

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)

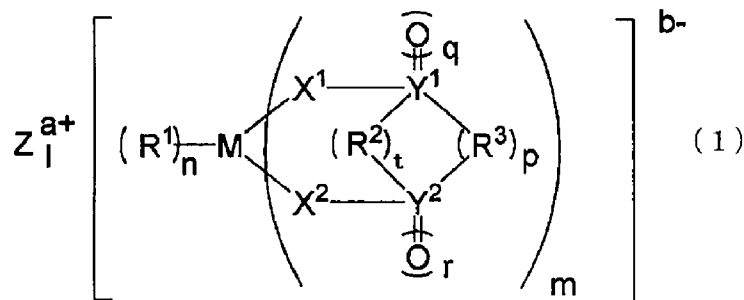


(10) 国際公開番号
WO 2012/105510 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052017
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 30 日(30.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-018561 2011 年 1 月 31 日(31.01.2011) JP
特願 2011-024873 2011 年 2 月 8 日(08.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 博明 (YOSHIDA Hiroaki), 重松 保行 (SHIGEMATSU Yasuyuki), 古田土 稔(KOTATO Minoru).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a non-aqueous electrolytic solution for secondary batteries and a non-aqueous electrolyte secondary battery, both of which have excellent low temperature discharge properties and/or cycle properties. A non-aqueous electrolytic solution for use in a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a negative electrode and a positive electrode both of which can store and release a metal ion and also comprising the non-aqueous electrolytic solution, wherein the non-aqueous electrolytic solution comprises the following components (A) and (B): (A) a compound which does not have any aliphatic substituent having an unsaturated bond and has an Si-Si bond; and (B) at least one compound selected from the group consisting of a carbonate ester having an unsaturated bond, a compound represented by general formula (1), a compound having an S=O group, a compound having an NCO group, a monofluorophosphoric acid salt, a difluorophosphoric acid salt, a fluoro-sulfonic acid salt and an imide salt.

(57) 要約:

[続葉有]

低温放電特性及び／又はサイクル特性に優れた二次電池用非水系電解液及び非水系電解液二次電池を提供することを目的とする。金属イオンを吸蔵及び放出可能な負極及び正極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、該非水系電解液が、以下の（Ａ）および（Ｂ）を含有する非水系電解液。（Ａ）不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有する化合物（Ｂ）不飽和結合を有する炭酸エステル、下記一般式（１）で表される化合物、 $\text{S}=\text{O}$ 基を有する化合物、 NCO 基を有する化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物

明 細 書

発明の名称：

非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池に関するものであり、更に詳しくは、特定の成分を含有するリチウム二次電池用の非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近代の急速な産業の発達による電子機器の小型化に伴い、二次電池の更なる高容量化が切望されるようになった。そこで、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高いリチウム二次電池が開発され、また現在に至るまでこの性能向上への取り組みも繰り返し行われてきた。

[0003] 近年では環境問題やエネルギー問題などの地球規模の課題を背景に、リチウム二次電池の車載用電源や定置型電源などの大型電源への応用にも大きな期待が集まっている。しかし、このような電池は一般に、外気にさらされる環境下での使用が見込まれているため、開発に当たっては氷点下のような低温環境下における電池特性、特に低温放電特性が重要視されている。これに加えて、その用途から従来のリチウム二次電池以上の寿命性能が求められている。

[0004] リチウム二次電池を構成する成分は主に正極、負極、セパレータ、及び電解液に大別される。これらのうち、電解液には一般に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；酢酸メチル、プロピオ

ン酸メチル等の鎖状エステル類等の非水系溶媒に溶解させた非水系電解液が用いられている。

[0005] こうしたリチウム二次電池の低温放電特性、サイクル特性を改良するために、非水系溶媒や電解質について種々の検討がなされている。例えば、特許文献1には、ビニルエチレンカーボネート化合物を含有する電解液を用いることにより、電解液の分解を最小限に抑え、保存特性、サイクル特性の優れた電池を作製することができ、特許文献2には、プロパンスルトンを含有する電解液を用いることにより、保存後の回復容量を増加させることができるとしてある。

[0006] また、特許文献3では、不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含有する電解液を用いることで、高温環境下でも電解液の分解を抑制できる電池を作成することが開示されている。

しかしながら、このような化合物を含有させた場合、保存特性やサイクル特性を向上させる効果はある程度有するが、負極側で抵抗の高い皮膜が形成されるために、低温放電特性が低下するという問題点があった。

[0007] リチウム二次電池の低温放電特性を向上させるための取り組みの一つとしては、特定の化合物を加えることにより、低温放電状態における系内の反応抵抗を抑制させる取り組みがなされている。

特許文献4には、電解液にシリコーン系消泡剤を加えることにより、低温放電容量が改善せしめることが報告されている。

[0008] また、特許文献5～特許文献7には、電解液に不飽和結合を有するケイ素化合物を加える技術を用いることで、低温時の内部抵抗を抑制せしめることが報告されている。

一方、特許文献8には、 S_i や S_n などを主成分とする負極を用いて、電解液にエチレンカーボネート誘導体及び所定の S_i 含有化合物を加えることで、電池の膨れ抑制やサイクル寿命が向上せしめることが報告されている。

[0009] また、特許文献9及び特許文献10には、負極での不可逆容量の低減及び負極での電解液の分解反応を抑制する目的で、ヘキサメチルジシランを添加

剤として加える技術が紹介されている。

[0010] また、特許文献 1 1 及び特許文献 1 2 には電解液にホスファゼン誘導体を加えることにより、電解液の界面抵抗を抑制させ、低温放電特性が改善せしめることが報告されている。

また、特許文献 1 3 ～特許文献 1 5 には、電解液に所定のリン酸化合物を加える技術を用いることで、低温放電特性が改善せしめることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：日本国特開 2 0 0 1 － 0 0 6 7 2 9 号公報
特許文献2：日本国特開平 1 0 － 0 5 0 3 4 2 号公報
特許文献3：日本国特開 2 0 0 2 － 3 2 9 5 2 8 号公報
特許文献4：日本国特開平 1 1 － 1 8 5 8 0 4 号公報
特許文献5：日本国特開 2 0 0 2 － 1 3 4 1 6 9 号公報
特許文献6：日本国特開 2 0 0 3 － 1 7 3 8 1 6 号公報
特許文献7：日本国特開 2 0 0 3 － 3 2 3 9 1 5 号公報
特許文献8：米国特許出願公開第 2 0 1 0 ／ 1 5 9 3 3 6 号明細書
特許文献9：日本国特開 2 0 1 0 － 1 1 6 4 7 5 号公報
特許文献10：日本国特開 2 0 1 0 － 9 9 4 0 号公報
特許文献11：日本国特開 2 0 0 1 － 2 1 7 0 0 6 号公報
特許文献12：日本国特開 2 0 0 2 － 8 3 6 2 8 号公報
特許文献13：日本国特開 2 0 0 7 － 1 4 1 8 3 0 号公報
特許文献14：日本国特開 2 0 0 7 － 1 6 5 2 9 2 号公報
特許文献15：日本国特開 2 0 1 0 － 6 2 1 6 4 号公報

[0012] 以上のように、低温放電特性やサイクル特性改善の取り組みの検討が種々行われているが、十分な電池特性を達成させるためには未だ十分とはいえず、更なる改善が求められている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上記特許文献5～7には、所定のS i－S i結合を含有する化合物を電解液に加え、これにより低温特性を改善せしめる技術が報告されている。

特許文献5～7に記載の技術は、自己重合し易い不飽和結合を有するシラン化合物を用いて、サイクル初期に、電極界面において重合反応することにより、安定な皮膜を形成し、サイクルに伴う界面抵抗の増加を抑制することができることにあるとされている。

[0014] しかしながら、自己重合し易い化合物を用いると、皮膜が安定化する一方で、必要以上の皮膜が形成されて、使用初期における高抵抗化の要因となることがある。

また、特許文献8には所定のS i含有化合物を電解液に加える技術が報告されているが、この技術はS iやS nなどを主成分とした負極に限定した技術であり、さらに、サイクル特性に優れないことが示されている。

[0015] さらに、特許文献9及び特許文献10にはヘキサメチルジシランを負極表面に皮膜を形成させる目的で加える技術が紹介されているが、ここでは多数の添加剤例の一例としてのみ紹介されているに過ぎず、また、これら添加剤同士を組み合わせることに関する技術記述は無く、さらには、それら効果についての具体的検証はされていない。

また、特許文献9及び特許文献10によれば、ヘキサメチルジシランを電解液に加えることによって得られる効果は不可逆容量の低減や負極での電解液の分解反応の抑制であるとされているに過ぎず、低温放電特性及び／又はサイクル特性にどのような影響を及ぼすのか知られていなかった。

[0016] 本発明は、かかる背景技術に鑑みてなされたものであり、低温放電特性及び／又はサイクル特性に優れた二次電池用非水系電解液及びそれを用いた二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、比較的自己重合性の低い置換基に着目し、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、S i－S i結合を有する化合物を用いることで

、皮膜の重合度を高めることなく、低温時の内部抵抗を抑制し、電池の低温特性を改善することを見出し、さらに、特定の他の化合物を加えることで、従来と同程度のサイクル特性を維持しながら、低温放電特性を大きく改善されることを見出し、本発明に到達した。

[0018] すなわち、本発明は、次に示す非水系電解液を提供するものである。

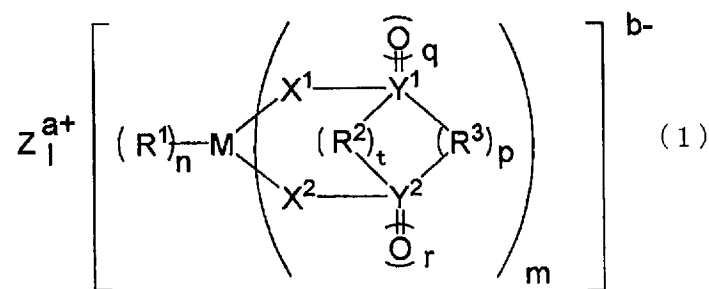
< 1 >

金属イオンを吸蔵及び放出可能な負極及び正極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、該非水系電解液が、以下の (A) および (B) を含有する非水系電解液。

(A) 不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、S i - S i 結合を有する化合物

(B) 不飽和結合を有する炭酸エステル、下記一般式 (1) で表される化合物、S = O 基を有する化合物、N C O 基を有する化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物

[0019] [化1]



[0020] [一般式 (1) において、M は、遷移金属、周期表の第 13、14、もしくは 15 族元素、又は炭素数 1 ~ 6 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。M が遷移金属、又は周期表の 13、14、もしくは 15 族元素の場合、Z^{a+} は、金属イオン、プロトン、又はオニウムイオンであり、a は 1 ~ 3、b は 1 ~ 3、l は b / a、m は 1 ~ 4、n は 1 ~ 8、t は 0 ~ 1、p

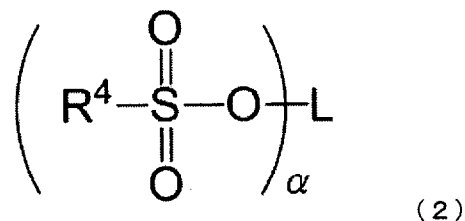
は0～3、qは0～2、rは0～2をそれぞれ表す。Mが炭素数1～6のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の場合、 Z^{a+} は存在せず、 $a = b = l = n = 0$ 、 $m = 1$ 、tは0～1、pは0～3、qは0～2、rは0～2を表す。

R^1 は、ハロゲン原子、炭素数1～20のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、又は $X^3 R^4$ （n個存在する R^1 はそれぞれが結合して環を形成してもよい）を表し、 R^2 は、直接結合、又は炭素数1～6のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ独立にO、S、又は NR^5 を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれが独立に水素、炭素数1～10のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基（複数個存在する R^3 、 R^4 はそれぞれが結合して環を形成してもよい）を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立にC、S、又はSiを表す。ただし、 Y^1 又は Y^2 がC又はSiの場合、q又はrはそれぞれ0又は1であり、 Y^1 又は Y^2 がSの場合、q及びrはそれぞれ2である。]

<2>

前記S=O基を有する化合物が、下記一般式（2）であらわされる化合物である上記<1>に記載の非水系電解液。

[0021] [化2]

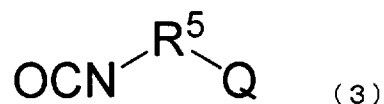


[0022] （一般式（2）において、Lは置換基を有してもよい α 価の有機基を表し、 R^4 はハロゲン原子、炭素数1～4の炭化水素基またはアルコキシ基を表す。 α は1以上の整数であり、 α が2以上の場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。 R^4 とLは互いに結合して環を形成してもよい）

<3>

前記NCO基を有する化合物が、下記一般式（3）であらわされる化合物である上記＜1＞に記載の非水系電解液。

[0023] [化3]



[0024] （一般式（3）において、R⁵は分岐構造や芳香族基を有していてもよい炭素数1から20の有機基を表し、Qは水素原子またはNCO基を表す）

＜4＞

前記不飽和結合を有する炭酸エステル、前記一般式（1）で表される化合物、前記一般式（2）で表される化合物、及び前記一般式（3）で表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、メチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、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、エチニルエチレンスルフェート、ビニルスルホン酸プロピニル、ヘキサメチレンジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種の化合物である上記＜2＞または＜3＞に記載の非水系電解液。

＜5＞

前記モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が、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、フルオロスルホン酸リチウム、LiN(FSO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、及びLiN(C₂F₅SO₂)₂からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である上記＜1＞に記載の非水系電解液。

<6>

金属イオンを吸蔵及び放出可能な正極と、炭素質材料を含有する負極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、該非水系電解液が、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、Si-Si結合を有する化合物およびハロゲン原子を有する炭酸エステルを含有する非水系電解液。

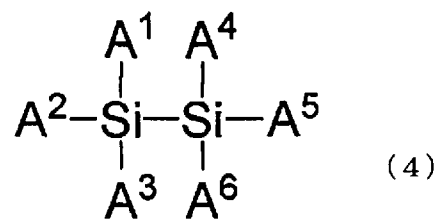
<7>

前記ハロゲン原子を有する炭酸エステルが、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種の化合物である上記<6>に記載の非水系電解液。

<8>

前記不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、Si-Si結合を有する化合物が、下記一般式(4)であらわされる化合物である上記<1>~<7>のいずれか1に記載の非水系電解液。

[0025] [化4]



[0026] (一般式(4)において、 $A^1 \sim A^6$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素基、または置換基有していてもよい珪素数1~10の珪化水素基を表し、 $A^1 \sim A^6$ は互いに結合して、環を形成してもよい。ただし、 $A^1 \sim A^6$ はいずれも不飽和結合を有する脂肪族置換基ではない。)

<9>

前記不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず S_i-S_i 結合を有する化合物が、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン、及び1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランからなる群より選ばれる少なくとも1種である上記<1>~<8>のいずれか1に記載の非水系電解液。

<10>

前記不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず S_i-S_i 結合を有する化合物を0.01質量%以上10質量%以下含有する上記<1>~<9>のいずれか1に記載の非水電解液。

<11>

金属イオンを吸蔵及び放出可能な炭素系負極及び正極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が上記<1>~<10>のいずれか1に記載の非水系電解液である非水系電解液二次電池。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、低温放電特性及び／又はサイクル特性に特に優れた非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液二次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、これらの内容に特定はされない。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。

本明細書において“質量%”と“重量%”、“質量ppm”と“重量ppm”、及び“質量部”と“重量部”とは、それぞれ同義である。また、単に“ppm”と記載した場合は、“重量ppm”のことを示す。

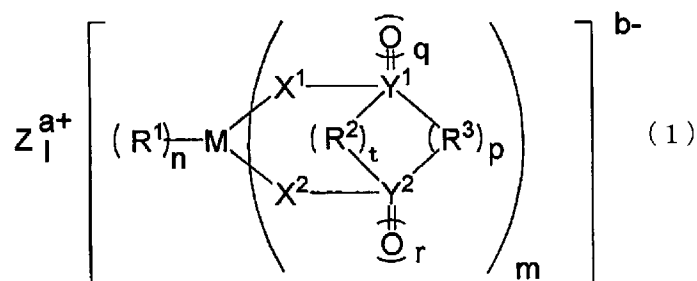
なお、式(X)で表される化合物を「化合物(X)」とも記載する。

[0029] <1-0. 本発明の効果の推定メカニズム>

本発明の効果は、後述の実施例1-1~1-9のように、非水系電解液に

、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有せず $S - S$ 結合を有する化合物を加え、さらに、不飽和結合を有する炭酸エステル、下記一般式（１）で表される化合物、 $S = O$ 基を有する化合物、および NCO 基を含有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を加えることによって、後者による負極皮膜の安定化とこれによるサイクル特性の向上効果を従来水準で維持しながら、前者による電池の内部抵抗の抑制効果が発揮されたことによって、低温放電特性の向上効果も同時に発揮されたと考えられる。また、後述する実施例 １－１０や実施例 １－１１より、本発明によってサイクル特性が従来以上に向上するという効果が得られることも明らかとなった。

[0030] [化5]



[0031] (Mは、遷移金属、周期表の 13、14、15 族元素、又は炭素数 1～6 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。Mが遷移金属、周期表の 13、14、又は 15 族元素の場合、 Z^{a+} は、金属イオン、プロトン、又はオニウムイオンであり、 a は 1～3、 b は 1～3、 l は b/a 、 m は 1～4、 n は 1～8、 t は 0～1、 p は 0～3、 q は 0～2、 r は 0～2 をそれぞれ表し、Mが炭素数 1～6 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の場合、 Z^{a+} は存在せず、 $a = b = l = n = 0$ 、 $m = 1$ 、 t は 0～1、 p は 0～3、 q は 0～2、 r は 0～2 を表す。 R^1 は、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、又は X^3R^4 (n 個存在する R^1 はそれぞれが結合して環を形成してもよい)を表し、 R^2 は、直接結合、又は炭素数 1～6 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表し、 X^1 、 X^2

