

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4952074号
(P4952074)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 10/0569 (2010.01)		HO 1 M 10/00	1 1 4	
HO 1 M 10/0567 (2010.01)		HO 1 M 10/00	1 1 2	
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/00	1 0 2	

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-161353 (P2006-161353)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成18年6月9日(2006.6.9)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2007-19010 (P2007-19010A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成19年1月25日(2007.1.25)	(74) 代理人	100092978
審査請求日	平成21年5月25日(2009.5.25)		弁理士 真田 有
(31) 優先権主張番号	特願2005-170911 (P2005-170911)	(72) 発明者	島 紀子
(32) 優先日	平成17年6月10日(2005.6.10)		茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		審査官	結城 佐織

最終頁に続く

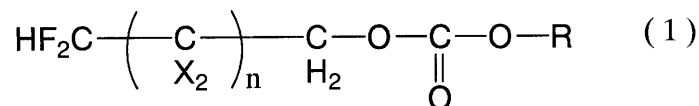
(54) 【発明の名称】 非水系電解液および非水系電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示される鎖状カーボネートを含むことを特徴とする非水系電解液。

【化1】

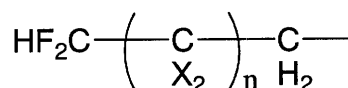


(上記式(1)において、Xはそれぞれ独立に水素又は任意の基を表わす。また、Rは置換基を有してもよいアルキル基を表わす。さらに、nは0以上の整数を表わす。)

【請求項2】

上記式(1)において、Rが、

【化2】



とは異なる基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】

該鎖状カーボネートが、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネート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 4】

上記式(1)において、nが0以上7以下の整数であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項 5】

不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネート(ただし、該鎖状カーボネートは除く)を含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水系電解液。 10

【請求項 6】

非水系電解液中における、前記の不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートの濃度が、0.01重量%以上70重量%以下であることを特徴とする、請求項5に記載の非水系電解液。

【請求項 7】

前記の不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、及びジフルオロエチレンカーボネート、並びにこれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上のカーボネートであることを特徴とする、請求項5又は請求項6に記載の非水系電解液。 20

【請求項 8】

リチウムイオンを吸蔵及び放出しうる負極及び正極と、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水系電解液とを備えることを特徴とする、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、非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度をもつリチウム二次電池の開発が進められている。また、リチウム二次電池の適用分野が拡大するにつれて電池特性のより一層の改善が要望されている。

このような状況において、金属リチウムを負極とする二次電池が、高容量化を達成できる電池として盛んに研究されている。しかしながら、金属リチウムには、充放電の繰り返しにより金属リチウムがデンドライト状に成長し、これが正極に達し電池内部での短絡が生じてしまうことがあり、これが金属リチウムを負極とするリチウム二次電池を実用化する際の最大の障害となっている。

【0003】

また、金属リチウムに代えて、負極にコークス、人造黒鉛又は天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムがデンドライト状に成長しないため、電池寿命と安全性とを向上させることができる。特に、人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応え得るものとして注目されている。

【0004】

さらに、近年、より高い容量を得るために、例えば、シリコン(Si)、スズ(Sn)、鉛(Pb)などの合金からなる負極活物質が提案されている(例えば特許文献1,2等参照)。

10

20

30

40

50

また、非水系電解液二次電池の負荷特性、サイクル特性、保存特性、低温特性等の特性向上のために、電解質と主たる溶媒とに加えて、種々の化合物を含有させた電解液が提案されている。

【0005】

例えば、黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液の電解液分解を抑制するためにビニレンカーボネート及びその誘導体を一定量含む電解液（例えば、特許文献3参照）や、側鎖に非共役系不飽和結合を有するエチレンカーボネート誘導体を一定量含む電解液（例えば、特許文献4参照）などの、不飽和結合を有するカーボネート誘導体を含む電解液が提案されている。

これらの化合物を含む電解液は、前記化合物が負極表面で還元分解されて皮膜を形成し、この皮膜により電解液の過度の分解が抑制される。また、ハロゲンを含むカーボネートを用いる電解液についても同様に提案されている（例えば、特許文献5参照）。

10

【0006】

【特許文献1】特開平11-176470号公報

【特許文献2】特開2004-87284号公報

【特許文献3】特開平8-45545号公報

【特許文献4】特開2000-40526号公報

【特許文献5】特開平11-195429号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

しかしながら、非水系電解液について、サイクル特性を更に改善する技術が求められていた。

本発明は上記課題に鑑みて創案されたもので、より優れたサイクル特性を得ることができるようにした、非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

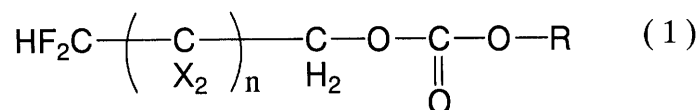
本発明の発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、後述する式(1)で表わされる鎖状カーボネートを非水系電解液中に含有させて非水系電解液二次電池に用いることによって、従来の改良法よりもさらに優れた効果を得る事ができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【0009】

即ち、本発明の要旨は、非水溶媒中に、下記式(1)で示される鎖状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液に存する（請求項1）。

【化1】



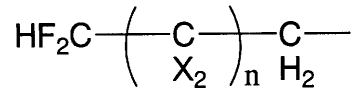
40

（上記式(1)において、Xはそれぞれ独立に水素又は任意の基を表わす。また、Rは置換基を有してもよいアルキル基を表わす。さらに、nは0以上の整数を表わす。）

【0010】

このとき、上記式(1)において、Rは、

【化2】



とは異なる基であることが好ましい（請求項2）。

【0011】

また、該鎖状カーボネートは、ビス（2，2-ジフルオロエチル）カーボネートであることが好ましい（請求項3）。

10

【0012】

さらに、上記式（1）において、nが0以上7以下の整数であることが好ましい（請求項4）。

また、上記電解液に対して、さらに、式（1）で示される鎖状カーボネートを除いた、不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネート（以下、適宜「所定カーボネート」という）を含有することが好ましい。（請求項5）

この際、該非水系電解液中における上記所定カーボネートの濃度が0.01重量%以上70重量%以下であることが好ましい（請求項6）。

また、上記所定カーボネートは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、及びジフルオロエチレンカーボネート、並びにこれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上のカーボネートであることが好ましい（請求項7）。

20

【0013】

本発明の別の要旨は、リチウムイオンを吸蔵及び放出しうる負極及び正極と、上記の非水系電解液とを備えることを特徴とする、非水系電解液二次電池に存する（請求項8）。

【発明の効果】

【0014】

本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液二次電池に用いた場合に、従来よりも優れたサイクル特性を得ることができる。

