

(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2011-138759

(P2011-138759A)

(43) 公開日 平成23年7月14日(2011.7.14)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------|--------------------|-------------|
| HO 1 M 10/0567 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 2 | 5H029 |
| HO 1 M 10/0569 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 4 | |
| HO 1 M 10/052 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 0 2 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 30 頁)

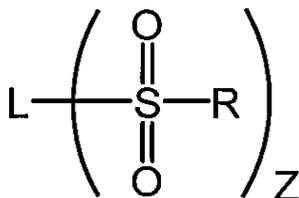
| | |
|---|---|
| (21) 出願番号 特願2010-265045 (P2010-265045) | (71) 出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号 |
| (22) 出願日 平成22年11月29日(2010.11.29) | |
| (31) 優先権主張番号 特願2009-276759 (P2009-276759) | (72) 発明者 渡部 一貴 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 |
| (32) 優先日 平成21年12月4日(2009.12.4) | (72) 発明者 古田土 稔 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 |
| (33) 優先権主張国 日本国(JP) | Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ07 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL11 AM01 AM02 AM03 AM04 AM05 AM06 AM07 HJ01 HJ02 |

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温保存時における特性劣化の抑制とガス発生を抑制する非水系電解液と、この非水系電解液を用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 下記化学式で表されるスルホン化合物を0.001~2質量%含有し、更には次のA)又はB)の少なくとも1種の化合物を含有する非水系電解液。A)炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.001~5質量%。B)フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を0.001~30質量%。



(式中、Lは少なくとも炭素原子を含有し、炭素原子、酸素原子、水素原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれた1以上の原子を含有するZ価の連結基を表し、Zは2~4の整数である。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

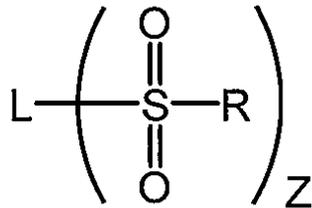
【請求項 1】

電解質及び非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が下記化学式（I）で表されるスルホン化合物を 0.001～2 質量% 含有し更に次の A）又は B）の少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

A）炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を 0.001～5 質量%。

B）フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を 0.001～30 質量%。

【化 1】



（式中、R は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリアル基を表し、これらは一部もしくは全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていても良い。L は少なくとも炭素原子を含み、且つ 1 以上の原子からなる Z 価の連結基を表し、Z は 2～4 の整数である。）

【請求項 2】

非水溶媒としてプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水系電解液。

【請求項 3】

非水溶媒として少なくともエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含有し、かつジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの容量比（ジメチルカーボネート / エチルメチルカーボネート）が 1.1 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系電解液。

【請求項 4】

非水溶媒としてエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水系電解液。

【請求項 5】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液電池。

【請求項 6】

負極が黒鉛であることを特徴とする請求項 5 記載の非水系電解液電池。

【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電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

携帯電話機、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器の急速な進歩に伴い、その主電源やバックアップ電源に用いられる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注目されている。

リチウムイオン二次電池の電解液としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等の電解質を、エチレンカーボネート、プロピレンカ

10

20

30

40

50

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代表例として挙げられる。

【0003】

また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる炭素材料が用いられており、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素等が代表例として挙げられる。更に高容量化を目指してシリコンやスズ等を用いた金属又は合金系の負極も知られている。正極活物質としては主にリチウムイオンを吸蔵・放出することができる遷移金属複合酸化物が用いられており、遷移金属の代表例としてはコバルト、ニッケル、マンガン、鉄等が挙げられる。

10

【0004】

このようなりチウムイオン二次電池は、活性の高い正極と負極を使用しているため、特に充電状態において高温条件下で保存した場合、電極と電解液との副反応により、ガスが発生することが知られており、保存特性を改良するために、非水系溶媒や電解質について種々の検討がなされている。

特許文献1には、非水系電解液電池において、ビス(ビニルスルホニル)メタン及びビス(アリルスルホニル)メタンのうち少なくとも1種を用いることにより、高温かつ長期の使用時においても電池の抵抗上昇を特に小さくすることができることが提案されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-173147号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、近年の電池に対する高性能化への要求は、ますます高くなっており、高容量、高温保存特性、サイクル特性等の種々の電池特性を高い次元で達成することが求められている。

高容量化する方法として、例えば、電極の活物質層を加圧して高密度化して、電池内部の活物質以外の占める体積を極力少なくする方法や、正極の利用範囲を広げて高電位まで使用する方法が検討されている。しかし、電極の活物質層を加圧して高密度化すると、活物質を均一に使用することができにくくなり、不均一な反応により一部リチウムが析出したり、活物質の劣化が促進されたりして、十分な特性が得られないという問題が発生しやすくなる。また、正極の利用範囲を広げて高電位まで使用すると、正極の活性は更に高くなり、正極と電解液との反応により劣化が促進される問題が発生しやすくなる。

30

【0007】

更に高容量化によって電池内部の空隙は減少し、電解液の分解で少量のガスが発生した場合でも電池内圧は顕著に上昇してしまうという問題も発生してくる。

よって、高温保存特性については、電池特性の劣化を抑制することが求められるが、特許文献1に記載されている電解液を用いた非水系電解液二次電池では、未だ満足しうるものではなかった。加えて高温保存特性については、ガス発生を抑制することが求められるが、従来技術によっては電池特性の劣化の抑制、及びガス発生の抑制の、双方を同時に満たすことはできなかった。

40

【0008】

本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、非水系電解液電池において、高温保存時における特性劣化の抑制とガス発生を抑制する非水系電解液と、この非水系電解液を用いた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】

【0009】

50

本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の少なくとも2種の化合物を電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の要旨は、下記に存する。

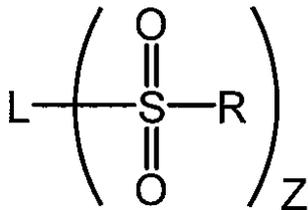
(1) 電解質及び非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が下記化学式(I)で表されるスルホン化合物を0.001~2質量%含有し更に次のA)又はB)の少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

A) 炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.001~5質量%。

B) フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を0.001~30質量%。

【0010】

【化1】



【0011】

(式中、Rは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、これらは一部もしくは全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていても良い。Lは少なくとも炭素原子を含み、且つ1以上の原子からなるZ価の連結基を表し、Zは2~4の整数である。)

(2) 溶媒としてプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(3) 非水溶媒として少なくともエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含有し、かつジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの容量比(ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート)が1.1以上であることを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(4) 非水溶媒としてエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを含有することを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(5) リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液電池。

(6) 負極が黒鉛であることを特徴とする上記(5)に記載の非水系電解液電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高容量で、高温保存特性、特に高温保存時のガス発生抑制に優れた非水系電解液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】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

<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、通常はその主成分として、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を有し、更に化学式(I)で表されるスルホン化合物を非水系電解液中に0.001~2質量%含有し、更にA)炭素-炭素不飽和結合を有す

10

20

30

40

50

る環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.001~5質量%、又はB)フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を0.001~30質量%の少なくとも1種の化合物を含有する。

