

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6031868号
(P6031868)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年11月4日 (2016.11.4)

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

請求項の数 4 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2012-163347 (P2012-163347)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成24年7月24日 (2012.7.24)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2013-51198 (P2013-51198A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年3月14日 (2013.3.14)	(74) 代理人	100100549
審査請求日	平成27年6月23日 (2015.6.23)		弁理士 川口 嘉之
(31) 優先権主張番号	特願2011-166948 (P2011-166948)	(74) 代理人	100105407
(32) 優先日	平成23年7月29日 (2011.7.29)		弁理士 高田 大輔
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100126505
			弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100137822
			弁理士 香坂 薫
		(74) 代理人	100151596
			弁理士 下田 俊明

最終頁に続く

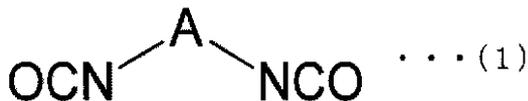
(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いた非水系電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともリチウム塩と非水系有機溶媒とからなる非水系電解液であって、該非水系電解液が、少なくとも(A)下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物、及び、(B)フッ素原子を有する環状カーボネート含有し、下記(i)、(ii)、及び(iii)の条件を満たすことを特徴とする非水系電解液。

【化1】



(式(1)中、Aは炭素数4~6のシクロアルキレン基を1つ有する炭素数4~15の有機基である。)

(i) 該一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が、該非水系電解液中に0.001~10質量%含有されている。

(ii) 該フッ素原子を有する環状カーボネート化合物が、該非水系電解液中に0.1質量%以上含有されている。

(iii) 該フッ素原子を有する環状カーボネート化合物が、該非水系有機溶媒100体積%中、40体積%以下含有されている。

【請求項2】

前記フッ素原子を有する環状カーボネートが、モノフルオロエチレンカーボネート、4, 4 - ジフルオロエチレンカーボネート、および4, 5 - ジフルオロエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物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】

前記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物と前記フッ素原子を有する環状カーボネート化合物の配合質量比が、0.4:100~100:100であ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。

【請求項4】

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乃至3のいずれか1項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。

10

【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。

20

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質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。

30

このようなリ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、電極と電解液との副反応により、充放電容量が低下することが知られており、電池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。

【0004】

特許文献1には、イソシアネート基を有する化合物を非水系電解液に添加することで、負極上での溶媒の分解反応が抑制され、電池のサイクル特性が向上することが開示されている。

40

また、特許文献2には、イソシアネート基を有する化合物と不飽和環状炭酸エステルを非水系電解液に添加することで、負極上に段階的に被膜が形成され、電池のサイクル特性が向上することが開示されている。

また、特許文献3には、正極が、リン酸塩で被覆された正極活物質を含有し、電解液が、非水溶媒と、電解質塩と、イソシアネート化合物とを含む電解液を含有する非水電解質二次電池を用いることで、高温保存時の膨れの抑制効果が得られることが報告されている。

また、特許文献4には、正極に水分が50~1000ppm含有し、電解質が、イソシアネート化合物と芳香族化合物を含有する非水電解質電池を用いることで、高温サイクル

50

時の電池特性が改善されることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-259641号公報

【特許文献2】特開2006-164759号公報

【特許文献3】特開2011-014379号公報

【特許文献4】特開2011-028860号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【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、正極の利用範囲を広げて高電位まで使用する方法や、電極の活物質層を加圧して高密度化し、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が検討されている。しかし、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。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、電池容量が低下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。また、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。

20

【0007】

よって、上記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に記載されている添加剤を非水電解質に含有させると、正極ならびに負極上において添加剤の副反応も同時に進行する。その結果、初期容量や高温保存特性が低下するといった問題があった。

特許文献2に記載されている添加剤を非水電解質に含有させても副反応は完全には抑制できず、サイクル特性としては未だ満足しうるものではなかった。

30

また、特許文献3及び4に記載されている非水電解液を使用した場合、高電位下で使用した場合では放電容量維持率の低下が見られるものであった。

【0008】

そこで本発明は、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、サイクル特性の向上と高温保存特性の劣化を抑制する非水系電解液と、この非水系電解液を用いた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】

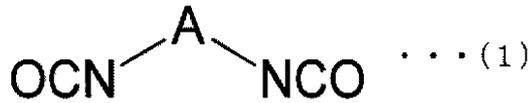
本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の化合物を電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

すなわち、本発明の要旨は、下記に示すとおりである。

(a) 少なくともリチウム塩と非水系有機溶媒とからなる非水系電解液であって、該非水系電解液が、少なくとも(A)下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物、及び、(B)フッ素原子を有する環状カーボネート含有し、下記(i)、(ii)、及び(iii)の条件を満たすことを特徴とする非水系電解液。

【化 1】



(式(1)中、Aは炭素数4～6のシクロアルキレン基を1つ有する炭素数4～15の有機基である。)

(i) 該一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が、該非水系電解液中に0.001～10質量%含有されている。

(ii) 該フッ素原子を有する環状カーボネート化合物が、該非水系電解液中に0.1質量%以上含有されている。

(iii) 該フッ素原子を有する環状カーボネート化合物が、該非水系有機溶媒100体積%中、40体積%以下含有されている。

(b) 前記フッ素原子を有する環状カーボネートが、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする(a)に記載の非水系電解液。

(c) 前記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物と前記フッ素原子を有する環状カーボネート化合物の配合質量比が、0.4:100～100:100であることを特徴とする(a)または(b)に記載の非水系電解液。

(d) 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(a)乃至(c)のいずれか1つ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。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、非水系電解液電池の高温保存時における容量劣化ならびにサイクル時における容量劣化を抑制し、高電流密度下での優れた充放電特性を兼ね備えた非水系電解液電池を提供することができる。

本発明の非水系電解液を用いて作製された非水系電解液二次電池、及び本発明の非水系電解液二次電池が、高温保存時における容量劣化ならびにサイクル時における容量劣化の抑制、ならびに高電流密度下での優れた充放電特性を改善できる作用・原理は明確ではないが、以下のように考えられる。ただし、本発明は、以下に記述する作用・原理に限定されるものではない。

従来、特許文献1および2に記載されているイソシアネート基を有する化合物を用いた場合、負極上にイソシアネート基を有する化合物由来の皮膜が形成されることが知られていた。しかし、同時に正負極上での電気化学的副反応による劣化が進行し、サイクル特性、高温保存特性ならびに高電流密度下の充放電特性などの電池特性は未だ満足しうるものではなかった。また、フッ素原子を有する環状カーボネートは負極上で還元されることで、有機アニオン化合物を生じるが、それ単独の安定性は低い。その結果、高温保存やサイクル時などに溶出することで電池特性が劣化するため不十分であった。

本発明者等はこの点に着目し、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物(以下、環状ジイソシアネート化合物と略記する場合がある)とフッ素原子を有する環状カーボネートを非水系電解液に含有させることで、高温保存時における容量劣化ならびにサイクル時における容量劣化が抑制され、高電流密度下での充放電特性が向上することを見出した。フッ素原子を有する環状カーボネートの還元によって生成するアニオン化合物と環状ジイソシアネート化合物は、相互作用することで良質な複合皮膜を形成する。さらに、環状ジイソシアネート化合物は立体的に大きな環構造を有しているため、正負極での電気化学的副反応が進行しにくい。その結果、サイクル特性ならびに高温保存特性向上効果が顕著に発現する。

すなわち、本発明によれば、サイクル特性ならびに高温保存特性に優れた非水系電解液

10

20

30

40

50

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】

【0011】

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。

【0012】

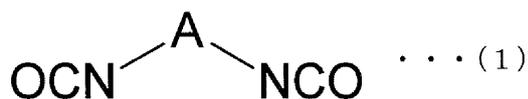
1. 非水系電解液

1-1. 一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物ならびにフッ素原子を有する環状カーボネート

本発明の非水系電解液は、少なくとも下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物及びフッ素原子を有する環状カーボネートを含有することを特徴とする。

<一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物>

【化2】



【0013】

上記一般式(1)中、Aは炭素数4~6のシクロアルキレン基を1つ有する炭素数4~15の有機基である。また、上記シクロアルキレン基上の水素原子は、メチル基またはエチル基で置換されてもよい。環構造を有するジイソシアネート基は、後述するフッ素原子を有する環状カーボネートと負極上に複合的な被膜を形成する。また、炭素数4~6のシクロアルキレン基を有し、立体的に嵩高い分子であるため、正負極上での電気化学的副反応が起こりにくく、その結果サイクル特性、高温保存特性ならびに高電流密度下での充放電特性が向上する。

ここで、有機基とは、炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子およびハロゲン原子からなる群から選ばれる原子で構成された官能基のことを表し、好ましくは炭素原子及び水素原子からなる炭化水素基である。

シクロアルキレン基に結合する基の結合部位は特段限定されず、メタ位、パラ位、オルト位のいずれであってもよいが、メタ位であることが好ましい。また、シクロアルキレン基はシクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基であることが好ましく、シクロヘキシレン基であることがより好ましい。

【0014】

また、シクロアルキレン基とイソシアネート基との間には炭素数1~3のアルキレン基を有していることが好ましい。アルキレン基を有することで立体的に嵩高くなるため、正極上での副反応が起こりにくくなる。さらにアルキレン基が炭素数1~3であれば全分子量に対するイソシアネート基の占める割合が大きく変化しないため、本発明の効果が顕著に発現しやすくなる。

【0015】

上記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物の分子量は特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは80以上であり、より好ましくは115以上、さらに好ましくは170以上であり、また、300以下であり、より好ましくは230以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対するジイソシアネート化合物の溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。ジイソシアネート化合物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。また、市販品を用いてもよい。

