

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-78433

(P2014-78433A)

(43) 公開日 平成26年5月1日(2014.5.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-226051 (P2012-226051)
(22) 出願日 平成24年10月11日 (2012.10.11)

(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100076439
弁理士 飯田 敏三
(74) 代理人 100131288
弁理士 宮前 尚祐
(72) 発明者 八幡 稔彦
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内
(72) 発明者 木下 郁雄
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

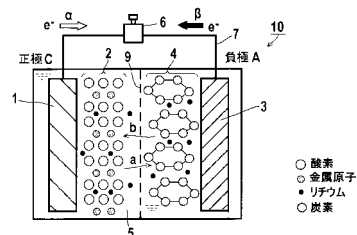
(54) 【発明の名称】 非水二次電池用電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 特定の難燃化剤を含有する電解液を使用するにあたり、難燃性と良好な電池性能（サイクル特性）との両立を高いレベルで達成する非水二次電池用電解液および非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質とホスファゼン化合物とを非プロトン性溶媒中に含有する非水二次電池用電解液であって、非プロトン性溶媒の20体積%～90体積%がカルボニル基及びハロゲン原子を有するハロゲン含有化合物で構成された非水二次電池用電解液。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質とホスファゼン化合物とを非プロトン性溶媒中に含有する非水二次電池用電解液であって、前記非プロトン性溶媒の 20 体積% ~ 90 体積% がカルボニル基及びハロゲン原子を有するハロゲン含有化合物で構成された非水二次電池用電解液。

【請求項 2】

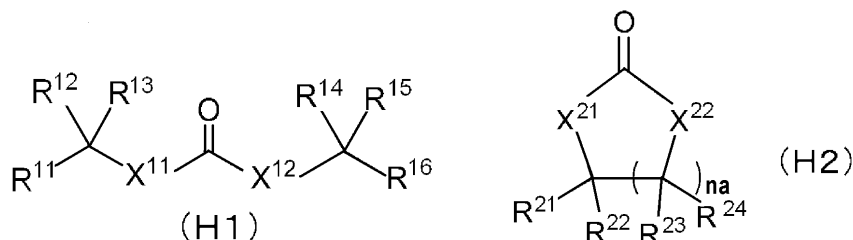
前記ハロゲン含有化合物の溶媒中の比率が 40 体積% ~ 90 体積% である請求項 1 に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項 3】

前記ハロゲン含有化合物が下記式 (H1) または (H2) で表される化合物である請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池用電解液。

10

【化 1】



(式中、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} 、 X^{22} は独立して $\text{C R}^{18} \text{R}^{19}$ 、酸素原子、 N R^{20} 、または硫黄原子を表す。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は独立して水素原子または一価の置換基を表す。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基を表す。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ 、 X^{11} 、及び X^{12} のうち少なくとも 1 つはハロゲン原子を含む。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ 、 X^{21} 、及び X^{22} のうち少なくとも 1 つはハロゲン原子を含む。 n は 1 ~ 4 の整数である。 n が 2 以上のとき、 R^{23} および R^{24} は互いに異なっているもよい。)

20

【請求項 4】

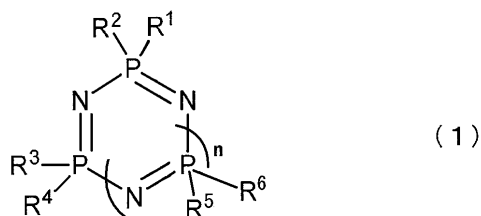
前記ハロゲン含有化合物が、エステル化合物、炭酸エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

【請求項 5】

前記ホスファゼン化合物が下記式 (1) で表される請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

30

【化 2】



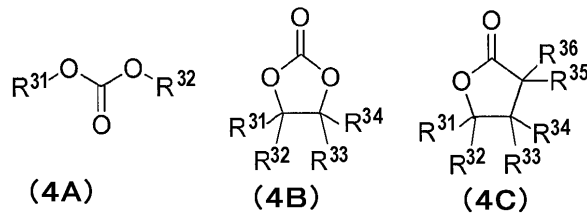
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ 1 価の置換基を表す。 n は 1 以上の整数を表す。 n が 2 以上のとき、 R^5 および R^6 は互いに異なっているもよい。)

40

【請求項 6】

非プロトン性溶媒が、下記式 (4A)、(4B)、又は (4C) で表される化合物を含有してなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

【化 3】



(式中、 $R^{31} \sim R^{36}$ はいずれも水素原子、アルキル基、エーテル鎖を有するアルキル基、またはアリール基を表す。)

【請求項 7】

正極と負極とを具備する二次電池に用いる非水二次電池用電解液であって、
前記正極としてマンガン元素を有する電極を用いる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

10

【請求項 8】

式 (H 1) において、 X^{11} および X^{12} が酸素原子、 $CR^{18}R^{19}$ 、もしくは NR^{20} であり、 R^{14} および R^{15} が水素原子もしくは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 R^{11} および R^{16} がフッ素原子を 1 ～ 6 個含むことがある炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

【請求項 9】

式 (H 2) において、 X^{21} および X^{22} が酸素原子、 $CR^{18}R^{19}$ 、もしくは NR^{20} であり、 $R^{21} \sim R^{24}$ が水素原子、フッ素原子、もしくはフッ素原子を 1 ～ 6 個含むことがある炭素数 1 ～ 3 のアルキル基である請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

20

【請求項 10】

式 (H 1) において、 R^{11} および R^{16} がパーフルオロアルキル基である請求項 3 ～ 8 のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の電解液と、正極と、負極とを具備する二次電池。

【請求項 12】

前記負極の活物質がチタン酸リチウムまたは黒鉛からなる請求項 11 に記載の二次電池。

30

【請求項 13】

前記正極の活物質がコバルト酸リチウムまたはニッケルマンガンコバルト酸リチウムからなる請求項 11 または 12 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水二次電池用電解液および非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯型の電子機器は、現代の社会生活ないしビジネスのツールとしてもはや欠かせないものとなっている。そのさらなる発達および多様化を受け、電源となる電池の性能には益々脚光が集まっている。そのニーズに応えるために、小型化、軽量化、高容量化が不可欠となる。また、電池の安定性や信頼性、安全性も求められる。

40

【0003】

なかでもリチウム二次電池は、従来の水溶液系の電池が 1.2 V 程度であるのに対し、3 ～ 4 V という高い作動電圧を実現する。また、軽量性にも優れる。さらに、ニッケル・カドミウム蓄電池やニッケル・水素蓄電池で問題となるメモリー効果もなく、安定したエネルギーの供給が可能となる。こうした特性を背景に、携帯電話やノートパソコンを主な用途として、他の二次電池に代替し、急速にそのシェアを伸ばしている。最近では、電動

50

アシスト自転車や電動工具、ハイブリッド車や電気自動車、さらにはロボット、宇宙船、航空機などへも利用範囲が広がっており、今後もますますその発展が期待される。

【 0 0 0 4 】

リチウム二次電池の電池容量についてみても、その向上に対する強い要望があり、商品化された製品の電池容量は右肩上がりに増加してきている。これまで、活物質の充填密度を上げる、充電電圧を上げて正極利用率を上げる、負極の黒鉛化度を上げる、セパレータや集電体を薄くするなどの対応により電池容量を向上させてきた。しかしながら、このような方向のみでの高容量化は限界に近づきつつある。特に、高容量化に伴って生じうる発火などの問題を生じさせない安全対策が重要になっている。

【 0 0 0 5 】

難燃性の改善を目的としたリチウム二次電池用電解液の改良は多方面において行われている。代表的なものとして、電解液中に環状ホスファゼンやリン酸化合物を含有させる技術を挙げることができる（特許文献 1 ～ 3 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 2 / 0 8 2 5 7 5 号パンフレット

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 1 - 1 0 8 6 4 9 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 2 - 1 3 4 1 5 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

確かに環状ホスファゼンには難燃性を付与する効果があり、その電解液への添加は、リチウム二次電池の安全性および信頼性を高めるために非常に有用な技術である。しかしながら、上記のような市場における厳しい要求を考慮すると更なる性能の改良は急務である。そこで本発明者らは、難燃性を高いレベルで達成しつつ、電池性能（サイクル特性）をさらに良化する技術の開発に注力した。

【 0 0 0 8 】

本発明は、特定の難燃化剤を含有する電解液を使用するにあたり、難燃性と良好な電池性能（サイクル特性）との両立を高いレベルで達成する非水二次電池用電解液および非水電解液二次電池の提供を目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

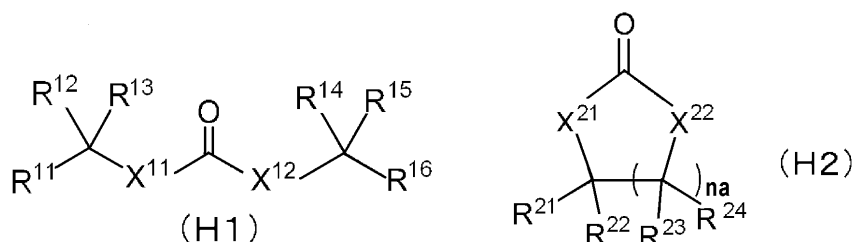
上記の課題は以下の手段により解決された。

〔 1 〕 電解質とホスファゼン化合物とを非プロトン性溶媒中に含有する非水二次電池用電解液であって、非プロトン性溶媒の 2 0 体積 % ～ 9 0 体積 % がカルボニル基及びハロゲン原子を有するハロゲン含有化合物で構成された非水二次電池用電解液。

〔 2 〕 ハロゲン含有化合物の溶媒中の比率が 4 0 体積 % ～ 9 0 体積 % である〔 1 〕に記載の非水二次電池用電解液。

〔 3 〕 ハロゲン含有化合物が下記式（ H 1 ）または（ H 2 ）で表される化合物である〔 1 ）または〔 2 ）に記載の非水二次電池用電解液。

【 化 1 】



（式中、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} 、 X^{22} は独立して $CR^{18}R^{19}$ 、酸素原子、 NR^{20}

10

20

30

40

50

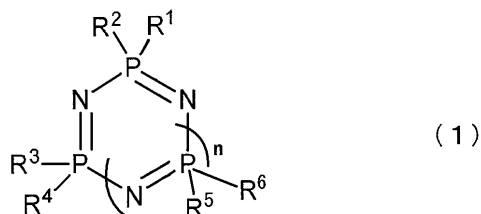
⁰、または硫黄原子を表す。R^{1 1} ~ R^{1 6}、R^{2 1} ~ R^{2 4}は独立して水素原子または一価の置換基を表す。R^{1 8} ~ R^{2 0}は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基を表す。R^{1 1} ~ R^{1 6}、X^{1 1}、及びX^{1 2}のうち少なくとも1つはハロゲン原子を含む。R^{2 1} ~ R^{2 4}、X^{2 1}、及びX^{2 2}のうち少なくとも1つはハロゲン原子を含む。n aは1 ~ 4の整数である。n aが2以上のとき、R^{2 3}およびR^{2 4}は互いに異なっているもよい。))

〔4〕ハロゲン含有化合物が、エステル化合物、炭酸エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物である〔1〕 ~ 〔3〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

〔5〕ホスファゼン化合物が下記式(1)で表される〔1〕 ~ 〔4〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

10

【化2】

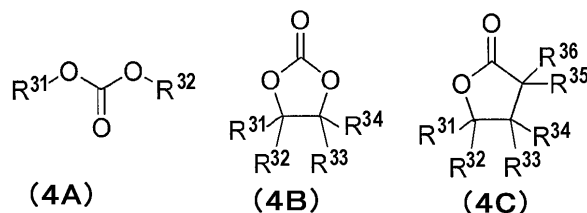


(式中、R¹ ~ R⁶はそれぞれ1価の置換基を表す。nは1以上の整数を表す。nが2以上のとき、R⁵およびR⁶は互いに異なっているもよい。)

〔6〕非プロトン性溶媒が、下記式(4A)、(4B)、又は(4C)で表される化合物を含有してなる〔1〕 ~ 〔5〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