、 X^3 はそれぞれ独立にO、S、又は NR^5 を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれが独立に水素、炭素数1～10のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基（複数個存在する R^3 、 R^4 はそれぞれが結合して環を形成してもよい）を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立にC、S、又はSiを表す。ただし、 Y^1 又は Y^2 がC又はSiの場合、 q 又は r はそれぞれ0又は1であり、 Y^1 又は Y^2 がSの場合、 q 及び r はそれぞれ2である。）

[0032] なお、本発明においては、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずSi-Si結合を有する化合物を用いることで、皮膜の重合度を高めることなく、低温時の内部抵抗を抑制し、電池の低温特性を改善すると考えている。

[0033] この理由としては、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずSi-Si結合を有する化合物が自己重合による皮膜形成ではなく、炭素質負極の表面官能基と化学的相互作用あるいは化学反応することによって、皮膜を形成することができるかと推察している。

[0034] また、本発明では、後述の実施例1-12や実施例1-13のように、炭素質材料を含有する負極を用いて、非水系電解液に不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずSi-Si結合を有する化合物およびハロゲン原子を有する炭酸エステルを含有させることによって、サイクル特性と低温放電特性を同時に従来水準以上に高めることに成功している。

この効果の発現メカニズムとしては、Liイオンが負極に挿入／脱離する炭素質負極のエッジ部において、ハロゲン原子を有する炭酸エステルが反応し、この反応によって生成したハロゲン原子を有する炭酸エステル由来の分解物が、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずSi-Si結合を有する化合物の反応を促進することで、炭素質負極のエッジ部に不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずSi-Si結合を有する化合物由来の皮膜が選択的に形成されているためと推定している。尚、本発明と同様の効果は、Si負極を用いた場合では発揮しないことを、参考例1-14において確認している。

[0035] さらに、本発明は、後述の実施例2-1または2-2のように、非水系電

解液に、ヘキサフルオロリン酸塩、及び不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有する化合物を加え、さらに、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を加えることによって、両者の電池の内部抵抗を抑制する効果が相乗的に作用し合い、単純な足し合わせ以上の効果が発揮されたことによると考えられる。

この理由としては、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有する化合物は負極上に低抵抗な皮膜を形成し、一方、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物は正極の抵抗を抑制する効果を奏するが、前者の負極皮膜の一部が正極側に拡散することで、後者による正極抵抗抑制効果が高められたことによるものと推定している。

[0036] <1-1. 電解質>

本発明の非水系電解液に用いられる電解質には制限はなく、目的とする非水系電解液二次電池に電解質として用いられる公知のものを任意に採用して含有させることができる。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、電解質はリチウム塩が好ましい。

[0037] 電解質の具体例としては、例えば、

LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 Li_2CO_3 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩；

LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩；

リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムジフル

オロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩；

KPF_6 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 等のナトリウム塩又はカリウム塩； 等が挙げられる。

[0038] これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 又はリチウムビス（オキサラト）ボレートが好ましく、 LiPF_6 又は LiBF_4 が特に好ましい。

電解質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。中でも、特定の無機リチウム塩の2種を併用したり、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩とを併用したりすると、連続充電時のガス発生が抑制され、若しくは高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。

[0039] 特に、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用や、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用することが好ましい。

更に、 LiPF_6 と LiBF_4 とを併用する場合、電解質全体に対して LiBF_4 が通常0.01質量%以上、通常20質量%以下の比率で含有されていることが好ましい。 LiBF_4 は解離度が低く、比率が高過ぎると非水系電解液の抵抗を高くする場合がある。

[0040] 一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、リチウム塩全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70質量%以上、通常99質量%以下の範囲であることが望ましい。一般に含フッ素有機リチウム塩は無機リチウム塩と比較して分子量が大きく、比率が高過ぎると非水系電解液全体に占める非水系溶媒の比率が低下し非水系電解液の抵抗を高くする場合がある。

[0041] また、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、通常0.5mol

／L以上、好ましくは0.6mol／L以上、より好ましくは0.8mol／L以上、また、通常3mol／L以下、好ましくは2mol／L以下、より好ましくは1.5mol／L以下の範囲である。この濃度が低過ぎると、非水系電解液の電気伝導率が不十分となる場合があり、濃度が高過ぎると、粘度上昇のため電気伝導率が低下し、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が低下する場合がある。

特に、非水系電解液の非水系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、 LiPF_6 を単独で用いてもよいが、 LiBF_4 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 LiPF_6 に対する LiBF_4 のモル比は、通常0.005以上、好ましくは0.01以上、特に好ましくは0.05以上であり、通常0.4以下、好ましくは0.2以下である。このモル比が大きすぎると、高温保存後の電池特性が低下する傾向にあり、逆に小さすぎると、連続充電時のガス発生や容量劣化を抑える効果が得られ難くなる。

[0042] また、非水系電解液の非水系溶媒が、 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化合物を50容量%以上含むものである場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の50mol%以上を占めることが好ましい。

[0043] <1-2. 非水系溶媒>

本発明の非水系電解液が含有する非水系溶媒は、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、以下に掲げる非水系電解液に用いられる溶媒の内の1種以上であることが好ましい。

[0044] 通常使用される非水系溶媒の例としては、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、含硫黄有機溶媒等が挙げられる。

また、鎖状カーボネートの種類に制限は無く、通常使用されるものの例としては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数

は、それぞれ1～5が好ましく、特に好ましくは1～4である。

[0045] 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、メチルー*n*-プロピルカーボネート、エチルー*n*-プロピルカーボネート、ジ-*n*-プロピルカーボネート等が挙げられる。

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。

[0046] 環状カーボネートの種類に制限は無く、通常使用されるものとしては、環状カーボネートを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。

[0047] 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、非水系電解液二次電池における種々の特性がよい点で好ましい。

更に、鎖状カルボン酸エステルの種類も制限は無く、通常使用されるものの例としては、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*-ブチル等が挙げられる。

[0048] 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又はプロピオン酸エチルが、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。

また、環状カルボン酸エステルの種類も制限はないが、通常使用されるものの例としては、 γ -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。

これらの中でも、 γ -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。

[0049] 更に、鎖状エーテルの種類も制限はないが、通常使用されるものの例としては、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。

これらの中でも、ジメトキシエタン又は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。

[0050] また、環状エーテルの種類も制限はないが、通常使用されるものの例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

更に、含リン有機溶媒の種類にも特に制限はないが、通常使用されるものの例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類；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等の亜リン酸エステル類；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のホスフィンオキシド類；等が挙げられる。

[0051] また、含硫黄有機溶媒の種類にも特に制限はないが、通常使用されるものの例としては、エチレンサルファイト、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、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、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が挙げられる。

[0052] これらの中でも、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、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 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、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトンが更に好ましい。

[0053] これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、2種以上の化合物を併用することが好ましい。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。

非水系溶媒の好ましい組合せの一つは、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類を主体とする組合せである。なかでも、非水系溶媒全体に占める環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との合計が、80容量%以上、好ましくは85容量%以上、より好ましくは90容量%以上であり、かつ環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との合計に対する環状カーボネート類の容量が5容量%以上、好ましくは10容量%以上、より好ましくは15容量%以上であり、通常50容量%以下、好ましくは35容量%以下、より好ましくは30容量%以下のものである。これらの非水系溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）のバランスがよくなるので好ましい。

[0054] 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具体例としては、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。

[0055] 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、好ましい組み合わせと

して挙げられる。プロピレンカーボネートを含有する場合には、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、非水系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、好ましくは1容量%以上、より好ましくは2容量%以上、通常10容量%以下、好ましくは8容量%以下、より好ましくは5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、更に充放電負荷特性が優れるので好ましい。

[0056] これらの中で、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といったエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネート類と非対称鎖状カーボネート類を含有するもの、或いは更にプロピレンカーボネートを含有するものが、サイクル特性と充放電負荷特性のバランスがよいので好ましい。中でも、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は1 ~ 2が好ましい。

[0057] 好ましい混合溶媒の他の例は、鎖状エステル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、鎖状エステルを含有するものが、電池の充放電負荷特性向上の観点から好ましく、鎖状エステルとしては、酢酸エチル、プロピオン酸メチルが、特に好ましい。非水系溶媒に占める鎖状エステルの容量は、通常5%以上、好ましくは8%以上、より好ましくは15%以上であり、通常50%以下、好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは25%以下である。

[0058] 他の好ましい非水系溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトンよりなる群から選ばれた1種の有機溶媒、又は該群から選ばれた2以

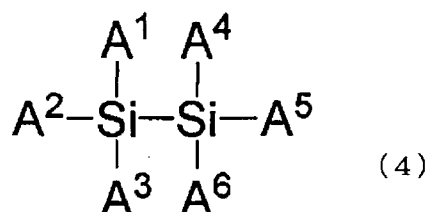
上の有機溶媒からなる混合溶媒を全体の60容量%以上を占めるものである。こうした混合溶媒は引火点が50℃以上となることが好ましく、中でも70℃以上となることが特に好ましい。この溶媒を用いた非水系電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。中でも、非水系溶媒に占めるエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの合計が、80容量%以上、好ましくは90容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの容量比が5:95~45:55であるもの、又はエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの合計が、80容量%以上、好ましくは90容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比が30:70~80:20であるものを用いると、一般にサイクル特性と充放電負荷特性等のバランスがよくなる。

[0059] <1-3. 特定Si化合物>

本発明において用いる「不飽和結合を有する脂肪族置換基を有せずSi-Si結合を有する化合物」（以下、「特定Si化合物」と称する場合がある）は、1種を用いても2種以上の任意の併用でもよい。以下に、本発明における「特定Si化合物」についてより具体的に説明する。

[0060] 本発明における「特定Si化合物」は、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有せずSi-Si結合を有する化合物であれば特に制限はないが、工業的入手性や電解液への溶解性の観点から、下記一般式(4)で表される化合物であることが好ましい。

[0061] [化6]



[0062] (A¹~A⁶は同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素基、または置換基有

していてもよい珪素数 1 ～ 10 の珪化水素基を表し、 $A^1 \sim A^6$ は互いに結合して、環を形成してもよい。ただし、 $A^1 \sim A^6$ はいずれも不飽和結合を有する脂肪族置換基ではない。)

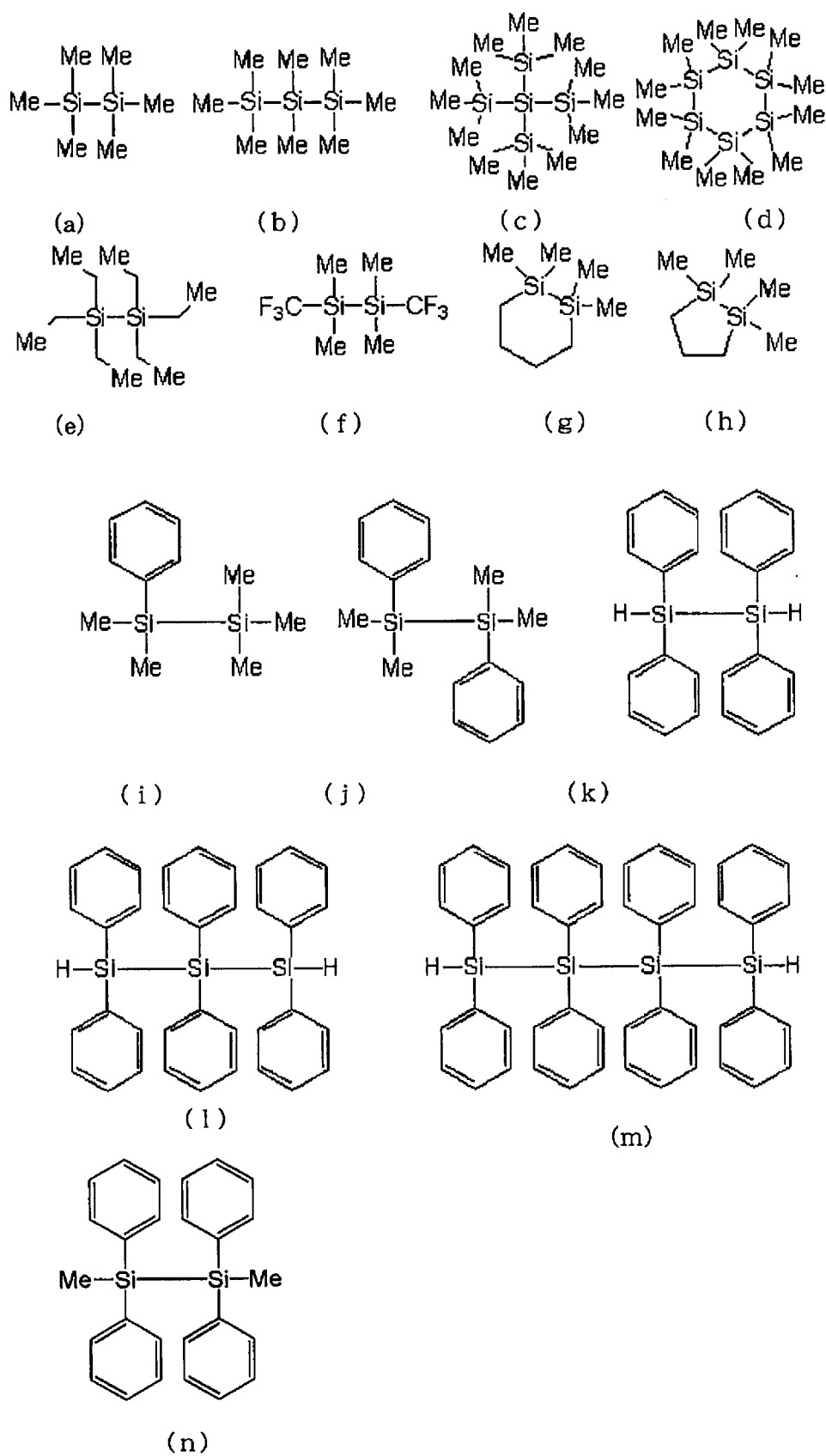
中でも $A^1 \sim A^6$ は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特に炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であることが好ましい。炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基、フェニル基、または水素原子であることが特に好ましい。

[0063] また、本発明において $S_i - S_i$ 結合を有する特定の化合物が不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さない理由としては、脂肪族置換基の自己重合によって形成される高抵抗な皮膜によって、「特定 S_i 化合物」による電池の内部抵抗の抑制効果が損なわれるのを防ぐためである。

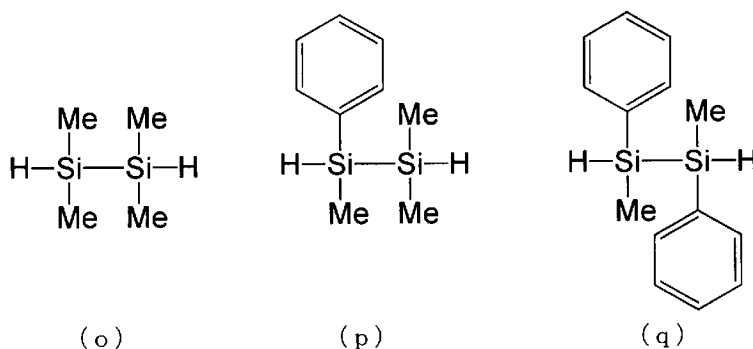
「特定 S_i 化合物」の好ましい具体例としては、下記式 (a) ～ (q) に示す化合物などが挙げられ、(a)、(b)、(e)、(g)、(i) ～ (k)、(n) がより好ましく、(a)、(e)、(j)、(k)、(n) が更に好ましく、(a) ヘキサメチルジシラン、(e) ヘキサエチルジシラン、(j) 1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン、(k) 1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランが、最も好ましい。

[0064]

[化7]



[0065] [化8]



[0066] 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Si化合物」が非水電解液中に溶解しやすいため、「特定Si化合物」によって形成される良質な皮膜により、電池の内部抵抗が抑制されるという効果をより効果的に奏することが挙げられる。

[0067] 本発明における「特定Si化合物」を電解液に配合する場合、「特定Si化合物」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、下限値としては、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、上限値としては、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。上記範囲内であると、「特定Si化合物」の効果を十分に得ることができながら、必要以上の反応を抑止するという点において特に優れる。

[0068] <1-4. 不飽和結合を有する炭酸エステル、一般式(1)で表される化合物、S=O基を有する化合物、およびNCO基を含有する化合物、ならびにモノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩>

本発明における、不飽和結合を有する炭酸エステル、一般式(1)で表される化合物、S=O基を有する化合物、およびNCO基を含有する化合物(以下、単に「特定化合物」と称する場合がある)について、以下に詳細に説

明する。さらに、本発明における「モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物」（以下、「特定の塩」と称する場合がある）について、以下に詳細に説明する。特定化合物および特定の塩は、１種を用いても２種以上の任意の併用でもよい。

[0069] (１－４－１．不飽和結合を有する炭酸エステル)

不飽和結合を有する炭酸エステルの分子量に特に制限は無く、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８０以上、また、通常２５０以下、好ましくは１５０以下である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する不飽和結合を有する炭酸エステルの溶解性に優れ、より優れた効果を奏し易くなる。

[0070] また、不飽和結合を有する炭酸エステルの製造方法にも特に制限は無く、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。

また、不飽和結合を有する炭酸エステルは、本発明の非水系電解液中に、何れか１種を単独で含有させてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