【0016】

一般式(1)で表されるジイソシアネート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。

10

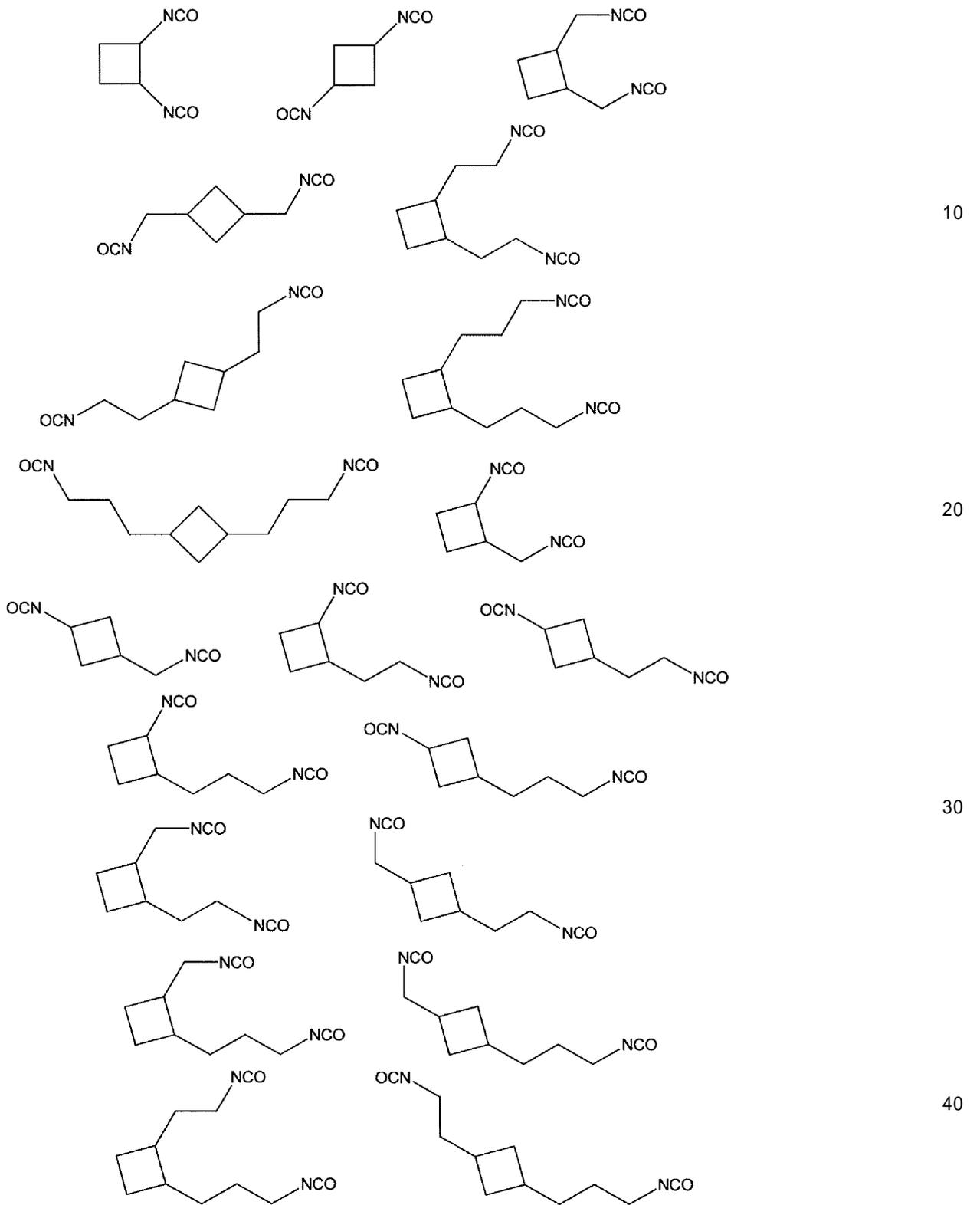
20

30

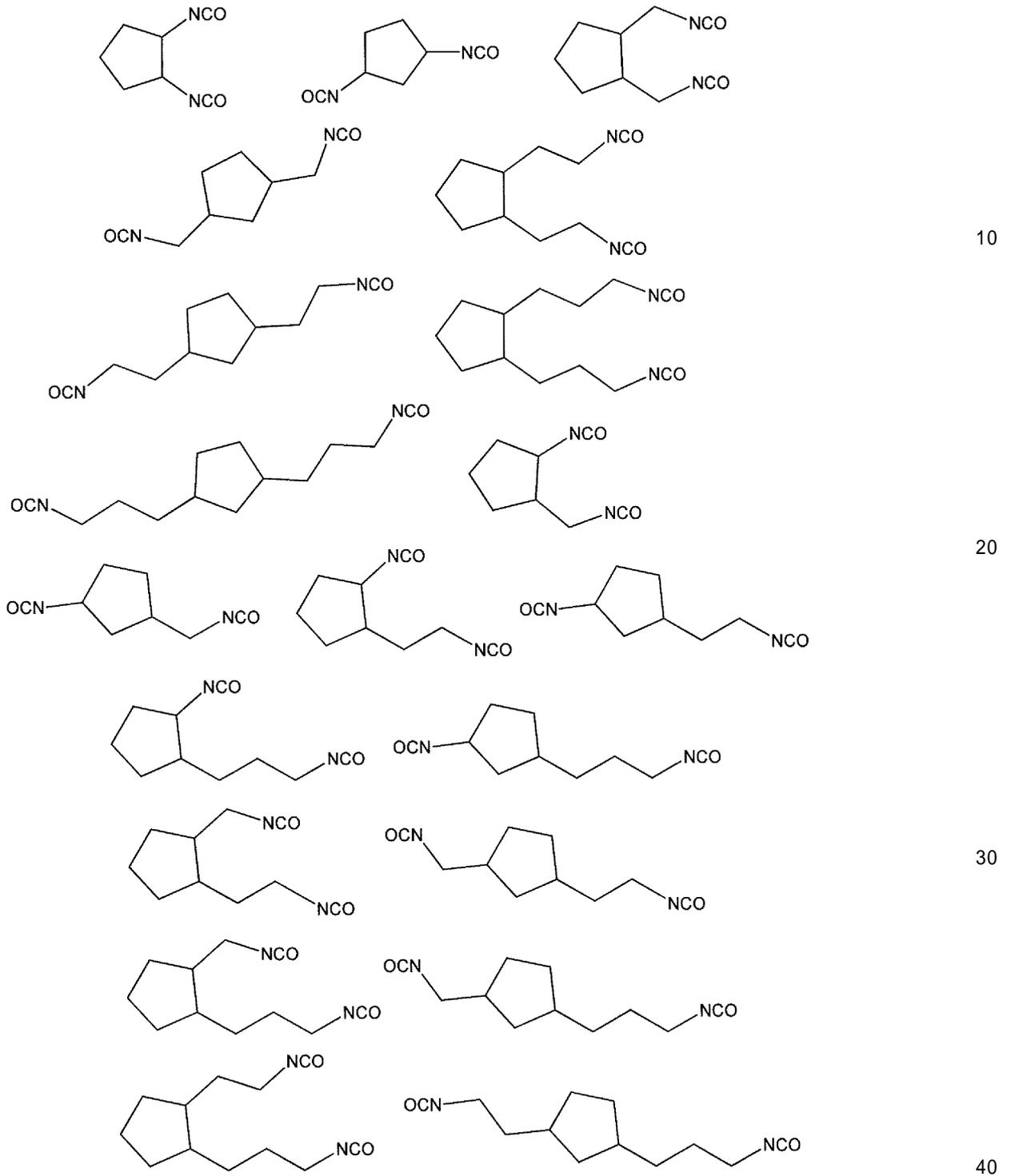
40

50

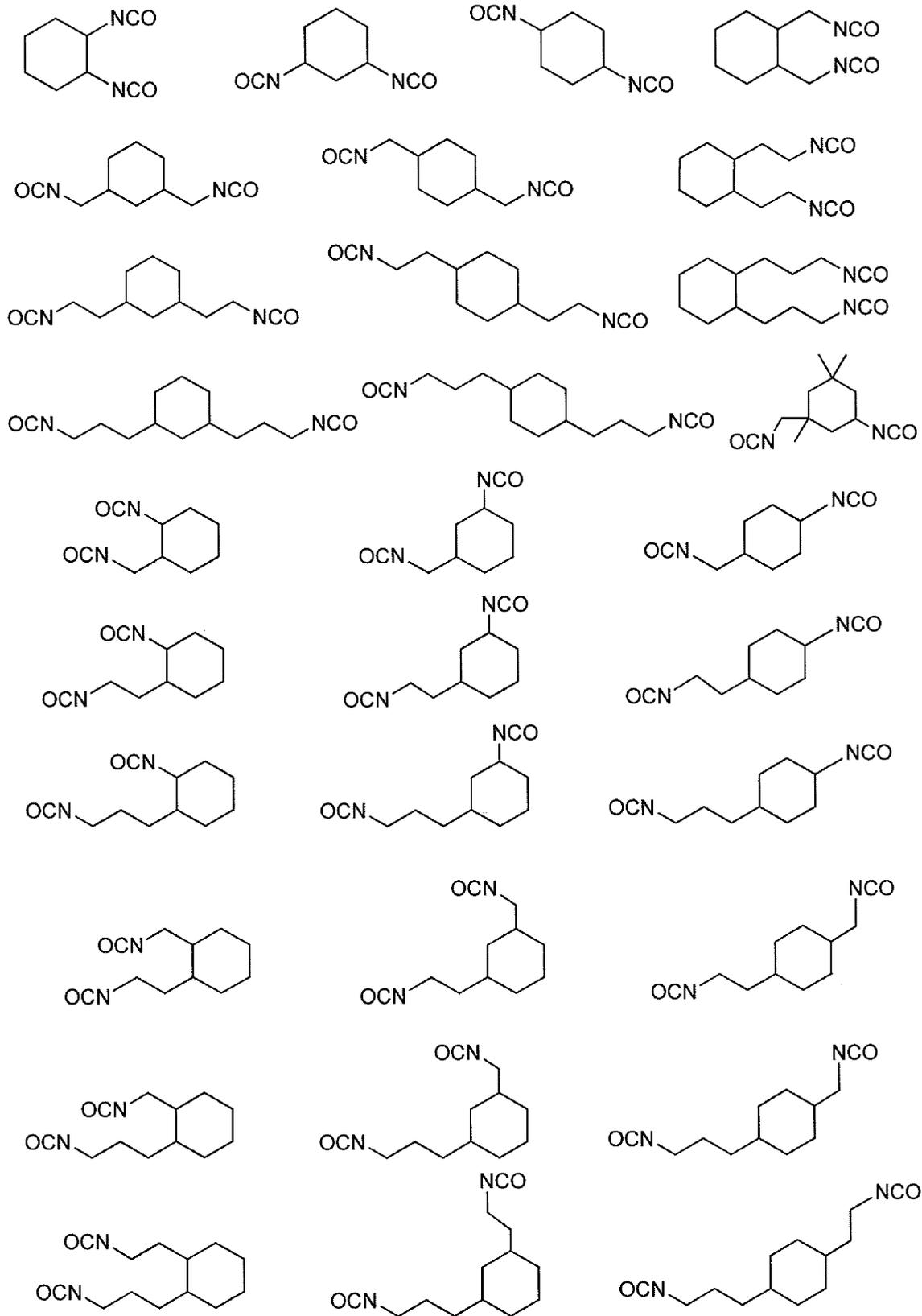
【化 3】



【化 4】



【化5】



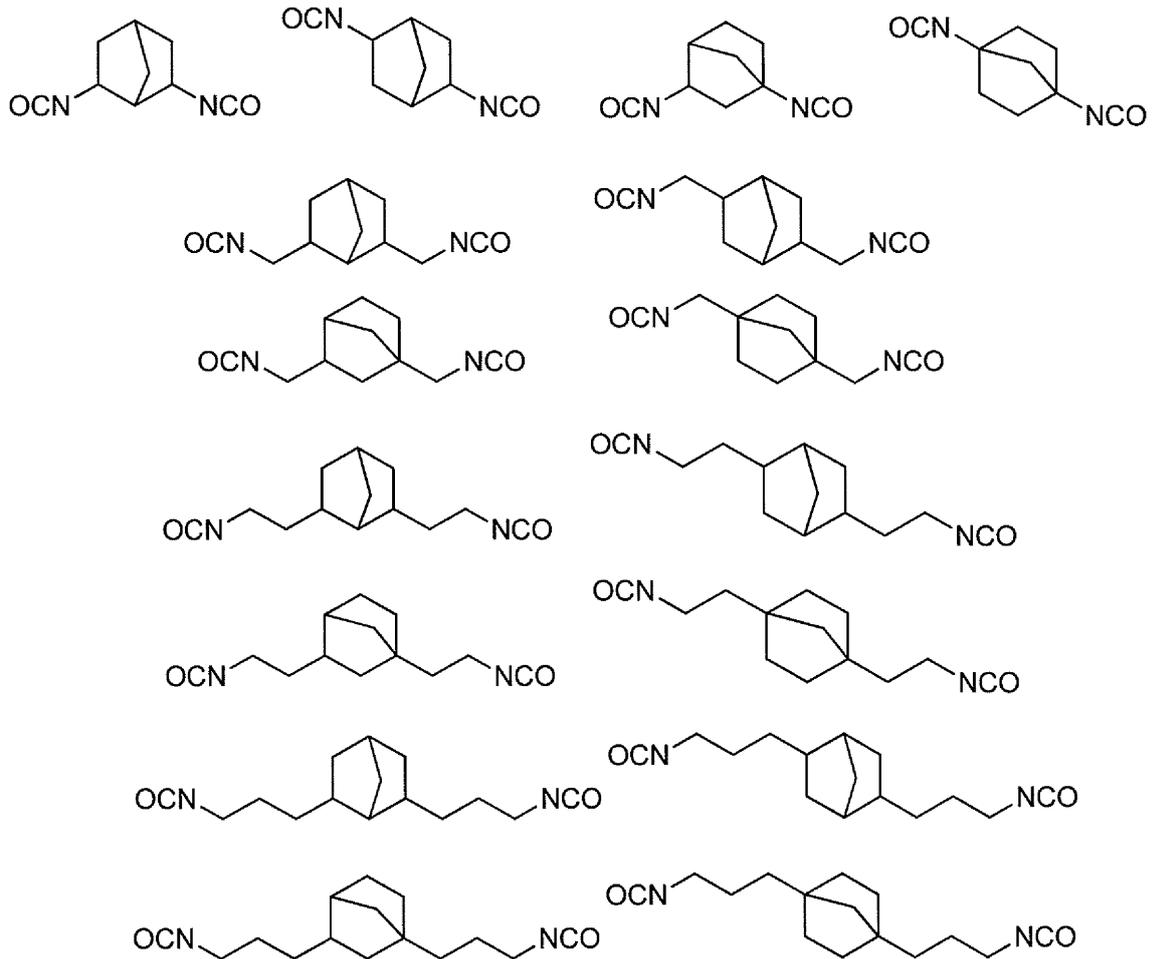
10

20

30

40

【化6】



10

20

【0017】

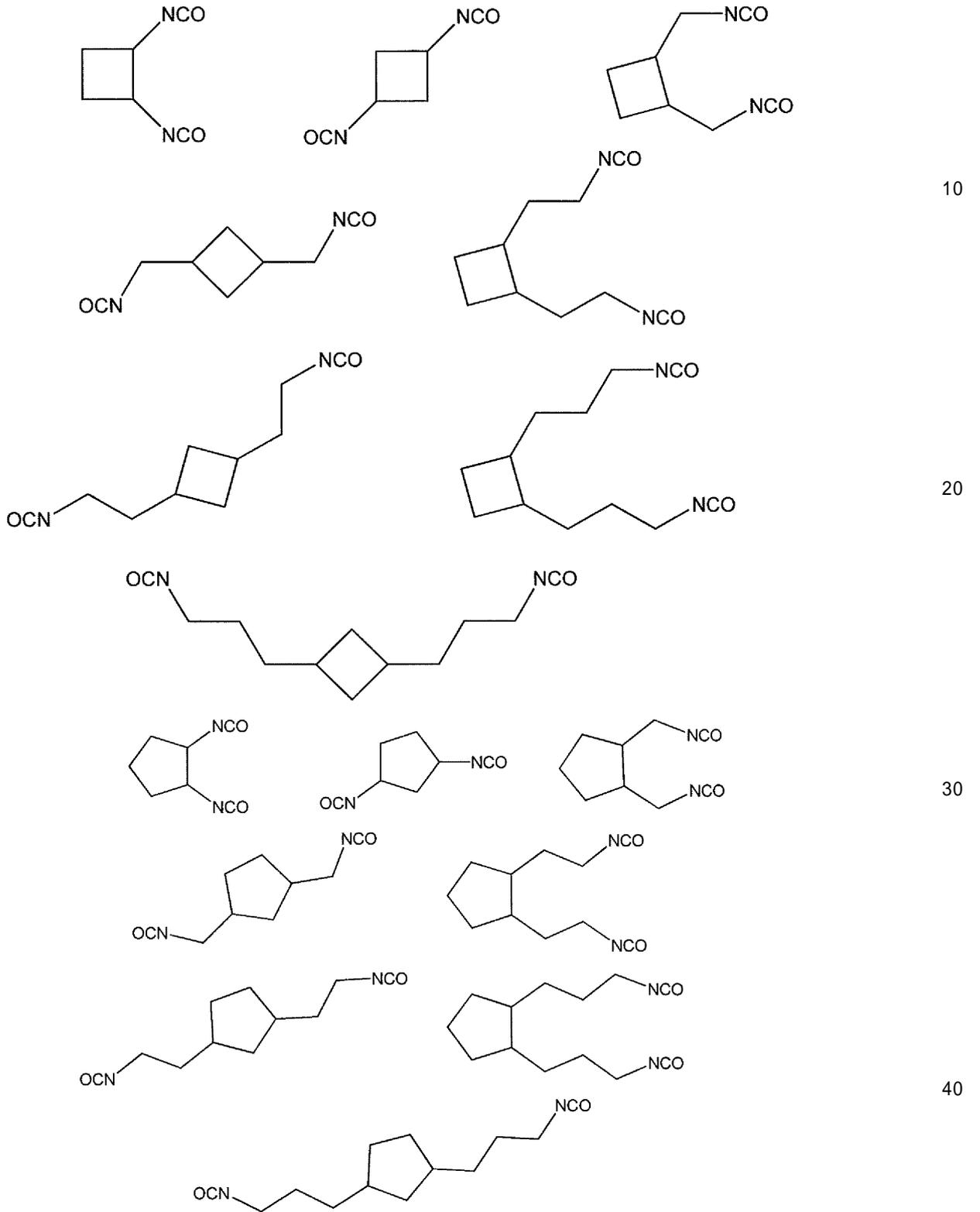
これらのシクロアルカン構造を有するジイソシアネート化合物は、フッ素原子を有する環状カーボネートと負極上に複合的な被膜を形成する。さらに、環構造を有し立体的に嵩高いため分子であるため、正負極上での電気化学的副反応が起こりにくい。その結果、サイクル特性ならびに高温保存特性が向上するため好ましい。

30

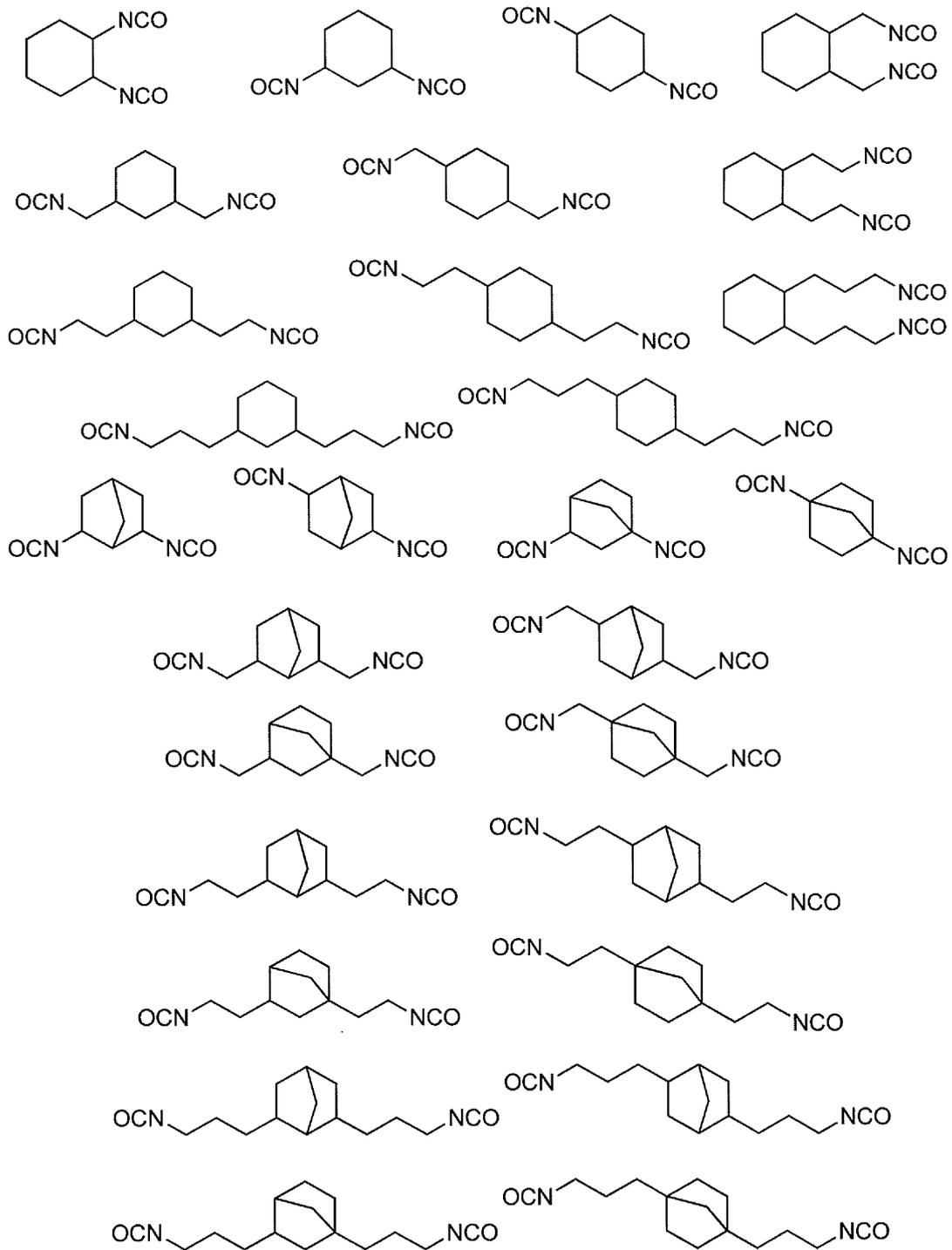
【0018】

また、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物は、以下に示す化合物であることがより好ましい。

【化7】



【化 8】



10

20

30

40

これらのジイソシアネート化合物は、その分子の対称性からイソシアネート基の反応性が等しく、より重合度の高い安定な複合的な被膜が形成され、その結果、電池特性がさらに向上するため、より好ましい。

【0019】

本発明に用いるジイソシアネート化合物は、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有してもよい。本発明の非水系電解液全体に対するジイソシ

50

アネート化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.001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、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

【0020】

<フッ素原子を有する環状カーボネート>

フッ素原子を有する環状カーボネート（以下、「フッ素化環状カーボネート」と略記する場合がある）としては、フッ素原子を有する環状カーボネートであれば、特に制限はない。

10

フッ素化環状カーボネートとしては、炭素原子数2～6のアルキレン基を有する環状カーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられ、例えばエチレンカーボネートのフッ素化物、及びその誘導体が挙げられる。エチレンカーボネートのフッ素化物の誘導体としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素原子数1～4個のアルキル基）で置換されたエチレンカーボネートのフッ素化物が挙げられる。中でもフッ素原子を1～8個有するエチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

【0021】

具体的には、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4-フルオロ-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-フルオロ-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-(フルオロメチル)-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-(トリフルオロメチル)-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-(フルオロメチル)-5-フルオ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、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。

20

【0022】

中でも、モノフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種が、高イオン伝導性を与え、かつ好適に界面保護被膜を形成する点でより好ましい。

30

フッ素化環状カーボネートは、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有してもよい。

【0023】

フッ素化環状カーボネートの含有量は、非水系電解液に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下である。また、フッ素化環状カーボネートを非水系有機溶媒として用いる場合の配合量は、非水系溶媒100体積%中、好ましくは1体積%以上、より好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは10体積%以上であり、また、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。

40

上記範囲内であれば、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やすく、高温保存特性の低下や、ガス発生量の増加により、放電容量維持率が低下することを回避しやすい。

【0024】

本発明の非水系電解液において、上記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物とフッ素原子を有する環状カーボネートは、負極上に複合的な被膜を形成する。このような被膜を良好に形成する観点から、上記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物とフッ素化環状カーボネートの配合質量比は、0.4:100～100:100であるこ