20

【化3】



(式中、R^{3 1} ~ R^{3 6}はいずれも水素原子、アルキル基、エーテル鎖を有するアルキル基、またはアリール基を表す。)

30

〔7〕正極と負極とを具備する二次電池に用いる非水二次電池用電解液であって、

正極としてマンガン元素を有する電極を用いる〔1〕 ~ 〔6〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

〔8〕式(H1)において、X^{1 1}およびX^{1 2}が酸素原子、C R^{1 8} R^{1 9}、もしくはN R^{2 0}であり、R^{1 4}およびR^{1 5}が水素原子もしくは炭素数1 ~ 3のアルキル基であり、R^{1 1}およびR^{1 6}がフッ素原子を1 ~ 6個含むことがある炭素数1 ~ 6のアルキル基である〔3〕 ~ 〔7〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

〔9〕式(H2)において、X^{2 1}およびX^{2 2}が酸素原子、C R^{1 8} R^{1 9}、もしくはN R^{2 0}であり、R^{2 1} ~ R^{2 4}が水素原子、フッ素原子、もしくはフッ素原子を1 ~ 6個含むことがある炭素数1 ~ 3のアルキル基である〔3〕 ~ 〔7〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

40

〔10〕式(H1)において、R^{1 1}およびR^{1 6}がパーフルオロアルキル基である〔3〕 ~ 〔8〕のいずれかに記載の非水二次電池用電解液。

〔11〕〔1〕 ~ 〔10〕のいずれかに記載の電解液と、正極と、負極とを具備する二次電池。

〔12〕負極の活物質がチタン酸リチウムまたは黒鉛からなる〔11〕に記載の二次電池。

〔13〕正極の活物質がコバルト酸リチウムまたはニッケルマンガンコバルト酸リチウムからなる〔11〕または〔12〕に記載の二次電池。

【0010】

50

本明細書において、複数の置換基もしくは置換基数を同時に規定するときには、それぞれ異なってもよい意味である。また、隣接する置換基は互いに結合もしくは縮合して環を形成していてもよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の非水二次電池用電解液および非水電解液二次電池は、特定の難燃化剤を含有する電解液を使用するにあたり、難燃性と良好な電池性能（特にサイクル特性）との両立を高いレベルで達成する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の機構を模式化して示す断面図である。

【図2】本発明の好ましい実施形態に係るリチウム二次電池の具体的な構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の非水電解液二次電池に用いられる電解液は、特定の難燃化剤（ホスファゼン化合物）を添加する系において、溶媒の特定量をハロゲンを含む特定の化合物で構成した。それにより、本発明では高い難燃性を維持して、サイクル特性を良化することができた。この理由は不明な点を含むが推定を含めていうと、下記のとおりである。すなわち、難燃化剤の添加により電極への電解液の染込み性が低下することが考えられる。これに対し、難燃化剤にホスファゼン化合物を選定し、溶媒の構成成分に特定のハロゲン含有化合物を特定量で採用したことで、良好な電極への染込み性を実現し、難燃性を阻害することなく高いサイクル特性を実現できたものと解される。以下、本発明について、その好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

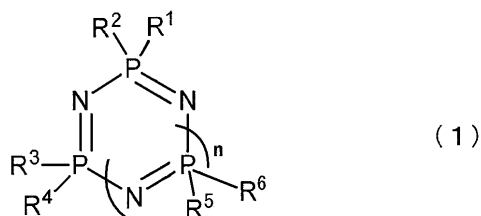
【0014】

（ホスファゼン化合物）

本発明に好ましく適用されるホスファゼン化合物はリンと窒素を構成元素とする二重結合を持つ化合物群を意味するが、なかでも環状ホスファゼン化合物が好ましく、下記式（1）で表される化合物であることがより好ましい。

【0015】

【化4】



【0016】

・ R¹ ~ R⁶

式中、R¹ ~ R⁶ は1価の置換基を表す。1価の置換基の中で好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基等の特定含窒素基（後述）、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子である。R¹ ~ R⁶ の置換基の少なくとも1つはフッ素原子であることが好ましい。アルキル基として好ましくは炭素数1 ~ 8、更に好ましくは炭素数1 ~ 6、より好ましくは炭素数1 ~ 4の置換されていてもよいアルキル基である。アリール基として好ましくは、炭素数6 ~ 12、更に好ましくは炭素数6 ~ 8の置換されていてもよいアリール基である。アルコキシ基として好ましくは、炭素数1 ~ 8、更に好ましくは炭素数1 ~ 6、より好ましくは炭素数1 ~ 4の置換されていてもよいアルコキシ基である。アリールオキシ基として好ましくは、炭素数6 ~ 12、更に好ましくは炭素数6 ~ 8の置換されていてもよいアリールオキシ基である。その他の基として好ましく

10

20

30

40

50

は、炭素数 1 ~ 12 のアミノ基等の特定含窒素基、フッ素、塩素である。

中でも好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、特定含窒素基、フッ素原子、塩素原子であり、フッ素原子が 3 個以上であることがより好ましい。

アルコキシ基、特定含窒素基、フッ素原子からなる置換基がより好ましく、特定含窒素基、フッ素原子からなる置換基が更に好ましい。

【0017】

$R^1 \sim R^6$ の置換基の少なくとも 1 つは $-NR^A R^B$ 、 $-N=R^C$ 、又はアジ基であることが好ましく、別の少なくとも 1 つはハロゲン原子であることが好ましい。中でも、 $R^1 \sim R^6$ のすべてが、 $-NR^A R^B$ 、 $-N=R^C$ 、及びアジ基から選ばれる基もしくはその組合せと（以下、これを「特定含窒素基」ということがある）、ハロゲン原子との組合せで構成されていることが好ましい。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。前記特定含窒素基の数は特に限定されないが、1 ~ 4 個であることが好ましく、1 ~ 3 個であることがより好ましく、特に好ましくは 1 ~ 2 であり、更に好ましくは 1 個である。置換位置としては、1 つのリン原子に 1 つの前記特定含窒素基が置換することが好ましい。

10

【0018】

$R^1 \sim R^6$ は互いに隣接するもの同士が結合してリン原子を含む環を形成していてもよい。 $R^1 \sim R^6$ は互いに異なっても、同じであってもよい。特に環を形成する場合、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 が環を形成していることが好ましい。

【0019】

・ n

20

n は 1 以上の整数を表し、1 ~ 3 が好ましく、1 ~ 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。n が 2 以上の整数であった場合、複数ある R^5 と R^6 は異なってもよい。

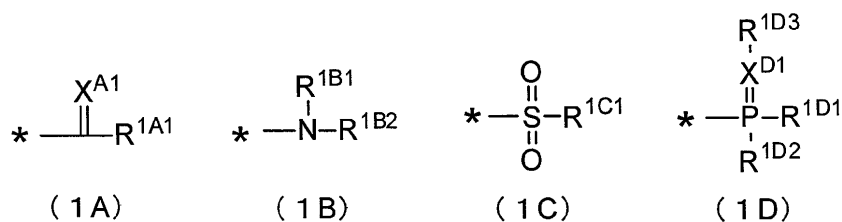
【0020】

・ R^A 、 R^B

R^A 、 R^B は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シアノ基、シリル基、または下記式 (1A)、(1B)、(1C)、もしくは (1D) で表される置換基である。

【0021】

【化 5】



30

【0022】

R^A 、 R^B のうち好ましくは、アルキル基、アリール基、式 (1A)、式 (1D) で表される置換基であり、特に好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のフッ素置換されたアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のエーテル基を有するアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 7 の式 (1A) で表される置換基である。更に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフッ素置換されたアルキル基であり、中でも置換基中の炭素数の合計が 6 以下の置換基である。特に好ましくは炭素数の合計が 4 以下のものである。 R^A 、 R^B は互いに結合してあるいは縮環して窒素原子を含む環を形成していてもよい。アルキル基は直鎖のものでも分岐のものでもよい。 R^A 、 R^B は互いに同じでも異なってもよい。

40

【0023】

・ R^{1A1} 、 R^{1C1} 、 R^{1D1} 、 R^{1D2}

式中、 R^{1A1} 、 R^{1C1} 、 R^{1D1} 、 R^{1D2} はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、又はアミノ基を表す。これらの置換基の好ましいものは、次の例が挙げられる。すなわち、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の

50

アルコキシ基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 6 ~ 12 のアリールオキシ基、塩素、フッ素が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、塩素、フッ素がより好ましい。これらの置換基は更に置換されていても良い。* は結合手を表す。

【0024】

・ R^{1B1} 、 R^{1B2}

R^{1B1} 、 R^{1B2} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シリル基、又はホスホニル基を表す。これらの置換基の好ましいものは、次の例が挙げられる。すなわち、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアリールオキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ~ 12 のアリールスルホニル基、炭素数 1 ~ 6 のシリル基、炭素数 1 ~ 12 のホスホニル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、炭素数 1 ~ 6 のシリル基、炭素数 1 ~ 12 のホスホニル基が特に好ましい。

10

【0025】

・ X^{A1} 、 X^{D1} 、 R^{1D3}

式中、 X^{A1} は酸素原子又は硫黄原子を表す。

X^{D1} は酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を表し、 X^{D1} が酸素原子、硫黄原子の場合、 R^{1D3} は存在しない。 X^{D1} が窒素原子の場合、 R^{1D3} はアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 8）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12）、シリル基（好ましくは炭素数 1 ~ 21）、又はホスホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 18）を表す。

20

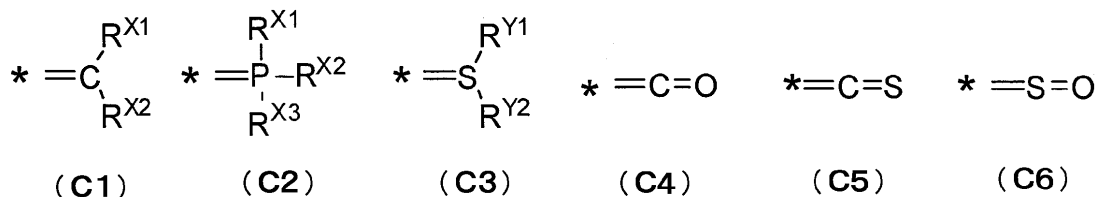
【0026】

・ R_c

R_c は式 (C1) ~ (C6) のいずれかで表される置換基を表す。

【0027】

【化6】



30

【0028】

R^{X1} 、 R^{X2} 、 R^{X3} はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、又はシリル基を表す。好ましくは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、塩素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 15 のシリル基である。 R^{Y1} 、 R^{Y2} はハロゲン原子を表す。

$R^1 \sim R^6$ の置換基の種類と数に特に制限はないが、電池性能を維持した難燃性の確保の観点からは、全置換基のうち 2 個以上がフッ素原子であり、残りの置換基が前記特定含窒素基及びアルコキシ基であることが好ましく、更に好ましくは全置換基のうち 3 個以上がフッ素原子であるときである。最も好ましくは 4 個以上がフッ素原子であるときである。あるいは、同様の観点で、 $R^1 \sim R^6$ のすべてがハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）と、前記特定含窒素基とで構成されていることが好ましく、そのうち 1 ~ 3 個が前記特定含窒素基であることが好ましく、該特定含窒素基が 1 又は 2 個であることがより好ましく、更に好ましくは特定含窒素基が 1 のときである。

40

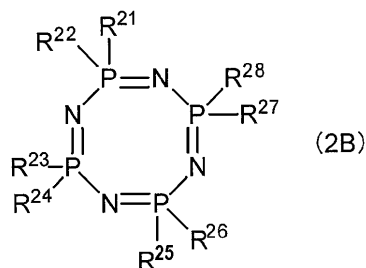
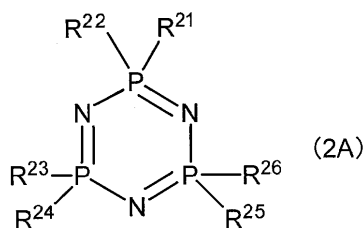
【0029】