【0014】

本発明の非水系電解液に含有されるスルホン化合物は、化学式(I)で表される構造を有する限り特に限定されないが、化合物の分子量は、通常172以上であり、通常2000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは500以下である。化学式(I)において、Rは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基を表し、これらは一部もしくは全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていても良い。Rは、負極に安定な保護層を形成する観点からアルケニル基、アルキル基、アリール基が適しており、フッ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。特に末端に炭素-炭素不飽和結合を有するアルケニル基が好ましく、更にはビニル基又はアリル基が好ましい。

10

【0015】

Lは少なくとも炭素原子を含み、且つ1以上の原子からなる2価の連結基を表す。Lの具体例としては、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、フッ素原子等のハロゲン原子で置換された飽和もしくは不飽和炭化水素基、又はこれらの炭化水素基中にエーテル結合を有する基が挙げられる。これらは直鎖状であっても分岐を有していても良く、ヘテロ原子を含んでいても良い。これらの中でも、直鎖状の有機基が好ましい。

20

【0016】

Zは2~4の整数であり、過剰な負極保護層形成による充電容量の低下を抑制する観点から好ましくは2又は3、更には2が好ましい。

化学式(I)のスルホン化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

【0017】

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(メチルスルホニル)プロパン、ビス(メチルスルホニル)ブタン、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(エチルスルホニル)プロパン、ビス(エチルスルホニル)ブタン、ビス(プロピルスルホニル)メタン、ビス(プロピルスルホニル)エタン、ビス(プロピルスルホニル)プロパン、ビス(プロピルスルホニル)ブタン、等のアルキル基をRとして末端に含有しLとして飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；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、ビス(ビニルスルホニル)プロパン、ビス(ビニルスルホニル)ブタン、ビス(アリルスルホニル)メタン、ビス(アリルスルホニル)エタン、ビス(アリルスルホニル)プロパン、ビス(アリルスルホニル)ブタン、ビス(エチニルスルホニル)メタン、ビス(エチニルスルホニル)エタン、ビス(エチニルスルホニル)プロパン、ビス(エチニルスルホニル)ブタン、ビス(プロパルギルスルホニル)メタン、ビス(プロパルギルスルホニル)エタン、ビス(プロパルギルスルホニル)プロパン、ビス(プロパルギルスルホニル)ブタン、等のアルケニル基またはアルキニル基をRとして末端に含有しLとして飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；ビス(メチルスルホニル)ジフルオロメタン、ビス(エチルスルホニル)ジフルオロメタン、ビス(プロピルスルホニル)ジフルオロメタン、等のアルキル基をRとして末端に含有しLとしてフッ素原子で置換されている飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；

30

40

ビス(ビニルスルホニル)ジフルオロメタン、ビス(アリルスルホニル)ジフルオロメタン、ビス(プロパルギルスルホニル)ジフルオロメタン、等のアルケニル基またはアルキニル基をRとして末端に含有しLとしてフッ素原子で置換されている飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；ビス(モノフルオロメチルスルホニル)メタン、ビス(モノフルオロメチルスルホニル)エタン、ビス(モノフルオロメチルスルホニル)プロパン、ビス(モノフルオロメチルスルホニル)ブタン、ビス(ジフルオロメチルスルホニル)メタン、ビス(ジフルオロメチルスルホニル)エタン、ビス(ジフルオロメチルスルホニル)

50

）プロパン、ビス（ジフルオロメチルスルホニル）ブタン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）メタン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）エタン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）プロパン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ブタン、ビス（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）メタン、ビス（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）エタン、ビス（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）プロパン、ビス（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）ブタン、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）メタン、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）エタン、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）プロパン、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）ブタン、等のフッ素原子で置換されているアルキル基をRとして末端に含有しLとして飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；

ビス（モノフルオロメチルスルホニル）ジフルオロメタン、ビス（ジフルオロメチルスルホニル）ジフルオロメタン、ビス（ジフルオロメチルスルホニル）ジフルオロメタン、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジフルオロメタン、ビス（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）ジフルオロメタン、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）ジフルオロメタン、等のフッ素原子で置換されているアルキル基をRとして末端に含有しLとしてフッ素原子で置換されている飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；ビス（フェニルスルホニル）ジフルオロメタン、ビス（p-トルエンシルホニル）ジフルオロメタン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ビス（フェニルスルホニル）エタン、ビス（フェニルスルホニル）プロパン、ビス（フェニルスルホニル）ブタン、ビス（p-トルエンシルホニル）メタン、ビス（p-トルエンシルホニル）エタン、ビス（p-トルエンシルホニル）プロパン、ビス（p-トルエンシルホニル）ブタン、等のRとして末端にアリアル基を含有しLとしてフッ素原子で置換されていても良い飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；

ビス〔（メチルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（メチルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（メチルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（メチルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（エチルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（エチルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（エチルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（エチルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（プロピルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（プロピルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（プロピルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（プロピルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（ブチルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（ブチルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（ブチルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（ブチルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（ビニルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（ビニルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（ビニルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（ビニルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（アリルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（アリルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（アリルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（アリルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（プロパルギルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（プロパルギルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（プロパルギルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（プロパルギルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（トリフルオロメチルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（トリフルオロメチルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（トリフルオロメチルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（トリフルオロメチルスルホニル）ブチル〕エーテル、ビス〔（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）メチル〕エーテル、ビス〔（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）エチル〕エーテル、ビス〔（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）プロピル〕エーテル、ビス〔（２，２，２-トリフルオロエチルスルホニル）ブチル〕エーテル、等のLとしてエーテル結合を含有する基で連結されたスルホン化合物；

ビス（メチルスルホニル）エテン、ビス（エチルスルホニル）エテン、ビス（プロピルスルホニル）エテン、ビス（メチルスルホニル）ブテン、ビス（エチルスルホニル）ブテン、ビス（プロピルスルホニル）ブテン、ビス（メチルスルホニル）プロペン、ビス（エチルスルホニル）プロペン、ビス（プロピルスルホニル）プロペン、ビス（ビニルスルホ

10

20

30

40

50

ニル)プロペン、ビス(ビニルスルホニル)プロペン、ビス(ビニルスルホニル)プロペン、ビス(メチルスルホニル)エチレン、ビス(エチルスルホニル)エチレン、ビス(プロピルスルホニル)エチレン、ビス(ビニルスルホニル)エチレン、ビス(ビニルスルホニル)エチレン、等のLとして不飽和炭化水素基で連結されたスルホン化合物；トリス(メチルスルホニル)メタン、トリス(メチルスルホニル)エタン、トリス(メチルスルホニル)プロタン、トリス(メチルスルホニル)ブタン、トリス(エチルスルホニル)メタン、トリス(エチルスルホニル)エタン、トリス(エチルスルホニル)プロパン、トリス(エチルスルホニル)ブタン、トリス(プロピルスルホニル)メタン、トリス(プロピルスルホニル)エタン、トリス(プロピルスルホニル)メタン、トリス(ビニルスルホニル)メタン、トリス(ビニルスルホニル)エタン、トリス(ビニルスルホニル)プロパン、トリス(ビニルスルホニル)ブタン、トリス(アリルスルホニル)メタン、トリス(アリルスルホニル)エタン、トリス(アリルスルホニル)プロパン、トリス(アリルスルホニル)ブタン、トリス(プロパルギルスルホニル)メタン、トリス(プロパルギルスルホニル)エタン、トリス(プロパルギルスルホニル)プロパン、トリス(プロパルギルスルホニル)ブタン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メタン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)エタン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)プロパン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)ブタン、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)メタン、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)エタン、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)プロパン、トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)ブタン、等のLとして3個の連結基で連結されたスルホン化合物；