50

とが好ましく、1 : 100 ~ 50 : 100であることがより好ましく、1.4 : 100 ~ 30 : 100であることがさらに好ましい。この範囲で配合した場合、各添加剤の正負極での副反応を効率よく抑制でき、電池特性が向上する。

【0025】

1 - 2 . 電解質

<リチウム塩>

本発明の非水系電解液に用いる電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、この用途に用いることが知られているものであれば特に制限がなく、任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

【0026】

例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiWF_7 等の無機リチウム塩；

LiWOF_5 等のタングステン酸リチウム類；

HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム塩類；

FSO_3Li 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸リチウム塩類；

$\text{LiN}(\text{FCO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のリチウムイミド塩類；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等のリチウムメチド塩類；

リチウムジフルオロオキサトボレート、リチウムビス(オキサト)ボレート等のリチウムオキサトボレート塩類；

リチウムテトラフルオロ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、リチウムトリス(オキサト)ホスフェート等のリチウムオキサトホスフェート塩類；

その他、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類；等が挙げられる。

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 FSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、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、リチウムテトラフルオロ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、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等が出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から特に好ましい。

【0027】

これらのリチウム塩は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 や、 LiPF_6 と FSO_3Li 等の併用であり、負荷特性やサイクル特性を向上させる効果がある。この場合、非水系電解液全体100質量%に対する LiBF_4 或いは FSO_3Li の濃度は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

10

20

30

40

50

、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上であり、一方その上限は通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

【0028】

また、他の一例は、無機リチウム塩と有機リチウム塩との併用であり、この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。有機リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、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、リチウムテトラフルオロ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、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等であるのが好ましい。この場合には、非水系電解液全体100質量%に対する有機リチウム塩の割合は、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上、好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

【0029】

非水系電解液中のこれらのリチウム塩の濃度は、本発明の効果を損なわない限り、その含有量は特に制限されないが、電解液の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確保する点から、非水系電解液中のリチウムの総モル濃度は、好ましくは0.3mol/L以上、より好ましくは0.4mol/L以上、さらに好ましくは0.5mol/L以上であり、また、好ましくは3mol/L以下、より好ましくは2.5mol/L以下、さらに好ましくは2.0mol/L以下である。この範囲であれば、荷電粒子であるリチウムが少なすぎず、また粘度を適切な範囲とすることができるため、良好な電気伝導度を確保しやすくなる。

【0030】

1-3. 非水系有機溶媒

本発明における非水系有機溶媒については特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることが可能である。これらを例示すると、フッ素原子を有していない環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、スルホン系化合物等が挙げられる。

