

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7187125号
(P7187125)

(45)発行日 令和4年12月12日(2022. 12. 12)

(24)登録日 令和4年12月2日(2022. 12. 2)

(51)Int.Cl.

H O 1 M 10/0567 (2010. 01)

H O 1 M 10/0568 (2010. 01)

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

C O 7 D 327/04 (2006. 01)

H O 1 G 11/06 (2013. 01)

F I

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/052

C O 7 D 327/04

H O 1 G 11/06

C S P

請求項の数 14 (全 76 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-509218(P2020-509218)	(73)特許権者	000006035
(86)(22)出願日	平成31年3月27日(2019. 3. 27)		三菱ケミカル株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/013279		東京都千代田区丸の内 1 - 1 - 1
(87)国際公開番号	W02019/189413	(74)代理人	100086911
(87)国際公開日	令和1年10月3日(2019. 10. 3)		弁理士 重野 剛
審査請求日	令和3年10月11日(2021. 10. 11)	(74)代理人	100144967
(31)優先権主張番号	特願2018-60481(P2018-60481)		弁理士 重野 隆之
(32)優先日	平成30年3月27日(2018. 3. 27)	(73)特許権者	320011605
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		MUアイオニックソリューションズ株式会 社
			東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号
		(74)代理人	100086911
			弁理士 重野 剛
			最終頁に続く

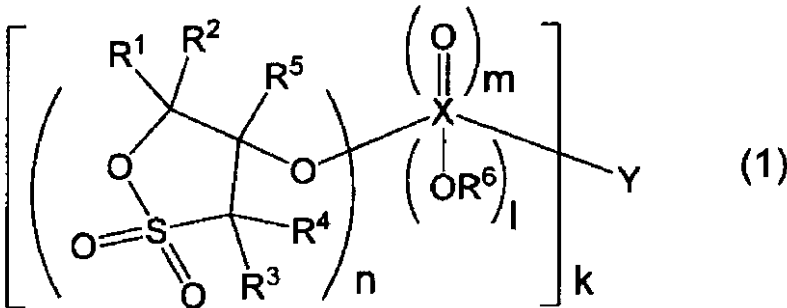
(54)【発明の名称】非水系電解液及びそれを用いたエネルギーデバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒及び下記式 (1) で表される化合物を含有する非水系電解液。

【化 1】



(式 (1) 中、
R¹~R⁵は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、

R⁶は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であり、
 Xは、炭素原子、又は硫黄原子であり、
 Xが炭素原子の場合、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ であり、Xが硫黄原子の場合、 $l = 0$ 、 $m = 2$ 、 $n = 1$ であり、
 kは、2以上4以下の整数であり、
 Yは、直接結合又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。ただし、Yが直接結合である場合、X-X結合を有し、 $k = 2$ である。)

【請求項2】

前記式(1)中、R¹～R⁵が全て水素原子である、請求項1に記載の非水系電解液。

【請求項3】

前記式(1)中、YがなくX-X結合を有する、又は炭素数1～4のアルキレン基である、請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】

前記式(1)、R⁶がメチル基、又はエチル基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項5】

前記式(1)で表される化合物が、非水系電解液100質量%中、0.01～10質量%で含有されている、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項6】

さらに電解質を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項7】

さらに炭素-炭素不飽和結合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、フッ素を含む塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水系電解液。

【請求項8】

金属イオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに請求項1～7のいずれか1項に記載の非水系電解液を含む、エネルギーデバイス。

【請求項9】

前記金属イオンを吸蔵及び放出可能な正極が、少なくとも1種以上の層状遷移金属酸化物を含む、請求項8に記載のエネルギーデバイス。

【請求項10】

前記金属イオンを吸蔵及び放出可能な負極が、少なくとも1種以上の炭素化合物を含む、請求項8又は9に記載のエネルギーデバイス。

【請求項11】

請求項8～10のいずれか1項に記載のエネルギーデバイスをエネルギー源とする電気自動車。

【請求項12】

下記式(1)で表される化合物。

10

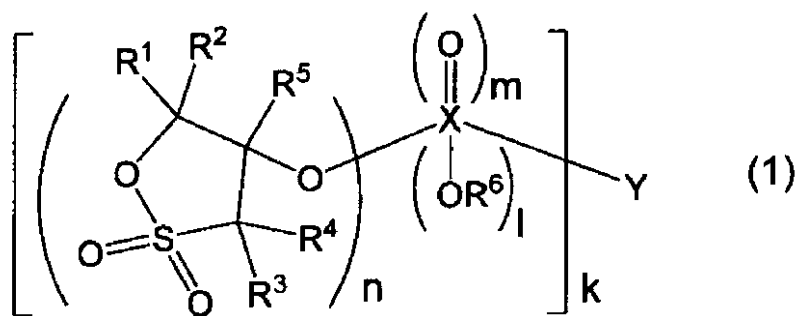
20

30

40

50

【化2】



10

(式中、

$R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基を示し、

R^6 は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であり、

X は、炭素原子、又は硫黄原子であり、

X が炭素原子の場合、 $l=0$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ であり、 X が硫黄原子の場合、 $l=0$ 、 $m=2$ 、 $n=1$ であり、

20

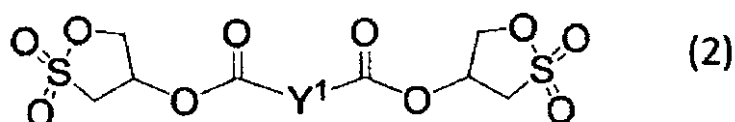
k は、2以上4以下の整数であり、

Y は、直接結合又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。ただし、 Y が直接結合である場合、 $X-X$ 結合を有し、 $k=2$ である。)

【請求項13】

下記式(2)で表される化合物。

【化3】



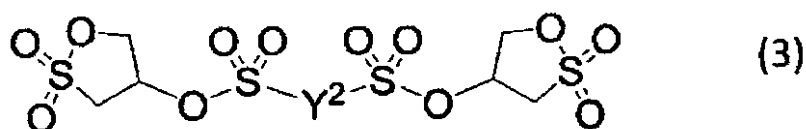
30

(式(2)中、 Y^1 は、直接結合、又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。)

【請求項14】

下記式(3)で表される化合物。

【化4】



40

(式(3)中、 Y^2 は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、非水系電解液及びそれを用いたエネルギーデバイスに関する。

【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エネルギーデバイスが注目されている。

【0003】

リチウム二次電池を構成する成分は主に正極、負極、セパレータ、及び電解液に大別される。これらのうち、電解液には一般に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 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環状カーボネート、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鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類等の非水系溶媒に溶解させた非水系電解液が用いられている。

【0004】

近年では環境問題やエネルギー問題などの地球規模の課題を背景に、リチウム二次電池の車載用電源や定置型電源などの大型電源への応用にも大きな期待が集まっている。特に車載用電源への応用は急速に進んでおり、それに伴う電池の各種性能の向上が求められている。

【0005】

リチウム二次電池の各種特性を更に向上させるための取り組みの一つとして、上記電解液に任意の化合物を加える取り組みがなされている。例えば、特許文献1及び2には、非水電解質に特定のヒドロキシ酸誘導体を添加することで、低温及び高温サイクル特性や、高温充電保存後の低温負荷特性が改善されることが提案されている。また、特許文献3及び4には、非水電解質に特定のスルホン酸エステルを添加することで、高温保存後の容量劣化やガス発生、サイクル特性などが改善することが開示されている。

【0006】

【特許文献1】国際公開第2009/113545号

【特許文献2】国際公開第2011/034067号

【特許文献3】特開2011-187235号公報

【特許文献4】特開2014-26972号公報

【0007】

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、特に車載用電池への応用に向け、高容量化、抵抗特性、充電状態でのガス発生の抑制や長期間の充放電サイクルを繰り返しても高い容量を維持する等の種々の電池特性を高い次元で同時に達成することが求められている。

【0008】

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方法や、電極の活物質層を高密度化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、正極の活性が高くなり、正極と電解液との副反応が促進されやすくなる。よって、充電状態を意図的に保持し、かつ劣化加速のために高温で行われる、高温連続充電耐久試験において、副反応による容量低下や分解ガスが増加する等の問題が発生しやすくなる。分解ガスの増加は電池の膨れや破損につながるため、安全面での問題も大きくなる。また、電極の活物質層を高密度化すると、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するため、長期間、充放電サイクルを繰り返して耐久性を評価するサイクル試験、特に劣化が加速される高温サイクル試験にて、十分な容量を維持できなくなるという問

10

20

30

40

50

題が発生しやすくなる。さらに、上述の様な電池の劣化に伴い、電極と電解液界面での抵抗が高くなり、初期電池に対して抵抗が増加しやすくなるという問題も発生しやすくなる。

【0009】

特許文献1～3には、低温及び高温サイクル特性や、高温充電保存後の低温負荷特性として放電容量維持率が改善されることや、高温保存後のガス発生が改善することが示されている。しかし、それらの評価に伴う電池の抵抗特性が不十分である。

【0010】

また、特許文献4には、高温保存後の容量劣化やガス発生などが改善することが開示されているが、高温連続充電に対する耐久性は不十分であった。

【0011】

さらに、これらの特許文献では電池電圧が4.2Vにおける技術として開示されているが、電池を高容量化するために、より電池電圧を上げた条件での検討はなされていない。

【発明の概要】

【0012】

本発明は、上記の問題を解決すべくされたものであり、エネルギーデバイスにおいて、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性を改善し、また、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量が低減された非水電解液、及びこの非水系電解液を用いたエネルギーデバイスを提供することを課題とする。

【0013】

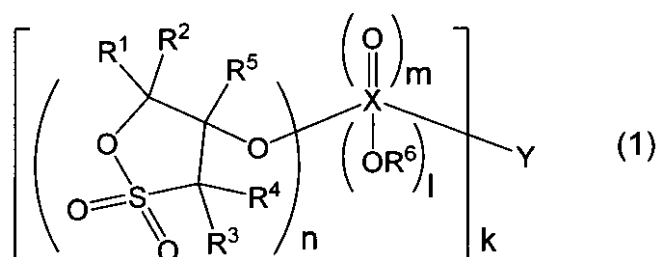
本発明者は、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の環状スルホン酸エステルを電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の態様の要旨は、以下に示すとおりである。

【0014】

〔1〕非水溶媒及び下記式(1)で表される化合物を含有する非水系電解液。

【化1】



(式(1)中、

R¹～R⁵は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～3のアルキル基を示し、

R⁶は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であり、

Xは、炭素原子、硫黄原子又はリン原子であり、

Xが炭素原子の場合、l=0、m=1、n=1であり、Xが硫黄原子の場合、l=0、m=2、n=1であり、Xがリン原子の場合、l=0、m=1、n=2、またはl=1、m=1、n=1であり、

kは、2以上4以下の整数であり、

Yは、直接結合又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。ただし、Yが直接結合である場合、X-X結合を有し、k=2である。)

【0015】

〔2〕 前記式（1）中、 $R^1 \sim R^5$ が全て水素原子である、〔1〕に記載の非水系電解液。

〔3〕 前記式（1）中、 Y がなく $X-X$ 結合を有する、又は炭素数1～4のアルキレン基である、〔1〕又は〔2〕に記載の非水系電解液。

〔4〕 前記式（1）、 R^6 がメチル基、又はエチル基である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の非水系電解液。

【0016】

〔5〕 前記式（1）で表される化合物が、非水系電解液100質量%中、0.01～10質量%で含有されている、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の非水系電解液。

【0017】

〔6〕 さらに電解質を含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の非水系電解液。

〔7〕 さらに炭素-炭素不飽和結合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、フッ素を含む塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の非水系電解液。

【0018】

〔8〕 金属イオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の非水系電解液を含む、エネルギーデバイス。

〔9〕 前記金属イオンを吸蔵及び放出可能な正極が、少なくとも1種以上の層状遷移金属酸化物を含む、〔8〕に記載のエネルギーデバイス。

〔10〕 前記金属イオンを吸蔵及び放出可能な負極が、少なくとも1種以上の炭素化合物を含む、〔8〕又は〔9〕に記載のエネルギーデバイス。

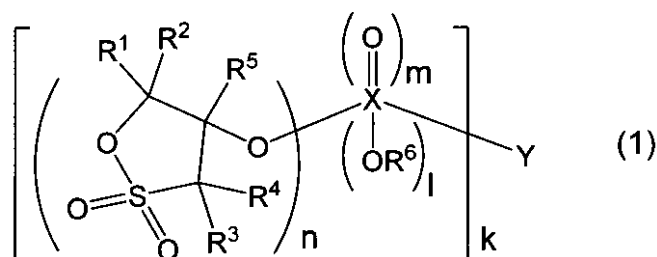
【0019】

〔11〕 〔8〕～〔10〕のいずれかに記載の二次電池をエネルギー源とする電気自動車。

【0020】

〔12〕 下記式（1）で表される化合物。

〔化2〕



（式中、

$R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基を示し、

R^6 は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であり、

X は、炭素原子、硫黄原子又はリン原子であり、

X が炭素原子の場合、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ であり、 X が硫黄原子の場合、 $l = 0$ 、 $m = 2$ 、 $n = 1$ であり、 X がリン原子の場合、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 2$ 、または $l = 1$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ であり、

k は、2以上4以下の整数であり、

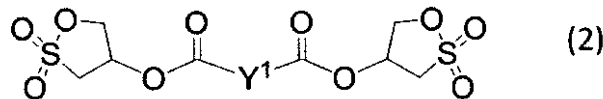
Y は、直接結合又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。ただ

し、Yが直接結合である場合、X-X結合を有し、 $k = 2$ である。)

【0021】

[13] 下記式(2)で表される化合物。

【化3】



10

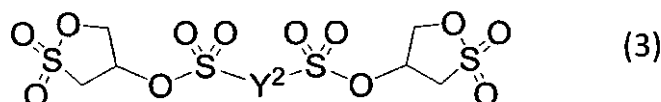
【0022】

(式(2)中、Y¹は、直接結合、又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。)

【0023】

[14] 下記式(3)で表される化合物。

【化4】



20

(式(3)中、Y²は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。)

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性を改善し、さらに、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量が低減されたエネルギーデバイスを実現するための、非水系電解液を提供できる。これにより、エネルギーデバイスの高性能化及び高安全化を達成することができる。

30

本発明の非水系電解液を用いて作製されたエネルギーデバイスにおいて、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性が改善し、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量が低減する作用・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。

【0025】

通常、前記特許文献1～4に代表されるエステル化合物は、電気化学的な反応性が高く、特にエステル部位が負極上での還元反応によって分解されやすい。この時、分解成分が炭素数1や2の低分子量のアルカン骨格の場合、正負極上で容易にガス化され、ガス発生による電池膨れや、後続の還元反応による容量劣化の原因となる。また、エステル部位に不飽和結合を有する場合は、不飽和結合部の還元による被膜形成により後続の還元反応が阻害され、サイクル試験での容量劣化が抑制される傾向にあるが、被膜によりLiイオンの移動が阻害されるため、試験前の電池に対して電極-電解液界面の抵抗が上昇する要因となりうる。

40

そのような課題に対し、本発明の態様では、式(1)で表される化合物を非水系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た。

【0026】

式(1)で表される化合物はいずれも多価のプロトン酸をエステル化した主骨格を有し、さらにエステル部位に環状スルホン酸骨格を含む。エステル骨格は負極での還元反応で開

50

裂すると予想されるが、式（１）で表される化合物の場合、主骨格は多価のアニオンとなりやすく、電解液中の電解質カチオンと多価の塩を形成する。かかる多価の塩は電極上の被膜の熱的安定性を高め、これにより電池内副反応が抑制され、高温サイクル試験や高温連続充電耐久試験での容量維持率が向上する。その結果、副反応に伴うガス発生も抑制される。さらに、かかる多価の塩が電極上の被膜に取り込まれることにより、電極上に効果的にＬｉイオンを供給できるようになるため、抵抗増加が抑制され、抵抗特性が改善する。また、解離するエステル側の骨格は分子量の大きい環状のスルホン酸骨格であるため、それ自体がガス化しにくいものであるため、これもガス発生量の低減に寄与しうる。さらに、この環状スルホン酸骨格自体も、負極上で熱的安定性に優れた保護被膜の形成に寄与しうるため、副反応による容量劣化を抑制することができる。

