

明 細 書

発明の名称：二次電池用非水電解液および非水電解液二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用非水電解液および非水電解液二次電池に関し、詳しくは、充放電特性に優れた非水電解液二次電池、および該非水電解液二次電池に用いられる二次電池用非水電解液に関する。

背景技術

[0002] 近年、金属リチウムもしくはリチウムイオンを吸蔵または放出し得る合金、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式 LiMO_2 (Mは遷移金属) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物やオリビン構造を持つリン酸鉄リチウムなどを正極材料とする非水電解液二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

[0003] 非水電解液に用いられる電解液としては、非プロトン性有機溶媒に、電解質として LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などのリチウム塩を溶解したものが通常使用されている。非プロトン性溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどのカーボネート類、 γ -ブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類、ジエトキシエタンなどのエーテル類などが通常使用されている。

[0004] 近年、携帯電話やノート型パソコン等の高エネルギー密度が要求されるポータブル機器の電源や、電力貯蔵用や電気自動車等の高寿命が要求される産業用装置の駆動電源として広く使われることから、連続充放電特性だけではなく、負荷特性、低温特性、保存特性などの特性を一つも悪化させることなく大幅に改善する必要がある。

[0005] 従って、これらの問題を解決する手法として、上記の電解質と溶媒に加え、種々の化合物を組み合わせた電解質が提案されている。例えば、特許文献1～4では、環状の $-\text{SO}_3-$ 基、及び $-\text{SO}_4-$ 基、 $-\text{SO}_2-\text{NR}-$ (Rはアルキル基、及びアルケニル基) 等が直結する化合物を含む電解質が報告され

ている。

- [0006] しかしながら、特許文献1～3及びに開示されている、1, 3-プロパンスルトンや2-メチルイソチアゾリジン-1, 1-ジオキシド、及びN-アシルスルホンアミド誘導体は、高充電圧状態、且つ高温保存時のガス発生に伴う電池膨張に対し抑制効果は見られるものの、0℃以下の低温時における電池抵抗などの電池特性は不十分であり、また特許文献4に開示されている、エチレングリコール硫酸エステルは、低温時における電池抵抗などの特性を改善する効果が見られるものの、高温保存時のガス発生を促進させてしまう。これらの化合物では、幅広い温度領域において電池特性を確保するには、電極中に形成される被膜の性質が不十分であると考えられる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第3978881号公報
特許文献2：特許第5066807号公報
特許文献3：特開2010-90068号公報
特許文献4：特許第3760540号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 以上のように、リチウムイオン電池に代表されるような非水電解液二次電池の充放電効率を改善するために、種々の添加剤や溶媒、電解質が提案されているが、低温から高温にいたるまでの電池特性を改善するには充分ではない。
- [0009] 本発明の目的は、非水電解液二次電池の低温から高温にいたるまでの電池特性を改善できる非水電解液およびそれを用いた非水電解液二次電池を得ることである。特に非水電解液二次電池を高電圧、且つ高温時で使用した際のガス発生に伴う電池素子の変形の抑制、及び低温時で使用した際の電池抵抗の、双方の電池特性を大幅に改善できる非水電解液およびそれを用いた非水

電解液二次電池を得ることにある。

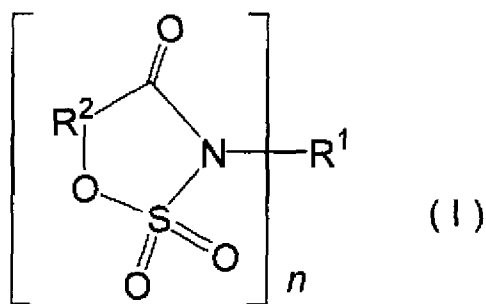
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意な検討を重ねた結果、特定の化合物を電解液中に含ませることにより、本課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 前記目的を達成する本発明は、下記〔１〕～〔１３〕に要約される。

〔１〕電解質、溶媒および添加剤を含む二次電池用非水電解液であって、前記添加剤が下記式（Ⅰ）で表わされる化合物を含有することを特徴とする、二次電池用非水電解液。

[0012] [化１]



（式（Ⅰ）中、 n は１～４の整数を表し、

R^1 は、 $n = 1$ のときは、ハロゲン原子、水素原子、アルカリ金属原子、１価の遷移金属原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、炭素数２～６のアルキニル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基または炭素数６～１２のアリール基を示し、前記炭素数１～６のアルキル基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数２～６のアルケニル基、前記炭素数２～６のアルキニル基、前記炭素数３～１２のシクロアルキル基および前記炭素数６～１２のアリール基は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

[0013] R^1 は、 $n = 2$ のときは、アルカリ土類金属原子、２価の遷移金属原子、２価の典型金属原子、炭素数１～６のアルキレン基、炭素数２～６のアルケニレン基、２個の結合子を有する炭素数３～１２のシクロアルキル環または２

個の結合子を有する炭素数 6 ～ 12 のアリール環を示し、前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基、前記 2 個の結合子を有する炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル環および前記 2 個の結合子を有する炭素数 6 ～ 12 のアリール環は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

[0014] R^1 は、 $n = 3$ のときは、3 価の遷移金属原子、及び 3 価の典型金属原子を示す。

R^1 は、 $n = 4$ のときは、4 価の遷移金属原子、及び 4 価の典型金属原子を示す。

R^2 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基を示し、前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。
)

[0015] [2] 前記添加剤が、前記式 (1) において $n = 1$ または 2 で表わされる化合物を含有し、

$n = 1$ のときは、 R^1 がフッ素原子、水素原子、アルカリ金属原子、及びフッ素原子で置換されてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、プロパルギル基、tert-ブチル基、フェニル基から選ばれ、 $n = 2$ のときは、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子、エチレン基、ビニレン基、n-プロピレン基、フェニレン基から選ばれる少なくとも 1 種であり、

R^2 はフッ素原子、アルキル基で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 2 のアルキレン基、及びフッ素原子、アルキル基で置換されていてもよい炭素数 2 ～ 3 のアルケニレン基から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、