上記式 (1) で表される化合物は、下記式 (2A) 又は (2B) で表される化合物であることが好ましい。

50

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



10

【 0 0 3 1 】

・ R²¹ ~ R²⁸

式中、R²¹ ~ R²⁸は、前記式(1)のR¹ ~ R⁶と同義である。中でも好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルキル基、チオアリール基、前記特定含窒素基が好ましい。特に好ましくは、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数6 ~ 12のアリール基、炭素数1 ~ 6のアルコキシ基、炭素数6 ~ 12のアリールオキシ基、炭素数1 ~ 6のアルキルチオ基、炭素数6 ~ 12のアリールチオ基、ハロゲン原子(好ましくは、塩素、フッ素)、前記特定含窒素基であり、特に好ましくは前記特定含窒素基、フッ素原子、炭素数1 ~ 6のアルキル基、又は炭素数1 ~ 6のアルコキシ基である。上記アルキル基及びアリール基は置換されてもよい。アルキル基は直鎖のものでも分岐のものでもよい。R²¹ ~ R²⁸の少なくとも1つは、前記 - NR^A、- NR^B、- N = R^C、又はアジ基もしくはその組合せ(特定含窒素基)であることが好ましく、別の少なくとも1つはフッ素原子であることが好ましい。さらに好ましい形態としては、置換基が特定含窒素基とフッ素原子からなる化合物であり、特定含窒素基の数としては1 ~ 4、好ましくは1 ~ 3、特に好ましくは1 ~ 2、更に好ましくは1であり、特定含窒素基以外が全てフッ素原子であるときが好ましい。

20

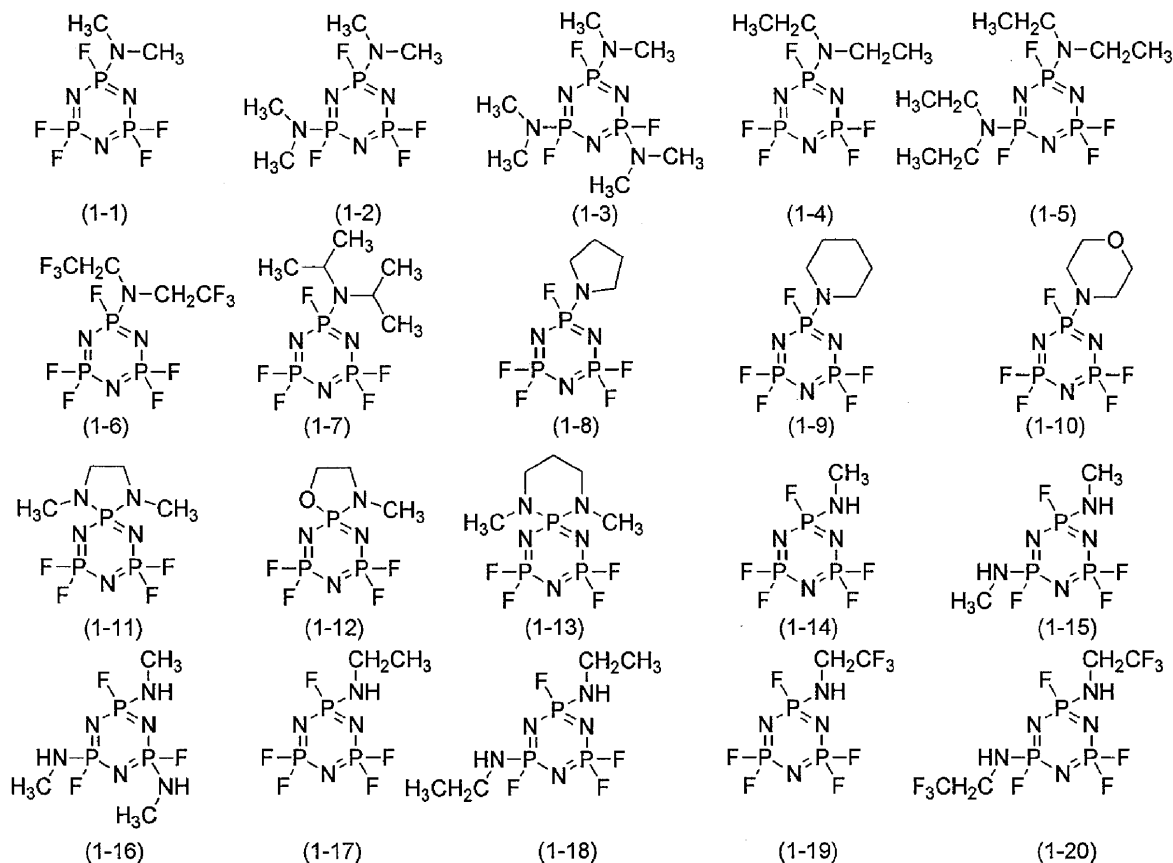
【 0 0 3 2 】

以下に、一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、これにより本発明が限定して解釈されるものではない。