また、本発明の非水系電解液二次電池によれば、従来よりも優れたサイクル特性を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

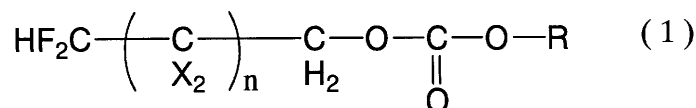
【0016】

[I. 非水系電解液]

本発明の非水系電解液は、下記式（1）で表わされる鎖状カーボネート（以下適宜、「特定鎖状カーボネート」という）を、少なくとも1種含有するものである。この特定鎖状カーボネートは、本発明の非水系電解液において非水溶媒として用いることもできるが、本発明の非水系電解液は、適宜、別途非水溶媒を含有するようにしてもよい。また、本発明の非水系電解液は通常は電解質を含有し、さらに、適宜、所定カーボネート及び添加剤を含有する。

40

【化3】



50

(上記式(1)において、Xはそれぞれ独立に水素又は任意の基を表わす。また、Rは置換基を有してもよいアルキル基を表わす。さらに、nは0以上の整数を表わす。)

【0017】

[I-1. 特定鎖状カーボネート]

本発明にかかる特定鎖状カーボネートは、上記の式(1)で表わされる鎖状カーボネートである。

上記式(1)において、Xは、水素又は任意の基を表わす。ここで、式(1)内に存在するXは互いに同種でもよく、異なってもよい。

【0018】

また、Xとして用いることができる基は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意の基を用いることができる。その具体例を挙げると、フッ素(フルオロ基)、塩素(クロロ基)、臭素(ブロモ基)、ヨウ素(ヨード基)等のハロゲン；メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等の鎖状アルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；などが挙げられる。また、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基中の任意の水素はハロゲンによって置換されていてもよい。

なかでも、特定鎖状カーボネートの有機物としての安定性や、非水系電解液二次電池に使用した際に生成する保護皮膜層の安定性から、Xは、水素又はフッ素であることが好ましい。

【0019】

さらに、上記式(1)において、nは0以上の任意の整数を表わす。ただし、式(1)で表わされる特定鎖状カーボネートの分子量が大きくなりすぎると、添加量に対する効果が薄れる可能性があるため、nは、通常7以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下であることが望ましい。

【0020】

また、上記式(1)において、Rは、置換基を有していてもよいアルキル基を表わす。

さらに、Rが有する炭素数も本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。ただし、式(1)で表わされる特定鎖状カーボネートの分子量が大きくなりすぎると、添加量に対する効果が薄れる可能性があるため、Rの炭素数は、通常10以下、好ましくは5以下、より好ましくは3以下が望ましい。

【0021】

また、特定鎖状カーボネートの有機物としての安定性や、非水系電解液二次電池に使用した際に生成する保護皮膜層の安定性から、Rは分岐鎖を有さないアルキル基であることが好ましく、また、無置換又はフッ素のみで置換されたアルキル基であることが好ましい。

【0022】

Rの具体例を挙げると、メチル基、フルオロメチル基、エチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、n-プロピル基、3-フルオロ-n-プロピル基、3,3-ジフルオロ-n-プロピル基、3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル基、i-プロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-i-プロピル基などが挙げられる。

【0023】

これらの中でも、容易に製造する事が可能であると考えられることから、メチル基、エチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、n-プロピル基、3-フルオロ-n-プロピル基、3,3-ジフルオロ-n-プロピル基が好ましく、さらには、メチル基、エチル基、n-プロピル基がより好ましい。

【0024】

また、特定鎖状カーボネートは、式(1)に表わした場合に式(1)の構成が左右非対称となるようにすることが好ましい。即ち、上記式(1)において、Rが、

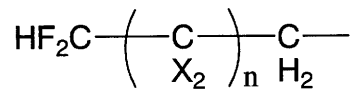
10

20

30

40

【化4】



(ただし、この式において、nは上記式(1)と同じ数である)とは異なる構造を有する基であることが好ましい。非対称とすることにより、溶媒の融点を低下させる効果がある他、非対称カーボネート類は保存特性、サイクル特性を向上させる効果が得られる(特開平2-148665号公報、特開平4-104468号公報)。

【0025】

しかしながら、式(1)の構成が左右対称となるものの中でも、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネートは、好適に用いることができる。即ち、式(1)において、Xが水素であり、nが0であり、Rが2,2-ジフルオロエチル基であることも好ましい。

ただし、通常は、特定鎖状カーボネートのなかでも、特に、式(1)の構成が左右非対称となる構造のものを用いることが、より好ましい。

【0026】

式(1)で表わされる特定鎖状カーボネートの具体例を挙げると、2,2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルエチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチル-2'-フルオロエチルカーボネート、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネート、2,2-ジフルオロエチル-2',2',2'-トリフルオロエチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチル-n-プロピルカーボネート、2,2-ジフルオロエチル-3'-フルオロ-n-プロピルカーボネート、2,2-ジフルオロ-3',3',3'-トリフルオロ-n-プロピルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピルメチルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピルエチルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピル2'-フルオロエチルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピル-2',2',2'-トリフルオロエチルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピル-n-プロピルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピル-3'-フルオロ-n-プロピルカーボネート、ビス(3,3-ジフルオロ-n-プロピル)カーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピル-3',3',3'-トリフルオロ-n-プロピルカーボネート、メチル-2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、エチル-2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、2-フルオロ-2',2',3',3'-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、2,2-ジフルオロエチル-2',2',3',3'-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル-2',2',2'-トリフルオロエチルカーボネート、n-プロピル-2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、3-フルオロ-n-プロピル-2',2',3',3'-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、3,3-ジフルオロ-n-プロピル-2',2',3',3'-テトラフルオロ-n-プロピルカーボネート、ビス(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)カーボネート、などが挙げられる。

【0027】

中でも、上記のように、式(1)の構成が左右非対称となる特定鎖状カーボネートや、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネートが好ましい。

さらに、その中でも、製造のしやすさから、2,2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルエチルカーボネート、ビス(2,2-ジフルオロエチル)カーボネート、2,2-ジフルオロエチル-n-プロピルカーボネートが好ましい。

【0028】

また、更にその中でも、2,2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルエチルカーボネート、2,2-ジフルオロエチル-n-プロピルカーボネートは、より好ましい。

10

20

30

40

50

なお、本発明の非水系電解液に特定鎖状カーボネートを含む場合、特定鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0029】

