

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6361232号
(P6361232)

(45) 発行日 平成30年7月25日(2018.7.25)

(24) 登録日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(51) Int. Cl. F 1
 HO 1 M 10/0567 (2010.01) HO 1 M 10/0567
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 7 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2014-73491 (P2014-73491)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成26年3月31日 (2014.3.31)		三菱ケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2015-197943 (P2015-197943A)		東京都千代田区丸の内1-1-1
(43) 公開日	平成27年11月9日 (2015.11.9)	(74) 代理人	110001508
審査請求日	平成29年3月21日 (2017.3.21)		特許業務法人 津国
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100116528
			弁理士 三宅 俊男
		(74) 代理人	100146031
			弁理士 柴田 明夫
		(74) 代理人	100145104
			弁理士 膝舘 祥治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液、およびそれを用いた非水系電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池に含まれる非水系電解液であって、

下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物、及び、ハロゲン化イソシアネート化合物を含有し、前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が非水系電解液全量に対して、0.000001質量%以上、0.06質量%以下であることを特徴とする非水系電解液。

【化1】



(Y¹ は炭素数 1 ~ 20 の鎖状炭化水素基を表す。)

【請求項2】

前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が非水系電解液全量に対して、0.000005質量%以上、0.055質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項3】

前記ハロゲン化イソシアネート化合物が、下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系電解液。

【化2】



(Y²は炭素数1~20の鎖状炭化水素基を表し、X²はハロゲン原子を表す。)

【請求項4】

前記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート及びオクタメチレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の非水系電解液。

10

【請求項5】

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、ハロゲン原子を有する環状カーボネート化合物、ニトリル化合物、シクロヘキシルベンゼン、t-アミルベンゼン、t-ブチルベンゼン及びスルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種を更に含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項6】

ニトリル化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に非水系電解液。

20

【請求項7】

金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池であって、

請求項1乃至6のいずれか1項に記載の非水系電解液を含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、およびそれを用いた非水系電解液二次電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

電子機器の急速な進歩に伴い、二次電池に対する高容量化への要求が高くなっており、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イオン二次電池等の非水系電解液電池が広く使用され、また活発に研究されている。

非水系電解液電池に用いる電解液は、通常、主として電解質と非水溶媒とから構成されている。リチウムイオン二次電池の電解液としては、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂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高誘電率溶媒と、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低粘度溶媒との混合溶媒に溶解させた非水系電解液が用いられている。また、上記のような電解液をマトリックスポリマーに含有させ、ゲル状態にしたゲル電解質も用いられている。

40

【0003】

リチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返すと、電解液の電極上での分解、電池を構成する材料の劣化などが起き、電池の容量が低下する。また、場合によっては電池の膨れや発火、爆発などに対する安全性が低下する可能性もある。

これまでに、イソシアネート化合物、不飽和環状炭酸エステル等を非水電解液中に含有させることで、リチウムイオン二次電池の電池特性を改善する方法が提案されている。

50

【0004】

例えば、特許文献1では、鎖状炭酸エステル、不飽和環状炭酸エステル及び飽和環状炭酸エステルの混合物である非水溶媒と、電解質と、鎖状イソシアネート化合物を含む非水電解液であって、鎖状イソシアネート化合物が0.01～3重量%、鎖状炭酸エステルが30～80重量%、飽和環状炭酸エステルが10～50重量%及び不飽和環状炭酸エステルが0.01～5重量%含まれる電解液が提案されている。それによれば、鎖状イソシアネート化合物と不飽和環状炭酸エステルがそれぞれ負極表面上で異なる分解電位を有し、段階的に良好な抵抗の低い皮膜層を形成することで、サイクル特性が向上させることを提案している。

また、特許文献2では非水電解液として、DMC（ジメチルカーボネート）やMP（プロピオン酸メチル）等の低粘度溶媒を混合したものをを用いて、更にジイソシアネート化合物であるHMDIを添加することで正極電位がリチウム基準で4.35V以上となるまで充電した場合においても、高温環境下でのサイクル特性に優れた非水電解液二次電池システムと提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-164759号公報

【特許文献2】国際公開第2012/133027号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、非水系電解液二次電池において、高温保存特性を向上させる非水系電解液と、この非水系電解液を含む非水系電解液二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2では、特定のイソシアネート化合物とハロゲン化イソシアネートが一定の含有量で共存するときの特異的な効果については何ら示唆されていない。

本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、特定構造の鎖状ジイソシアネート化合物（式1の化合物）を非水電解液に含有させ、かつ、非水電解液中のハロゲン化イソシアネート化合物（式2の化合物）を特定の含有量を含むことによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の要旨は、以下のとおりである。

(a) 金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池に用いられる非水系電解液であって、

下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物、及び、ハロゲン化イソシアネート化合物を含有し、前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が非水電解液全量に対して、0.000001質量%以上0.06質量%以下であることを特徴とする非水系電解液。

【0008】

【化1】



【0009】

(Y¹は、炭素数1～20の鎖状炭化水素基を表す。)

(b) 前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が非水電解液全量に対して、0.000005質量%以上0.055質量%以下であることを特徴とする(a)に記載の非

10

20

30

40

50

水系電解液。

(c) 前記ハロゲン化イソシアネート化合物が、下記一般式(2)で表されることを特徴とする(a)または(b)に記載の非水系電解液。

【0010】

【化2】



【0011】

(Y²は炭素数1~20の鎖状炭化水素基を表し、X²はハロゲン原子を表す。)

10

(d) 前記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート及びオクタメチレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする(a)乃至(c)のいずれか1つに記載の非水系電解液。

【0012】

(e) 炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、ハロゲン原子を有する環状カーボネート化合物、ニトリル化合物、シクロヘキシルベンゼン、t-アミルベンゼン、t-ブチルベンゼン、スルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種を更に含有することを特徴とする(a)乃至(d)のいずれか1つに記載の非水系電解液。

20

(f) ニトリル化合物の少なくとも一種を更に含有することを特徴とする(a)乃至(e)のいずれか1つに記載の非水系電解液。

(g) 金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池であって、

(a)乃至(f)のいずれか1つに記載の非水系電解液を含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。

(h) 下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物と、下記一般式(2)で表されるハロゲン化イソシアネート化合物とを含み、前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が前記ジイソシアネート化合物と前記ハロゲン化イソシアネート化合物の総質量中に、0を超えて6質量%以下であるイソシアネート組成物。

30

【化3】



(Y¹及びY²はそれぞれ独立して炭素数1~20の鎖状炭化水素基を表し、X²はハロゲン原子を表す。)

【発明の効果】

40

【0013】

本発明によれば、非水系電解液二次電池において、負荷特性とサイクル高温保存特性を向上させる非水系電解液と、この非水系電解液を用いた含む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】

【0014】

以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。ただし、以下に記載する説明は本発明の実施形態の一例(代表例)であり、本発明は請求項に記載の要旨を超えない限り、これらの内容に特定されるものではない。

【0015】

50

〔 1 . 非水系電解液 〕

本発明の非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様に、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有し、下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物、及び、ハロゲン化イソシアネート化合物を更に含有し、前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が非水電解液全量に対して、0.000001質量%以上0.06質量%以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 〕

【 化 4 〕



10

【 0 0 1 7 〕

Y¹は、炭素数1～20の鎖状炭化水素基を表す。

【 0 0 1 8 〕

〔 1 - 1 . ジイソシアネート化合物 〕

一般式(1)中のY¹は、炭素数1～20の2価の直鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の2価の直鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素数3～8の直鎖状飽和炭化水素基が更に好ましく、炭素数3～6の直鎖状飽和炭化水素基が特に好ましく、炭素数6の直鎖状飽和炭化水素基が最も好ましい。

