, 4 - テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 4 - テトラメチルグルタロニトリル、2, 3, 3, 4 - テトラメチルグルタロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、1, 4 - ジシアノペンタン、2, 6 - ジシアノヘプタン、2, 7 - ジシアノオクタン、2, 8 - ジシアノノナン、1, 6 - ジシアノデカン、1, 2 - ジシアノベンゼン、1, 3 - ジシアノベンゼン、1, 4 - ジシアノベンゼン、3, 3' - (エチレンジオキシ)ジプロピオニトリル、3, 3' - (エチレンジチオ)ジプロピオニトリル等のジニトリル類、

【 0 0 9 4 】

1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 5 - ジイソシアナトペンタン、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1, 7 - ジイソシアナトヘプタン、1, 8 - ジイソシアナトオクタン、1, 9 - ジイソシアナトノナン、1, 10 - ジイソシアナトデカン、1, 3 - ジイソシアナトプロペン、1, 4 - ジイソシアナト - 2 - ブテン、1, 4 - ジイソシアナト - 2 - フルオロブタン、1, 4 - ジイソシアナト - 2, 3 - ジフルオロブタン、1, 5 - ジイソシアナト - 2 - ペンテン、1, 5 - ジイソシアナト - 2 - メチルペンタン、1, 6 - ジイソシアナト - 2 - ヘキセン、1, 6 - ジイソシアナト - 3 - ヘキセン、1, 6 - ジイソシアナト - 3 - フルオロヘキサン、1, 6 - ジイソシアナト - 3, 4 - ジフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 2 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 2 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 3 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 1, 1' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 2, 2' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 3, 3' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 5 - ジイルビス (メチル = イソシアネート)、ピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 6 - ジイルビス (メチル = イソシアネート)、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4 - ト

10

20

30

40

50

リメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアネート類がより好ましい。

【0095】

これらのうち特に、マロノニトリル、サクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、フマロニトリル、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイルビス(メチル=イソシアネート)、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが電解液への溶解性および価格の点から特に好ましい。

10

【0096】

また、「特定CN化合物」のうち、イソシアナト化合物が好ましい。反応性が最適であり、本発明で求められる被膜の形成により好適に寄与するからである。

通常、「特定CN化合物」は、分子量が小さいほど一分子におけるニトリル基またはイソシアナト基の量割合が大きくなり、分子の粘度が上昇する一方、分子量が大きくなるほど、化合物の沸点が上昇する。よって、作業効率の向上の点からは、サクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが極めて好ましい。なお、「特定CN化合物」は市販のものを用いても良く、また、製造する場合にはその製造方法は限定されず、公知の方法により製造したものをを用いることができる。

20

【0097】

<1-6. 添加剤>

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

添加剤の例としては、過充電防止剤や、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤等が挙げられる。

30

【0098】

<1-6-1. 過充電防止剤>

過充電防止剤の具体例としては、トルエン、キシレン等のトルエン誘導体；

ビフェニル、2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、4-メチルビフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたビフェニル誘導体；

o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体；

無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体の部分水素化物；

シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等のシクロアルキルベンゼン誘導体

40

；

クメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン等のベンゼン環に直接結合する第3級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体；

t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、t-ヘキシルベンゼン等のベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体；

ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の酸素原子を有する芳香族化合物；

等の芳香族化合物が挙げられる。

【0099】

更に、他の過充電防止剤の具体例としては、フルオロベンゼン、フルオロトルエン、ベンゾトリフルオリド、2-フルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、

50

p - シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；
 2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール、1, 6 - ジフルオロ
 アニソール等の含フッ素アニソール化合物；
 等も挙げられる。

【0100】

なお、これらの過充電防止剤は、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で併用してもよい。また、任意の組合せで併用する場合にも上記に例示し同一の分類の化合物で併用してもよく、異なる分類の化合物で併用してもよい。

過充電防止剤を配合する場合、過充電防止剤の配合量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して、好ましくは0.001質量%以上、10質量%以下の範囲である。

10

【0101】

本発明の非水系電解液に過充電防止剤を、本発明の効果を著しく損なわない範囲で含有させることは、万が一、誤った使用法や充電装置の異常等の過充電保護回路が正常に動作しない状況になり過充電されたとしても、非水系電解液二次電池の安全性が向上するので好ましい。

【0102】

< 1 - 6 - 2 . 助剤 >

一方、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

20

エリスリタンカーボネート、スピロ - ビス - ジメチレンカーボネート等の不飽和結合を有するカーボネートに該当するもの以外のカーボネート化合物；

エチレンサルファイト等の環状サルファイト；

1, 3 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、1, 3 - プロペンスルトン、1, 4 - ブテンスルトン等の環状スルホン酸エステル；

メタンスルホン酸メチル、ブスルファン等の鎖状スルホン酸エステル；

スルホラン、スルホレン等の環状スルホン；

【0103】

ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン等の鎖状スルホン；

ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類；

30

N, N - ジメチルメタンスルホンアミド、N, N - ジエチルメタンスルホンアミド等のスルホンアミド類等の含硫黄化合物；

1 - メチル - 2 - ピロリジノン、1 - メチル - 2 - ピペリドン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等の含窒素化合物；

ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物；

フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオリド等の含フッ素芳香族化合物；

等が挙げられる。

【0104】

40

なお、これらの助剤は、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。

本発明の非水系電解液がこれらの助剤を含有する場合、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して、好ましくは0.001質量%以上、10質量%以下の範囲である。

【0105】

< 1 - 7 . 非水系電解液の製造方法 >

第一の本発明の非水系電解液は、前述の非水溶媒に、電解質と、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、さらに「特定CN化合物」と、必要に応じて前述の「

50

添加剤」や「助剤」を溶解することにより調製することができる。

【0106】

第二の本発明の非水系電解液は、前述の非水溶媒に、電解質と、含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、さらに「特定CN化合物」と、必要に応じて「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物や、前述の「添加剤」や「助剤」を溶解することにより調製することができる。

非水系電解液を調製するに際しては、非水系電解液の各原料、すなわち、リチウム塩等の電解質、「不飽和カーボネート」、及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、含フッ素エチレンカーボネート誘導体、「特定CN化合物」、非水溶媒、添加剤、助剤等は、予め脱水しておくことが好ましい。脱水の程度としては、通常50ppm以下、好ましくは30ppm以下となるまで脱水することが望ましい。

10

【0107】

非水系電解液中の水分を除去することで、水の電気分解、水とリチウム金属との反応、リチウム塩の加水分解等が生じ難くなる。脱水の手段としては特に制限はないが、例えば、脱水する対象が非水溶媒等の液体の場合は、モレキュラーシーブ等の乾燥剤を用いればよい。また脱水する対象が電解質等の固体の場合は、分解が起きる温度未満で加熱して乾燥させればよい。

【0108】

[2. 非水系電解液二次電池]

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極及び正極と前記の本発明の非水系電解液とを備えるものである。

20

<2-1. 電池構成>

第一の本発明の非水系電解液二次電池は、上述の非水系電解液以外の構成については、従来公知の非水系電解液非水系電解液二次電池と同様であり、通常は、本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、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。

【0109】

第二の本発明の非水系電解液二次電池は、後述する<2-3. 正極>の項に詳細に説明する特定の正極、及び、上述の非水系電解液以外の構成については、従来公知の非水系電解液非水系電解液二次電池と同様であり、通常は、本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、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。

30

【0110】

<2-2. 非水系電解液>

非水系電解液としては、上述の本発明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、本発明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。