10

【００２７】

故に式（１）で表される化合物は、エネルギーデバイスの特性を低下させることなく、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性を改善し、さらに高温連続充電耐久試験でのガス発生量や副反応に起因する連続充電容量を低減することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２８】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらの形態に限定されず、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。

【００２９】

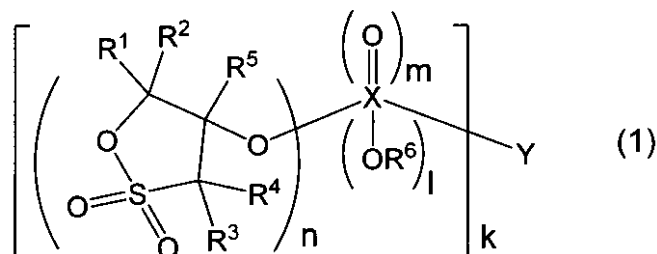
20

１．非水系電解液

本発明の非水系電解液は、非水溶媒及び下記式（１）で表される化合物を含有する。

【００３０】

【化５】



30

（式（１）中、

R^１～R^５は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数１～３のアルキル基を示し、

R^６は、炭素数１以上８以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であり、

40

Xは、炭素原子、硫黄原子又はリン原子であり、

Xが炭素原子の場合、l＝０、m＝１、n＝１であり、Xが硫黄原子の場合、l＝０、m＝２、n＝１であり、Xがリン原子の場合、l＝０、m＝１、n＝２、またはl＝１、m＝１、n＝１であり、

kは、２以上４以下の整数であり、

Yは、直接結合又は炭素数１以上８以下のヘテロ原子を有してもよい連結基を示す。ただし、Yが直接結合である場合、X－X結合を有し、k＝２である。）

【００３１】

１－１－１．式（１）で表される化合物

本発明の非水系電解液は、式（１）で表される化合物を含有する。なお、本発明において

50

、式(1)で表される化合物の光学異性体の区別はつけないものとし、異性体単独又はこれらの混合として適用することもできる。

【0032】

式(1)中の $R^1 \sim R^5$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基であれば特に制限はないが、水素原子、炭素数1～3の置換基を持たないアルキル基、炭素数1～3のアルキルの一部のHがFで置換されたアルキル基が好ましく、水素原子、炭素数1～3の置換基を持たないアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましく、水素原子が最も好ましい。 $R^1 \sim R^5$ がこのような基であると、反応活性点が少なくなり、より効率的に多価の酸と環状スルホン酸骨格に分解されるため、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性の改善効果や、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量の低減効果といった本発明の効果を得やすくなるため好ましい。

10

【0033】

式(1)中の R^6 は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であれば特に限定されないが、好ましくは置換基を持たないアルキル基、アルキルの一部のHがFで置換されたアルキル基であり、より好ましくは置換基を持たないアルキル基である。 R^6 の炭素数が上記の範囲であると、反応活性点が少なくなり、より効率的に多価の酸と環状スルホン酸骨格に分解されるため、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性の改善効果や、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量の低減効果といった本発明の効果を得やすくなるため好ましい。また、 R^6 は炭素数1以上であり、一方、8以下であり、好ましくは4以下であり、最も好ましいのは2以下である。 R^6 の炭素数が上記の範囲内であると、電解液への溶解度が高くなり、より多くの式(1)で表される化合物を含有した非水系電解液を得ることができ、本発明の効果が得られやすくなるため好ましい。 R^6 が有していてもよいヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。

20

【0034】

式(1)中のXは、炭素原子、硫黄原子又はリン原子である。Xが炭素原子の場合、 $l=0$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ である。Xが硫黄原子の場合、 $l=0$ 、 $m=2$ 、 $n=1$ である。Xがリン原子の場合、 $l=0$ 、 $m=1$ 、 $n=2$ 、または $l=1$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ である。Xとしては、炭素原子又は硫黄原子が好ましい。

30

【0035】

kは、2以上4以下の整数であり、特に好ましいのは2である。

【0036】

式(1)で表される化合物において、Yは直接結合又は炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい連結基であり、Yが直接結合である場合、X-X結合を有し、 $k=2$ である。Yは、好ましくはアルキル基以外の置換基を持たないk価の炭化水素基、一部のHがFで置換されたアルキル基以外の置換基を持たないk価の炭化水素基であり、より好ましくはアルキル基以外の置換基を持たないk価の炭化水素基である。Yが直接結合又は上記の連結基であると、反応活性点が少なくなり、より効率的に多価の酸と環状スルホン酸骨格に分解されるため、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性の改善効果や、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量の低減効果といった本発明の効果を得やすくなるため好ましい。また、式(1)中のYが連結基である場合、Yにおける炭素数は1以上であり、一方、8以下であり、好ましくは6以下であり、最も好ましいのは4以下である。Yが上記の範囲内であると、電解液への溶解度が高くなり、より多くの式(1)で表される化合物を含有した非水系電解液を得ることができ、本発明の効果が得られやすくなるため好ましい。なお、Yが有していてもよいヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。

40

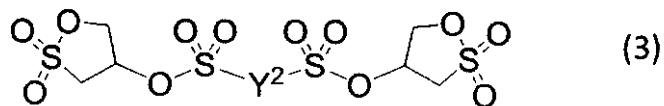
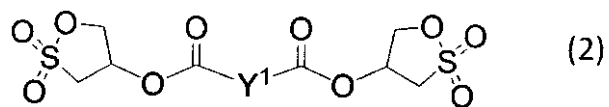
【0037】

式(1)で表される化合物の好ましいものとして、下記式(2)～(5)のいずれかで表される化合物が挙げられる。

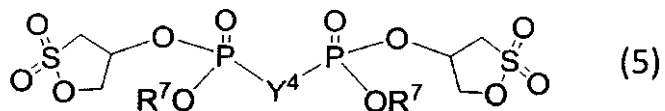
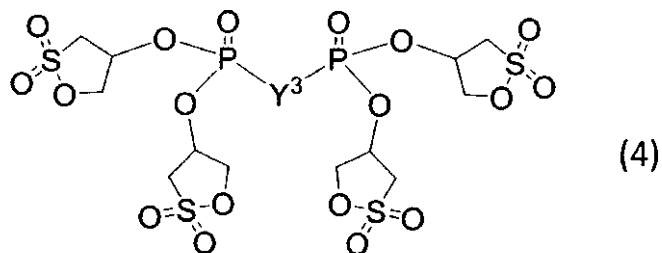
50

【0038】

【化6】



10



20

【0039】

上記式(2)～(5)のそれぞれにおける $Y^1 \sim Y^4$ は式(1)におけるYに対応する。このため、 $Y^1 \sim Y^4$ の定義と好ましいものはYと同様である。

【0040】

また、式(5)における R^7 は式(1)における R^6 に対応する。このため、 R^7 の定義と好ましいものは R^6 と同様である。

30

【0041】

また、式(1)で表される化合物としてより具体的には、以下の化合物が挙げられる。

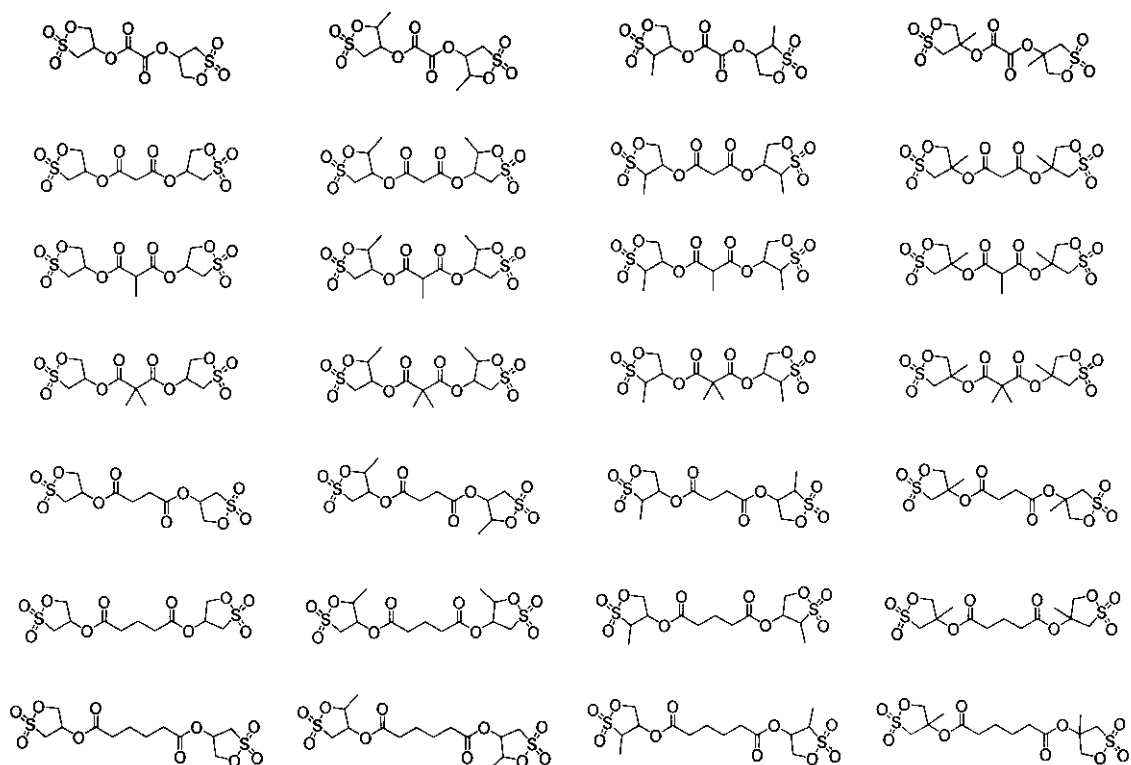
【0042】

[Xが炭素原子の化合物]

40

50

【化 7】



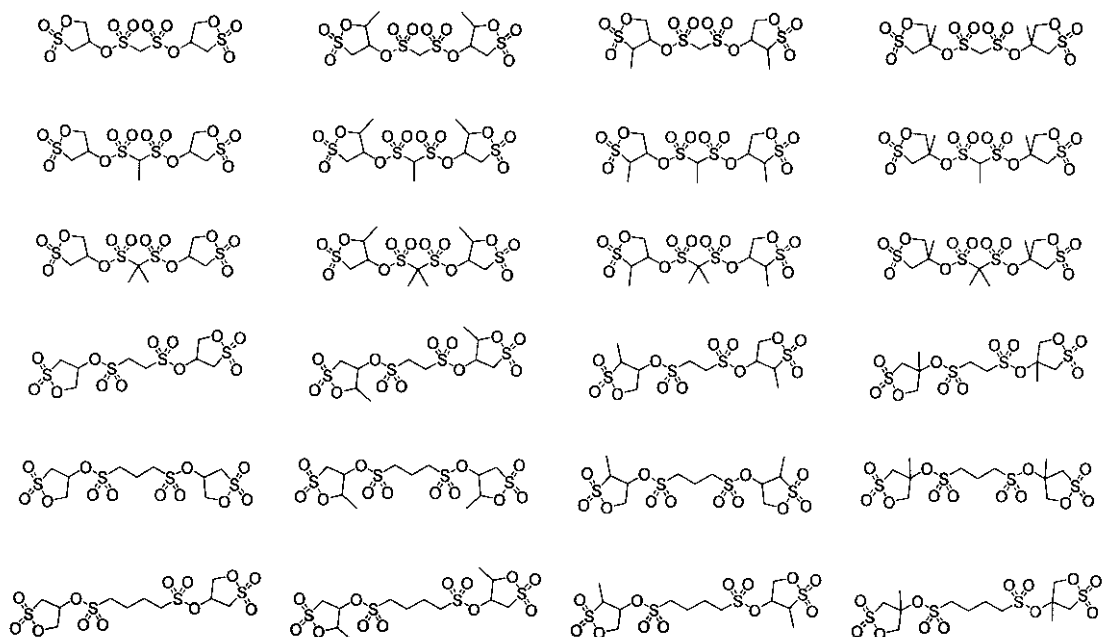
10

20

【 0 0 4 3】

[Xが硫黄原子の化合物]

【化 8】



30

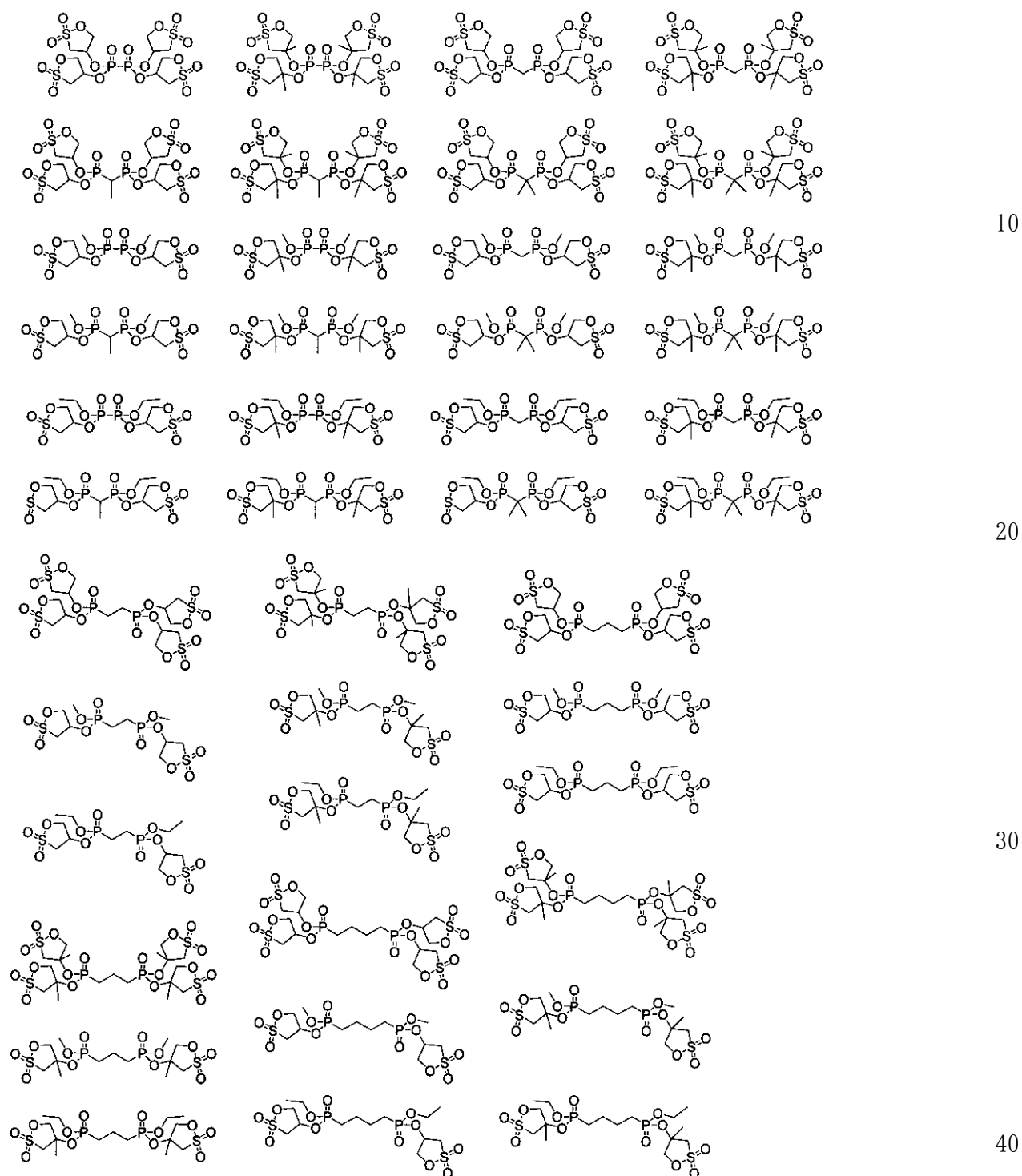
40

【 0 0 4 4】

[Xがリン原子の化合物]