テトラ(メチルスルホニル)メタン、テトラ(メチルスルホニル)エタン、テトラ(メチルスルホニル)プロタン、テトラ(メチルスルホニル)ブタン、テトラ(エチルスルホニル)メタン、テトラ(エチルスルホニル)エタン、テトラ(エチルスルホニル)プロパン、テトラ(エチルスルホニル)ブタン、テトラ(プロピルスルホニル)メタン、テトラ(プロピルスルホニル)エタン、テトラ(プロピルスルホニル)メタン、テトラ(ビニルスルホニル)メタン、テトラ(ビニルスルホニル)エタン、テトラ(ビニルスルホニル)プロパン、テトラ(ビニルスルホニル)ブタン、テトラ(アリルスルホニル)メタン、テトラ(アリルスルホニル)エタン、テトラ(アリルスルホニル)プロパン、テトラ(アリルスルホニル)ブタン、テトラ(プロパルギルスルホニル)メタン、テトラ(プロパルギルスルホニル)エタン、テトラ(プロパルギルスルホニル)プロパン、テトラ(プロパルギルスルホニル)ブタン、テトラ(トリフルオロメチルスルホニル)メタン、テトラ(トリフルオロメチルスルホニル)エタン、テトラ(トリフルオロメチルスルホニル)プロパン、テトラ(トリフルオロメチルスルホニル)ブタン、テトラ(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)メタン、テトラ(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)エタン、テトラ(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)プロパン、テトラ(2, 2, 2-トリフルオロエチルスルホニル)ブタン、等のLとして4個の連結基で連結されたスルホン化合物；

1, 2-ベンゼンビス(ビニルスルホン)、1, 3-ベンゼンビス(ビニルスルホン)、1, 4-ベンゼンビス(ビニルスルホン)、1, 3, 5-ベンゼントリ(ビニルスルホン)、等のLとしてアリール基からなる連結基で連結されたスルホン化合物；1, 2-ジ(ビニルスルホニル)エチレンカーボネート、1, 2-ジ(ビニルスルホニルメタン)エチレンカーボネート、1, 2-ジ(アリルスルホニルメタン)エチレンカーボネート、ジ(アリルスルホニルエチル)カーボネート、等のLが炭酸エステルを含む連結基で連結されたスルホン化合物；

ビス[2-(アリルスルホニル)エチル]スルホン、ビス[2-(アリルスルホニル)エチル]サルファイト、ビス[2-(アリルスルホニル)エチル]スルホキシド、ビス[2-(アリルスルホニル)エチル]スルフィド、ビス[2-(アリルスルホニル)エチル]ジスルフィド、ビス[2-(アリルスルホニル)エチル]硫酸エステル、[2-(アリルスルホニル)エチル]スルホン酸[2-(アリルスルホニル)エチル]エステル、N,

N' - メチレンビス [(ビニルスルホニル) プロパンアミド]、N, N' - エチレンビス [(ビニルスルホニル) アセトアミド]、N, N' - プロパンジイルビス [(ビニルスルホニル) アセトアミド]、N, N' - エチレンビス [(ビニルスルホニル) アセトアミド] ジリチウム、ビス (ビニルスルホニル) フルオロホスフィンオキシド、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] ホスフィンオキシド、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] ホスフィン酸エステル、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] ホスホン酸エステル、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] リン酸エステル、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] ホスフィン、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] 亜ホスフィン酸エステル、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] 亜ホスホン酸エステル、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] 亜リン酸エステル、(ビニルスルホニル) シラン、1, 1, 2, 2 - テトラ (ビニルスルホニル) ジシラン、トリ [2 - (アリルスルホニル) エチル] ボラン、等の L が水素原子、炭素原子、酸素原子以外の元素を含む連結器で連結されたスルホン化合物 ; 等が挙げられ、中でも、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、ビス (ビニルスルホニル) プロパン、ビス (ビニルスルホニル) ブタン、ビス (アリルスルホニル) メタン、ビス (アリルスルホニル) エタン、ビス (アリルスルホニル) プロパン、ビス (アリルスルホニル) ブタン、ビス [(ビニルスルホニル) メチル] エーテル、ビス [(ビニルスルホニル) エチル] エーテル、ビス [(ビニルスルホニル) プロピル] エーテル、ビス [(ビニルスルホニル) ブチル] エーテル、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチルスルホニル) メタン、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチルスルホニル) エタン、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチルスルホニル) プロパン、ビス (2, 2, 2 - トリフルオロエチルスルホニル) ブタン、ビス [2 - (アリルスルホニル) エチル] スルホン、N, N' - エチレンビス [(ビニルスルホニル) アセトアミド]、等のアルケニル基もしくはハロゲン原子で置換されたアルキル基を R として末端に含有するスルホン化合物が好ましく、特に、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、ビス (ビニルスルホニル) プロパン、ビス (ビニルスルホニル) ブタン、ビス (アリルスルホニル) メタン、ビス (アリルスルホニル) エタン、ビス (アリルスルホニル) プロパン、ビス (アリルスルホニル) ブタン、ビス [(ビニルスルホニル) メチル] エーテル、ビス [(ビニルスルホニル) エチル] エーテル、ビス [(ビニルスルホニル) プロピル] エーテル、ビス [(ビニルスルホニル) ブチル] エーテル、ビス [2 - (アリルスルホニル) エチル] スルホン、N, N' - エチレンビス [(ビニルスルホニル) アセトアミド]、等のビニル基又はアリル基を R として末端に含有するスルホン化合物が好ましい。

【 0 0 1 8 】

化学式 (I) で表されるスルホン化合物は単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

非水系電解液中の化学式 (I) で表されるスルホン化合物の含有量は、0.001 質量 % 以上であり、0.01 質量 % 以上が好ましい。これより低濃度では本発明の効果がほとんど発現しない場合がある。逆に濃度が高すぎると抵抗が高くなり電池の初期容量が低下する傾向があるので、2 質量 % 以下であり、好ましくは 1.8 質量 % 以下、より好ましくは 1.6 質量 % 以下、更に好ましくは 1.4 質量 % 以下、特に好ましくは 1.2 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、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物)

本発明に係る非水系電解液は、更に、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物、からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有する。

【 0 0 1 9 】

炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物は、負極の表面に安定な保護被膜を形成し、負極と電解液成分

との副反応を抑制し、サイクル特性や高温保存後の特性を向上することができる。

一般に炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を含有させた場合、高温保存時にガス発生量が増大する傾向があるが、化学式 (I) で表されるスルホン化合物と併用することにより、高温保存時にガス発生量を抑制できるので好ましい。