40

<2-3. 正極>

以下に本発明の非水系電解液二次電池に使用される正極について説明する。

【0111】

<2-3-1. 正極活物質>

以下に正極に使用される正極活物質について説明する。

(1) 組成

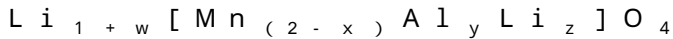
第二の本発明の正極は、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含有することを特徴とする。このようなリチウムマンガン複合酸化物としては、そのマンガンサイトの一部を置換したものであることが好ましい。特に典型元素により置換されたもので

50

あることが好ましい。このようなマンガンサイトを置換する典型元素としては、Li、B、Na、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge等が挙げられる。無論複数の元素でマンガンサイトを置換することも可能である。マンガンサイトの置換元素としては、Li、Mg、Al、Gaが好ましく、特にAl及び/又はLiが好ましい。典型元素の置換量はマンガン2モルの中の0.03モル以上が好ましく、更に好ましくは0.05モル以上、最も好ましくは0.07モル以上である。

特に好ましいリチウムマンガン複合酸化物は、一般式

【0112】



(式中、w、x、y及びzはそれぞれ0以上の数であり、 $x = y + z$ である。但し、yとzは同時に0でない)で表される化合物である。ここで、wとしては通常0.3以下、好ましくは0.2以下、特に好ましくは0.15以下である。yとしては、通常0.5以下、好ましくは0.25以下であり、また通常は0.1以上である。また、zとしては、通常0.1以下、好ましくは0.08以下である。yやzが小さすぎると高温特性が悪化することがあり、一方大きすぎると容量が低下する傾向にある。

10

【0113】

なお、上記において、複合酸化物の酸素原子は不定比性を有していてもよく、また酸素原子の一部がフッ素等のハロゲン元素で置換されていてもよい。

第二の本発明の正極は、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を含有し、さらに、層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物を含有することが好ましい。高温雰囲気下における、サイクル特性、保存特性を向上させることができるためである。

20

【0114】

スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物と層状構造を有するリチウムニッケル複合酸化物との混合割合の範囲としては、重量比で、通常20:1から1:20の範囲、好ましくは15:1から1:15の範囲、より好ましくは10:1から1:10の範囲、特に好ましくは5:1から1:5の範囲、最も好ましくは5:1から1:1の範囲である。この範囲を逸脱すると、本発明の効果を得にくくなる虞がある。

【0115】

このようなリチウムニッケル複合酸化物としては、そのニッケルサイトの一部を置換したものであることが好ましい。置換元素として好ましい元素としては、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Mn等の金属元素を挙げることができる。無論複数の元素でニッケルサイトを置換することも可能である。特にAl及び/又はCo及び/又はMnで置換されていることが好ましい。

30

特に好ましいリチウムニッケル複合酸化物は、一般式

【0116】



(式中、MはAlもしくはMnを表す。p、q、r及びsはそれぞれ0以上の数であり、 $p = q + r$ である。但し、qとrは同時に0ではない)で表される化合物である。ここで、q及びrは、それぞれ独立に、通常0.7以下、好ましくは0.5以下であり、また通常は0.05以上であり、好ましくは0.1以上である。また、MがAlであるとき、rは、通常0.1以下、好ましくは0.08以下であり、また通常0.02以上である。sは通常0.3以下、好ましくは0.2以下、特に好ましくは0.15以下である。qやrが小さすぎると高温特性が良くない傾向にあり、一方大きすぎると容量が低下する傾向にある。

40

【0117】

なお、上記において、リチウムニッケル複合酸化物の酸素原子は不定比性を有してもよく、また酸素原子の一部がフッ素等のハロゲン元素で置換されていてもよい。

また、第二の本発明の正極は、さらに別の活物質を含有してもよい。

また、第一の本発明においては、上記の活物質を用いてもよいが、他の活物質を用いてもよく、特に制限されない。他の正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸

50

蔵・放出可能なものであれば特に制限はないが、例えば、リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物、リチウム含有遷移金属ホウ酸化合物が挙げられる。

【0118】

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としては、前記と重複するところがあるが、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

10

【0119】

置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

20

【0120】

リチウム含有遷移金属ホウ酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFeBO_3 等のホウ酸鉄類、 LiCoBO_3 等のホウ酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属ホウ酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

【0121】

(2) 表面被覆

上記の正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質(以後、適宜「表面付着物質」という)が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質の例としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

30

【0122】

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正極活物質に含浸添加させた後に乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて正極活物質に含浸添加させた後に加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により、正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることができる。

40

【0123】

正極活物質の表面に付着している表面付着物質の質量は、正極活物質の質量に対して、好ましくは0.1ppm以上であり、1ppm以上がより好ましく、10ppm以上が更に好ましい。また、好ましくは20%以下であり、10%以下がより好ましく、5%以下が更に好ましい。

50

表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができる。また、付着量が上記範囲内にあると、その効果を十分に発現することができ、リチウムイオンの出入りを阻害することなく抵抗も増加し難くなる。

【0124】

(3) 形状

正極活物質粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が用いられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成り、その二次粒子の形状が球状又は楕円球状であってもよい。

【0125】

(4) タップ密度

正極活物質のタップ密度は、好ましくは $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましい。また、好ましくは $4.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であり、 $3.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましい。タップ密度の高い金属複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。正極活物質のタップ密度が上記範囲内にあると、正極活物質層形成時に必要な分散媒の量が適度なものとなるため、導電材やバインダーの量も適量となるため、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約されることなく、電池容量への影響も少なくなる。

【0126】

正極活物質のタップ密度の測定は、目開き $300 \mu\text{m}$ の篩を通過させて、 20 cm^3 のタッピングセルに試料を落下させてセル容積を満たした後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンスー）を用いて、ストローク長 10 mm のタッピングを 1000 回行なって、その時の体積と試料の質量から密度を算出する。該測定で算出されるタップ密度を、本発明における正極活物質のタップ密度として定義する。

【0127】

(5) メジアン径 d_{50}

正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

メジアン径 d_{50} は、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下であり、 $20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $16 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。メジアン径 d_{50} が上記範囲内であると、高嵩密度品を得易くなくなり、さらに、粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるらないため、電池特性が低下し難くなる。また、電池の正極作成すなわち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際には、スジ引き等も生じ難くなる。

【0128】

なお、異なるメジアン径 d_{50} をもつ正極活物質を2種類以上、任意の比率で混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることもできる。

正極活物質のメジアン径 d_{50} の測定は、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒として用い、粒度分布計（例えば、堀場製作所社製 LA-920）を用いて、正極活物質の分散液に対して5分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 に設定して測定する。

【0129】

(6) 平均一次粒子径

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合、正極活物質の平均一次粒子径は、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下であり、 $2 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。上記範囲内であると、球状の二次粒子を形成し易くなり、粉体充填性が適度なものとな

10

20

30

40

50

り、比表面積を十分確保できるため、出力特性等の電池性能の低下を抑制することができる。

【0130】

なお、正極活物質の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、10000倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の50個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

【0131】

（7）BET比表面積

正極活物質のBET比表面積は、BET法を用いて測定した比表面積の値が、好ましくは $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $0.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が更に好ましく、また、好ましくは $4.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下であり、 $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がより好ましく、 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が更に好ましい。BET比表面積の値が、上記範囲内であると、電池性能の低下を防ぎ易い。さらに、十分なタップ密度を確保でき、正極活物質形成時の塗布性が良好となる。

10

【0132】

正極活物質のBET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて測定する。具体的には、試料に対して窒素流通下150で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定する。該測定で求められる比表面積を、本発明における正極活物質のBET比表面積と定義する。