また、本発明の非水系電解液に特定鎖状カーボネートを含む場合、その配合量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上とすることが望ましい。この下限を下回ると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合にその非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しない可能性がある。

【0030】

また、中でも本発明の非水系電解液に特定鎖状カーボネートを非水溶媒として用いる場合には、電解質を除いた非水系電解液中の全ての非水溶媒に対して、通常95容量%以下、好ましくは70容量%以下とすることが望ましい。この上限を上回ると電解質の溶解が不十分になり、電気伝導率等の電解液特性を低下させた結果、電池特性が低下する可能性がある。

【0031】

上記の特定鎖状カーボネートを非水系電解液に含有させると、その非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

充放電サイクル特性が改善される理由は、詳細は明らかではないが、次のように推定される。即ち、非水系電解液中に特定鎖状カーボネートを含むと、その非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池において上記の特定鎖状カーボネートが反応し、負極活物質の表面に良好な保護皮膜層を形成し、これにより副反応が抑えられ、サイクル劣化が抑制されるものと推察される。また、この際、上記式(1)で表される特定鎖状カーボネート中の1つ以上の末端炭素に水素原子とフッ素原子とが同時に存在する事が、何らかの形で保護皮膜層の特性を向上する事に寄与しているものと推察される。

【0032】

なお、特定鎖状カーボネートの製造方法に制限は無く、公知の方法を任意に用いることができる。

【0033】

[I-2. 所定カーボネート]

本発明の非水系電解液は、前記の特定鎖状カーボネートのほか、更に、所定カーボネートを含むことが好ましい。本発明に係る所定カーボネートは、不飽和結合及びハロゲン原子のうち少なくとも一方を有するカーボネートである。即ち、本発明に係る所定カーボネートは、カーボネートであれば、不飽和結合のみを有していてもよく、ハロゲン原子のみを有していてもよく、不飽和結合及びハロゲン原子の双方を有していてもよい。

ただし、所定カーボネートからは、特定鎖状カーボネートは除くものとする。即ち、上述した特定鎖状カーボネートの定義に該当する化合物は、所定カーボネートとしては取り扱わないものとする。

【0034】

所定カーボネートの中でも、不飽和結合を有する所定カーボネート(これを適宜「所定不飽和カーボネート」と略称する。)としては、炭素-炭素二重結合や炭素-炭素三重結合等の炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネートであればその他に制限は無く、特定鎖状カーボネート以外の任意のカーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有するカーボネートも、不飽和結合を有する所定不飽和カーボネートに含まれるものとする。

【0035】

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

【0036】

ビニレンカーボネート誘導体類の具体例としては、ビニレンカーボネート、メチルビニ

10

20

30

40

50

レンカーボネート、4, 5 - ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4, 5 - ジフェニルビニレンカーボネート、等が挙げられる。

【0037】

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

【0038】

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

10

【0039】

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

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

【0040】

これらの所定不飽和カーボネートの中でも、所定カーボネートとしては、ビニレンカーボネート誘導体類、芳香環又は炭素 - 炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート誘導体類が好ましく、特に、ビニレンカーボネート、4, 5 - ジフェニルビニレンカーボネート、4, 5 - ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートは、安定な界面保護皮膜を形成するので、より好適に用いられる。

20

【0041】

一方、所定カーボネートの中でも、ハロゲン原子を有する所定カーボネート（これを適宜「所定ハロゲン化カーボネート」と略称する。）としては、ハロゲン原子を有するものであれば、その他に特に制限は無く、特定鎖状カーボネート以外の任意のハロゲン化カーボネートを用いることができる。

【0042】

所定ハロゲン化カーボネートが有するハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。この中でも、好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、フッ素原子が特に好ましい。

30

また、所定ハロゲン化カーボネートが有するハロゲン原子の数も、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下、好ましくは4以下である。所定ハロゲン化カーボネートが複数のハロゲン原子を有する場合、それらは互いに同一でもよく、異なってもよい。

【0043】

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

【0044】

エチレンカーボネート誘導体類の具体例としては、フルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジクロロエチレンカーボネート、4, 5 - ジクロロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - クロロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジクロロ - 4 - メチルエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - クロロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジクロロ - 5 - メチルエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (クロロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジフルオロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (ジクロロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (トリフルオロメチル) - エチレンカーボネート、

40

50

4 - (トリクロロメチル) - エチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 4 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (クロロメチル) - 4 - クロロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - 5 - フルオロエチレンカーボネート、4 - (クロロメチル) - 5 - クロロエチレンカーボネート、4 - フルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4 - クロロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 5 - ジクロロ - 4, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロ - 5, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、4, 4 - ジクロロ - 5, 5 - ジメチルエチレンカーボネート、等が挙げられる。

【0045】

また、ジメチルカーボネート誘導体類の具体例としては、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネート、ビス(トリフルオロ)メチルカーボネート、クロロメチルメチルカーボネート、ジクロロメチルメチルカーボネート、トリクロロメチルメチルカーボネート、ビス(クロロメチル)カーボネート、ビス(ジクロロ)メチルカーボネート、ビス(トリクロロ)メチルカーボネート、等が挙げられる。

【0046】

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

【0047】

また、ジエチルカーボネート誘導体類の具体例としては、エチル - (2 - フルオロエチル)カーボネート、ビス(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル - (2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 2' - フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、エチル - (2 - クロロエチル)カーボネート、エチル - (2, 2 - ジクロロエチル)カーボネート、ビス(2 - クロロエチル)カーボネート、エチル - (2, 2, 2 - トリクロロエチル)カーボネート、2, 2 - ジクロロエチル - 2' - クロロエチルカーボネート、ビス(2, 2 - ジクロロエチル)カーボネート、2, 2, 2 - トリクロロエチル - 2' - クロロエチルカーボネート、2, 2, 2 - トリクロロエチル - 2', 2' - ジクロロエチルカーボネート、ビス(2, 2, 2 - トリクロロエチル)カーボネート、等が挙げられる。

【0048】

これらの所定ハロゲン化カーボネートの中でも、フッ素原子を有するカーボネートが好ましく、フッ素原子を有するエチレンカーボネート誘導体類が更に好ましく、特にフルオロエチレンカーボネート、4 - (フルオロメチル) - エチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートは、界面保護皮膜を形成するので、より好適に用いられる。

【0049】

更に、所定カーボネートとしては、不飽和結合とハロゲン原子とを共に有するカーボネート(これを適宜「所定ハロゲン化不飽和カーボネート」と略称する。)を用いることもできる。所定ハロゲン化不飽和カーボネートとしては、特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意のハロゲン化不飽和カーボネートを用いることができる。