[1] の二次電池用非水電解液。

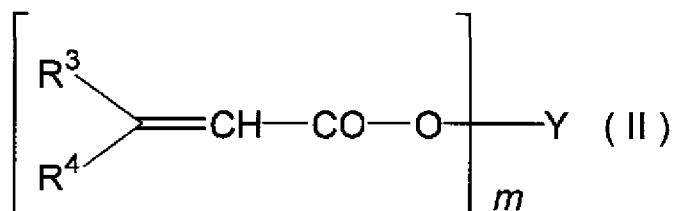
[0016] [3] 前記式 (I) で表わされる化合物が、6-メチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシドリチウム、6-

メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、及び5-フルオロ-6-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウムからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、[1]または[2]の二次電池用非水電解液。

[0017] [4] 前記式 (I) で表わされる化合物の含有量が、前記溶媒全体100質量部に対して0.05～10質量部であることを特徴とする、[1]～[3]の二次電池用非水電解液。

[5] 添加剤として、さらに、下記式 (II) で表わされる化合物を含有することを特徴とする[1]の二次電池用非水電解液。

[0018] [化2]



(式 (II) 中、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはアミノ基であり、mは1～4であり、Yは、mが1である場合には水素原子または1価の有機基であり、mが2である場合には2価の有機基であり、mが3である場合には3価の有機基であり、mが4である場合には4価の有機基である。)

[0019] [6] 前記式 (II) で表わされる化合物が、mが1または2であり、Yが1価の場合、Yが炭素数1～6のアルキル基、または該アルキル基中の1個の水素原子がイソシアナト基で置換された構造であり、Yが2価の場合、Yが炭素数1～6のアルキレン基、または該アルキレン基中の1個の水素原子がイソシアナト基で置換された構造である、[5]の非水電解液二次電池。

[0020] [7] 前記式 (II) で表わされる化合物が、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、N, N'-ビス(アクリロイルオキシエ

チル)ウレア、2,2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートジエチレンオキサイド、2,2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートトリエチレンオキサイド、テトラキス(アクリロイルオキシメチル)ウレア、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、アミノクロトン酸メチル、アミノクロトン酸エチルおよびクロトン酸ビニルからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、[5]の二次電池用非水電解液。

[0021] [8] 前記式(II)の含有量が、前記溶媒全体100質量部に対して0.05~10質量部であることを特徴とする、[5]~[7]の二次電池用非水電解液。

[9] 前記電解質が、ヘキサフルオロリン酸リチウム、およびテトラフルオロホウ酸リチウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、[1]の二次電池用非水電解液。

[0022] [10] 前記電解液が、さらに不飽和化合物の環状炭酸エステルを含む、[1]の二次電池用非水電解液。

[11] 前記電解液が、さらに、添加剤として、メチルジフルオロアセテート、1,3-プロパンサルトン、1,4-ブタンサルトン、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム(式中、 x は8~12の整数であり、 Z はH、Cl、またはBrである。)、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、シクロヘキシルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、スクシノニトリル、及びアジポニトリルから選ばれる少なくとも1種を含む、[1]の二次電池用非水電解液。

[0023] [12] 前記溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする[1]の二次電池用非水電解液。

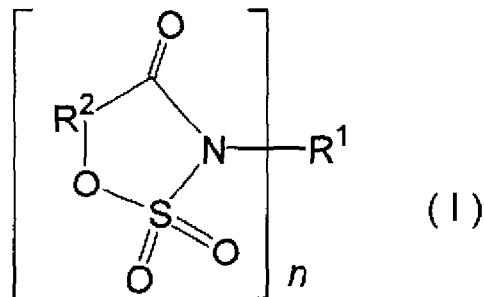
[13] 正極、負極、および前記[1]～[12]の二次電池用非水電解液を備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

発明の効果

[0024] 本発明の非水電解液は、前記添加剤を所定量含むことにより、非水電解液二次電池の充放電特性を改善することができる。

さらに本発明の非水電解液は、下記式(I)で表わされるN-アシルスルホン酸エステルアミド構造を有する化合物を所定量含むことにより、非水電解液二次電池の充放電特性を大幅に改善することができる。

[0025] [化3]



[0026] 前記式(I)において、R¹、R²およびnは前記の通りである。

即ち、本発明の非水電解液は、非水電解液二次電池の高温での熱安定性、低温での充放電性能が改善できる。特に本発明の非水電解液においては、0℃以下の低温時における電池抵抗の高抵抗を抑制しながら、電解液の分解によるガス発生を防ぐことができ、その結果、非水電解液二次電池の劣化を防止できる。

発明を実施するための形態

[0027] <非水二次電池用電解液>

本発明に係る二次電池用非水電解液は、電解質、溶媒および添加剤を含む。

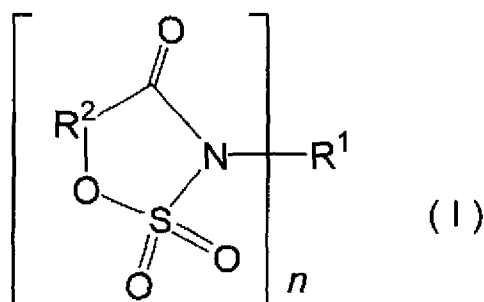
<添加剤>

本発明において、「添加剤」とは、本発明の電解液を構成する溶媒全体を100質量部とした時、添加剤1種あたり10質量部以下の量で配合するも

のである。さらに、仮に溶媒中に少量の溶媒成分が存在し、その少量の溶媒成分の配合量が、当該少量の溶媒成分を除いた溶媒の総量 100 質量部に対して 10 質量部未満であった場合には、その少量の溶媒成分を添加剤とみなし、溶媒から除くものとする。ここで、少量の溶媒成分が 2 種以上存在した場合であって、ある 1 種の少量の溶媒成分 (i) が前記の定義によって添加剤とみなされた場合、当該溶媒成分 (i) と同一かまたはそれより少量の配合量の溶媒成分も添加剤とみなす。