【0020】

(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、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；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；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；エチニルエチレンカーボネート、1, 2 - ジエチニルエチレンカーボネート等のエチニルエチレンカーボネート化合物等が挙げられる。

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、1, 2 - ジビニルエチレンカーボネートがサイクル特性や高温保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種以上を併用してもよい。

2種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。

【0021】

(モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩)

モノフルオロリン酸塩及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^1 $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 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。

【0022】

上記アンモニウムの $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 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ール基、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 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 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。

【0023】

モノフルオロリン酸塩及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、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種以上を併用してもよい。

また、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物や次に記載するフッ素原子を有する環状カーボネート化合物と併用して用いても良く、サイクル特性向上や高温保存後の特性向上の点から併用するのが好ましい。

【0024】

(フッ素原子を有する環状カーボネート化合物)

フッ素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種以上を併用してもよい。

10

【0025】

また、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物やモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩と併用しても良く、サイクル特性向上や高温保存特性向上の点から、併用するのが好ましい。

非水系電解液中における炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の合計の割合は、0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、35質量%以下である。割合が小さすぎると、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果を十分に発揮できない場合がある。逆に割合が大きすぎると、高温保存時にガス発生量が増大したり、低温での放電特性が低下する場合がある。

20

【0026】

非水系電解液が炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する場合、非水系電解液中における該化合物の合計の割合は、0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、5質量%以下、好ましくは4.5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3.5質量%以下である。非水系電解液が炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の割合が0.001質量%未満では、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果を十分に発揮できない可能性があり、5質量%を超える場合は、高温保存時にガス発生量が増大したり、低温での放電特性が低下することがある。

30

【0027】

非水系電解液が炭素 - 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その割合は、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0.5質量%以上であり、通常5質量%以下、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3.5質量%以下、更に好ましくは3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割合が0.001質量%以上であることで、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することができ、5質量%以下であることで、高温保存時のガス発生量を抑えることができる。

40

【0028】

非水系電解液がモノフルオロリン酸塩及び/又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その割合は、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4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。

モノフルオロリン酸塩及び/又はジフルオロリン酸塩の割合が0.001質量%以上で

50

あることで、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果を十分に発揮することができ、5質量%以下であることで、高温保存時のガス発生量を抑えることができる。

【0029】

非水系電解液がフッ素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その割合は、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、30質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

割合が上記範囲未満では、電池のサイクル特性や高温保存特性を向上させるという効果を十分に発揮できない可能性があり、上記範囲を超える場合は、高温保存時にガス発生量が増大したり、低温での放電特性が低下することがある。

【0030】

(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用いることができる。

【0031】

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。

電解質の具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiFSO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、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、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩；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、リチウムジフルオロビス(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；等が挙げられる。

【0032】

これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、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が好ましく、特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。

また、これらのリチウム塩は、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種の併用や、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩との併用により、高温保存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。

【0033】

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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、及びリチウム環状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。

LiPF_6 と LiBF_4 を併用する場合には、 LiPF_6 と LiBF_4 の合計に占める LiBF_4 の含有割合は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは20質量%以下、よ・BR>闕D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。この範囲未満の場合には所望する効果が得られないことがあり、この範囲を超える場

10

20

30

40

50

合は高負荷放電特性等の電池の特性が低下することがある。

【0034】

一方、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、及びリチウム環状1,3-ヘキサフルオロプロパンジスルホニルイミド等の含フッ素有機リチウム塩とを併用する場合、両者の合計に占める無機リチウム塩の含有割合は、70質量%以上、99質量%以下であることが望ましい。

非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.5モル/リットル以上、好ましくは0.8モル/リットル以上、より好ましくは0.9モル/リットル以上である。また、通常3モル/リットル以下、好ましくは2モル/リットル以下、より好ましくは1.8モル/リットル以下、更に好ましくは1.6モル/リットル以下である。電解質の濃度が0.5モル/リットル以上であることで、電解液の電気伝導度が十分となり、3モル/リットル以下であることで、粘度上昇による電気伝導度が低下や、電池性能の低下が抑えられる。

【0035】

(非水溶媒)

非水溶媒も、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。例えば、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、含硫黄有機溶媒、含リン有機溶媒等が挙げられる。

【0036】

環状カーボネート類としては、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炭素数2~4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネート類が挙げられ、これらの中では、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが電池特性向上の点から好ましく、特に、誘電率が高く、かつ負極に炭素質材料を用いた場合の充放電効率が高いことからエチレンカーボネートが好ましい。また、プロピレンカーボネートも凝固点が低く、かつ正極上での酸化分解反応によるガス発生量が少ない点から好ましい。

【0037】

鎖状カーボネート類としては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数は、それぞれ、1~5が好ましく、特に好ましくは1~4である。また、アルキル基の水素の一部をフッ素で置換していてもよい。

具体的には例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート等の対称鎖状アルキルカーボネート類；エチルメチルカーボネート、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等の非対称鎖状アルキルカーボネート類；2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、ジ(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、メチル-1,1,2,2,2-ペンタフルオロプロピルカーボネート等のアルキル基の水素の一部をフッ素で置換したジアルキルカーボネート類等のジアルキルカーボネートが挙げられる。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。

【0038】

環状エーテル類としては、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化合物等が挙げられるが挙げられる。

鎖状エーテル類としては、ジメトキシエタン、ジエ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化合物として、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

10

20

30

40

50

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。

【0039】

環状カルボン酸エステル類としては、 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化合物が挙げられる。

鎖状カルボン酸エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸 sec -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、吉草酸メチル、吉草酸エチル等及びトリフルオロ酢酸プロピル、トリフルオロ酢酸ブチル等のこれらの化合物の水素の一部をフッ素で置換した化合物等が挙げられ、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、吉草酸メチルがより好ましい。

10

【0040】

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、ジエチルスルホ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化合物が挙げられる。

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化合物が挙げられる。

20

【0041】

これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよいが、2種以上の化合物を併用するのが好ましい。例えば、アルキレンカーボネート類や環状カルボン酸エステル類等の高誘電率溶媒と、ジアルキルカーボネート類や鎖状カルボン酸エステル類等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

非水溶媒の好ましい組合せの一つは、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートを主体とする組合せである。中でも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートの合計が、70容量%以上、好ましくは80容量%以上、より好ましくは90容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとジアルキルカーボネートの合計に対するエチレンカーボネートの割合が通常5容量%以上、好ましくは10容量%以上、より好ましくは15容量%以上であり、通常40容量%以下、好ましくは35容量%以下、より好ましくは30容量%以下、更に好ましくは25容量%以下のものである。これらの非水溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）のバランスが良くなるので好ましい。

30

【0042】

エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

40

【0043】

これらのエチレンカーボネートとジアルキルカーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを一部加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。中でもプロピレンカーボネートを少量用いる場合であって、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比（エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート）は、0.7以下が好ましく、特に好ましくは0.5以下である。更に、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの割合は、通常0.1容量%以上、好ましくは1容量%以上、よ

50

り好ましくは2容量%以上、また、通常20容量%以下、好ましくは8容量%以下、より好ましくは5容量%以下である。この濃度範囲でプロピレンカーボネートを含含有すると、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせの特性を維持したまま、更に低温特性が優れるので好ましい。