【0050】

10

20

30

40

50

所定ハロゲン化不飽和カーボネートの例としては、ビニレンカーボネート誘導体類、芳香環又は炭素-炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート誘導体類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類等が挙げられる。

【0051】

ビニレンカーボネート誘導体類の具体例としては、フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、クロロビニレンカーボネート、4-クロロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-クロロ-5-フェニルビニレンカーボネート、等が挙げられる。

【0052】

また、芳香環又は炭素-炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート誘導体類の具体例としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-クロロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジクロロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジクロロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-クロロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジクロロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4,4-ジクロロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジクロロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4,5-ジフェニルエチレンカーボネート、等が挙げられる。

【0053】

さらに、フェニルカーボネート類の具体例としては、フルオロメチルフェニルカーボネート、2-フルオロエチルフェニルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルフェニルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルフェニルカーボネート、クロロメチルフェニルカーボネート、2-クロロエチルフェニルカーボネート、2,2-ジクロロエチルフェニルカーボネート、2,2,2-トリクロロエチルフェニルカーボネート、等が挙げられる。

【0054】

また、ビニルカーボネート類の具体例としては、フルオロメチルビニルカーボネート、2-フルオロエチルビニルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルビニルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルビニルカーボネート、クロロメチルビニルカーボネート、2-クロロエチルビニルカーボネート、2,2-ジクロロエチルビニルカーボネート、2,2,2-トリクロロエチルビニルカーボネート、等が挙げられる。

【0055】

さらに、アリルカーボネート類の具体例としては、フルオロメチルアリルカーボネート、2-フルオロエチルアリルカーボネート、2,2-ジフルオロエチルアリルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルアリルカーボネート、クロロメチルアリルカーボネート、2-クロロエチルアリルカーボネート、2,2-ジクロロエチルアリルカーボネート、2,2,2-トリクロロエチルアリルカーボネート、等が挙げられる。

【0056】

上述した所定ハロゲン化不飽和カーボネートの例の中でも、所定カーボネートとしては、単独で用いた場合に効果が高いビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート及びジフルオロエチレンカーボネート、並びにこれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上のものを用いることが特に好ましい。また、ジフルオロエチレンカーボネートの中でも特に4,5-ジフルオロエチレンカーボネートが好ま

10

20

30

40

50

しい。

【0057】

なお、所定カーボネートの分子量に特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常50以上、好ましくは80以上、また、通常250以下、好ましくは150以下である。分子量が大き過ぎると、非水系電解液に対する所定カーボネートの溶解性が低下し、本発明の効果を十分に発現し難くなる可能性がある。

【0058】

また、所定カーボネートの製造方法にも特に制限は無く、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

【0059】

以上説明した所定カーボネートについても、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

【0060】

また、本発明の非水系電解液に対する所定カーボネートの配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.3重量%以上、また、通常70重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下の濃度で含有させることが望ましい。この範囲の下限を下回ると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、その非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現し難くなる可能性があり、また、所定カーボネートの比率が大き過ぎると、本発明の非水系電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、その非水系電解液二次電池の高温保存特性及びトリクル充電特性が低下する傾向があり、特に、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下する可能性がある。

【0061】

さらに、本発明の非水系電解液において、特定鎖状カーボネートと所定カーボネートとの比率も任意であるが、「特定鎖状カーボネートの重量/所定カーボネートの重量」で表わされる両者の相対重量比が、通常0.0001以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、また、通常1000以下、好ましくは100以下、より好ましくは10以下の範囲であることが望ましい。上記相対重量比が低過ぎても高過ぎても、相乗効果が得られ難くなる可能性がある。

【0062】

上記の特定鎖状カーボネートと所定カーボネートとを非水系電解液に含有させると、その非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。この理由の詳細は明らかではないが、次のように推定される。即ち、非水系電解液中に含まれる特定鎖状カーボネートと所定カーボネートとがともに反応する事によって、負極活物質の表面に良好な保護皮膜層を形成し、これにより副反応が抑えられ、サイクル劣化が抑制されるものと推察される。詳細は不明であるが、特定鎖状カーボネートと所定カーボネートとが同時に電解液中に存在することで、何らかの形で保護皮膜の特性を向上させることに寄与しているものと推察される。

【0063】

[I-3. 非水溶媒]

本発明の非水系電解液が含有し得る非水溶媒としては、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、任意のものを用いることができる。なお、上述した特定鎖状カーボネートを非水溶媒として用いることも可能であり、所定カーボネートを非水溶媒として用いることも可能である。また、非水溶媒(特定鎖状カーボネート及び所定カーボネートを含む)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。

【0064】

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類、含リン有機溶媒、含硫黄有機溶媒

10

20

30

40

50

などが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

環状カーボネートに制限は無いが、通常使用されるものの例としては、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が挙げられる。これらのうち、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが、誘電率が高いため溶質が溶解しやすく、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点で好ましい。

【 0 0 6 6 】

また、鎖状カーボネートにも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、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が挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、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が好ましく、特にジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが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点で好ましい。

【 0 0 6 7 】

さらに、鎖状カルボン酸エステルにも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 - n - プロピル、酢酸 - i - プロピル、酢酸 - n - ブチル、酢酸 - i - ブチル、酢酸 - t - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 - n - プロピル、プロピオン酸 - i - プロピル、プロピオン酸 - n - ブチル、プロピオン酸 - i - ブチル、プロピオン酸 - t - ブチル等が挙げられる。これらの中でも、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがより好ましい。なお、鎖状カーボネートとして、上記式(1)で表わされる特定鎖状カーボネートを用いることも可能である。

【 0 0 6 8 】

また、環状カルボン酸エステルにも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、
- ブチロラクトン、
- バレロラクトン、
- バレロラクトン等が挙げられる。これらの中でも、
- ブチロラクトンがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

さらに、鎖状エーテルにも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、ジメトキシシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシシメタン、エトキシメトキシエタン等が挙げられる。これらの中でも、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

また、環状エーテルにも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

さらに、含リン有機溶媒にも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステル類；トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類などが挙げられる。

【 0 0 7 2 】

また、含硫黄有機溶媒にも制限は無いが、通常使用されるものの例としては、エチレンサルファイト、1, 4 - プロパンスルトン、1, 4 - ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N, N - ジメチルメタンスルホンアミド、N, N - ジエチルメタンスルホンアミド等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