[0028] 本発明の二次電池用非水電解液における添加剤は、下記式 (I) で表わされる、N-アシルスルホン酸エステルからなる、環状アミド構造を有する化合物を含有する。

[0029] [化4]



前記式 (I) において、式 (I) 中、n は 1～4 の整数を表し、

R¹ は、n = 1 のときは、ハロゲン原子、水素原子、アルカリ金属原子、1 価の遷移金属原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基または炭素数 6～12 のアリール基を示し、前記炭素数 1～6 のアルキル基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数 2～6 のアルケニル基、前記炭素数 2～6 のアルキニル基、前記炭素数 3～12 のシクロアルキル基および前記炭素数 6～12 のアリール基は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

[0030] R¹ は、n = 2 のときは、アルカリ土類金属原子、2 価の遷移金属原子、2 価の典型金属原子、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、2 個の結合子を有する炭素数 3～12 のシクロアルキル環または 2

個の結合子を有する炭素数 6 ～ 12 のアリール環を示し、前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基、前記 2 個の結合子を有する炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル環および前記 2 個の結合子を有する炭素数 6 ～ 12 のアリール環は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

[0031] R^1 は、 $n = 3$ のときは、3 価の遷移金属原子、及び 3 価の典型金属原子を示す。

R^1 は、 $n = 4$ のときは、4 価の遷移金属原子、及び 4 価の典型金属原子を示す。

R^2 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基を示し、前記炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

[0032] 前記式 (I) で表わされる化合物は、

$n = 1$ のときは、 R^1 がフッ素原子、水素原子、アルカリ金属原子、及びフッ素原子で置換されてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、プロパルギル基、tert-ブチル基、フェニル基から選ばれ、 $n = 2$ のときは、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子、エチレン基、ビニレン基、 n -プロピレン基、フェニレン基から選ばれる少なくとも 1 種であり、

R^2 はフッ素原子、アルキル基で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 2 のアルキレン基、及びフッ素原子、アルキル基で置換されていてもよい炭素数 2 ～ 3 のアルケニレン基から選ばれる少なくとも 1 種であるものが好ましい。

[0033] また、 $n = 3$ 、 $n = 4$ の場合、 R^1 は遷移金属原子が好ましい。

遷移金属原子としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Pd、W、Nb、Y、Moなどが挙げられ、このうち、V(III)、Ti(IV)、Zn(II)、Ni(II)、Cr(III)などが好ましい。

[0034] 上記式 (I) において、 n は A の価数によって選択され、たとえば、2 価の

[0035] 添加剤は、前記式 (I) において、 $n = 1$ または 2 で表される化合物を含有していてもよい。

池用非水電解液を用いた二次電池においては、初期充電時にかかる添加剤が負極上で一部還元分解されることにより、好適なイオン導電性の保護被膜が正負極表面に形成される。その結果、 -30°C 以下の低温から 85°C 以下

2-4-オシ 2, 2-ジオキシトリチル 6-メチル-3, 4-ジクロ
 -1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシト、3, 6-ジ
 メチル-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2
 -ジオキシト、3-エチル-6-メチル-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-

オキサチアジメ-4-オン 2, 2-ジオキシト、3-プロピル-6-メチル
-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサチアジメ-4-オン 2, 2-ジオ
キシト、3-ブチル-6-メチル-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサ

チカシシ-4-オシ 2, 2-シオキシト、3-tert-ブチル-6-メチル-
3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキ
シト、3-シクロヘキシル-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-

オキサチカジツ-4-オツ 2, 2-ジオキシト、3-フエニル-6-メチル
-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オツ 2, 2-ジオ
キシト、3-クロキシ-6-メチル-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オ

キチチアジツ-4-オン 2, 2-ジオキシトリチウム, 3-フルオロ-6-
メチル-3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2
-ジオキシド, 3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン

2, 2-ジオキソト、3, 4-ジクロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソト、1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2,

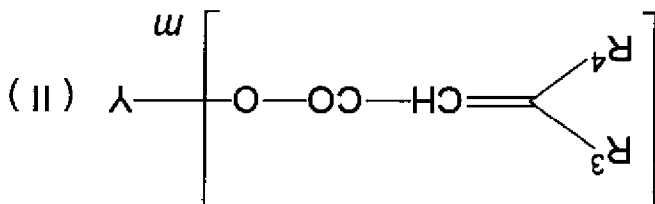
金属原子や2価基の場合には n は2となり、この場合、複数の R_2 は互いに同一であることも異なるところもない。

2-ジオキシド、5-フルオロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5-フルオロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム、5-フルオロ-6-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5-フルオロ-3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、ビス(6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド)カルシウム、およびビス(6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド)亜鉛などを挙げることができる。これらの化合物の中で好ましいのは、6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム、6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3-シクロヘキシル-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3-フルオロ-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5-フルオロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5-フルオロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム、5-フルオロ-6-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5-フルオロ-3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドであり、さらに好ましくは、6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム、6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、及び5-フル

オロ-6-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキ
シトリウムである。

本発明では、上記添加剤(1)で表される添加剤とともに、式(II)で表さ
れる添加剤を使用することも可能である。

[0036] [化5]



(式(II) 中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはアミ
ノ基であり、 m は1~4である。

上記式(II)において、 Y は、 m が1である場合には水素原子または1価
の有機基である。1価の有機基としては、アリル基、炭素数1~6のアルキ
ル基、イソシアナト基、アミノ基、イミド基、アミド基、ピニル基、ベンゾ
イル基、アシル基、アントラニロイル基およびグリコイル基およびこれら
を組み合わせた基等を挙げることができる。これらの化合物の中で好ましい
のは、 Y が炭素数1~6のアルキル基、または該アルキル基中の1個の水素原
子がイソシアナト基で置換された構造である。上記アルキル基は、エーテル
結合を含むものであってもよい。

[0037]