【0044】

エチレンカーボネートとジアルキルカーボネートとの組み合わせの中で、ジアルキルカーボネートとして非対称鎖状アルキルカーボネート類を含含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートといったエチレンカーボネートと対称鎖状アルキルカーボネート類と非対称鎖状アルキルカーボネート類を含含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。中でも、非対称鎖状アルキルカーボネート類がエチルメチルカーボネートであるのが好ましく、又、アルキルカーボネートのアルキル基は炭素数1~2が好ましい。

10

【0045】

また、非水溶媒中にジエチルカーボネートを含含有する場合は、全非水溶媒中に占めるジエチルカーボネートの割合が、通常10容量%以上、好ましくは20容量%以上、より好ましくは25容量%以上、更に好ましくは30容量%以上であり、また、通常90容量%以下、好ましくは80容量%以下、より好ましくは75容量%以下、更に好ましくは、70容量%以下である。上記範囲で含含有させると、高温保存時におけるガス発生が抑制されるので好ましい。

20

【0046】

また、非水溶媒中にジメチルカーボネートを含含有する場合は、全非水溶媒中に占めるジメチルカーボネートの割合が、通常10容量%以上、好ましくは20容量%以上、より好ましくは25容量%以上、更に好ましくは30容量%以上であり、また、通常90容量%以下、好ましくは80容量%以下、より好ましくは75容量%以下、更に好ましくは、70容量%以下である。上記範囲で含含有させると、電池の負荷特性が向上するので好ましい。

【0047】

中でも、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを含含有し、ジメチルカーボネートの含含有割合をエチルメチルカーボネートの含含有割合よりも多くすることにより、電解液の電気伝導度を確保しながら、高温保存後の電池特性が向上するので好ましい。

30

全非水溶媒中に占めるジメチルカーボネートのエチルメチルカーボネートに対する容量比(ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート)は、電解液の電気伝導度の向上と保存後の電池特性を向上させるため、1.1以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、2.5以上が更に好ましい。容量比(ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート)は、低温での電池特性を向上させるため、40以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましく、8以下が特に好ましい。

【0048】

また、上記アルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類を主体とする組合せにおいては、他の溶媒を混合してもよい。

40

好ましい非水溶媒の他の例は、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よりなる群から選ばれた1種の有機溶媒、又は該群から選ばれた2以上の有機溶媒からなる混合溶媒が全体の、通常25容量%以上、好ましくは30容量%以上、更に好ましくは40容量%以上を占めるものである。この混合溶媒を用いた非水系電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。また、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)は、電池の負荷特性とサイクル特性を向上させるため、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.1以上が更に好ましい。容量比(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)は、高温保存特性を向上させるため、1.5以下が好ましく、1

50

・ 2 以下がより好ましく、 1 . 1 以下が更に好ましい。

【 0 0 4 9 】

更に好ましい非水溶媒の例は、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネート、及び、低粘度溶媒としてエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくともいずれか 1 種、を含有する混合溶媒である。この混合溶媒を用いた非水系電解液は、サイクル特性と高温保存特性等のバランスが更によくなる。非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用すると、高温保存時における電解液の酸化分解が抑制されガス発生が減少することから好ましいが、黒鉛負極を用いた場合には一般に、黒鉛の剥離により充放電効率が低下する。本発明の、化学式 (I) で表されるスルホン化合物と、炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオ

10

ロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物、からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有する電解液を用いることで、非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用した電解液中で黒鉛負極を用いた場合にも、高い充放電効率を得ることができる。

なお、本明細書において、非水溶媒の容量は 2 5 での測定値であるが、エチレンカーボネートのように 2 5 で固体のものは融点での測定値を用いる。

【 0 0 5 0 】

(その他の化合物)

本発明に係る非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲で、従来公知の過充電防止剤等の種々の他の化合物を助剤として含有していてもよい。

20

過充電防止剤としては、ピフェニル、2 - メチルピフェニル、2 - エチルピフェニル等のアルキルピフェニル、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 - フルオロピフェニル、3 - フルオロピフェニル、4 - フルオロピフェニル、4 , 4' - ジフルオロピフェニル、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。

30

【 0 0 5 1 】

これらの中でもピフェニル、2 - メチルピフェニル等のアルキルピフェニル、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 - フルオロピフェニル、3 - フルオロピフェニル、4 - フルオロピフェニル、4 , 4' - ジフルオロピフェニル、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

40

50

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、*p* - シクロヘキシルフルオロベンゼンがより好ましく、ターフェニルの部分水素化体及びシクロヘキシルベンゼンが特に好ましい。

【0052】

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。

【0053】

非水系電解液中におけるこれらの過充電防止剤の含有割合は、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。濃度が低すぎると所望する過充電防止剤の効果がほとんど発現しない場合がある。逆に濃度が高すぎると高温保存特性等の電池の特性が低下する傾向がある。

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；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；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 - プロペンスルトン、1, 4 - ブテンスルトン、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、1, 5, 2, 4 - ジオキサジチアン - 2, 2, 4, 4 - テトラオキシド、1, 5, 2, 4 - ジオキサジチエパン - 2, 2, 4, 4 - テトラオキシド、N, N - ジメチルメタンスルホンアミド、N, N - ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；1 - メチル - 2 - ピロリジノン、1 - メチル - 2 - ピペリドン、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、スクシンイミド、マレイミド、N - メチルスクシイミド及びN - メチルマレイ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、

10

20

30

40

50

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、2-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；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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、ピメロニトリル等のニトリル化合物；メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、アリルイソシアネート、プロピニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等のイソシアネート化合物；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-プロペンスルトン、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)等の含硫黄化合物；フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等のフッ化ベンゼン；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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、ピメロニトリル等のニトリル化合物が好ましい。

10

【0054】

これらは2種以上併用して用いてもよい。

非水系電解液中におけるこれらの助剤の含有割合は、本願発明の効果を発現するためには、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、特に好ましくは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、特に好ましくは1質量%以下である。これらの助剤を添加することにより、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ことができる。この下限より低濃度では助剤の効果がほとんど発現しない場合がある。また、逆に濃度が高すぎると高負荷放電特性等の電池の特性が低下する場合がある。

20

また、上記助剤のうちフッ化ベンゼン、フッ化トルエンは溶媒としても使用することが可能であり、そのときのフッ化ベンゼンの濃度は、非水系電解液全体に対し8質量%以上、50質量%以下の範囲とすることが好ましい。

【0055】

30

(電解液の調製)

本発明に係る非水系電解液は、非水溶媒に、電解質、化学式(I)で表されるスルホン化合物と、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物、必要に応じて他の化合物を溶解することにより調製することができる。非水系電解液の調製に際しては、各原料は、電解液とした場合の水分を低減させるため予め脱水しておくのが好ましい。通常50ppm以下、好ましくは30ppm以下、特に好ましくは10ppm以下までそれぞれ脱水するのがよい。また、電解液調製後に、脱水、脱酸処理等を実施してもよい。