【 0 0 3 3 】

30

【化 8】

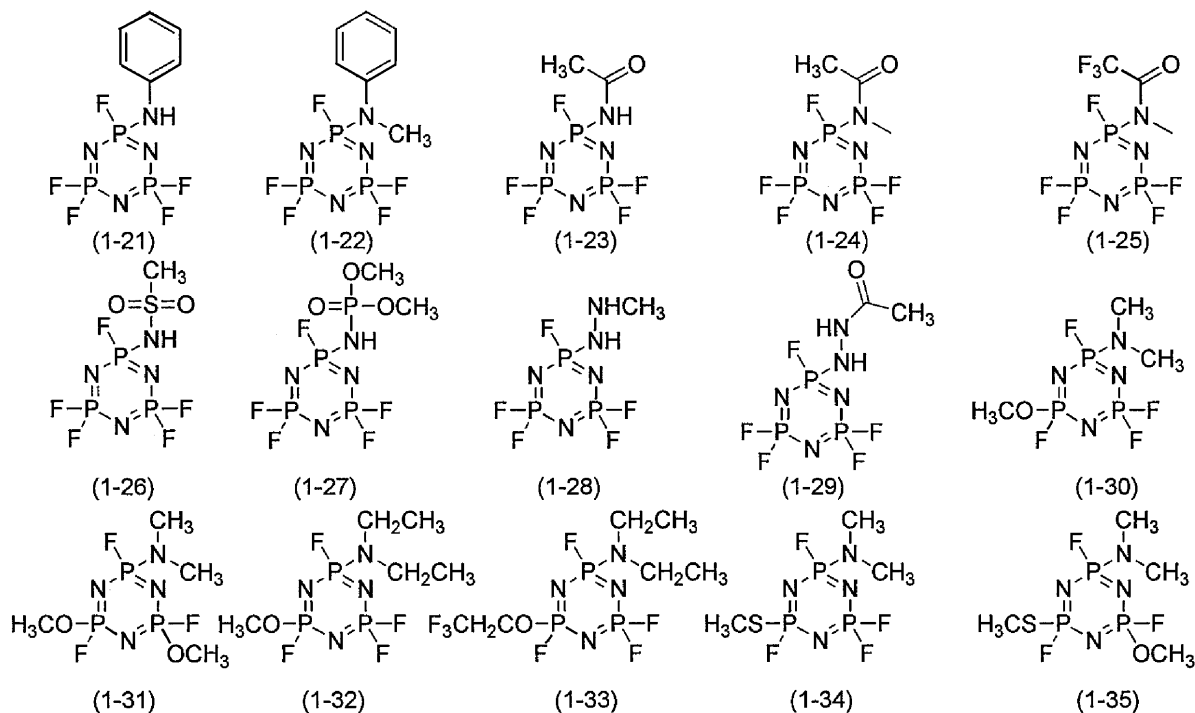


10

20

【 0 0 3 4 】

【化 9】

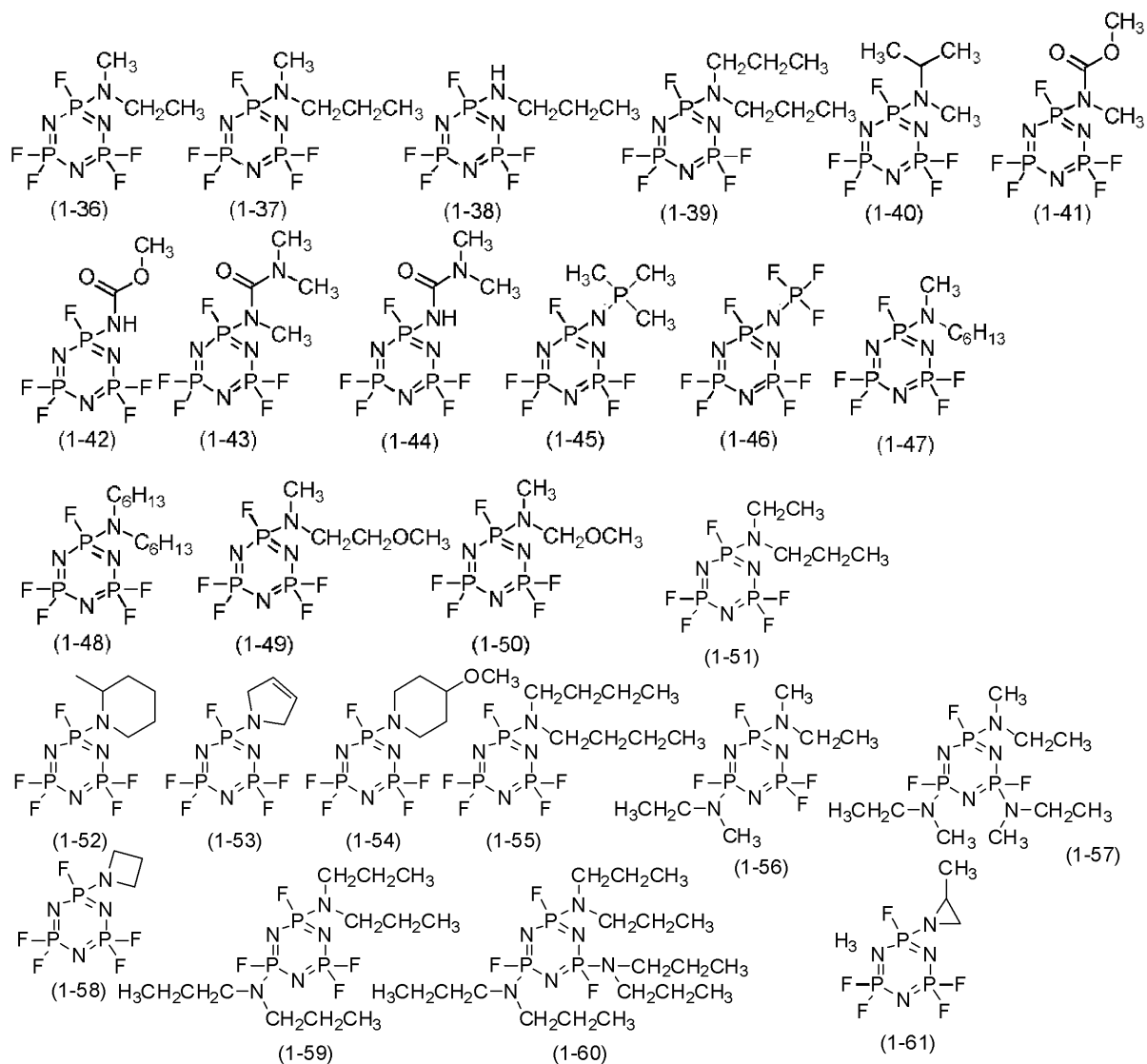


30

40

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】



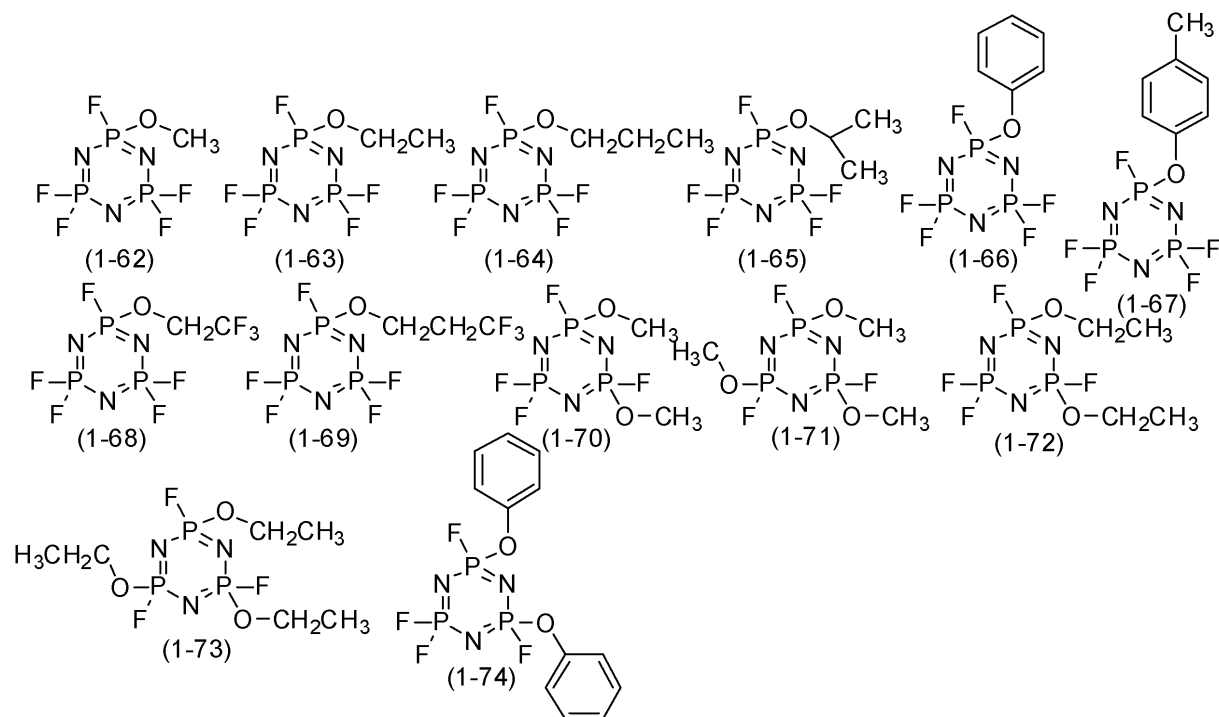
10

20

30

【 0 0 3 6 】

【化 1 1】

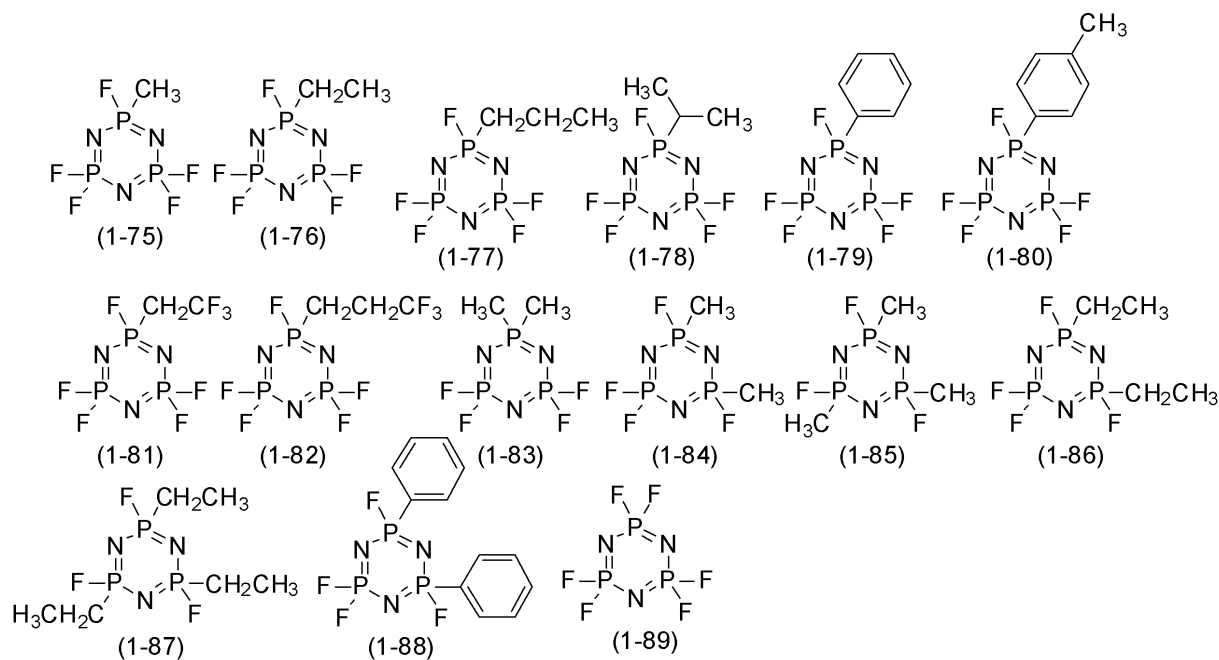


10

20

【 0 0 3 7】

【化 1 2】

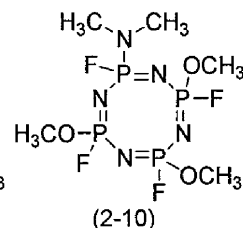
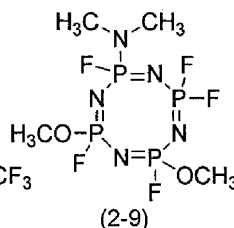
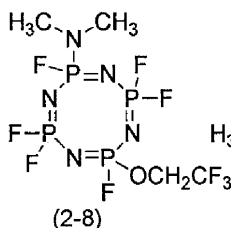
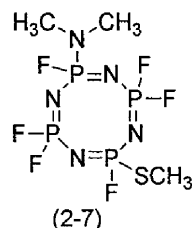
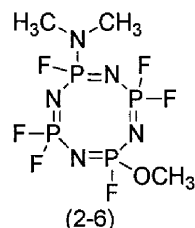
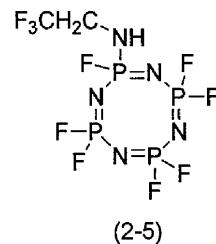
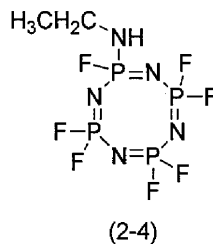
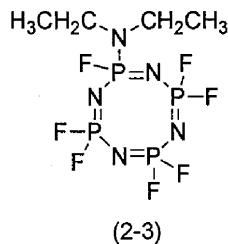
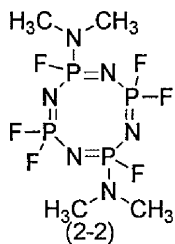
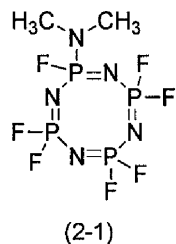


30

40

【 0 0 3 8】

【化 1 3】



10

【0039】

上記式(1)で表される化合物は、定法によって合成できるが例えば独国特許発明第2139691号明細書に記載の方法を参考にすることができる。

また、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンに目的生成物と同様のアミノ基を導入した後、フッ素化ナトリウム、フッ素化カリウム等のフッ素化剤でフッ素化することでも目的生成物を得ることができる。上記の方法におけるクロロシクロトリホスファゼン、フルオロシクロトリホスファゼンに対するアミノ化は目的生成物と同様のアミンを生成する酸の除去剤として用いることもできるが、目的生成物と同様のアミンと無機塩基及び有機塩基を並存させることによっても同様に合成できる。上記無機塩基としてはアニオン及び金属カチオンで構成される無機塩基であることが好ましい、特に好ましくはアニオンとして、水酸化物、炭酸化物、重炭酸化物、フッ化物で、金属カチオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる組み合わせであることが好ましい。金属カチオンとして好ましくは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムから選択されることがより好ましい。好ましい例として具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムといった水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムといった炭酸化物、フッ素化ナトリウム、フッ素化カリウムといったフッ化物、上記有機塩基としてはトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、メチルモルホリン、ジアザビスクロウンデセンといったトリアルキルアミン、ピリジン、ルチジンといった芳香族塩基が例にあげられる。この合成時に用いられる溶媒は、通常用いられる溶媒で問題なく使用できるが、好ましくはエステル系溶媒、エーテル系溶媒、ニトリル系溶媒、脂肪族系溶媒があげられる。具体的には好ましくは酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ヘキサン、デカン等の脂肪族溶媒などが挙げられる。中でも好ましくは、エーテル系溶媒、ニトリル系溶媒が挙げられる。

20

30

【0040】

本発明の電解液において難燃化剤の含有量は特に限定されないが、0.01~5mol/Lが好ましく、0.02~1mol/Lがより好ましく、0.05~0.5mol/Lが特に好ましい。このような範囲で難燃化剤を適用することで、後記ハロゲン含有化合物と非プロトン性溶媒と電極表面との界面活性化効果が好適に得られ、難燃性とレート特性等の電池特性との両立を極めて高いレベルで達成することができる。これを体積ベースでいうと電解液中、0.1~50体積%であることが好ましく、1~30体積%であることがより好ましい。

40

【0041】

[ハロゲン含有化合物]

本発明において、電解液を構成する非プロトン性溶媒は、その特定量がカルボニル基及

50

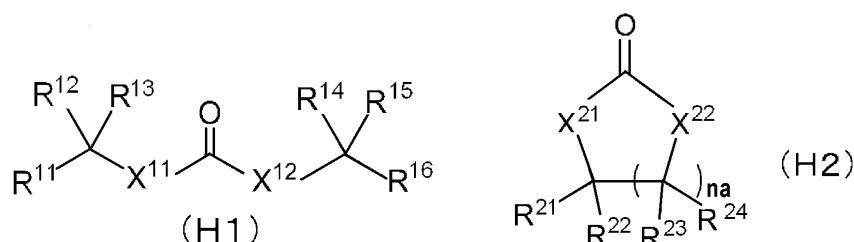
びハロゲン原子を有するハロゲン含有化合物からなる特定溶媒で構成されている。前記ハロゲン含有化合物は、カルボニル基及びハロゲン原子を分子内に有していればよいが、エステル化合物（ $-\text{COO}-$ 含有）、炭酸エステル化合物（ $-\text{OCOO}-$ 含有）、ケトン化合物（ $-\text{CR}_2-\text{CO}-\text{CR}_2-$ 含有； R = 水素原子もしくは置換基）、アミド化合物（ $-\text{CONR}-$ 含有； R = 水素原子もしくは置換基）であることが好ましい。ハロゲン原子については、分子内に1～20個有することが好ましく、分子内に1～10個有することがより好ましい。ハロゲン原子としては、塩素、フッ素、および臭素から選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、フッ素であることがより好ましい。カルボニル基は、分子内に1～4個有することが好ましく、分子内に1個有することがより好ましい。ハロゲン含有化合物の炭素原子数は特に限定されないが、炭素数2～13が好ましく、3～9がより好ましい。ハロゲン含有化合物は、ハロゲン原子とカルボニル基とアルキル基（炭素数1～12が好ましい）と必要によりアルケニル基（炭素数2～12が好ましい）とで構成されていることが好ましく、ハロゲン原子とカルボニル基とアルキル基とで構成されていることがより好ましい。

10

【0042】

前記ハロゲン含有化合物は、下記式（H1）または（H2）で表される化合物であることが好ましい。

【化14】



20

【0043】

X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} 、 X^{22} は独立して $\text{CR}^{18}\text{R}^{19}$ 、酸素原子、 NR^{20} 、または硫黄原子を表す。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはアリール基を表す。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ がアルキル基であるとき炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましい。 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ がアリール基であるとき炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～14のアリール基であることがより好ましい。前記アルキル基およびアリール基は置換基を有していてもよく、この置換基としては後記置換基Tが挙げられる。この置換基Tとしては、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有することあるアルキル基またはアリール基であることが好ましい。アルキル基またはアリール基がハロゲン原子を有するとき、その数は特に限定されないが、1～3個であることが好ましい。なかでも、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} 、 X^{22} は、上記のなかでも、 $\text{CR}^{18}\text{R}^{19}$ 、酸素原子、 NR^{20} が好ましく、 $\text{CR}^{18}\text{R}^{19}$ 、酸素原子がより好ましい。