Y¹で表される炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

20

【 0 0 1 9 〕

一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物(以下、単に「ジイソシアネート化合物」ともいう)の具体例としては、モノメチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアナトプロペン、1,4-ジイソシアナト-2-ブテン、1,4-ジイソシアナト-2-フルオロブタン、1,4-ジイソシアナト-2,3-ジフルオロブタン、1,5-ジイソシアナト-2-ペンテン、1,5-ジイソシアナト-2-メチルペンタン、1,6-ジイソシアナト-2-ヘキセン、1,6-ジイソシアナト-3-ヘキセン、1,6-ジイソシアナト-3-フルオロヘキサン、1,6-ジイソシアナト-3,4-ジフルオロヘキサン等が挙げられる。

30

【 0 0 2 0 〕

これらのうち、より安定な皮膜を形成する点から、好ましくは、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート及びオクタメチレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、最も好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートである。

40

【 0 0 2 1 〕

これらのジイソシアネート化合物は、製造が比較的容易であり、適度な反応性を有するため、電池特性の向上効果も大きい。

本発明の非水系電解液は、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物を含有することを特徴としているが、含有するジイソシアネート化合物は1種類に限られず、複数種を併用してもよい。

また、ジイソシアネート化合物の含有量として(複数種を併用する場合は合計量)は、特に制限はないが、非水系電解液全量に対し、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%以上であり、また、通常10質量%以下、好

50

ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。上記の範囲内であると、安定な皮膜を形成できるだけでなく、抵抗の上昇も抑制できるので、電池特性を特に向上させることが期待できる。

【0022】

非水系電解液中の、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィー又は高速液体クロマトグラフィーを用いて測定される。

【0023】

〔1-2.ハロゲン化イソシアネート化合物〕

本発明の非水系電解液中の含有量が0.000001質量%以上、0.06質量%以下であるハロゲン化イソシアネート化合物としては、特に制限はないが、下記一般式(2)で表されるものであることが好ましい。

【0024】

【化5】



【0025】

Y^2 は～炭素数1～20の鎖状炭化水素基を表し、 X^2 はハロゲン原子を表す。

【0026】

Y^2 は～炭素数1～20の鎖状炭化水素基であれば特に制限はないが、炭素数1～20の2価の直鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の2価の直鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素数1～6の2価の直鎖状飽和炭化水素基が特に好ましい。

Y^2 で表される炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

一般式(2)における Y^2 は、一般式(1)における Y^1 と同一であることが好ましい。

【0027】

X^2 はハロゲン原子であれば特に制限はないが、好ましくは塩素又は臭素、より好ましくは塩素である。

上記ハロゲン化イソシアネート化合物の具体例としては、例えば、1-クロロ-1-イソシアナトメタン、1-ブロモ-1-イソシアナトメタン、1-クロロ-2-イソシアナトエタン、1-ブロモ-2-イソシアナトエタン、1-クロロ-3-イソシアナトプロパン、1-ブロモ-3-イソシアナトプロパン、1-クロロ-4-イソシアナトブタン、1-ブロモ-4-イソシアナトブタン、1-クロロ-5-イソシアナトペンタン、1-ブロモ-5-イソシアナトペンタン、1-クロロ-6-イソシアナトヘキサン、1-ブロモ-6-イソシアナトヘキサン、1-クロロ-7-イソシアナトヘプタン、1-ブロモ-7-イソシアナトヘプタン、1-クロロ-8-イソシアナトオクタン、1-ブロモ-8-イソシアナトオクタン、1-クロロ-9-イソシアナトノナン、1-ブロモ-9-イソシアナトノナン、1-クロロ-10-イソシアナトデカン、1-ブロモ-10-イソシアナトデカン、1-クロロ-3-イソシアナトプロペン、1-ブロモ-3-イソシアナトプロペン、1-クロロ-4-イソシアナト-2-ブテン、1-ブロモ-4-イソシアナト-2-ブテン、1-クロロ-4-イソシアナト-2-フルオロブタン、1-ブロモ-4-イソシアナト-2-フルオロブタン、1-クロロ-4-イソシアナト-2,3-ジフルオロブタン、1-ブロモ-4-イソシアナト-2,3-ジフルオロブタン、1-クロロ-5-イソシアナト-2-ペンテン、1-ブロモ-5-イソシアナト-2-ペンテン、1-クロロ-5-イソシアナト-2-メチルペンタン、1-ブロモ-5-イソシアナト-2-メチルペンタン、1-クロロ-6-イソシアナト-2-ヘキセン、1-ブロモ-6-イソシアナト-2-ヘキセン、1-クロロ-6-イソシアナト-3-ヘキセン、1-ブロモ-6-イソシアナト-3-ヘキセン、1-クロロ-6-イソシアナト-3-フルオロヘキサン、1-ブロモ-6-イソシアナト-3-フルオロヘキサン、1-クロロ-6-イソシアナト-3,

10

20

30

40

50

4 - ジフルオロヘキサン、1 - ブロモ - 6 - イソシアナト - 3 , 4 - ジフルオロヘキサン等が挙げられる。

【0028】

これらのうち、より安定な皮膜を形成する点から、好ましくは、1 - クロロ - 3 - イソシアナトプロパン、1 - ブロモ - 3 - イソシアナトプロパン、1 - クロロ - 4 - イソシアナトブタン、1 - ブロモ - 4 - イソシアナトブタン、1 - クロロ - 5 - イソシアナトペンタン、1 - ブロモ - 5 - イソシアナトペンタン、1 - クロロ - 6 - イソシアナトヘキサン、1 - ブロモ - 6 - イソシアナトヘキサン、1 - クロロ - 7 - イソシアナトヘプタン、1 - ブロモ - 7 - イソシアナトヘプタン、1 - クロロ - 8 - イソシアナトオクタン及び1 - ブロモ - 8 - イソシアナトオクタンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは、1 - クロロ - 3 - イソシアナトプロパン、1 - ブロモ - 3 - イソシアナトプロパン、1 - クロロ - 4 - イソシアナトブタン、1 - ブロモ - 4 - イソシアナトブタン、1 - クロロ - 5 - イソシアナトペンタン、1 - ブロモ - 5 - イソシアナトペンタン、1 - クロロ - 6 - イソシアナトヘキサン及び1 - ブロモ - 6 - イソシアナトヘキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、更に好ましくは1 - クロロ - 6 - イソシアナトヘキサン及び1 - ブロモ - 6 - イソシアナトヘキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種である。また、安定な皮膜を形成し、本願発明の効果向上の点から、好ましくは、1 - クロロ - 3 - イソシアナトプロパン、1 - クロロ - 4 - イソシアナトブタン、1 - クロロ - 5 - イソシアナトペンタン、1 - クロロ - 6 - イソシアナトヘキサン、1 - クロロ - 7 - イソシアナトヘプタン及び1 - クロロ - 8 - イソシアナトオクタンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、より好ましくは、1 - クロロ - 3 - イソシアナトプロパン、1 - クロロ - 4 - イソシアナトブタン、1 - クロロ - 5 - イソシアナトペンタン及び1 - クロロ - 6 - イソシアナトヘキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、最も好ましくは1 - クロロ - 6 - イソシアナトヘキサンである。