また、本発明の非水系電解液に対する不飽和結合を有する炭酸エステルの配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上、また、通常７０質量％以下、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下の濃度で含有させることが望ましい。

[0071] 上記範囲内にあると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、より十分にサイクル特性向上効果を発現し易くなる。さらに、高温保存特性及び連続充電特性も向上する傾向があり、特に、ガス発生量を抑えることができ、容量維持率の低下を防ぐことができる。

[0072] 本発明に係る不飽和結合を有する炭酸エステルとしては、炭素－炭素二重結合や炭素－炭素三重結合等の炭素－炭素不飽和結合を有するカーボネート

であればその他に制限は無く、任意の不飽和結合を有する炭酸エステルを用いることができる。また、前記不飽和結合を有する炭酸エステルは、ハロゲン原子を有していてもよい。なお、芳香環を有するカーボネートも、不飽和結合を有する炭酸エステルに含まれるものとする。

[0073] 不飽和結合を有する炭酸エステルの例としては、ビニレンカーボネート誘導体類、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誘導体類、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等が挙げられる。

ビニレンカーボネート誘導体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。

[0074] 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誘導体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、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、エチニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

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。

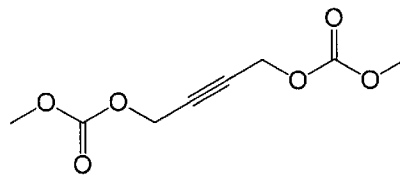
[0075] ビニルカーボネート類の具体例としては、ジビニルカーボネート、メチルビニルカーボネート等が挙げられる。

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。

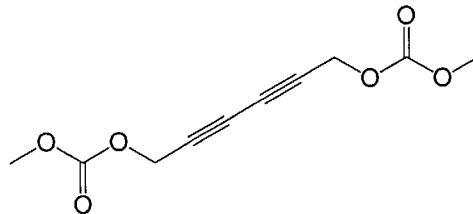
また、その他の好ましい具体例としては、メチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネートや、以下に示す式（B 1）、式（B 2）の化合物等が挙げられる。

[0076]

[化9]



(B 1)



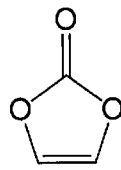
(B 2)

[0077] これらの不飽和結合を有する炭酸エステルの中でも、ビニレンカーボネート誘導体類、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誘導体類が好ましく、特に、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、4，5－ジメチル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、安定な界面保護皮膜を形成するので、より好適に用いられる。

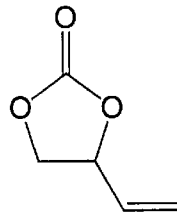
上述した種々の好ましい不飽和結合を有する炭酸エステルの中でも、特別好ましい化合物としては、式（B 3）～式（B 7）に示した化合物が挙げられ、中でも式（B 3）、式（B 5）に示した化合物が極めて好ましい。

[0078]

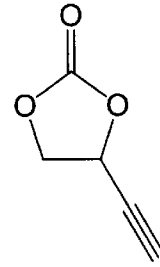
[化10]



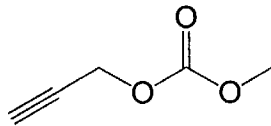
(B 3)



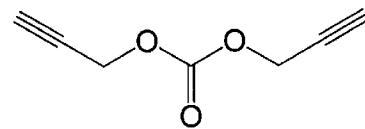
(B 4)



(B 5)



(B 6)

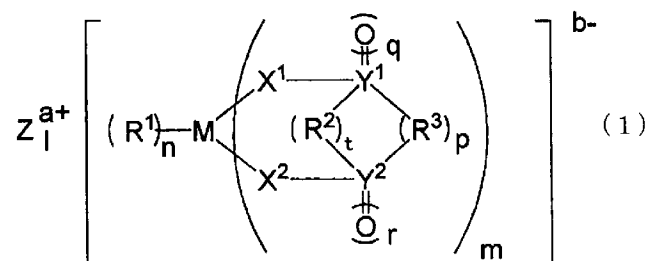


(B 7)

[0079] (1-4-2. 一般式(1)で表される化合物)

「特定化合物」における下記一般式(1)で表される化合物の分子量に特に制限は無く、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100以上、好ましくは140以上、また、通常400以下、好ましくは350以下である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する下記一般式(1)で表される化合物の溶解性に優れ、より優れた効果を奏し易くなる。

[0080] [化11]



[0081] (Mは、遷移金属、周期表の第13、14、もしくは15族元素、又は炭素数1～6のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。Mが遷移金属

、又は周期表の 13、14、もしくは 15 族元素の場合、 Z^{a+} は、金属イオン、プロトン、又はオニウムイオンであり、 a は 1～3、 b は 1～3、 l は b/a 、 m は 1～4、 n は 1～8、 t は 0～1、 p は 0～3、 q は 0～2、 r は 0～2 をそれぞれ表す。 M が炭素数 1～6 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の場合、 Z^{a+} は存在せず、 $a=b=l=n=0$ 、 $m=1$ 、 t は 0～1、 p は 0～3、 q は 0～2、 r は 0～2 を表す。

R^1 は、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、又は X^3R^4 (n 個存在する R^1 はそれぞれが結合して環を形成してもよい)を表し、 R^2 は、直接結合、又は炭素数 1～6 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ独立に O、S、又は NR^5 を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれが独立に水素、炭素数 1～10 のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基（複数個存在する R^3 、 R^4 はそれぞれが結合して環を形成してもよい）を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立に C、S、又は Si を表す。ただし、 Y^1 又は Y^2 が C 又は Si の場合、 q 又は r はそれぞれ 0 又は 1 であり、 Y^1 又は Y^2 が S の場合、 q 及び r はそれぞれ 2 である。）

[0082] また、上記一般式 (1) で表される化合物の製造方法にも特に制限は無く、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。

[0083] また、上記一般式 (1) で表される化合物は、本発明の非水系電解液中に、何れか 1 種を単独で含有させてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

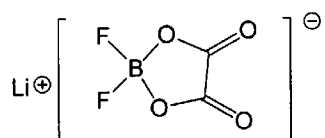
また、本発明の非水系電解液に対する上記一般式 (1) で表される化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 0.2 質量%以上、また、通常 70 質量%以下、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。

[0084] 上記範囲内にあると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用

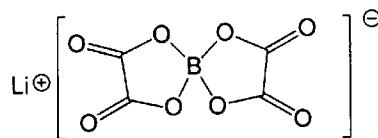
いた場合に、より十分にサイクル特性向上効果を発現し易くなる。さらに、高温保存特性及び連続充電特性も向上する傾向がある。

上記一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例としては、式（Ｂ８）～式（Ｂ１４）に示す化合物等が挙げられ、中でも式（Ｂ９）、（Ｂ１１）、（Ｂ１３）に示す化合物がより好ましい。

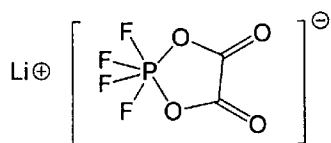
[0085] [化12]



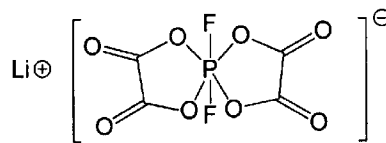
(B 8)



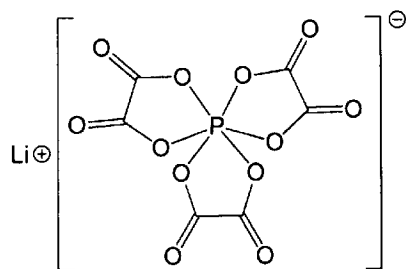
(B 9)



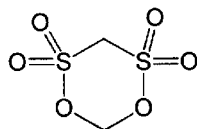
(B 1 0)



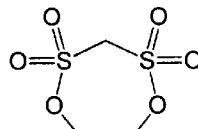
(B 1 1)



(B 1 2)



(B 1 3)



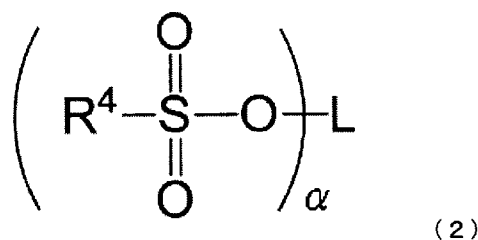
(B 1 4)

[0086] (1-4-3. S=O基を有する化合物)

「特定化合物」におけるS=O基を有する化合物の例としては、下記一般式（２）に示される化合物が挙げられる。

[0087]

[化13]



[0088] (Lは置換基を有してもよい α 価の有機基を表し、 R^4 はハロゲン原子、炭素数1～4の炭化水素基またはアルコキシ基を表す。 α は1以上の整数であり、 α が2以上の場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。 R^4 とLは互いに結合して環を形成してもよい)

以下に、上記一般式(2)の化合物の具体例として、硫酸エステルとスルホン酸エステルに分けて詳述する。

[0089] (1-4-3-1. 硫酸エステル)

「特定化合物」における硫酸エステルの分子量に特に制限は無く、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100以上、好ましくは120以上、また、通常250以下、好ましくは180以下である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対する硫酸エステルの溶解性に優れ、より優れた効果を奏し易くなる。

[0090] また、硫酸エステルの製造方法にも特に制限は無く、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。

また、硫酸エステルは、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

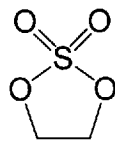
また、本発明の非水系電解液に対する硫酸エステルの配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、また、通常70質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下の濃度で含有させることが望ま

しい。

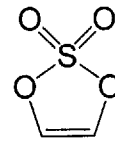
[0091] 上記範囲内にあると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、より十分にサイクル特性向上効果を発現し易くなる。さらに、高温保存特性及び連続充電特性も向上する傾向がある。

硫酸エステルの好ましい具体例としては、式（B 1 5）～（B 2 2）に示す化合物等が挙げられ、中でも式（B 1 5）、（B 1 7）、（B 1 8）、（B 2 2）に示す化合物がより好ましい。

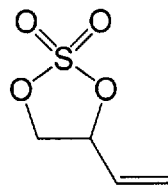
[0092] [化14]



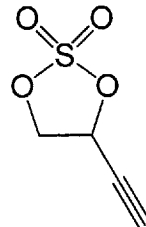
(B 1 5)



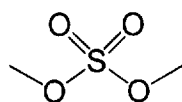
(B 1 6)



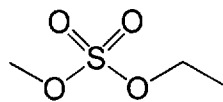
(B 1 7)



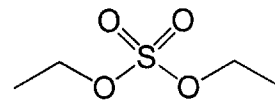
(B 1 8)



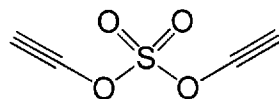
(B 1 9)



(B 2 0)



(B 2 1)



(B 2 2)

[0093] (1-4-3-2. スルホン酸エステル)

「特定化合物」におけるスルホン酸エステルの分子量に特に制限は無く、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100以上、好ま

しくは120以上、また、通常250以下、好ましくは150以下である。
上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対するスルホン酸エステルの溶解性に優れ、より優れた効果を奏し易くなる。

[0094] また、スルホン酸エステルの製造方法にも特に制限は無く、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。

また、スルホン酸エステルは、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

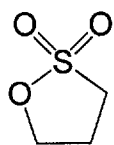
また、本発明の非水系電解液に対するスルホン酸エステルの配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、また、通常70質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。

[0095] 上記範囲内にあると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、より十分にサイクル特性向上効果を発現し易くなる。さらに、高温保存特性及び連続充電特性も向上する傾向がある。

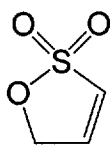
スルホン酸エステルの好ましい具体例としては、式(B23)～(B36)に示す化合物等が挙げられ、中でも式(B23)、(B24)、(B27)、(B28)、(B31)～(B36)に示す化合物がより好ましい。

[0096]

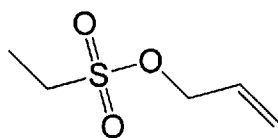
[化15]



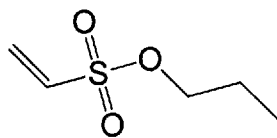
(B 2 3)



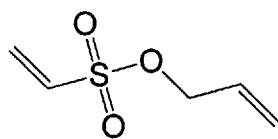
(B 2 4)



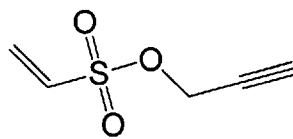
(B 2 5)



(B 2 6)



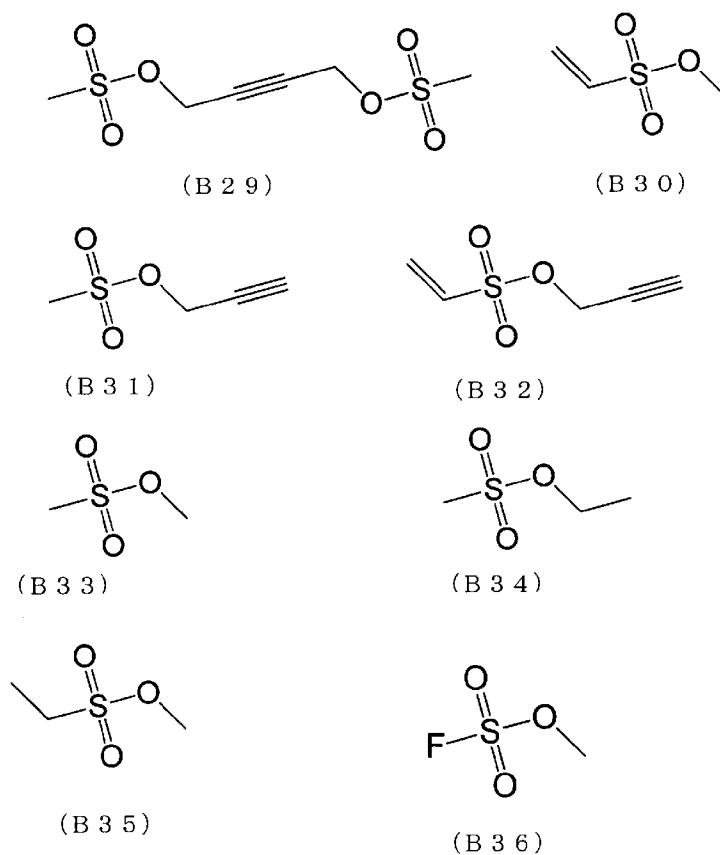
(B 2 7)



(B 2 8)

[0097]

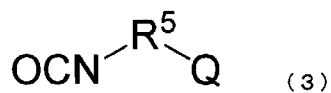
[化16]



[0098] (1-4-3. NCO基を含有する化合物)

「特定化合物」におけるNCO基を含有する化合物の例としては、下記一般式(3)のような化合物が挙げられる。

[0099] [化17]



[0100] (R^5 は分岐構造や芳香族を有していてもよい炭素数1から20の有機基を表し、Qは水素原子またはNCO基を表す)

[0101] NCO基を含有する化合物の分子量に特に制限は無く、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、また、通常250以下、好ましくは220以下である。上記分子量の範囲内に

あると、非水系電解液に対するN C O基を含有する化合物の溶解性に優れ、より優れた効果を奏し易くなる。

[0102] また、N C O基を含有する化合物の製造方法にも特に制限は無く、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。

また、N C O基を含有する化合物は、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

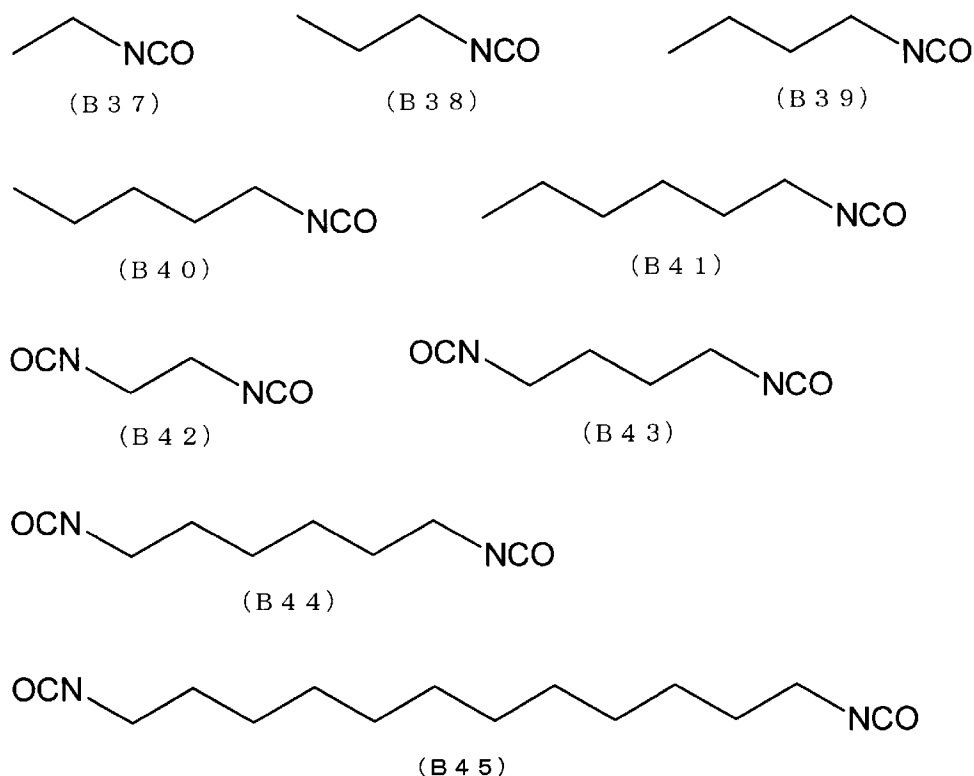
また、本発明の非水系電解液に対するN C O基を含有する化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常70質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。