50

【化9】

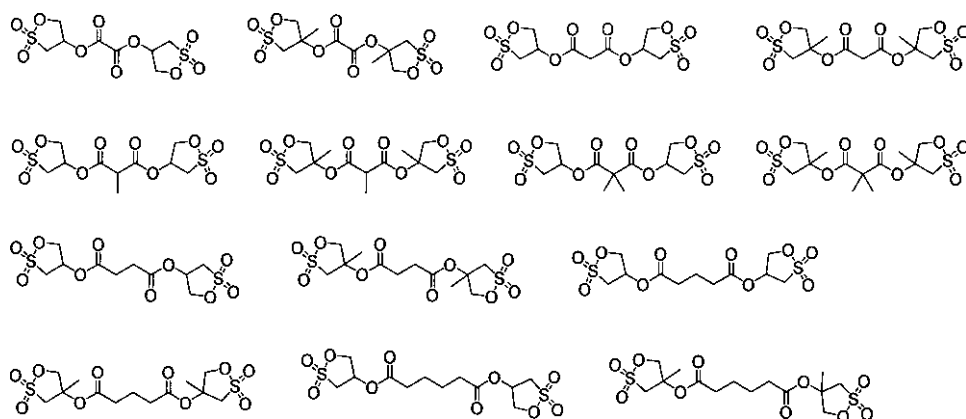


【0045】

これらのうち、製造の容易さから、以下の化合物が好ましい。

[Xが炭素原子の化合物]

【化 1 0】

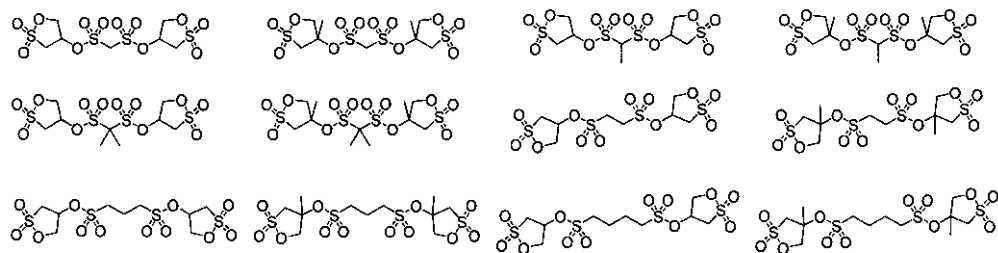


10

【0 0 4 6】

[Xが硫黄原子の化合物]

【化 1 1】



20

【0 0 4 7】

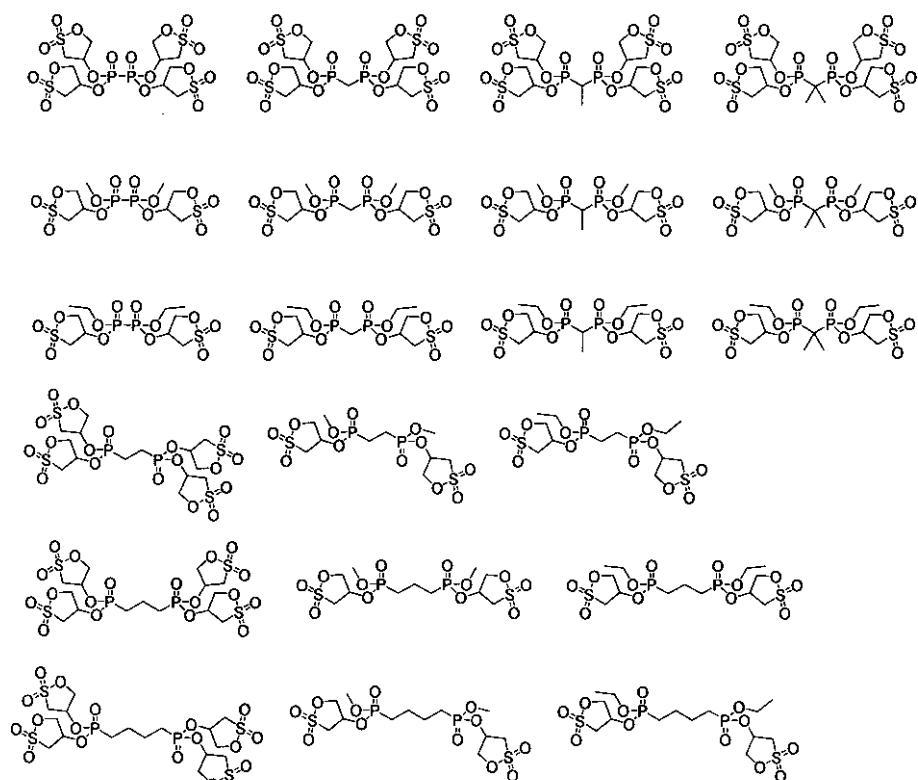
[Xがリン原子の化合物]

30

40

50

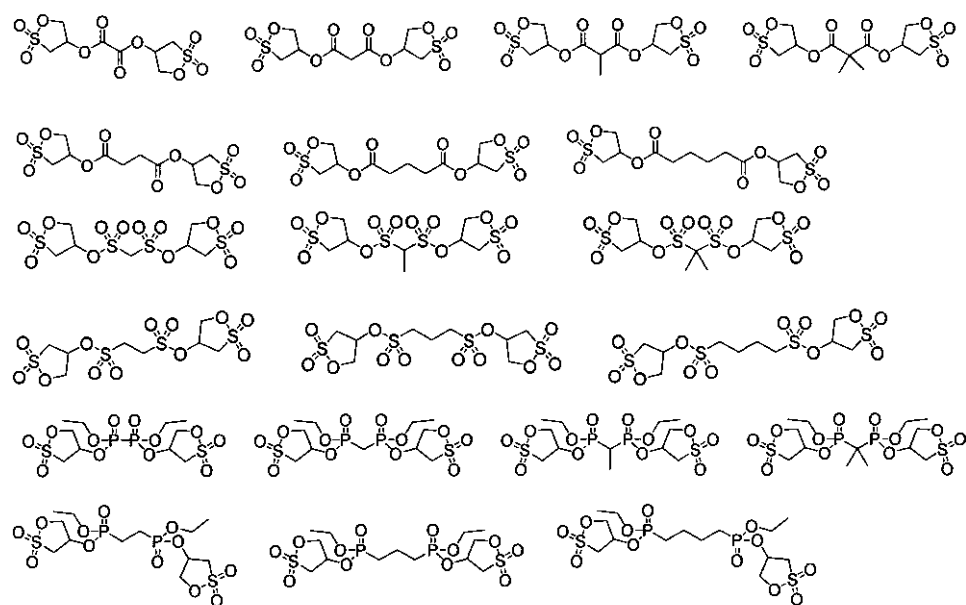
【化12】



【0048】

特に、電解液への溶解度の高さから、以下の化合物が好ましい。

【化13】



【0049】

式(1)で表される化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。非水系電解液全量(100質量%)中、式(1)で表される化合物の量(2種以上の場合は合計量)は、本発明の効果を発現するためには特に制限はないが、好ましくは0.001質量%以

10

20

30

40

50

上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、特に好ましいのは0.3質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましいは3質量%以下、特に好ましくは2質量%以下である。この範囲にあると、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性の改善効果や、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量の低減効果を制御しやすい。

【0050】

また、上記化合物は、非水系電解液に含有させ実際にエネルギーデバイスの作製に供すると、その電池を解体して再び非水系電解液を抜き出しても、その中の含有量が著しく低下している場合が多い。従って、電池から抜き出した非水系電解液から、上記化合物が極少量でも検出できるものは本発明に含まれるとみなされる。また、上記化合物は、非水系電解液として実際にエネルギーデバイスの作製に供すると、その電池を解体して再び抜き出した非水系電解液には上記化合物が極少量しか含有されていなかった場合であっても、エネルギーデバイスの他の構成部材である正極、負極若しくはセパレータ上で検出される場合も多い。従って、正極、負極、セパレータから上記化合物が検出された場合は、その合計量を非水系電解液に含まれていたと仮定することができる。この仮定の下、特定化合物は後述で述べる範囲になるように含まれていることが好ましい。

10

【0051】

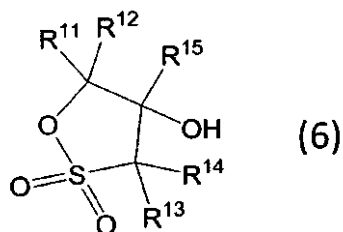
1-1-3. 式(1)で表される化合物の製造方法

式(1)で表される化合物を製造する方法の例として、式(6)で表される化合物と式(1-a)で表される化合物とのエステル化反応があげられる。なお、式(1)で表される化合物の製造方法によって、本発明の効果はかわるものではなく、以下の例に限定されるものではない。

20

【0052】

【化14】



30

(式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【0053】

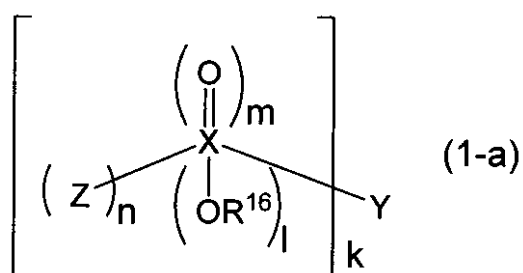
式(6)中の $R^{11} \sim R^{15}$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基であれば特に制限はないが、水素原子、炭素数1～3の置換基を持たないアルキル基、炭素数1～3のアルキルの一部のHがFで置換されたアルキル基が好ましく、水素原子、炭素数1～3の置換基を持たないアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましく、水素原子が最も好ましい。 $R^{11} \sim R^{15}$ がこれらのような基であると、反応点となるOH基の周りの立体障害が小さくなるため、反応が進行しやすくなるため好ましい。なお、式(6)における $R^{11} \sim R^{15}$ はそれぞれ、合成して得られる、式(1)における $R^1 \sim R^5$ に対応する。

40

【0054】

50

【化15】



10

(式中、

R¹⁶は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であり、

Xは、炭素原子、硫黄原子又はリン原子であり、

Xが炭素原子の場合、l=0、m=1、n=1であり、Xが硫黄原子の場合、l=0、m=2、n=1であり、Xがリン原子の場合、l=0、m=1、n=2、またはl=1、m=1、n=1であり、

20

kは、2以上4以下の整数であり、

Zは、ハロゲン原子であり、

Yは、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基を示す。ただし、Yは無くてもよく、その場合は、X-X結合を有し、k=2である。)

【0055】

式(1-a)中のR¹⁶は、炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であれば特に限定されないが、好ましくは置換基を持たないアルキル基、アルキルの一部のHがFで置換されたアルキル基であり、より好ましくは置換基を持たないアルキル基である。R¹⁶が上記の有機基であれば、反応活性点が少なくなり、より効率的に反応が進行するため好ましい。また、R¹⁶は炭素数1以上であり、一方、8以下であり、好ましくは4以下であり、最も好ましいのは2以下である。R¹⁶が上記の範囲内であると、立体障害が小さくなり、反応が進行しやすくなるため好ましい。

30

【0056】

式(1-a)中のZはハロゲン原子であれば特に限定されないが、好ましくはF、Cl、Brであり、より好ましくはF、Clである。Zがこのようなハロゲンであれば、分子量が大きくならないため、製造にかかる負荷を低減することができるため好ましい。また、化合物の安定性の観点から、ZはClであることがさらに好ましい。

【0057】

式(1-a)において、Yが連結基であっても、Yが直接結合であり、X-X結合を有していてもよいが、Yが連結基である場合、Yは炭素数1以上8以下のヘテロ原子を有してもよい有機基であれば特に制限されないが、好ましくはアルキル基以外の置換基を持たないk個の炭化水素基、一部のHがFで置換されたアルキル基以外の置換基を持たないk個の炭化水素基であり、より好ましくはアルキル基以外の置換基を持たないアルキレン基である。Yが上記の連結基であると、反応活性点が少なくなり、より効率的に反応が進行し易くなる。また、式(1-a)中のYが連結基である場合、Yの炭素数は、1以上であり、一方、8以下であり、好ましくは6以下である。Yの炭素数が上記の範囲内であると、立体障害の影響を受けにくくなり、反応が進行しやすくなるため好ましい。

40

【0058】

<エステル化反応>

式(6)で表される化合物と式(1-a)で表される化合物の反応は、無溶媒又は溶媒中

50

で行うことができる。反応は、非水溶媒中、反応促進剤として塩基を加え、低温で行うことが好ましい。

【0059】

＜エステル化反応溶媒＞

溶媒中で反応を行う場合、非水溶媒を使用することができ、式(6)で表される化合物、式(1-a)で表される化合物と反応しないものを用いるのが好ましい。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、プロモプロパン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の含ハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等の含シアノ炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、スルホン酸クロリドが分解しない量であれば水を混合して用いてもよい。コストの点から、脂肪族炭化水素、エーテル、含シアノ炭化水素、エステル類、芳香族炭化水素、ケトン類が好ましく、より好ましくは脂肪族炭化水素、エーテル、エステル類、芳香族炭化水素、ケトン類である。

10

【0060】

溶媒の使用量は、使用する式(1-a)で表される化合物の量に対し、通常1～50倍重量の範囲が適当であり、好ましくは1～20倍重量の範囲である。

20

【0061】

＜エステル化に用いる塩基＞

塩基を用いる場合、塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水素化ナトリウム等の水酸化物塩；水素化ナトリウム、水素化カリウム、金属ナトリウム、金属カリウム等の無機塩基、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド等の金属アルコキシド類；トリエチルアミン、トリメチルアミン等のアミン類；ピリジン、ピコリン等のピリジン類；N,N-ジメチルアニリン等のアニリン；メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム等のアルキル金属化合物；フェニルリチウム等のアリアル金属化合物等を挙げることができる。塩基は、用いる溶媒の種類によって、適宜選択することができる。反応溶媒への溶解性と取扱いの容易さの点から、アミン類、ピリジン類、アニリン類が好ましく、より好ましくはアミン類、ピリジン類である。

30

【0062】

塩基の使用量は、式(6)で表される化合物に対して1～10当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは1～3当量の範囲が好ましい。

【0063】

＜エステル化の温度＞

エステル化反応の上限温度は、好ましくは80℃以下、より好ましくは60℃以下、更に好ましくは50℃以下である。本反応は発熱反応であるため、このように上限温度を設定することで、反応暴走を抑えることができ、更に生成したエステルの熱分解も抑制できる。また、エステル化反応の下限温度は、好ましくは-30℃以上、より好ましくは-25℃以上、更に好ましくは-20℃以上である。このように下限温度を設定することで、反応停止や反応の溜まり込みが起こる危険性を回避することができる。

40

【0064】

＜エステル化の時間＞

エステル化反応の時間は、30分以上であることができ、好ましくは1時間以上である。式(1-a)で表される化合物には、反応点が複数あるため、反応時間が短いと一部の反

50

応点しか反応していない生成物が混在してしまう可能性があるが、そのような事態を容易に回避することができる。一方、反応の上限は特に限定されないが、生成したエステルが分解したり、時間が延びることによる生産性の低下を回避するため、反応時間は48時間以下とすることができ、好ましくは24時間以下、より好ましくは10時間以下である。

【0065】

エステル化反応は、常圧、加圧、減圧条件下のいずれでも行うことができる。生産性及び安全性から常圧条件下で行うのが好ましい。

【0066】

エステル化反応の反応装置は、特に限定されないが、公知の金属製又はこれらの内面にガラス、樹脂等のライニングを施したもの、更にはガラス製、樹脂製の装置等を用いることができる。強度及び安全の面等から、金属製又はこれらの内面にガラスライニングを施した装置が好ましい。金属製の材質は、公知のものであることができ、例えば、炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼、SUS410等のマルテンサイト系ステンレス鋼、SUS310、SUS304、SUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼、クラッド鋼、鋳鉄、銅、銅合金、アルミニウム、インコネル、ハステロイ、チタン等が挙げられる。

10

【0067】

＜反応に用いる試薬＞

本発明の反応に用いられる試薬は、市販のものをそのまま用いても、精製して用いてもよい。他の化合物から製造して用いてもよい。純度については特に限定はされないが、反応点が複数ある反応のため、原料由来の不純物が少ない高純度の試薬が好ましく、90質量%以上であることが好ましい。

20

【0068】

式(6)で表される化合物は、既知の方法を用いて製造することができる。例えば、国際公開第2011/016440号などがあげられる。

【0069】

式(1-a)で表される化合物は、市販品をそのまま用いても、精製してから用いてもよく、市販品がない場合は別途合成してもよい。別途製造する場合、例えば以下の方法が挙げられる。

a) 対応するアルキルチオロニウム塩の酸化的塩素化により製造する方法：例) Synlett (2013), 24(16), 2165-2169.; Journal of the Chemical Society (1952), 3334-40

30

b) 対応するチオールの酸化的塩素化により製造する方法：例) Inorganica Chimica Acta (2011), 369(1), 45-48.; Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development (1964), 3(2), 164-9.

c) 対応するスルホン酸やその金属塩を塩化チオニルや五塩化リンなどで塩素化して製造する方法：例) Tetrahedron Letters (2009), 50(50), 7028-7031.; Journal of Organic Chemistry (1960), 25, 399-402.