30

【0044】

式（H1）と式（H2）とで別に規定すると、式（H1）の X^{11} 、 X^{12} は、なかでも酸素原子、 $\text{CR}^{18}\text{R}^{19}$ 、または NR^{20} であることが好ましい。このときの、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ は、特に水素原子または炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。当該アルキル基はハロゲン原子（例えばフッ素原子）を有さないことが好ましい。

40

【0045】

式（H2）の X^{21} 、 X^{22} は、なかでも酸素原子、 $\text{CR}^{18}\text{R}^{19}$ 、または NR^{20} であることが好ましい。このときの、 R^{18} および R^{19} は、特に水素原子、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有することある炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。 R^{20} は特に水素原子または炭素数1～6のアルキル基であることが好ましい。 R^{20} がアルキル基であるとき、これはハロゲン原子（例えばフッ素原子）を有さないことが好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

$R^{1\ 1} \sim R^{1\ 6}$ 、 $R^{2\ 1} \sim R^{2\ 4}$ は独立して水素原子または一価の置換基を表す。この置換基としては、後記置換基 T の例が挙げられる。 $R^{1\ 1} \sim R^{1\ 6}$ 、 $R^{2\ 1} \sim R^{2\ 4}$ は、なかでも、水素原子、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有することがある炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有することがある炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

式 (H 1) において、 $R^{1\ 1} \sim R^{1\ 6}$ 、 $X^{1\ 1}$ 、および $X^{1\ 2}$ のうち少なくとも 1 つはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を含む。一方、式 (H 2) において、 $R^{2\ 1} \sim R^{2\ 4}$ 、 $X^{2\ 1}$ 、および $X^{2\ 2}$ のうち少なくとも 1 つはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を含む。ハロゲン原子の分子内の数の好ましい範囲およびハロゲン原子の好ましい種類は、先に述べたのと同様であるが、式ごとに述べると、式 (H 1) のとき分子内にハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を 1 ～ 10 個含むことが好ましく、2 ～ 6 個含むことがより好ましい。式 (H 2) のときは、分子内にハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を 1 ～ 8 個含むことが好ましく、1 ～ 5 個含むことがより好ましい。個々の置換基中のハロゲン原子の数は、1 ～ 6 個であることが好ましく、1 ～ 4 個であることがより好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

さらに式 (H 1) についてより個別的にみて規定すると、 $R^{1\ 1}$ および $R^{1\ 6}$ は、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を含んでもよい炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を含んでもよい炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることがより好ましい。 $R^{1\ 1}$ および $R^{1\ 6}$ は、なかでも、上記炭素数のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

20

$R^{1\ 2} \sim R^{1\ 5}$ は、水素原子、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、またはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有することがある炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

式 (H 2) については、 $R^{2\ 1} \sim R^{2\ 4}$ が水素原子、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、またはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を有することがある炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることが好ましい。

30

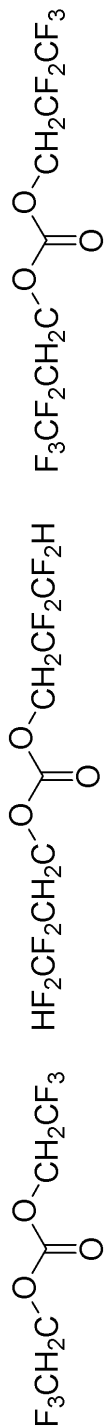
【 0 0 5 0 】

n_a は 1 ～ 4 の整数であり、1 ～ 2 の整数が好ましい。 n_a が 2 以上の整数であった場合、そこで規定される構造部は互いに異なってもよい。

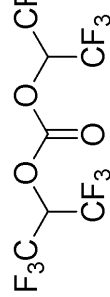
【 0 0 5 1 】

【化 1 5】

○フッ素化炭酸エステル



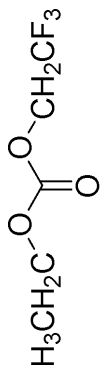
F1-1



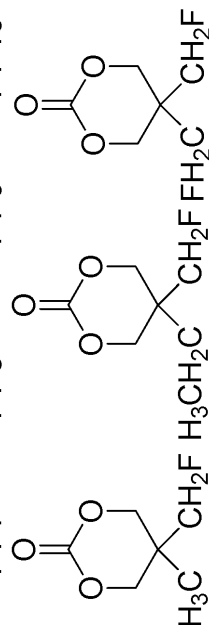
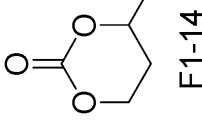
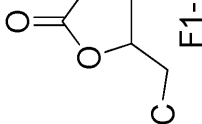
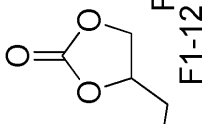
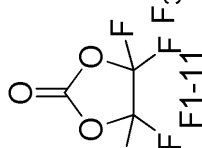
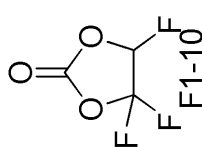
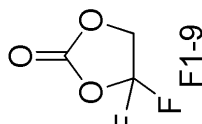
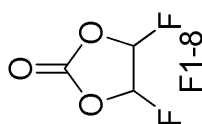
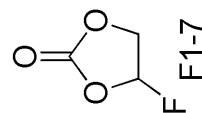
F1-4



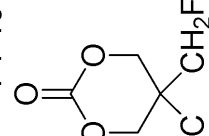
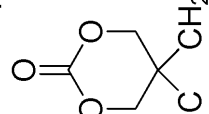
F1-5



F1-6



F1-15

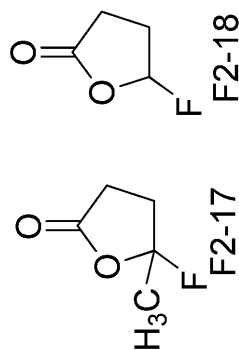
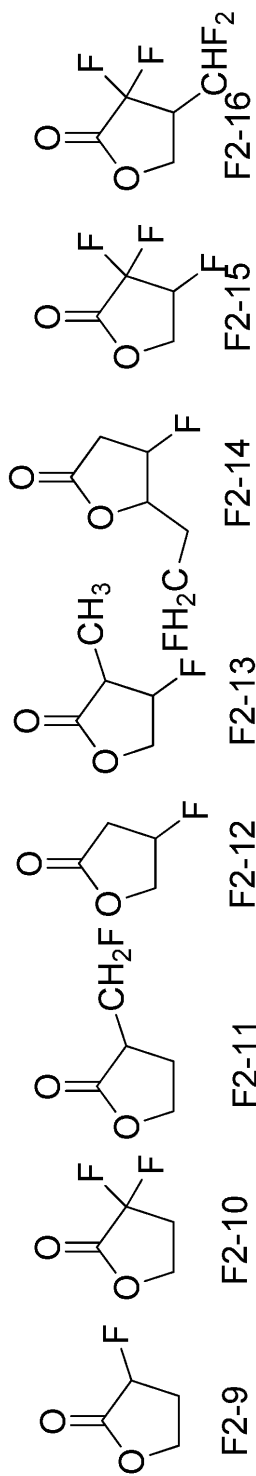
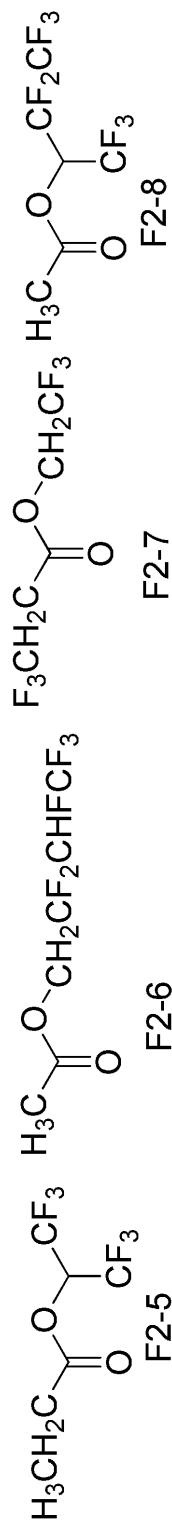
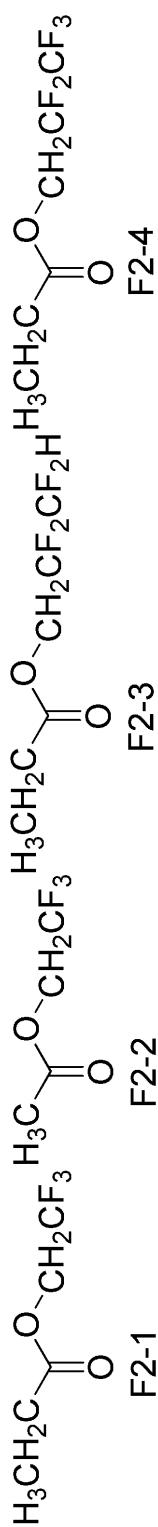


F1-17

【化 1 6】

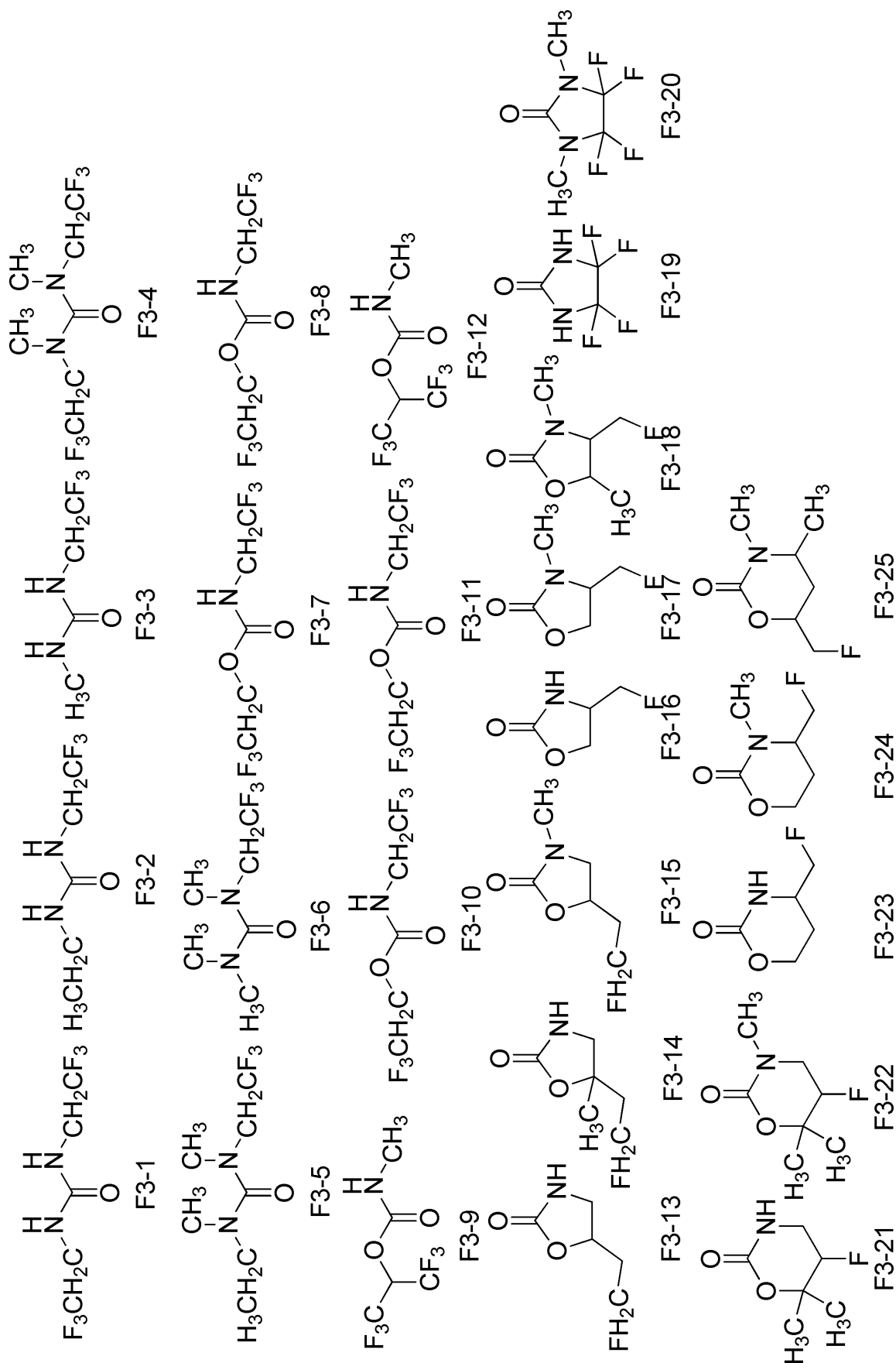
○フッ素化エステル

○フッ素化エステル



【化 1 7】

Oフッ素化アミド



10

20

30

40

【 0 0 5 4】

本発明においては、ハロゲン含有化合物の非プロトン性溶媒中での配合量が重要であり、非プロトン性溶媒中でその量が20体積%以上であり、30体積%以上であることがよ

50

り好ましく、40体積%以上であることがより好ましい。上限値としては、90体積%以下であり、80体積%以下であることが好ましく、70体積%以下であることがより好ましい。前記の下限値以上でハロゲン含有化合物を含ませることにより、難燃性と良好なサイクル特性の良化の両立が図られる。前記上限値以下であることで、必須である電解質塩の溶解性を維持し、セパレータ及び電極表面と電解液間のなじみを向上することができるため好ましい。