20

【0133】

（8）正極活物質の製造法

正極活物質の製造法としては、本発明の要旨を超えない範囲で特に制限されないが、いくつかの方法が挙げられ、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。

特に球状ないし楕円球状の活物質を作製するには種々の方法が考えられるが、例えばその1例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作製回収し、これを必要に応じて乾燥した後、LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

30

【0134】

また、別の方法の例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これにLiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

【0135】

更に別の方法の例として、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

40

【0136】

< 2-3-2. 正極構造と作製法 >

以下に、本発明に使用される正極の構成及びその作製法について説明する。

（正極の作製法）

正極は、正極活物質粒子とバインダーとを含有する正極活物質層を、集電体上に形成して作製される。正極活物質を用いる正極の製造は、公知の何れの方法で作製することができる。例えば、正極活物質とバインダー、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式

50

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させることにより正極を得ることができる。

【0137】

正極活物質の正極活物質層中の含有量は、好ましくは60質量%以上であり、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは99.9質量%以下であり、99質量%以下がより好ましい。正極活物質の含有量が、上記範囲内であると、電気容量を十分確保できる。さらに、正極の強度も十分なものとなる。なお、本発明における正極活物質粉体は、1種を単独で用いてもよく、異なる組成又は異なる粉体物性の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

【0138】

(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、人造黒鉛等の黒鉛(グラファイト)；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素質材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0139】

正極活物質層中の導電材の含有量は、好ましくは0.01質量%以上であり、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは50質量%以下であり、30質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、導電性を十分確保できる。さらに、電池容量の低下も防ぎやすい。

20

【0140】

(バインダー)

正極活物質層の製造に用いるバインダーは、非水系電解液や電極製造時用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に限定されない。

塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば特に限定されないが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR(スチレン・ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル・ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM(エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体)、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン(特にリチウムイオン)のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、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。

30

40

【0141】

正極活物質層中のバインダーの含有量は、好ましくは0.1質量%以上であり、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは80質量%以下であり、60質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましく、10質量%以下が特に好ましい。バインダーの割合が、上記範囲内であると、正極活物質を十分保持でき、正極の機械的強度を確保できるため、サイクル特性等の電池性能が良好となる。さらに、電池容量や導電性の低下を回避することにもつながる。

【0142】

(液体媒体)

50

正極活物質層を形成するためのスラリーの調製に用いる液体媒体としては、正極活物質、導電材、バインダー、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。

【0143】

水系媒体の例としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体の例としては、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

【0144】

（増粘剤）

スラリーを形成するための液体媒体として水系媒体を用いる場合、増粘剤と、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。

20

増粘剤としては、本発明の効果を著しく制限しない限り制限はないが、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、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。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。

【0145】

増粘剤を使用する場合には、正極活物質に対する増粘剤の割合は、好ましくは0.1質量%以上であり、0.5質量%以上がより好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、好ましくは5質量%以下であり、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。上記範囲内であると、塗布性が良好となり、さらに、正極活物質層に占める活物質の割合が十分なものとなるため、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題を回避し易くなる。

30

【0146】

（圧密化）

集電体への上記スラリーの塗布、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。正極活物質層の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。正極活物質層の密度が、上記範囲内であると、集電体/活物質界面付近への非水系電解液の浸透性が低下することなく、特に高電流密度での充放電特性が良好となる。さらに、活物質間の導電性が低下し難くなり、電池抵抗が増大し難くなる。

40

【0147】

（集電体）

正極集電体の材質としては特に制限は無く、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；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素質材料が挙げられる。中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

【0148】

集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金

50

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、炭素質材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

集電体の厚さは任意であるが、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $3\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、好ましくは $1\ \text{mm}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。集電体の厚さが、上記範囲内であると、集電体として必要な強度を十分確保することができる。さらに、取り扱い性も良好となる。

【0149】

集電体と正極活物質層の厚さの比は特に限定されないが、(非水系電解液注液直前の片面の活物質層厚さ) / (集電体の厚さ)が、好ましくは150以下であり、20以下がより好ましく、10以下が特に好ましく、また、好ましくは0.1以上であり、0.4以上がより好ましく、1以上が特に好ましい。

集電体と正極活物質層の厚さの比が、上記範囲内であると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じ難くなる。さらに、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し難くなり、電池容量が低下を防ぐことができる。

【0150】

(電極面積)

高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、非水系電解液二次電池の外装の表面積に対する前記正極の電極面積の総和を、面積比で20倍以上とすることが好ましく、更に40倍以上とすることがより好ましい。外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合材層に対向する正極合材層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合材層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

【0151】

(放電容量)

本発明の非水系電解液を用いる場合、非水系電解液二次電池の1個の電池外装に収納される電池要素のもつ電気容量(電池を満充電状態から放電状態まで放電したときの電気容量)が、1アンペアアワー(Ah)以上であると、低温放電特性の向上効果が大きくなるため好ましい。そのため、正極板は、放電容量が満充電で、好ましくは3Ah(アンペアアワー)であり、より好ましくは4Ah以上、また、好ましくは20Ah以下であり、より好ましくは10Ah以下になるように設計する。

【0152】

上記範囲内であると、大電流の取り出し時に電極反応抵抗による電圧低下が大きくなり過ぎず、電力効率の悪化を防ぐことができる。さらに、パルス充放電時の電池内部発熱による温度分布が大きくなり過ぎず、充放電繰り返しの耐久性が劣り、また、過充電や内部短絡等の異常時の急激な発熱に対して放熱効率も悪くなるといった現象を回避することができる。

【0153】

(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、高レート特性の観点から、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、 $10\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、 $200\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0154】

< 2 - 4 . 負極 >

10

20

30

40

50

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

【0155】

<2-4-1.炭素質材料>

負極活物質として用いられる炭素質材料としては、特に限定されないが、下記(ア)~(エ)から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよく好ましい。

(ア)天然黒鉛

(イ)人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400から3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料

(ウ)負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質から成り立ち、かつ/又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料

(エ)負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる配向性を有する炭素質から成り立ち、かつ/又はその異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料

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

【0156】

上記(イ)の人造炭素質物質又は人造黒鉛質物質の具体例としては、天然黒鉛、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーンブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、並びに炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶媒に溶解させた溶液状の炭化物等が挙げられる。

炭素質材料の性質については、次に示す(1)~(8)の何れか1項目又は複数の項目を同時に満たしていることが望ましい。

【0157】

(1)X線パラメータ

炭素質材料の学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)は、0.335nm以上であることが好ましく、また、通常0.360nm以下であり、0.350nm以下が好ましく、0.345nm以下がより好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、好ましくは1.0nm以上であり、より好ましくは1.5nm以上、更に好ましくは2nm以上である。

【0158】

(2)体積基準平均粒径

炭素質材料の体積基準平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径(メジアン径)が、通常1μm以上であり、3μm以上がより好ましく、5μm以上が更に好ましく、7μm以上が特に好ましく、また、好ましくは100μm以下であり、50μm以下がより好ましく、40μm以下が更に好ましく、30μm以下が特に好ましく、25μm以下がとりわけ好ましい。体積基準平均粒径が上記範囲内であると、不可逆容量が増大しすぎることなく、初期の電池容量の損失を招くことを回避しやすくなる。また、塗布により電極を作製する際に、均一に塗面しやすく、電池製作工程上望ましい。