40

【0070】

1-2. フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、シアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素非含有カルボン酸エステル、複数のエーテル結合を有する環状化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩

【0071】

本発明の非水系電解液は、上記式(1)で表される化合物とともに、フッ素含有環状カー

50

ボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、シアノ基を有する有機化合物、イソシアネート基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素非含有カルボン酸エステル、複数のエーテル結合を有する環状化合物及びイソシアヌル酸骨格を有する化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（（I I）群の化合物）を含むことができる。これらを併用することで、式（1）で表される化合物が引き起こし得る正負極上での副反応を効率よく抑制できるためである。

【0072】

これらの中でも、フッ素含有環状カーボネート、硫黄含有有機化合物、リン含有有機化合物、シアノ基を有する有機化合物、芳香族化合物、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素非含有カルボン酸エステル、及び複数のエーテル結合を有する環状化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物は、負極上に良質な複合被膜を形成し、初期の電池特性と耐久試験後の電池特性がバランスよく向上するため好ましく、フッ素含有環状カーボネート、シアノ基を有する有機化合物、芳香族化合物、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート及びフッ素非含有カルボン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物がより好ましく、フッ素含有環状カーボネート、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート及びフッ素非含有カルボン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が更に好ましく、フッ素含有環状カーボネートまたは炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートから選ばれる少なくとも1種の化合物が特に好ましい。理由としては、比較的低分子量の被膜を負極上に形成するこれら化合物は、形成される負極被膜が緻密であることから、効率良く式（1）で表される化合物の副反応による劣化を抑制し得ることが挙げられる。このように副反応を効果的に抑制することで、高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性の改善効果や高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量の低減効果を制御しやすい。

【0073】

本発明の非水系電解液に、上記化合物を配合する方法は、特に制限されない。上記化合物を直接電解液に添加する方法の他に、電池内又は電解液中において上記化合物を発生させる方法が挙げられる。上記化合物を発生させる方法としては、これらの化合物以外の化合物を添加し、電解液等の電池構成要素を酸化又は加水分解等して発生させる方法が挙げられる。更には、電池を作製して、充放電等の電気的な負荷をかけることによって、発生させる方法も挙げられる。

【0074】

また、上記化合物は、非水系電解液に含有させ実際にエネルギーデバイスの作製に供すると、そのエネルギーデバイスを解体して再び非水系電解液を抜き出しても、その中の含有量が著しく低下している場合が多い。従って、エネルギーデバイスから抜き出した非水系電解液から、上記化合物が極少量でも検出できるものは本発明に含まれるとみなされる。また、上記化合物は、非水系電解液として実際にエネルギーデバイスの作製に供すると、その電池を解体して再び抜き出した非水系電解液には上記化合物が極少量しか含有されていなかった場合であっても、エネルギーデバイスの他の構成部材（たとえば正極、負極若しくはセパレータ）上で検出される場合も多い。従って、構成部材から上記化合物が検出された場合は、その合計量を非水系電解液に含まれていたと仮定することができる。この仮定の下、特定化合物は後述で述べる範囲になるように含まれていることが好ましい。

【0075】

以下に、（I I）群の化合物について説明をする。ただし、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩に関しては、「1-3. 電解質」にも適用される。また、上記化合物と組み合わせる式（1）で表される化合物に関しては、式（1）で表される化合物に関する上記の記載が、例示及び好ましい例も含めて適用される。また、ある化合物を含む態様において、上記化合物におけるそれ以外の化合物が含まれていてもよい。

10

20

30

40

50

【0076】

1-2-1. フッ素含有環状カーボネート

フッ素含有環状カーボネートとしては、炭素数2以上6以下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（以下、「フッ素化エチレンカーボネート」と記載する場合がある）、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、アルキル基（例えば、炭素数1以上4以下のアルキル基）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。これらの中でもフッ素数1以上8以下のフッ素化エチレンカーボネート、及びその誘導体が好ましい。

【0077】

本発明の電解液において、式（1）で表される化合物とフッ素含有環状カーボネートとを併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

【0078】

フッ素数1～8個のフッ素化エチレンカーボネート及びその誘導体としては、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-(トリフルオロメチル)-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。

【0079】

これらの中でも、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、4,5-ジフルオロエチレンカーボネートが、電解液に高イオン伝導性を与え、かつ安定な界面保護被膜を容易に形成しやすい点で好ましい。

【0080】

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用してもよい。フッ素化環状カーボネートの量（2種以上の場合は合計量）は、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、更に好ましくは0.1質量%以上、更により好ましくは0.5質量%以上、特に好ましくは1質量%以上、最も好ましくは1.2質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下、最も好ましくは2質量%以下である。また、フッ素化環状カーボネートを非水溶媒として用いる場合の配合量は、非水溶媒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、更に好ましくは10体積%以上であり、また、好ましくは50体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは25体積%以下である。

【0081】

フッ素化不飽和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用してもよい。

【0082】

上記式（1）で表される化合物とフッ素含有環状カーボネートの質量比は、式（1）で表される化合物：フッ素含有環状カーボネートが、1：100以上であることができ、好ましくは10：100以上、より好ましくは20：100以上、更に好ましくは25：100以上であり、10000：100以下であることができ、好ましくは500：100以下、より好ましくは300：100以下、さらに好ましくは100：100以下、特に好ましくは75：100以下、最も好ましくは50：100以下である。この範囲であれば、電池特性、特に耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

【0083】

1-2-2. 硫黄含有有機化合物（ただし、式（1）で表される化合物を除く）

本発明の電解液は、更に硫黄含有有機化合物を含むことができる。硫黄含有有機化合物は、分子内に硫黄原子を少なくとも1つ有している有機化合物であれば、特に制限されないが、好ましくは分子内にS=O基を有している有機化合物であり、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状硫酸エステル、鎖状亜硫酸エステル及び環状亜硫酸エステルが挙げられる。ただしフルオロスルホン酸塩に該当するものは、1-2-2. 硫黄含有有機化合物ではなく、後述する電解質であるフルオロスルホン酸塩に包含されるものとする。本発明の電解液において、式（1）で表される化合物と硫黄含有有機化合物とを併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

10

【0084】

これらの中でも、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、鎖状硫酸エステル、環状硫酸エステル、鎖状亜硫酸エステル及び環状亜硫酸エステルが好ましく、より好ましくはS(=O)₂基を有する化合物であり、さらに好ましくは鎖状スルホン酸エステル及び環状スルホン酸エステルであり、特に好ましくは環状スルホン酸エステルである。

【0085】

硫黄含有有機化合物としては、以下を挙げることができる。

【0086】

《鎖状スルホン酸エステル》

鎖状スルホン酸エステルとしては、フルオロスルホン酸メチル及びフルオロスルホン酸エチル等のフルオロスルホン酸エステル；メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸2-プロピニル、メタンスルホン酸3-ブチニル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸メチル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸エチル、2-(メタンスルホンニルオキシ)プロピオン酸2-プロピニル等のメタンスルホン酸エステル；ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル等のアルケニルスルホン酸エステル；メタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、メタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1,2-エタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1,2-エタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1,3-プロパンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1,3-プロパンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1,4-ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1,4-ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル等のアルキルジスルホン酸エステル等が挙げられる。

20

30

【0087】

《環状スルホン酸エステル》

環状スルホン酸エステルとしては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-メチル-1-プロペン-1,3-スルトン、2-メチル-1-プロペン-1,3-スルトン、3-メチル-1-プロペン-1,3-スルトン、1,4-ブタンスルトン及び1,5-ペンタンスルトン等のスルトン化合物；メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート等のジスルホネート化合物等が挙げられる。

40

【0088】

《鎖状硫酸エステル》

鎖状硫酸エステルとしては、ジメチルスルフェート、エチルメチルスルフェート及びジエチルスルフェート等のジアルキルスルフェート化合物が挙げられる。

【0089】

50

《環状硫酸エステル》

環状硫酸エステルとしては、1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-プロピレンスルフェート、1, 3-プロピレンスルフェート等のアルキレンスルフェート化合物が挙げられる。

【0090】

《鎖状亜硫酸エステル》

鎖状亜硫酸エステルとしては、ジメチルスルファイト、エチルメチルスルファイト及びジエチルスルファイト等のジアルキルスルファイト化合物が挙げられる。

【0091】

《環状亜硫酸エステル》

環状亜硫酸エステルとしては、1, 2-エチレンスルファイト、1, 2-プロピレンスルファイト、1, 3-プロピレンスルファイト等のアルキレンスルファイト化合物が挙げられる。

【0092】

これらのうち、2-(メタンスルホンオキシ)プロピオン酸メチル、2-(メタンスルホンオキシ)プロピオン酸エチル、2-(メタンスルホンオキシ)プロピオン酸2-プロピニル、1, 3-プロパンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 4-ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1, 4-ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-エチレンスルファイト、メタンスルホン酸メチル及びメタンスルホン酸エチルが初期効率向上の点から好ましく、プロパンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、プロパンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-エチレンスルファイトがより好ましく、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトンが更に好ましい。

【0093】

硫黄含有有機化合物は、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。

【0094】

1-2-3. リン含有有機化合物（ただし、式（1）で表される化合物を除く）

本発明の電解液は、更にリン含有有機化合物を含むことができる。リン含有有機化合物は、分子内に少なくとも一つリン原子を有している有機化合物であれば、特に制限されない。リン含有有機化合物を含有する本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

リン含有有機化合物としては、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、亜リン酸エステルが好ましく、より好ましくはリン酸エステル及びホスホン酸エステルであり、更に好ましくはホスホン酸エステルである。

本発明の電解液において、リン含有有機化合物を式（1）で表される化合物と併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

【0095】

リン含有有機化合物としては、以下を挙げることができる。

【0096】

《リン酸エステル》

リン酸エステルとしては、ジメチルビニルホスフェート、ジエチルビニルホスフェート、メチルジビニルホスフェート、エチルジビニルホスフェート及びトリビニルホスフェート等のビニル基を有する化合物；アリルジメチルホスフェート、アリルジエチルホスフェート、ジアリルメチルホスフェート、ジアリルエチルホスフェート及びトリアリルホスフェート等のアリル基を有する化合物；プロパルギルジメチルホスフェート、プロパルギルジ

10

20

30

40

50

エチルホスフェート、ジプロパルギルメチルホスフェート、ジプロパルギルエチルホスフェート及びトリプロパルギルホスフェート等のプロパルギル基を有する化合物；2-アクリロイルオキシメチルジメチルホスフェート、2-アクリロイルオキシメチルジエチルホスフェート、ビス（2-アクリロイルオキシメチル）メチルホスフェート、ビス（2-アクリロイルオキシメチル）エチルホスフェート及びトリス（2-アクリロイルオキシメチル）ホスフェート等の2-アクリロイルオキシメチル基を有する化合物；2-アクリロイルオキシエチルジメチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルジエチルホスフェート、ビス（2-アクリロイルオキシエチル）メチルホスフェート、ビス（2-アクリロイルオキシエチル）エチルホスフェート及びトリス（2-アクリロイルオキシエチル）ホスフェート等の2-アクリロイルオキシエチル基を有する化合物等が挙げられる。

10

【0097】

《ホスホン酸エステル》

ホスホン酸エステルとしては、トリメチル ホスホノフォルメート、メチル ジエチルホスホノフォルメート、トリエチル ホスホノフォルメート、エチル ジメチルホスホノフォルメート、メチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）ホスホノフォルメート、エチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）ホスホノフォルメート、トリメチルホスホノアセテート、メチル ジエチルホスホノアセテート、トリエチル ホスホノアセテート、エチル ジメチルホスホノアセテート、メチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、エチル ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）ホスホノアセテート、アリル ジメチルホスホノアセテート、アリル ジエチルホスホノアセテート、2-プロピニル ジメチルホスホノアセテート、2-プロピニル ジエチルホスホノアセテート、トリメチル 3-ホスホノプロピオネート、メチル 3-（ジエチルホスホノ）プロピオネート等が挙げられる。

20

【0098】

これらのうち、電池特性向上の観点から、トリアリルホスフェート及びトリス（2-アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、トリメチル ホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、2-プロピニルジメチルホスホノアセテート、2-プロピニルジエチルホスホノアセテートが好ましい。

【0099】

リン含有有機化合物は、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。

30

【0100】

1-2-4. シアノ基を有する有機化合物

本発明の電解液は、シアノ基を有する有機化合物を含むことができる。シアノ基を有する有機化合物としては、分子内にシアノ基を少なくとも1つ有している有機化合物であれば、特に制限されないが、好ましくは式（2-4-1）、式（2-4-2）で表される化合物であり、より好ましくは式（2-4-2）で表される化合物である。なお、シアノ基を有する有機化合物が、複数のエーテル結合を有する環状化合物でもある場合、複数のエーテル結合を有する環状化合物に属してもよいものとする。

【0101】

40

1-2-4-1. 式（2-4-1）で表される化合物

A^1-CN （2-4-1）

（式中、 A^1 は炭素数2以上20以下の炭化水素基を示す。）

【0102】

式（2-4-1）で表される化合物の分子量は、特に制限されない。分子量は、好ましくは55以上であり、より好ましくは65以上、更に好ましくは80以上であり、また、好ましくは310以下であり、より好ましくは185以下であり、更に好ましくは155以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する式（2-4-1）で表される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。式（2-4-1）で表される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

50

である。

【0103】

式(2-4-1)中、炭素数2以上20以下の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアリール基等が挙げられ、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-*n*-プロピル基、*i*so-*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル、1-ペンテニル基等のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基等のアルキニル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、*i*-プロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*i*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、トリフルオロメトキシフェニル基等のアリール基等が好ましい。

10

【0104】

これらの中でも、分子全体に対するシアノ基の割合が多く、電池特性向上効果が高いという観点から、炭素数2以上15以下の直鎖又は分岐状のアルキル基及び炭素数2以上4以下のアルケニル基がより好ましく、炭素数2以上12以下の直鎖又は分岐状のアルキル基が更に好ましく、炭素数4以上11以下の直鎖又は分岐状のアルキル基が特に好ましい。