[0103] 上記範囲内にあると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、より十分にサイクル特性向上効果を発現し易くなる。さらに、高温保存特性及び連続充電特性も向上する傾向がある。

N C O基を含有する化合物の好ましい具体例としては、式(B 3 7)～(B 4 5)に示す化合物等が挙げられ、中でも式(B 4 1)、(B 4 2)、(B 4 3)、(B 4 4) (ヘキサメチレンジイソシアネート)に示す化合物がより好ましい。

[0104]

[化18]



[0105] 上記特定化合物の中でも、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、メチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、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、エチニルエチレンスルフェート、ビニルスルホン酸プロピニル、ヘキサメチレンジイソシアネート、特にビニレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、およびヘキサメチレンジイソシアネートは、負極に皮膜を形成してサイクル特性を向上させる効果と、内部抵抗の増大を誘発する効果を比べた際に、後者に対する前者の効果の割合が比較的大きい点で非常に好ましい。

[0106] (1-4-6. ハロゲン原子を有する炭酸エステル)

ハロゲン原子を有する炭酸エステルの分子量に特に制限は無く、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80以上、また、通常250以下、好ましくは150以下である。上記分子量の範囲内にあると、非水系電解液に対するハロゲン原子を有する炭酸エステルの溶解性に優れ、より優れた効果を奏し易くなる。

[0107] また、ハロゲン原子を有する炭酸エステルの製造方法にも特に制限は無く、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。

また、ハロゲン原子を有する炭酸エステルは、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

また、本発明の非水系電解液に対するハロゲン原子を有する炭酸エステルの配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、また、通常70質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。

[0108] 上記範囲内にあると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、より十分にサイクル特性向上効果を発現し易くなる。さらに、高温保存特性及び連続充電特性も向上する傾向があり、特に、ガス発生量を抑えることができ、容量維持率の低下を防ぐことができる。

[0109] ハロゲン原子を有するカーボネート（以下、「ハロゲン化カーボネート」と略記する場合がある）としては、ハロゲン原子を有するものであれば、その他に特に制限は無く、任意のハロゲン化カーボネートを用いることができる。

ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。この中でも、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、フッ素原子が特に好ましい。また、ハロゲン化カーボネートが有するハロゲン原子の数も、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下、好ま

しくは4以下である。ハロゲン化カーボネートが複数のハロゲン原子を有する場合、それらは互いに同一でもよく、異なってもよい。

[0110] ハロゲン化カーボネートの例としては、エチレンカーボネート誘導体類、ジメチルカーボネート誘導体類、エチルメチルカーボネート誘導体類、ジエチルカーボネート誘導体類等が挙げられる。

エチレンカーボネート誘導体類の具体例としては、モノフルオロエチレンカーボネート、モノクロロエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4-ジクロロエチレンカーボネート、4, 5-ジクロロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-クロロ-4-メチルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-メチルエチレンカーボネート、4, 5-ジクロロ-4-メチルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-クロロ-5-メチルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-メチルエチレンカーボネート、4, 4-ジクロロ-5-メチルエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(クロロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(ジクロロメチル)-エチレンカーボネート、4-(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、4-(トリクロロメチル)-エチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-4-フルオロエチレンカーボネート、4-(クロロメチル)-4-クロロエチレンカーボネート、4-(フルオロメチル)-5-フルオロエチレンカーボネート、4-(クロロメチル)-5-クロロエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4-クロロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5, 5-ジメチルエチレンカーボネート、4, 4-ジクロロ-5, 5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0111] ジメチルカーボネート誘導体類の具体例としては、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、クロロメチルメチルカーボネート、ジクロロメチルメチルカーボネート、トリクロロメチルメチルカーボネート、ビス（クロロメチル）カーボネート、ビス（ジクロロ）メチルカーボネート、ビス（トリクロロ）メチルカーボネート等が挙げられる。

[0112] エチルメチルカーボネート誘導体類の具体例としては、2-フルオロエチルメチルカーボネート、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、2-クロロエチルメチルカーボネート、エチルクロロメチルカーボネート、2, 2-ジクロロエチルメチルカーボネート、2-クロロエチルクロロメチルカーボネート、エチルジクロロメチルカーボネート、2, 2, 2-トリクロロエチルメチルカーボネート、2, 2-ジクロロエチルクロロメチルカーボネート、2-クロロエチルジクロロメチルカーボネート、エチルトリクロロメチルカーボネート等が挙げられる。

[0113] ジエチルカーボネート誘導体類の具体例としては、エチルー（2-フルオロエチル）カーボネート、エチルー（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、エチルー（2, 2, 2-トリフルオロエチル）カーボネート、2, 2-ジフルオロエチルー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ー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ー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、エチルー

(2-クロロエチル)カーボネート、エチルー(2, 2-ジクロロエチル)カーボネート、ビス(2-クロロエチル)カーボネート、エチルー(2, 2, 2-トリクロロエチル)カーボネート、2, 2-ジクロロエチルー2'-クロロエチルカーボネート、ビス(2, 2-ジクロロエチル)カーボネート、2, 2, 2-トリクロロエチルー2'-クロロエチルカーボネート、2, 2, 2-トリクロロエチルー2', 2'-ジクロロエチルカーボネート、ビス(2, 2, 2-トリクロロエチル)カーボネート等が挙げられる。

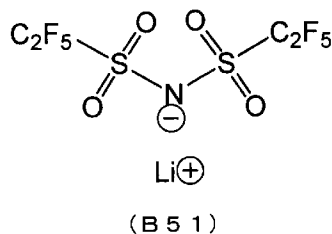
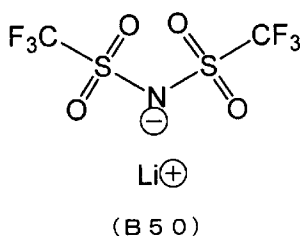
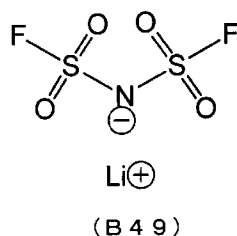
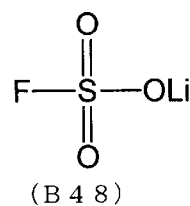
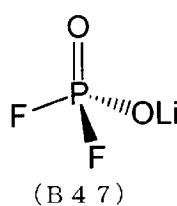
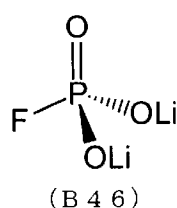
[0114] これらのハロゲン化カーボネートの中でも、フッ素原子を有するカーボネートが好ましく、フッ素原子を有するエチレンカーボネート誘導体類が更に好ましく、特にモノフルオロエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートは、界面保護機能を有するLiFを形成する点で、より好適に用いられる。

[0115] (1-4-7. モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩)

モノフルオロリン酸塩としては、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ウム、モノフルオロリン酸マグネシウム、モノフルオロリン酸カルシウム、等が挙げられ、ジフルオロリン酸塩としては、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、ジフルオロリン酸マグネシウム、ジフルオロリン酸カルシウム、等が挙げられ、フルオロスルホン酸塩として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マグネシウム、フルオロスルホン酸カルシウム、等が挙げられ、イミド塩としては $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、等が挙げられる。中でもより好ましい化合物としては、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、フルオロスルホン酸リチウム、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などが挙げられ、以下に式(B46)～(B51)として示す。中でも、式(B

47) ~ (B50) に示す化合物が特に好ましい。この理由としては、これらは非水電解液への溶解性が高いため、特定の塩の効果をより効果的に奏することができるためである。また、リチウムイオンをカチオンに有する塩であることによって、リチウムイオン二次電池などの電池においては、リチウムイオンが負極として一般的に用いられる炭素材料へ挿入・脱離する反応が可逆的に進行可能であるため、電池に特段の悪影響を与えない点も利点に挙げられる。

[0116] [化19]



[0117] 本発明における「特定の塩」を電解液に配合する場合、「特定の塩」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、通常好ましくは0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、また、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下である。上記範囲内であると、「特定の塩」の効果を十分に得ることができながら、必要以上の反応を抑止するという点において特に優れる。

[0118] <1-5. 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。添加剤を追加して調製処理を行う場合は、従来公知のものを任意に用いることができる。なお、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。

[0119] <1-5-1. その他添加剤>

以下、「特定化合物」以外の添加剤について説明する。「特定化合物」以外の添加剤としては、過充電防止剤、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。

[0120] <1-5-1-1. 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あるい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あるいはアルキル基で置換されたターフェニル誘導体；無置換あるい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；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。

[0121] 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も併用してもよく、異なる分類の化合物で併用してもよい。

異なる分類の化合物を併用する場合の具体的な例としては、トルエン誘導体とビフェニル誘導体；トルエン誘導体とターフェニル誘導体；トルエン誘導体とターフェニル誘導体の部分水素化物；トルエン誘導体とシクロアルキルベンゼン誘導体；トルエン誘導体と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；トルエン誘導体と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；トルエン誘導体と酸素原子を有する芳香族化合物；ビフェニル誘導体とターフェニル誘導体；ビフェニル誘導体とターフェニル誘導体の部分水素化物；ビフェニル誘導体とシクロアルキルベンゼン誘導体；ビフェニル誘導体と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；ビフェニル誘導体と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；ビフェニル誘導体と酸素原子を有する芳香族化合物；ターフェニル誘導体とターフェニル誘導体の部分水素化物；ターフェニル誘導体とシクロアルキルベンゼン誘導体；ターフェニル誘導体と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；ターフェニル誘導体と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；ターフェニル誘導体と酸素原子を有する芳香族化合物；ターフェニル誘導体の部分水素化物とシクロアルキルベンゼン誘導体；ターフェニル誘導体の部分水素化物と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；ターフェニル誘導体の部分水素化物と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；ターフェニル誘導体の部分水素化物と酸素原子を有する芳香族化合物；シクロアルキルベンゼン誘導体と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；シクロアルキルベンゼン誘導体と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；シクロアルキルベンゼン誘導体と酸素原子を有する芳香族化合物；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と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；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と酸素原子を有する芳香族化合物；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と酸素原子を有する芳香族化合物；
等が挙げられる。

[0122] これらの具体的な例としては、ビフェニルとo-ターフェニルとの組合せ、ビフェニルとm-ターフェニルとの組合せ、ビフェニルとターフェニル誘

導体の部分水素化物との組合せ、ビフェニルとクメンとの組合せ、ビフェニルとシクロペンチルベンゼンとの組合せ、ビフェニルとシクロヘキシルベンゼンとの組合せ、ビフェニルと α -ブチルベンゼンとの組合せ、ビフェニルと α -アミルベンゼンとの組合せ、ビフェニルとジフェニルエーテルとの組合せ、ビフェニルとジベンゾフランとの組合せ、

o-ターフェニルとターフェニル誘導体の部分水素化物との組合せ、o-ターフェニルとクメンとの組合せ、o-ターフェニルとシクロペンチルベンゼンとの組合せ、o-ターフェニルとシクロヘキシルベンゼンとの組合せ、o-ターフェニルと α -ブチルベンゼンとの組合せ、o-ターフェニルと α -アミルベンゼンとの組合せ、o-ターフェニルとジフェニルエーテルとの組合せ、o-ターフェニルとジベンゾフランとの組合せ、

m-ターフェニルとターフェニル誘導体の部分水素化物との組合せ、m-ターフェニルとクメンとの組合せ、m-ターフェニルとシクロペンチルベンゼンとの組合せ、m-ターフェニルとシクロヘキシルベンゼンとの組合せ、m-ターフェニルと α -ブチルベンゼンとの組合せ、m-ターフェニルと α -アミルベンゼンとの組合せ、m-ターフェニルとジフェニルエーテルとの組合せ、m-ターフェニルとジベンゾフランとの組合せ、

ターフェニル誘導体の部分水素化物とクメンとの組合せ、ターフェニル誘導体の部分水素化物とシクロペンチルベンゼンとの組合せ、ターフェニル誘導体の部分水素化物とシクロヘキシルベンゼンとの組合せ、ターフェニル誘導体の部分水素化物と α -ブチルベンゼンとの組合せ、ターフェニル誘導体の部分水素化物と α -アミルベンゼンとの組合せ、ターフェニル誘導体の部分水素化物とジフェニルエーテルとの組合せ、ターフェニル誘導体の部分水素化物とジベンゾフランとの組合せ、

クメンとシクロペンチルベンゼンとの組合せ、クメンとシクロヘキシルベンゼンとの組合せ、クメンと α -ブチルベンゼンとの組合せ、クメンと α -アミルベンゼンとの組合せ、クメンとジフェニルエーテルとの組合せ、クメンとジベンゾフランとの組合せ、

シクロヘキシルベンゼンとｔ－ブチルベンゼンとの組合せ、シクロヘキシルベンゼンとｔ－アミルベンゼンとの組合せ、シクロヘキシルベンゼンとジフェニルエーテルとの組合せ、シクロヘキシルベンゼンとジベンゾフランとの組合せ、

ｔ－ブチルベンゼンとｔ－アミルベンゼンとの組合せ、ｔ－ブチルベンゼンとジフェニルエーテルとの組合せ、ｔ－ブチルベンゼンとジベンゾフランとの組合せ、

ｔ－アミルベンゼンとジフェニルエーテルとの組合せ、ｔ－アミルベンゼンとジベンゾフランとの組合せ、

ジフェニルエーテルとジベンゾフランとの組合せ、
等が挙げられる。

[0123] 本発明の非水系電解液が過充電防止剤を含有する場合、そ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、非水系電解液全体に対して、通常0.1質量%以上、5質量%以下の範囲とすることが望ましい。

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。

[0124] <1-5-1-2. 助剤>

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、コハク酸、マレイン酸、フタル酸等のジカルボン酸の無水物；

エリスリタンカーボネート、スピロビスージメチレンカーボネート等の「特定カーボネート」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、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンズルトン、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、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、Ｎ－メチルスクシイミド等の含窒素化合物；

ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物； 等が挙げられる。

[0125] [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、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非水系電解液とを備えるものである。

<２－１．電池構成>

本発明の非水系電解液二次電池は、負極及び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。

[0126] <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配合して用いることも可能である。

[0127] <２－３．負極>

以下に負極に使用される負極活物質について述べる。

[0128] 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、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。

[0129] <２－３－１．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、

（２－３－１－１）天然黒鉛、

(2-3-1-2) 人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400から3200℃の範囲で一回以上熱処理した炭素質材料、

(2-3-1-3) 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する炭素質材料、

(2-3-1-4) 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する炭素質材料、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良く好ましい。

[0130] また、(2-3-1-1)～(2-3-1-4)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。

上記(2-3-1-2)の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質の具体的な例としては、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、あるいは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、ファーネスブラック、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、又は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及びこれらの炭化物等が挙げられる。

[0131] なお、上記の炭化可能な有機物の、具体的な例としては、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、或いは乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流系重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等分解系石油重質油、更にアセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジン等の窒素原子含有複素環式化合物、チオフェン、ピチオフェン等の硫黄原子含有複素環式化合物、ビフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、これらのもの

の不溶化処理品、含窒素性のポリアクニロニトリル、ポリピロール等の有機高分子、含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子、セルロース、リグニン、マンナン、ポリガラクトウロン酸、キトサン、サッカロースに代表される多糖類等の天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。

[0132] <2-3-2. 炭素質負極の構成、物性、調製方法>

炭素質材料についての性質や炭素質材料を含有する負極電極及び電極化手法、集電体、非水系電解液二次電池については、次に示す(2-3-2-1)～(2-3-2-18)の何れか1項又は複数項を同時に満たしていることが望ましい。

[0133] (2-3-2-1) 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)が、通常0.335～0.340nmであり、特に0.335～0.338nm、とりわけ0.335～0.337nmであるものが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常1.0nm以上、好ましくは1.5nm以上、特に好ましくは2nm以上である。

[0134] 黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものとして好ましいのは、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.338nmである黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料との割合が重量比で99/1～80/20であるものである。これを用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

[0135] (2-3-2-2) 灰分

炭素質材料中に含まれる灰分は、炭素質材料の全質量に対して、1質量%

以下、中でも0.5質量%以下、特に0.1質量%以下が好ましく、下限としては1ppm以上であることが好ましい。灰分の重量割合が上記の範囲を上回ると、充放電時の非水系電解液との反応による電池性能の劣化が無視できなくなる場合がある。また、上記範囲を下回ると、製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要とし、コストが上昇する場合がある。

[0136] (2-3-2-3) 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1 μ m以上であり、3 μ m以上が好ましく、5 μ m以上が更に好ましく、7 μ m以上が特に好ましく、また、通常100 μ m以下であり、50 μ m以下が好ましく、40 μ m以下がより好ましく、30 μ m以下が更に好ましく、25 μ m以下が特に好ましい。体積基準平均粒径が上記範囲を下回ると、不可逆容量が増大して、初期の電池容量の損失を招くことになる場合がある。また、上記範囲を上回ると、塗布により電極を作製する際に、不均一な塗面になりやすく、電池製作工程上望ましくない場合がある。

[0137] 体積基準平均粒径の測定は、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液（約10mL）に炭素粉末を分散させて、レーザー回折・散乱式粒度分布計（堀場製作所社製LA-700）を用いて行なう。該測定で求められるメジアン径を、本発明の炭素質材料の体積基準平均粒径と定義する。

[0138] (2-3-2-4) 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、通常0.01以上であり、0.03以上が好ましく、0.1以上が更に好ましく、また、通常1.5以下であり、1.2以下が好ましく、1以下が更に好ましく、0.5以下が特に好ましい。