【0031】

<フッ素原子を有していない環状カーボネート>

フッ素原子を有していない環状カーボネートとしては、炭素数2~4のアルキレン基を有する環状カーボネートが挙げられる。

炭素数2~4のアルキレン基を有する、フッ素原子を有していない環状カーボネートの具体的な例としては、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が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートがリチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から特に好ましい。

【0032】

フッ素原子を有していない環状カーボネートは、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有してもよい。

【0033】

フッ素原子を有していない環状カーボネートの配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、1種を単独で用いる場合の配合量の下限は、非水系有機溶媒100体積%中、5体積%以上、より好ましくは10体積%以上である。この範囲とすることで、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。また上限は、95体積%以下、より好ましくは90体積%以下、さらに好ましくは85体積%以下である。この範囲とすることで、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液電池の負荷特性を良好な

10

20

30

40

50

範囲としやすくなる。

【 0 0 3 4 】

< 鎖状カーボネート >

鎖状カーボネートとしては、炭素数 3 ~ 7 の鎖状カーボネートが好ましく、炭素数 3 ~ 7 のジアルキルカーボネートがより好ましい。

鎖状カーボネートの具体例としては、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、ジイソプロピルカーボネート、n - プロピルイソプロピルカーボネート、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、n - ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t - ブチルメチルカーボネート、エチル - n - プロピルカーボネート、n - ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t - ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

中でも、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、ジイソプロピルカーボネート、n - プロピルイソプロピルカーボネート、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が好ましく、特に好ましくは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である。

【 0 0 3 6 】

また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート類（以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある）も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1 以上であれば特に制限されないが、通常 6 以下であり、好ましくは 4 以下である。フッ素化鎖状カーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、それらは互いに同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。フッ素化鎖状カーボネートとしては、フッ素化ジメチルカーボネート及びその誘導体、フッ素化エチルメチルカーボネート及びその誘導体、フッ素化ジエチルカーボネート及びその誘導体等が挙げられる。

20

【 0 0 3 7 】

フッ素化ジメチルカーボネート及びその誘導体としては、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）カーボネート等が挙げられる。

30

【 0 0 3 8 】

フッ素化エチルメチルカーボネート及びその誘導体としては、2 - フルオロエチルメチルカーボネート、エチルフルオロメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルメチルカーボネート、2 - フルオロエチルフルオロメチルカーボネート、エチルジフルオロメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2 - ジフルオロエチルフルオロメチルカーボネート、2 - フルオロエチルジフルオロメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

フッ素化ジエチルカーボネート及びその誘導体としては、エチル - (2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル - (2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、ビス(2 - フルオロエチル)カーボネート、エチル - (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 - 2' - フルオロエチルカーボネート、ビス(2, 2 - ジフルオロエチル)カーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 2' - フルオロエチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 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)カーボネート等が挙げられる。

40

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

鎖状カーボネートの配合量は、非水系有機溶媒 100 体積%中、好ましくは 5 体積%以

50

上、より好ましくは10体積%以上、さらに好ましくは15体積%以上である。このように下限を設定することにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。また、鎖状カーボネートは、非水系有機溶媒100体積%中、90体積%以下、より好ましくは85体積%以下であることが好ましい。このように上限を設定することにより、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

【0042】

<環状カルボン酸エステル>

環状カルボン酸エステルとしては、炭素原子数が3~12のものが好ましい。

10

具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンがリチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から特に好ましい。

【0043】

環状カルボン酸エステルは、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。

環状カルボン酸エステルの配合量は、通常、非水系有機溶媒100体積%中、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上である。この範囲であれば、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの配合量は、好ましくは50体積%以下、より好ましくは40体積%以下である。このように上限を設定することにより、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくなる。

20

【0044】

<鎖状カルボン酸エステル>

鎖状カルボン酸エステルとしては、炭素数が3~7のものが好ましい。

具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-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-n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸-n-プロピル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸-n-プロピル、イソ酪酸イソプロピル等が挙げられる。

30

【0045】

中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-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、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が、粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

【0046】

鎖状カルボン酸エステルは、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

鎖状カルボン酸エステルの配合量は、通常、非水系有機溶媒100体積%中、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上である。このように下限を設定することで、非水系電解液の電気伝導率を改善し、非水系電解液電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、鎖状カルボン酸エステルの配合量は、非水系有機溶媒100体積%中、好ましくは60体積%以下、より好ましくは50体積%以下である。このように上限を設定することで、負極抵抗の増大を抑制し、非水系電解液電池の大電流放電特性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなる。

【0047】

<エーテル系化合物>

エーテル系化合物としては、一部の水素がフッ素にて置換されていてもよい炭素数3~

50

10の鎖状エーテル、及び炭素数3～6の環状エーテルが好ましい。

【0048】

炭素数3～10の鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジ(2-フルオロエチル)エーテル、ジ(2,2-ジフルオロエチル)エーテル、ジ(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル、エチル(2-フルオロエチル)エーテル、エチル(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル、エチル(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2,2,2-トリフルオロエチル)エーテル、(2-フルオロエチル)(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)エーテル、(2,2,2-トリフルオロエチル)(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)エーテル、エチル-n-プロピルエーテル、エチル(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、エチル(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、エチル(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、エチル(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、2-フルオロエチル-n-プロピルエーテル、(2-フルオロエチル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(2-フルオロエチル)(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2-フルオロエチル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-n-プロピルエーテル、(2,2,2-トリフルオロエチル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(2,2,2-トリフルオロエチル)(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2,2,2-トリフルオロエチル)(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2,2,2-トリフルオロエチル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-n-プロピルエーテル、(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(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-n-プロピル)エーテル、(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(2,2,3,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(n-プロピル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(3-フルオロ-n-プロピル)エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル)(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(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)エーテル、(3-フルオロ-n-プロピル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)エーテル、(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)エーテル、(2,2,3,3-テトラフルオロ-n-プロピル)(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-n-プロピル)エーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジメトキシメタン、メトキシエトキシメタン、メトキシ(2-フルオロエトキシ)メタン、メトキシ(2,2,2-トリフルオロエトキシ)メタン、メトキシ(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジエトキシメタン、エトキシ(2-フルオロエトキシ)メタン、エトキシ(2,2,2-トリフルオロエトキシ)メタン、エトキシ(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(2-フルオロエトキシ)メタン、(2-フルオロエトキシ)(2,2,2-トリフルオロエトキシ)メタン、(2-フルオロエトキシ)(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(2,2,2-トリフルオロエトキシ)メタン、(2,2,2-トリフルオロエトキシ)(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジ(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)メタン、ジメトキシエタン

10

20

30

40

50

、メトキシエトキシエタン、メトキシ(2-フルオロエトキシ)エタン、メトキシ(2,2-トリフルオロエトキシ)エタン、メトキシ(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジエトキシエタン、エトキシ(2-フルオロエトキシ)エタン、エトキシ(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン、エトキシ(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(2-フルオロエトキシ)エタン、(2-フルオロエトキシ)(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン、(2-フルオロエトキシ)(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン、(2,2,2-トリフルオロエトキシ)(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)エタン、ジ(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)エタン、エチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

10

【0049】

炭素数3~6の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、3-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、2-メチル-1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等、及びこれらのフッ素化合物が挙げられる。

【0050】

中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離性を向上させる点で好ましく、特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

20

【0051】

エーテル系化合物は、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。

エーテル系化合物の配合量は、通常、非水系有機溶媒100体積%中、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上、さらに好ましくは15体積%以上、また、好ましくは70体積%以下、より好ましくは60体積%以下、さらに好ましくは50体積%以下である。この範囲であれば、鎖状エーテルのリチウムイオン解離度の向上と粘度低下に由来するイオン伝導度の向上効果を確保しやすく、負極活物質が炭素質材料の場合、鎖状エーテルがリチウムイオンと共に共挿入されて容量が低下するといった事態を回避しやすい。

30

【0052】

<スルホン系化合物>

スルホン系化合物としては、炭素数3~6の環状スルホン、及び炭素数2~6の鎖状スルホンが好ましい。1分子中のスルホニル基の数は、1又は2であることが好ましい。

【0053】

炭素数3~6の環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類(スルホラン類)が特に好ましい。

40

【0054】

スルホラン類としては、スルホラン及び/又はスルホラン誘導体(以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある)が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

【0055】

中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3

50

- フルオロスルホラン、2, 2 - ジフルオロスルホラン、2, 3 - ジフルオロスルホラン、2, 4 - ジフルオロスルホラン、2, 5 - ジフルオロスルホラン、3, 4 - ジフルオロスルホラン、2 - フルオロ - 3 - メチルスルホラン、2 - フルオロ - 2 - メチルスルホラン、3 - フルオロ - 3 - メチルスルホラン、3 - フルオロ - 2 - メチルスルホラン、4 - フルオロ - 3 - メチルスルホラン、4 - フルオロ - 2 - メチルスルホラン、5 - フルオロ - 3 - メチルスルホラン、5 - フルオロ - 2 - メチルスルホラン、2 - フルオロメチルスルホラン、3 - フルオロメチルスルホラン、2 - ジフルオロメチルスルホラン、3 - ジフルオロメチルスルホラン、2 - トリフルオロメチルスルホラン、3 - トリフルオロメチルスルホラン、2 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)スルホラン、3 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)スルホラン、4 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)スルホラン、5 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)スルホラン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

10

【0056】

また、炭素数2～6の鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、n - プロピルメチルスルホン、n - プロピルエチルスルホン、ジ - n - プロピルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、イソプロピルエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、n - ブチルメチルスルホン、n - ブチルエチルスルホン、t - ブチルメチルスルホン、t - ブチルエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、パーフルオロエチルメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、ジ(トリフルオロエチル)スルホン、パーフルオロジエチルスルホン、フルオロメチル - n - プロピルスルホン、ジフルオロメチル - n - プロピルスルホン、トリフルオロメチル - n - プロピルスルホン、フルオロメチルイソプロピルスルホン、ジフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル - n - プロピルスルホン、トリフルオロエチルイソプロピルスルホン、ペンタフルオロエチル - n - プロピルスルホン、ペンタフルオロエチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル - n - ブチルスルホン、トリフルオロエチル - t - ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル - n - ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル - t - ブチルスルホン等が挙げられる。

20

30

【0057】

中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、n - プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、n - ブチルメチルスルホン、t - ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、トリフルオロメチル - n - プロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル - n - ブチルスルホン、トリフルオロエチル - t - ブチルスルホン、トリフルオロメチル - n - ブチルスルホン、トリフルオロメチル - t - ブチルスルホン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

40

【0058】

スルホン系化合物は、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。

スルホン系化合物の配合量は、通常、非水系有機溶媒100体積%中、好ましくは0.3体積%以上、より好ましくは1体積%以上、さらに好ましくは5体積%以上であり、また、好ましくは40体積%以下、より好ましくは35体積%以下、さらに好ましくは30

50

体積%以下である。この範囲であれば、サイクル特性や保存特性等の耐久性の向上効果が得られやすく、また、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避することができ、非水系電解液電池の充放電を高電流密度で行う場合に、充放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

【0059】

<フッ素原子を有する環状カーボネートを非水系有機溶媒として用いる場合>

本発明において、フッ素原子を有する環状カーボネートを非水系有機溶媒として用いる場合は、フッ素原子を有する環状カーボネート以外の非水系有機溶媒として、上記例示した非水系有機溶媒の1種をフッ素原子を有する環状カーボネートと組み合わせて用いてもよく、2種以上をフッ素原子を有する環状カーボネートと組み合わせて併用してもよい。

例えば、非水系有機溶媒の好ましい組合せの一つとして、フッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネートを主体とする組合せが挙げられる。中でも、非水系有機溶媒に占めるフッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネートの合計が、好ましくは60体積%以上、より好ましくは80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上であり、かつフッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネートの合計に対するフッ素原子を有する環状カーボネートの割合が3体積%以上、好ましくは5体積%以上、より好ましくは10体積%以上、更に好ましくは15体積%以上であり、好ましくは60体積%以下、より好ましくは50体積%以下、更に好ましくは40体積%以下、特に好ましくは35体積%以下である。これらの非水系有機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ことがある。

【0060】

例えば、フッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネートの好ましい組み合わせの具体例としては、モノフルオロエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、モノフルオロ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、モノフルオロ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、モノフルオロエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートと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。