【0029】

本発明の非水系電解液に含有されるハロゲン化イソシアネートは1種類に限られず、複数種を併用してもよい。

また、非水系電解液全量に対し、ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量(複数種を併用する場合は合計量)は0.000001質量%以上0.06質量%以下である。下限値として好ましくは質量0.000005質量%以上、より好ましくは0.00001質量%以上である。上限値として好ましくは質量0.055質量%以下、より好ましくは0.05質量%以下、更に好ましくは0.03質量%以下、特に好ましくは0.01質量%以下である。

【0030】

上記の範囲内であると、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物の効果を損なうことなく、電池特性を特に向上させることが期待できる。また、非水系電解液全量に対し、ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が0.000001質量%未満である場合、おそらくはジイソシアネート化合物由来の皮膜を改質するべき充分量のハロゲン化イソシアネートが存在しないため、皮膜の改質が十分におきず、電池特性の向上に寄与が小さくなる。したがって、ハロゲン化イソシアネート化合物を非水系電解液中にある程度存在させておくことが重要である。

【0031】

非水系電解液中の、ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量は、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーなどを用いて測定することができる。例えば、高速液体クロマトグラフィーの測定条件は、以下のとおりである。

HPLC: SHIMAZU製 LC-20AD

分析カラム: SHISEIDO製 CAPCELL PAK C18MG75mm
× 4.6mm × 3µm

移動相: 水/アセトニトリル(40:60vol)

流量: 1.0mL/min

カラム温度： 35

検出器： UV 210 nm (検出器；SPD - 10Avp)

注入量： 5 μ L

【0032】

非水系電解液中におけるジイソシアネート化合物に対するハロゲン化イソシアネート化合物の含有比（ハロゲン化イソシアネート化合物／ジイソシアネート化合物）は特に制限されず、例えば質量比で0を超えて0.12以下であり、好ましくは0.000005以上0.1以下、より好ましくは0.00001以上0.006以下、更に好ましくは0.00001以上0.02以下、最も好ましくは0.00001以上0.01以下である。含有比が前記範囲内であると電池特性が向上する傾向がある。

10

【0033】

〔1-3.電解質〕

本発明の非水系電解液に用いる電解質に制限は無く、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ものであれば公知のものを任意に採用することができる。本発明の非水系電解液をリチウム二次電池に用いる場合には、通常は、電解質としてリチウム塩を用いる。

【0034】

電解質の具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等の無機リチウム塩；

LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1,2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩；

20

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、リチウムトリス(オキサト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェート、リチウムテトラフルオロ(オキサト)ホスフェート等の含ジカルボン酸錯体リチウム塩などが挙げられる。

30

【0035】

これらのうち、非水溶媒への溶解性・解離度、電気伝導度および得られる電池特性の点から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス(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、リチウムトリス(オキサト)ホスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェート及びリチウムテトラフルオロ(オキサト)ホスフェートからなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましく、特に LiPF_6 及び LiBF_4 からなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

【0036】

また、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、トリクル充電時のガス発生が抑制されたり、高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。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。

40

【0037】

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、50質量%以下の比率で含有されていることが好ましい。上記比

50

率は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、一方、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下、最も好ましくは3質量%以下である。比率が上記範囲にあることにより、所望の効果を得やすくなり、また、 LiBF_4 の低い解離度により、電解液の抵抗を高くすることを抑制する。

【0038】

一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等の無機リチウム塩や、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1,2-テトラフルオロエタンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩や、リチウムビス(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オキサラトボレート、リチウムトリ(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などを併用する場合、電解質全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、また、通常99質量%以下、好ましくは95質量%以下である。

【0039】

本発明の非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、本発明の要旨を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以上である。また、通常3mol/L以下、好ましくは2mol/L以下、より好ましくは1.8mol/L以下、更に好ましくは1.6mol/L以下の範囲である。リチウム塩の濃度が上記範囲にあることにより、非水系電解液の電気伝導率が十分となり、また、粘度上昇による電気伝導率の低下、本発明の非水系電解液を含む非水系電解液二次電池の性能の低下を抑制する。

【0040】

〔1-4. 非水溶媒〕

本発明の非水系電解液が含有する非水溶媒としては、従来から非水系電解液の溶媒として公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

通常使用される非水溶媒の例としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、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、芳香族含フッ素溶媒等が挙げられる。

【0041】

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネートが挙げられる。環状カーボネートの炭素数は、通常3以上6以下である。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートは、誘電率が高いため電解質が溶解し易く、非水系電解液二次電池にしたときにサイクル特性が良いという点で好ましい。また、これらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状カーボネートも挙げられる。フッ素で置換した環状カーボネートとしては、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロエチレンカーボネート、1-フルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、1-フルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート等のフッ素で置換した炭素数3~5の環状カーボネート類が挙げられ、これらの中でもフルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネートが好ましい。

【 0 0 4 2 】

鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル - n - プロピルカーボネート、エチル - n - プロピルカーボネート、ジ - n - プロピルカーボネート等の鎖状カーボネートが挙げられ、構成するアルキル基の炭素数は、1以上5以下が好ましく、特に好ましくは1以上4以下である。中でも、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が電池特性向上の点から好ましい。また、アルキル基の水素の一部をフッ素で置換した鎖状カーボネート類も挙げられる。フッ素で置換した鎖状カーボネートとしては、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、ビス(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、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、2-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等が挙げられる。

10

【 0 0 4 3 】

鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸 s e c - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 t - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、ピバル酸メチル、ピバル酸エチル等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した鎖状カルボン酸エステルが挙げられる。フッ素で置換した鎖状カルボン酸エステルとしては、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸ブチル、トリフルオロ酢酸2,2,2-トリフルオロエチル等が挙げられる。この中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸メチル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、ピバル酸メチルが電池特性向上の点から好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状カルボン酸エステルが挙げられる。これらの中でも、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

30

鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、1,1-エトキシメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した鎖状エーテルが挙げられる。フッ素で置換した鎖状エーテルとして、ビス(トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシトリフルオロエトキシエタン、メトキシトリフルオロエトキシエタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ-3-メトキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ-3-エトキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ-3-プロポキシ-4-トリフルオロメチル-ペンタン、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル、2,2-ジフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンがより好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状エーテルが挙げられる。

含リン有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシ

50

ド等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した含リン有機溶媒が挙げられる。フッ素で置換した含リン有機溶媒として、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)などが挙げられる。

【0046】

含硫黄有機溶媒としては、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、ジメチルスルホキシド、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジブチル等及びこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した含硫黄有機溶媒が挙げられる。

10

【0047】

芳香族含フッ素溶媒としては、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオリド等が挙げられる。

上記の非水溶媒の中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートを用いることが好ましく、更にこれらと鎖状カーボネートとを併用することが電解液の高い電導度と低い粘度を両立できる点から好ましい。

【0048】

非水溶媒は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。2種以上を併用する場合、例えば環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、非水溶媒中に占める鎖状カーボネートの好適な含有量は、通常20体積%以上、好ましくは40体積%以上、また、通常95体積%以下、好ましくは90体積%以下である。一方、非水溶媒中に占める環状カーボネートの好適な含有量は、通常5体積%以上、好ましくは10体積%以上、また、通常80体積%以下、好ましくは60体積%以下である。鎖状カーボネートの割合が上記範囲にあることにより、非水系電解液の粘度上昇を抑制し、また、電解質であるリチウム塩の解離度の低下による非水系電解液の電気伝導率低下を抑制する。ただし、フルオロエチレンカーボネートは溶媒として用いても添加剤として用いてもよく、その場合は上記の含有量に限定されない。