[0139] ラマンR値が上記範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、充放電に伴ってLiが層間に入るサイトが少なくなる場合がある。すなわち

、充電受入性が低下する場合がある。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に電極板と平行方向に結晶が配向しやすくなり、負荷特性の低下を招く場合がある。一方、上記範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、非水系電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く場合がある。

[0140] また、炭素質材料の 1580 cm^{-1} 付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 10 cm^{-1} 以上であり、 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} 以下が更に好ましく、 40 cm^{-1} 以下が特に好ましい。

ラマン半値幅が上記範囲を下回ると、粒子表面の結晶性が高くなり過ぎて、充放電に伴って Li が層間に入るサイトが少なくなる場合がある。すなわち、充電受入性が低下する場合がある。また、集電体に塗布した後、プレスすることによって負極を高密度化した場合に電極板と平行方向に結晶が配向しやすくなり、負荷特性の低下を招く場合がある。一方、上記範囲を上回ると、粒子表面の結晶性が低下し、非水系電解液との反応性が増し、効率の低下やガス発生の増加を招く場合がある。

[0141] 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 ($\text{R} = \text{I B} / \text{I A}$) 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。

[0142] 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 ~ 25 mW
- ・分解能 : 10 ~ 20 cm^{-1}
- ・測定範囲 : 1100 cm^{-1} ~ 1730 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

[0143] (2-3-2-5) 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、通常0.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、0.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、1.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が更に好ましく、1.5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が特に好ましく、また、通常100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下であり、25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が好ましく、15 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が更に好ましく、10 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

[0144] BET比表面積の値がこの範囲を下回ると、負極材料として用いた場合の充電時にリチウムの受け入れ性が悪くなりやすく、リチウムが電極表面で析出しやすくなり、安定性が低下する可能性がある。一方、この範囲を上回ると、負極材料として用いた時に非水系電解液との反応性が増加し、ガス発生が多くなりやすく、好ましい電池が得られにくい場合がある。

[0145] 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。

[0146] (2-3-2-6) 細孔径分布

炭素質材料の細孔径分布は、水銀圧入量の測定することによって算出される。水銀ポロシメトリー（水銀圧入法）を用いることで、炭素質材料の粒子内の空隙、粒子表面のステップによる凹凸、及び粒子間の接触面等による細孔が、直径0.01 μm 以上1 μm 以下の細孔に相当すると測定される炭素

質材料が、通常 $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、好ましくは $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、より好ましくは $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上、また、通常 $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、好ましくは $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下、より好ましくは $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下の細孔径分布を有することが望ましい。

[0147] 細孔径分布が上記範囲を上回ると、極板化時にバインダーを多量に必要となる場合がある。また、上記範囲を下回ると、高電流密度充放電特性が低下し、かつ充放電時の電極の膨張収縮の緩和効果が得られない場合がある。

また、水銀ポロシメトリー（水銀圧入法）により求められる、直径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の細孔に相当する、全細孔容積は、通常 $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、 $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下であり、 $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が好ましく、 $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が更に好ましい。全細孔容積が上記範囲を上回ると、極板化時にバインダーを多量に必要となる場合がある。また、上記範囲を下回ると、極板化時に増粘剤や結着剤の分散効果が得られない場合がある。

[0148] また、平均細孔径は、通常 $0.05 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下であり、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。平均細孔径が上記範囲を上回ると、バインダーを多量に必要となる場合がある。また、上記範囲を下回ると、高電流密度充放電特性が低下する場合がある。

[0149] 水銀圧入量の測定は、水銀ポロシメトリー用の装置として、水銀ポロシメータ（オートポア9520：マイクロメリテックス社製）を用いて行う。前処理として、試料約 0.2 g を、パウダー用セルに封入し、室温、真空下（ $50 \mu\text{m Hg}$ 以下）にて10分間脱気する。引き続き、 4 psia （約 28 kPa ）に減圧し水銀を導入し、 4 psia （約 28 kPa ）から 4000 psia （約 280 MPa ）までステップ状に昇圧させた後、 25 psia （約 170 kPa ）まで降圧させる。昇圧時のステップ数は80点以上とし、各ステップでは10秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定する。

[0150] このようにして得られた水銀圧入曲線からWashburnの式を用い、細孔径分布を算出する。なお、水銀の表面張力 (γ) は $485 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($1 \text{ dyne} = 10 \mu\text{N}$)、接触角 (ψ) は 140° とする。平均細孔径には累積細孔体積が50%となるときの細孔径を用いる。

[0151] (2-3-2-7) 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。

[0152] 炭素質材料の粒径が $3 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にある粒子の円形度は1に近いほど望ましく、また、0.1以上が好ましく、中でも0.5以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、0.85以上が更に好ましく、0.9以上が特に好ましい。

高電流密度充放電特性は、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。

[0153] 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。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 $0.6 \sim 400 \mu\text{m}$ に指定し、粒径が $3 \sim 40 \mu\text{m}$ 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。

[0154] 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。

[0155] (2-3-2-8) 真密度

炭素質材料の真密度は、通常 $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $2.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下である。真密度が、上記範囲を下回ると炭素の結晶性が低すぎて初期不可逆容量が増大する場合がある。なお、上記範囲の上限は、黒鉛の真密度の理論上限値である。

[0156] 炭素質材料の真密度は、ブタノールを使用した液相置換法（ピクノメータ法）によって測定する。該測定で求められる値を、本発明における炭素質材料の真密度と定義する。

[0157] (2-3-2-9) タップ密度

炭素質材料のタップ密度は、通常 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、 $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $0.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。

[0158] タップ密度が、上記範囲を下回ると、負極として用いた場合に充填密度が上がり難く、高容量の電池を得ることができない場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎ、粒子間の導電性が確保され難くなり、好ましい電池特性が得られにくい場合がある。

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 mm のタッピングを 1000 回行なって、その時の体積と試料の重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。

[0159] (2-3-2-10) 配向比

炭素質材料の配向比は、通常 0.005 以上であり、 0.01 以上が好ましく、 0.015 以上が更に好ましく、また、通常 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。

[0160] 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。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わ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。

[0161] X線回折測定条件は次の通りである。なお、「2θ」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu (Kα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≤2θ≤80度 1度/60秒

(004)面：52度≤2θ≤57度 1度/60秒

[0162] (2-3-2-11) 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以下が更に好ましい。アスペクト比が、上記範囲を上回ると、極板化時にスジ引きや、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。

[0163] 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。厚さ50ミクロン以下の金属の端面に固定した任意の50個の黒鉛粒子を選択し、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。

[0164] (2-3-2-12) 副材混合

副材混合とは、負極電極中及び／又は負極活物質中に性質の異なる炭素質材料が2種以上含有することである。ここでいう性質とは、X線回折パラメータ、メジアン径、アスペクト比、BET比表面積、配向比、ラマンR値、タップ密度、真密度、細孔分布、円形度、灰分量の群から選ばれる1つ以上の特性を示す。

[0165] これらの副材混合の、特に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値が異なる炭素質材料を2種以上含有すること、及びX線パラメータが異なること等が挙げられる。

副材混合の効果の1例として、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が導電材として含有されることにより、電気抵抗を低減させることが挙げられる。

[0166] 副材混合として導電材を混合する場合には、1種を単独で混合してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で混合してもよい。また、導電材の炭素質材料に対する混合比率は、通常0.1質量%以上、0.5質量%以上がこのましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常45質量%以下であり、40質量%以下が好ましい。混合比が、上記範囲を下回ると導電性向上の効果が得にくい場合がある。また、上記範囲を上回ると初期不可逆容量の増大を招く場合がある。

[0167] (2-3-2-13) 電極作製

電極の製造は、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。

- [0168] 電池の非水系電解液注液工程直前の段階での片面あたりの負極活物質層の厚さは、通常 $15\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $20\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $150\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。負極活物質の厚さが、この範囲を上回ると、非水系電解液が集電体界面付近まで浸透しにくいため、高電流密度充放電特性が低下する場合があるためである。またこの範囲を下回ると、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ためである。また、負極活物質をロール成形してシート電極としてもよく、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

- [0169] (2-3-2-14) 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、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、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。

- [0170] また、銅箔の厚さが $25\ \mu\text{m}$ 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。

圧延法により作製した銅箔からなる集電体は、銅結晶が圧延方向に並んでいるため、負極を密に丸めても、鋭角に丸めても割れにくく、小型の円筒状電池に好適に用いることができる。

- [0171] 電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された非水系電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面

に銅を析出させ、これを剥離して得られるものである。上記の圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させていてもよい。銅箔の片面又は両面には、粗面化処理や表面処理（例えば、厚さが数 nm ～ 1 μ m 程度までのクロメート処理、Ti 等の下地処理等）がなされていてもよい。

[0172] 集電体基板には、更に次のような物性が望まれる。

(2-3-2-14-1) 平均表面粗さ (Ra)

JIS B 0601-1994 に記載の方法で規定される集電体基板の負極活物質薄膜形成面の平均表面粗さ (Ra) は、特に制限されないが、通常 0.05 μ m 以上であり、0.1 μ m 以上が好ましく、0.15 μ m 以上が更に好ましく、また、通常 1.5 μ m 以下であり、1.3 μ m 以下が好ましく、1.0 μ m 以下が更に好ましい。集電体基板の平均表面粗さ (Ra) が、上記の範囲内であると、良好な充放電サイクル特性が期待できるためである。また、負極活物質薄膜との界面の面積が大きくなり、負極活物質薄膜との密着性が向上する。なお、平均表面粗さ (Ra) の上限値は特に制限されるものではないが、平均表面粗さ (Ra) が 1.5 μ m を超えるものは電池として実用的な厚みの箔としては一般に入手しにくいいため、1.5 μ m 以下のものが通常用いられる。

[0173] (2-3-2-14-2) 引張強度

引張強度とは、試験片が破断に至るまでに要した最大引張力を、試験片の断面積で割ったものである。本発明における引張強度は、JIS Z 2241 (金属材料引張試験方法) に記載と同様な装置及び方法で測定される。

集電体基板の引張強度は、特に制限されないが、通常 100 N · mm⁻² 以上であり、250 N · mm⁻² 以上が好ましく、400 N · mm⁻² 以上が更に好ましく、500 N · mm⁻² 以上が特に好ましい。引張強度は、値が高いほど好ましいが、工業的入手可能性の観点から、通常 1000 N · mm⁻² 以下である。引張強度が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う負極活物質薄膜の膨張・収縮による集電体基板の亀裂を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

[0174] (2-3-2-14-3) 0.2%耐力

0.2%耐力とは、0.2%の塑性（永久）歪みを与えるに必要な負荷の大きさであり、この大きさの負荷を加えた後に除荷しても0.2%変形していることを意味している。0.2%耐力は、引張り強度と同様な装置及び方法で測定される。

集電体基板の0.2%耐力は、特に制限されないが、通常 $30\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上、好ましくは $150\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上、特に好ましくは $300\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上が望ましい。0.2%耐値は値が高いほど好ましいが、工業的入手可能性の観点から、通常 $900\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以下が望ましい。0.2%耐力が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う負極活物質薄膜の膨張・収縮による集電体基板の塑性変形を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

[0175] (2-3-2-14-4) 集電体の厚さ

集電体の厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 1 mm 以下であり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。金属皮膜の厚さが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より薄くなると、強度が低下するため塗布が困難となる場合がある。また、 $100\text{ }\mu\text{m}$ より厚くなると、捲回等の電極の形を変形させる場合がある。なお、集電体は、メッシュ状でもよい。

[0176] (2-3-2-15) 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、「（非水系電解液注液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以下が更に好ましく、10以下が特に好ましく、また、0.1以上が好ましく、0.4以上が更に好ましく、1以上が特に好ましい。

[0177] 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。

[0178] (2-3-2-16) 電極密度

負極活物質を電極化した際の電極構造は特には限定されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $1.9\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $1.8\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／負極活物質界面付近への非水系電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

[0179] (2-3-2-17) バインダー

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。

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ー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。

[0180] 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、並びに必要な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。

[0181] 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%以上が更に好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、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、上記範囲を上回ると、バインダー量が電池容量に寄与しないバインダー割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

[0182] 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、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%以上が更に好ましく、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割合は、通常 1 質量%以上であり、 2 質量%以上が好ましく、 3 質量%以上が更に好ましく、また、通常 1 5 質量%以下であり、 1 0 質量%以下が好ましく、 8 質量%以下が更に好ましい。

[0183] 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。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。

[0184] 更に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%以上であり、 0. 5 質量%以上が好ましく、 0. 6 質量%以上が更に好ましく、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%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0185] (2-3-2-18) 極板配向比

極板配向比は、通常 0. 001 以上であり、 0. 005 以上が好ましく、 0. 01 以上が更に好ましく、また、通常 0. 67 以下である。極板配向比が、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、炭素質材料の極板配向比の理論上限値である。

[0186] 極板配向比の測定は、目的密度にプレス後の負極電極について、X線回折により電極の負極活物質配向比を測定することによって行なう。具体的手法は特に制限されないが、標準的な方法としては、X線回折により炭素の（1

10) 回折と(004) 回折のピークを、プロファイル関数として非対称ピークアソシエーションを用いてフィッティングすることによりピーク分離を行ない、(110) 回折と(004) 回折のピークの積分強度を各々算出する。得られた積分強度から、(110) 回折積分強度/(004) 回折積分強度で表わされる比を算出する。該測定で算出される電極の負極活物質配向比を、本発明における炭素質材料による電極の極板配向比と定義する。

[0187] X線回折測定条件は次の通りである。なお、「 2θ 」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu (K α 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=1度、受光スリット=0.1mm、散乱スリット=1度

・測定範囲、及び、ステップ角度/計測時間：

(110) 面：76.5度 $\leq 2\theta \leq$ 78.5度 0.01度/3秒

(004) 面：53.5度 $\leq 2\theta \leq$ 56.0度 0.01度/3秒

・試料調製：硝子板に0.1mm厚さの両面テープで電極を固定

[0188] <2-3-3. 金属化合物系材料、及び金属化合物系材料を用いた負極の構成、物性、調製方法>

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、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、燐化物等の化合物の何れであっても特に限定はされない。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、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「特定金属元素」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（特定金属元素）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。

[0189] 特定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種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定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種以上の特定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・燐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である。

[0190] 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。

[0191] これらの負極活物質の中でも、電池にしたときに単位重量当りの容量が大きいことから、何れか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素の合金、特定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、単位重量当りの容量及び環境負荷の観点から好ましい。また、金属単体又は合金を用いるよりは単位重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」。

[0192] 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。

本発明の非水系電解液二次電池における負極は、公知の何れの方法を用いて製造することが可能である。具体的に、負極の製造方法としては、例えば、上述の負極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極とする方法や、圧縮成形してペレット電極とする方法も挙げられるが、通常は負極用の集電体（以下「負極集電体」という場合がある。）上に塗布法、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法が用いられる。この場合、上述の負極活物質に結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを負極集電体に塗布、乾燥した後にプレスして高密度化することにより、負極集電体上に負極活物質層を形成する。

[0193] 負極集電体の材質としては、鋼、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工し易いという点及びコストの点から、銅箔が好ましい。

負極集電体の厚さは、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上であり、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。負極集電体の厚さが厚過ぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄過ぎると取り扱いが困難になることがあるためである。

[0194] なお、表面に形成される負極活物質層との結着効果を向上させるため、これら負極集電体の表面は、予め粗面化処理しておくことが好ましい。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理、粗面ロールによる圧延、研磨剤粒子を

固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線等を備えたワイヤーブラシ等で集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法等が挙げられる。

[0195] また、負極集電体の重量を低減させて電池の重量当たりのエネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの負極集電体を使用することもできる。このタイプの負極集電体は、その開口率を変更することで、重量も自在に変更可能である。また、このタイプの負極集電体の両面に負極活物質層を形成させた場合、この穴を通してのリベット効果により、負極活物質層の剥離が更に起こり難くなる。しかし、開口率があまりに高くなった場合には、負極活物質層と負極集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。

[0196] 負極活物質層を形成するためのスラリーは、通常は負極材に対して結着剤、増粘剤等を加えて作製される。なお、本明細書における「負極材」とは、負極活物質と導電材とを合わせた材料を指すものとする。

負極材中における負極活物質の含有量は、通常70質量%以上、特に75質量%以上、また、通常97質量%以下、特に95質量%以下であることが好ましい。負極活物質の含有量が少な過ぎると、得られる負極を用いた二次電池の容量が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に結着剤等の含有量が不足することにより、得られる負極の強度が不足する傾向にあるためである。なお、2以上の負極活物質を併用する場合には、負極活物質の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0197] 負極に用いられる導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、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。特に、導電材として炭素材料を用いると、炭素材料が活物質としても作用するため好ましい。負極材中における導電材の含有量は、通常3質量%以上、特に5質量%以上、また、通常30質量%以下、特に25質量%以下であることが好ましい。導電材の含有量が少な過ぎると導電性が不足する傾向があり、多過

ざると相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や強度が低下する傾向となるためである。なお、2以上の導電材を併用する場合には、導電材の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0198] 負極に用いられる結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、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、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。結着剤の含有量は、負極材100重量部に対して通常0.5重量部以上、特に1重量部以上、また、通常10重量部以下、特に8重量部以下であることが好ましい。結着剤の含有量が少な過ぎると得られる負極の強度が不足する傾向があり、多過ぎると相対的に負極活物質等の含有量が不足することにより、電池容量や導電性が不足する傾向となるためである。なお、2以上の結着剤を併用する場合には、結着剤の合計量が上記範囲を満たすようにすればよい。

[0199] 負極に用いられる増粘剤としては、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、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。増粘剤は必要に応じて使用すればよいが、使用する場合には、負極活物質層中における増粘剤の含有量が通常0.5質量%以上、5質量%以下の範囲で用いることが好ましい。