Y は、 m が2である場合には2価の有機基である。2価の有機基として
は、フエニル基、アルキル基、ポリメチレン基、ウレア基およびアロニル
基等を挙げることができる。また、アルキル基またはポリメチレン基の水
素原子を、前記1価の有機基として挙げた炭素数1~6のアルキル基以外の
基で置き換えて形成される基であってよい。これらの化合物の中で好まし
いのは、 Y が炭素数1~6のアルキル基、または該アルキル基中の1個
の水素原子がイソシアナト基で置換された構造である。

[0038]

上記アルキル基は、エーテル結合を含むものであってもよい。
 Y は、 m が3である場合には3価の有機基である。3価の有機基として

、脂肪族炭化水素、ベンゼンまたは尿素から3個の水素原子を除いてなる基等を挙げることができる。脂肪族炭化水素から3個の水素原子を除いてなる基の水素原子を、前記1価の有機基として挙げた炭素数1～6のアルキル基以外の基で置き換えて形成される基であってもよい。

[0039] Yは、mが4である場合には4価の有機基である。4価の有機基としては、脂肪族炭化水素、ベンゼンまたは尿素から4個の水素原子を除いてなる基等を挙げることができる。脂肪族炭化水素から4個の水素原子を除いてなる基の水素原子を、前記1価の有機基として挙げた炭素数1～6のアルキル基以外の基で置き換えて形成される基であってもよい。

(II) で表される化合物はmが1または2が好ましい。

[0040] 上記式(II)で表わされる化合物の具体例としては、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、N, N'-ビス(アクリロイルオキシエチル)ウレア、2, 2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートジエチレンオキサイド、2, 2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートトリエチレンオキサイド、テトラキス(アクリロイルオキシメチル)ウレア、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、アミノクロトン酸メチル、アミノクロトン酸エチルおよびクロトン酸ビニル等が挙げられる。これらの化合物の中で好ましいのは、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2, 2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートトリエチレンオキサイド、テトラキス(アクリロイルオキシメチル)ウレア、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、クロトン酸メチル、及びクロトン酸ビニルであり、さらに好ましいのは、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートである。

[0041] このような式(II)で表される化合物を添加剤として含むことで、二次電池

の低温から、60℃くらいの高温にいたるまでの充放電特性を顕著に向上させることができる。

また、本発明の二次電池用非水電解液における添加剤は、上記式 (I) 単独であっても、2種類以上の化合物であってもよい。

このような式 (II) で表される化合物を、式 (I) で表される化合物とともに使用することで、正負極上の被膜の抵抗上昇を抑制しながら、電解液の分解を抑制することができる。

[0042] 本発明の二次電池用非水電解液における前記式 (I) に示される化合物の含有量 (式 (II) に示される化合物が含有される場合は、各々の含有量) は、

該二次電池用非水電解液に含まれる溶媒全体 100 質量部に対して 0.05 ～ 10 質量部であり、好ましくは 0.2 ～ 5 質量部、より好ましくは 0.5

～ 2 質量部である。前記式 (I)、及び (II) に示される化合物の含有量が前記範囲内であると、好適なイオン導電性の保護被膜を負極表面に形成するこ

とができ、その結果、二次電池の低温から高温にいたるまでの充放電特性を向上させることができる。前記式 (I)、及び (II) に示される化合物の含有

量が少なくなると、負極上での保護被膜の形成が十分ではなく、二次電池の低温から高温にいたるまでの十分な充放電特性が得られない場合がある。前記式

(I)、及び (II) に示される化合物の含有量が多すぎても、負極での反応が進行しすぎてしまい、負極表面に形成される皮膜が厚くなり、負極の反応抵

抗が増大し、かえって電池の放電容量の低下やサイクル性能等の充放電特性を低下させるおそれがある。

[0043] 本発明の二次電池用非水電解液においては、前記式 (I) および (II) に示される化合物の他に、所望の用途に応じて、本発明の効果を損なわない範囲でさらに他の添加剤を含んでもよい。

[0044] 他の添加剤としては、不飽和化合物の環状炭酸エステルが挙げられ、具体的には、ビニルカーボネート、4,5-ジメチルビニルカーボネート、4,5-ジエチルビニルカーボネート、4,5-ジプロピルビニルカーボネート、4-エチル-5-メチルビニルカーボネート、4-エチル-5

ープロピルビニレンカーボネート、4-メチルー5-プロピルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、などが挙げられる。

[0045] さらに、他の添加剤として、メチルジフルオロアセテート、1, 3-プロパンサルトン、1, 4-ブタンサルトン、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、及び4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム（式中、 x は8～12の整数であり、 Z はH、Cl、またはBrである。）、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、シクロヘキシルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、スクシノニトリル、及びアジポニトリル等を用いることも可能である。フルオロドデカホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスフルオロスルホニルイミドなどのリチウム化合物は電解質として使用することも可能である。

[0046] これらの、その他の添加剤のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、1, 3-プロパンサルトン、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、及び4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、フルオロドデカホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスフルオロスルホニルイミドが望ましい。これらを用いることで、二次電池の低温から高温に至る広い温度範囲での充放電特性の向上が容易になる。

[0047] これら他の添加剤を使用する場合には、他の添加剤の含有量は、良好な被膜を形成する観点から、前記溶媒全体100質量部に対してそれぞれ5重量%以下であることが好ましく、より好ましくは2質量部以下である。また、他の添加剤の含有量は、式(I)で表わされる前記添加剤の含有量を超えない

ことが、良好な被膜を形成する観点から好ましい。

[0048] 伝導性の良好な被膜を形成する点を考慮すると、前記添加剤全体の添加量は、溶媒全体100質量部に対して0.5～10質量部であることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。前記添加剤全体の添加量が0.5質量部より少ないと、負極上での被膜形成が充分でなく、十分な充放電特性が得られない場合があり、10質量部より多いと、負極表面に形成される皮膜が厚くなり、負極の反応抵抗が増大し、充放電特性が低下するおそれがある。

[0049] <電解質>

電解質としては、非水電解液の用途に応じて適宜選択される。たとえば、リチウムイオン二次電池に使用される非水電解液の場合、リチウム塩が使用される。

[0050] リチウム塩としては、周知のものを特に制限なく使用することが可能であり、 LiPF_6 および LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種の電解質塩が好ましい。これらの電解質塩は、電気伝導度が高く、正極の集電体にアルミニウムを用いる場合にアルミニウムの溶解性も低い。