20

【0105】

式(2-4-1)で表される化合物としては、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ペンタンニトリル、ヘキサニトリル、ヘプタンニトリル、オクタンニトリル、ペラルゴニトリル、デカンニトリル、ウンデカンニトリル、ドデカンニトリル、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-ペンテンニトリル及び2-ヘキセンニトリル等が挙げられる。

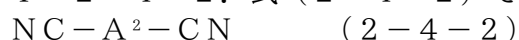
【0106】

これらの中でも、化合物の安定性、電池特性、製造面の観点から、ペンタンニトリル、オクタンニトリル、デカンニトリル、ドデカンニトリル及びクロトノニトリルが好ましく、ペンタンニトリル、デカンニトリル、ドデカンニトリル及びクロトノニトリルがより好ましく、ペンタンニトリル、デカンニトリル及びクロトノニトリルが好ましい。

30

【0107】

1-2-4-2. 式(2-4-2)で表される化合物



(式中、 A^2 は、水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上の原子で構成された炭素数1以上10以下の有機基である。)

【0108】

水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上の原子で構成された炭素数1以上10以下の有機基とは、炭素原子及び水素原子から構成される有機基の他に、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、又はハロゲン原子を含んでもよい有機基を包含する。窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子又はハロゲン原子を含んでもよい有機基には、炭素原子及び水素原子から構成される基における骨格の炭素原子の一部が、これらの原子に置換されている有機基、又はこれらの原子で構成された置換基を有する有機基を包含する。

40

【0109】

式(2-4-2)で表される化合物の分子量は、特に制限されない。分子量は、好ましくは、65以上であり、より好ましくは80以上、更に好ましくは90以上であり、また、

50

好ましくは270以下であり、より好ましくは160以下であり、更に好ましくは135以下である。この範囲であれば、非水系電解液に対する式(2-4-2)で表される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。式(2-4-2)で表される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。

【0110】

式(2-4-2)で表される化合物における A^2 としては、アルキレン基又はその誘導体、アルケニレン基又はその誘導体、シクロアルキレン基又はその誘導体、アルキニレン基又はその誘導体、シクロアルケニレン基又はその誘導体、アリーレン基又はその誘導体、カルボニル基又はその誘導体、スルホニル基又はその誘導体、スルフィニル基又はその誘導体、ホスホニル基又はその誘導体、ホスフィニル基又はその誘導体、アミド基又はその誘導体、イミド基又はその誘導体、エーテル基又はその誘導体、チオエーテル基又はその誘導体、ボリン酸基又はその誘導体、ボラン基又はその誘導体等が挙げられる。

10

【0111】

これらの中でも、電池特性向上の点から、アルキレン基又はその誘導体、アルケニレン基又はその誘導体、シクロアルキレン基又はその誘導体、アルキニレン基又はその誘導体、アリーレン基又はその誘導体が好ましい。また、 A^2 が置換基を有してもよい炭素数2以上5以下のアルキレン基であることがより好ましい。

【0112】

式(2-4-2)で表される化合物としては、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、tert-ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2,2-ジメチルスクシノニトリル、2,3-ジメチルスクシノニトリル、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、ビスシクロヘキシル-1,1-ジカルボニトリル、ビスシクロヘキシル-2,2-ジカルボニトリル、ビスシクロヘキシル-3,3-ジカルボニトリル、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジカルボニトリル、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及び3,9-ビス(2-シアノエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等が挙げられる。

20

30

40

【0113】

これらのうち、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル及び3,9-ビス(2-シアノエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、フマロニトリルが高温保存耐久特性向上の点から好ましい。更に、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、グルタロニトリル及び3,9-ビス(2-シアノエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンは、高温保存耐久特性向上効果が特に優れ、また電極での副反応による劣化が少ないためにより好ましい。通常、ジニトリル化合物は、分子量が小さいほど一分子におけるシアノ基の量割合が大きくなり、

50

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、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート、ビシクロ〔2．2．1〕ヘプタン-2，5-ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ〔2．2．1〕ヘプタン-2，6-ジイルビス（メチルイソシアネート）、ジイソシアン酸イソホロン、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イソシアネート基を2個有する有機化合物が保存特性向上の点から好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート、ビシクロ〔2．2．1〕ヘプタン-2，5-ジイルビス（メチルイソシアネート）、ビシクロ〔2．2．1〕ヘプタン-2，6-ジイルビス（メチルイソシアネート）、ジイソシアン酸イソホロン、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がより好ましく、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 5-ジイルビス(メチルイソシアネート)、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 6-ジイルビス(メチルイソシアネート)が更に好ましい。

【0119】

イソシアネート基を有する有機化合物は、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。

【0120】

1-2-6. ケイ素含有化合物

本発明の電解液は、ケイ素含有化合物を含むことができる。ケイ素含有化合物は、分子内に少なくとも1つのケイ素原子を有する化合物であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、式(1)で表される化合物とケイ素含有化合物を併用することによって、耐久特性を改善することができる。

【0121】

ケイ素含有化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

ホウ酸トリシ(トリメチルシリル)、ホウ酸トリシ(トリメトキシシリル)、ホウ酸トリシ(トリエチルシリル)、ホウ酸トリシ(トリエトキシシリル)、ホウ酸トリシ(ジメチルビニルシリル)及びホウ酸トリシ(ジエチルビニルシリル)等のホウ酸化合物；リン酸トリシ(トリメチルシリル)、リン酸トリシ(トリエチルシリル)、リン酸トリシ(トリプロピルシリル)、リン酸トリシ(トリフェニルシリル)、リン酸トリシ(トリメトキシシリル)、リン酸トリシ(トリエトキシシリル)、リン酸トリシ(トリフエノキシシリル)、リン酸トリシ(ジメチルビニルシリル)及びリン酸トリシ(ジエチルビニルシリル)等のリン酸化合物；亜リン酸トリシ(トリメチルシリル)、亜リン酸トリシ(トリエチルシリル)、亜リン酸トリシ(トリプロピルシリル)、亜リン酸トリシ(トリフェニルシリル)、亜リン酸トリシ(トリメトキシシリル)、亜リン酸トリシ(トリエトキシシリル)、亜リン酸トリシ(トリフエノキシシリル)、亜リン酸トリシ(ジメチルビニルシリル)及び亜リン酸トリシ(ジエチルビニルシリル)等の亜リン酸化合物；メタンスルホン酸トリメチルシリル、テトラフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル等のスルホン酸化合物；ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン及び1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン等のジシラン化合物等が挙げられる。

【0122】

これらのうち、ホウ酸トリシ(トリメチルシリル)、リン酸トリシ(トリメチルシリル)、亜リン酸トリシ(トリメチルシリル)、メタンスルホン酸トリメチルシリル、テトラフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、1, 2-ジフェニルテトラメチルジシラン及び1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランが好ましく、ホウ酸トリシ(トリメチルシリル)、リン酸トリシ(トリメチルシリル)、亜リン酸トリシ(トリメチルシリル)及びヘキサメチルジシランがより好ましい。

なお、これらケイ素含有化合物は、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。

【0123】

1-2-7. 芳香族化合物

本発明の電解液は、芳香族化合物を含むことができる。芳香族化合物としては、分子内に芳香環を少なくとも1つ有している有機化合物であれば、特に制限されないが、好ましくは式(2-7-1)及び式(2-7-2)で表される芳香族化合物である。

【0124】

1-2-7-1. 式(2-7-1)で表される芳香族化合物

10

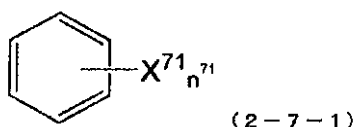
20

30

40

50

【化16】



(式中、置換基 X^{71} はハロゲン原子、ハロゲン原子又はヘテロ原子を有していてもよい有機基を表す。ヘテロ原子を有していてもよい有機基とは、炭素数1以上12以下の直鎖又は分岐鎖又は環状の飽和炭化水素基、カルボン酸エステル構造を有する基、カーボネート構造を有する基を示す。また置換基 X^{71} の数 n^{71} は1以上6以下であり、複数の置換基を有する場合それぞれの置換基は同一でも異なってもよく、また環を形成していてもよい。)

【0125】

これらの中でも、炭素数3以上12以下の直鎖又は分岐鎖又は環状の飽和炭化水素基、カルボン酸エステル構造を有する基が電池特性の観点から好ましい。

【0126】

置換基 X^{71} の数 n^{71} は好ましくは1以上5以下であり、より好ましくは1以上3以下であり、更に好ましくは1以上2以下であり、特に好ましくは1である。

【0127】

X^{71} はハロゲン原子、ハロゲン原子又はヘテロ原子を有していてもよい有機基を表す。

ハロゲン原子として、塩素、フッ素等が挙げられ、好ましくはフッ素である。

ヘテロ原子を有さない有機基として、炭素数3以上12以下の直鎖状、分岐状、環状の飽和炭化水素基が挙げられ、直鎖状、分岐状のものは環構造を持つものも含まれる。炭素数1以上12以下の直鎖状、分岐状、環状の飽和炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数は好ましくは3以上12以下、より好ましくは3以上10以下、更に好ましくは3以上8以下、更により好ましくは3以上6以下、最も好ましくは3以上5以下である。

【0128】

ヘテロ原子を有する有機基を構成するヘテロ原子として、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等が挙げられる。酸素原子を有するものとして、カルボン酸エステル構造を有する基、カーボネート構造を有する基等が挙げられる。硫黄原子を有するものとして、スルホン酸エステル構造を有する基等が挙げられる。リン原子を有するものとして、リン酸エステル構造を有する基、ホスホン酸エステル構造を有する基等が挙げられる。ケイ素原子を有するものとして、ケイ素-炭素構造を有する基等が挙げられる。

【0129】

式(2-7-1)で表される芳香族化合物としては、例えば以下が挙げられる。

X^{71} がハロゲン原子又はハロゲン原子を有していてもよい有機基であるものとして、クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド等が挙げられ、好ましくはフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンである。より好ましくはフルオロベンゼンである。

【0130】

X^{71} が炭素数1以上12以下の炭化水素基であるものとして、2, 2-ジフェニルプロパン、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1, 1-ジフェニルシクロヘキサン、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン等が挙げられ、好ましくはシクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼンである。

【0131】

X⁷¹がカルボン酸エステル構造を有する基であるものとして、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、酢酸2-フェニルエチル、フェニル酢酸メチル、フェニル酢酸エチル、2,2-ジメチルーフェニル酢酸メチル、2,2-ジメチルーフェニル酢酸エチル等が挙げられ、好ましくは、2,2-ジメチルーフェニル酢酸メチル、2,2-ジメチルーフェニル酢酸エチルである。

【0132】

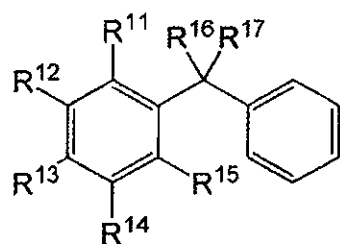
X⁷¹がカーボネート構造を有する基であるものとして、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等が挙げられ、好ましくはメチルフェニルカーボネートである。

【0133】

1-2-7-2. 式(2-7-2)で表される芳香族化合物

10

【化17】



(2-7-2)

20

(式中、R¹¹~R¹⁵は、独立して、水素、ハロゲン又は非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上20以下の炭化水素基であり、R¹⁶及びR¹⁷は、独立して、炭素数1以上12以下の炭化水素基であり、R¹¹~R¹⁷のうち少なくとも2つが一緒になって環を形成していてもよく、ただし、式(2-7-2)は、(A)及び(B)：

(A) R¹¹~R¹⁵のうち少なくとも1つは、ハロゲン又は非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上20以下の炭化水素基である、

(B) R¹¹~R¹⁷の炭素数の合計は、3以上20以下である、のうち少なくとも一方の条件を満たす)

で表される芳香族化合物である。R¹¹~R¹⁷のうち少なくとも2つが一緒になって環を形成している場合、R¹¹~R¹⁷のうち2つが一緒になって環を形成していることが好ましい。

30

【0134】

R¹⁶及びR¹⁷は、独立して、炭素数1以上12以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アリール基)であり、R¹⁶とR¹⁷は一緒になって環(例えば、炭化水素基である環式基)を形成していてもよい。初期効率及び溶解性や保存特性向上の観点から、R¹⁶及びR¹⁷は、好ましくは炭素数1以上12以下の炭化水素基であるか、R¹⁶とR¹⁷が一緒になって形成した炭化水素基である環式基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、R¹⁶とR¹⁷が一緒になって形成したシクロヘキシル基、シクロペンチル基、であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、R¹⁶とR¹⁷が一緒になって形成したシクロヘキシル基である。

40

【0135】

R¹¹~R¹⁵は、独立して、水素、ハロゲン又は非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上20以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基)であり、これらのうち2つは一緒になって環(例えば、炭化水素基である環式基)を形成していてもよい。初期効率及び溶解性や保存特性向上の観点から、好ましくは水素、フッ素、非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上12以下の炭化水素基であり、より好ましくは水素、フッ素、tert-ブチル基、1-メチルー1-フェニルーエチル基であり、更に好ましくは水素、tert-ブチル基、1-メチルー1-フェニルーエチル基である。

【0136】

R¹¹~R¹⁵のいずれか1つとR¹⁶が一緒になって環(例えば、炭化水素基である環

50

式基)を形成してもよい。好ましくは R^{11} と R^{16} とが一緒になって環(例えば、炭化水素基である環式基)を形成している。この場合、 R^{17} は、アルキル基であることが好ましい。 R^{17} がメチル基で、 R^{11} と R^{16} が一緒になって環を形成した化合物として、1-フェニル-1,3,3-トリメチルインダン、2,3-ジヒドロ1,3-ジメチル-1-(2-メチル-2-フェニルプロピル)-3-フェニル-1H-インダン等が挙げられる。

【0137】

式(2-7-2)は、(A)及び(B)：

(A) $R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも1つは、ハロゲン又は非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上20以下の炭化水素基である、

(B) $R^{11} \sim R^{17}$ の炭素数の合計は、3以上20以下である、
のうち少なくとも一方の条件を満たす。

【0138】

式(2-7-2)は、通常の電池動作電圧範囲内における正極上での酸化抑制の点から、

(A)を満たしていることが好ましく、電解液への溶解性の点から、(B)を満たしていることが好ましい。式(2-7-2)は、(A)と(B)の両方を満たしていてもよい。

【0139】

(A)について、 $R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも1つが、ハロゲン又は非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上20以下の炭化水素基であれば、他は水素原子であっても、環を形成していてもよい。電解液への溶解性の観点から、非置換もしくはハロゲン置換の炭化水素基の炭素数は1以上10以下が好ましく、1以上5以下がより好ましく、更に好ましくは1以上3以下、更により好ましくは1又は2、最も好ましくは1である。

【0140】

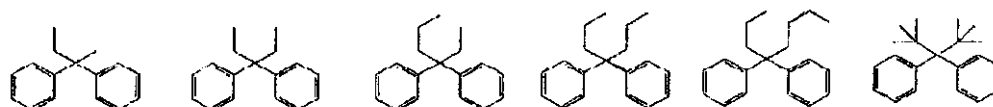
(B)について、 $R^{11} \sim R^{17}$ の炭素数の合計は3以上20以下であれば、 $R^{11} \sim R^{17}$ のうち少なくとも2つが一緒になって環を形成していてもよい。 $R^{11} \sim R^{17}$ のうち少なくとも2つが一緒になって環を形成している場合、炭素数の合計の算出にあたっては、環を形成する炭素のうち、 $R^{11} \sim R^{17}$ に相当しない炭素($R^{11} \sim R^{15}$ については、これらが結合しているベンゼン環を構成する炭素、 R^{16} 及び R^{17} については、ベンジル位の炭素)はカウントしないこととする。炭素数の合計は、電解液への溶解度の点から、好ましくは3以上14以下であり、より好ましくは3以上10以下である。例えば、 R^{17} がメチル基で、 R^{11} と R^{16} が一緒になって環を形成している化合物として1-フェニル-1,3,3-トリメチルインダン、2,3-ジヒドロ1,3-ジメチル-1-(2-メチル-2-フェニルプロピル)-3-フェニル-1H-インダン等が挙げられるが、これは(B)の条件を満たす。