これらの中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネート及びノ又はプロピレン

10

20

30

40

50

カーボネートを用いる事が好ましく、さらに、これらと鎖状カーボネートを混合して用いることがより好ましい。

【0074】

また、このように環状カーボネートと鎖状カーボネートとを非水溶媒として併用する場合、本発明の非水系電解液中の非水溶媒中にしめる鎖状カーボネートの好適な含有量は、通常30体積%以上、好ましくは50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、本発明の非水系電解液中の非水溶媒中にし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50体積%以下、好ましくは40体積%以下である。この範囲よりも鎖状カーボネートが少なすぎると本発明の非水系電解液の粘度が上昇する可能性があり、多すぎると電解質であるリチウム塩の解離度が低下して、本発明の非水系電解液の電気伝導率が低下する可能性がある。

10

【0075】

[I-4. 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。

【0076】

電解質の具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 Li_2CO_3 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,4-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス(オキサト)ボレート等の含フッ素有機リチウム塩； KPF_6 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ 等のナトリウム塩又はカリウム塩などが挙げられる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が好ましく、特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

20

【0077】

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、連続充電時のガス発生が抑制され、若しくは高温保存後の劣化が抑制されるので好ましい。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の併用が好ましい。

30

【0078】

さらに、 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重量%以上、20重量%以下の比率で含有されていることが好ましい。 LiBF_4 は解離度が低く、比率が高すぎると電解液の抵抗を高くする可能性がある。

40

一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、電解質全体に占める無機リチウム塩の割合は、通常70重量%以上、99重量%以下の範囲であることが望ましい。一般に、含フッ素有機リチウム塩は無機リチウム塩と比較して分子量が大きく、比率が高すぎると電解液全体に占める溶媒の比率が低下し電解液の抵抗を高くする可能性があるためである。

【0079】

また、本発明の非水系電解液中のリチウム塩の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上、好ましくは $0.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上、より好ましくは $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上、また、通常 $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下、好

50

ましくは $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の範囲である。この濃度が低過ぎると非水系電解液の電気伝導率が不十分となる可能性があり、濃度が高過ぎると粘度上昇のため電気伝導率が低下し、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池の性能が低下する可能性がある。

【0080】

[I-5. 添加剤]

本発明の非水系電解液は、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、各種の添加剤を含有していることが好ましい。この添加剤としては、従来公知のものを任意に用いることができ、また、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。添加剤の例としては、過充電防止剤や、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤などが挙げられる。

10

【0081】

過充電防止剤としては、例えば、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、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物などが挙げられる。

なお、過充電防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

【0082】

また、非水系電解液が過充電防止剤を含有する場合、その濃度は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して通常0.1重量%~5重量%である。非水系電解液に過充電防止剤を含有させることは、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。

【0083】

一方、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤としては、例えば、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、4-(トリフルオロメチル)-エチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、エリスリタンカーボネート、スピロ-ビス-ジメチレンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,4-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、プスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、*N,N*-ジメチルメタンスルホンアミド、*N,N*-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、4-メチル-2-オキサゾリジノン、1,4-ジメチル-2-イミダゾリジノン、*N*-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物；フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物などが挙げられる。

30

40

【0084】

なお、助剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0085】

また、非水系電解液が助剤を含有する場合、その濃度は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液全体に対して通常0.1重量%~5重量%である。

50

【 0 0 8 6 】

[11 . 非水系電解液二次電池]

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出しうる負極及び正極と、上記の本発明の非水系電解液とを備える。

この本発明の非水系電解液二次電池は、非水系電解液以外の構成については従来公知の非水系電解液二次電池と同様のものを任意に採用することができる。通常、非水系電解液二次電池は、本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。

【 0 0 8 7 】

[11 - 1 . 非水系電解液]

非水系電解液としては、非水溶媒中に上記の特定鎖状カーボネートあるいは特定鎖状カーボネートと所定カーボネートの両方を含有する、本発明の非水系電解液を用いる。

【 0 0 8 8 】

[11 - 2 . 負極]

本発明の非水系電解液二次電池に用いる負極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能なものであれば、本発明の効果を損なわない限り任意のものをを用いることができる。通常は、負極として、集電体に負極活物質を固定したものをを用いる。

【 0 0 8 9 】

負極活物質に制限は無く任意であるが、例えば、リチウムを吸蔵及び放出可能な、炭素質材料、金属材料、リチウム金属、リチウム合金などを用いる事ができる。また、負極活物質は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【 0 0 9 0 】

中でも好ましいのは、炭素質材料、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属の1種以上とリチウムとからなる合金、及びこれらの金属の硼化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物材料が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

負極活物質として炭素質材料を用いる場合、この炭素質材料としては任意のものをを用いることができるが、例えば、黒鉛や、黒鉛の表面を黒鉛に比べて非晶質の炭素で被覆したものが好ましい。

ここで、黒鉛は、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、また、通常0.338nm以下、好ましくは0.337nm以下であるものが好ましい。

【 0 0 9 2 】

さらに、黒鉛としては、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ（Lc）は、通常30nm以上、好ましくは50nm以上、より好ましくは100nm以上であることが望ましい。

また、黒鉛の灰分は、通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であることが望ましい。

【 0 0 9 3 】

また、黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものとしては、X線回折における格子面（002面）のd値が通常0.335nm～0.338nmである黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質材料が付着したものをを用いることが好ましい。さらに、核材と、核材の表面に付着したX線回折における格子面（002面）のd値が核材よりも大きい炭素質材料との割合が、重量比で、通常99/1～80/20のものがより好ましい。これを用いると、高い容量で、かつ非水系電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

【 0 0 9 4 】

さらに、炭素質材料の粒径は本発明の効果を損なわない限り任意であるが、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましく

10

20

30

40

50

は5 μm 以上、さらに好ましくは7 μm 以上である。一方、上限は、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下、より好ましくは40 μm 以下、さらに好ましくは30 μm 以下である。上記範囲の下限を下回ると比表面積が大きくなりすぎる可能性があり、上限を上回ると比表面積が小さくなりすぎる可能性がある。

【0095】

また、炭素質材料のBET法による比表面積も本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.3 m^2/g 以上、好ましくは0.5 m^2/g 以上、より好ましくは0.7 m^2/g 以上、さらに好ましくは0.8 m^2/g 以上である。一方、上限は通常25.0 m^2/g 以下、好ましくは20.0 m^2/g 以下、より好ましくは15.0 m^2/g 以下、さらに好ましくは10.0 m^2/g 以下である。上記範囲の下限を下回るとリチウムイオンの挿入脱離に十分な面積が確保できなくなる可能性があり、上限を上回ると電解液との反応性が高くなりすぎる可能性がある。