20

なお、本明細書において、非水溶媒の体積は25での測定値であるが、エチレンカーボネートのように25で固体のものは融点での測定値を用いる。

30

【0049】

〔1-5. その他の添加剤〕

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。添加剤としては、従来公知のものを任意に用いることができる。尚、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。

【0050】

(炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物)

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、ビニレンカーボネート(VC)、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、1, 2-ジメチルビニレンカーボネート、1, 2-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物類; ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-エチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-n-プロピル-2-ビニルエチレンカーボネート、1-メチル-2-ビニルエチレンカーボネート、1, 1-ジビニルエチレンカーボネート、1, 2-ジビニルエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物類; 1, 1-ジメチル-2-メチレンエチレンカーボネート、1, 1-ジエチル-2-メチレンエチレンカーボネート等のメチレンエチレンカーボネート化合物類、エチニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらのうち、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がサイクル特性や高温保

40

50

存後の容量維持特性向上の点から好ましく、中でもビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートがより好ましく、特にビニレンカーボネートが好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合は、ビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートとを併用するのが好ましい。

【0051】

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、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%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下である。炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物の含有量が上記範囲にあることにより、電池のサイクル特性や高温保存後の容量維持特性を向上させるという効果を十分に発揮し、また、高温保存時のガス発生量の増大を抑制する。

10

【0052】

(ハロゲン原子を有する環状カーボネート化合物)

フッ素原子等のハロゲン原子を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1-ジフルオロエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロエチレンカーボネート、1-フルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、1-フルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロ-1-メチルエチレンカーボネート、1,1,2-トリフルオロ-2-メチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらのうち、フルオロエチレンカーボネート、1,2-ジフルオロエチレンカーボネート、1-フルオロ-2-メチルエチレンカーボネートがサイクル特性向上や高温保存特性向上の点から好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

20

【0053】

非水系電解液がハロゲン原子を有する環状カーボネート化合物を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、通常0.001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、更に好ましくは0.5質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。ただし、フルオロエチレンカーボネートは溶媒として用いてもよく、その場合は上記の含有量に限定されない。

30

【0054】

(酸無水物)

酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、メチル無水コハク酸、4,4-ジメチル無水コハク酸、4,5-ジメチル無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジフェニル無水マレイン酸、無水フタル酸、シクロヘキサン1,2-ジカルボン酸無水物、無水酢酸、無水プロピオン酸、などが挙げられる。これらのうち、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸がサイクル特性向上や高温保存特性向上の点から好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

40

【0055】

非水系電解液が酸無水物を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、通常0.001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、更に好ましくは0.3質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。酸無水物の含有量が上記範囲にあることにより、電池のサイクル特性や高温保存後の容量維持特性を向上させるという効果を十分に発揮し、また、内部抵抗の増大を抑制する。

【0056】

(その他のイソシアネート化合物)

非水系電解液は、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物及びハロゲン化イソ

50

シアネート化合物以外のその他のイソシアネート化合物を含んでいてもよい。その他のイソシアネート化合物としては、モノイソシアネート化合物、環状ジイソシアネート化合物が挙げられる。

モノイソシアネート、環状ジイソシアネートとしては、例えば、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、1, 2 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、アリルイソシアネートなどが挙げられる。これらのうち、1, 2 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンがサイクル特性向上や高温保存特性向上の点から好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0057】

非水系電解液がその他のイソシアネート化合物を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、通常0.001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、更に好ましくは0.3質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。イソシアネートの含有量が上記範囲にあることにより、電池のサイクル特性や高温保存後の容量維持特性を向上させるという効果を十分に発揮し、また、内部抵抗の増大を抑制する。

【0058】

(ニトリル化合物)

ニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ヘキサンニトリル、ヘプタンニトリル、オクタンニトリル、ノナンニトリル、デカンニトリル、ドデカンニトリル(ラウロニトリル)、トリデカンニトリル、テトラデカンニトリル(ミリストニトリル)、ヘキサデカンニトリル、ペンタデカンニトリル、ヘプタデカンニトリル、オクタデカンニトリル(ステアロニトリル)、ノナデカンニトリル、イコサンニトリル等のモノニトリル; マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、 ϵ -ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2, 2 - ジメチルスクシノニトリル、2, 3 - ジメチルスクシノニトリル、トリメチルスクシノニトリル、テトラメチルスクシノニトリル、3, 3' - オキシジプロピオニトリル、3, 3' - チオジプロピオニトリル、3, 3' - (エチレンジオキシ)ジプロピオニトリル、3, 3' - (エチレンジチオ)ジプロピオニトリル、1, 2, 3 - プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5 - ペンタントリカルボニトリル、1, 2, 3 - トリス(2 - シアノエトキシ)プロパン、トリス(2 - シアノエチル)アミン等のジニトリルが挙げられ、これらの中でも、ラウロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル及びスベロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0059】

非水系電解液がニトリル化合物を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.8質量%以下である。ニトリル化合物の含有量が上記範囲にあることにより、助剤の効果が発現し、ガス発生抑制や、高温保存後の容量維持特性を向上させる点で好ましい。

【0060】

(モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩)

モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩のカウンターカチオンとしては特に限定はないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、及び、NR

10

20

30

40

50

$R^1 R^2 R^3 R^4$ (式中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の有機基を表わす。) で表されるアンモニウム等が例示として挙げられる。

【0061】

上記アンモニウムの $R^1 \sim R^4$ で表わされる炭素数 1 ~ 12 の有機基としては特に限定はないが、例えば、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいシクロアルキル基、ハロゲン原子又はアルキル基で置換されていてもよいアリアル基、置換基を有していてもよい窒素原子含有複素環基等が挙げられる。中でも $R^1 \sim R^4$ として、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は窒素原子含有複素環基等が好ましい。

【0062】

モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩の具体例としては、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テトラメチルアンモニウム、モノフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、ジフルオロリン酸カリウム、ジフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ジフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム等が挙げられ、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウムが好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0063】

非水系電解液がモノフルオロリン酸塩および/またはジフルオロリン酸塩を含有する場合、非水系電解液中における含有量は、通常 0.001 質量% 以上、好ましくは 0.01 質量% 以上、より好ましくは 0.1 質量% 以上、更に好ましくは 0.2 質量% 以上であり、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% 以下である。

【0064】

(過充電防止剤)

過充電防止剤の具体例としては、ビフェニル、2-メチルビフェニル、2-エチルビフェニル等のアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス-1-プロピル-4-フェニルシクロヘキサン、トランス-1-プロピル-4-フェニルシクロヘキサン、シス-1-ブチル-4-フェニルシクロヘキサン、トランス-1-ブチル-4-フェニルシクロヘキサン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(2-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(3-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(4-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(2-*t*-アミルフェニル)ホスフェート、トリス(3-*t*-アミルフェニル)ホスフェート、トリス(4-*t*-アミルフェニル)ホスフェート、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、トリス(3-シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、トリス(4-シクロヘキシルフェニル)ホスフェート等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、4,4'-ジフルオロビフェニル、2,4-ジフルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。

【0065】

これらの中でもビフェニル、2-メチルビフェニル等のアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス-1-プロピル-4-フェニルシクロヘキサン、トランス-1-プロピル-4-フェニルシクロヘキサン、シス-1-ブチル-4-フェニルシクロヘキサン、トランス-1-ブチル-4-フェニルシクロヘキサン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネ

10

20

30

40

50

ート、トリフェニルホスフェート、トリス(4 - t - ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(4 - シクロヘキシルフェニル)ホスフェート等の芳香族化合物；2 - フルオロビフェニル、3 - フルオロビフェニル、4 - フルオロビフェニル、4 , 4 ' - ジフルオロビフェニル、o - シクロヘキシルフルオロベンゼン、p - シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物が好ましく、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シス - 1 - プロピル - 4 - フェニルシクロヘキサン、トランス - 1 - プロピル - 4 - フェニルシクロヘキサン、シス - 1 - ブチル - 4 - フェニルシクロヘキサン、トランス - 1 - ブチル - 4 - フェニルシクロヘキサン、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン、メチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、トリフェニルホスフェート、トリス(4 - t - ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(4 - シクロヘキシルフェニル)ホスフェート、o - シクロヘキシルフルオロベンゼン及びp - シクロヘキシルフルオロベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも一種がより好ましく、シクロヘキシルベンゼン、t - ブチルベンゼン及びt - アミルベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも一種が特に好ましい。

【0066】

これらは2種以上併用して用いてもよい。2種以上併用する場合は、特に、ターフェニルの部分水素化体やシクロヘキシルベンゼンとt - ブチルベンゼンやt - アミルベンゼンとの組み合わせや、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t - ブチルベンゼン、t - アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれるものと、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれるものとを併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

【0067】

非水系電解液中におけるこれらの過充電防止剤の含有量は、通常0 . 1質量%以上、好ましくは0 . 2質量%以上、より好ましくは0 . 3質量%以上、更に好ましくは0 . 5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%以下である。濃度が上記範囲にあることにより、所望する過充電防止剤の効果が発現しやすくなり、また、高温保存特性等の電池の特性の低下を抑制する。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることによって、過充電による非水系電解液二次電池の破裂・発火を抑制することができ、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。

【0068】

他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロ - ビス - ジメチレンカーボネート、メトキシエチル - メチルカーボネート、メトキシエチル - エチルカーボネート、エトキシエチル - メチルカーボネート、エトキシエチル - エチルカーボネート等のカーボネート化合物；コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジアリル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジアリル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ビス(トリフルオロメチル)、マレイン酸ビス(ペンタフルオロエチル)、マレイン酸ビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル)等のジカルボン酸ジエステル化合物；2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン、3 , 9 - ジビニル - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン等のスピロ化合物；エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、1 , 3 - プロパンスルトン、1 , 4 - ブタンスルトン、1 , 3 - プロパンスルトン、1 , 4 - ブタンスルトン、メチルメタンスルホネート、エチルメタンスルホネート、メチル - メトキシメタンスルホネート、メチル - 2 - メトキシエタンスルホネート、ブスルファン、ジエチレングリコールジメタンスルホネート、1 , 2 - エタンジオールビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート)、1 , 4 - ブタンジオールビス(2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンスルホネート)、スルホラン、3 - スルホレン、2 - スルホレン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジフェニルスルホン、ビス(メチルスルホニル)メタン、ビス(メチルスルホニル)エタン、ビス(エチルスルホニル)メタン、ビス(エチルスルホニル)エタン、ビス(ビニルスルホニル)メタン、ビス(ビニルスルホニル)エタン、等の含硫黄化合物；1 -

10

20

30

40

50

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 - イミダゾリジノン及びN - メチルスクシミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、n - ブチルシクロヘキサン、t - ブチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシル等の炭化水素化合物；フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等のフッ化ベンゼン；2 - フルオロトルエン、3 - フルオロトルエン、4 - フルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド等のフッ化トルエン；メチルジメチルホスフィネート、エチルジメチルホスフィネート、エチルジエチルホスフィネート、トリメチルホスホノフォルメート、トリエチルホスホノフォルメート、トリメチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、トリメチル - 3 - ホスホノプロピオネート、トリエチル - 3 - ホスホノプロピオネート等の含リン化合物等が挙げられる。これらの中で、高温保存後の電池特性向上の点から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、1, 3 - プロベンスルトン、1, 4 - ブテンスルトン、ブスルファン、1, 4 - ブタンジオールビス(2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホネート)等のスルホン酸エステルである含硫黄化合物が好ましい。これらは1種単独でも用いてもよく、2種以上併用して用いてもよい。

10

【0069】

非水系電解液中におけるこれらの助剤の含有量は、特に制限はないが、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%以上であり、通常8質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。これらの助剤を添加することは、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させる点で好ましい。この濃度が上記範囲にあることにより、助剤の効果が発現しやすくなり、また、高負荷放電特性等の電池の特性の低下を抑制する。

20

【0070】

非水系電解液は、非水系電解液二次電池の安全性、寿命の観点から、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、ハロゲン原子を有する環状カーボネート化合物、ニトリル化合物、シクロヘキシルベンゼン、t - アミルベンゼン、t - ブチルベンゼン及びスルホン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一種を更に含有することが好ましく、ニトリル化合物の少なくとも一種を更に含有することがより好ましい。

30

【0071】

〔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、金属イオンを吸蔵・放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵・放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池であって、本発明の非水系電解液を含むことを特徴とする。

【0072】

〔2 - 1. 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。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。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。これらは1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

40

【0073】

< 負極活物質 >

負極活物質としては、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。

炭素質材料としては、(1)天然黒鉛、(2)人造黒鉛、(3)非晶質炭素、(4)炭素被覆黒鉛、(5)黒鉛被覆黒鉛、(6)樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。

【0074】

(1)天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壌黒鉛及び/又はこれらの黒鉛を原料に球形化や緻密化等の処理を施した黒鉛粒子等が挙げられる。これらの中でも、粒子

50

の充填性や充放電レート特性の観点から、球形化処理を施した球状もしくは楕円体状の黒鉛が特に好ましい。

球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、球形化処理を行なう装置が好ましい。また、炭素材を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものが好ましい。

【0075】

例えば前述の装置を用いて球形化処理する場合は、回転するローターの周速度を30～100m/秒にするのが好ましく、40～100m/秒にするのがより好ましく、50～100m/秒にするのが更に好ましい。また、処理は、単に炭素質物を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環又は滞留させて処理するのがより好ましい。

【0076】

(2) 人造黒鉛としては、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、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、イミド樹脂などの有機化合物を、通常2500以上、通常3200以下の範囲の温度で黒鉛化し、必要に応じて粉碎及び/又は分級して製造されたものが挙げられる。この際、珪素含有化合物やホウ素含有化合物などを黒鉛化触媒として用いることもできる。また、ピッチの熱処理過程で分離したメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化して得た人造黒鉛が挙げられる。更に一次粒子からなる造粒粒子の人造黒鉛も挙げられる。例えば、メソカーボンマイクロビーズや、コークス等の黒鉛化可能な炭素質材料粉体とタール、ピッチ等の黒鉛化可能なバインダーと黒鉛化触媒を混合し、黒鉛化し、必要に応じて粉碎することで得られる、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した黒鉛粒子が挙げられる。

【0077】

(3) 非晶質炭素としては、タール、ピッチ等の易黒鉛化性炭素前駆体を原料に用い、黒鉛化しない温度領域(400～2200の範囲)で1回以上熱処理した非晶質炭素粒子や、樹脂などの難黒鉛化性炭素前駆体を原料に用いて熱処理した非晶質炭素粒子が挙げられる。