【0159】

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

10

20

30

40

50

【0160】

(3) ラマンR値、ラマン半値幅

炭素質材料のラマン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が、好ましくは0.01以上であり、0.03以上がより好ましく、0.1以上が更に好ましく、また、好ましくは1.5以下であり、1.2以下がより好ましく、1以下が更に好ましく、0.5以下が特に好ましい。

【0161】

ラマンR値が上記範囲にあると、粒子表面の結晶性が適度な範囲となり、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトの減少を抑制でき、充電受入性が低下し難くなる。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合にも、負荷特性の低下を招き難くなる。さらに、効率の低下やガス発生の増加を招き難くなる。

また、炭素質材料の 1580 cm^{-1} 付近のラマン半値幅は、特に限定されないが、 10 cm^{-1} 以上であり、 15 cm^{-1} 以上が好ましく、また、通常 100 cm^{-1} 以下であり、 80 cm^{-1} 以下が好ましく、 60 cm^{-1} 以下がより好ましく、 40 cm^{-1} 以下が特に好ましい。

【0162】

ラマン半値幅が上記範囲にあると、粒子表面の結晶性が適度な範囲となり、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトの減少を抑制でき、充電受入性が低下し難くなる。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合にも、負荷特性の低下を招き難くなる。さらに、効率の低下やガス発生の増加を招き難くなる。

ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（日本分光社製ラマン分光器）を用いて、試料を測定セル内へ自然落下させて充填し、セル内のサンプル表面にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させることにより行なう。得られるラマンスペクトルについて、 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピーク P_B の強度 I_B とを測定し、その強度比 R ($R = I_B / I_A$)を算出する。該測定で算出されるラマンR値を、本発明における炭素質材料のラマンR値と定義する。また、得られるラマンスペクトルの 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の半値幅を測定し、これを本発明における炭素質材料のラマン半値幅と定義する。

【0163】

また、上記のラマン測定条件は、次の通りである。

- ・アルゴンイオンレーザー波長 : 514.5 nm
- ・試料上のレーザーパワー : $15 \sim 25\text{ mW}$
- ・分解能 : $10 \sim 20\text{ cm}^{-1}$
- ・測定範囲 : $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$ ・ラマンR値、ラマン半値幅解析：バックグラウンド処理
- ・スムージング処理 : 単純平均、コンボリューション5ポイント

【0164】

(4) BET比表面積

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

【0165】

BET比表面積の値が上記範囲内にあると、負極材料として用いた場合の充電時にリチウム等のカチオンの受け入れ性がよく、リチウム等が電極表面で析出し難くなり、安定性が低下を回避しやすい。さらに、非水系電解液との反応性が抑制でき、ガス発生が少なく、好ましい電池が得られ易い。

【0166】

BET法による比表面積の測定は、表面積計（大倉理研製全自動表面積測定装置）を用

いて、試料に対して窒素流通下350 で15分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって行なう。該測定で求められる比表面積を、本発明における炭素質材料のBET比表面積と定義する。

【0167】

(5) 円形度

炭素質材料の球形の程度として円形度を測定した場合、以下の範囲に収まることが好ましい。なお、円形度は、「円形度 = (粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長) / (粒子投影形状の実際の周囲長)」で定義され、円形度が1のときに理論的真球となる。

炭素質材料の粒径が3~40 μm の範囲にある粒子の円形度は1に近いほど望ましい。好ましくは0.1以上であり、0.5以上がより好ましく、0.8以上が更に好ましく、0.85以上が特に好ましく、0.9以上がとりわけ好ましい。

10

【0168】

高電流密度充放電特性は、一般に円形度が大きいほど向上する。従って、円形度が上記範囲を下回ると、負極活物質の充填性が低下し、粒子間の抵抗が増大して、短時間高電流密度充放電特性が低下する場合がある。

炭素質材料の円形度の測定は、フロー式粒子像分析装置(シスメックス社製FPIA)を用いて行う。具体的には試料約0.2gを、界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液(約50mL)に分散させ、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6~400 μm に指定し、粒径が3~40 μm の範囲の粒子について測定する。該測定で求められる円形度を、本発明における炭素質材料の円形度と定義する。

20

【0169】

円形度を向上させる方法は、特に限定されないが、球形化処理を施して球形にしたものが、電極体にしたときの粒子間空隙の形状が整うので好ましい。球形化処理の例としては、せん断力、圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の微粒子をバインダー若しくは、粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的处理方法等が挙げられる。

【0170】

(6) タップ密度

炭素質材料のタップ密度は、好ましくは0.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上であり、0.5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、0.7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましい。また、2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、1.8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、1.6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。

30

【0171】

タップ密度が、上記範囲内であると、負極として用いた場合に充填密度を十分確保でき、高容量の電池を得ることができる。さらに、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎず、粒子間の導電性が確保され、好ましい電池特性が得易くなる。

タップ密度の測定は、目開き300 μm の篩を通過させて、20 cm^3 のタッピングセルに試料を落下させてセルの上端面まで試料を満たした後、粉体密度測定器(例えば、セイシン企業社製タップデンサー)を用いて、ストローク長10mmのタッピングを1000回行なって、その時の体積と試料の質量からタップ密度を算出する。該測定で算出されるタップ密度を、本発明における炭素質材料のタップ密度として定義する。

40

【0172】

(7) 配向比

炭素質材料の配向比は、好ましくは0.005以上であり、0.01以上がより好ましく、0.015以上が更に好ましく、また、好ましくは0.67以下である。配向比が、上記範囲を下回ると、高密度充放電特性が低下する場合がある。なお、上記範囲の上限は、炭素質材料の配向比の理論上限値である。

【0173】

50

炭素質材料の配向比は、試料を加圧成型してからX線回折により測定することにより求める。具体的には、試料0.47gを直径17mmの成型機に充填し、58.8MN・m⁻²で圧縮して得た成型体を、粘土を用いて測定用試料ホルダーの面と同一面になるようにセットしてX線回折を測定する。得られた炭素質材料の(110)回折と(004)回折のピーク強度から、(110)回折ピーク強度/(004)回折ピーク強度で表される比を算出する。該測定で算出される配向比を、本発明における炭素質材料の配向比と定義する。

【0174】

このときのX線回折測定条件は次の通りである。なお、「2」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu(K線)グラファイトモノクロメーター

・スリット：

発散スリット = 0.5度

受光スリット = 0.15mm

散乱スリット = 0.5度

・測定範囲及びステップ角度/計測時間：

(110)面：75度 2 80度 1度/60秒

(004)面：52度 2 57度 1度/60秒

10

【0175】

(8)アスペクト比(粉)

炭素質材料のアスペクト比は、通常1以上、また、通常10以下であり、8以下が好ましく、5以下がより好ましい。アスペクト比が上記範囲を外れると、極板化時にスジ引きが起きたりし、均一な塗布面が得られず、高電流密度充放電特性が低下する場合がある。なお、上記範囲の下限は、炭素質材料のアスペクト比の理論下限値である。

20

【0176】

炭素質材料のアスペクト比の測定は、炭素質材料の粒子を走査型電子顕微鏡で拡大観察して行う。具体的には厚さ50ミクロン以下の金属の端面に固定した任意の50個の炭素質材料粒子を選択し、それぞれについて試料が固定されているステージを回転、傾斜させて、3次元的に観察した時の炭素質材料粒子の最長となる径Aと、それと直交する最短となる径Bを測定し、A/Bの平均値を求める。該測定で求められるアスペクト比(A/B)を、本発明における炭素質材料のアスペクト比と定義する。