【0055】

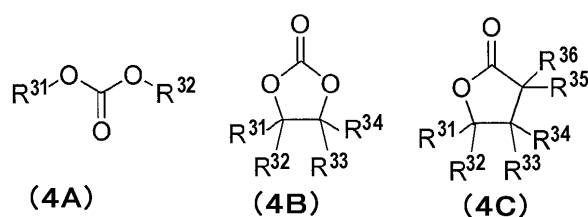
[非プロトン性溶媒]

本発明の電解液は、前記ハロゲン含有化合物以外の化合物（以下、ハロゲン非含有化合物と呼ぶことがある。）からなる非プロトン性溶媒を含有する。ハロゲン非含有化合物としては、下記式（4A）、（4B）、又は（4C）で表される化合物もしくはそれらの組み合わせを含有してなることが好ましい。

10

【0056】

【化18】



20

【0057】

・ $R^{31} \sim R^{36}$

式中、 $R^{31} \sim R^{36}$ はいずれも水素原子、アルキル基、エーテル鎖を有するアルキル基、アリール基を表す。アルキル基、アリール基の好ましいものとしては、次の例が挙げられる。すなわち、中でも、直鎖及び分岐のアルキル基、アルキル基、エーテル鎖を有するアルキル基が好ましい。炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のエーテル基を有するアルキル基が特に好ましい。なお、隣接する置換基どうしが環を形成してもよいことは前述のとおりであるが、特に式（4B）の置換基 R^{31} と R^{32} 、 R^{33} と R^{34} は環を形成していてもよい。また、式（4C）の置換基 R^{31} と R^{32} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{35} と R^{36} は環を形成していてもよい。なお、 $R^{31} \sim R^{36}$ がアルキル基もしくはアリール基であるとき、置換基を有していてもよいが、これらがハロゲン原子を含むことはない。

30

【0058】

また、前記非プロトン性溶媒が、式（4A）で表される化合物と、式（4B）で表される化合物及び（4C）で表される化合物からなる群から選ばれる化合物とを含むとき、式（4B）で表される化合物の体積（ M_{4B} ）と式（4A）で表される化合物及び式（4C）で表される化合物の体積の総量（ M_{AC} ）との比率（ M_{4B} / M_{AC} ）が0.2～5であることが好ましく、0.3～1であることがより好ましい。この比率を上記上限値以下とすることで、十分な誘電率で、粘度の大幅な上昇を防ぎ、リチウムイオン伝導度を過度に低下させず、良好な電池特性を維持することができる。一方、前記下限値以上とすることで、誘電率を低下させすぎず、良好な電池特性を実現することができる。

40

【0059】

なお、本明細書において化合物の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

【0060】

50

置換基 T としては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t - ブチル、ペンチル、ヘプチル、1 - エチルペンチル、ベンジル、2 - エトキシエチル、1 - カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数 6 ～ 26 のアリール基、例えば、フェニル、1 - ナフチル、4 - メトキシフェニル、2 - クロロフェニル、3 - メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 20 のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも 1 つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する 5 または 6 員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - イミダゾリル、2 - ベンゾイミダゾリル、2 - チアゾリル、2 - オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリーロキシ基（好ましくは炭素原子数 6 ～ 26 のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ、1 - ナフチルオキシ、3 - メチルフェノキシ、4 - メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2 - エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数 0 ～ 20 のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N, N - ジメチルアミノ、N, N - ジエチルアミノ、N - エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素原子数 0 ～ 20 のスルホンアミド基、例えば、N, N - ジメチルスルファモイル、N - フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のカルバモイル基、例えば、N, N - ジメチルカルバモイル、N - フェニルカルバモイル等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数 0 ～ 20 のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N - メチルメタンスルホンアミド、N - エチルベンゼンスルホンアミド等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素原子数 6 ～ 26 のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1 - ナフチルチオ、3 - メチルフェニルチオ、4 - メトキシフェニルチオ等）、アルキルもしくはアリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはヒドロキシル基である。

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

【0061】

化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

【0062】

10

20

30

40

50

(電解質)

本発明の電解液に用いることができる電解質としては金属イオンもしくはその塩が挙げられ、周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンもしくはその塩が好ましい。具体的には電解液の使用目的により適宜選択され、例えば、リチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などが挙げられる。中でも出力の観点からリチウム塩が好ましい。本発明の電解液をリチウム二次電池用非水系電解液の電解質として用いる場合には、金属イオンの塩としてリチウム塩を選択すればよい。リチウム塩としては、リチウム二次電池用非水系電解液の電解質に通常用いられるリチウム塩であれば特に制限はないが、例えば、以下に述べるものが好ましい。

【0063】

(L-1) 無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩； LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩； LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等。

【0064】

(L-2) 含フッ素有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミド塩； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩； $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のフルオロアルキルフッ化リン酸塩等。

【0065】

(L-3) オキサトボレート塩：リチウムビス(オキサト)ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等。

【0066】

これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{Rf}^1\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{Rf}^1\text{SO}_2)(\text{Rf}^2\text{SO}_2)_2$ などのリチウムイミド塩がさらに好ましい。ここで、 Rf^1 、 Rf^2 はそれぞれパーフルオロアルキル基を示す。

【0067】

なお、電解液に用いるリチウム塩は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

【0068】

電解液における電解質(好ましくは周期律表第一族又は第二族に属する金属のイオンもしくはその金属塩)の含有量は、以下に電解液の調製法で述べる好ましい濃度となるよう量で添加される。この濃度は電解液の使用目的により適宜選択されるが、一般的には電解液全質量中10質量%以上50質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以上30質量%以下である。なお、イオンの濃度として評価するときには、その好適に適用される金属との塩換算で算定されればよい。

【0069】

(他の成分)

本発明の電解液には、負極被膜形成剤、難燃剤、過充電防止剤から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。非水電解液中におけるこれら機能性添加剤の含有割合は特に限定はないが、非水電解液全体に対し、それぞれ、0.001質量%~10質量%が好ましい。

【0070】

[電解液の調製方法等]

10

20

30

40

50

非水用電解液は、金属イオンの塩としてリチウム塩を用いた例を含め、前記各成分を前記非水電解液溶媒に溶解して、常法により調製される。

【0071】

本発明において、「非水」とは水を実質的に含まないことをいい、発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。良好な特性を得ることを考慮して言うと、水の含有量が200ppm（質量基準）以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましい。下限値は特にないが、不可避免的な混入を考慮すると、10ppm以上であることが实际的である。本発明の電解液の粘度は特に限定されないが、25において、10～0.1mPa・sであることが好ましく、5～0.5mPa・sであることがより好ましい。

10

【0072】

[二次電池]

本発明においては前記非水電解液を含有する非水電解液二次電池とすることが好ましい。好ましい実施形態として、リチウム二次電池についてその機構を模式化して示した図1を参照して説明する。ただし、同図およびこれに基づく説明により本発明が限定して解釈されるものではない。

【0073】

本実施形態のリチウム二次電池10は、上記本発明の非水電解液5と、リチウムイオンの挿入放出が可能な正極C（正極集電体1，正極活物質層2）と、リチウムイオンの挿入放出又は溶解析出が可能な負極A（負極集電体3，負極活物質層4）とを備える。これら必須の部材に加え、電池が使用される目的、電位の形状などを考慮し、正極と負極の間に配設されるセパレータ9、集電端子（図示せず）、及び外装ケース等（図示せず）を含んで構成されてもよい。必要に応じて、電池の内部及び電池の外部の少なくともいずれかに保護素子を装着してもよい。このような構造とすることにより、電解液5内でリチウムイオンの授受 α 、 β が生じ、充電 α 、放電 β を行うことができ、回路配線7を介して動作手段6の運転あるいは蓄電を行うことができる。

20

【0074】

（電池形状）

本実施形態のリチウム二次電池が適用される電池形状には、特に制限はなく、例えば、有底筒型形状、有底角型形状、薄型形状、シート形状、及び、ペーパー形状などが挙げられ、これらのいずれであってもよい。また、組み込まれるシステムや機器の形を考慮した馬蹄形や櫛型形状等の異型のものであってもよい。なかもで、電池内部の熱を効率よく外部に放出する観点から、比較的平らで大面積の面を少なくとも1つを有する有底角型形状や薄型形状などの角型形状が好ましい。

30

【0075】

有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。有底筒型の二次電池については、図2とともに後で説明する。

40

【0076】

（電池を構成する部材）

本実施形態のリチウム二次電池は、図1に基づいて言うと、電解液5、正極及び負極の電極合材C、A、セパレータの基本部材9を具備して構成される。以下、これらの各部材について述べる。

【0077】

（電極合材）

電極合材は、集電体（電極基材）上に活物質と導電剤、結着剤、フィラーなどの分散物を塗布しシート状に成形したものである。リチウム電池においては、通常、活物質が正極活物質である正極合材と活物質が負極活物質である負極合材が使用される。次に、電極合

50

材を構成する分散物（合剤、電極用組成物）中の各成分等について説明する。

・正極活物質

二次電池用電極合材には、粒子状の正極活性物質を用いてもよい。正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物を用いることができるが、リチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物等が好適に挙げられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（Ia）族、第2（IIa）族の元素）、及び／又はAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量としては、遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。これらの中でもNi及び／又はCo及び／又はMnを含む酸化物を正極活物質として用いると本発明の効果が顕著である。

10

【0078】

前記正極活物質として好ましく用いられるリチウム含有遷移金属酸化物の中でも、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種のことをいう。）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されたものが、より好ましい。

【0079】

さらに、前記リチウム化合物／遷移金属化合物の中でも、 $Li_g M_3 O_2$ （M3はCo、Ni、Fe、及びMnから選択される1種以上の元素を表す。gは、0～1.2を表す。）を含む材料、又は $Li_h M_4 O$ （M4はMnを表す。hは、0～2を表す。）で表されるスピネル構造を有する材料が特に好ましい。前記M3、M4としては、遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

20

【0080】

前記 $Li_g M_3 O_2$ を含む材料、 $Li_h M_4 O$ で表されるスピネル構造を有する材料の中でも、 $Li_g Co O_2$ 、 $Li_g Ni O_2$ 、 $Li_g Mn O_2$ 、 $Li_g Co_j Ni_{1-j} O_2$ 、 $Li_h Mn_2 O_4$ 、 $Li Ni_j Mn_{1-j} O_2$ 、 $Li Co_j Ni_h Al_{1-j} O_2$ 、 $Li Co_j Ni_h Mn_{1-j} O_2$ 、 $Li Mn_h Al_2 O_4$ 、 $Li Mn_h Ni_{2-h} O_4$ （ここでgは0.02～1.2を表す。jは0.1～0.9を表す。hは0～2を表す。）が特に好ましく、もっと好ましくは $Li_g Co O_2$ 、 $Li_h Mn_2 O_4$ 、 $Li Co_j Ni_h Al_{1-j} O_2$ 、 $Li Co_j Ni_h Mn_{1-j} O_2$ 、 $Li Mn_h Al_2 O_4$ 、 $Li Mn_h Ni_{2-h} O_4$ である。高容量、高出力の観点で上記のうちNiを含む電極が更に好ましい。ここで、前記g値及びh値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する値である。具体的には、