(4) 炭素被覆黒鉛としては、天然黒鉛及び/又は人造黒鉛と、タール、ピッチや樹脂等の有機化合物である炭素前駆体を混合し、400～2300の範囲で1回以上熱処理し得られる天然黒鉛及び/又は人造黒鉛を核黒鉛とし、非晶質炭素が核黒鉛を被覆している炭素黒鉛複合体が挙げられる。複合の形態は、表面全体または一部を被覆しても、複数の一次粒子を前記炭素前駆体起源の炭素をバインダーとして複合させたものであってもよい。また、天然黒鉛及び/又は人造黒鉛にベンゼン、トルエン、メタン、プロパン、芳香族系の揮発分等の炭化水素系ガス等を高温で反応させ、黒鉛表面に炭素を堆積(CVD)させることでも炭素黒鉛複合体を得ることもできる。

【0078】

(5) 黒鉛被覆黒鉛としては、天然黒鉛及び/又は人造黒鉛と、タール、ピッチや樹脂等の易黒鉛化性の有機化合物の炭素前駆体を混合し、2400～3200程度の範囲で1回以上熱処理し得られる天然黒鉛及び/又は人造黒鉛を核黒鉛とし、黒鉛化物が核黒鉛の表面全体または一部を被覆している黒鉛被覆黒鉛が挙げられる。

(6) 樹脂被覆黒鉛としては、天然黒鉛及び/又は人造黒鉛と、樹脂等を混合、400未満の温度で乾燥し得られる天然黒鉛及び/又は人造黒鉛を核黒鉛とし、樹脂等が核黒鉛を被覆している樹脂被覆黒鉛が挙げられる。

【0079】

10

20

30

40

50

また、(1)～(6)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)～(5)に用いられるタール、ピッチや樹脂等の有機化合物としては、石炭系重質油、直流系重質油、分解系石油重質油、芳香族炭化水素、N環化合物、S環化合物、ポリフェニレン、有機合成高分子、天然高分子、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂からなる群より選ばれた炭化可能な有機化合物などが挙げられる。また、原料有機化合物は混合時の粘度を調整するため、低分子有機溶媒に溶解させて用いてもよい。

【0080】

また、核黒鉛の原料となる天然黒鉛及び/又は人造黒鉛としては、球形化処理を施した天然黒鉛が好ましい。

負極活物質として用いられる合金系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素(即ち炭素を除く)を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズの単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。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。

【0081】

<炭素質材料の物性>

負極活物質として炭素質材料を用いる場合、以下の物性を有するものであることが望ましい。

(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0.335nm以上であり、また、通常0.360nm以下であり、0.350nm以下が好ましく、0.345nm以下がさらに好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた炭素質材料の結晶子サイズ(Lc)は、1.0nm以上であることが好ましく、中でも1.5nm以上であることがさらに好ましい。

【0082】

(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)であり、通常1μm以上であり、3μm以上が好ましく、5μm以上がさらに好ましく、7μm以上が特に好ましく、また、通常100μm以下であり、50μm以下が好ましく、40μm以下がより好ましく、30μm以下がさらに好ましく、25μm以下が特に好ましい。

【0083】

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。

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(例えば、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。

【0084】

(ラマンR値)

炭素質材料のラマンR値は、レーザーラマンスペクトル法を用いて測定した値であり、通常0.01以上であり、0.03以上が好ましく、0.1以上がさらに好ましく、また、通常1.5以下であり、1.2以下が好ましく、1以下がさらに好ましく、0.5以下が特に好ましい。

【0085】

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。即ち、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。

【0086】

ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（例えば、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（若しくは半導体レーザー光）を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させることにより行なう。得られるラマンスペクトルについて、 1580 cm^{-1} 付近のピーク P_A の強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピーク P_B の強度 I_B とを測定し、その強度比 R （ $R = I_B / I_A$ ）を算出する。該測定で算出されるラマンR値を、本発明の炭素質材料のラマンR値と定義する。

【0087】

また、上記のラマン測定条件は、次の通りである。

- ・レーザー波長：Arイオンレーザー 514.5 nm （半導体レーザー 532 nm ）
- ・測定範囲： $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$
- ・ラマンR値：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

【0088】

（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であり、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、 $1.0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上がさらに好ましく、 $1.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 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、 $15\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下がさらに好ましく、 $10\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下が特に好ましい。

【0089】

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。

【0090】

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

【0091】

（円形度）

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

炭素質材料の粒径が $3 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 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 以上がさらに好ましく、 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。

【0092】

円形度の測定は、フロー式粒子像分析装置（例えば、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0.6～400μmに指定し、粒径が3～40μmの範囲の粒子について測定する。

【0093】

円形度を向上させる方法は、特に制限されないが、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もしくは、粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的処理方法等が挙げられる。

10

【0094】

（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、 $0.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 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、 $1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $1.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 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、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。

20

【0095】

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

【0096】

（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以上がさらに好ましく、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。

30

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 $58.8\text{ MN}\cdot\text{m}^{-2}$ 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。

【0097】

X線回折測定条件は次の通りである。なお、「2」は回折角を示す。

・ターゲット：Cu(K線)グラファイトモノクロメーター

・スリット：

発散スリット = 0.5度

受光スリット = 0.15mm

散乱スリット = 0.5度

・測定範囲及びステップ角度/計測時間：

(110)面：75度 2 80度 1度/60秒

(004)面：52度 2 57度 1度/60秒

40

【0098】

（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以下がさらに好ましい。アスペクト比が、上記範囲を上回ると、極板化時にスジ

50

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。

【0099】

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 μm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。

【0100】

<負極の構成と作製法>

電極の製造は、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のいずれの方法を用いることができる。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。

また、合金系材料を用いる場合には、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）を形成する方法も用いられる。

【0101】

（電極密度）

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $1.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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。

【0102】

〔2-2.正極〕

<正極活物質>

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

<リチウム遷移金属系化合物>

リチウム遷移金属系化合物とは、Liイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。硫化物としては、 TiS_2 や MoS_2 などの二次元層状構造をもつ化合物や、一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ （MeはPb, Ag, Cuをはじめとする各種遷移金属）で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物などが挙げられる。リン酸塩化合物としては、オリビン構造に属するものが挙げられ、一般的には LiMePO_4 （Meは少なくとも1種以上の遷移金属）で表され、具体的には LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 などが挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、3次的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる。スピネル構造を有するものは、一般的に LiMe_2O_4 （Meは少なくとも1種以上の遷移金属）と表され、具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoVO_4 などが挙げられる。層状構造を有するものは、一般的に LiMeO_2 （Meは少なくとも1種以上の遷移金属）と表される。具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 などが挙げられる。

【0103】

(組成)

また、リチウム含有遷移金属化合物は、例えば、下記組成式(A)または(B)で示されるリチウム遷移金属系化合物であることが挙げられる。

1) 下記組成式(A)で示されるリチウム遷移金属系化合物である場合

【0104】



ただし、 x は通常0以上、0.5以下である。Mは、Ni及びMn、或いは、Ni、Mn及びCoから構成される元素であり、Mn/Niモル比は通常0.1以上、5以下である。Ni/Mモル比は通常0以上、0.5以下である。Co/Mモル比は通常0以上、0.5以下である。なお、 x で表されるLiのリッチ分は、遷移金属サイトMに置換している場合もある。

10

【0105】

なお、上記組成式(A)においては、酸素量の原子比は便宜上2と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。また、上記組成式中の x は、リチウム遷移金属系化合物の製造段階での仕込み組成である。通常、市場に出回る電池は、電池を組み立てた後に、エージングを行っている。そのため、充放電に伴い、正極のLi量は欠損している場合がある。その場合、組成分析上、3Vまで放電した場合の x が-0.65以上、1以下に測定されることがある。

【0106】

また、リチウム遷移金属系化合物は、正極活物質の結晶性を高めるために酸素含有ガス雰囲気下で高温焼成を行って焼成されたものが電池特性に優れる。さらに、組成式(A)で示されるリチウム遷移金属系化合物は、以下一般式(A')のとおり、213層と呼ばれる Li_2MO_3 との固溶体であってもよい。