【0141】

式(2-7-2)で表される芳香族化合物としては、以下が挙げられる。

R^{16} 及び R^{17} が、独立して、炭素数1以上20以下の炭化水素基であり(ただし、 R^{16} 及び R^{17} の合計は炭素数3以上20以下である)、 $R^{11} \sim R^{15}$ が水素である化合物((B)を満たす)。

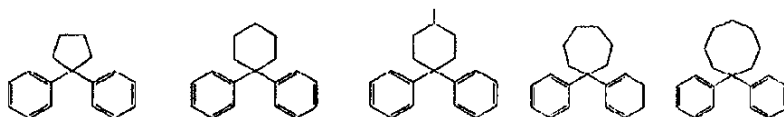
【化18】



【0142】

R^{16} 及び R^{17} が一緒になって環を形成しており、 $R^{11} \sim R^{15}$ が水素である化合物((B)を満たす)。

【化19】

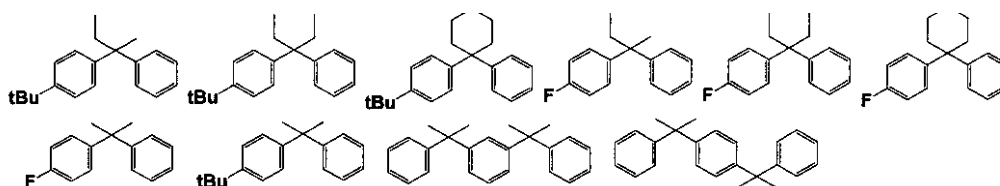


【0143】

$R^{11} \sim R^{15}$ のうち少なくとも1つがハロゲン又は非置換もしくはハロゲン置換の炭素数1以上20以下の炭化水素基である化合物（（A）を満たす）。

10

【化20】



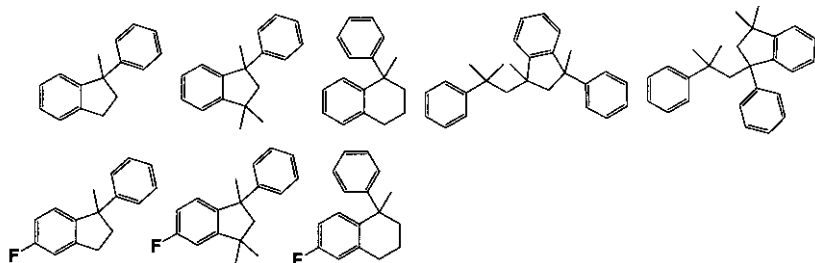
【0144】

R^{17} が炭素数1以上20以下の炭化水素基（例えば、炭素数1以上20以下のアルキル基であり、好ましくはメチル基）であり、 R^{11} と R^{16} が一緒になって環を形成している化合物（（B）を満たす）。

20

【0145】

【化21】

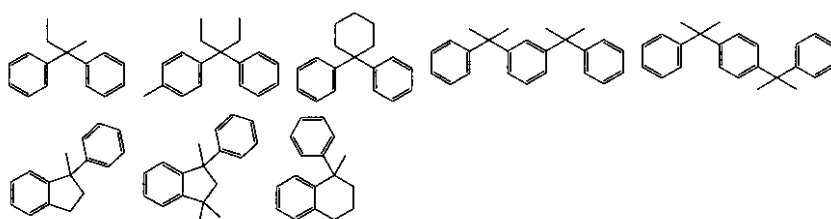


30

【0146】

これらの中でも、初期の負極上での還元性の観点から下記の化合物が好ましい。

【化22】



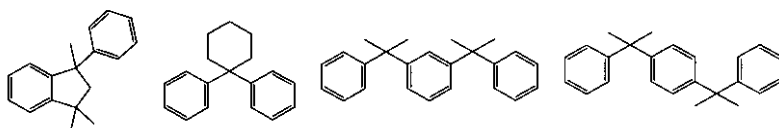
40

【0147】

特に好ましいのは以下の化合物である。

50

【化 2 3】

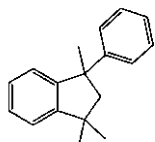


【0 1 4 8】

最も好ましくは、以下の化合物である。

【化 2 4】

10



【0 1 4 9】

芳香族化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0 1 5 0】

20

1-2-8. 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」と記載する場合がある）としては、炭素-炭素二重結合又は炭素-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が、好ましくは炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートである。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包含されることとする。

【0 1 5 1】

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、芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-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。

30

【0 1 5 2】

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。

40

【0 1 5 3】

芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-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。

50

【0154】

これらの中でも、特に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-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更に安定な界面保護被膜を形成するので好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートがより好ましく、ビニレンカーボネートがさらに好ましい。

10

【0155】

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。

【0156】

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用してもよい。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、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、とくに好ましくは2質量%以下である。この範囲内であれば、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、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。

20

【0157】

上記式(1)で表される化合物と炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート(2種以上の場合合計量)の質量比は、式(1)で表される化合物：炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネートが、1:100以上であることができ、好ましくは10:100以上、より好ましくは20:100以上、更に好ましくは25:100以上であり、10000:100以下であることができ、好ましくは500:100以下、より好ましくは300:100以下、さらに好ましくは100:100以下、特に好ましくは75:100以下、最も好ましくは50:100以下である。この範囲であれば、電池特性、特に耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

30

【0158】

1-2-9. フッ素非含有カルボン酸エステル

40

本発明の電解液は、フッ素非含有カルボン酸エステルを含むことができる。本発明の電解液において、式(1)で表される化合物とフッ素非含有カルボン酸エステルを併用することにより、耐久特性を改善することができる。フッ素非含有カルボン酸エステルは、分子内にフッ素原子を有さないカルボン酸エステルであれば、特に制限されないが、好ましくはフッ素非含有の鎖状カルボン酸エステルであり、より好ましくはフッ素非含有の飽和鎖状カルボン酸エステルである。フッ素非含有の鎖状カルボン酸エステルの総炭素数は、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、更に好ましくは5以上であり、好ましくは7以下、より好ましくは6以下、更に好ましくは5以下である。

【0159】

フッ素非含有鎖状カルボン酸エステルとしては、以下が挙げられる。

50

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、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、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸n-プロピル、ピバル酸メチル、ピバル酸エチル、ピバル酸n-プロピル等の飽和鎖状カルボン酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル等の不飽和鎖状カルボン酸エステル。

【0160】

これらのうち、負極での副反応が少ない点から、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、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、ピバル酸メチル、ピバル酸エチル、ピバル酸n-プロピルが好ましく、電解液粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、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-プロピルがより好ましく、酢酸メチル、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-プロピルが更に好ましく、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピルが特に好ましい。

10

【0161】

フッ素非含有カルボン酸エステルは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0162】

フッ素非含有カルボン酸エステルの量（二種以上の場合は合計量）は、電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.6質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下で、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。また、フッ素非含有カルボン酸エステルを非水溶媒として用いる場合の配合量は、非水溶媒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、更に好ましくは10体積%以上、更により好ましくは20体積%以上であり、また、50体積%以下で含有させることができ、より好ましくは45体積%以下、更に好ましくは40体積%以下である。このような範囲であれば、負極抵抗の増大を抑制し、出力特性、負荷特性、低温特性、サイクル特性、高温保存特性を制御しやすい。

20

【0163】

上記式(1)で表される化合物とフッ素非含有カルボン酸エステルの質量比は、式(1)で表される化合物：フッ素非含有カルボン酸エステルが、1：100以上であることができ、好ましくは10：100以上、より好ましくは20：100以上、更に好ましくは25：100以上であり、10000：100以下であることができ、好ましくは500：100以下、より好ましくは300：100以下、さらに好ましくは100：100以下、特に好ましくは75：100以下、最も好ましくは50：100以下である。この範囲であれば、電池特性、特に耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

30

【0164】

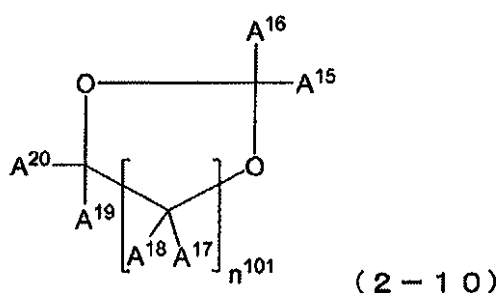
1-2-10. 複数のエーテル結合を有する環状化合物
複数のエーテル結合を有する環状化合物としては、分子内に複数のエーテル結合を有する環状化合物であれば、特に限定されないが、好ましくは式(2-10)で表される化合物である。複数のエーテル結合を有する環状化合物は、電池の高温保存特性の向上に寄与するものであり、本発明の電解液においては、式(1)で表される化合物と併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

40

【0165】

50

【化 2 5】



10

(式中、 $A^{15} \sim A^{20}$ は、独立して、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1以上5以下の炭化水素基を表す。 n^{101} は1以上4以下の整数であり、 n^{101} が2以上の整数の場合は、複数の A^{17} 及び A^{18} は同一であっても異なっているもよい。)

【0166】

尚、 $A^{15} \sim A^{20}$ から選ばれる2つが互いに結合して環を形成してもよい。この場合、 A^{17} 及び A^{18} で環構造を形成することが好ましい。また、 $A^{15} \sim A^{20}$ の炭素数の総和が、好ましくは0以上8以下、より好ましくは0以上4以下、更に好ましくは0以上2以下、特に好ましくは0以上1以下である。

20

【0167】

置換基としては、ハロゲン原子、フッ素原子で置換されていてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、そして、シアノ基、イソシアナト基、エーテル基、カーボネート基、カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、スルホニル基、ホスファントリイル基及びホスホリル基等が挙げられる。これらのうち、好ましくはハロゲン原子、アルコキシ基、フッ素原子で置換されていてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、そして、イソシアナト基、シアノ基、エーテル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基であり、より好ましくは、フッ素原子で置換されていないアルキル基、シアノ基及びエーテル基である。

30

【0168】

式(2-10)中、 n^{101} は1以上3以下の整数であることが好ましく、1以上2以下の整数であることがより好ましく、 n^{101} が2であることが更に好ましい。

【0169】

$A^{15} \sim A^{20}$ における炭素数1以上5以下の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアリール基等の1価の炭化水素基；アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及びアリーレン基等の2価の炭化水素基；等が挙げられる。これらのうち、アルキル基、アルキレン基が好ましく、アルキル基がより好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基等の炭素数1以上5以下のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基等の炭素数2以上5以下のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基等の炭素数2以上5以下のアルキニル基；メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数1以上5以下のアルキレン基；ビニレン基、1-プロペ

40

50

ニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基等の炭素数2以上5以下のアルケニレン基；エチニレン基、プロピニレン基、1-ブチニレン基、2-ブチニレン基、1-ペンチニレン基及び2-ペンチニレン基等の炭素数2以上5以下のアルキニレン基等が挙げられる。これらのうち、好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数1以上5以下のアルキレン基であり、より好ましくはエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数2以上5以下のアルキレン基であり、更に好ましくはトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数3以上5以下のアルキレン基である。

【0170】

A¹⁵～A²⁰における水素原子、フッ素原子又は炭素数1以上5以下の炭化水素基とは、水素原子、フッ素原子又は上記置換基と上記炭素数1以上5以下の炭化水素基を組み合わせた基のことを表し、好ましくは水素原子、置換基を有さない炭素数1以上5以下の炭化水素基及びアルキレン基の炭素鎖の一部がエーテル基で置換されたエーテル構造を有するアルキレン基であり、より好ましくは水素原子である。

【0171】

複数のエーテル結合を有する環状化合物としては、例えば以下の化合物を挙げることができる。

【0172】

10

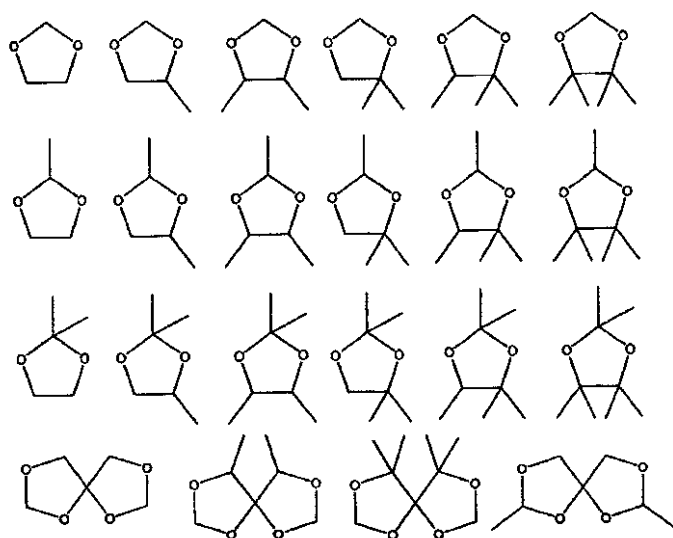
20

30

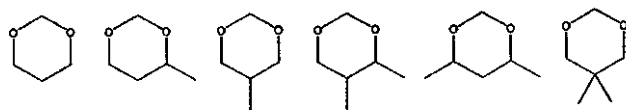
40

50

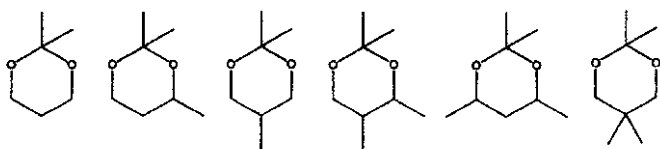
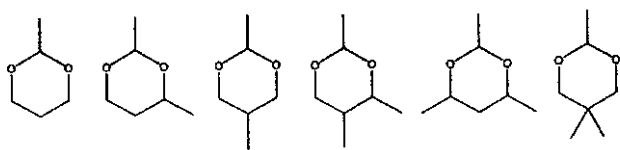
【化 2 6】



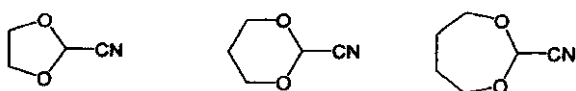
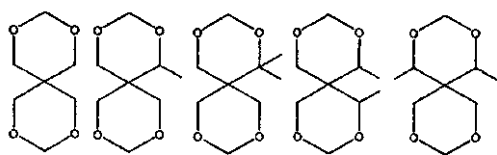
10



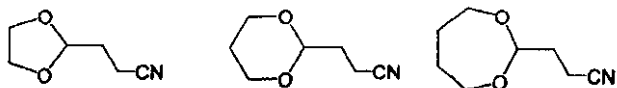
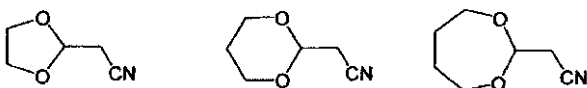
20