[0051] また、前記添加剤で例示した式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム（式中、 x は8～12の整数であり、 Z はH、Cl、またはBrである。）、リチウムビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスフルオロスルホニルイミドを、電解質として単独使用ないし LiPF_6 および LiBF_4 と併用することも可能である。これらを用いると、高温耐熱性が改善され、電圧の上昇を抑制し、溶媒や電極の分解を防止するだけでなく、リチウムのデンドライト生成も抑制できるので、過充電による電池の劣化や熱暴走を防止することができる。

[0052] LiPF_6 および LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種の濃度は電解液全体に対して0.05mol/l以上であることが好ましく、より好ましくは0.075mol/l以上0.4mol/l以下である。

[0053] LiPF_6 および LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種の量が少なすぎるとアルミニウム集電体に十分な保護膜が形成されず、良好な充放電特性が得られない場合がある。さらには電解液の伝導度も充分でなく、良好な充放電特性が得られない場合がある。

[0054] フルオロドデカホウ酸リチウムなどと、 LiPF_6 および LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種との両方を電解質として用いる場合、フルオロドデカホウ酸リチウムなどの含有量Aと LiPF_6 および LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種の含有量Bとの比(A:B)は、モル比で95:5~5:95が好ましく、さらに好ましくは85:15~15:85である。

[0055] フルオロドデカホウ酸リチウムなどを用いる場合、前記の LiPF_6 および LiBF_4 から選ばれる少なくとも1種との合計モル濃度は電解液全体に対して0.3~1.5 mol/lであることが好ましく、さらに好ましくは0.4~1.0 mol/lである。前記合計モル濃度が前記範囲内であると、良好な過充電防止効果と良好な充放電特性とを得ることができる。

[0056] <溶媒>

前記溶媒としては、特に制限はないが、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などの環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、水素の一部をフッ素置換したトリフルオロプロピレンカーボネートービス(トリフルオロエチル)カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネートなどのフッ素置換環状または鎖状カーボネート等が挙げられる(ただし、不飽和二重結合を有さない)。これらの溶媒は、一種単独で、または二種以上を混合して用いることができる。溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1種を含有すると、良好な電気化学的安定性や電気伝導度を得ることができる点で好ましい。低温から高温にいたる広温度領域でも電池性能を良くするには2種以上の混合溶媒を用いることが好ましい。

[0057] 電池性能を向上させる観点から、前記カーボネート以外の溶媒として、ジメトキシエタン、ジグリライム、トリグリライム、ポリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、テトラヒドロフラン、２-メチルテトラヒドロフラン、１，４-ジオキサン、アセトニトリルなどの溶媒を用いることができるが、特にこれらには限定されない。

[0058] <非水電解液二次電池>

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、前記の二次電池用非水電解液とを備えることを特徴としている。本発明の非水電解液二次電池は、上記本発明の二次電池用非水電解液を用いるものであるので、良好な充放電特性を示す。

[0059] 前記非水電解液二次電池の構造等は特に制限されず、所望の用途に応じて適宜選択することができる。本発明の非水電解液二次電池は、さらに、ポリエチレン製のセパレーターなどを含んでもよい。

[0060] 本発明で用いられる負極は、特に制限されず、集電体、導電材、負極活物質、結着剤および／または増粘剤を含むことができる。

以下リチウムイオン二次電池を想定した場合の電池構成を記載するが、本発明の非水電解液の用途はこれに限定されない。

[0061] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出可能な材料であれば特に限定なく使用することができる。典型的には非黒鉛化炭素、人造黒鉛炭素、天然黒鉛炭素、金属リチウム、アルミニウム、鉛、シリコン、スズなどシリチウムの合金、酸化スズ、酸化チタンなどを挙げることができる。これらを、常法に従い、ポリチトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、スチレンブタジエングム（SBR）等の結着剤と混練し、合剤として用いることができる。この合剤と銅箔等の集電体とを用いて負極を作製することができる。

[0062] 本発明で用いられる正極は、特に制限されず、集電体、導電材、正極活物質、結着剤および／または増粘剤を含むことが好ましい。

正極活物質としては、典型的にはコバルト、マンガン、ニッケルなどの遷移金属とのリチウム複合酸化物、またはそのリチウム部位若しくは遷移金属部位の一部を、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、ホウ素、マグネシウム、鉄、銅などと置換したリチウム複合酸化物などを挙げることができる。さらにはオリビン型構造を有するリチウム含有遷移金属リン酸塩なども用いることができる。これらを、アセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤と混合し、合剤として用いることができる。この合剤とアルミニウム箔等の集電体とを用いて正極を作製できる。

[0063] [実施例]

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0064] [実施例 1]

[電解液の調製]

LiPF₆を電解質として用いた。エチレンカーボネートを30体積%、メチルエチルカーボネートを70体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒にLiPF₆を1.0mol/lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤として、N-アシルスルホン酸エステルからなる環状アミド化合物を加えた。実施例1-1では、3,6-ジメチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシドを、実施例1-2では6-メチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシドリチウムを、実施例1-3では3-フルオロ-6-メチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシド、実施例1-4では5-フルオロ-3-メチル-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシドリチウムを、実施例1-5では6-メチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシドを前記溶媒全体100重量%に対

して 1.0 重量%添加して、電解液を得た。

[0065] また比較例 1-1 では、添加剤を加えない電解液を用いた。

さらに比較例 1-2 では、添加剤として、1,3-プロパンスルトンを、比較例 1-3 ではエチレングリコール硫酸エステルを、比較例 1-4 では 2-メチルイソチアゾリジン-1,1-ジオキシドを、比較例 1-5 では 2-メチル-3(2H)-イソチアゾロン-1,1-ジオキシド前記溶媒全体 100 重量%に対して 1.0 重量%添加して、電解液を得た。

[0066] [正極の作製]