10

【0096】

さらに、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析したときに、1570 cm^{-1} ~1620 cm^{-1} の範囲にあるピーク P_A のピーク強度 I_A と、1300 cm^{-1} ~1400 cm^{-1} の範囲にあるピーク P_B のピーク強度 I_B との比で表されるR値(= I_B/I_A)が、通常、0.01~0.7の範囲であるものが良好な電池特性を得る上で好ましい。

【0097】

また、これに関連して、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析したときに、1570 cm^{-1} ~1620 cm^{-1} の範囲にあるピークの半値幅が、通常26 cm^{-1} 以下、好ましくは25 cm^{-1} 以下であるものが良好な電池特性を得る上で好ましい。

20

【0098】

また、負極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属の1種以上とリチウムとからなる合金、又は、これらの金属の硼化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物材料を用いる場合、これらの合金や複合化合物材料としては、複数の金属元素を含む合金を用いてもよく、更にその複合化合物を用いても良い。例えば、金属の合金や合金の硼化物、酸化物、窒化物、硫化物、燐化物等の複合化合物等が、更に複雑に化学的に結合したものをを用いるようにしてもよい。

30

【0099】

さらに、これらの合金や複合化合物材料からなる負極活物質の中でも、非水系電解液二次電池にしたときに負極の単位重量当りの容量を大きくできる観点から、Si、Sn又はPbなどを含有するものをを用いることが好ましく、特に、Si又はSnを含有するものをを用いることがより好ましい。

【0100】

また、負極の集電体にも制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に用いることができる。さらに、集電体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意に組み合わせて用いてもよい。

負極用集電体の材質に制限は無いが、通常用いられるものの例としては、鋼、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすいという点及びコストの点から銅箔が好ましい。

40

【0101】

また、表面に形成される活物質層との結着効果を向上させるため、集電体の表面は予め粗面化処理しておくのが好ましい。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理、粗面ロールによる圧延、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法等が挙げられる。

【0102】

また、集電体の重量を低減させて非水系電解液電池の重量当たりのエネルギー密度を向

50

上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの集電体を使用することもできる。このタイプの集電体は、その開口率を変更することで、重量も自在に変更可能である。また、このタイプの集電体の両面に活物質層を形成させた場合、この穴を通してのリベット効果により活物質層の剥離が更に起こりにくくなる。しかし、開口率があまりに高くなった場合には、活物質層と集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。

【0103】

また、集電体の厚さは、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上であり、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。集電体の厚さが厚過ぎると、非水系電解液二次電池全体の容量が低下し過ぎることになり、逆に薄過ぎると集電体の取り扱いが困難になることがある。

10

【0104】

さらに、負極の製造方法に制限は無く、通常は常法によればよい。

負極の製造方法の例としては、負極活物質に、導電材、結着剤、増粘剤、充填剤、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化して、集電体上に負極活物質層を形成する方法が挙げられる。

【0105】

この方法においては、スラリーは、負極材に対して、結着剤、増粘剤、充填剤、溶媒等を加えて作製される。なお、ここでいう負極材とは、負極活物質と導電材を合わせた材料と定義する。

20

負極活物質の含有量は、負極材100重量部に対して、通常70重量部以上、好ましくは75重量部以上で、通常97重量部以下、好ましくは95重量部以下であることが望ましい。この範囲よりも負極活物質量が少ないと負極の容量が不足する可能性があり、多いと相対的に結着剤等の含有量が不足することによって負極の強度が不足する可能性がある。

【0106】

導電材に制限は無いが、例えば、銅やニッケル等の金属材料；黒鉛、グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。特に導電材として炭素材料を用いると炭素材料が活物質としても作用するため好ましい。なお、導電材は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

30

【0107】

また、導電材の含有量に制限は無いが、負極材100重量部に対して、通常3重量部以上、好ましくは5重量部以上で、通常30重量部以下、好ましくは25重量部以下であることが望ましい。この範囲よりも導電材の含有量が少ないと導電性が不足する可能性があり、多いと相対的に負極活物質等の含有量が不足することによって電池容量や強度が低下する可能性がある。

【0108】

さらに、結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム・イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和ポリマー及びその共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー及びその共重合体などが挙げられる。なお、結着剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0109】

また、結着剤の含有量にも制限は無いが、負極材100重量部に対して、通常0.5重量部以上、好ましくは1重量部以上で、通常10重量部以下、好ましくは8重量部以下であることが望ましい。この範囲よりも結着剤の含有量が少ないと負極の強度が不足する可能性があり、多いと相対的に負極活物質等の含有量が不足することによって電池容量や導電性が不足する可能性がある。

50

【0110】

さらに、増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等を用いることができる。なお、増粘剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、増粘剤の含有量にも制限は無いが、負極活物質層中に、通常0.5重量%～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0111】

さらに、充填剤としては、例えば、ラウリル酸誘導体類、TWIN20（商品名）等を用いることができる。なお、充填剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、充填剤の含有量にも制限は無いが、負極活物質層中に、通常0.5重量%～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0112】

さらに、スラリーを調製する際の溶媒にも制限は無いが、例えば、水、NMP（N-メチルピロリドン）、DMF（N,N-ジメチルホルムアミド）などを用いることができる。

そして、上記のスラリーを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして負極活物質層を形成する。この負極活物質層の乾燥、プレス後の密度に制限は無いが、通常 1.0 g/cm^3 以上である。

【0113】

なお、負極はまた、負極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、或いは、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成したりすることによって製造することもできる。

【0114】

[II-3. 正極]

本発明の非水系電解液二次電池に用いる正極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能なものであれば、本発明の効果を損なわない限り任意のものを用いることができる。通常は、正極として、集電体に正極活物質を固定したものをを用いる。

【0115】

正極活物質に制限は無く任意であるが、例えば、遷移金属の酸化物、遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）、遷移金属の硫化物、金属酸化物等の無機化合物、リチウム金属、リチウム合金若しくはそれらの複合体などが挙げられる。なお、正極活物質は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0116】

正極活物質の具体例を挙げると、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物；基本組成が LiCoO_2 であるリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 であるリチウムニッケル複合酸化物、 LiMn_2O_4 又は LiMnO_2 であるリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物； TiS 、 FeS 等の遷移金属硫化物； SnO_2 、 SiO_2 等の金属酸化物などが挙げられる。

【0117】

中でも、リチウム遷移金属複合酸化物、具体的には、特にリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等は、高容量と高サイクル特性とを両立させ得るので好適に用いられる。