30



40

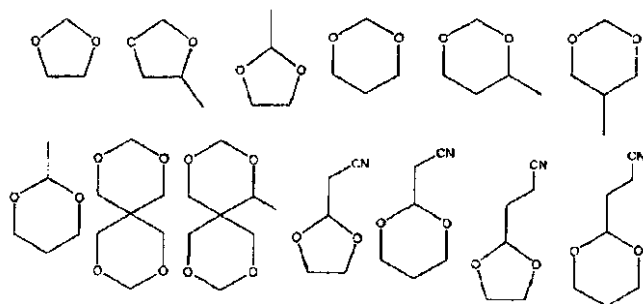


50

【0173】

これらの中でも、以下の化合物が好ましい。

【化27】



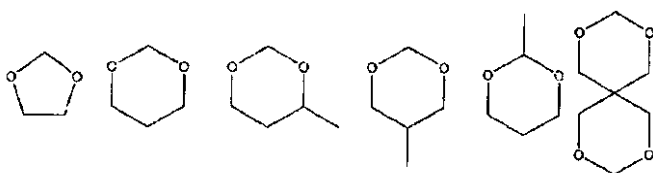
10

【0174】

また、以下の化合物がより好ましい。

【0175】

【化28】



20

【0176】

複数のエーテル結合を有する環状化合物は、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。

【0177】

1-2-11. イソシアヌル酸骨格を有する化合物

本発明の電解液は、更にイソシアヌル酸骨格を有する化合物を含むことができる。イソシアヌル酸骨格を有する化合物は、分子内に少なくとも一つイソシアヌル酸骨格を有している有機化合物であれば、特に制限されない。イソシアヌル酸骨格を有する化合物を含有する本発明の電解液を用いた電池は、耐久特性を改善することができる。

30

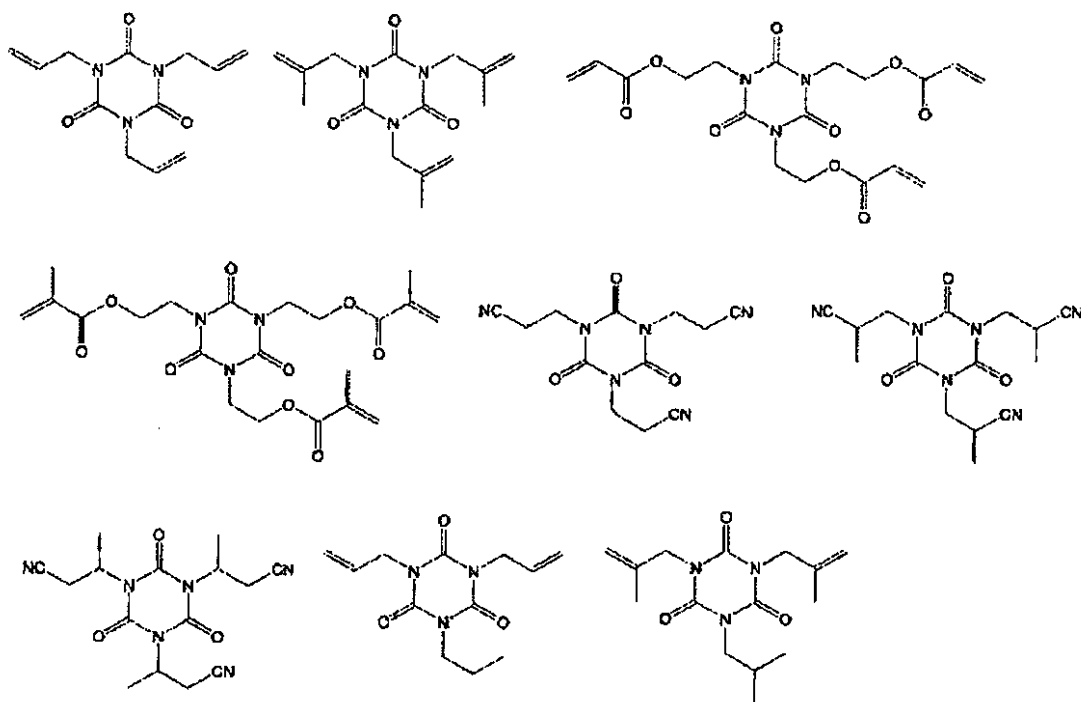
【0178】

イソシアヌル酸骨格を有する化合物としては以下の構造の化合物が挙げられる。

40

50

【化29】



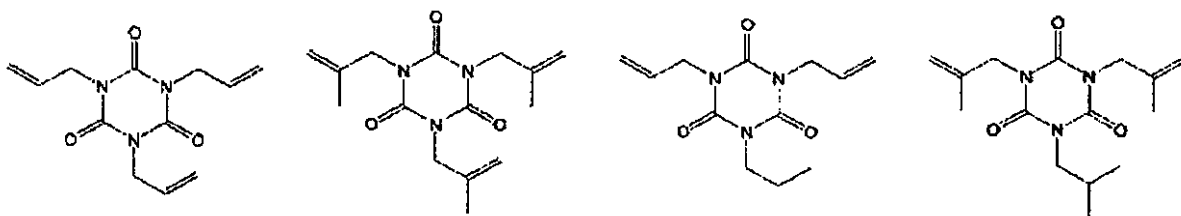
10

20

【0179】

好ましくは、以下の構造の化合物が挙げられる。

【化30】

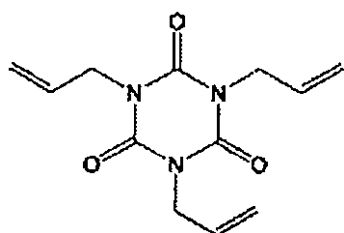


30

【0180】

また、好ましい化合物の中でも、負極被膜形成能の観点から以下の構造の化合物が好ましい。

【化31】



40

【0181】

イソシアヌル酸骨格を有する化合物で表される化合物は、1種を単独で用いてもよく、2

50

種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

【0182】

1-2-12. モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩

本発明の電解液は、更にモノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩を含むことができる。モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩は、それぞれ、分子内に少なくとも1つのモノフルオロリン酸又はジフルオロリン酸構造を有する塩であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、上記式(1)で表される化合物とモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩から選ばれる1種以上とを併用することにより、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

【0183】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩におけるカウンターカチオンは、特に制限されず、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、 $\text{NR}^{121}\text{R}^{122}\text{R}^{123}\text{R}^{124}$ (式中、 $\text{R}^{121}\sim\text{R}^{124}$ は、独立して、水素原子又は炭素数1

以上12以下の有機基である)で表されるアンモニウム等が挙げられる。上記アンモニウムの $\text{R}^{121}\sim\text{R}^{124}$ で表わされる炭素数1以上12以下の有機基は特に制限されず、例えば、フッ素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。これらの中でも $\text{R}^{121}\sim\text{R}^{124}$ は、独立して、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。カウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムが好ましく、これらの中でもリチウムが好ましい。

【0184】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩としては、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。

【0185】

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩から選ばれる1種以上の量(2種以上の場合は合計量)は、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上、特に好ましくは0.3質量%以上であり、また、5質量%以下であることができ、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である。この範囲内であると、初期不可逆容量向上の効果が顕著に発現される。

【0186】

上記式(1)で表される化合物とモノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩から選ばれる1種以上(2種以上の場合は合計量)の質量比は、式(1)で表される化合物：モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩が、1:99~99:1が好ましく、10:90~90:10がより好ましく、20:80~80:20が特に好ましい。この範囲であると、他の電池特性を低下せずに目的である特性を向上させることができる。

【0187】

1-2-13. ホウ酸塩

本発明の電解液は、更にホウ酸塩を含むことができる。ホウ酸塩は、分子内にホウ素原子を少なくとも1つ有している塩であれば、特に制限されない。ただしシュウ酸塩に該当するものは、「1-2-13. ホウ酸塩」ではなく、後述する「1-2-14. シュウ酸塩」に包含されるものとする。本発明の電解液において、式(1)で表される化合物とホウ酸塩とを併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0188】

ホウ酸塩におけるカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ルビジウム、セシウム、バリウム等が挙げられ、これらの中でもリチウムが好ましい。

【0189】

ホウ酸塩としては、リチウム塩が好ましく、含ホウ酸リチウム塩も好適に使用することができる。例えば LiBF_4 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。これらの中でも、 LiBF_4 が初期充放電効率と高温サイクル特性等を向上させる効果がある点からより好ましい。

10

【0190】

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

ホウ酸塩の量（2種以上の場合は合計量）は、0.05質量%以上であることができ、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上、特に好ましくは0.4質量%以上であり、また、10.0質量%以下であることができ、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、特に好ましくは1.0質量%以下である。この範囲内であると、電池負極の副反応が抑制され抵抗を上昇させにくい。

20

【0191】

上記式（1）で表される化合物とホウ酸塩の質量比は、式（1）で表される化合物（併用する場合はその合計）：ホウ酸塩が、1：99～99：1が好ましく、10：90～90：10がより好ましく、20：80～80：20が特に好ましい。この範囲であると、電池中での正負極上副反応を抑制し、電池の抵抗を上昇させにくい。

【0192】

また、電解質としてホウ酸塩と LiPF_6 を用いた場合、非水電解液中の LiPF_6 のモル含有量に対するホウ酸塩のモル含有量の比は、0.001以上12以下が好ましく、0.01～1.1がより好ましく、0.01～1.0が更に好ましく、0.01～0.7がより好ましい。この範囲であると、電池中での正負極上副反応を抑制し、電池の充放電効率が向上する。

30

【0193】

1-2-14. シュウ酸塩

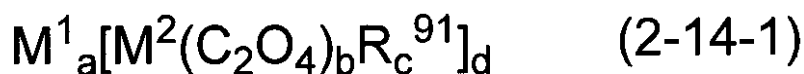
本発明の電解液は、更にシュウ酸塩を含むことができる。シュウ酸塩は、分子内に少なくとも1つのシュウ酸構造を有する化合物であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、式（1）で表される化合物とシュウ酸塩とを併用することによって、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

シュウ酸塩としては、式（2-14-1）で表される金属塩が好ましい。この塩は、オキサラト錯体をアニオンとする塩である。

【0194】

【化32】

40



【0195】

（式中、 M^1 は、周期表における1族、2族及びアルミニウム（A1）からなる群より選ばれる元素であり、

50

M^2 は、遷移金属、周期表の13族、14族及び15族からなる群より選ばれる元素であり、

R^{91} は、ハロゲン、炭素数1以上11以下のアルキル基及び炭素数1以上11以下のハロゲン置換アルキル基からなる群より選ばれる基であり、

a及びbは正の整数であり、

cは0又は正の整数であり、

dは1～3の整数である。)

M^1 は、本発明の電解液をリチウム二次電池に用いたときの電池特性の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムが好ましく、リチウムが特に好ましい。

10

【0196】

M^2 は、リチウム二次電池に用いる場合の電気化学的安定性の点で、ホウ素及びリンが特に好ましい。

R^{91} としては、フッ素、塩素、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ペンタフルオロエチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、フッ素、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0197】

式(2-14-1)で表される金属塩としては、以下が挙げられる。

リチウムジフルオロオキサトボレート及びリチウムビス(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；これらのうち、リチウムビス(オキサト)ボレート及びリチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェートが好ましく、リチウムビス(オキサト)ボレートがより好ましい。

20

【0198】

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

【0199】

1-2-15. フルオロスルホン酸塩

本発明の電解液は、更にフルオロスルホン酸塩を含むことができる。フルオロスルホン酸塩としては、分子内に少なくとも1つのフルオロスルホン酸構造を有している塩であれば、特に制限されない。本発明の電解液において、上記式(1)で表される化合物とフルオロスルホン酸塩とを併用することにより、この電解液を用いた電池において、耐久特性を改善することができる。

30

【0200】

フルオロスルホン酸塩におけるカウンターカチオンは、特に制限されず、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム及び、 $NR^{121}R^{122}R^{123}R^{124}$ (式中、 $R^{121} \sim R^{124}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1以上12以下の有機基である)で表されるアンモニウム等が挙げられる。 $R^{121} \sim R^{124}$ に関する例示及び好ましい例については、上記1-2-12における $R^{121} \sim R^{124}$ が適用される。カウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムが好ましく、これらの中でもリチウムが好ましい。

40

【0201】

フルオロスルホン酸塩としては、フルオロスルホン酸リチウム、フルオロスルホン酸ナトリウム、フルオロスルホン酸カリウム、フルオロスルホン酸ルビジウム、フルオロスルホン酸セシウム等が挙げられ、フルオロスルホン酸リチウムが好ましい。リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド等のフルオロスルホン酸構造を有するイミド塩もフルオロスルホン酸塩として使用することができる。

【0202】

フルオロスルホン酸塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び

50

比率で併用してもよい。

フルオロスルホン酸塩の含有量（２種以上の場合は合計量）は、０．０５質量％以上であることができ、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上、更に好ましくは０．３質量％以上、特に好ましくは０．４質量％以上であり、また、１０質量％以下であることができ、好ましくは８質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に好ましくは２質量％以下、特に好ましくは１質量％以下である。この範囲内であると、電池中での副反応が少なく、抵抗を上昇させにくい。

【０２０３】

上記式（１）で表される化合物とフルオロスルホン酸塩の質量比は、式（１）で表される化合物：フルオロスルホン酸塩が、１：９９～９９：１が好ましく、１０：９０～９０：１０がより好ましく、２０：８０～８０：２０が特に好ましい。この範囲内であると、電池中での副反応を適切に抑制し、高温耐久特性を低下させにくい。

【０２０４】

１－３．電解質

本発明の非水系電解液は更に、電解質を含むことが好ましい。本発明に用いることのできる電解質は特に制限なく、電解質として公知のものを任意に用いることができる。また、

「１－２－１２．モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩」、「１－２－１３．ホウ酸塩」、「１－２－１４．シュウ酸塩」、「１－２－１５．フルオロスルホン酸塩」で説明した塩類も適用できる。リチウム二次電池の場合は、通常リチウム塩が用いられる。具体的には、 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 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$

Li 等のカルボン酸リチウム塩類；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等のモノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩； FSO_3Li 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 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；リチウムビス（マロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（マロナト）ボレート等のリチウム（マロナト）ボレート塩類；リチウムトリス（マロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（マロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（マロナト）ホスフェート等のリチウム（マロナト）ホスフェート塩類；その他、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 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；リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビス（オキサラト）ボレート等のリチウムオキサラトボレート塩類；リチウムテトラフルオロオキサラトホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート等のリチウムオキサラトホスフェート塩類；等が挙げられる。

【０２０５】

これらの中でも、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 FSO_3Li 、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、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)$

$\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェート、等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好ましい。また、 LiPF_6 、 FSO_3Li 、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、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムジフルオロオキサラトボレート、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェートがより好ましく、 LiPF_6 、 FSO_3Li 、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、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、リチウムビス(オキサラト)ボレートが出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等をさらに向上させる効果がある点からさらに好ましく、電解質の耐酸化還元安定性の観点から LiPF_6 が最も好ましい。

10

【0206】

非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、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 0.25mol/L 以上、より好ましくは 0.5mol/L 以上であり、また、好ましくは 3.0mol/L 以下、より好ましくは 2.5mol/L 以下、更に好ましくは 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。

20

【0207】

非水系電解液中に含まれる電解質のモル含有量に対する式(1)で表される化合物のモル含有量の比は、本発明の効果を発現するためには特に制限はないが、通常 0.001 以上、好ましくは 0.005 以上、より好ましくは 0.0075 以上、更に好ましくは 0.0080 以上、特に好ましくは 0.0085 以上であり、通常 0.950 以下であり、好ましくは 0.850 以下、より好ましくは 0.750 以下、更に好ましくは 0.300 以下、特に好ましくは 0.200 以下である。この範囲であれば、電池特性、特に連続充電耐久特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電解質の分解生成物と効率よく錯形成しやすいためと考えられる。なお、電解質のモル含有量に対する式(1)または式(2)で表される化合物のモル含有量の比とは、式(1)で表される化合物のモル含有量(併用する場合はその合計量)を電解質のモル含有量で除した値を表し、電解質一分子に対する式(1)で表される化合物の分子数を表す指標である。

30

【0208】

これらの電解質は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の電解質を併用する場合、少なくとも1種は、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる塩であることが好ましく、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる塩であることがより好ましい。これらのうちリチウム塩が好ましい。モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる塩は、 0.01 質量%以上であることができ、好ましくは 0.1 質量%以上であり、また、 20 質量%以下であることができ、好ましくは 10 質量%以下である。