正極活物質としての $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電剤としての炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ピニリデンを溶解した N-メチル-2-ピロリドン溶液とを、活物質と導電剤と結着剤の質量比が 95:25:2.5 となるように混合した後、混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

[0067] [負極の作製]

負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としての SBR と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースとを、活物質と結着剤と増粘剤の質量比が 97.5:1.5:1 になるように水に混合した後、混練して負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

[0068] [電池の作製]

上記記載の通り作製した正極および負極を、ポリエチレン製のセパレータを挟んで対向させ、アルミラミネートの容器に入れて、Ar (アルゴン) 雰囲気下のグローボックス中にて、前記電極の入った容器に上記電解液を滴下し、脱圧しながらラミネート容器を熱圧着して電池を作製した。この電池の容量は、550mAh である。

[0069] [電池の評価]

<初期充電>

上記で作製した電池を0.05C (1÷0.05時間 (=20時間) で満充電または満放電する電流) で4.2Vまで充電し、その後3.0Vまで0.1Cで放電し、放電容量 [A] が得られた。

[0070] <低温における電池抵抗測定>

初期充電後、25°Cで放電容量[A]の50%分に達するまで、1Cで定電流充電し、

50%容量に達したのち、充電終了とする。その後、0°Cにおける交流インピーダンス測定により、電池の低温時における反応抵抗を測定した。

[0071] 20kHz～100mHzにおいて得られたスペクトルの円弧成分の低周

波数側を、X切片まで外装し、得られたX切片の値から、高周波数側のX切片の差分を取ること、反応抵抗を算出し、表1にこの抵抗値を示した。

[0072] <高温保存時の電池の膨張変化率の測定>

低温時の電池抵抗測定後、25°Cで4.3Vに達したら、1Cで定電流/定電圧充電モードで3時間充電を行い、85°Cの環境下における電池の厚み変化より膨張率を測定した。保存前の厚み：100%とし、24時間後の膨張率を調べた。表1に、この膨張率変化の結果を示す。

[0073]

[表1]

	溶媒	電解質塩		添加剤		0℃ 反応抵抗値 [mΩ]	85℃ 膨張率 [%]
		種類	濃度 [mol/L]	種類	添加量 [質量部]		
実施例 1-1	EC/EMC	LiPF ₆	1.0	3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	143	132
実施例 1-2				6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム	1	155	144
実施例 1-3				3-フルオロ-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	160	136
実施例 1-4				5-フルオロ-6-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム	1	173	142
実施例 1-5				6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	165	129
比較例 1-1	EC/EMC	LiPF ₆	1.0	なし		201	233
比較例 1-2				1, 3-プロパンスルトン	1	270	150
比較例 1-3				エチレングリコール硫酸エステル	1	163	265
比較例 1-4				2-メチルイソチアゾリジン-1, 1-ジオキシド	1	221	182
比較例 1-5				2-メチル-3(2H)-イソチアゾロン-1, 1-ジオキシド	1	204	140

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

[0074] 表1に示したように、N-アシルスルホン酸エステルからなる環状アミド化合物を用いた実施例1-1～1-5の場合、環状アミド化合物を用いなかった比較例1-1に比べ、低温時の反応抵抗、及び高温時のガス発生的大幅な改善が見られた。また1, 3-プロパンスルトンを用いた比較例1-2、エチレングリコール硫酸エステルを用いた比較例1-3、2-メチルイソチアゾリジン-1, 1-ジオキシドを用いた比較例1-4、及び2-メチル-3(2H)-イソチアゾロン-1, 1-ジオキシドを用いた比較例1-5では改善できなかった、低温、及び高温時の特性の両立を、環状N-アシルスルホン酸エステルアミド化合物を用いることにより改善することができた。

[0075] [実施例2-1～2-8]

作成した実施例2-1～2-8について、実施例1-1と同様の手法で電池を作成し、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドの含有量を、表2に示す量とした。

[0076]

[表2]

	溶媒	電解質塩		添加剤		0℃ 反応抵抗値 [mΩ]	85℃ 膨張率 [%]
		種類	濃度 [mol/L]	種類	添加量 [質量部]		
実施例 2-1	EC/EMC	LPF ₆	1.0	3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	0.02	192	218
実施例 2-2				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	0.05	163	180
実施例 2-3				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	0.2	159	166
実施例 2-4				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	0.5	144	145
実施例 2-5				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	2	156	130
実施例 2-6				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	5	166	129
実施例 2-7				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	10	193	124
実施例 2-8				3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	15	260	122
比較例 1-1	EC/EMC	LPF ₆	1.0	なし		201	233

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

[0077] 表2に示したように低温時の反応抵抗は、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドの含有量が多くなるにつれ、その抵抗値は減少し、極小値を示したのち上昇する傾向が見られた。また高温保存時の膨張率は、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドの含有量が多くなるにつれ、その膨張率は減少した。従って3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドの含有量を0.05重量%以上10重量%以下とした実施例2-2~2-7によれば、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドを含んでいない比較例1-1よりも、低温特性と高温特性が共に向上した。

[0078] [実施例3-1~3-3]

実施例3-1では3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドに加え、更に2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを、実施例3-2では1, 1-ビス(アクリロ

イルオキシメチル) エチルイソシアネートを、実施例 3-3 では、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを 0.5 重量%加える電解液組成とする以外は、実施例 1-1 と同様の手法で電池を作成、低温時の反応抵抗、及び高温特性を測定した結果を表 3 に示す。

[0079] [比較例 3-1 ~ 3-3]

比較例 3-1 では 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを、比較例 3-2 では 1, 1-ビス (アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネートを、比較例 3-3 では、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを 0.5 重量%加える電解液組成とする以外は、比較例 1-1 と同様の手法で電池を作成し、更に低温時の反応抵抗、及び高温特性を測定した結果を表 3 に示す。

[0080] [表3]