20

【0107】



一般式中、 \quad は、 $0 < \quad < 1$ を満たす数である。

Mは、平均酸化数が 4^+ である少なくとも一種の金属元素であり、具体的には、Mn、Zr、Ti、Ru、Re及びPtからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素である。

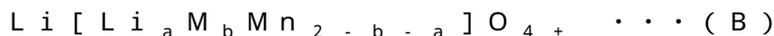
【0108】

M'は、平均酸化数が 3^+ である少なくとも一種の金属元素であり、好ましくは、V、Mn、Fe、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素であり、より好ましくは、Mn、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも一種の金属元素である。

30

2) 下記一般式(B)で表されるリチウム遷移金属系化合物である場合。

【0109】



ただし、Mは、Ni、Cr、Fe、Co、Cu、Zr、AlおよびMgから選ばれる遷移金属のうちの少なくとも1種から構成される元素である。

b の値は通常0.4以上、0.6以下である。

40

b の値がこの範囲であれば、リチウム遷移金属系化合物における単位重量当たりのエネルギー密度が高い。

【0110】

また、 a の値は通常0以上、0.3以下である。また、上記組成式中の a は、リチウム遷移金属系化合物の製造段階での仕込み組成である。通常、市場に出回る電池は、電池を組み立てた後に、エージングを行っている。そのため、充放電に伴い、正極のLi量は欠損している場合がある。その場合、組成分析上、3Vまで放電した場合の a が-0.65以上、1以下に測定されることがある。 a の値がこの範囲であれば、リチウム遷移金属系化合物における単位重量当たりのエネルギー密度を大きく損なわず、かつ、良好な負荷特性が得られる。

50

【0111】

さらに、 の値は通常±0.5の範囲である。

の値がこの範囲であれば、結晶構造としての安定性が高く、このリチウム遷移金属系化合物を用いて作製した電極を有する電池のサイクル特性や高温保存が良好である。

ここでリチウム遷移金属系化合物の組成であるリチウムニッケルマンガン系複合酸化物におけるリチウム組成の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

【0112】

上記リチウム遷移金属系化合物の組成式の a, b を求めるには、各遷移金属とリチウムを誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) で分析して、Li/Ni/Mn の比を求める事で計算される。

構造的視点では、a に係るリチウムは、同じ遷移金属サイトに置換されて入っていると考えられる。ここで、a に係るリチウムによって、電荷中性の原理によりMとマンガンの平均価数が3.5価より大きくなる。

また、上記リチウム遷移金属系化合物は、フッ素置換されていてもよく、 $LiMn_2O_{4-x}F_{2x}$ と表記される。

【0113】

(ブレンド)

上記の組成のリチウム遷移金属系化合物の具体例としては、例えば、 $Li_{1+x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $Li_{1+x}Ni_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 、 $Li_{1+x}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 、 $Li_{1+x}Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.1}O_2$ 、 $Li_{1+x}Mn_{1.8}Al_{0.2}O_4$ 、 $Li_{1+x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 等が挙げられる。これらのリチウム遷移金属系化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上をブレンドして用いてもよい。

【0114】

(異元素導入)

また、リチウム遷移金属系化合物は、異元素が導入されてもよい。異元素としては、B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I, As, Ge, P, Pb, Sb, Si および Sn の何れか1種以上の中から選択される。これらの異元素は、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、リチウム遷移金属系化合物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。

【0115】

<リチウム二次電池用正極の構成と作製法>

リチウム二次電池用正極は、上述のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体及び結着剤を含有する正極活物質層を集電体上に形成してなるものである。

正極活物質層は、通常、正極材料と結着剤と更に必要に応じて用いられる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、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電体に塗布、乾燥することにより作製される。

【0116】

正極集電体の材質としては、通常、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や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。また、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、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常1 μm以上、1

10

20

30

40

50

0 0 m m以下の範囲が好適である。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可能性がある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれる可能性がある。

【 0 1 1 7 】

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な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、イソプレングム、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・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-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。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。

10

20

【 0 1 1 8 】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上、80質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、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可能性がある一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる可能性がある。

正極活物質層には、通常、導電性を高めるために導電材を含有させる。その種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、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材料などを挙げることができる。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。正極活物質層中の導電材の割合は、通常0.01質量%以上、50質量%以下である。導電材の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

30

【 0 1 1 9 】

スラリーを形成するための液体媒体としては、正極材料であるリチウム遷移金属系化合物粉体、結着剤、並びに必要に応じて使用される導電材及び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。水系溶媒の例としては水、アルコールなどが挙げられ、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、エチレンオキシド、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、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサンを挙げることができる。特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化する。なお、これらの溶媒は、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。

40

【 0 1 2 0 】

正極活物質層中の正極材料としてのリチウム遷移金属系化合物粉体の含有割合は、通常10質量%以上、99.9質量%以下である。正極活物質層中のリチウム遷移金属系化合

50

物粉体の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

また、正極活物質層の厚さは、通常10～200 μm程度である。

正極のプレス後の電極密度としては、通常、2.2 g/cm³以上、4.2 g/cm³以下である。

なお、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、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

【0121】

〔2-3. 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されず、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。

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、芳香族ポリアミド、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、さら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。

【0122】

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以上がさらに好ましく、また、通常50 μm以下であり、40 μm以下が好ましく、30 μm以下がさらに好ましい。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。

【0123】

さらに、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%以上がさらに好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下がさらに好ましい。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。

【0124】

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、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状もしくは繊維形状のものが用いられる。

【0125】

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0.01～1 μm、厚さが5～50 μmのものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着材を用いて上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 μm未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着材として多孔層を形成させることが挙げられる。

【0126】

セパレータの非電解液二次電池における特性を、ガーレ値で把握することができる。ガーレ値とは、フィルム厚さ方向の空気の通り抜け難さを示し、100mlの空気が該フィルムを通過するのに必要な秒数で表されるため、数値が小さい方が通り抜け易く、数値が大きい方が通り抜け難いことを意味する。すなわち、その数値が小さい方がフィルムの厚さ方向の連通性が良いことを意味し、その数値が大きい方がフィルムの厚さ方向の連通性が悪いことを意味する。連通性とは、フィルム厚さ方向の孔のつながり度合いである。本発明のセパレータのガーレ値が低ければ、様々な用途に使用することが出来る。例えば非水系リチウム二次電池のセパレータとして使用した場合、ガーレ値が低いということは、リチウムイオンの移動が容易であることを意味し、電池性能に優れるため好ましい。セパレータのガーレ値は、任意ではあるが、好ましくは10～1000秒/100mlであり、より好ましくは15～800秒/100mlであり、更に好ましくは20～500秒/100mlである。ガーレ値が1000秒/100ml以下であれば、実質的には電気抵抗が低く、セパレータとしては好ましい。

10

【0127】

〔2-4.電池設計〕

<電極群>

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のものいづれでもよい。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。

20

【0128】

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液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、さらには、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。

【0129】

<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制限されない。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。

30

【0130】

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

40

【0131】

<保護素子>

保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大するPTC（Positive Temperature Coefficient）、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等を使用することができる。上記保護素子は高電流の通常使用で作動しない条件のものを選択することが好ましく、保護素子がなくても異常発熱や熱暴走に

50

至らない設計にすることがより好ましい。

【0132】

<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。この外装体は、特に制限されず、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。

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、大型等のいずれであってもよい。

10

【0133】

[3. イソシアネート組成物]