[0200] 負極活物質層を形成するためのスラリーは、上記負極活物質に、必要に応じて導電材や結着剤、増粘剤を混合し、水系溶媒又は有機溶媒を分散媒として用いて調製される。水系溶媒としては、通常は水が用いられるが、エタノール等のアルコール類やN-メチルピロリドン等の環状アミド類等の水以外の溶媒を、水に対して30質量%以下程度の割合で併用することもできる。

また、有機溶媒としては、通常、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類、アニソール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類が挙げられ、中でも、N-メチルピロリドン等の環状アミド類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類等が好ましい。なお、これらは何れか1種を単独で使用してもよく、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。

[0201] スラリーの粘度は、集電体上に塗布することが可能な粘度であれば、特に制限されない。塗布が可能な粘度となるように、スラリーの調製時に溶媒の使用量等を変えて、適宜調製すればよい。

得られたスラリーを上述の負極集電体上に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより、負極活物質層が形成される。塗布の手法は特に制限されず、それ自体既知の方法を用いることができる。乾燥の手法も特に制限されず、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等の公知の手法を用いることができる。

[0202] 上記手法により負極活物質を電極化した際の電極構造は特に限定されないが、集電体上に存在している活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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。

[0203] 集電体上に存在している活物質の密度が、上記範囲を上回ると、活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／活物質界面付近への非水系電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

[0204] <2-3-4. リチウム含有金属複合酸化物材料、及びリチウム含有金属複合酸化物材料を用いた負極の構成、物性、調製方法>

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）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、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。

[0205] 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。

上記金属酸化物が、一般式（3）で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、一般式（3）中、 $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.3$ 、 $0 \leq z \leq 1.6$ であることが、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングの際の構造が安定であることから好ましい。

[0206]
$$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{O}_4 \quad (3)$$

[一般式（3）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種の元素を表わす。]

上記の一般式（3）で表される組成の中でも、

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

(b) $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ 、 $z = 0$

(c) $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.1 \leq y \leq 2.3$ 、 $z = 0$

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。

[0207] 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、 $z \neq 0$ 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（２－３－４－１）～（２－３－４－１３）に示した物性及び形状等の特徴の内、少なくとも１種を満たしていることが好ましく、２種以上を同時に満たすことが特に好ましい。

[0208] （２－３－４－１）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。

[0209] ＢＥＴ比表面積が、上記範囲を下回ると、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、出力抵抗が増加する場合がある。一方、上記範囲を上回ると、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が增加し、また、これに起因して、結晶の歪も生じるため、不可逆容量が無視できなくなり、好ましい電池が得られにくい場合がある。

[0210] 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。

[0211] （２－３－４－２）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、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上で

あり、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $40\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $25\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0212] 体積基準平均粒径の測定は、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの0.2質量%水溶液（10mL）に炭素粉末を分散させて、レーザー回折・散乱式粒度分布計（堀場製作所社製LA-700）を用いて行なう。該測定で求められるメジアン径を、本発明における炭素質材料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、上記範囲を下回ると、電極作製時に多量の結着剤が必要となり、結果的に電池容量が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極極板化時に、不均一な塗面になりやすく、電池製作工程上望ましくない場合がある。

[0213] （2-3-4-3）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が、通常 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 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、通常 $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $1.6\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.3\ \mu\text{m}$ 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、上記範囲を上回ると、球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下したりするために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。また、上記範囲を下回ると、通常、結晶が未発達になるために充放電の可逆性が劣る等、二次電池の性能を低下させる場合がある。

[0214] なお、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10000～100000000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。

[0215] (2-3-4-4) 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、柱状等が用いられるが、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。

[0216] 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、劣化を防ぐためである。

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。

[0217] (2-3-4-5) 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。タップ密度が、上記範囲を下回ると、負極として用いた場合に充填密度が上がり難く、また粒子間の接触面積が減少するため、粒子間の抵抗が増加し、出力抵抗が増加する場合がある。また、上記範囲を上回ると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎ、非水系電解液の流路が減少することで、出力抵抗が増加する場合がある。

[0218] 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 mm のタッピングを 1000 回行なって、その時の体積と試料の

重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。

[0219] (2-3-4-6) 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。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。

[0220] リチウムチタン複合酸化物の円形度は、1に近いほど好ましく、通常0.10以上であり、0.80以上が好ましく、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、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。

[0221] 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。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 μ mに指定し、粒径が3~40 μ m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。

(2-3-4-7) 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、通常1以上、また、通常5以下であり、4以下が好ましく、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、上記範囲を上回ると、極板化時にスジ引きや、均一な塗布面が得られず、短時間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、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。

[0222] 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 $50\mu\text{m}$ 以下の金属の端面に固定した任意の 50 個の粒子を選択し、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。

[0223] (2-3-4-8) 負極活物質の製造法

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は制限されないが、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。

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 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 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。

[0224] 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 、 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。

[0225] 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 、 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。

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 、 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。

[0226] また、これらの工程中に、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。

[0227] (2-3-4-9) 電極作製

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

電池の非水系電解液注液工程直前の段階での片面あたりの負極活物質層の厚さは通常15 μm 以上、好ましくは20 μm 以上、より好ましくは30 μm 以上であり、上限は150 μm 以下、好ましくは120 μm 以下、より好ましくは100 μm 以下が望ましい。

[0228] この範囲を上回ると、非水系電解液が集電体界面付近まで浸透しにくいため、高電流密度充放電特性が低下する場合がある。またこの範囲を下回ると、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。また、負極活物質をロール成形してシート電極としてもよく、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

[0229] (2-3-4-10) 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、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、中でも加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

[0230] 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。中でも好ましくは銅（Cu）及び／又はアルミニウム（Al）を含有する金属箔膜であり、より好ましくは銅箔、アルミニウム箔であり、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。

[0231] また、銅箔の厚さが $25\mu\text{m}$ 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。またアルミニウム箔は、その比重が軽いことから、集電体として用いた場合に、電池の重量を減少させることが可能となり、好ましく用いることができる。

圧延法により作製した銅箔からなる集電体は、銅結晶が圧延方向に並んでいるため、負極を密に丸めても、鋭角に丸めても割れにくく、小型の円筒状電池に好適に用いることができる。

[0232] 電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された非水系電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られるものである。上記の圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させていてもよい。銅箔の片面又は両面には、粗面化処理や表面処理（例えば、厚さが数nm～ $1\mu\text{m}$ 程度までのクロメート処理、Ti等の下地処理等）がなされていてもよい。

[0233] また、集電体基板には、更に次のような物性が望まれる。

[0234] （2-3-4-10-1）平均表面粗さ（Ra）

JISB0601-1994に記載の方法で規定される集電体基板の活物質薄膜形成面の平均表面粗さ（Ra）は、特に制限されないが、通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.03\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また、通常 $1.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $1.3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0235] 集電体基板の平均表面粗さ（Ra）が、上記の範囲内であると、良好な充放電サイクル特性が期待できるためである。また、活物質薄膜との界面の面積が大きくなり、負極活物質薄膜との密着性が向上するためである。なお、平均表面粗さ（Ra）の上限値は特に制限されるものではないが、平均表面

粗さ (Ra) が $1.5\ \mu\text{m}$ を超えるものは電池として実用的な厚みの箔としては一般に入手しにくいため、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下のものが通常用いられる。

[0236] (2-3-4-10-2) 引張強度

引張強度とは、試験片が破断に至るまでに要した最大引張力を、試験片の断面積で割ったものである。本発明における引張強度は、JIS Z 2241 (金属材料引張試験方法) に記載と同様な装置及び方法で測定される。

集電体基板の引張強度は、特に制限されないが、通常 $50\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上であり、 $100\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上が好ましく、 $150\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上が更に好ましい。引張強度は、値が高いほど好ましいが、工業的入手可能性の観点から、通常 $1000\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以下が望ましい。

[0237] 引張強度が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う活物質薄膜の膨張・収縮による集電体基板の亀裂を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができる。

[0238] (2-3-4-10-3) 0.2%耐力

0.2%耐力とは、0.2%の塑性 (永久) 歪みを与えるに必要な負荷の大きさであり、この大きさの負荷を加えた後に除荷しても0.2%変形していることを意味している。0.2%耐力は、引張強度と同様な装置及び方法で測定される。

[0239] 集電体基板の0.2%耐力は、特に制限されないが、通常 $30\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上、好ましくは $100\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上、特に好ましくは $150\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以上である。0.2%耐力は、値が高いほど好ましいが、工業的入手可能性の観点から、通常 $900\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以下が望ましい。

0.2%耐力が高い集電体基板であれば、充電・放電に伴う活物質薄膜の膨張・収縮による集電体基板の塑性変形を抑制することができ、良好なサイクル特性を得ることができるためである。

[0240] (2-3-4-10-4) 集電体の厚さ

集電体の厚さは任意であるが、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 1 mm 以下であり、 $100\ \mu$

m以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

金属皮膜の厚さが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より薄くなると、強度が低下するため塗布が困難となる場合がある。また、 $100\text{ }\mu\text{m}$ より厚くなると、捲回等の電極の形を変形させる場合がある。なお、金属薄膜は、メッシュ状でもよい。

[0241] (2-3-4-11) 集電体と活物質層の厚さの比

集電体と活物質層の厚さの比は特には限定されないが、「(非水系電解液注液直前の片面の活物質層の厚さ) / (集電体の厚さ)」の値が、通常150以下であり、20以下が好ましく、10以下が更に好ましく、また、通常0.1以上であり、0.4以上が好ましく、1以上が更に好ましい。

[0242] 集電体と負極活性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。

[0243] (2-3-4-12) 電極密度

負極活物質の電極化した際の電極構造は特には限定されないが、集電体上に存在している活物質の密度は、 $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 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、 $1.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 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。

[0244] 集電体上に存在している活物質の密度が、上記範囲を上回ると、集電体と負極活物質の結着が弱くなり、電極と活物質が乖離する場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大する場合がある。

[0245] (2-3-4-13) バインダー

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。

[0246] 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、ポリイミド、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及びその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・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及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1，2ーポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。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。

[0247] 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、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、ジメチルエーテル、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。特に水系溶媒を用いる場合、上述の増粘剤に併せて分散剤等を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化する。なお、

これらは、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。

- [0248] 負極活物質に対するバインダーの割合は、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%以上が更に好ましく、また、通常20質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、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、上記範囲を上回ると、バインダー量が電池容量に寄与しないバインダー割合が増加して、電池容量が低下する場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招き、電池作製工程上好ましくない場合がある。

- [0249] 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、活物質に対するバインダーの割合は、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%以上が更に好ましく、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活物質に対する割合は、1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

- [0250] 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。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。

- [0251] 更に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、0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、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%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲

を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0252] <2-4 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。

<2-4-1 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。

[0253] (2-4-1-1) 組成

正極活物質としては、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が挙げられる。

[0254] リチウム遷移金属複合酸化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、 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等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

[0255] 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、

C o、L i、N i、C u、Z n、M g、G a、Z r、N b、S i等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

[0256] (2-4-1-2) 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等が挙げられる。

[0257] 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。

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、通常0.1 ppm以上であり、1 ppm以上が好ましく、10 ppm以上が更に好ましく、また、通常20%以下であり、10%以下が好ましく、5%以下が更に好ましい。

[0258] 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。しかし、付着量が上記範囲を下回ると、その効果は十分に発現せず、また上記範囲を上回ると、リチウムイオンの出入りを阻害するために抵抗が増加する場合があるため、上記範囲が好ましい。

[0259] (2-4-1-3) 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又は楕円球状であるものが好ましい。

[0260] 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。従って、一次粒子のみの単一粒子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、劣化を防ぐためである。

また、板状等軸配向性の粒子よりも、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、また電極を作成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。

[0261] (2-4-1-4) タップ密度

正極活物質のタップ密度は、通常 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上であり、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下であり、 $2.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましい。

[0262] 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。従って、正極活物質のタップ密度が上記範囲を下回ると、正極活物質層形成時に必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。また、タップ密度は一般に大きいほど好ましく特に上限はないが、上記範囲を下回ると、正極活物質層内における非水系電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合がある。

[0263] 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重量から密度

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。

[0264] (2-4-1-5) 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も測定することができる。

メジアン径 d_{50} は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、 $18 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $16 \mu\text{m}$ 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、上記範囲を下回ると、高嵩密度品が得られなくなる場合があり、上記範囲を上回ると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池特性の低下や、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、スジを引く等が生じる場合がある。

[0265] 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。

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にして、粒度分布計として堀場製作所社製 LA-920 用いて、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。

[0266] (2-4-1-6) 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、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、また、通常 $3 \mu\text{m}$ 以下であり、 $2 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。上記範囲を上回ると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。また、上記範囲を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣

る等、二次電池の性能を低下させる場合がある。

[0267] なお、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。

[0268] （2-4-1-7）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、通常 $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、 $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が好ましく、 $0.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $4.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 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、上記範囲を下回ると、電池性能が低下しやすくなる。また、上記範囲を上回ると、タップ密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性が低下する場合がある。

[0269] BET比表面積は、表面積計（大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて測定する。試料に対して窒素流通下 150°C 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、本発明における陽極活物質のBET比表面積と定義する。

[0270] （2-4-1-8）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は制限されないが、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つとして、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。

[0271] 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。

[0272] 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。

[0273] <2-4-2 電極構造と作製法>

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。

(2-4-2-1) 正極の作製法

正極は、正極活物質粒子と結着剤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。すなわち、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させることにより正極を得ることができる。

[0274] 正極活物質の正極活物質層中の含有量は、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、特に好ましくは50質量%以上、また、通常99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が、上記範囲を下回ると、電気容量が不十分となる場合があるためである。また、上記範囲を上回ると、正極の強度が不足する場合があるためである。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。

[0275] (2-4-2-2) 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、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。

[0276] 導電材は、正極活物質層中に、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは１質量％以上、また、通常５０質量％以下、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下含有するように用いられる。含有量が上記範囲よりも下回ると、導電性が不十分となる場合がある。また、上記範囲よりも上回ると、電池容量が低下する場合がある。

[0277] (2-4-2-3) 結着剤

正極活物質層の製造に用いる結着剤は、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よいが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；ＳＢＲ（スチレン・ブタジエンゴム）、ＮＢＲ（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体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ー１，２ーポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の

軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン（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。

[0278] 正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、1質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、通常80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、40質量%以下が更に好ましく、10質量%以下が特に好ましい。結着剤の割合が、上記範囲を下回ると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。また、上記範囲を上回ると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0279] (2-4-2-4) 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。

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。

[0280] (2-4-2-5) 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。

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。

[0281] 更に増粘剤を使用する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下が望ましい。上記範囲を下回ると著しく塗布性が低下する場合があります、また上記範囲を上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、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場合があります。

[0282] (2-4-2-6) 圧密化

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。

[0283] 正極活物質層の密度が、上記範囲を上回ると集電体／活物質界面付近への

非水系電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下する場合がある。また上記範囲を下回ると、活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大する場合がある。

[0284] (2-4-2-7) 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。

[0285] 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、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $1\ \text{mm}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。薄膜が、上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する場合がある。また、薄膜が上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0286] <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。

[0287] 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、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。

[0288] 上記セパレータの厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、5 μm 以上が好ましく、10 μm 以上が更に好ましく、また、通常50 μm 以下であり、40 μm 以下が好ましく、30 μm 以下が更に好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、非水系電解液二次電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0289] 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、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上が更に好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0290] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5 μm 以下であり、0.2 μm 以下が好ましく、また、通常0.05 μm 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

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。

[0291] 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、樹脂製の結着剤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、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0292] <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、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、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がある。

[0293] [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。

[0294] 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。

[0295] [外装ケース]

外装ケースの材質は用いられる非水系電解液に対して安定な物質であれば特に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。

[0296] 前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、若しくは、樹脂製ガasketを介して前記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。前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、前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。

[0297] [保護素子]

前述の保護素子として、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、高出力の観点から、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。

[0298] [外装体]

本発明の非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正

極、セパレータ等を外装体内に収納して構成される。この外装体に制限は無く、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。

具体的に、外装体の材質は任意であるが、通常は、例えばニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

[0299] また、外装体の形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

実施例

[0300] 以下、実施例及び参考例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。また、使用した特定 Si 化合物、特定化合物及び特定の塩の構造は上述の式番号で表記する。

[0301] [二次電池の作製]

<正極の作製>

正極活物質としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 90 質量部を用い、カーボンブラック 7 質量部とポリフッ化ビニリデン 3 質量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー化し、これを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が $2.6\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ になるようにプレスして正極とした。

[0302] <負極の作製>

黒鉛に、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%）と、バインダーとしてスチレン-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 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。得られたスラリーを厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔の片面に均一に塗布して乾燥し、その後、負極活物質層の密度が $1.4\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ になる

ようにプレスして負極とした。用いた黒鉛は、 d_{50} 値が $10.9\ \mu\text{m}$ であり、比表面積が $3.41\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度が $0.985\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。また、スラリーは乾燥後の負極において、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＝ $98:1:1$ の重量比となるように作成した。

[0303] <非水系電解液二次電池の製造>

上記の正極、負極、及びポリエチレン製セパレータを、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筒状の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。更に、電極間の密着性を高めるために、ガラス板でシート状電池を挟んで加圧した。

[0304] [電池の評価]