【0118】

また、リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト、ニッケル又はマンガンの一部をA1

10

20

30

40

50

、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属で置換することにより、その構造を安定化させることができるので好ましい。

【0119】

また、正極の集電体にも制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に用いることができる。

正極集電体の材質に制限は無いが、通常用いられるものの例としては、アルミニウム、チタン、タンタル及びこれらの合金等が挙げられる。なかでもアルミニウム及びその合金が好ましい。

また、粗面化処理をしておくことが好ましい点、穴あきタイプの集電体を用いてもよい点、集電体の厚み等を含め、その他の事項は負極の集電体と同様である。

10

【0120】

さらに、正極の製造方法に制限は無く、通常は常法によればよい。

正極の製造方法の例としては、負極の場合と同様に、正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、充填剤、溶媒等を加えてスラリー状とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化して、集電体上に負極活物質層を形成する方法が挙げられる。また、負極と同様、正極には、機械的強度や電気伝導度を高める目的で、増粘剤、導電材、充填剤などを含有させてもよい。

なお、正極活物質層の乾燥、プレス後の密度に制限は無いが、通常 3.0 g/cm^3 以上である。

【0121】

20

なお、正極についても、負極と同様に、正極活物質に結着剤や導電材等を加えたものをそのままロール成型してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、或いは、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成したりすることによって製造することもできる。

【0122】

[11-4. セパレータ]

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

セパレータに制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。したがって、セパレータの材料や形状については特に限定されないが、本発明の非水系電解液に対し安定な材料で形成された、保液性に優れた多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

30

【0123】

セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。中でも好ましくはガラスフィルター、ポリオレフィンであり、さらに好ましくはポリオレフィンである。なお、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。

【0124】

また、セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下である。セパレータが薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する可能性があり、厚過ぎるとレート特性等の電池性能が低下する可能性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可能性がある。

40

【0125】

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、好ましくは35%以上、より好ましくは45%以上であり、通常90%以下、好ましくは85%以下、より好ましくは75%以下である。空孔率が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にある。また、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。

50

【 0 1 2 6 】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下であり、通常 $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が大き過ぎると短絡が生じやすくなり、小さ過ぎると膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する可能性がある。

【 0 1 2 7 】

〔 11 - 5 . 外装体 〕

本発明の非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体内に収納して構成される。この外装体に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。

【 0 1 2 8 】

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。

【 実施例 】

【 0 1 2 9 】

以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

【 0 1 3 0 】

〔 実施例 1 ~ 2 4 及び比較例 1 ~ 4 〕

実施例 1 ~ 2 4 及び比較例 1 ~ 4 において、それぞれ、以下の手順で非水系電解液二次電池を組み立て、その評価を行ない、結果を表 1 , 2 に示した。

【 0 1 3 1 】

〔 正極の作製 〕

正極活物質として LiCoO_2 (日本化学工業社製「C5」) 85 重量%に、カーボンブラック (電気化学工業社製商品名「デンカブラック」) 6 重量%と、ポリフッ化ビニリデン (呉羽化学社製商品名「KF-1000」) 9 重量%とを加えて混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散してスラリー状としたものを、正極集電体である厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に、用いる負極の理論容量の 9 割となるように均一に塗布し、100 で 12 時間乾燥後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

【 0 1 3 2 】

〔 負極の作製 〕

グラファイト負極の作製

人造黒鉛粉末 (ティムカル社製商品名「KS-6」) 100 重量部に、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) を 12 重量%含有する N-メチルピロリドン溶液 83.5 重量部、並びに、N-メチルピロリドン 50 重量部をディスパーザーで混合してスラリー状としたものを、負極集電体である厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、電極密度が 1.5g/cm^3 程度となるようにプレスし、その後、直径 $12.5 \mu\text{m}$ の円盤状に打ち抜いてグラファイト製の負極 (グラファイト負極) とした。

【 0 1 3 3 】

ケイ素合金負極の作製

負極活物質の非炭素材料としてケイ素 73.2 重量部と、銅 8.1 重量部とを用い、これに、人造黒鉛粉末 (ティムカル社製商品名「KS-6」) 13.3 重量%と、PVDF を 12 重量%含有する N-メチルピロリドン溶液 54.2 重量部と、N-メチルピロリドン 50 重量部とをディスパーザーで混合してスラリー状としたものを、負極集電体である厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、電極密度が 1.5g/cm^3 程度となるようにプレスし、その後、直径 12.5mm の円盤状に打ち抜いてケイ素合金製の負極 (ケイ素合金負極) とした。

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

〔非水系電解液の調製〕

実施例 1 ~ 24 及び比較例 1 ~ 4 のそれぞれについて、非水系電解液の組成がそれぞれ表 1, 2 に示すものとなるように、エチレンカーボネート (EC) と各種カーボネート化合物 (実施例 1 ~ 5, 13 ~ 17 では特定鎖状カーボネート) とを各体積比にて混合させた溶液 (非水溶媒) に、電解質として LiPF₆ を 1 モル / リットルの濃度となるように溶解させて調製した。また、実施例 6 ~ 10、及び実施例 18 ~ 22 については、実施例 2 及び実施例 14 で用いた電解液に、表 1, 2 に示す割合で各種所定カーボネートを添加剤として添加して非水電解液を調製した。また、実施例 11, 12 及び実施例 23, 24 については、比較例 2 及び比較例 4 で用いた電解液に、表 1, 2 に示す割合で各種特定鎖状カーボネートを添加剤として添加して非水電解液を調製した。

10

【0135】

なお、表 1, 2 において、電解質の欄のカッコ内の表示は非水系電解液中の電解質の濃度を表わし、非水溶媒の欄のカッコ内の表示は非水系電解液に用いた非水溶媒におけるエチレンカーボネートと各種カーボネート化合物との混合体積比を表わし、添加剤の欄のカッコ内の表示は非水溶媒中における添加剤 (特定鎖状カーボネート) の濃度を表わす。また、表 1, 2 において、「DFEMC」は 2, 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネートを表わし、「DFEEC」は 2, 2 - ジフルオロエチルエチルカーボネートを表わし、「DFEPC」は 2, 2 - ジフルオロエチル - n - プロピルカーボネートを表わし、「BDFEC」はビス (2, 2 - ジフルオロエチル) カーボネートを表わし、「FEC」はフルオロエチレンカーボネートを表し、「VC」はビニレンカーボネートを表し、「DFEC」は 4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートを表し、「EMC」はエチルメチルカーボネートを表わし、「DEC」はジエチルカーボネートを表わす。