30

【0177】

<2-4-2.金属化合物系材料>

負極活物質として用いられる金属化合物系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に限定されず、リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、リン化物等の化合物が挙げられる。このような金属化合物としては、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn等の金属を含有する化合物が挙げられる。なかでも、リチウム合金を形成する単体金属若しくは合金であることが好ましく、周期表13族又は14族の金属・半金属元素(すなわち炭素を除く)を含む材料あることがより好ましく、更には、ケイ素(Si)、スズ(Sn)又は鉛(Pb)(以下、これら3種の元素を「SSP金属元素」という場合がある)の単体金属若しくはこれら原子を含む合金、又は、それらの金属(SSP金属元素)の化合物であることが好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0178】

SSP金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質の例としては、何れか1種のSSP金属元素の金属単体、2種以上のSSP金属元素からなる合金、1種又は2種以上のSSP金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上のSSP金属元素を含有する化合物、又は、その化合物の酸化物、炭化物、窒化物、珪化物、硫化物、リン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能

50

である。

【0179】

また、これらの複合化合物が、金属単体、合金、又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も例として挙げることができる。より具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として動作しない金属との合金を用いることができる。また例えばスズでは、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

【0180】

これらの負極活物質の中でも、電池にしたときに単位質量当りの容量が大きいことから、何れか1種のSSP金属元素の金属単体、2種以上のSSP金属元素の合金、SSP金属元素の酸化物や炭化物、窒化物等が好ましく、特に、ケイ素及び/又はスズの金属単体、合金、酸化物や炭化物、窒化物等が、単位質量当りの容量及び環境負荷の観点から好ましい。

【0181】

また、金属単体又は合金を用いるよりは単位質量当りの容量には劣るものの、サイクル特性に優れることから、ケイ素及び/又はスズを含有する以下の化合物も好ましい。

・ケイ素及び/又はスズと酸素との元素比が通常0.5以上であり、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.1以下の「ケイ素及び/又はスズの酸化物」。

・ケイ素及び/又はスズと窒素との元素比が通常0.5以上であり、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.1以下の「ケイ素及び/又はスズの窒化物」。

・ケイ素及び/又はスズと炭素との元素比が通常0.5以上であり、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.9以上、また、通常1.5以下であり、好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.1以下の「ケイ素及び/又はスズの炭化物」。

なお、上述の負極活物質は、何れか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。

【0182】

<2-4-3. 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、リチウムを吸蔵・放出可能であれば特に限定はされないが、チタンを含むリチウム含有複合金属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。)が特に好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、リチウムイオン非水系電解液二次電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

【0183】

また、リチウムチタン複合酸化物のリチウムやチタンが、他の金属元素、例えば、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNb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るものも好ましい。

負極活物質としての上記金属酸化物としては、下記一般式(A)で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、一般式(A)中、 $0.7 < x < 1.5$ 、 $1.5 < y < 2.3$ 、 $0 < z < 1.6$ であることが、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブの際の構造が安定であることから好ましい。

【0184】

$Li_x Ti_y M_z O_4$ (A) (一般式(A)中、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。)

上記の一般式(A)で表される組成の中でも、

(a) $1.2 < x < 1.4$ 、 $1.5 < y < 1.7$ 、 $z = 0$

10

20

30

40

50

(b) 0.9×1.1 、 1.9×2.1 、 $z = 0$

(c) 0.7×0.9 、 2.1×2.3 、 $z = 0$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

【0185】

上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(a)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(b)では $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(c)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $z = 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

本発明における負極活物質としてのリチウムチタン複合酸化物は、上記した要件に加えて、更に、下記の[1]～[8]に示した物性及び形状等の特徴の内、少なくとも1項目を満たしていることが好ましく、複数の項目を同時に満たすことが特に好ましい。

10

【0186】

[1] BET比表面積

負極活物質として用いられるリチウムチタン複合酸化物のBET比表面積は、BET法を用いて測定した比表面積の値が、 $0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、 $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が更に好ましく、 $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が特に好ましく、また、 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が好ましく、 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がより好ましく、 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が更に好ましく、 $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

【0187】

BET比表面積が、上記範囲内であると、負極材料として用いた場合の非水系電解液と接する反応面積が減少し難く、出力抵抗が増加を防げる。さらに、チタンを含有する金属酸化物の結晶の表面や端面の部分の増加を抑え、これに起因する、結晶の歪も生じ難くなるのため、好ましい電池が得易くなる。

リチウムチタン複合酸化物のBET法による比表面積の測定は、表面積計(大倉理研製全自動表面積測定装置)を用いて、試料に対して窒素流通下、 350°C で15分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用いて、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって行なう。該測定で求められる比表面積を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物のBET比表面積と定義する。

20

30

【0188】

[2] 体積基準平均粒径

リチウムチタン複合酸化物の体積基準平均粒径(一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径)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)で定義される。

リチウムチタン複合酸化物の体積基準平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $25 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0189】

リチウムチタン複合酸化物の体積基準平均粒径の測定は具体的には、界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートの 0.2 質量%水溶液(10 mL)にリチウムチタン複合酸化物粉末を分散させて、レーザー回折・散乱式粒度分布計(堀場製作所社製LA-700)を用いて行なう。該測定で求められるメジアン径を、リチウムチタン複合酸化物の体積基準平均粒径と定義する。

リチウムチタン複合酸化物の体積平均粒径が、上記範囲内であると、負極作製時にバインダーの量を抑えることができ、結果的に電池容量が低下を防ぎ易くなる。さらに、負極極板化時に、均一な塗面になりやすく、電池製作工程上望ましい。

40

【0190】

[3] 平均一次粒子径

50

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合においては、リチウムチタン複合酸化物の平均一次粒子径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、 $2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.6\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。体積基準平均一次粒子径が、上記範囲内であると、球状の二次粒子を形成し易く、比表面積を確保し易くなるために、出力特性等の電池性能の低下を防ぎ易い。

【0191】

なお、リチウムチタン複合酸化物の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察により測定される。具体的には、粒子が確認できる倍率、例えば $10000 \sim 100000$ 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の 50 個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

10

【0192】

[4] 形状

リチウムチタン複合酸化物の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等のいずれでもよいが、中でも一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成り、その二次粒子の形状が球状ないし楕円球状であるものが好ましい。

【0193】

通常、電気化学素子はその充放電に伴い、電極中の活物質が膨張収縮をするため、そのストレスによる活物質の破壊や導電パス切れ等の劣化がおきやすい。そのため一次粒子のみの単一粒子の活物質であるよりも、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成したものである方が膨張収縮のストレスを緩和して、劣化を防ぐことができる。

20

また、板状等軸配向性の粒子であるよりも、球状又は楕円球状の粒子の方が、電極の成形時の配向が少ないため、充放電時の電極の膨張収縮も少なく、また電極を作製する際の導電材との混合においても、均一に混合されやすいため好ましい。

【0194】

[5] タップ密度

リチウムチタン複合酸化物のタップ密度は、 $0.05\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $0.1\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $0.2\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $0.4\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.8\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.4\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $2\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。リチウムチタン複合酸化物のタップ密度が、上記範囲内であると、負極として用いた場合に十分な充填密度を確保でき、また粒子間の接触面積を確保できるため、粒子間の抵抗が増加し難く、出力抵抗が増加を防ぎ易い。さらに、電極中の粒子間の空隙も適度なため、非水系電解液の流路を確保できるため、出力抵抗の増加を防ぎ易い。

30

【0195】

リチウムチタン複合酸化物のタップ密度の測定には、目開き $300\ \mu\text{m}$ の篩を通過させて、 $20\ \text{cm}^3$ のタッピングセルに試料を落下させてセルの上端面まで試料を満たした後、粉体密度測定器 (例えば、セイシン企業社製タップデンサー) を用いて、ストローク長 $10\ \text{mm}$ のタッピングを 1000 回行なって、その時の体積と試料の質量から密度を算出する。該測定で算出されるタップ密度を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物のタップ密度として定義する。