【0056】

40

本発明の非水系電解液は、非水系電解液電池の中でも二次電池用、即ち非水系電解液二次電池、例えばリチウム二次電池用の非水系電解液として用いるのに好適である。以下、本発明の非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池について説明する。

【0057】

<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・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が上記本発明の非水系電解液であることを特徴とするものである。

(電池構成)

本発明に係る非水系電解液二次電池は、上記本発明の非水系電解液を用いて作製される

50

以外は従来公知の非水系電解液二次電池と同様、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であり、通常、正極と負極とを上記本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜を介してケースに収納することで得られる。従って、本発明の非水系電解液二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

【0058】

(負極)

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。その具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料等が挙げられる。

これらの負極活物質は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。中でも好ましいものは炭素質材料、合金系材料である。

炭素質材料のなかでは、非晶質炭素質材料、黒鉛、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く、特に、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、一般にエネルギー密度が高く、好ましい。

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0.335~0.338nm、特に0.335~0.337nmであるものが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常10nm以上、好ましくは50nm以上、特に好ましくは100nm以上である。灰分は、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下である。

【0059】

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

【0060】

炭素質材料の粒径は、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、より好ましくは5μm以上、最も好ましくは7μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは30μm以下である。

炭素質材料のBET法による比表面積は、通常0.3m²/g以上、好ましくは0.5m²/g以上、より好ましくは0.7m²/g以上、更に好ましくは0.8m²/g以上であり、通常25.0m²/g以下、好ましくは20.0m²/g以下、より好ましくは15.0m²/g以下、更に好ましくは10.0m²/g以下である。

【0061】

また、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、1570~1620cm⁻¹の範囲にあるピークP_Aのピーク強度をI_A、1300~1400cm⁻¹の範囲にあるピークP_Bのピーク強度をI_Bとした場合、I_BとI_Aの比で表されるR値(=I_B/I_A)が、0.01~0.7の範囲であるものが好ましい。また、1570~1620cm⁻¹の範囲にあるピークの半値幅が、26cm⁻¹以下、特に25cm⁻¹以下であるものが好ましい。

【0062】

合金系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば特に限定はされず、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、珪化物、硫化物、リン化物等の化合物のいずれであってもよい。好ましくはリチウム合金を形成する単体金属及び合金を含む材料であり、13族及び14族の金属・半金属元素(即ち炭素を除く)を含む材料あることがより好ましく、更にはアルミニウム、ケイ素、及びスズ(これらを以下「特定金属元素」という場合がある)の単体金属、及びこれらの元素を含む合金

10

20

30

40

50

又は化合物である事が好ましい。

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

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

【0066】

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

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

【0067】

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

【0068】

また、これらの合金系材料は粉末のものでも薄膜状のものでもよく、結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

合金系材料の平均粒径は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常50µm以下、好ましくは20µm以下、特に好ましくは10µm以下、通常0.1µm以上、好ましくは1µm以上、特に好ましくは2µm以上である。粒径が大きすぎる場合、電極の膨張が大きくなり、サイクル特性が低下してしまう可能性がある。また、小さ過ぎる場合、集電が取りにくくなり、容量が十分に発現しない可能性がある。

【0069】

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に限定はされないが、リチウムとチタンの複合酸化物(以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記する)が好ましい。

また、リチウムチタン複合酸化物のリチウムやチタンの一部が、他の金属元素、例えば、Na、K、Co、Al、Fe、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素で置換されているものも好ましい。

【0070】

更に、 $Li_xTi_yM_zO_4$ で表されるリチウムチタン複合酸化物であり、 $0.7 < x < 1$

10

20

30

40

50

．5、1.5 y 2.3、0 z 1.6であることが、リチウムイオンの吸蔵・放出の際の構造が安定であることから好ましい（Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす）。

中でも、 $Li_xTi_yM_zO_4$ で表されるリチウムチタン複合酸化物の x 、 y 、 z が以下の（a）～（c）のいずれかを満足する場合の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

【0071】

（a）1.2 x 1.4、1.5 y 1.7、 $z = 0$

（b）0.9 x 1.1、1.9 y 2.1、 $z = 0$

（c）0.7 x 0.9、2.1 y 2.3、 $z = 0$

特に好ましい代表的な組成は、（a）では $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、（b）では $Li_1Ti_2O_4$ 、（c）では $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$ である。

また、 $Z = 0$ の場合の構造については、例えば、 $Li_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【0072】

（正極）

正極活物質としては、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。リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましく、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が挙げられる。

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 $LiCoO_2$ 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 $LiNiO_2$ 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 Li_2MnO_3 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの中では、 $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ （ a 、 b は0以上1未満の数字を表すが、 a 、 b が共に0の場合を除く）、 $LiNi_{1-c-d-e}Co_cAl_dMg_eO_2$ （ c 、 d 、 e は0以上1未満の数字を表すが、 c 、 d 、 e が共に0の場合を除く）が好ましく、更には $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ （ $0 < a < 0.4$ 、 $0 < b < 0.4$ ）、 $LiNi_{1-c-d-e}Co_cAl_dMg_eO_2$ （ $0 < c < 0.3$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0 < e < 0.05$ ）が好ましく、特に $LiNi_{1/3}Co_{0.1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.03}Mg_{0.02}O_2$ が好ましい。

【0073】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 $LiFePO_4$ 、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiFeP_2O_7$ 等のリン酸鉄類、 $LiCoPO_4$ 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

【0074】

これらの正極活物質は単独で用いても、複数を併用しても良い。

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

10

20

30

40

50

【0075】

表面付着物質の量としては、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、正極活物質に対して質量で、好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上、更に好ましくは10ppm以上、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

【0076】

(電極)

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、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結合を有するポリマー、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等が挙げられる。

【0077】

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤等を含有させてもよい。

増粘剤としては、カルボキシルメチルセルロース、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、ガゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料、グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

【0078】

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極又は正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、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、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形してシート電極としたり、圧縮成型によりペレット電極としたり、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することもできる。

【0079】

負極活物質に黒鉛を用いた場合、負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常、 1.0 g/cm^3 以上、好ましくは 1.2 g/cm^3 以上、より好ましくは 1.3 g/cm^3 以上であり、また、通常、 2.2 g/cm^3 以下、好ましくは 2.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.9 g/cm^3 以下である。負極活物質層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したり、活物質層内部への電解液の浸透性が低下し高率充放電特性の悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、活物質間の導電性が低下し、単位容積あたりの容量が低下する場合がある。

正極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常、 1.5 g/cm^3 以上、好ましくは 2.0 g/cm^3 以上、より好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、また、通常、 5.0 g/cm^3 以下、好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.0 g/cm^3 以下である。正極活物質層の密度が上記範囲を上回ると、活物質層内部への電解液の浸透性が低下し、高率充放電特性の悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、活物質間の導電性が低下し、高率充放電特性の悪化を招く場合がある。

集電体としては各種のものが用いることができるが、通常は金属や合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、好ましいのは銅である。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が挙げられ、好ましいのはアルミニウム又はその合金である。

【0080】

(セパレータ、外装体)

正極と負極の間には、短絡を防止するために多孔膜(セパレータ)を介在させる。この場合、電解液は多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が好ましい。