30

$Li Co O_2$ 、 $Li Ni_{0.85} Co_{0.01} Al_{0.05} O_2$ 、
 $Li Ni_{0.33} Co_{0.33} Mn_{0.33} O_2$ 、 $Li Mn_{1.8} Al_{0.2} O_4$ 、
 $Li Mn_{1.5} Ni_{0.5} O_4$ 等が挙げられる。

【0081】

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、 $Li Fe P O_4$ 、 $Li_3 Fe_2 (P O_4)_3$ 、 $Li Fe P_2 O_7$ 等のリン酸鉄類、 $Li Co P O_4$ 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

40

【0082】

本発明において、正極活物質には4.25V以上の充電領域を有する材料を用いることが好ましい。具体的に、対リチウムで4.25V以上にリチウム挿入放出電位ピークを有する含リチウム遷移金属酸化物が好ましい。このときの充放電電位ピークは、ゾルゲル法またはスパッタリング法により正極活物質の薄膜電極を作成し、電気化学測定（サイクリ

50

ックボルタンメトリー)を行うことにより特定可能である。

【0083】

前記特定の充電領域を有する正極活物質としては下記のもの挙げられる。

(i) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x > 0.2$, $y > 0.2$, $z = 0$, $x + y + z = 1$)、

代表的なもの：

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ とも記載)

$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ とも記載)

10

(ii) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ($x > 0.2$, $y > 0.7$, $x + y = 1$)

代表的なもの：

$\text{LiNi}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$ ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ とも記載)

(iii) $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x > 0.7$, $y > 0.1$, $0.1 > z > 0.05$, $x + y + z = 1$)

代表的なもの：

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

【0084】

前記特定の充電領域を有する正極活物質として下記のものを用いることもできる。

(a) LiCoMnO_4

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

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

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

(e) $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$

20

【0085】

本発明の非水電解液二次電池において、正極活物質は粒子状のものを用いてもよい。用いられる前記正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。また、正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては、7以上12以下が好ましい。

30

【0086】

前記正極活性物質を所定の粒子サイズにするために常用される粉碎機や分級機を用いることができる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。前記焼成法によって得られた正極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0087】

正極活物質の配合量は特に限定されないが、電極合材をなす分散物(合剤)中、固形成分100質量%において、60～98質量%であることが好ましく、70～95質量%であることがより好ましい。

40

【0088】

・負極活物質

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

【0089】

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

50

【 0 0 9 0 】

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

【 0 0 9 1 】

負極活物質として用いられる炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウイスキー、平板状の黒鉛等を挙げること

10

【 0 0 9 2 】

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有することが好ましい。炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

【 0 0 9 3 】

非水電解液二次電池において用いられる負極活物質である金属酸化物及び金属複合酸化物は、これらの少なくとも1種を含んでいけばよい。金属酸化物及び金属複合酸化物としては、特に非晶質酸化物が好ましく、さらに金属元素と周期律表第16族の元素との反応生成物であるカルコゲナイドも好ましく用いられる。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、2 θ 値で20°~40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものを意味し、結晶性の回折線を有してもよい。2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であるのが好ましく、5倍以下であるのがより好ましく、結晶性の回折線を有さないことが特に好ましい。

20

【 0 0 9 4 】

前記非晶質酸化物及びカルコゲナイドからなる化合物群のなかでも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドがより好ましく、周期律表第13(IIIB)族~15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの一種単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、及びカルコゲナイドが特に好ましい。好ましい非晶質酸化物及びカルコゲナイドの具体例としては、例えば、Ga₂O₃、SiO、GeO、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₂O₄、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、Bi₂O₃、Bi₂O₄、SnSiO₃、GeS、SnS、SnS₂、PbS、PbS₂、Sb₂S₃、Sb₂S₅、SnSiS₃などが好ましく挙げられる。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li₂SnO₂であつてもよい。

30

【 0 0 9 5 】

非水電解液二次電池において、用いられる前記負極活物質の平均粒子サイズは、0.1 μ m~60 μ mが好ましい。所定の粒子サイズにするには、よく知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが好適に用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

40

【 0 0 9 6 】

50

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

【 0 0 9 7 】

S n、S i、G eを中心とする非晶質酸化物負極活物質に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウムイオン又はリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が好適に挙げられる。

【 0 0 9 8 】

本発明においては、チタン酸リチウム、より具体的にはリチウム・チタン酸化物 (L i [L i ₁ / ₃ T i ₅ / ₃] O ₄) を負極の活物質として用いることも好ましい。

【 0 0 9 9 】

電極合材をなす分散物 (合剤) 中、負極活物質の配合量は特に限定されないが、固形成分 1 0 0 質量 % において 6 0 ~ 9 8 質量 % であることが好ましく、7 0 ~ 9 5 質量 % であることがより好ましい。

【 0 1 0 0 】

・導電材

導電材は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であればどのようなものを用いてもよく、公知の導電材を任意に用いることができる。通常、天然黒鉛 (鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉 (銅、ニッケル、アルミニウム、銀 (特開昭 6 3 - 1 0 1 4 8 , 5 5 4 号に記載) 等)、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体 (特開昭 5 9 - 2 0 , 9 7 1 号に記載) などの導電性材料を 1 種又はこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。前記導電剤の添加量としては、電極合剤をなす分散物 (合剤) 中、固形成分 1 0 0 質 % において、0 . 1 ~ 5 0 質量 % が好ましく、0 . 5 ~ 3 0 質量 % がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、分散物中、0 . 5 ~ 1 5 質量 % が特に好ましい。

【 0 1 0 1 】

・結着剤

結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられる。その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ (メタ) アクリレート、スチレン - マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド - テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー (E P D M)、スルホン化 E P D M、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート等の (メタ) アクリル酸エステルを含有する (メタ) アクリル酸エステル共重合体、(メタ) アクリル酸エステル - アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン (ラテックス) あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが、より好ましい。

【 0 1 0 2 】

結着剤は、一種単独又は二種以上を混合して用いることができる。結着剤の添加量が少ないと、電極合剤の保持力・凝集力が弱くなる。多すぎると電極体積が増加し電極単位体

10

20

30

40

50

積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は電極合剤をなす分散物（合剤）中、固形成分 100 質量%において、1～30 質量%が好ましく、2～10 質量%がより好ましい。

【0103】

・フィラー

電極合材は、フィラーを含んでいてもよい。フィラーを形成する材料は、本発明の二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であればどのようなものでも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの材料からなる繊維状のフィラーが用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合材をなす分散物（合剤）中、固形成分 100 質量%において、0～30 質量%が好ましい。

10

【0104】

・集電体

正・負極の集電体としては、本発明の非水電解液二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

【0105】

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

20

【0106】

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

【0107】

これらの材料から適宜選択した部材によりリチウム二次電池の電極合材が形成される。

【0108】

（セパレータ）

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

30

【0109】

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

40

【0110】

前記ポリマー材料としては、セルロース不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたものでも、2種以上の複合化材料を用いたものであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが、好ましい。

【0111】

前記無機物としては、アルミナや二酸化珪素等の酸化物類、窒化アルミや窒化珪素等の窒化物類、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、粒子形状もしくは繊維

50

維形状のものが用いられる。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 $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 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、前記無機物の粒子を含有する複合多孔層を樹脂製の結着剤を用いて正極及び/又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子をフッ素樹脂の結着剤を用いて多孔層として形成させることが挙げられる。

【0112】

(非水電解質二次電池の作製)

リチウム二次電池の形状としては、既述のように、シート状、角型、シリンダー状などいずれの形にも適用できる。正極活物質や負極活物質を含む(分散物)合剤は、集電体の上に、塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

10

【0113】

以下、図2により、有底筒型形状リチウム二次電池100を例に挙げて、その構成及び作製方法について説明する。有底筒型形状の電池では、充填される発電素子に対する外表面積が小さくなるので、充電や放電時に内部抵抗による発生するジュール発熱を効率よく外部に逃げる設計にすることが好ましい。また、熱伝導性の高い物質の充填比率を高め、内部での温度分布が小さくなるように設計することが好ましい。図2は、有底筒型形状リチウム二次電池100を例である。この電池は、セパレータ12を介して重ね合わせた正極シート14、負極シート16を巻回して外装缶18内に収納した有底筒型リチウム二次電池100となっている。その他、図中の20が絶縁板、22が封口板、24が正極集電、26がガスケット、28が圧力感応弁体、30が電流遮断素子である。なお、拡大した円内の図示は視認性を考慮しハッチングを変えているが、各部材は符号により全体図と対応している。

20

【0114】

まず、負極活物質と、所望により用いられる結着剤やフィラーなどを有機溶剤に溶解したものを混合して、スラリー状あるいはペースト状の負極合剤を調製する。得られた負極合剤を集電体としての金属芯体の両面の全面にわたって均一に塗布し、その後、有機溶剤を除去して負極活物質層を形成する。さらに、集電体と負極活物質層との積層体(合材)をロールプレス機等により圧延して、所定の厚みに調製して負極シート(電極シート)を得る。このとき、各剤の塗布方法や塗布物の乾燥、正・負極の電極の形成方法は定法によればよい。

30

【0115】

本実施形態では、円筒形の電池を例に挙げたが、本発明はこれに制限されず、例えば、前記方法で作製された正・負の電極シート(合材)を、セパレータを介して重ね合わせた後、そのままシート状電池に加工するか、或いは、折りまげた後角形缶に挿入して、缶とシートを電氣的に接続した後、電解質を注入し、封口板を用いて開口部を封止して角形電池を形成してもよい。

【0116】

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

40

【0117】

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

【0118】

缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合

50

金が好適に用いられる。

【0119】

キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0120】

[非水電解液二次電池の用途]

本発明の非水電解液二次電池は、サイクル性が良好であるため、種々の用途に適用される。

【0121】

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

【0122】

二次電池において電荷の輸送に用いられる金属イオンは特に限定されないが、周期律表第一族又は第二族に属する金属イオンを利用したものであることが好ましい。中でも、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アルミニウムイオン等を用いることが好ましい。リチウムイオンを用いた二次電池についての一般的な技術事項は冒頭に挙げた特許文献等、多くの文献や書籍があり参考になる。その他、ナトリウムイオンを用いた二次電池については、Journal of Electrochemical Society; Electrochemical Science and Technology、米国、1980年、第127巻、第2097~2099頁等を参照することができる。マグネシウムイオンについては、Nature 407, p. 724 - 727 (2000)等を参照することができる。カルシウムイオンについては、J. Electrochem. Soc. Vol. 138, 3536 (1991)等を参照することができる。本発明においてはその普及の程度からリチウムイオン二次電池に適用することが好ましいが、それ以外のものにおいても所望の効果を奏するものであり、これに限定して解釈されるものではない。

【実施例】

【0123】

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

【0124】

(実施例1 / 比較例1)

・電解液の調製

1M LiPF₆の炭酸エチレン/炭酸ジエチルの体積比1対2電解液に、表1に示したハロゲン含有化合物を、表1に記載の添加量で加え試験用電解液を調製した。

【0125】

・2032形コイン電池の作製

正極は活物質：コバルト酸リチウム(LiCoO₂) 85質量%、導電助剤：カーボンブラック 7質量%、バインダー：PVDF(ポリフッ化ビニリデン) 8質量%の電極合剤で作製し、負極は活物質：Gr(天然黒鉛) 92質量%、バインダー：PVDF 8質量%の電極合剤で作製した。セパレータはポリプロピレン製25μm厚である。上