40

【0196】

[6] 円形度

リチウムチタン複合酸化物の球形の程度として、円形度を測定した場合、以下の範囲に収まることが好ましい。なお、円形度は、「円形度 = (粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長) / (粒子投影形状の実際の周囲長)」で定義され、円形度が 1 のときに理論的真球となる。

【0197】

50

リチウムチタン複合酸化物の円形度は、1に近いほど望ましい。好ましくは、0.10以上であり、0.80以上がより好ましく、0.85以上が更に好ましく、0.90以上が特に好ましい。高電流密度充放電特性は、一般に円形度が大きいほどが向上する。従って、円形度が上記範囲内であると、負極活物質の充填性が低下することなく、粒子間の抵抗の増大を防ぎ、短時間高電流密度充放電特性の低下を予防することができる。

【0198】

リチウムチタン複合酸化物の円形度の測定は、フロー式粒子像分析装置（シスメックス社製FPIA）を用いて行なう。具体的には試料約0.2gを、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液（約50mL）に分散させ、28kHzの超音波を出力60Wで1分間照射した後、検出範囲を0.6~4000μmに指定し、粒径が3~40μmの範囲の粒子について測定する。該測定で求められる円形度を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物の円形度と定義する。

10

【0199】

[7]アスペクト比

リチウムチタン複合酸化物のアスペクト比は、1以上が好ましく、また、5以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下が更に好ましく、2以下が特に好ましい。アスペクト比が、上記範囲内であると、極板化時にスジ引きが発生し難くなり、均一な塗布面が得ら易いため、短時間高電流密度充放電特性の低下を予防することができる。なお、上記範囲の下限は、リチウムチタン複合酸化物のアスペクト比の理論下限値である。

20

【0200】

リチウムチタン複合酸化物のアスペクト比の測定は、リチウムチタン複合酸化物の粒子を走査型電子顕微鏡で拡大観察して行なう。厚さ50μm以下の金属の端面に固定した任意の50個のリチウムチタン複合酸化物粒子を選択し、それぞれについて試料が固定されているステージを回転、傾斜させて、3次元的に観察した時の粒子の最長となる径Aと、それと直交する最短となる径Bを測定し、A/Bの平均値を求める。該測定で求められるアスペクト比（A/B）を、本発明におけるリチウムチタン複合酸化物のアスペクト比と定義する。

【0201】

[8]リチウムチタン複合酸化物の製造法

リチウムチタン複合酸化物の製造法としては、本発明の要旨を超えない範囲で特に制限されないが、いくつかの方法が挙げられ、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。

30

例えば、酸化チタン等のチタン原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質とLiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を均一に混合し、高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

【0202】

特に球状又は楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられる。一例として、酸化チタン等のチタン原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

40

【0203】

また、別の例として、酸化チタン等のチタン原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これにLiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

更に別の方法として、酸化チタン等のチタン原料物質と、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法が挙げられる。

50

【0204】

また、これらの工程に、Ti以外の元素、例えば、Al、Mn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、C、Si、Sn、Agを、チタンを含有する金属酸化物構造中及び/又はチタンを含有する酸化物に接する形で存在していることも可能である。これらの元素を含有することで、電池の作動電圧、容量を制御することが可能となる。

【0205】

< 2 - 4 - 4 . 負極の構成、物性、調製方法 >

上記活物質材料を含有する負極電極及び電極化手法、集電体、非水電解液二次電池については、次に示す(i)~(vi)の何れか1項目又は複数の項目を同時に満たしていることが望ましい。

10

【0206】

(i) 負極作製

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

【0207】

(ii) 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。

20

また、集電体の形状は、集電体が金属材料の場合は、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、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があり、どちらも集電体として用いることができる。

【0208】

また、銅箔の厚さが25 μmよりも薄い場合、純銅よりも強度の高い銅合金(リン青銅、チタン銅、コルソン合金、Cu-Cr-Zr合金等)を用いることができる。

30

(iii) 集電体と負極活物質層の厚さの比

集電体と負極活物質層の厚さの比は特に限定されないが、「(非水系電解液の注液工程の直前の片面の負極活物質層厚さ)/(集電体の厚さ)」の値が、150以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が特に好ましく、また、0.1以上が好ましく、0.4以上がより好ましく、1以上が特に好ましい。

【0209】

集電体と負極活物質層の厚さの比が、上記範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

【0210】

(iv) 電極密度

負極活物質を電極化した際の電極構造は、特に限定されず、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、また、 $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲内であると、負極活物質粒子が破壊されにくく、初期不可逆容量の増加や、集電体/負極活物質界面付近への非水電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を防ぎ易くなる。さらに、負極活物質間の導電性を確保することができ、電池抵抗が増大することなく、単位容積当たりの容量を稼ぐことができる。

40

50

【 0 2 1 1 】

(v) バインダー・溶媒等

負極活物質層を形成するためのスラリーは、通常、負極活物質に対して、バインダー（結着剤）、増粘剤等を溶媒に加えて調製される。

負極活物質を結着するバインダーとしては、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。

【 0 2 1 2 】

具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（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；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。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

20

【 0 2 1 3 】

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

水系溶媒の例としては水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルフォキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

30

【 0 2 1 4 】

特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤等を含有させ、SBR等のラテックスを用いてスラリー化することが好ましい。

なお、これらの溶媒は、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。

負極活物質に対するバインダーの割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対するバインダーの割合が、上記範囲内であると、電池容量に寄与しないバインダー割合が多くならないので、電池容量の低下を招き難くなる。さらに、負極電極の強度低下も招き難くなる。

40

【 0 2 1 5 】

特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対するバインダーの割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

また、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バインダーの割合は、1質量%以上が好ましく、2質量%以上が

50

より好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

【0216】

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、特に制限はないが、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、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。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。

【0217】

増粘剤を用いる場合、負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上がより好ましい。また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲内にあると、塗布性が良好となる。さらに、負極活物質層に占める負極活物質の割合も適度なものとなり、電池容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する問題が生じ難くなる。

10

【0218】

(vi) 負極板の面積

負極板の面積は、特に限定されないが、対向する正極板よりもわずかに大きくして、正極板が負極板から外にはみ出すことがないように設計することが好ましい。また、充放電を繰り返したサイクルの寿命や高温保存による劣化を抑制する観点から、できる限り正極に等しい面積に近づけることが、より均一かつ有効に働く電極割合を高めて特性が向上するので好ましい。特に、大電流で使用される場合には、この負極板の面積の設計が重要である。

20

【0219】

<2-5. セパレータ>

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

セパレータの材料や形状については特に制限は無く、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。中でも、本発明の非水系電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

30

【0220】

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

【0221】

上記セパレータの厚さは任意であるが、好ましくは1 μ m以上であり、5 μ m以上がより好ましく、10 μ m以上が更に好ましく、また、好ましくは50 μ m以下であり、40 μ m以下がより好ましく、30 μ m以下が更に好ましい。セパレータの厚さが、上記範囲内であると、絶縁性や機械的強度が良好なものとなる。さらに、レート特性等の電池性能の低下を防ぐことができ、非水系電解液二次電池全体としてのエネルギー密度の低下も防ぐことができる。