本発明に係る電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、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、ラミネートフィルム等が用いられる。

上記した本発明の非水系電解液二次電池の作動電圧は通常2V~6Vの範囲である。

【0081】

10

(作用機構)

本発明に係る非水系電解液が、高温保存時における特性劣化の抑制とガス発生を抑制する理由は明らかではなく、また、本発明は下記作用機構に限定されるものではないが、次のように推察される。

化学式(I)で表されるスルホン化合物は、吸着又は一部酸化分解して、正極表面上に硫黄原子を含む保護層を形成し、活性の高い正極と電解液成分との副反応を抑制していると考えられる。かつ、負極上で還元され負極表面上に安定な保護皮膜を形成することで、電解液成分の還元反応を抑制していると考えられる。

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物は、負極の表面に高温でも安定な保護被膜を形成し、負極と電解液成分の還元反応を抑制していると考えられる。

20

【0082】

更に、化学式(I)で表されるスルホン化合物と、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物、からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを同時に電解液に含有することで、単独で使用した場合よりも更に安定な複合皮膜が負極の表面に形成され、電解液成分の還元反応を抑制していると考えられる。かつ、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物は正極上での酸化反応によりガス発生を増加するが、化学式(I)で表されるスルホン化合物が吸着又は一部酸化分解して、正極表面上に硫黄原子を含む保護層を形成することで、正極上での電解液成分の副反応を抑制していると考えられる。

30

【実施例】

【0083】

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。

尚、下記実施例及び比較例で得られた電池の各評価方法を以下に示す。

[初期容量評価]

シート状非水系電解液二次電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、25において、0.2Cに相当する定電流で4.1Vまで充電した後、0.2Cの定電流で3Vまで放電した。これを3サイクル行って電池を安定させた。次いで、0.7Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を実施し、0.2Cの定電流で3Vまで放電して、初期放電容量を求めた。

40

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。

【0084】

[高温保存特性評価試験]

容量評価試験の終了したシート状電池を、エタノール浴中に浸して体積を測定した後、25において0.7Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電した。その後、85で1日間保存した。

50

電池を 25℃ まで冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、保存前後の体積変化から発生したガス量を求めた。

次に、25℃ において 0.2 C の定電流で 3 V まで放電させ、高温保存特性試験後の残存容量を測定し、初期放電容量に対する保存試験後の放電容量の割合を求め、これを高温保存後の残存容量 (%) とした。

【0085】

(実施例 1)

<非水系電解液の調製>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 3 : 7) に、非水系電解液中の含有量としてビス(ビニルスルホニル)メタン 0.05 質量% 及びビニレンカーボネート 2 質量% を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF₆ を 1 モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した。

10

【0086】

<正極の作製>

正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物 (LiCoO₂) 94 質量% と、導電材としてアセチレンブラック 3 質量% と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3 質量% とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ 15 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が 3.1 g/cm³ になるようにプレスして正極を作製した。

20

【0087】

<負極の作製>

負極活物質として人造黒鉛粉末 KS-44 (ティムカル社製、商品名) 98 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%) 100 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%) 2 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 10 μm の銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、負極活物質層の密度が 1.6 g/cm³ になるようにプレスして負極を作製した。

【0088】

<二次電池の作製>

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

30

このシート状非水系電解液二次電池を用いて、高温保存特性評価試験を実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0089】

(実施例 2)

実施例 1 の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタンの含有量を 0.05 質量% に代えて、0.1 質量% とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

40

【0090】

(実施例 3)

実施例 1 の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタンの含有量を 0.05 質量% に代えて、0.2 質量% とした以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0091】

(実施例 4)

実施例 1 の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタンの含有量を 0.05 質量

50

%に代えて、0.5質量%とした以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0092】

(実施例5)

実施例1の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタンの含有量を0.05質量%に代えて、1質量%とした以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0093】

(実施例6)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:7)に、非水系電解液中の含有量としてビス(ビニルスルホニル)メタン0.1質量%とビニレンカーボネート2質量%及びジフルオロリン酸リチウム(LiPO₂F₂)0.5質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

10

【0094】

(実施例7)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:7)に、非水系電解液中の含有量としてビス(ビニルスルホニル)メタン0.1質量%とビニレンカーボネート1質量%及びフルオロエチレンカーボネート1質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

20

【0095】

(実施例8)

実施例1の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタン0.05質量%に代えて、ビス[(ビニルスルホニル)メチル]エーテル0.1質量%とした以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

(実施例9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:7)に、非水系電解液中の含有量としてビス[(ビニルスルホニル)メチル]エーテル0.1質量%とビニレンカーボネート2質量%及びジフルオロリン酸リチウム(LiPO₂F₂)0.5質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

30

【0096】

(実施例10)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:7)に、非水系電解液中の含有量としてビス[(ビニルスルホニル)メチル]エーテル0.1質量%とビニレンカーボネート1質量%及びフルオロエチレンカーボネート1質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

40

(実施例11)

実施例1の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタン0.05質量%に代えて、ビスビニルスルホニルブタン0.1質量%とした以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

(実施例12)

実施例1の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタン0.05質量%に代えて

50

、N，N'-エチレンビス〔（ビニルスルホニル）アセトアミド〕0.1質量%とした以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

（実施例13）

実施例1の電解液において、ビス（ビニルスルホニル）メタン0.05質量%に代えて、ビス〔2-（アシルスルホニル）エチル〕スルホン0.1質量%とした以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0097】

（実施例14）

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（容量比2：5：3）に、非水系電解液中の含有量としてビス（ビニルスルホニル）メタン0.1質量%及びビニレンカーボネート2質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表2に示す。

【0098】

（実施例15）

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（容量比2：4：4）に、非水系電解液中の含有量としてビス（ビニルスルホニル）メタン0.1質量%及びビニレンカーボネート2質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表2に示す。

（実施例16）

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートと酪酸エチルの混合溶媒（容量比2：7：1）に、非水系電解液中の含有量としてビス（ビニルスルホニル）メタン0.1質量%及びビニレンカーボネート2質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表2に示す。

（実施例17）

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとフルオロベンゼンの混合溶媒（容量比2：7：1）に、非水系電解液中の含有量としてビス（ビニルスルホニル）メタン0.1質量%及びビニレンカーボネート2質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表2に示す。

【0099】

（比較例1）

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（容量比3：7）に、十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0100】

（比較例2）

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（容量比3：7）に、非水系電解液中の含有量としてビス（ビニルスルホニル）メタン0.1質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解し調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特

10

20

30

40

50

性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

(比較例 3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 3 : 7) に、非水系電解液中の含有量としてビス (ビニルスルホニル) メタン 1 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

(比較例 4)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 3 : 7) に、非水系電解液中の含有量としてビス [(ビニルスルホニル) メチル] エーテル 0 . 1 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

(比較例 5)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 3 : 7) に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 2 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

(比較例 6)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 3 : 7) に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 2 質量 % 及びジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2) 0 . 5 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 5 】

(比較例 7)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 3 : 7) に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 1 質量 % 及びフルオロエチレンカーボネート 1 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

(比較例 8)

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 2 : 5 : 3) に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 2 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