20

【0136】

〔コイン型セルの作製〕

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、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、その上に非水系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きめて密封し、コイン型セルを作製した。

なお、実施例 1 ~ 12 及び比較例 1, 2 においては負極としてケイ素合金負極を用い、実施例 13 ~ 24 及び比較例 3, 4 においては負極としてグラファイト負極を用いた。

30

【0137】

〔コイン型セルの評価〕

25 において、充電終止電圧 4.2 V、定電流時電流 3 mA、充電終了電流 0.15 μ A の定電流定電圧充電と放電終止電圧 3.0 V、定電流時電流 3 mA の定電流放電とを 1 サイクルとして、100 サイクル充放電を実施した。この時の、1 サイクル目、並びに、ケイ素合金負極を用いた実施例及び比較例では 10 サイクル目、グラファイト負極を用いた実施例及び比較例では 100 サイクル目の放電容量をそれぞれ測定し、それぞれのサイクルにおける容量維持率を下記式で算出した。なお、容量はいずれも負極活物質単位重量当りの容量とした。

【数 1】

40

$$10 \text{ サイクル目の容量維持率 (\%)} \\ = \{ (10 \text{ サイクル目の放電容量}) / (1 \text{ サイクル目の放電容量}) \} \times 100$$

【数 2】

$$100 \text{ サイクル目の容量維持率 (\%)} \\ = \{ (100 \text{ サイクル目の放電容量}) / (1 \text{ サイクル目の放電容量}) \} \times 100$$

【0138】

50

【表 1】

[表1]:ケイ素合金負極を使用した場合

	非水系電解液の組成			1 サイクル目 容量 (mAh/g)	10 サイクル後	
	電解質	非水溶媒	添加剤		容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)
実施例 1	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEMC (30 : 70)	なし	597	489	81.9
実施例 2	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	なし	600	494	82.4
実施例 3	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	なし	602	486	80.8
実施例 4	LiPF ₆ (1 M)	EC + BDFEC (30 : 70)	なし	601	508	84.5
実施例 5	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC + DFEMC (30 : 40 : 30)	なし	598	477	79.8
比較例 1	LiPF ₆ (1 M)	EC + EMC (30:70)	なし	603	321	53.2
比較例 2	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC (30:70)	なし	601	341	56.7
実施例 6	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	FEC (2 重量%)	604	513	85.0
実施例 7	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	FEC (30 重量%)	599	513	85.7
実施例 8	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	VC (2 重量%)	597	507	84.9
実施例 9	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	DFEC (2 重量%)	602	512	85.1
実施例 10	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	DFEC (30 重量%)	603	514	85.3
実施例 11	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC (30:70)	DFEMC (0.5 重量%)	598	422	70.5
実施例 12	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC (30:70)	DFEMC (2 重量%)	602	438	72.8

※ DFEMC: 2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート: 特定鎖状カーボネート

※ DFEEC: 2, 2-ジフルオロエチルエチルカーボネート: 特定鎖状カーボネート

※ DFEEC: 2, 2-ジフルオロエチル-n-プロピルカーボネート: 特定鎖状カーボネート

※ BDFEC: ビス(2, 2-ジフルオロエチル)カーボネート: 特定鎖状カーボネート

※ FEC: フルオロエチレンカーボネート: 所定カーボネート

※ VC: ビニレンカーボネート: 所定カーボネート

※ DFEC: 4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート: 所定カーボネート

※ EMC: エチルメチルカーボネート

※ DEC: ジエチルカーボネート

【 0 1 3 9 】

10

20

30

【表 2】

【表2】: グラファイト負極を使用した場合

	非水系電解液			1 サイクル目 容量 (mAh/g)	10 サイクル後	
	電解質	非水溶媒	添加剤		容量 (mAh/g)	容量 維持率 (%)
実施例 1 3	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEMC (30 : 70)	なし	350	343	98.1
実施例 1 4	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	なし	349	342	98.0
実施例 1 5	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEPc (30 : 70)	なし	353	347	98.3
実施例 1 6	LiPF ₆ (1 M)	EC + BDFEC (30 : 70)	なし	351	343	97.8
実施例 1 7	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC + DFEMC (30 : 40 : 30)	なし	348	341	97.9
実施例 1 8	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	FEC (2 重量%)	350	344	98.2
実施例 1 9	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	FEC (30 重量%)	352	347	98.6
実施例 2 0	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	VC (2 重量%)	354	348	98.4
実施例 2 1	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	DFEC (2 重量%)	356	350	98.4
実施例 2 2	LiPF ₆ (1 M)	EC + DFEEC (30 : 70)	DFEC (30 重量%)	357	352	98.7
比較例 3	LiPF ₆ (1 M)	EC + EMC (30:70)	なし	345	328	95.0
比較例 4	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC (30:70)	なし	343	322	93.8
実施例 2 3	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC (30:70)	DFEMC (0.5 重量%)	347	337	97.2
実施例 2 4	LiPF ₆ (1 M)	EC + DEC (30:70)	DFEMC (2 重量%)	349	340	97.5

- ※ DFEMC: 2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート: 特定鎖状カーボネート
- ※ DFEEC: 2, 2-ジフルオロエチルエチルカーボネート: 特定鎖状カーボネート
- ※ DFEPc: 2, 2-ジフルオロエチル-n-プロピルカーボネート: 特定鎖状カーボネート
- ※ BDFEC: ビス(2, 2-ジフルオロエチル)カーボネート: 特定鎖状カーボネート
- ※ FEC: フルオロエチレンカーボネート: 所定カーボネート
- ※ VC: ビニレンカーボネート: 所定カーボネート
- ※ DFEC: 4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート: 所定カーボネート
- ※ EMC: エチルメチルカーボネート
- ※ DEC: ジエチルカーボネート

【 0 1 4 0 】

表 1, 2 より、特定鎖状カーボネートを含有する実施例 1 ~ 1 2 及び実施例 1 3 ~ 2 4 が、特定鎖状カーボネートを含有しない比較例 1, 2 及び比較例 3, 4 よりもサイクル後の容量維持率が高く、サイクル特性に優れていることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 1 】

本発明の非水系電解液及び非水系電解液二次電池は、産業上の任意の分野において広く用いることができるが、長期の充放電サイクル特性に優れているため、例えば、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プレーヤー、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、電力のロードレベリング等の電源をはじめ、電気自転車、電気スクーター、電気自動車等に用いて好適である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-014134(JP,A)
特開2004-281368(JP,A)
特開2002-158035(JP,A)
特開2007-015931(JP,A)
特開2006-210022(JP,A)
特開2006-86058(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05