40

【0222】

更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、好ましくは20%以上であり、35%以上がより好ましく、45%以上が更に好ましく、また、好ましくは90%以下であり、85%以下がより好ましく、75%以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲内であると、膜抵抗が大きくなり過ぎず、レート特性の悪化を抑制できる。さらに、セパレータの機械的強度も適度なも

50

のなり、絶縁性の低下も抑制できる。

【0223】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、また、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲内であると、短絡が生じ難くなる。さらに、膜抵抗も大きくなり過ぎず、レート特性が低下を防ぐことができる。

一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物類、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が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

【0224】

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のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。前記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製のバインダーを用いて前記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び/又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂をバインダーとして多孔層を形成させることが挙げられる。

【0225】

<2-6. 電池設計>

(電極群)

電極群は、前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び前述の正極板と負極板とを前述のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもの何れでもよい。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、好ましくは40%以上であり、50%以上がより好ましく、また、好ましくは95%以下であり、90%以下がより好ましい。電極群占有率が、上記範囲内であると、電池容量が小さくなり難くなる。また、適度な空隙スペースを確保できるため、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、更には、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合を回避することができる。

【0226】

(集電構造)

集電構造は特に限定されるものではないが、本発明の非水系電解液による放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、本発明の非水系電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

【0227】

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。1枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減すること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。

【0228】

(保護素子)

保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大するPTC(Positive Temperature Coefficient)、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁(電流遮断弁)等が挙げられる。前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。

【0229】

(外装体)

本発明の非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体（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。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金、ニッケル、チタン等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

【0230】

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asketを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

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】

【0231】

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

<実施例1-1~1-2、比較例1-1~1-4>

[非水系電解液二次電池の作製]

【0232】

<正極の作製>

第一の正極活物質としてのマンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) 72質量部、第二の正極活物質としてのリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) 18質量部、導電剤としてのカーボンブラックを5質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を5質量部とを、N-メチル-2-ピロリドン中で混合・スラリー化し、これを厚さ15 μm 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。

【0233】

<負極の作製>

グラファイト粉末98質量部、導電剤としてのカーボンブラックを1質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 6質量部とを、N-メチル-2-ピロリドン中で混合・スラリー化し、これを厚さ12 μm の銅箔に均一に塗布して乾燥し、ロールプレスして負極とした。

【0234】

<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、後述する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。

【0235】

[非水系電解液二次電池の評価]

・初期充放電

25の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を0.1C（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1Cとする。以下同様。）で4.2Vまで定

10

20

30

40

50

電流 - 定電圧充電した後、0.1Cで3.0Vまで放電した。続いて0.33Cで4.2Vまで定電流 - 定電圧充電した後、0.33Cで3.0Vまで放電した。これを2サイクル、合計3サイクル行って非水系電解液二次電池を安定させた。その最後の放電容量を「初期容量」とした。

【0236】

・高温サイクル試験

55の恒温槽中、1Cで4.2Vまで定電流 - 定電圧充電した後、1Cの定電流で2.7Vまで放電する過程を1サイクルとして、30サイクル実施した。30サイクル目の容量を「サイクル後容量」とした。

[実施例1-1]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物（容量比3：7）に、十分に乾燥させたLiPF₆を1mol/L（非水系電解液中の濃度として）溶解させ、更に十分に乾燥させた1,6-ジイソシアナトヘキサン（DIH）を0.5質量%（非水系電解液中の濃度として）と十分に乾燥させた4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）を1質量%（非水系電解液中の濃度として）と十分に乾燥させたビニレンカーボネート（VC）を0.5質量%（非水系電解液中の濃度として）溶解させ、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いて上述の方法で電池を作成し、上記評価を実施した。

10

【0237】

[実施例1-2]

非水系電解液中にビニレンカーボネート（VC）の代わりに無水琥珀酸（SUC）を0.2質量%（非水系電解液中の濃度として）溶解させた以外は実施例1-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

20

[比較例1-1]

非水系電解液に1,6-ジイソシアナトヘキサン（DIH）、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）及びビニレンカーボネート（VC）を溶解させなかった以外は実施例1-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

【0238】

[比較例1-2]

非水系電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）及びビニレンカーボネート（VC）を溶解させなかった以外は実施例1-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

30

[比較例1-3]

非水系電解液に1,6-ジイソシアナトヘキサン（DIH）及びビニレンカーボネート（VC）を溶解させなかった以外は実施例1-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

【0239】

[比較例1-4]

非水系電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）を溶解させず、非水系電解液中にビニレンカーボネート（VC）を1質量%（非水系電解液中の濃度として）溶解させた以外は実施例1-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

40

下記表1に、比較例1-1の値で規格化した、初期容量及びサイクル後容量を示す。

【0240】

【表 1】
表 1

No.	非水系電解液中含有量(質量%)				初期容量	サイクル後容量
	DIH	FEC	VC	SucA		
実施例1-1	0.5	1	0.5	—	0.99	1.02
実施例1-2	0.2	2	—	0.2	0.99	1.02
比較例1-1	—	—	—	—	1.00	1.00
比較例1-2	0.5	—	—	—	0.92	1.01
比較例1-3	—	1	—	—	1.00	1.00
比較例1-4	0.5	—	1	—	0.91	1.01

10

【0241】

表 1 から明らかなように、非水系電解液中に、「不飽和カーボネート」及び「特定環状化合物」からなる群より選ばれる化合物と、含フッ素エチレンカーボネート誘導体と、さらに、「特定CN化合物」とを同時に含有する本発明の非水系電解液を用いて作成した非水系電解液二次電池では、これら化合物の一方を含有する、又は、これら化合物の両方を含有しない非水系電解液を用いて作成した非水系電解液二次電池と比較すると、高温サイクル試験後の容量が増大している。

【0242】

一方、例えば、含フッ素エチレンカーボネート誘導体は単独で用いた場合には、サイクル後容量を増大させていないことが示されており、本発明で規定する特定の化合物を組み合わせる使用することによって初めてサイクル後容量の増大が得られる効果は、ここから予想されない。

また、例えば、含フッ素エチレンカーボネート誘導体は単独で用いても、初期容量の増加に寄与しないことが示されているが、驚くべきことに、本発明の同時使用によって初期容量の減少を抑制する効果が示されている。

【0243】

<実施例 2 - 1 ~ 2 - 3、比較例 2 - 1 ~ 2 - 5 >

[非水系電解液二次電池の作製]

<負極の作製>

グラファイト粉末 98 質量部、導電剤としてのカーボンブラックを 1 質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 6 質量部とを、N-メチル-2-ピロリドン中で混合・スラリー化し、これを厚さ 12 μm の銅箔に均一に塗布して乾燥し、ロールプレスして負極とした。

【0244】

<非水系電解液二次電池の製造>

後述する正極、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、後述する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。

40

【0245】

[非水系電解液二次電池の評価]

・初期充放電

25 の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を 0.1 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 4.2 V まで定電流 - 定電圧充電した後、0.1 C で 3.0 V まで放電した。続いて 0.33 C で 4.2 V まで定電流 - 定電圧充電した後、0.33 C で 3.0 V まで放電した。これを 2 サイクル、合計 3 サイクル行って非水系電解液二次電池を安定させた。その最後の放電容量を「初期容量」とした。

50

【0246】

・高温サイクル試験

55 の恒温槽中、1Cで4.2Vまで定電流 - 定電圧充電した後、1Cの定電流で2.7Vまで放電する過程を1サイクルとして、30サイクル実施した。30サイクル目の容量を「サイクル後容量」とした。

[実施例2-1]