(比較例 9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (容量比 2 : 4 : 4) に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 2 質量 % を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル / リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温

10

20

30

40

50

保存特性評価試験を行った。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 10)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートと酪酸エチルの混合溶媒(容量比 2 : 7 : 1)に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 2 質量%を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 11)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとフルオロベンゼンの混合溶媒(容量比 2 : 7 : 1)に、非水系電解液中の含有量としてビニレンカーボネート 2 質量%を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1 モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例 1 と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、高温保存特性評価試験を行った。評価結果を表 2 に示す。

10

【0108】

【表 1】

表 1

| | 高温保存後 残存容量 (%) | 高温保存後 発生ガス量 (ml) |
|--------|----------------------|------------------------|
| 実施例 1 | 87 | 0.24 |
| 実施例 2 | 89 | 0.22 |
| 実施例 3 | 88 | 0.19 |
| 実施例 4 | 87 | 0.13 |
| 実施例 5 | 86 | 0.11 |
| 実施例 6 | 90 | 0.21 |
| 実施例 7 | 90 | 0.23 |
| 実施例 8 | 87 | 0.25 |
| 実施例 9 | 90 | 0.26 |
| 実施例 10 | 91 | 0.27 |
| 実施例 11 | 90 | 0.21 |
| 実施例 12 | 86 | 0.23 |
| 実施例 13 | 90 | 0.23 |
| 比較例 1 | 82 | 0.29 |
| 比較例 2 | 84 | 0.17 |
| 比較例 3 | 83 | 0.10 |
| 比較例 4 | 83 | 0.19 |
| 比較例 5 | 87 | 0.40 |
| 比較例 6 | 89 | 0.38 |
| 比較例 7 | 88 | 0.40 |

20

30

40

【0109】

表 1 より、本発明にかかる非水系電解液を用いる(実施例 1 ~ 13)と、化学式(I)で表されるスルホン化合物を含有しない場合(比較例 1 及び 5 ~ 7)に比べ、高温保存後のガス発生量が少なく、高温保存特性が向上することがわかる。かつ、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物を含有しない場合(比較例 1 ~ 4)との比較により、高温保存後残存容量が増加し、高温保存特性が向上することがわかる。

【0110】

【表 2】

表 2

| | 高温保存後 残存容量 (%) | 高温保存後 発生ガス量 (ml) |
|--------|----------------------|------------------------|
| 実施例 14 | 90 | 0.23 |
| 実施例 15 | 86 | 0.20 |
| 実施例 16 | 86 | 0.21 |
| 実施例 17 | 90 | 0.24 |
| 比較例 8 | 89 | 0.44 |
| 比較例 9 | 84 | 0.38 |
| 比較例 10 | 83 | 0.35 |
| 比較例 11 | 88 | 0.46 |

10

【0111】

表 2 より、本発明にかかる非水系電解液を用いると、非水溶媒として少なくともエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含有し、かつジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの容量比（ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート）が 1.1 以上である場合（実施例 14）や、非水溶媒としてエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートを含有する場合（実施例 15）、非水溶媒としてカルボン酸エステルを含有する場合（実施例 16）、非水溶媒としてフッ化ベンゼンを含有する場合（実施例 17）においても、化学式（I）で表されるスルホン化合物と、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、及びフッ素原子を有する環状カーボネート化合物、からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とを同時に含有しない場合（比較例 8～11）に比べ、高温保存後残存容量が増加し、高温保存後のガス発生量が少なく、高温保存特性が向上することがわかる。

20

【0112】

[負極充放電効率試験]

コイン型非水系電解液二次電池を、25℃において、0.05Cに相当する定電流で 10mVまで充電した後、10mVの定電圧で負極活物質あたりの充電容量が 350mAh/gになるまで充電を実施し、次いで 0.1Cの定電流で 1.5Vまで放電して、放電容量と充電容量の比から充放電効率を求めた。

30

【0113】

(実施例 18)

<非水系電解液の調製>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（容量比 3:3:4）に、非水系電解液中の含有量としてビス（ビニルスルホニル）メタン 0.5 質量%、及びビニレンカーボネート 2 質量%を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF₆を 1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した。

40

【0114】

<負極の作製>

負極活物質として人造黒鉛粉末 KS-44（ティムカル社製、商品名）98 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ション（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%）100 質量部、及び、スチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパーション（スチレン-ブタジエンゴムの濃度 50 質量%）2 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 10 μm の銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、負極活物質層の密度が 1.

50

6 g / cm³になるようにプレスして負極を作製した。

【0115】

<コイン型二次電池の作製>

上記の負極とポリエチレン製のセパレータ、及びリチウム箔を、リチウム箔、セパレータ、負極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をステンレス製のケースに入れ樹脂製のガasketを設置し、次いで非水系電解液を注液した後、ステンレス製の封口板にて密閉することで、コイン型の非水系電解液二次電池を作製した。

このコイン型非水系電解液二次電池を用いて、負極充放電効率試験を実施した。評価結果を表3に示す。尚、表3中のBVSM、VCはそれぞれ、ビス(ビニルスルホニル)メタン、ビニレンカーボネートを表します。

10

【0116】

(実施例19)

実施例18の電解液において、ビス(ビニルスルホニル)メタンの含有量を0.5質量%に代えて、1質量%とした以外、実施例11と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、負極充放電効率試験を行った。評価結果を表3に示す。

【0117】

(比較例12)

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:3:4)に、十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例11と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、負極充放電効率試験を行った。評価結果を表3に示す。

20

【0118】

(比較例13)

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:3:4)に、非水系電解液中の含有量としてビス(ビニルスルホニル)メタン0.5質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例11と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、負極充放電効率試験を行った。評価結果を表3に示す。

【0119】

(比較例14)

エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(容量比3:3:4)に、非水系電解液中の含有量として、ビニレンカーボネート2質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1モル/リットルの割合となるように溶解して電解液を調製した以外、実施例11と同様にして非水系電解液二次電池を作製し、負極充放電効率試験を行った。評価結果を表3に示す。

30

【0120】

【表3】

表3

| | スルホン化合物 | VC (質量%) | 負極充放電効率 (%) |
|-------|---------------|-------------|----------------|
| | BVSM (質量%) | | |
| 実施例18 | 0.5 | 2 | 82 |
| 実施例19 | 1 | 2 | 89 |
| 比較例12 | — | — | 57 |
| 比較例13 | 0.5 | — | 79 |
| 比較例14 | — | 2 | 67 |

40

【0121】

表3より、本発明にかかる非水系電解液を用いると、非水溶媒としてプロピレンカーボ

50

ネートを含有する場合（実施例 1 1 及び 1 2）においても、化学式（I）で表されるスルホン化合物を含有しない場合（比較例 1 0 及び 1 1）や炭素 - 炭素不飽和結合を有する環状カーボネート化合物、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩、フッ素原子を有する環状カーボネート化合物を含有しない場合（比較例 1 2）に比べ、高い負極充放電効率を得られており、非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用した電解液中で黒鉛負極を用いることができることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0 1 2 2】

本発明によれば、高容量で、高温保存特性、特に高温保存時のガス発生抑制に優れた非水系電解液電池を提供することができる。