【0061】

フッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせの中で、鎖状カーボネートとして対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが更に好ましく、特に、モノフルオロエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、モノフルオロエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、モノフルオロ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モノフルオロエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネート類と非対称鎖状カーボネート類を含有するものが、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、対称鎖状カーボネート類がジメチルカーボネートであることが好ましく、又、鎖状カーボネートのアルキル基は炭素数1~2が好ましい。

【0062】

これらのフッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネート類との組み合わせに、更にフッ素原子を有していない環状カーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。中でも、非水系有機溶媒に占めるフッ素原子を有する環状カーボネートとフッ素原子を有していない環状カーボネートとの合計が、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上、更に好ましくは20体積%以上であり、かつフッ素原子を有する環状カーボネートとフッ素原子を有していない環状カーボネートとの合計に対するフッ素原子を有する環状カーボネートの割合が5体積%以上、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上、更に好ましくは25体積%以上であり、好

カーボネートモノフルオロエチレンカーボネートとエチレンカーボネートとプロピ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モノフルオロエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネート類と非対称鎖状カーボネート類を含有するものが、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、対称鎖状カーボネート類がジメチルカーボネートであるのが好ましく、又、鎖状カーボネートのアルキル基は炭素数 1 ~ 2 が好ましい。

【 0 0 6 5 】

また、非水系有機溶媒中にジメチルカーボネートを含有する場合は、全非水系有機溶媒中に占めるジメチルカーボネートの割合が、好ましくは 1 0 体積%以上、より好ましくは 2 0 体積%以上、更に好ましくは 2 5 体積%以上、特に好ましくは 3 0 体積%以上であり、また、好ましくは 9 0 体積%以下、より好ましくは 8 0 体積%以下、更に好ましくは 7 5 体積%以下、特に好ましくは、7 0 体積%以下となる範囲で含有させると、電池の負荷特性が向上することがある。

10

【 0 0 6 6 】

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有し、ジメチルカーボネートの含有割合をエチルメチルカーボネートの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ことがあり好ましい。

【 0 0 6 7 】

全非水系有機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体積比（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の点で、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。上記体積比（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の点で、4 0 以下が好ましく、2 0 以下がより好ましく、1 0 以下が更に好ましく、8 以下が特に好ましい。

20

【 0 0 6 8 】

上記フッ素原子を有する環状カーボネートと鎖状カーボネートを主体とする組合せにおいては、上記フッ素原子を有していない環状カーボネート以外にも、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、含硫黄有機溶媒、含燐有機溶媒、芳香族含フッ素溶媒等、他の溶媒を混合してもよい。

30

【 0 0 6 9 】

< フッ素原子を有する環状カーボネートを助剤として用いる場合 >

本発明において、フッ素原子を有する環状カーボネートを助剤として用いる場合は、フッ素原子を有する環状カーボネート以外の非水系有機溶媒として、上記例示した非水系有機溶媒 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。

例えば、非水系有機溶媒の好ましい組合せの一つとして、フッ素原子を有していない環状カーボネートと鎖状カーボネートを主体とする組合せが挙げられる。中でも、非水系有機溶媒に占めるフッ素原子を有していない環状カーボネートと鎖状カーボネートとの合計が、好ましくは 7 0 体積%以上、より好ましくは 8 0 体積%以上、更に好ましくは 9 0 体積%以上であり、かつ環状カーボネートと鎖状カーボネートとの合計に対するフッ素原子を有していない環状カーボネートの割合が好ましくは 5 体積%以上、より好ましくは 1 0 体積%以上、更に好ましくは 1 5 体積%以上であり、好ましくは 5 0 体積%以下、より好ましくは 3 5 体積%以下、更に好ましくは 3 0 体積%以下、特に好ましくは 2 5 体積%以下である。これらの非水系有機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ことがある。

40

【 0 0 7 0 】

例えば、フッ素原子を有していない環状カーボネートと鎖状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

50

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。

【0071】

フッ素原子を有していない環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組み合わせの中で、鎖状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有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートといったエチレンカーボネートと対称鎖状カーボネート類と非対称鎖状カーボネート類を含有するものが、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、鎖状カーボネートのアルキル基は炭素数1~2が好ましい。

10

【0072】

これらのエチレンカーボネートと鎖状カーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの体積比は、99:1~40:60が好ましく、特に好ましくは95:5~50:50である。更に、非水系有機溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの割合は、好ましくは0.1容量%以上、より好ましくは1体積%以上、更に好ましくは2体積%以上、また、好ましくは20体積%以下、より好ましくは8体積%以下、更に好ましくは5体積%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有すると、エチレンカーボネートと鎖状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ことがあるので好ましい。

20

【0073】

また、非水系有機溶媒中にジメチルカーボネートを含有する場合は、全非水系有機溶媒中に占めるジメチルカーボネートの割合が、好ましくは10体積%以上、より好ましくは20体積%以上、更に好ましくは25体積%以上、特に好ましくは30体積%以上であり、また、好ましくは90体積%以下、より好ましくは80体積%以下、更に好ましくは75体積%以下、特に好ましくは、70体積%以下となる範囲で含有させると、電池の負荷特性が向上することがある。

30

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有し、ジメチルカーボネートの含有割合をエチルメチルカーボネートの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ことがあり好ましい。

【0074】

全非水系有機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体積比(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の点で、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。上記体積比(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の点で、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。

40

上記フッ素原子を有していない環状カーボネートと鎖状カーボネートを主体とする組合せにおいては、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、含硫黄有機溶媒、含磷有機溶媒、芳香族含フッ素溶媒等、他の溶媒を混合してもよい。

なお、本明細書において、非水系有機溶媒の体積は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 での測定値を用いる。

50

【 0 0 7 5 】

1 - 4 . 助 剤

本発明の非水系電解液電池において、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物およびフッ素原子を有する環状カーボネート以外に、目的に応じて適宜助剤を用いてもよい。助剤としては、以下に示される炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩、ニトリル基を有する化合物、一般式(1)以外のイソシアネート化合物、過充電防止剤、その他の助剤、等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

<炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート>

炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート(以下、「不飽和環状カーボネート」と略記する場合がある)としては、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を有する環状カーボネートであれば、特に制限はなく、任意の不飽和カーボネートを用いることができる。なお、芳香環を有する環状カーボネートも、不飽和環状カーボネートに含まれることとする。不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環または炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重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、カテコールカーボネート類等が挙げられる。

10

【 0 0 7 7 】

ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4,5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4,5-ジアリルビニレンカーボネート、4-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、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート等が挙げられる。

20

【 0 0 7 8 】

芳香環または炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重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、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-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、4,5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチ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、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

30

【 0 0 7 9 】

中でも、特に一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物ならびにフッ素原子を有する環状カーボネートと併用するのに好ましい不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4,5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4,5-ジアリルビニレンカーボネート、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、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-アリル-5-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、4,5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネートが挙げられる。また、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートはさらに安定な界面保護被膜を形成するので、特に好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

50

不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、80以上、250以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネートの分子量は、より好ましくは85以上であり、また、より好ましくは150以下である。不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、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。

【0081】

不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、不飽和環状カーボネートの配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。不飽和環状カーボネートの配合量は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。この範囲内であれば、非水系電解液電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

10

【0082】

<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、 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ (式中、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{14}$ 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。

20

【0083】

上記アンモニウムの $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{14}$ 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 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{14}$ 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。

【0084】

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、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。

30

【0085】

モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。また、モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩の配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。モノフルオロリン酸塩およびジフルオロリン酸塩の配合量は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下である。この範囲内であれば、非水系電解液電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

40

【0086】

<ニトリル基を有する化合物>

ニトリル基を有する化合物としては、分子内にニトリル基を有している化合物であれば特にその種類は限定されない。

ニトリル基を有する化合物の具体例としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニト

50

リル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、2 - メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3 - メチルクロトノニトリル、2 - メチル - 2 - ブテンニトリル、2 - ペンテンニトリル、2 - メチル - 2 - ペンテンニトリル、3 - メチル - 2 - ペンテンニトリル、2 - ヘキセンニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2 - フルオロプロピオニトリル、3 - フルオロプロピオニトリル、2, 2 - ジフルオロプロピオニトリル、2, 3 - ジフルオロプロピオニトリル、3, 3 - ジフルオロプロピオニトリル、2, 2, 3 - トリフルオロプロピオニトリル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピオニトリル、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、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、ペンタフルオロプロピオニトリル等のニトリル基を1つ有する化合物；

マロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、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、メチルマロニトリル、エチルマロニトリル、イソプロピルマロニトリル、tert - ブチルマロニトリル、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、2, 3, 3 - トリメチルスクシノニトリル、2, 2, 3, 3 - テトラメチルスクシノニトリル、2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ジメチルスクシノニトリル、2, 2 - ジエチル - 3, 3 - ジメチルスクシノニトリル、ピシクロヘキシル - 1, 1 - ジカルボニトリル、ピシクロヘキシル - 2, 2 - ジカルボニトリル、ピシクロヘキシル - 3, 3 - ジカルボニトリル、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジカルボニトリル、2, 3 - ジイソブチル - 2, 3 - ジメチルスクシノニトリル、2, 2 - ジイソブチル - 3, 3 - ジメチルスクシノニトリル、2 - メチルグルタロニトリル、2, 3 - ジメチルグルタロニトリル、2, 4 - ジメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 3 - テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 4, 4 - テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 4 - テトラメチルグルタロニトリル、2, 3, 3, 4 - テトラメチルグルタロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、1, 4 - ジシアノペンタン、2, 6 - ジシアノヘプタン、2, 7 - ジシアノオクタン、2, 8 - ジシアノノナン、1, 6 - ジシアノデカン、1, 2 - ジシアノベンゼン、1, 3 - ジシアノベンゼン、1, 4 - ジシアノベンゼン、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等のニトリル基を2つ有する化合物；

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)アミン等のニトリル基を3つ有する化合物；メチルシアネート、エチルシアネート、プロピルシアネート、ブチルシアネート、ペンチルシアネート、ヘキシルシアネート、ヘプチルシアネートなどのシアネート化合物；

メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、プロピルチオシアネート、ブチルチオシアネート、ペンチルチオシアネート、ヘキシルチオシアネート、ヘプチルチオシアネート、メタンスルホニルシアニド、エタンスルホニルシアニド、プロパンスルホニルシアニド、ブタンスルホニルシアニド、ペンタンスルホニルシアニド、ヘキサスルホニルシアニド、ヘプタンスルホニルシアニド、メチルスルフロシアニダート、エチルスルフロシアニダート、プロピルスルフロシアニダート、ブチルスルフロシアニダート、ペンチルスルフロシアニダート、ヘキシルスルフロシアニダート、ヘプチルスルフロシアニダートなどの含硫黄化合物；

シアノジメチルホスフィン、シアノジメチルホスフィンオキシド、シアノメチルホスフィン酸メチル、シアノメチル亜ホスフィン酸メチル、ジメチルホスフィン酸シアニド、ジメチル亜ホスフィン酸シアニド、シアノホスホン酸ジメチル、シアノ亜ホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸シアノメチル、メチル亜ホスホン酸シアノメチル、リン酸シアノジメチル、亜リン酸シアノジメチルなどの含リン化合物；等が挙げられる。

【0087】

10

20

30

40

50

これらのうち、ラウロニトリル、クロトニトリル、スクシニトリル、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、フマロニトリルが保存特性向上の点からより好ましい。また、スクシニトリル、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、フマロニトリル等のジニトリル化合物が特に好ましい。

【0088】

ニトリル基を有する化合物は、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有してもよい。本発明の非水系電解液全体に対するニトリル基を有する化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.001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、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

【0089】

<一般式(1)以外のイソシアネート化合物>

一般式(1)以外のイソシアネート化合物の具体例としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ターシャルブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネートヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、エチニルイソシアネート、プロピニルイソシアネート、フェニルイソシアネート、フロロフェニルイソシアネート等のイソシアネート基を1つ有する化合物；

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パン、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、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-1,1'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,2'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-3,3'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、カルボニルジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトブタン-1,4-ジオン、1,5-ジイソシアナトペンタン-1,5-ジオン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のイソシアネート基を2つ有する化合物；が挙げられる。

【0090】

これらのうち、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、ドデカメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジイソシアナ酸イソホロン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート等のジイソシアネート化合物が保存特性向上の点から好ましい。

また、本発明に用いる一般式(1)以外のイソシアネート化合物は、分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物から誘導される三量体化合物、もしくはそれに