<正極の作製>

第一の正極活物質としてのマンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) 72質量部、第二の正極活物質としてのリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) 18質量部、導電剤としてのカーボンブラックを5質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を5質量部とを、N-メチル-2-ピロリドン中で混合・スラリー化し、これを厚さ15 μm 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(以下LMO+NMCoと略すことがある)。

10

【0247】

<電解液の調整>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)に、十分に乾燥させたLiPF₆を1mol/L(非水系電解液中の濃度として)溶解させ、更に十分に乾燥させた1,6-ジイソシアナトヘキサン(DIH)を0.5質量%(非水系電解液中の濃度として)と十分に乾燥させた4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を1.5質量%(非水系電解液中の濃度として)溶解させ、非水系電解液を調製した。この非水系電解液を用いて上述の方法で電池を作成し、上記評価を実施した。

20

【0248】

[実施例2-2]

非水系電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を2質量%溶解させた以外は実施例2-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

[実施例2-3]

非水系電解液に1,6-ジイソシアナトヘキサン(DIH)を0.2質量%溶解させ、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を2質量%溶解させた以外は実施例2-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

30

【0249】

[比較例2-1]

非水系電解液に1,6-ジイソシアナトヘキサン(DIH)及び4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を溶解させなかった以外は実施例2-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

[比較例2-2]

非水系電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を溶解させなかった以外は実施例2-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

40

【0250】

[比較例2-3]

非水系電解液に1,6-ジイソシアナトヘキサン(DIH)を溶解させず、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を1質量%溶解させた以外は実施例2-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

[比較例2-4]

非水系電解液に4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)の代わりにビニレンカーボネート(VC)を1質量%溶解させた以外は実施例2-1と同様に電池を作成し、上記評価を実施した。

【0251】

下記表2に、比較例2-1の容量で除して規格化した初期容量及びサイクル後容量を示

50

す。

【0252】

【表2】

表2

No.	非水系電解液中含有量 (質量%)			正極活物質	初期容量	サイクル後容量
	DIH	FEC	VC			
実施例 2-1	0.5	1.5	—	LMO +NMC	0.99	1.01
実施例 2-2	0.5	2	—	LMO +NMC	0.99	1.02
実施例 2-3	0.2	2	—	LMO +NMC	1.00	1.01
比較例 2-1	—	—	—	LMO +NMC	1.00	1.00
比較例 2-2	0.5	—	—	LMO +NMC	0.92	1.01
比較例 2-3	—	1	—	LMO +NMC	1.00	1.00
比較例 2-4	0.5	—	1	LMO +NMC	0.91	1.01

10

20

【0253】

表2から明らかなように、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を活物質の主成分とする正極を用い、非水系電解液中に、「特定CN化合物」と含フッ素エチレンカーボネート誘導体とを同時に含有する非水系電解液を用いて作成した本発明の非水系電解液二次電池では、これら化合物の一方を含有する、又は、これら化合物の両方を含有しない非水系電解液を用いて作成した非水系電解液二次電池と比較すると、初期容量の減少がほとんど無いにもかかわらず、サイクル後容量の増加が確認できる。

【0254】

また、例えば、含フッ素エチレンカーボネート誘導体は単独で用いるとサイクル後容量を増大させていないことが示されているが、驚くべきことに、本発明で規定する特定の化合物及び特定の正極を組み合わせて用いることによって、サイクル後容量の増大が得られる効果が示されている。

30

【0255】

<実施例3-1~3-2、比較例3-1>

[実施例3-1]

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(体積比26.3:73.7)に、非水系電解液中の含有量としてFEC6.5質量%、VC1.0質量%、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート0.15質量%ならびに2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート0.15質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した。

40

【0256】

[負極の作製]

負極活物質として非晶質被覆黒鉛粉末100質量部に、増粘剤、結着剤としてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパーション(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%)、及び、スチレンブタジエンゴムの水性ディスパーション(スチレンブタジエンゴムの濃度50質量%)を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ12μmの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、

50

プレスして負極とした。なお、乾燥後の負極において、非晶質被覆黒鉛：カルボキシメチルセルロースナトリウム：スチレンブタジエンゴム = 100 : 1 : 1 の質量比となるように作製した。

【0257】

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 97質量%と、導電材としてアセチレンブラック 1.5質量%と、結着材としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 1.5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ $21\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

10

【0258】

[二次電池の作製]

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム (厚さ $40\ \mu\text{m}$) の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正・負極の端子を突設させながら挿入した後、非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。

【0259】

[初期容量評価]

非水系電解液二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、25において、0.05Cに相当する電流で6時間定電流充電した後、0.2Cで3.0Vまで定電流放電を行った。その後、0.2Cに相当する電流で4.1Vまで定電流定電圧充電 (以下適宜「CC-CV充電」という) (0.05Cカット) した後、0.2Cの定電流で3Vまで放電した。さらに0.2Cに相当する電流で4.33VまでCC-CV充電 (0.05Cカット) した後、0.2Cで3Vまで放電する操作を3回繰り返し、3回目の放電容量を初期容量とした。

20

ここで、1Cとは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、例えば、0.2Cとはその1/5の電流値を表す。

【0260】

[放電保存特性評価]

30

初期容量評価を行った後の非水系電解液二次電池を、25において、0.2Cで3.0VまでCCCV放電 (0.005Cカット) を行った後、60、168時間の条件で保存を行った。電池を十分に冷却させた後、電池の開回路電圧 (OCV) を測定し、保存前と保存後のOCVの差を放電保存時OCV低下とした。

上記作製した非水系電解液二次電池を用いて、初期容量評価ならびに放電保存特性評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0261】

[実施例3-2]

実施例3-1の電解液において、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート0.35質量%ならびに2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート0.35質量%を用いた以外、実施例1と同様にして非水系電解液電池を作製し、初期容量評価ならびに放電保存特性評価を実施した。評価結果を表3に示す。

40

【0262】

[比較例3-1]

実施例3-1の電解液において、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートならびに2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを含まない電解液を用いた以外、実施例1と同様にして非水系電解液電池を作製し、初期容量評価ならびに放電保存特性評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0263】

【表 3】
表 3

No.	非水系電解液中含有量(質量%)			初期容量/%	放電保存時 OCV 低下/mV
	特定CN化合物	FEC	VC		
実施例 3-1	0.15 + 0.15	6.5	1.0	100.5	144
実施例 3-2	0.35 + 0.35	6.5	1.0	100.4	118
比較例 3-1	-	6.5	1.0	100.0	150

10

【 0 2 6 4 】

表 3 から明らかなように、非水系電解液中に、「特定CN化合物」と含フッ素エチレンカーボネート誘導体と炭素炭素不飽和結合を有するカーボネートを同時に含有する非水系電解液を用いて作成した本発明の非水系電解液二次電池では、「特定CN化合物」を含有しない非水系電解液を用いて作成した非水系電解液二次電池と比較すると、初期容量の向上が見られ、また、放電保存時のOCV低下を抑制することができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 6 5 】

本発明の非水系電解液によれば、大電流を出力させた場合でも、容量の大きな非水系電解液二次電池を製造することができるので、非水系電解液二次電池が用いられる電子機器等のあらゆる分野において好適に利用できる。

20

本発明の非水系電解液及び非水系電解液二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。その用途の具体例としては、ラップトップコンピュータ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンタ、携帯オーディオプレーヤー、小型ビデオカメラ、液晶テレビ、ハンディクリーナー、トランシーバ、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ等を挙げることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 E

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AK18 AL02 AL03 AL04 AL06 AL11
AM01 AM02 AM03 AM06 HJ01 HJ02
5H050 AA07 AA08 AA12 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03 CB07 CB11
HA01 HA02