<初期充放電試験>

25°C の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を $0.05\ \text{C}$ で 10 時間充電後、 6 時間休止させ、その後 $4.1\ \text{V}$ まで $0.2\ \text{C}$ で定電流充電した。さらに 6 時間の休止の後に、 $4.1\ \text{V}$ まで $0.2\ \text{C}$ で定電流一定電圧充電し、次いで $1/3\ \text{C}$ で $3.0\ \text{V}$ まで定電流放電した。その後、 $4.1\ \text{V}$ までの $1/3\ \text{C}$ 定電流一定電圧充電と、これに続く $3.0\ \text{V}$ までの $1/3\ \text{C}$ 定電流放電を 1 サイクルとする充放電サイクルを 2 サイクル行った。さらに、 $4.1\ \text{V}$ まで $1/3\ \text{C}$ で定電流一定電圧充電した後に、電池を 60°C で 12 時間保管することで電池を安定させた。その後改めて 25°C にて $4.1\ \text{V}$ までの $1/3\ \text{C}$ 定電流一定電圧充電と、これに続く $3.0\ \text{V}$ までの $1/3\ \text{C}$ 定電流放電の充放電サイクルを 5 サイクル行った。このときの最後の放電容量を初期容量とした。なお、 $1\ \text{C}$ とは電池の全容量を 1 時間で放電させる場合の電流値のことである。

[0305] <低温放電特性評価試験>

初期容量の 50% に相当する電気量だけ充電させた電池（以後、この状態の電池を $\text{SOC } 50\%$ と称する場合がある）に対して、 -30°C の環境下で

0.3 C、0.5 C、1.0 C、1.5 C、2.0 C、及び2.5 Cで各々放電させ、その2秒後の電圧を測定した。このようにして得られた電流－電圧曲線において、3 Vになるときの電流値を算出し、この電流値と3 Vの積を初期低温放電特性とした。

[0306] <サイクル特性評価試験>

初期充放電を実施した電池を、60℃において、2 Cの定電流法で4.1 Vまで充電した後、1 Cの定電流法で3.0 Vまで放電する充放電を500サイクル行った。このときの第1サイクル放電容量に対する第500サイクル放電容量の割合をサイクル特性とした。

[0307] <500サイクル後低温放電特性評価試験>

500サイクル後の電池を、初期のSOC 50%と同等の電圧に調整し、この電池に対して、-30℃の環境下で0.3 C、0.5 C、1.0 C、1.5 C、2.0 C、及び2.5 Cで各々放電させ、その2秒後の電圧を測定した。このようにして得られた電流－電圧曲線において、3 Vになるときの電流値を算出し、この電流値と3 Vの積をサイクル後低温放電特性とした。

[0308] [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メチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：3：4）に、十分に乾燥したLiPF₆を非水電解液全量で1モル/Lとなるように溶解させた（この電解液を「基準電解液」と称する場合がある）。基準電解液に特定Si化合物（a）と化合物（B3）を非水系電解液全量に対してそれぞれ0.5質量%となるように加え、非水系電解液を調製した。この電解液を用いて上述の方法で電池を作成し、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性を測定した。このようにして得られた結果の参考例10-1に対する比率を表1に示す。

[0309] [実施例1-2]

電解液に化合物（B3）の代わりに化合物（B5）を0.2質量%加えたこと以外は実施例1-1と同様に電解液を作成し、実施例1-1と同様の手

法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0310] [実施例 1-3]

電解液に化合物 (B 3) の代わりに化合物 (B 9) を 0.5 質量%加えたこと以外は実施例 1-1 と同様に電解液を作成し、実施例 1-1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0311] [実施例 1-4]

電解液に化合物 (B 3) の代わりに化合物 (B 10) を 0.5 質量%加えたこと以外は実施例 1-1 と同様に電解液を作成し、実施例 1-1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0312] [実施例 1-5]

電解液に化合物 (B 3) の代わりに化合物 (B 11) を 0.5 質量%加えたこと以外は実施例 1-1 と同様に電解液を作成し、実施例 1-1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0313] [実施例 1-6]

電解液に化合物 (B 3) の代わりに化合物 (B 44) を 0.5 質量%加えたこと以外は実施例 1-1 と同様に電解液を作成し、実施例 1-1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0314] [実施例 1-7]

電解液に化合物（B 3）の代わりに化合物（B 3 6）を0.5質量％加えたこと以外は実施例1－1と同様に電解液を作成し、実施例1－1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1－10に対する比率を表1に示す。

[0315] [実施例1－8]

電解液に化合物（a）の代わりに化合物（j）を1.0質量％加えたこと以外は実施例1－1と同様に電解液を作成し、実施例1－1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1－10に対する比率を表1に示す。

[0316] [実施例1－9]

電解液に化合物（a）の代わりに化合物（j）を1.0質量％加えたこと以外は実施例1－3と同様に電解液を作成し、実施例1－1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1－10に対する比率を表1に示す。

[0317] [参考例1－1]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例1－1と同様に電解液を作成し、実施例1－1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1－10に対する比率を表1に示す。

[0318] [参考例1－2]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例1－2と同様に電解液を作成し、実施例1－1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1－10に対する比率を表1に示す。

[0319] [参考例1－3]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 1－3 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－10 に対する比率を表 1 に示す。

[0320] [参考例 1－4]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 1－4 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－10 に対する比率を表 1 に示す。

[0321] [参考例 1－5]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 1－5 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－10 に対する比率を表 1 に示す。

[0322] [参考例 1－6]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 1－6 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－10 に対する比率を表 1 に示す。

[0323] [参考例 1－7]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 1－7 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－10 に対する比率を表 1 に示す。

[0324] [参考例 1－8]

電解液に化合物（B3）を加えなかった以外は実施例 1－1 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにし

て得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0325] [参考例 1-9]

電解液に化合物 (B3) を加えなかった以外は実施例 1-8 と同様に電解液を作成し、実施例 1-1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1-10 に対する比率を表 1 に示す。

[0326] [参考例 1-10]

基準電解液を用いて、実施例 1-1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性を行った。このようにして得られた初期低温放電特性及びサイクル特性を 1.00 とし、サイクル後の低温放電特性は初期低温放電特性に対する比率で示した。

[0327] [表1]

	特定Si 化合物	特定化合物	初期低温放 電特性比	サイクル 特性比	サイクル後低 温放電特性比
実施例 1-1	(a)	B3 (VC)	0.99	1.02	0.86
実施例 1-2	(a)	B5 (EEC)	0.93	1.02	0.81
実施例 1-3	(a)	B9 (LiBOB)	0.88	1.02	1.04
実施例 1-4	(a)	B10 (LiF ₄ OP)	0.93	1.01	1.15
実施例 1-5	(a)	B11 (LiF ₂ OP)	1.08	1.03	1.14
実施例 1-6	(a)	B44 (HMDI)	0.72	1.05	0.82
実施例 1-7	(a)	B36 (MeFSO ₃)	1.11	0.97	0.97
実施例 1-8	(j)	B3 (VC)	1.05	1.02	0.85
実施例 1-9	(j)	B9 (LiBOB)	1.08	1.01	1.02
参考例 1-1	—	B3 (VC)	0.95	1.02	0.77
参考例 1-2	—	B5 (EEC)	0.88	1.01	0.69
参考例 1-3	—	B9 (LiBOB)	0.83	1.01	0.95
参考例 1-4	—	B10 (LiF ₄ OP)	0.93	1.01	1.01
参考例 1-5	—	B11 (LiF ₂ OP)	1.03	1.01	0.89
参考例 1-6	—	B44 (HMDI)	0.64	1.04	0.78
参考例 1-7	—	B36 (MeFSO ₃)	0.98	0.55	0.72
参考例 1-8	(a)	—	1.07	0.97	0.97
参考例 1-9	(j)	—	1.05	0.97	0.97
参考例 1-10	—	—	1.00	1.00	0.79

[0328] 通常、サイクル特性を維持できない添加剤を加えた系においては、サイクル特性を向上させる添加剤を加えても、十分な効果を得にくい傾向がある。

しかしながら、本発明の特定の組合せによれば、上記表 1 の実施例 1－1 や実施例 1－8 で示すように、化合物（B 3）に代表されるサイクル特性改善添加剤を含む電解液に対して、化合物（a）や（j）に代表されるような本発明における「特定 Si 化合物」を加えることで、化合物（B 3）によるサイクル特性の改善効果は維持しながら、低温放電特性を大きく改善できることがわかった。

[0329] [参考例 1－1 1]

電解液に化合物（a）の代わりに 1，2－ジビニルテトラメチルジシランを 1.0 質量％加えたこと以外は実施例 1－1 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－1 0 に対する比率を表 2 に示す。

[0330] [参考例 1－1 2]

電解液に化合物（B 3）を加えなかったこと以外は参考例 1－1 1 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－1 0 に対する比率を表 2 に示す。

[0331] [表 2]

	特定 Si 化合物以外の Si 化合物	特定 化合物	初期 低温放電 特性比	サイクル 特性比	サイクル後 低温放電 特性比
参考例 1-11	1,2-ジビニルテトラ メチルジシラン	B3 (VC)	0.70	1.00	0.72
参考例 1-12	1,2-ジビニルテトラ メチルジシラン	—	0.87	1.00	0.89

[0332] 表 2 より、本発明における『特定 Si 化合物』以外の Si 化合物である、1，2－ジビニルテトラメチルジシランを加えた場合では、本発明における『特定化合物』と併用した場合に、低温放電特性がさらに低下する傾向が見られた。

[0333] この要因として、1, 2-ジビニルテトラメチルジシランに代表される不飽和結合を有する脂肪族置換基を有するSi-Si化合物は、不飽和結合を有する脂肪族置換基の自己重合が高く、自己重合が進行しやすいため、必要以上の皮膜が形成されて、皮膜がより高抵抗化してしまったためと推定される。

[0334] 表1の実施例1-2、実施例1-3、及び実施例1-6において、本発明における特定Si化合物と特定化合物を組み合わせることによって、サイクル特性が特定化合物を単独で加えた場合よりも向上する効果が見られた。これと同様の結果は、以下に示す実施例1-10～実施例1-11でも見られた。

[0335] [実施例1-10]

電解液に化合物(a)の代わりに化合物(k)を0.5質量%加えた以外は実施例1-1と同様に電解液を作成し、実施例1-1と同様の手法で電池の作成及びサイクル特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1-10に対する比率を表3に示す。

[0336] [実施例1-11]

電解液に化合物(a)の代わりに化合物(k)を0.5質量%加えた以外は実施例1-2と同様に電解液を作成し、実施例1-1と同様の手法で電池の作成及びサイクル特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1-10に対する比率を表3に示す。

[0337] [参考例1-13]

電解液に化合物(B3)を加えなかった以外は実施例1-10と同様に電解液を作成し、実施例1-1と同様の手法で電池の作成及びサイクル特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1-10に対する比率を表3に示す。

[0338]

[表3]

	特定Si 化合物	特定化合物	サイクル特性比
実施例 1-10	(k)	B3(VC)	1.04
実施例 1-11	(k)	B5(EEC)	1.03
参考例 1-13	(k)	—	1.01

[0339] 表3より、特定Si化合物に(k)を用いた場合でも、上述の実施例1-2、実施例1-3、及び実施例1-6と同様の現象が、実施例1-10と実施例1-11でも見られた。すなわち、本発明における特定Si化合物と特定化合物と組み合わせることによって、これら化合物のうち的一方のみ、または、両方とも含まない場合よりもサイクル特性が向上した。さらに、この向上効果は、両者の効果の単なる足し合わせ以上に増幅されていた。この要因としては、特定Si化合物由来の皮膜と特定化合物由来の皮膜が混成することによって、各々の一方のみから形成される皮膜とは異なったより良質な皮膜が形成されるためであると推定される。

[0340] [実施例1-12]

電解液に化合物(B3)の代わりにモノフルオロエチレンカーボネートを0.5質量%加えたこと以外は実施例1-1と同様に電解液を作成し、実施例1-1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1-10に対する比率を表4に示す。

[0341] [実施例1-13]

電解液に化合物(a)の代わりに化合物(j)を1.0質量%加えたこと以外は実施例1-12と同様に電解液を作成し、実施例1-1と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例1-10に対する比率を表4に示す。

[0342] [参考例1-14]

〔正極の作製〕

正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 94質量%と、導電材としてのアセチレンブラック3質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを負極容量の90%の容量となるように、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布して乾燥し、プレス機で厚さ $85\text{ }\mu\text{m}$ に圧延したものを、活物質層のサイズとして幅 65 mm 、長さ 150 mm の形状に切り出した。このものを、活物質が幅 30 mm 、長さ 40 mm となるように切り出して正極とした。なお、この正極は摂氏 80 度において 12 時間減圧乾燥をして用いた。

[0343] 〔負極の作製〕

負極活物質として、非炭素材料であるケイ素 73.2 重量部及び銅 8.1 重量部と、人造黒鉛粉末（ティムカル社製商品名「KS-6」） 12.2 重量部とを用い、これらにポリフッ化ビニリデン ($\text{poly(vinylidene fluoride)}$: 以下「PVDF」と略する。) を 12 重量部含有するN-メチルピロリドン溶液 54.2 重量部、及び、N-メチルピロリドン 50 重量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー状とした。得られたスラリーを、負極集電体である厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布して負極とし、その後電極密度が $1.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 程度となるようにプレスし、活物質が幅 30 mm 、長さ 40 mm となるように切り出して負極（ケイ素合金負極）とした。なお、この負極は摂氏 60 度で 12 時間減圧乾燥して用いた。表4においては便宜上、「Si」と表記した。

[0344] 〔電解液の作製〕

乾燥アルゴン雰囲気下、モノフルオロ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 $2:8$ ）に、十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル／リットルとなるように加え、ここにさらに化合物 (a) を 0.5 質量%となるように加えて非水系電解液を調製した。この電解液を用いて上述の方法で電池を作成し、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温

放電特性を測定した。このようにして得られた結果の参考例 1－16 に対する比率を表 4 に示す。

[0345] [参考例 1－15]

電解液に化合物 (a) を加えなかった以外は、実施例 1－12 と同様に電解液を作成し、実施例 1－1 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 1－10 に対する比率を表 4 に示す。

[0346] [参考例 1－16]

電解液に化合物 (a) を加えなかった以外は、参考例 1－14 と同様に電解液を作成し、参考例 1－14 と同様の手法で電池の作成、初期低温放電特性、サイクル特性、及びサイクル後低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた初期低温放電特性及びサイクル特性を 1.00 とし、サイクル後の低温放電特性は初期低温放電特性に対する比率で示した。

[0347] [表4]

	負極	特定Si 化合物	特定化合物	初期 低温放電 特性比	サイクル 特性比	サイクル後 低温放電 特性比
実施例 1-12	炭素	(a)	モノフルオロエチレン カーボネート	1.05	1.01	0.91
実施例 1-13	炭素	(j)	モノフルオロエチレン カーボネート	1.10	1.01	0.91
参考例 1-14	Si	(a)	モノフルオロエチレン カーボネート	1.00	0.88	0.81
参考例 1-15	炭素	—	モノフルオロエチレン カーボネート	1.04	1.01	0.87
参考例 1-16	Si	—	モノフルオロエチレン カーボネート	1.00	1.00	1.00

[0348] 表 4 より、負極に炭素質材料を用た場合においてのみ、特性が向上していることが示された。本発明における『特定 Si 化合物』とモノフルオロエチレンカーボネートに代表されるハロゲン原子を有する炭酸エステルを含有していても、負極が Si 系材料である場合（参考例 1－14）は、特性の向上

は確認できなかった。

[0349] [実施例 2 - 1]

[二次電池の作製]

<正極の作製>

正極活物質としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 90 質量部を用い、カーボンブラック 7 質量部とポリフッ化ビニリデン 3 質量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー化し、これを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が $2.6\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ になるようにプレスして正極とした。

[0350] <負極の作製>

黒鉛に、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%）と、バインダーとしてスチレン-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 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。得られたスラリーを厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅箔の片面に均一に塗布して乾燥し、その後、負極活物質層の密度が $1.4\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ になるようにプレスして負極とした。用いた黒鉛は、 d_{50} 値が $10.9\ \mu\text{m}$ であり、比表面積が $3.41\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度が $0.985\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。また、スラリーは乾燥後の負極において、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 = 98 : 1 : 1 の重量比となるように作成した。

[0351] <非水系電解液二次電池の製造>

上記の正極、負極、及びポリエチレン製セパレータを、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筒状の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。更に、電極間の密着性を高めるために、ガラス板でシート状電池を挟んで加圧した。

[0352] [電池の評価]

<初期充放電試験>

25℃の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を0.05Cで10時間充電後、6時間休止させ、その後4.1Vまで0.2Cで定電流充電した。さらに6時間の休止の後に、4.1Vまで0.2Cで定電流一定電圧充電し、次いで1/3Cで3.0Vまで定電流放電した。その後、4.1Vまでの1/3C定電流一定電圧充電と、これに続く3.0Vまでの1/3C定電流放電を1サイクルとする充放電サイクルを2サイクル行った。さらに、4.1Vまで1/3Cで定電流一定電圧充電した後に、電池を60℃で12時間保管することで電池を安定させた。その後改めて25℃にて4.1Vまでの1/3C定電流一定電圧充電と、これに続く3.0Vまでの1/3C定電流放電の充放電サイクルを5サイクル行った。このときの最後の放電容量を初期容量とした。なお、1Cとは電池の全容量を1時間で放電させる場合の電流値のことである。

[0353] <低温放電特性評価試験>

初期容量の50%に相当する電気量だけ充電させた電池（以後、この状態の電池をSOC50%と称する場合がある）に対して、-30℃の環境下で0.3C、0.5C、1.0C、1.5C、2.0C、及び2.5Cで各々放電させ、その2秒後の電圧を測定した。このようにして得られた電流-電圧曲線において、3Vになるときの電流値を算出し、この電流値と3Vの積を初期低温放電特性とした。