	溶媒	電解質塩		添加剤		0℃ 反応抵抗値 [mΩ]	85℃ 膨張率 [%]	
		種類	濃度 [mol/L]	種類①	添加量 [質量部]			
				種類②				
実施例 1-1	EC/EMC	LPF ₆	1.0	3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソ	1	143	132	
なし								
実施例 3-1				6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソトリチウム	1	150	108	
2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート				0.5				
実施例 3-2				3-フルオロ-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソ	1	145	112	
1, 1-ビス (アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート				0.5				
実施例 3-3				5-フルオロ-3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソトリチウム	1	162	124	
2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート				0.5				
比較例 3-1	EC/EMC	LPF ₆	1.0	2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート	0.5	205	145	
比較例 3-2				1, 1-ビス (アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート	0.5	195	159	
比較例 3-3				2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート	0.5	221	172	
比較例 1-1				なし			201	233
比較例 1-2				1, 3-プロパンスルホン	1	270	150	
比較例 1-3				エチレングリコール酸エステル	1	163	265	

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

[0081] 表3に示したように、3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソドとともに、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを用いた実施例3-1～3-3によれば、これらを用いてない実施例1-1と、同レベルの低温時の低抵抗を維持したまま、高温時の電池の膨張をさらに抑制し、また2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを単独で用いた比較例3-1～3-3に比べ、低温時の特性を大幅に改善した。

[0082] [実施例4-1～4-3]

実施例4-1では3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキソドに加え、更にビニレンカーボネートを、実施例4-2では4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを、実施例4-3では、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた電解液組成とする以外は、実施例1-1と同様の手法で電池を作成し、更に低温時の反応抵抗、及び高温特性を測定した結果を表4に示す。

[0083] [比較例4-1～4-3]

比較例4-1ではビニレンカーボネートを、比較例4-2では4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを、比較例4-3では4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンを用いた電解液組成とする以外は、比較例1-1と同様の手法で電池を作成し、更に低温時の反応抵抗、及び高温特性を測定した結果を表4に示す。

[0084]

[表4]

	溶媒	電解質塩		添加剤		0℃ 反応抵抗値 [mΩ]	85℃ 膨張率 [%]
		種類	濃度 [mol/L]	種類①	添加量 [質量部]		
				種類②			
実施例 1-1	EC/EMC	LPF ₆	1.0	3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	143	132
なし							
実施例 4-1				6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム	1	155	135
ビニレンカーボネート				1			
実施例 4-2				3-フルオロ-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	125	147
4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン				1			
実施例 4-3				5-フルオロ-3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム	1	159	156
4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン	1						
比較例 4-1	EC/EMC	LPF ₆	1.0	ビニレンカーボネート	1	230	189
比較例 4-2				4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン	1	175	245
比較例 4-3				4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン	1	210	255
比較例 1-1				なし		201	233
比較例 1-2				1, 3-プロピルスルトン	1	270	150
比較例 1-3				エチレングリコール硫酸エステル	1	163	265

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

[0085] 表4に示したように、ビニレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンを用いた実施例4-1～4-3によれば、これらを用いてない実施例1-1と、同レベルに低温反応抵抗上昇および高温電池膨張を抑制できた。またビニレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンを単独で用いた比較例4-1～4-3に比べても、低温時の反応抵抗上昇、及び高温時の電池の膨張を共に抑制した。

[0086] [実施例5-1～5-3]

実施例5-1では3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オ

キサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドに加え、更にフルオロドデカホウ酸リチウムを、実施例 5-2 ではリチウム-ビスオキサレートボレートを、実施例 5-3 ではテトラフルオロホウ酸リチウムを用いた電解液組成とする以外は、実施例 1-1 と同様の手法で電池を作成し、更に低温時の反応抵抗、及び高温特性を測定した結果を表 5 に示す。

[0087] [比較例 5-1 ~ 5-3]

比較例 5-1 ではフルオロドデカホウ酸リチウムを、比較例 5-2 ではリチウム-ビスオキサレートボレートを、比較例 5-3 ではテトラフルオロホウ酸リチウムを用いた電解液組成とする以外は、比較例 1-1 と同様の手法で電池を作成し、更に低温時の反応抵抗、及び高温特性を測定した結果を表 5 に示す。

[0088]

[表5]

	溶媒	電解質塩		添加剤		0℃ 反応抵抗値 [mΩ]	85℃ 膨張率 [%]
		種類	濃度 [mol/L]	種類①	添加量 [質量部]		
				種類②			
実施例 1-1	EC/EMC	LiPF ₆	1.0	3, 6-ジメチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	143	132
なし							
実施例 5-1				6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム	1	148	127
フルオロドデカボウ酸リチウム				1			
実施例 5-2				3-フルオロ-6-メチル-3, 4-ジヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド	1	162	153
リチウム-ビスオキサレートボレート				1			
実施例 5-3				5-フルオロ-3-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウム	1	128	127
テトラフルオロボウ酸リチウム				1			
比較例 5-1	EC/EMC	LiPF ₆	1.0	フルオロドデカボウ酸リチウム	1	208	222
比較例 5-2				リチウム-ビスオキサレートボレート	1	215	245
比較例 5-3				テトラフルオロボウ酸リチウム	1	161	177
比較例 1-1				なし		201	233
比較例 1-2				1, 3-プロパンスルトン	1	270	150
比較例 1-3				エチレングリコール硫酸エステル	1	163	265

EC : エチレンカーボネート

EMC : エチルメチルカーボネート

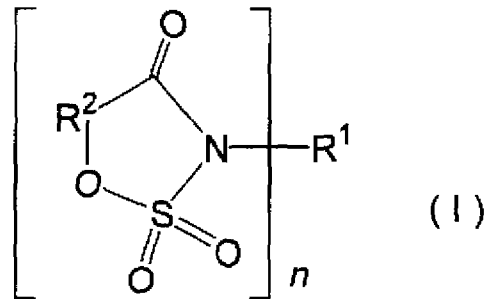
[0089] 表5に示したように、リチウム-ビスオキサレートボレート、テトラフルオロボウ酸リチウムを用いた実施例5-1～5-3によれば、これらを用いてない実施例1-1と同様に、低温時の反応抵抗上昇、及び高温時の電池の膨張を共に抑制した。またリチウム-ビスオキサレートボレート、テトラフルオロボウ酸リチウムを単独で用いた比較例5-2～5-3に比べても、低温時の反応抵抗上昇、及び高温時の電池の膨張を共に抑制した。