10

20

30

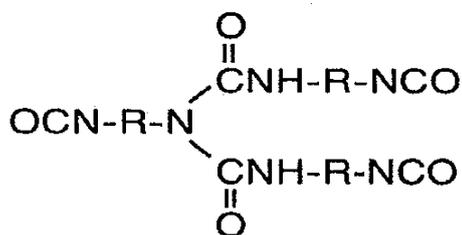
40

50

多価アルコールを付加した脂肪族ポリイソシアネートであってもよい。例えば、下記一般式(3-1)~(3-4)の基本構造で示されるビウレット、イソシアヌレート、アダクト、及び二官能のタイプの変性ポリイソシアネート等が例示できる(下記一般式(3-1)~(3-4)中、R及びR'はそれぞれ独立して任意の炭化水素基である)。

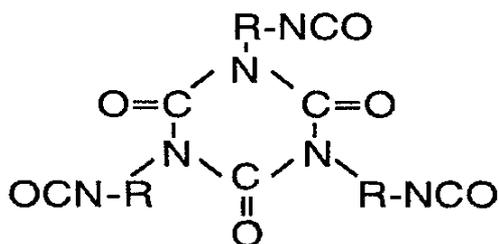
【0091】

【化9】



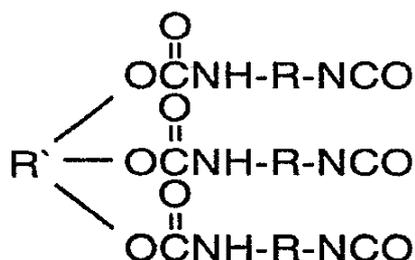
(3-1)

10



(3-2)

20



(3-3)

30



(3-4)

40

【0092】

本発明で用いる一般式(1)以外のイソシアネート基を有する化合物は、ブロック剤でブロックして保存安定性を高めた、所謂ブロックイソシアネートも含まれる。ブロック剤には、アルコール類、フェノール類、有機アミン類、オキシム類、ラクタム類を挙げることができ、具体的には、n-ブタノール、フェノール、トリブチルアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルエチルケトキシム、ε-カプロラクタム等を挙げることができる。

【0093】

一般式(1)以外のイソシアネート基を有する化合物に基づく反応を促進し、より高い効果を得る目的で、ジブチルスズジラウレート等のような金属触媒や、1,8-ジアザビ

50

シクロ[5.4.0]ウンデセン-7のようなアミン系触媒等を併用することも好ましい。

【0094】

イソシアネート基を有する化合物は、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有してもよい。本発明の非水系電解液全体に対するイソシアネート基を有する化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の非水系電解液に対して、通常0.001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、また、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

10

【0095】

<過充電防止剤>

本発明の非水系電解液において、非水系電解液電池が過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制するために、過充電防止剤を用いることができる。

過充電防止剤としては、ピフェニル、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。中でも、ピフェニル、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が好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンとt-ブチルベンゼン又はt-アミルベンゼンとの組み合わせ、ピフェニル、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少なくとも1種と、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少なくとも1種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。

20

30

【0096】

過充電防止剤の配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。過充電防止剤は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.1質量%以上であり、また、5質量%以下である。この範囲であれば、過充電防止剤の効果を十分に発現させやすく、また、高温保存特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。過充電防止剤は、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。

【0097】

<その他の助剤>

本発明の非水系電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、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及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；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、1,3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1,3-プロパンス

40

50

ルトン、3-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、1-プロペン-1,3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1,3-スルトン、1,4-ブタンスルトン、1-ブテン-1,4-スルトン、3-ブテン-1,4-スルトン、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、ジフェニルスルホン、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-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシン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、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等の含フッ素芳香族化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。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。

10

【0098】

その他の助剤の配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤は、非水系電解液100質量%中、好ましくは、0.01質量%以上であり、また、5質量%以下である。この範囲であれば、その他助剤の効果が十分に発現させやすく、高負荷放電特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。その他の助剤の配合量は、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

20

【0099】

以上に記載してきた非水系電解液は、本発明に記載の非水系電解液電池の内部に存在するものも含まれる。具体的には、リチウム塩や溶媒、助剤等の非水系電解液の構成要素を別途合成し、実質的に単離されたものから非水系電解液を調製し、下記に記載する方法にて別途組み立てた電池内に注液して得た非水系電解液電池内の非水系電解液である場合や、本発明の非水系電解液の構成要素を個別に電池内に入れておき、電池内にて混合させることにより本発明の非水系電解液と同じ組成を得る場合、更には、本発明の非水系電解液を構成する化合物を該非水系電解液電池内で発生させて、本発明の非水系電解液と同じ組成を得る場合も含まれるものとする。

30

【0100】

2. 電池構成

本発明の非水系電解液電池は、非水系電解液電池の中でも二次電池用、例えばリチウム二次電池用の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電池について説明する。

本発明の非水系電解液電池は、公知の構造を採ることができ、典型的には、イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出可能な負極及び正極と、上記の本発明の非水系電解液とを備える。

【0101】

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

【0102】

<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。

負極活物質として用いられる炭素質材料としては、

50

- (1) 天然黒鉛、
 (2) 人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を 4 0 0 ~ 3 2 0 0 の範囲で 1 回以上熱処理した炭素質材料、
 (3) 負極活物質層が少なくとも 2 種以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ / 又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、
 (4) 負極活物質層が少なくとも 2 種以上の異なる配向性を有する炭素質からなり、かつ / 又はその異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、
 から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよく好ましい。また、(1) ~ (4) の炭素質材料は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

【 0 1 0 3 】

上記(2) の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質としては、天然黒鉛、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n - ヘキサン等の低分子有機溶媒に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

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、1 3 族及び 1 4 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(以下、「特定金属元素」と略記する場合がある) 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。

20

【 0 1 0 5 】

特定金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有する負極活物質としては、いずれか 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、ケイ化物、硫化物若しくは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。

30

【 0 1 0 6 】

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挙げられる。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。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、さら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。

40

【 0 1 0 7 】

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、いずれか 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、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及び環境負荷の観点から好ましい。

【 0 1 0 8 】

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、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及び

50

リチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、さらに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」と略記する場合がある）である。即ちスピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、非水系電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

【0109】

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

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

10

【0110】



[一般式(A)中、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

上記の一般式(A)で表される組成の中でも、

(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) $0.7 < x < 0.9$ 、 $2.1 < y < 2.3$ 、 $z = 0$

20

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。

【0111】

上記化合物の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。

【0112】

<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。

【0113】

30

(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、 0.335 nm 以上であることが好ましく、また、通常 0.360 nm 以下であり、 0.350 nm 以下が好ましく、 0.345 nm 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、 1.0 nm 以上であることが好ましく、中でも 1.5 nm 以上であることがさらに好ましい。

【0114】

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

40

【0115】

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。

【0116】

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 10 mL)に炭素粉末を分散させて、レーザー

50

回折・散乱式粒度分布計（堀場製作所社製 LA - 700）を用いて行なう。

【0117】

（ラマンR値、ラマン半値幅）

炭素質材料のラマンR値は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトル法を用いて測定した値であり、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。

【0118】

また、炭素質材料の 1580 cm^{-1} 付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 10 cm^{-1} 以上であり、 15 cm^{-1} 以上が好ましく、また、通常 100 cm^{-1} 以下であり、 80 cm^{-1} 以下が好ましく、 60 cm^{-1} 以下がさらに好ましく、 40 cm^{-1} 以下が特に好ましい。

10

【0119】

ラマンR値及びラマン半値幅は、炭素質材料表面の結晶性を示す指標であるが、炭素質材料は、化学的安定性の観点から適度な結晶性が有し、かつ充放電によってLiが入り込む層間のサイトを消失しない、即ち充電受入性が低下しない程度の結晶性であることが好ましい。なお、集電体に塗布した後のプレスによって負極を高密度化する場合には、電極板と平行方向に結晶が配向しやすくなるため、それを考慮することが好ましい。ラマンR値又はラマン半値幅が上記範囲であると、負極表面に好適な被膜を形成して保存特性やサイクル特性、負荷特性を向上させることができるとともに、非水系電解液との反応に伴う効率の低下やガス発生を抑制することができる。

20

【0120】

ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（日本分光社製ラマン分光器）を用いて、試料を測定セル内へ自然落下させて充填し、セル内のサンプル表面にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、セルをレーザー光と垂直な面内で回転させることにより行なう。得られるラマンスペクトルについて、 1580 cm^{-1} 付近のピークPAの強度IAと、 1360 cm^{-1} 付近のピークPBの強度IBとを測定し、その強度比R（ $R = IB / IA$ ）を算出する。

【0121】

また、上記のラマン測定条件は、次の通りである。

30

- ・アルゴンイオンレーザー波長 : 514.5 nm
- ・試料上のレーザーパワー : $15 \sim 25\text{ mW}$
- ・分解能 : $10 \sim 20\text{ cm}^{-1}$
- ・測定範囲 : $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1730\text{ cm}^{-1}$
- ・ラマンR値、ラマン半値幅解析 : バックグラウンド処理
- ・スムージング処理 : 単純平均、コンボリューション5ポイント

【0122】

（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。

40

【0123】

BET比表面積の値が上記範囲であると、電極表面へのリチウムの析出を抑制することができる一方、非水系電解液との反応によるガス発生を抑制することができる。

【0124】

BET法による比表面積の測定は、表面積計（大倉理研製全自動表面積測定装置）を用いて、試料に対して窒素流通下350 で15分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調製した窒素ヘリウム混合ガスを用い

50

て、ガス流動法による窒素吸着 B E T 1 点法によって行なう。

【 0 1 2 5 】

(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 ~ 4 0 μm 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 . 8 5 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、充填性が向上し、粒子間の抵抗を抑えることができるため、高電流密度充放電特性は向上する。従って、円形度が上記範囲のように高いほど好ましい。

10

【 0 1 2 6 】

円形度の測定は、フロー式粒子像分析装置 (シスメックス社製 F P I A) を用いて行う。試料約 0 . 2 g を、界面活性剤であるポリオキシエチレン (2 0) ソルピタンモノラウレートの 0 . 2 質量% 水溶液 (約 5 0 m L) に分散させ、2 8 k H z の超音波を出力 6 0 W で 1 分間照射した後、検出範囲を 0 . 6 ~ 4 0 0 μm に指定し、粒径が 3 ~ 4 0 μm の範囲の粒子について測定する。

【 0 1 2 7 】

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。

20

【 0 1 2 8 】

(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であると、電池容量を確保することができるとともに、粒子間の抵抗の増大を抑制することができる。

30

【 0 1 2 9 】

タップ密度の測定は、目開き 3 0 0 μm の篩を通過させて、2 0 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 1 0 m m のタッピングを 1 0 0 0 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。

【 0 1 3 0 】

(配向比)

炭素質材料の配向比は、通常 0 . 0 0 5 以上であり、0 . 0 1 以上が好ましく、0 . 0 1 5 以上がさらに好ましく、また、通常 0 . 6 7 以下である。配向比が、上記範囲であると、優れた高密度充放電特性を確保することができる。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。

40

【 0 1 3 1 】

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 . 4 7 g を直径 1 7 m m の成型機に充填し 5 8 . 8 M N $\cdot \text{m}^{-2}$ 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 (1 1 0) 回折と (0 0 4) 回折のピーク強度から、(1 1 0) 回折ピーク強度 / (0 0 4) 回折ピーク強度で表わされる比を算出する。

【 0 1 3 2 】

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 : C u (K 線) グラファイトモノクロメーター

50

・スリット :

発散スリット = 0 . 5 度

受光スリット = 0 . 1 5 m m

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 :

(1 1 0) 面 : 7 5 度 2 8 0 度 1 度 / 6 0 秒

(0 0 4) 面 : 5 2 度 2 5 7 度 1 度 / 6 0 秒

【 0 1 3 3 】

(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 1 0 以下であり、8 以下が好ましく、5 以下がさらに好ましい。上記範囲であると、極板化時のスジ引きを抑制し、さらに均一な塗布が可能となるため、優れた高電流密度充放電特性を確保することができる。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。

10

【 0 1 3 4 】

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 5 0 μ m 以下の金属の端面に固定した任意の 5 0 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 次元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。

20

【 0 1 3 5 】

< 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。

【 0 1 3 6 】

(集電体)

負極活物質を保持させる集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられるが、加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

30

【 0 1 3 7 】

また、集電体の形状は、集電体が金属材料の場合は、例えば、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。中でも、好ましくは金属薄膜、より好ましくは銅箔であり、さらに好ましくは圧延法による圧延銅箔と、電解法による電解銅箔があり、どちらも集電体として用いることができる。