[0354] [実施例2-1]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：3：4）に、十分に乾燥したLiPF₆を非水電解液全量で1モル/Lとなるように溶解させた（この電解液を「基準電解液」と称する場合がある）。基準電解液に化合物（a）と化合物（B47）をそれぞれ0.5質量%ずつ加え、非水系電解液を調製した。この電解液を用いて上述の方法で電池を作成し、低温放電特性を測定

した。このようにして得られた結果の参考例 2-6 に対する比率を表 5 に示す。

[0355] [実施例 2-2]

電解液に化合物 (B 4 7) の代わりに化合物 (B 4 8) を 2.0 質量%加えたこと以外は実施例 2-1 と同様に電解液を作成し、実施例 2-1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2-6 に対する比率を表 5 に示す。

[0356] [実施例 2-3]

電解液に化合物 (B 4 7) の代わりに化合物 (B 4 9) を 0.5 質量%加えたこと以外は実施例 2-1 と同様に電解液を作成し、実施例 2-1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2-6 に対する比率を表 5 に示す。

[0357] [実施例 2-4]

電解液に化合物 (a) の代わりに化合物 (j) を 1.0 質量%加えたこと以外は実施例 2-1 と同様に電解液を作成し、実施例 2-1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2-6 に対する比率を表 5 に示す。

[0358] [実施例 2-5]

電解液に化合物 (B 4 7) の代わりに化合物 (B 4 9) を 0.5 質量%加えたこと以外は実施例 2-4 と同様に電解液を作成し、実施例 2-1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2-6 に対する比率を表 5 に示す。

[0359] [参考例 2-1]

電解液に化合物 (B 4 7) を加えなかった以外は実施例 2-1 と同様に電解液を作成し、実施例 2-1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2-6 に対する比率を表 5 に示す。

[0360] [参考例 2-2]

電解液に化合物（B 4 7）を加えなかった以外は実施例 2－4 と同様に電解液を作成し、実施例 2－1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2－6 に対する比率を表 5 に示す。

[0361] [参考例 2－3]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 2－1 と同様に電解液を作成し、実施例 2－1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2－6 に対する比率を表 5 に示す。

[0362] [参考例 2－4]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 2－2 と同様に電解液を作成し、実施例 2－1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2－6 に対する比率を表 5 に示す。

[0363] [参考例 2－5]

電解液に化合物（a）を加えなかった以外は実施例 2－3 と同様に電解液を作成し、実施例 2－1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例 2－6 に対する比率を表 5 に示す。

[0364] [参考例 2－6]

基準電解液を用いて、実施例 2－1 と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた低温放電特性を 1.00 とし表 5 に示す。

[0365]

[表5]

	特定Si化合物	特定の塩	低温放電特性比
実施例 2-1	(a)	B47	1.30
実施例 2-2	(a)	B48	1.19
実施例 2-3	(a)	B49	1.13
実施例 2-4	(j)	B47	1.26
実施例 2-5	(j)	B49	1.17
参考例 2-1	(a)	—	1.07
参考例 2-2	(j)	—	1.05
参考例 2-3	—	B47	1.13
参考例 2-4	—	B48	1.07
参考例 2-5	—	B49	1.02
参考例 2-6	—	—	1.00

[0366] 表5の参考例2-1～参考例2-5より、化合物(a)や化合物(j)に代表される本発明における「特定Si化合物」や、化合物(B47)～(B49)に代表される本発明における「特定の塩」を加えることで、低温放電特性が改善されることがわかった。そして、実施例2-1～実施例2-5では、これら両者の効果の単なる和ではなく、特異的な相乗効果により、低温放電特性が向上していることがわかった。

[0367] [参考例2-7]

電解液に化合物(a)の代わりに1,2-ジビニルテトラメチルジシランを1.0質量%加えた以外は実施例2-1と同様に電解液を作成し、実施例2-1と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例2-6に対する比率を表6に示す。

[0368] [参考例2-8]

電解液に化合物(B47)を加えなかった以外は参考例2-7と同様に電解液を作成し、実施例2-1と同様の手法で電池の作成及び低温放電特性の評価を行った。このようにして得られた結果の参考例2-6に対する比率を表6に示す。

[0369]

[表6]

	特定Si化合物以外の Si化合物	特定の塩	低温放電 特性比
参考例 2-7	1,2-ジビニルテトラメ チルジシラン	B47	1.05
参考例 2-8	1,2-ジビニルテトラメ チルジシラン	—	0.87

[0370] 表6より、本発明における『特定Si化合物』以外のSi化合物である、1,2-ジビニルテトラメチルジシランを加えた場合では、本発明における『特定の塩』と併用した場合に、低温放電特性が低下する傾向が見られた。

[0371] この要因として、1,2-ジビニルテトラメチルジシランに代表される不飽和結合を有する脂肪族置換基を有するSi-Si化合物は、不飽和結合を有する脂肪族置換基の自己重合が高く、自己重合が進行しやすいため、必要以上の皮膜が形成されて、皮膜がより高抵抗化してしまったためと推定される。

[0372] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2011年1月31日出願の日本特許出願（特願2011-18561）、2011年2月8日出願の日本特許出願（特願2011-24873）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0373] 本発明の非水系電解液によれば、低温放電特性及び／又はサイクル特性に優れた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。

本発明の非水系電解液や非水系電解液二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯

電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ等を挙げることができる。

請求の範囲

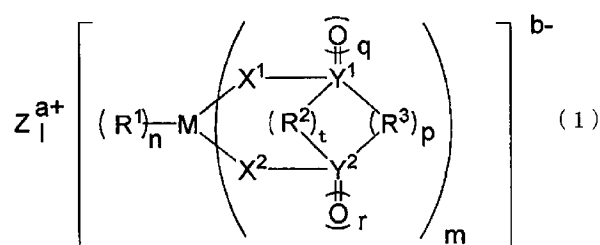
[請求項1]

金属イオンを吸蔵及び放出可能な負極及び正極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、該非水系電解液が、以下の（Ａ）および（Ｂ）を含有する非水系電解液。

（Ａ）不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合を有する化合物

（Ｂ）不飽和結合を有する炭酸エステル、下記一般式（１）で表される化合物、 $\text{S}=\text{O}$ 基を有する化合物、 NCO 基を有する化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物

[化1]



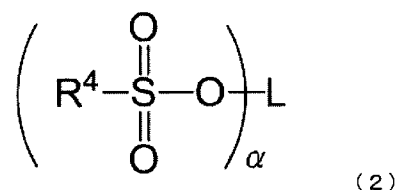
[一般式（１）において、 M は、遷移金属、周期表の第１３、１４、もしくは１５族元素、又は炭素数１～６のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。 M が遷移金属、又は周期表の１３、１４、もしくは１５族元素の場合、 $\text{Z}^{\text{a}+}$ は、金属イオン、プロトン、又はオニウムイオンであり、 a は１～３、 b は１～３、 l は b/a 、 m は１～４、 n は１～８、 t は０～１、 p は０～３、 q は０～２、 r は０～２をそれぞれ表す。 M が炭素数１～６のヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の場合、 $\text{Z}^{\text{a}+}$ は存在せず、 $\text{a}=\text{b}=\text{l}=\text{n}=0$ 、 $\text{m}=1$ 、 t は０～１、 p は０～３、 q は０～２、 r は０～２を表す。

R^1 は、ハロゲン原子、炭素数１～２０のヘテロ原子を有していて

もよい炭化水素基、又は X^3R^4 （ n 個存在する R^1 はそれぞれが結合して環を形成してもよい）を表し、 R^2 は、直接結合、又は炭素数1～6のヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ独立にO、S、又は NR^5 を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれが独立に水素、炭素数1～10のヘテロ原子を有してもよい炭化水素基（複数個存在する R^3 、 R^4 はそれぞれが結合して環を形成してもよい）を表し、 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立にC、S、又はSiを表す。ただし、 Y^1 又は Y^2 がC又はSiの場合、 q 又は r はそれぞれ0又は1であり、 Y^1 又は Y^2 がSの場合、 q 及び r はそれぞれ2である。]

[請求項2] 前記S=O基を有する化合物が、下記一般式（2）であらわされる化合物である請求項1に記載の非水系電解液。

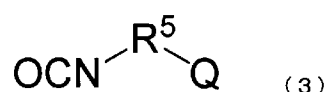
[化2]



（一般式（2）において、Lは置換基を有してもよい α 価の有機基を表し、 R^4 はハロゲン原子、炭素数1～4の炭化水素基またはアルコキシ基を表す。 α は1以上の整数であり、 α が2以上の場合は、複数の R^4 は互いに同一であっても異なってもよい。 R^4 とLは互いに結合して環を形成してもよい）

[請求項3] 前記NCO基を有する化合物が、下記一般式（3）であらわされる化合物である請求項1に記載の非水系電解液。

[化3]



(一般式(3)において、 R^5 は分岐構造や芳香族基を有していてもよい炭素数1から20の有機基を表し、Qは水素原子またはNCO基を表す)

[請求項4] 前記不飽和結合を有する炭酸エステル、前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(2)で表される化合物、及び前記一般式(3)で表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、メチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、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、エチニルエチレンスルフェート、ビニルスルホン酸プロピニル、ヘキサメチレンジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを請求項2または3に記載の非水系電解液。

[請求項5] 前記モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フルオロスルホン酸塩、及びイミド塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が、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、フルオロスルホン酸リチウム、 $LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、及び $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを請求項1に記載の非水系電解液。

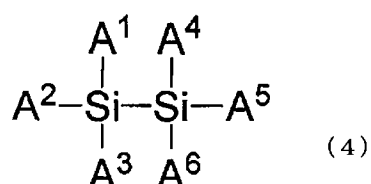
[請求項6] 金属イオンを吸蔵及び放出可能な正極と、炭素質材料を含有する負極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、該非水系電解液が、不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、Si-Si結合を有する化合物およびハロゲン原子を有する炭酸エステルを含有する非水系電解液。

[請求項7] 前記ハロゲン原子を有する炭酸エステルが、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,

５－ジフルオロエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも１種の化合物である請求項６に記載の非水系電解液。

[請求項８] 前記不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、Ｓｉ－Ｓｉ結合を有する化合物が、下記一般式（４）であらわされる化合物である請求項１～７のいずれか１項に記載の非水系電解液。

[化４]



（一般式（４）において、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$ は同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～１０の炭化水素基、または置換基有していてもよい珪素数１～１０の珪化水素基を表し、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$ は互いに結合して、環を形成してもよい。ただし、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^6$ はいずれも不飽和結合を有する脂肪族置換基ではない。）

[請求項９] 前記不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずＳｉ－Ｓｉ結合を有する化合物が、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、１，２－ジフェニルテトラメチルジシラン、及び１，１，２，２－テトラフェニルジシランからなる群より選ばれる少なくとも１種である請求項１～８のいずれか１項に記載の非水系電解液。

[請求項１０] 前記不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さずＳｉ－Ｓｉ結合を有する化合物を０．０１質量％以上１０質量％以下含有する請求項１～９のいずれか１項に記載の非水系電解液。

[請求項１１] 金属イオンを吸蔵及び放出可能な炭素系負極及び正極と、非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池であって、該非水系電解液が請求項１～１０のいずれか１項に記載の非水系電解液である非水系電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-012595 A (Denso Corp.), 18 July 2007 (18.07.2007), claim 1; paragraphs [0005] to [0038] & US 2006/0269843 A1 & DE 102006025471 A & FR 2886464 A	1-4, 8-11
A	JP 2002-134169 A (Denso Corp.), 10 May 2002 (10.05.2002), claim 1; paragraphs [0006] to [0040] & US 2002/0076619 A1 & EP 1202373 A2	1-4, 8-11
A	JP 2003-173816 A (Denso Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), claim 3; paragraphs [0008] to [0041], [0063] to [0065] & US 2002/0076619 A1 & EP 1202373 A2	1-4, 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2012 (06.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-323915 A (Denso Corp.), 14 November 2003 (14.11.2003), claims 1 to 8; paragraphs [0009], [0020] to [0053] (Family: none)	1-4, 8-11
A	JP 2008-016422 A (Sony Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), claims 1, 3, 9, 12, 17, 19, 26, 29; paragraphs [0018] to [0025] (Family: none)	1-4, 8-11
A	JP 2008-140767 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), abstract; claims 15 to 23; paragraphs [0267] to [0283] & US 2009/0286155 A1 & EP 2061115 A1 & WO 2008/023744 A1 & KR 10-2009-0042979 A & CN 101507041 A & CN 102064345 A & CN 102134065 A	1-4, 8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052017

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
See extra sheet.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052017

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

<Observations where unity of invention is lacking>

•This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims include the following three inventions.

(Invention 1)

Inventions described in a part of claim 1 wherein at least one compound selected from the group consisting of "a carbonate ester having an unsaturated bond", "a compound represented by general formula (1)", "a compound having an S=O group" and "a compound having an NCO group" is contained as the component (B) and parts of claims 2-4 and 8-11 which refer to the part of claim 1 directly or indirectly.

(Invention 2)

Inventions described in a part of claim 1 wherein any one of "a carbonate ester having an unsaturated bond", "a compound represented by general formula (1)", "a compound having an S=O group" and "a compound having an NCO group" is not contained and at least one compound selected from the group consisting of "a monofluorophosphoric acid salt", "a difluorophosphoric acid salt", "a fluorosulfonic acid salt" and "an imide salt" is contained as the component (B) and parts of claims 5 and 8-11 which refer to the part of claim 1 directly or indirectly.

(Invention 3)

Inventions described in claim 6 and parts of claims 7-11 which refer to claim 6 directly or indirectly.

In light of the statements about the "mechanism for predicting the effect of the present invention" in paragraphs [0029]-[0035] in the description of the present application, specific compounds that are used in the inventions 1-3, respectively, in combination with "a compound which does not have an aliphatic substituent having an unsaturated bond and has an Si-Si bond" exhibit different effects from each other; in other words, the specific compounds share no common property or activity to one another. The special technical features of these inventions contain a matter associated with the specific compounds that have different properties and activities from one another, and therefore it cannot be considered that the special technical features are the same as or correspond to one another.

•No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Inventions described in a part of claim 1 wherein at least one compound selected from the group consisting of "a carbonate ester having an unsaturated bond", "a compound represented by general formula (1)", "a compound having an S=O group" and "a compound having an NCO group" is contained as the component (B) and parts of claims 2-4 and 8-11 which refer to the part of claim 1 directly or indirectly.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0567

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-012595 A (株式会社デンソー) 2007.07.18, 請求項1, 段落【0005】-【0038】 & US 2006/0269843 A1 & DE 102006025471 A & FR 2886464 A	1-4, 8-11
A	JP 2002-134169 A (株式会社デンソー) 2002.05.10, 請求項1, 段落【0006】-【0040】 & US 2002/0076619 A1 & EP 1202373 A2	1-4, 8-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2012

国際調査報告の発送日

17.04.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市川 篤

4 X

9544

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-173816 A (株式会社デンソー) 2003.06.20, 請求項3, 段落【0008】－【0041】, 段落【0063】－【0065】 & US 2002/0076619 A1 & EP 1202373 A2	1-4, 8-11
A	JP 2003-323915 A (株式会社デンソー) 2003.11.14, 請求項1－8, 段落【0009】, 段落【0020】－【0053】 (ファミリーなし)	1-4, 8-11
A	JP 2008-016422 A (ソニー株式会社) 2008.01.24, 請求項1, 3, 9, 12, 17, 19, 26, 29, 段落【0018】－【0025】 (ファミリーなし)	1-4, 8-11
A	JP 2008-140767 A (三菱化学株式会社) 2008.06.19, 【要約】, 請求項15－23, 段落【0267】－【0283】 & US 2009/0286155 A1 & EP 2061115 A1 & WO 2008/023744 A1 & KR 10-2009-0042979 A & CN 101507041 A & CN 102064345 A & CN 102134065 A	1-4, 8-11

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページに記載

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

特別ページに記載

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

<第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見について>

●次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとの国際調査機関は認めた。

請求の範囲には、以下に示す3の発明が含まれる。

(発明1)

(B)として「不飽和結合を有する炭酸エステル」、「一般式(1)で表される化合物」、「S=O基を有する化合物」、及び「NCO基を有する化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれる場合の請求項1、並びにこれを直接的または間接的に引用した請求項2-4, 8-11に係る発明。

(発明2)

(B)として「不飽和結合を有する炭酸エステル」、「一般式(1)で表される化合物」、「S=O基を有する化合物」、及び「NCO基を有する化合物」のいずれもが含まれず、かつ、「モノフルオロリン酸塩」、「ジフルオロリン酸塩」、「フルオロスルホン酸塩」、及び「イミド塩」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれる場合の請求項1、並びにこれを直接的または間接的に引用した請求項5, 8-11に係る発明。

(発明3)

請求項6、及びこれを直接的または間接的に引用した請求項7-11に係る発明。

本願明細書の段落[0029] - [0035]における「本発明の効果の推定メカニズム」の記載に照らし、これら発明1~3において「不飽和結合を有する脂肪族置換基を有さず、Si-Si結合を有する化合物」と共に用いられる特定の化合物の作用は、各発明ごとに異なるものであり、すなわち、当該特定の化合物は共通の性質又は活性を有しているものではない。そして、これら各発明の特別な技術特徴は、それぞれそのような性質や活性の異なる特定の化合物を含む内容のものであるから、互いに同一のものとも、対応するものともいうことはできない。

●出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

(B)として「不飽和結合を有する炭酸エステル」、「一般式(1)で表される化合物」、「S=O基を有する化合物」、及び「NCO基を有する化合物」からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が含まれる場合の請求項1、並びにこれを直接的または間接的に引用した請求項2-4, 8-11