本発明のイソシアネート組成物は、下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物と、下記一般式(2)で表されるハロゲン化イソシアネート化合物とを含み、前記ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が前記ジイソシアネート化合物と前記ハロゲン化イソシアネート化合物の総質量中に、0を超えて6質量%以下である。

【0134】

【化6】



20

(Y¹及びY²はそれぞれ独立して炭素数1~20の鎖状炭化水素基を表し、X²はハロゲン原子を表す。)

【0135】

イソシアネート組成物における一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物の好ましい態様及び一般式(2)で表されるハロゲン化イソシアネート化合物の好ましい態様は、既述のとおりである。

30

【0136】

イソシアネート組成物におけるハロゲン化イソシアネート化合物の含有量は、ジイソシアネート化合物とハロゲン化イソシアネート化合物の総質量中に、下限値として好ましくは質量0.0005質量%以上、より好ましくは0.001質量%以上である。上限値として好ましくは5.5質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、更により好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以下、最も好ましくは0.1質量%以下である。

【0137】

イソシアネート組成物中のハロゲン化イソシアネート化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィーで測定することができる。ガスクロマトグラフィーの測定条件は、例えば、以下のとおりである。

40

装置； 島津GC-2010

検出器； FID

カラム； DB-5 60m*0.25mm*1.0μm

キャリアガス； He 150KPa (圧力モード)

注入口温度； 180

検出器温度； 250

カラム温度； 100 (0min) 10 /min 240 (45min)

スプリット比； 20

注入量； 0.5μl

50

【実施例】

【0138】

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

本実施例に使用した化合物を以下に示す。

【0139】

(a) ヘキサメチレンジイソシアネート(1, 6 ジイソシアナトヘキサン; DIH)

(b) 1-クロロ-6-イソシアナトヘキサン(CIH)

【0140】

<実施例1-1~1-3、比較例1-1~1-4>

10

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との混合物(体積容量比3:7)に、十分に乾燥させたLiPF₆を1モル/L(非水系電解液中の濃度として)溶解させ、さらに、ジイソシアネート化合物(DIH)を1.0質量%添加した(これを基準電解液1と呼ぶ)。基準電解液1全体に対して、下記表1に記載の割合でハロゲン化イソシアネート化合物(CIH)を加えて電解液を調製した。ただし、比較例1-1は基準電解液1そのものである。

【0141】

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)97質量%と、導電材としてアセチレンブラック1.5質量%と、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)1.5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ21μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

20

【0142】

[負極の作製]

負極活物質としてグラファイト粉末100質量部に、増粘剤、バインダーとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%)1質量部、及び、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%)1質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ12μmの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして負極とした。

30

【0143】

[非水系電解液電池(コイン型)の製造]

上記の正極及び負極と、各実施例及び比較例で調製した非水系電解液とを用いて、以下の手順でコイン型セルを作製した。即ち、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

40

【0144】

[電池評価]

25の恒温槽中、コイン型セルの非水系電解液二次電池を0.05Cに相当する電流で6時間定電流充電した後(以下適宜、「CC充電」という)、0.2Cで3.00Vまで放電し、得られた容量を[放電容量]/[充電容量]して得られた値を初回効率とした。0.2Cで4.1Vまで定電流-定電圧充電(以下適宜、「CC-CV充電」という)を行った。その後、0.2Cで3.00Vまで放電し、非水系電解液二次電池を安定させた。その後、0.2Cで4.35VまでCC-CV充電を行った後、0.2Cで3.00Vまで放電する操作を3回行い、初期コンディショニングを行った。

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

50

【 0 1 4 5 】

[高温保存特性評価]

初期コンディショニングを行った後の非水系電解液電池を、25 °Cにおいて、0.2 Cで4.35 VまでCC-CV充電(0.05 Cカット)を行った後、電池の開回路電圧(OCV; 初期OCV)を測定した。その後、85 °C、24時間の条件で高温保存を行った。電池を十分に冷却させた後、保存後の電池のOCV(保存後OCV)を測定し、初期OCVと保存後OCVとの差を「 Δ OCV」とした。

高温保存後に、25 °Cにおいて0.2 Cで3.00 Vまで放電して高温保存後の容量を求めた。高温保存後の残存容量を比較例1-1の残存容量で規格化して、比較例1-1を基準(1.00)とした相対残存容量で評価した。

10

【 0 1 4 6 】

【表1】

	CIH (質量%)	初期 OCV	保存後 OCV	Δ OCV (mV)	相対 残存容量
実施例1-1	0.00001	4297.8	4095.9	201.9	2.87
実施例1-2	0.01	4308.6	4076.0	232.6	2.32
実施例1-3	0.05	4302.9	4068.7	234.2	1.47
比較例1-1	0	4298.6	4055.4	243.2	1.00
比較例1-2	0.07	4303.4	4061.0	242.4	1.20
比較例1-3	0.1	4308.3	4063.3	245.0	0.75
比較例1-4	0.5	4316.3	4093.8	222.5	1.13

20

【 0 1 4 7 】

表1から明らかのように、実施例1-1~1-3では、良好な高温保存特性が得られた。一方、比較例1-1(ハロゲン化イソシアネート化合物を含まない(分析限界以下))、及び、比較例1-2~1-4(ハロゲン化イソシアネート化合物の含有量が0.01質量%以上)では、実施例1-1~1-3に比べると高温保存特性が悪化した。また、比較例1-1のように、ハロゲン化イソシアネート化合物を含まない場合であっても、高温保存特性は低下することがわかる。また、比較例1-4では、OCVは良好であるものの、相対残存容量が不十分であり、総合評価として高温保存特性が不十分であった。

30

【 0 1 4 8 】

< 実施例 2 >

[イソシアネート組成物の調製]

文献; Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p. 521 (1963); Vol. 31, p. 62 (1951)に従い、ヘキサメチレンジアミンとホスゲンからジイソシアネート化合物(DIH)としてヘキサメチレンジイソシアネートを合成した。得られたジイソシアネート化合物に、ハロゲン化イソシアネート化合物として1-クロロ-6-イソシアナトヘキサンを加えてイソシアネート組成物を調製した。

40

得られたイソシアネート組成物について、ガスクロマトグラフィーを用いてハロゲン化イソシアネート化合物の含有量を分析したところ、0.1質量%であった。

【 0 1 4 9 】

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との混合物(体積容量比3:7)に、十分に乾燥させたLiPF₆を1モル/L(非水系電解液中の濃度として)溶解させ、さらに、上記で得られたジイソシアネート組成物を1.0質量%添加して非水系電解液を調製した。

50

【 0 1 5 0 】

得られた非水系電解液について、高速液体クロマトグラフィーを用いてハロゲン化イソシアネート化合物（C I H）の含有量を分析したところ、0 . 0 0 0 0 0 1 質量%以上0 . 0 6 質量%以下の範囲内であった。

またこの非水系電解液を用いて、上記と同様にして非水系電解液電池を作製して高温保存特性を評価したところ、良好な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 5 1 】

本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液二次電池の電解液の分解を抑制し、電池を高温環境下で使用した際にガス発生及び電池の劣化を抑制すると共に高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を製造することができる。従って、非水系電解液二次電池が用いられる電子機器等の各種の分野において好適に利用できる。

本発明の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、携帯テーブルレコーダー、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、家庭用大型蓄電池等を挙げることができる。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 森本 博之

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 中澤 英司

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 大浦 靖

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特開2012-178339(JP, A)

国際公開第2010/021236(WO, A1)

国際公開第2014/030684(WO, A1)

特開2010-225522(JP, A)

米国特許第06905762(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587