【 0 1 3 8 】

集電体の厚さは、電池容量の確保、取扱い性の観点から、通常 1 μ m 以上、好ましくは 5 μ m 以上であり、通常 1 0 0 μ m 以下、好ましくは 5 0 μ m 以下である。

40

【 0 1 3 9 】

(集電体と負極活物質層との厚さの比)

集電体と負極活物質層の厚さの比は特に制限されないが、「(非水系電解液注液直前の片面の負極活物質層厚さ) / (集電体の厚さ)」の値が、1 5 0 以下が好ましく、2 0 以下がさらに好ましく、1 0 以下が特に好ましく、また、0 . 1 以上が好ましく、0 . 4 以上がさらに好ましく、1 以上が特に好ましい。集電体と負極活物質層の厚さの比が、上記範囲であると、電池容量を確保できるとともに、高電流密度充放電時における集電体の発熱を抑制することができる。

【 0 1 4 0 】

50

(結着材)

負極活物質を結着するバインダーとしては、非水系電解液や電極製造時に用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に制限されない。

具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、ポリイミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレンブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0141】

負極活物質に対するバインダーの割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がさらに好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対するバインダーの割合が、上記範囲であると、電池容量と負極電極の強度を十分に確保することができる。

【0142】

特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対するバインダーの割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上がさらに好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がさらに好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

【0143】

(スラリー形成溶媒)

スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、バインダー、並びに必要に応じて使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

【0144】

水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、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、ヘキササン等が挙げられる。

【0145】

特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤等を含有させ、SBR等のラテックスを用いてスラリー化することが好ましい。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0146】

(増粘剤)

増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。増粘剤としては、特に

10

20

30

40

50

制限されないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0147】

さらに増粘剤を用いる場合には、負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上がさらに好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲であると、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制できるとともに、良好な塗布性を確保することができる。

10

【0148】

(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、上記範囲であると、負極活物質粒子の破壊を防止して、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抑制することができる一方、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制することができる。

20

【0149】

(負極板の厚さ)

負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは通常 $15 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0150】

(負極板の表面被覆)

また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。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、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

30

【0151】

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について述べる。

(組成)

正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が挙げられる。

40

【0152】

リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をNa、K、B、F、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の

50

他の元素で置換したものと等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0153】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したものと等が挙げられる。

10

【0154】

また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は前記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0155】

(表面被覆)

また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。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、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

20

【0156】

これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

30

【0157】

表面付着物質の量としては、該正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上、さらに好ましくは10ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは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。

40

【0158】

本発明においては、正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを「正極活物質」に含まれる。

【0159】

(形状)

正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。

【0160】

(タップ密度)

50

正極活物質のタップ密度は、好ましくは 0.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.8 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 1.0 g/cm^3 以上である。該正極活物質のタップ密度が上記範囲であると、正極活物質層形成時に必要な分散媒量及び導電材や結着材の必要量を抑えることができ、結果正極活物質の充填率及び電池容量を確保することができる。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、好ましくは 4.0 g/cm^3 以下、より好ましくは 3.7 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 3.5 g/cm^3 以下である。上記範囲であると負荷特性の低下を抑制することができる。

【0161】

なお、本発明では、タップ密度は、正極活物質粉体 $5 \sim 10 \text{ g}$ を 10 ml のガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約 20 mm で 200 回タップした時の粉体充填密度（タップ密度） g/cc として求める。

【0162】

（メジアン径 d_{50} ）

正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲であると、高タップ密度品が得られ、電池性能の低下を抑制できる一方、電池の正極作製、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化して薄膜状に塗布する際に、スジ引き等の問題を防止することができる。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ該正極活物質を2種類以上混合することで、正極作製時の充填性をさらに向上させることができる。

【0163】

なお、本発明では、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてHORIABA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 を設定して測定される。

【0164】

（平均一次粒子径）

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、該正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下である。上記範囲であると、粉体充填性及び比表面積を確保し、電池性能の低下を抑制することができる一方、適度な結晶性が得られることによって、充放電の可逆性を確保することができる。

【0165】

なお、本発明では、一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、 10000 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の 50 個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

【0166】

（BET比表面積）

正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、上限は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積が上記範囲であると、電池性能を確保できるとともに、正極活性物質の塗布性を良好に保つことができる。

【0167】

なお、本発明では、BET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研製全自動表面積測

10

20

30

40

50

定装置)を用い、試料に対して窒素流通下150で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調製した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

【0168】

(正極活物質の製造法)

正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作製するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作製回収し、これを必要に応じて乾燥した後、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

10

【0169】

正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の1種以上とを、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、LiCoO₂とLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂などのLiMn₂O₄若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものと組み合わせ、あるいは、LiCoO₂若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものと組み合わせが挙げられる。

【0170】

<正極の構成と作製法>

以下に、正極の構成について述べる。本発明において、正極は、正極活物質と結着材とを含有する正極活物質層を、集電体上に形成して作製することができる。正極活物質を用いる正極の製造は、常法により行うことができる。即ち、正極活物質と結着材、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を液体媒体に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成されることにより正極を得ることができる。

20

【0171】

正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。上記範囲であると、正極活物質層中の正極活物質の電気容量を確保できるとともに、正極の強度を保つことができる。

30

【0172】

塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。正極活物質層の密度は、下限として好ましくは1.5g/cm³以上、より好ましくは2g/cm³、さらに好ましくは2.2g/cm³以上であり、上限としては、好ましくは5g/cm³以下、より好ましくは4.5g/cm³以下、さらに好ましくは4g/cm³以下の範囲である。上記範囲であると、良好な充放電特性が得られるとともに、電気抵抗の増大を抑制することができる。

【0173】

(導電材)

導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛(グラファイト)；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また上限は、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。上記範囲であると、十分な導電性と電池容量を確保することができる。

40

【0174】

(結着材)

50

正極活物質層の製造に用いる結着材としては、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溶解又は分散される材料であればよいが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレンブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソprene・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチック-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（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

【0175】

正極活物質層中の結着材の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、上限は、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着材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場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

20

【0176】

（スラリー形成溶媒）

スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着材、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系媒体としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体としては、例えば、ヘキサンの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

30

【0177】

特に水系媒体を用いる場合、増粘剤と、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調製するために使用される。増粘剤としては、特に制限はないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。さらに増粘剤を添加する場合には、活物質に対する増粘剤の割合は、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%以上であり、また、上限としては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%以下の範囲である。上記範囲であると、良好な塗布性が得られるとともに、電池容量の低下や抵抗の増大を抑制することができる。

40

【0178】

50

(集電体)

正極集電体の材質としては特に制限されず、公知のものを任意に用いることができる。具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

【0179】

集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、集電体としての強度及び取扱い性の観点から、通常1 μm以上、好ましくは3 μm以上、より好ましくは5 μm以上、また上限は、通常1 mm以下、好ましくは100 μm以下、より好ましくは50 μm以下である。

10

【0180】

また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電子接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

集電体と正極活物質層の厚さの比は特に限定されないが、(電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ)/(集電体の厚さ)の値が20以下であることが好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下であり、下限は、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、最も好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。上記範囲であると、高電流密度充放電時の集電体の発熱を抑制し、電池容量を確保することができる。

20

【0181】

(電極面積)

本発明の非水系電解液を用いる場合、高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で15倍以上とすることが好ましく、さらに40倍以上とすることがより好ましい。外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合材層に対向する正極合材層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合材層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

30

【0182】

(正極板の厚さ)

正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは10 μm以上、より好ましくは20 μm以上で、上限としては、好ましくは500 μm以下、より好ましくは450 μm以下である。

40

【0183】

(正極板の表面被覆)

また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。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、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

【0184】

50

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。

【 0 1 8 5 】

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。

【 0 1 8 6 】

セパレータの厚さは任意であるが、通常1 μ m以上であり、5 μ m以上が好ましく、8 μ m以上がさらに好ましく、また、通常50 μ m以下であり、40 μ m以下が好ましく、30 μ m以下がさらに好ましい。上記範囲であると、絶縁性及び機械的強度を確保できる一方、レート特性等の電池性能及びエネルギー密度を確保することができる。

【 0 1 8 7 】

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、上記範囲であると、絶縁性及び機械的強度を確保できる一方、膜抵抗を抑え良好なレート特性を得ることができる。

【 0 1 8 8 】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5 μ m以下であり、0.2 μ m以下が好ましく、また、通常0.05 μ m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。平均孔径が、上記範囲であると、短絡を防止しつつ、膜抵抗を抑え良好なレート特性を得ることができる。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。

【 0 1 8 9 】

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 μ m、厚さが5~50 μ m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 μ m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。

【 0 1 9 0 】

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。電極群占有率が、上記範囲であると、電池容量を確保できるとともに内部圧力の上昇に伴う充放電繰り返し性能や高温保存等の特性低下を抑制し、さらにはガス放出弁の作動を防止することができる。

【 0 1 9 1 】

< 集電構造 >

集電構造は、特に制限されないが、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。

【0192】

電極群が上記の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

【0193】

<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。

【0194】

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 20
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。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。

【0195】

<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至らない設計にすることがより好ましい。

【実施例】

【0196】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0197】

<実施例1-1及び比較例1-1～1-7（電池評価）>

[初期容量評価]

後述の方法により作製した非水系電解液電池を、ガラス板で挟んで加圧した状態で、25において、0.2Cに相当する電流で4.1Vまで定電流充電した後（以下、「CC充電」と略記する場合がある）、0.2Cの定電流で3Vまで放電（以下、「CC放電」と略記する場合がある）し、さらに0.2Cに相当する電流で4.33Vまで定電流・定電圧充電（以下、「CCC V充電」と略記する場合がある）（0.05Cカット）した後、0.2Cで3VまでCC放電して電池を安定させた。次いで、0.2Cで4.33VまでCCC V充電（0.05Cカット）した後、0.5Cで3VまでCC放電し、初期容量を求めた。

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。

10

20

30

40

50

【0198】

[サイクル特性評価]

初期容量評価を行った後の非水系電解液電池を、45 において、0.5Cで4.33VまでCCCV充電した後、0.5Cで3.0VまでCC放電する過程を1サイクルとして、70サイクル実施した。(70サイクル目の放電容量)÷(1サイクル目の放電容量)×100の計算式から、放電容量維持率を求めた。

【0199】

[高温保存特性評価]

初期容量評価を行った後の非水系電解液電池を、再度、0.2Cで4.33VまでCCCV充電(0.05Cカット)を行った後、85、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、25 において0.2Cで3VまでCC放電させた。その後、0.2Cで4.33VまでCCCV充電(0.05Cカット)を行い、0.5Cで3VまでCC放電させ、高温保存特性試験後の0.5C放電容量を測定し、これを高温保存後の0.5C回復容量とした。再度、4.33VまでCCCV充電(0.05Cカット)を行い、1Cで3VまでCC放電させ、高温保存特性試験後の1C放電容量を測定し、これを高温保存後の1C回復容量とした。

【0200】

[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、結着材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21μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして正極とした。

【0201】

[負極の作製]

負極活物質として天然黒鉛粉末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%)、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%)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。なお、乾燥後の負極において、天然黒鉛：カルボキシメチルセルロースナトリウム：スチレンブタジエンゴム=100：1：1の質量比となるように作製した。

【0202】

[非水系電解液電池の作製]

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム(厚さ40μm)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、後述の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電池を作製した。

【0203】

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、モノフルオロエチレンカーボネート(MFEC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合物(体積比30：70)に乾燥したLiPF₆を1mol/Lの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表1に記載の割合で化合物を混合し、それぞれ実施例1-1及び比較例1-1~1-3に用いる電解液とした。

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(EC)とDMCとビニレンカーボネート(VC)の混合物(体積比30：70：2)に乾燥したLiPF₆を1mol/Lの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表1に記載の割合(

10

20

30

40

50

基本電解液 100 質量部に対する割合)で化合物を混合し、それぞれ比較例 1 - 4 ~ 1 - 7 に用いる電解液とした。

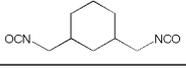
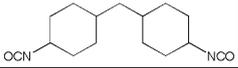
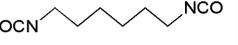
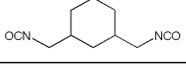
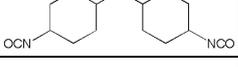
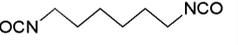
【0204】

この非水系電解液電池を用いて、初期容量評価、サイクル特性評価、及び高温保存特性評価を実施した。評価結果を表 1 に示す。

【0205】

【表 1】

[表 1]