10

20

30

40

50

記の正負極、セパレータを使用し、各試験用電解液について、2032形コイン電池を作製し、下記項目の評価を行った。結果を表1に示している。

【0126】

<難燃性試験>

UL-94HB水平燃焼試験を参考に、以下の試験系にて評価実施した。幅13mm、長さ110mmのガラス濾紙(ADVANTEC GA-100)を切り出し、調整した電解液1.7mlをガラス濾紙上に満遍なく滴下した。十分にガラス濾紙内に電解液が染み込んだ後、余剰の電解液を拭い、水平になるように吊るした。全炎長2cmに調整したボタンガスバーナーの内炎がガラス濾紙先端に触れる位置から10秒着火し、炎を離れた後の挙動で評価を行った。

10

A A・・・不燃もしくは瞬時に消炎レベル

A・・・着火後しばらく炎が観察されるが、濾紙全体に延焼する前に消炎

B・・・燃焼抑制効果が見られるが、不燃、消炎には至らないレベル

C・・・燃焼抑制効果が見られないレベル

【0127】

<濡れ性>

濡れ性の評価

上記で作製した正極に対し、それぞれ調整した電解液を使用し、協和界面科学社製接触角計 DropMaster 700を用い、接触角を測定した。評価基準は以下のとおりである。ホスファゼン化合物およびハロゲン含有化合物を含まない電解液における接触角値よりも

20

A：接触角が小さい場合

B：両者が同等である場合

C：接触が大きい場合

【0128】

<サイクル特性>

上記の方法で作製した2032形電池を用いて30の恒温槽中、1.0mAで電池電圧が4.3Vになるまで0.5C定電流充電した後、4.3V定電圧において電流値が0.12mAになる、または2時間充電を行い、次に2.0mAで電池電圧が2.7Vになるまで1C定電流放電を行い、1サイクルとした。これを繰り返し、放電容量の値が1サイクル目の放電容量(mAh)の値の75%以下になるサイクル数を測定した。結果は以下のように区分して評価した。

30

A：120サイクル数以上

A⁻：110サイクル～119サイクル

B：100サイクル～109サイクル

C：90サイクル～99サイクル

D：89サイクル以下

【0129】

【表 1】

No.	難燃化剤		ハロゲン含有化合物		負極	正極	難燃性	濡れ性	サイクル特性 (4.3V)
		Vol%(1)		Vol%(2)					
101	Ph-3	3	F1-1	50	Gr	LCO	AA	A	A
102	Ph-3	5	F1-7	20	Gr	LCO	AA	A	A ⁻
103	Ph-3	5	F1-7	40	Gr	LCO	AA	A	A
104	Ph-3	5	F1-7	70	Gr	LCO	AA	A	A
105	Ph-3	5	F1-8	70	Gr	LCO	AA	A	A
106	Ph-3	7	F2-2	50	Gr	LCO	AA	A	A
107	Ph-1	7	F2-13	70	Gr	LCO	AA	A	B
108	Ph-1	10	F3-4	70	Gr	LCO	AA	A	B
109	Ph-1	10	F3-15	30	Gr	LCO	AA	A	B
110	Ph-2	7	F1-7	50	Gr	LCO	AA	A	A
111	Ph-2	10	F1-9	50	Gr	LCO	AA	A	A
112	Ph-2	10	F2-2	70	Gr	LCO	AA	A	A
113	Ph-2	10	F2-9	50	Gr	LCO	AA	A	A
114	Ph-4	5	F1-7	50	Gr	LCO	AA	A	A
115	Ph-4	5	F1-12	70	Gr	LCO	AA	A	A
116	Ph-4	5	F2-2	40	Gr	LCO	AA	A	A
117	Ph-5	3	F1-6	70	Gr	LCO	AA	A	A
118	Ph-5	5	F2-1	40	Gr	LCO	AA	A	A
119	Ph-5	7	F2-18	60	Gr	LCO	AA	A	A
120	Ph-6	7	F1-8	70	Gr	LCO	AA	A	A
121	Ph-6	7	F2-13	70	Gr	LCO	AA	A	A
122	Ph-6	7	F2-18	70	Gr	LCO	AA	A	A
123	Ph-3	5	F1-7	90	Gr	LCO	AA	A	A
C11	-	-	F1-7	70	Gr	LCO	C	C	C
C12	-	-	F2-18	90	Gr	LCO	C	C	C
C13	Ph-6	7	F1-7	5	Gr	LCO	B	A	B
C14	注記参照				Gr	LCO	B	B	D
C15	リン酸トリメチル	15	F1-7	50	Gr	LCO	B	B	D
C16	Ph-3	1	F1-1	95	Gr	LCO	B	B	C

【 0 1 3 0 】

< 表の注記 >

- ・ Vol % (1) : 電解液を 1 0 0 % としたときの体積含有率
- ・ Vol % (2) : 非プロトン性溶媒を 1 0 0 % としたときの体積含有率
- ・ Gr : 黒鉛
- ・ LCO : コバルト酸リチウム (LiCoO_2)
- ・ C 1 4 の電解液・・・特開 2 0 1 2 - 1 3 4 1 5 1 号公報の実施例 1 の電解液相当

成分	配合 (体積 %)
EC	20
FEC	5
FE	5
EMC	70

EC : エチレンカーボネート

FEC : フルオロエチレンカーボネート

10

20

30

40

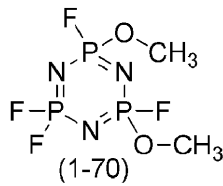
50

E M C : エチルメチルカーボネート

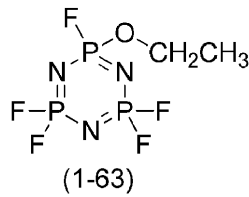
F E : フルオロアルキルエーテル ($\text{CF}_2\text{H} - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{H}$)

【 0 1 3 1 】

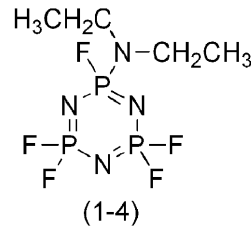
【 化 1 9 】



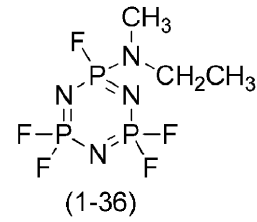
Ph-1
ホスファゼン(2OMe)



Ph-2
ホスファゼン(1OEt)

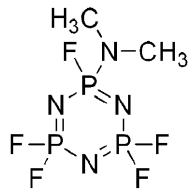


Ph-3
ホスファゼン(1NEt2)

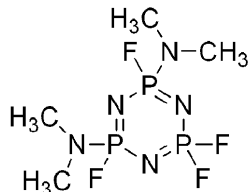


Ph-4
ホスファゼン(1NMeEt)

10



Ph-5
ホスファゼン(1NMe2)



Ph-6
ホスファゼン(2NMe2)

20

【 0 1 3 2 】

上記の結果から、本発明の非水二次電池用電解液および非水電解液二次電池は、ホスファゼン化合物を難燃化剤として用いた系において、難燃性と良好な電池性能（特にサイクル特性）との両立を高いレベルで達成することが分かる。

【 0 1 3 3 】

(実施例 2 ・ 比較例 2)

前記実施例 1 ・ 比較例 1 に対して正極活物質を変えた以外同様にして、各項目の評価試験を行った。結果を以下の表 2 に示す。

30

【 0 1 3 4 】

【 表 2 】

No.	難燃化 剤		ハロゲン含有 化合物		負極	正極	難燃性	濡れ性	サイクル特性 (4.3V)			
		Vol%(1)		Vol%(2)								
101	Ph-3	3	F1-1	50	Gr	LCO	AA	A	A			
101-M					Gr	LNMC0	AA	A	AA			
102	Ph-3	5	F1-7	20	Gr	LCO	AA	A	A ⁻			
102-M					Gr	LNMC0	AA	A	AA			
110	Ph-2	7	F1-7	50	Gr	LCO	AA	A	A			
110-M					Gr	LNMC0	AA	A	A			
C11	-	-	F1-7	70	Gr	LCO	C	C	C			
C11-M					Gr	LNMC0	C	C	B			
C14	注記 参照				Gr	LCO	B	B	D			
C14-M					Gr	LNMC0	B	B	C			

40

【 0 1 3 5 】

< 表の注記 > 表 1 で示したものの以外

・ L N M C O : ニッケルマンガンコバルト酸リチウム

($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)

50

【 0 1 3 6 】

上記表 2 の結果より、本発明の処方であるホスファゼン化合物とハロゲン含有化合物を含有する電解液は、高電位の正極（ L N M C O ）との相性がよく、特に良好な性能の向上を達成していることが分かる。

【 0 1 3 7 】

（実施例 3）

使用するホスファゼン化合物およびハロゲン含有化合物を下記のとおりに変えた以外、試験 N o . 1 0 1 と同様にして評価を行った。その結果、いずれの電解液についても良好な結果が得られることを確認した。

【 0 1 3 8 】

10

[表 3]

N o .	ホスファゼン化合物	ハロゲン含有化合物
3 0 1	1 - 1 0	F 1 - 1
3 0 2	1 - 1 1	F 1 - 1
3 0 3	1 - 2 1	F 1 - 1
3 0 4	1 - 2 2	F 1 - 1
3 0 5	1 - 2 6	F 1 - 1
3 0 6	1 - 2 7	F 1 - 1
3 0 7	1 - 4 1	F 1 - 1
3 0 8	1 - 4 4	F 1 - 1
3 0 9	1 - 7 4	F 1 - 1
3 1 0	1 - 8 8	F 1 - 1
3 1 1	2 - 2	F 1 - 1
3 1 2	P h - 3 (1 - 4)	F 1 - 4
3 1 3	P h - 3 (1 - 4)	F 1 - 1 6
3 1 4	P h - 3 (1 - 4)	F 3 - 5
3 1 5	P h - 3 (1 - 4)	F 3 - 2 0
3 1 6	P h - 3 (1 - 4)	F 3 - 2 2

20

30

【 符号の説明 】

【 0 1 3 9 】

C 正極（正極合材）

1 正極導電材（集電体）

2 正極活物質層

A 正極（正極合材）

3 負極導電材（集電体）

4 負極活物質層

5 非水電解液

6 動作手段

7 配線

9 セパレータ

1 0 リチウムイオン二次電池

1 2 セパレータ

1 4 正極シート

1 6 負極シート

1 8 負極を兼ねる外装缶

2 0 絶縁板

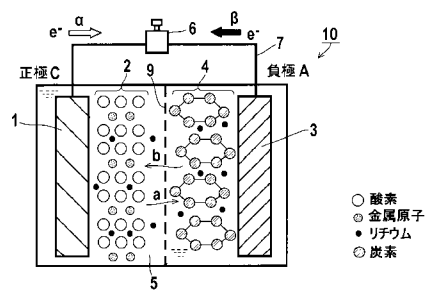
2 2 封口板

40

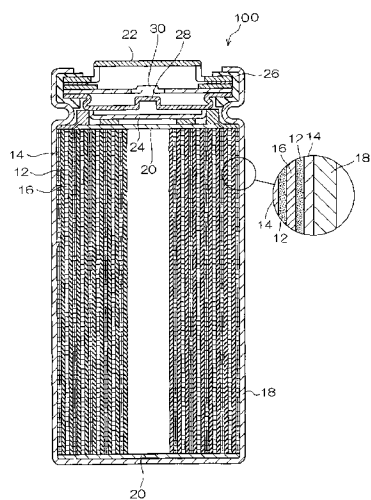
50

- 2 4 正極集電
- 2 6 ガスケット
- 2 8 圧力感応弁体
- 3 0 電流遮断素子
- 1 0 0 有底筒型形状リチウム二次電池

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/1391 (2010.01)	H 0 1 M	4/1391	
H 0 1 M 4/1393 (2010.01)	H 0 1 M	4/1393	
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M	4/525	

F ターム (参考)	5H029	AJ05	AJ12	AK01	AK02	AK03	AL02	AL03	AL06	AL07	AL11
		AL12	AM02	AM03	AM04	AM05	AM07	DJ09	HJ07		
	5H050	AA07	AA15	BA17	CA01	CA02	CA07	CA08	CA09	CB02	CB03
		CB07	CB08	CB11	CB12	DA13	EA22	HA07			