[0090] 表1～表5から明らかなように、本発明にかかわる電池は、低温時の反応抵抗上昇を抑え、更に高温保存した場合にも電解液の分解によるガス発生量を大幅に抑制ことがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 電解質、溶媒および添加剤を含む二次電池用非水電解液であって、前記添加剤が下記式（I）で表わされる化合物を含有することを特徴とする、二次電池用非水電解液。

[化1]



（式（I）中、 n は1～4の整数を表し、

R^1 は、 $n=1$ のときは、ハロゲン原子、水素原子、アルカリ金属原子、1価の遷移金属原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を示し、前記炭素数1～6のアルキル基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数2～6のアルケニル基、前記炭素数2～6のアルキニル基、前記炭素数3～12のシクロアルキル基および前記炭素数6～12のアリール基は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

R^1 は、 $n=2$ のときは、アルカリ土類金属原子、2価の遷移金属原子、2価の典型金属原子、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、2個の結合子を有する炭素数3～12のシクロアルキル環または2個の結合子を有する炭素数6～12のアリール環を示し、前記炭素数1～6のアルキレン基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数2～6のアルケニレン基、前記2個の結合子を有する炭素数3～12

のシクロアルキル環および前記2個の結合子を有する炭素数6～12のアリール環は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。

R^1 は、 $n = 3$ のときは、3価の遷移金属原子、及び3価の典型金属原子を示す。

R^1 は、 $n = 4$ のときは、4価の遷移金属原子、及び4価の典型金属原子を示す。

R^2 は、炭素数1～6のアルキレン基または炭素数2～6のアルケニレン基を示し、前記炭素数1～6のアルキレン基は、ハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基で置換されているものを含み、前記炭素数2～6のアルケニレン基は、ハロゲン原子またはアルキル基で置換されているものを含む。）

[請求項2] 前記添加剤が、前記式(1)において $n = 1$ または2で表わされる化合物を含有し、

$n = 1$ のときは、 R^1 がフッ素原子、水素原子、アルカリ金属原子、及びフッ素原子で置換されてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、プロパルギル基、tert-ブチル基、フェニル基から選ばれ、 $n = 2$ のときは、アルカリ土類金属原子、亜鉛原子、エチレン基、ビニレン基、 n -プロピレン基、フェニレン基から選ばれる少なくとも1種であり、

R^2 はフッ素原子、アルキル基で置換されていてもよい炭素数1～2のアルキレン基、及びフッ素原子、アルキル基で置換されていてもよい炭素数2～3のアルケニレン基から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

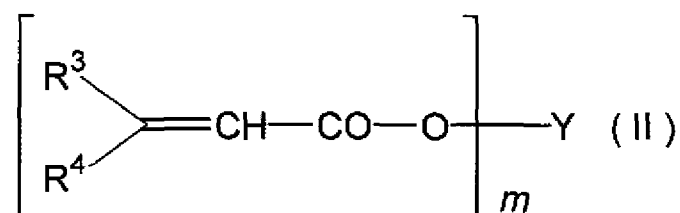
[請求項3] 前記式(I)で表わされる化合物が、6-メチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシドリチウム、6-メチル-3,4-ジヒドロ-1,2,3-オキサチアジン-4-オン 2,2-ジオキシド、3,6-ジメチル-3,4-ジ

ヒドロ-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシド、及び5-フルオロ-6-メチル-1, 2, 3-オキサチアジン-4-オン 2, 2-ジオキシドリチウムからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1または2に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項4] 前記式 (I) で表わされる化合物の含有量が、前記溶媒全体100質量部に対して0.05～10質量部であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項5] 添加剤として、さらに、下記式 (II) で表わされる化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

[化2]



(式 (II) 中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはアミノ基であり、 m は1～4であり、 Y は、 m が1である場合には水素原子または1価の有機基であり、 m が2である場合には2価の有機基であり、 m が3である場合には3価の有機基であり、 m が4である場合には4価の有機基である。)

[請求項6] 前記式 (II) で表わされる化合物が、 m が1または2であり、 Y が1価の場合、 Y が炭素数1～6のアルキル基、または該アルキル基中の1個の水素原子がイソシアナト基で置換された構造であり、 Y が2価の場合、 Y が炭素数1～6のアルキレン基、または該アルキレン基中の1個の水素原子がイソシアナト基で置換された構造である、請求項5に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項7] 前記式 (II) で表わされる化合物が、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、 N , N' -ビス(アクリロイ

ルオキシエチル) ウレア、2,2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートジエチレンオキサイド、2,2-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネートトリエチレンオキサイド、テトラキス(アクリロイルオキシメチル)ウレア、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、アミノクロトン酸メチル、アミノクロトン酸エチルおよびクロトン酸ビニルからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求項5に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項8] 前記式(II)の含有量が、前記溶媒全体100質量部に対して0.05~10質量部であることを特徴とする、請求項5~7のいずれか1項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項9] 前記電解質が、ヘキサフルオロリン酸リチウム、およびテトラフルオロホウ酸リチウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項10] 前記電解液が、さらに不飽和化合物の環状炭酸エステルを含む、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項11] 前記電解液が、さらに、添加剤として、メチルジフルオロアセテート、1,3-プロパンサルトン、1,4-ブタンサルトン、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム(式中、 x は8~12の整数であり、 Z はH、Cl、またはBrである。)、リチウム-ビスオキサレートボレート、リチウムジフルオロオキサレートボレート、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムビスフルオロスルホニルイミド、シクロヘキシルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、スクシノニトリル、及びアジポニトリルから選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項12] 前記溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群か

ら選択される少なくとも１種を含有することを特徴とする請求項１に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項13] 正極、負極、および請求項１～１２のいずれか１項に記載の二次電池用非水電解液を備えることを特徴とする非水電解液二次電池。