	電解液	添加剤	添加剤 質量部	初期容量	放電容量 維持率	0.5C 回復容量	1C 回復容量
実施例1-1	1M LiPF ₆ MFEC/DMC=30/70		0.5	100.0	102.4	104.2	107.2
比較例1-1	1M LiPF ₆ MFEC/DMC=30/70	なし	-	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例1-2	1M LiPF ₆ MFEC/DMC=30/70		0.5	100.0	97.0	101.4	100.0
比較例1-3	1M LiPF ₆ MFEC/DMC=30/70		0.5	100.0	99.7	103.6	105.7
比較例1-4	1M LiPF ₆ EC/DMC/VC=30/70/2	なし	-	100.0	100.0	-	-
比較例1-5	1M LiPF ₆ EC/DMC/VC=30/70/2		0.5	99.2	85.0	-	-
比較例1-6	1M LiPF ₆ EC/DMC/VC=30/70/2		0.5	99.6	73.1	-	-
比較例1-7	1M LiPF ₆ EC/DMC/VC=30/70/2		0.5	97.0	98.1	-	-

※実施例 1 - 1、比較例 1 - 2 および比較例 1 - 3 は、比較例 1 - 1 を 100% としたときの相対値。比較例 1 - 5 ~ 1 - 7 は、比較例 1 - 4 を 100% としたときの相対値。

【0206】

表 1 より、本発明にかかる実施例 1 - 1 の非水系電解液を用いると、フッ素原子を有する環状カーボネートと共に一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が添加されていない場合(比較例 1 - 1)に比べ、放電容量維持率ならびに保存後の回復容量が優れていることが分かる。また、一般式(1)に含まれないジイソシアネート化合物を添加した場合(比較例 1 - 2 ~ 1 - 3)、放電容量維持率ならびに保存後の回復容量を同時に向上させることはできず、添加剤として不十分であることがわかる。

また、フッ素原子を有する環状カーボネートを含まない電解液においては、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物を添加した場合(比較例 1 - 5)、添加されていない場合(比較例 1 - 4)に比べ、放電容量維持率の低下が見られる。

このことから、フッ素原子を有する環状カーボネートを溶媒として使い、かつ、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物を非水系電解液に含有させることで、良質な複合皮膜が負極上に形成され、かつ、正負極上での電気化学的副反応が特異的に抑制されて、高温保存時における容量劣化ならびにサイクル時における容量劣化を抑制し、高電流密度下での優れた充放電特性を兼ね備えた非水系電解液電池を提供することができる。

【0207】

<実施例 2 - 1 ~ 2 - 4 及び比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 (電池評価)>

[レート特性評価]

後述の方法により作製した非水系電解液電池(コイン型)を、25 において、0.05 C に相当する電流で 6 時間 CC 充電した後、0.2 C で 3.0 V まで CC 放電を行った。その後、0.2 C に相当する電流で 4.1 V まで CC - CV 充電(0.05 C カット)

した後、0.2 Cの定電流で3 VまでCC放電した。さらに0.2 Cに相当する電流で4.33 VまでCC - CV充電(0.05 Cカット)した後、0.2 Cで3 VまでCC放電する操作を3回繰り返し、3回目の放電容量を0.2 C容量とした。さらに、0.2 Cで4.33 VまでCCC V充電(0.05 Cカット)した後、0.5 Cで3 VまでCC放電し0.5 C放電容量を求め、0.2 C容量に対する0.5 C放電容量の割合を求め、これをレート特性(%)とした。

【0208】

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂) 94質量%と、導電材としてアセチレンブラック3質量%と、結着材として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21 μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、プレスした。その後、直径12.5 mmの円盤状に打ち抜いて非水系電解液電池(コイン型)用の正極とした。

10

【0209】

[負極の作製]

負極活物質として天然黒鉛粉末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%)、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%)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12 μm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。その後、直径12.5 mmの円盤状に打ち抜いて非水系電解液電池(コイン型)用の負極とした。なお、乾燥後の負極において、天然黒鉛:カルボキシメチルセルロースナトリウム:スチレンブタジエンゴム=100:1:1の質量比となるように作製した。

20

【0210】

[非水系電解液電池(コイン型)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、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、その上に後述の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、非水系電解液電池(コイン型)を作製した。

30

【0211】

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、ECとDMCとの混合物(体積比30:70)に乾燥したLiPF₆を1 mol/Lの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表2に記載の割合(基本電解液100質量部に対する割合)で化合物を混合し、それぞれ実施例2-1~2-4及び比較例2-1~2-6に用いる電解液とした。

【0212】

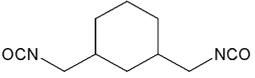
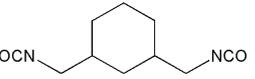
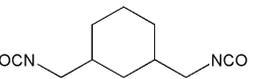
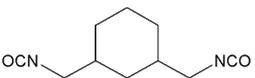
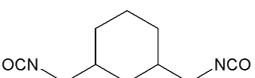
この非水系電解液電池(コイン型)を用いて、レート特性評価を実施した。評価結果を表2に示す。

40

【0213】

【表 2】

[表 2]

	添加剤1	添加剤1 質量部	添加剤2	添加剤2 質量部	レート特性	向上率
実施例2-1	MFEC	0.5		0.3	102.5	0.9
実施例2-2	MFEC	1		0.3	102.5	1.2
実施例2-3	MFEC	2		0.3	102.5	1.9
実施例2-4	MFEC	4		0.3	102.8	2.4
比較例2-1	なし	-	なし	-	100.0	-
比較例2-2	なし	-		0.3	97.8	-2.2
比較例2-3	MFEC	0.5	なし	-	101.5	-
比較例2-4	MFEC	1	なし	-	101.3	-
比較例2-5	MFEC	2	なし	-	100.6	-
比較例2-6	MFEC	4	なし	-	100.3	-

※実施例2-1～2-4ならびに比較例2-2～2-6は、比較例2-1を100%としたときの相対値である。また、実施例2-1に示される向上率とは、比較例2-3のレート特性の値に対する増減分であり、実施例2-2に示される向上率とは、比較例2-4のレート特性の値に対する増減分であり、実施例2-3に示される向上率とは、比較例2-5のレート特性の値に対する増減分であり、実施例2-4に示される向上率とは、比較例2-6のレート特性の値に対する増減分であり、比較例2-2に示される向上率とは、比較例2-1のレート特性の値に対する増減分である。

【0214】

表2より、本発明にかかる実施例2-1～2-4の非水系電解液を用いると、フッ素原子を有する環状カーボネートならびに一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が添加されていない場合(比較例2-1)に比べ、レート特性が優れていることが分かる。

また、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物のみが添加されている場合(比較例2-2)、レート特性が低下するため不十分である。

また、フッ素原子を有する環状カーボネートのみを添加した場合(比較例2-3～2-6)、レート特性の向上は見られるものの、実施例2-1～2-4の結果よりも劣る。

このことから、フッ素原子を有する環状カーボネートと共に一般式(1)で表されるジ

10

20

30

40

50

イソシアネート化合物を添加剤として非水系電解液に用いることで、良質な複合皮膜が負極上に形成され、かつ、正負極上での電気化学的副反応が特異的に抑制され、高電流密度下での優れた充放電特性を兼ね備えた非水系電解液電池を提供することができることがわかる。

【0215】

<実施例3-1及び比較例3-1~3-2(電池評価)>

[初期容量・レート特性評価]

後述の方法により作製した非水系電解液電池を、25℃の恒温槽中、0.05Cに相当する電流で4時間CC充電した後、0.2Cで4.0VまでCC-CV充電(0.05Cカット)を行った。その後、0.2Cで2.75VまでCC放電した。続いて0.2Cで4.0VまでCC-CV(0.05Cカット)した後、0.2Cで2.75VまでCC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4.2VまでCC-CV充電(0.05Cカット)を行った後、0.2Cで2.75VまでCC放電し、これを初期容量とした。さらに、0.2Cで4.2VまでCCCV充電(0.05Cカット)した後、0.5Cで2.75VまでCC放電し0.5C放電容量を求め、0.2C容量に対する0.5C放電容量の割合を初期レート特性(%)とした。

10

【0216】

[サイクル特性評価]

初期容量評価後のセルを45℃の恒温槽中、0.2Cで4.2VまでCCCV充電した後、0.2Cの定電流で2.75VまでCC放電し1サイクル目の放電容量を求めた。その後、0.5Cで4.2VまでCCCV充電した後、0.5Cの定電流で2.75VまでCC放電する過程を1サイクルとして、200サイクル実施した。その後、0.2Cで4.2VまでCCCV充電した後、0.2Cで2.75VまでCC放電し200サイクル目の放電容量を求めた。(200サイクル目の放電容量)÷(1サイクル目の放電容量)×100の計算式から、放電容量維持率を求めた。

20

【0217】

[サイクル後レート特性評価]

サイクル特性評価後のセルを25℃の恒温槽中、0.2Cで4.2VまでCC-CV充電(0.05Cカット)を行った後、0.2Cで2.75VまでCC放電しサイクル後0.2C放電容量を求めた。さらに、0.2Cで4.2VまでCCCV充電(0.05Cカット)した後、0.5Cで2.75VまでCC放電しサイクル後0.5C放電容量を求め、サイクル後0.2C容量に対するサイクル後0.5C放電容量の割合をサイクル後レート特性(%)とした。

30

【0218】

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)94質量%と、導電材としてアセチレンブラック3質量%と、結着材として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。

40

【0219】

[負極の作製]

負極活物質であるケイ素粉末と黒鉛粉末とバインダーを混合し、これらにN-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを、銅からなる集電体のかた両面に塗布・乾燥・プレスして負極とした。

【0220】

[非水系電解液電池の作製]

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40μm)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

50

を突設させながら挿入した後、後述の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電池を作製した。

【0221】

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、MFECとエチルメチルカーボネート(EMC)との混合物(体積比20:80)に、非水系電解液中の含有量として無水マレイン酸0.25質量%を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して基本電解液を調製した。この基本電解液に、表3に記載の割合(基本電解液100質量部に対する割合)で化合物を混合し、それぞれ実施例3-1及び比較例3-1~3-2に用いる電解液とした。

10

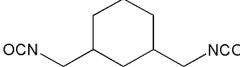
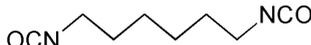
【0222】

この非水系電解液電池を用いて、初期容量・レート特性評価、サイクル特性評価、及びサイクル後レート特性評価を実施した。評価結果を表3に示す。

【0223】

【表3】

[表3]

	添加剤	添加剤 質量部	初期容量	初期 レート特性	放電容量 維持率	サイクル後 レート特性
実施例3-1		0.25	100.3	100.2	107.9	101.8
比較例3-1	なし	-	100.0	100.0	100.0	100.0
比較例3-2		0.25	99.9	99.8	104.3	100.1

20

*実施例3-1および比較例3-2は、比較例3-1を100%としたときの相対値。

【0224】

表3より、本発明にかかる実施例3-1の非水系電解液を用いると、フッ素原子を有する環状カーボネートと共に一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物が添加されていない場合(比較例3-1)に比べ、放電容量維持率ならびに初期・サイクル後のレート特性が優れていることが分かる。また、一般式(1)に含まれないジイソシアネート化合物を添加した場合(比較例3-2)、放電容量維持率ならびに初期・サイクル後のレート特性を同時に向上させることはできず、添加剤として不十分であることがわかる。

30

このことから、フッ素原子を有する環状カーボネートを溶媒として用い、かつ、一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物を非水系電解液に含有させることで、良質な複合皮膜が負極上に形成され、かつ、正負極上での電気化学的副反応が特異的に抑制され、高温保存時における容量劣化ならびにサイクル時における容量劣化を抑制し、高電流密度下での優れた充放電特性を兼ね備えた非水系電解液電池を提供することができる。

40

【産業上の利用可能性】

【0225】

本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液電池の高温保存時における容量劣化ならびにサイクル時における容量劣化を抑制し、高電流密度下での優れた充放電特性を兼ね備えた非水系電解液電池を提供することができる。そのため、本発明の非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液電池は、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、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、電子ブックリーダー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジ

50

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、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源等が挙げられる。

フロントページの続き

- (72)発明者 澤 脩平
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 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
- (72)発明者 大橋 洋一
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

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 国際公開第2012/115263(WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0316227(US, A1)
特開2011-014379(JP, A)
国際公開第2010/021236(WO, A1)
米国特許出願公開第2011/0151338(US, A1)
特開2011-028860(JP, A)
特開2006-164759(JP, A)
特開2007-200695(JP, A)
米国特許出願公開第2007/0172741(US, A1)
米国特許第06905762(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587