40

【0209】

2種以上の電解質を併用する場合、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる1種以上と、それ以外の塩の1種以上を含むことが好ましい。それ以外の塩としては、上記で例示したリチウム

50

塩が挙げられ、特に、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、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、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ が好ましく、 LiPF_6 が更に好ましい。それ以外の塩は、電解液の電導度と粘度の適切なバランスを確保する観点から0.01質量%以上であることができ、好ましくは0.1質量%以上であり、また、20質量%以下であることができ、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

【0210】

10

1-4. 非水溶媒

本発明における非水溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることが可能である。具体的には、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、環状カルボン酸エステル及び「1-2-9. フッ素非含有カルボン酸エステル」において前述した鎖状カルボン酸エステル、エーテル系化合物、スルホン系化合物等が挙げられる。

【0211】

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

【0212】

1-4-1. フッ素原子を有していない環状カーボネート

20

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。

【0213】

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。これらの中でも、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。

【0214】

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用してもよい。

30

【0215】

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は、非水溶媒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、非水系電解液二次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、95体積%以下、より好ましくは90体積%以下、更に好ましくは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二次電池の負荷特性を良好な範囲としやすくなる。

40

【0216】

1-4-2. 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。

【0217】

鎖状カーボネートとしては、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、tert-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

50

ルカーボネート、*tert*-ブチルエチルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、*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。

【0218】

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」と記載する場合がある）も好適に用いることができる。

【0219】

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。

【0220】

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。

【0221】

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。

【0222】

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。

【0223】

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。

【0224】

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。鎖状カーボネートの配合量は、非水溶媒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、更に好ましくは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。また、鎖状カーボネートは、非水溶媒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。

【0225】

1-4-3. 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、炭素数が3～12のものが好ましい。具体的には、ガ

10

20

30

40

50

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。これらの中でも、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。

【0226】

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。

【0227】

1-4-4. 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3～10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。

10

【0228】

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, 2, 2-トリフルオロエチル)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、エチル-n-プロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジメトキシメタン、エトキシメトキシメタン、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、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、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。

20

【0229】

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, 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。

【0230】

これらの中でも、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。

30

【0231】

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。

【0232】

1-4-5. 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分子中のスルホン基の数は、1又は2であることが好ましい。

【0233】

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；

40

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。

【0234】

これらの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。

【0235】

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」と記載する場合がある)が好ましい。スルホラン誘導体としては、

50

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。

【0236】

これらの中でも、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-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、入出力特性が高い点で好ましい。

10

【0237】

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、イソプロピルメチルスルホン、n-ブチルメチルスルホン、tert-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-tert-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-tert-ブチルスルホン等はイオン伝導度が高く、入出力特性が高い点で好ましい。

20

【0238】

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。

30

【0239】

1-4-6. 非水溶媒の組成

本発明の非水溶媒として、上記例示した非水溶媒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、非水溶媒の好ましい組合せの1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。

【0240】

これらの中でも、非水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70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10体積%以上、更に好ましくは15体積%以上であり、また、好ましくは50体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは30体積%以下、特に好ましくは25体積%以下である。

40

【0241】

これらの非水溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性（特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量）のバランスが良くなることがある。

50

【0242】

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としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

【0243】

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。

10

【0244】

これらの中でも、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。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体積%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。

20

【0245】

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。

30

【0246】

非水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。

【0247】

これらの中でも、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維持できながら、高温保存後の電池特性が向上することがあり好ましい。

40

【0248】

全非水溶媒中に占めるジメチルカーボネートのエチルメチルカーボネートに対する体積比（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させる点で、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。

【0249】

50

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。

【0250】

1-5. 助剤

本発明の電解液電池において、上記化合物以外に、目的に応じて適宜助剤を用いてもよい。助剤としては、以下に示されるその他の助剤等が挙げられる。

【0251】

1-5-1. その他の助剤

本発明の電解液には、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、スピロビスー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、シクロヘキサン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；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；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；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、ジメチルホスフィン酸メチル、ジエチルホスフィン酸エチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド等の含燐化合物；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；2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、1-メチル-2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、1, 1-ジメチル-2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニルトリフルオロメタンスルホネート、酢酸ペンタフルオロフェニル、トリフルオロ酢酸ペンタフルオロフェニル、メチルペンタフルオロフェニルカーボネート、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸2-メチル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸2-エチル、メタンスルホニルオキシ酢酸2-プロピニル、メタンスルホニルオキシ酢酸2-メチル、メタンスルホニルオキシ酢酸2-エチル、リチウム エチル メチルオキシカルボニルホスホネート、リチウム エチル エチルオキシカルボニルホスホネート、リチウム エチル 2-プロピニルオキシカルボニルホスホネート、リチウム エチル 1-メチル-2-プロピニルオキシカルボニルホスホネート、リチウム エチル 1, 1-ジメチル-2-プロピニルオキシカルボニルホスホネート、リチウム メチル スルフェート、リチウム エチル スルフェート、リチウム 2-プロピニル スルフェート、リチウム 1-メチル-2-プロピニル スルフェート、リチウム 1, 1-ジメチル-2-プロピニル スルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチル スルフェート、メチル トリメチルシリル スルフェート、エチル トリメチルシリル スルフェート、2-プロピニル トリメチルシリル スルフェート、ジリチウム エチレン ジスルフェート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジエタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジホルメート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジアセテート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジプロピオネート、4-ヘキサジン-1, 6-ジイル ジメタンスルホネート、2-プロピニル メタンスルホネート、1-メチル-2-プロピニル メタンスルホネート、1, 1-ジメチル-2-プロピニル メタンスルホネート、2-プロピニル エタンスルホネート、2-プロピニル ビニルスルホネート、メチル 2-プロピニル カーボネート、エチル 2-プロピニル カーボネート、ビス(2-プロピニル) カーボネート、メチル 2-プロピニル

10

20

30

40

50

オギザレート、エチル 2-プロピニル オギザレート、ビス (2-プロピニル) オギザレート、2-プロピニル アセテート、2-プロピニル ホルメート、2-プロピニル メタクリレート、ジ (2-プロピニル) グルタレート、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル プロピオネート、5-メチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、2-イソシアナトエチル アクリレート、2-イソシアナトエチル メタクリレート、2-イソシアナトエチル クロトネート、2- (2-イソシアナトエトキシ) エチル アクリレート、2- (2-イソシアナトエトキシ) エチル メタクリレート、2- (2-イソシアナトエトキシ) エチル クロトネート、2-アリル無水こはく酸、2- (1-ペンテン-3-イル) 無水こはく酸、2- (1-ヘキセン-3-イル) 無水こはく酸、2- (1-ヘプテン-3-イル) 無水こはく酸、2- (1-オクテン-3-イル) 無水こはく酸、2- (1-ノネン-3-イル) 無水こはく酸、2- (3-ブテン-2-イル) 無水こはく酸、2- (2-メチルアリル) 無水こはく酸、2- (3-メチル-3-ブテン-2-イル) 無水こはく酸等が挙げられる。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

【0252】

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、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

20

【0253】

上述の非水系電解液は、金属イオンを吸蔵・放出しうる正極及び負極を備えるエネルギーデバイス用に用いられるものであり、エネルギーデバイスの詳細については後述するが、非水系電解液二次電池用として特に有用である。

【0254】

2. エネルギーデバイス

30

本発明の非水系電解液を用いたエネルギーデバイスは、正極と、負極と、電解質として非水溶媒に式 (1) または式 (2) で表される化合物が溶解されている非水系電解液とを備えることを特徴とする。

【0255】

本発明の非水系電解液を用いたエネルギーデバイスは、リチウム電池、多価カチオン電池、金属空気二次電池、上記以外のs-ブロック金属を用いた二次電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタが好ましく、リチウム電池とリチウムイオンキャパシタがより好ましく、リチウム電池が更に好ましい。尚、これらのエネルギーデバイスに用いられる非水系電解液は、高分子やフィラー等で疑似的に固体化された、所謂ゲル電解質であることも好ましい。また、本発明のリチウム塩は固体電解質の電解質塩としても使用することができる。

40

【0256】

2-1. リチウム電池

本発明の非水系電解液を用いたリチウム電池は、集電体及び該集電体上に設けられた正極活物質層を有する正極と、集電体及び該集電体上に設けられた負極活物質層を有しかつイオンを吸蔵及び放出し得る負極と、上述した本発明の非水系電解液とを備えるものである。尚、本発明におけるリチウム電池とは、リチウム一次電池とリチウム二次電池の総称である。

【0257】

2-1-1. 電池構成

50

本発明のリチウム電池は、上述した本発明の非水系電解液以外の構成については、従来公知のリチウム電池と同様である。通常は、本発明の非水系電解液が含浸されている多孔膜（セパレータ）を介して正極と負極とが積層され、これらがケース（外装体）に収納された形態を有する。従って、本発明のリチウム電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

【0258】

2-1-2. 非水系電解液

非水系電解液としては、上述の本発明の非水系電解液を用いる。なお、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、本発明の非水系電解液に対し、その他の非水系電解液を配合して用いることも可能である。

10

【0259】

2-1-3. 負極

負極は、集電体上に負極活物質層を有するものであり、負極活物質層は負極活物質を含有する。以下、負極活物質について述べる。

【0260】

リチウム一次電池に用いられる負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを放出可能なものであれば特に制限はない。その具体例としては金属リチウムが挙げられる。

【0261】

リチウム二次電池に用いられる負極活物質としては、電気化学的に金属イオン（例えば、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。

20

【0262】

<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。

【0263】

負極活物質として用いられる炭素質材料としては、

(1) 天然黒鉛、

(2) 人造炭素質物質及び人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、

30

(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。

【0264】

上記(2)の人造炭素質物質及び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、ファーネスブラック、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。

40

【0265】

負極活物質として用いられる合金系材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の

50

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。

【0266】

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、ならびに、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。

10

【0267】

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、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

【0268】

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。

20

【0269】

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、更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、非水系電解液二次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。

30

【0270】

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。

【0271】

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

【0272】

$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{O}_4$ (A)

[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。]

40

【0273】

上記の式(A)で表される組成の中でも、以下の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

(a) $1.2 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.5 \leq y \leq 1.7$ 、 $z = 0$

(b) $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ 、 $z = 0$

(c) $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.1 \leq y \leq 2.3$ 、 $z = 0$

【0274】

50

上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(a)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(b)では $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(c)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $Z \neq 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【0275】

＜負極の構成と作製法＞

電極の製造は、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のいずれの方法を用いることができる。例えば、負極活物質に、バインダー、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって形成することができる。

10

【0276】

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。

【0277】

（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、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。

【0278】

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。これらの中でも、好ましくは金属薄膜、より好ましくは銅箔であり、更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。

20

【0279】

（結着剤）

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。

【0280】

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）、イソプレングム、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・プロピレング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ー1，2ーポリブタジエン、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。

30

40

【0281】

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%以上が更に好ましく、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%以下が更に好ましく、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。

【0282】

50

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%以上が更に好ましく、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%以下が更に好ましい。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%以上が更に好ましく、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%以下が更に好ましい。

【0283】

(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。

10

【0284】

更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%以上が更に好ましく、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%以下が更に好ましい。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。

20

【0285】

(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、 $1.2\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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、 $2.0\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、 $1.9\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 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。

30

【0286】

(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 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0287】

(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。

40

【0288】

2-1-4. 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。

【0289】

(組成)

50

リチウム一次電池に用いられ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可能なものであれば特に制限はない。その具体例としてはフッ化黒鉛、二酸化マンガ、塩化チオニル、二硫化鉄、酸化銅が挙げられる。

【0290】

リチウム二次電池に用いられる正極活物質としては、電気化学的に金属イオン（例えば、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。

【0291】

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、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等のリチウム・ニッケル・マンガン・コバル

ト複合酸化物、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等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。置換されたものとしては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0292】

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、 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等が挙げられる。

【0293】

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、上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上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、更に好ましくは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、更に好ましくは5質量%以下である。

【0294】

（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。

【0295】

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。

【0296】

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0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm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、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池の耐久性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。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のも「正極活物質」ともいう。

【0297】

10

(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。

【0298】

(タップ密度)

正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g/cm³以上、より好ましくは0.8 g/cm³以上、更に好ましくは1.0 g/cm³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剤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/cm³以下、より好ましくは3.7 g/cm³以下、更に好ましくは3.5 g/cm³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。

20

【0299】

なお、本発明では、タップ密度は、正極活物質粉体5~10 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。

【0300】

(正極活物質の製造法)

30

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。

【0301】

正極の製造のために、上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等の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の組み合わせ、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の組み合わせが挙げられる。

40

【0302】

<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、正極活物質と結着剤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、正極活物質と結着剤、なら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

50

正極を得ることができる。

【0303】

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。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 1.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 、更に好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、上限としては、好ましくは 5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、更に好ましくは 4 g/cm^3 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。

10

【0304】

(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。

20

【0305】

(結着剤)

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

30

40

【0306】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは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、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。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。

【0307】

(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

50

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；カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。これらの中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

【0308】

（電極面積）

本発明の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、更に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。

10

【0309】

（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 μ m以上、より好ましくは20 μ m以上で、上限としては、好ましくは500 μ m以下、より好ましくは450 μ m以下である。

20

【0310】

（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。

【0311】

30

2-1-5. 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、本発明の電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

【0312】

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。これらの中でも、本発明の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。

【0313】

樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、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。これらの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、更に好ましくはポリオレフィン、特に好ましくはポリプロピレンである。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たり、積層されたものを使用してもよい。2種以上を任意の組み合わせで積層したものの具体例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの順で積層された三層セパレータ等が挙げられる。

40

【0314】

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以上が更に好ましく、また、通常50 μ m以下であり、40 μ m以下が好ましく、30

50

μm 以下が更に好ましい。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。

【0315】

更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものをを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上が更に好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下が更に好ましい。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。

【0316】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\mu\text{m}$ 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、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。

【0317】

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 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\mu\text{m}$ 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、樹脂製の結着剤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 $1\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

【0318】

2-1-6. 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ずれでもよい。電極群の質量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、更にはガス放出弁の作動を防止することができる。

【0319】

<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。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。

【0320】

<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。

【0321】

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

10

20

30

40

50

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

【0322】

<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。

【0323】

2-2. 多価カチオン電池

正極に酸化物材料等を用い、負極にマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の金属や、これらの金属を含む化合物等を用いる。電解質には、負極の反応活物質種と同じ元素、すなわちマグネシウムイオンやカルシウムイオン、アルミニウムイオンを与えるように、マグネシウム塩やカルシウム塩、アルミニウム塩等を非水溶媒に溶解させた非水系電解液を用い、そこに式(1)で表される化合物を溶解させることにより、多価カチオン電池用非水系電解液を調製することができる。

【0324】

2-3. 金属空気電池

負極に亜鉛、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの金属や、これらの金属を含む化合物等を用いる。正極活物質は酸素であるため、正極は多孔質のガス拡散電極を用いる。多孔質材料は炭素が好ましい。電解質には、負極活物質種と同じ元素、すなわちリチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどを与えるように、リチウム塩やナトリウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、カルシウム塩等を非水溶媒に溶解させた非水系電解液を用い、そこに式(1)で表される化合物を溶解させることにより、金属空気電池用非水系電解液を調製することができる。

【0325】

2-4. 上記以外のs-ブロック金属を用いた二次電池

s-ブロック元素とは、第1族元素(水素、アルカリ金属)、第2族元素(ベリリウム、マグネシウム及びアルカリ土類金属)及びヘリウムのことで、s-ブロック金属二次電池とは、前記s-ブロック金属を負極及び又は電解質に用いた二次電池をあらわす。上記以外のs-ブロック金属二次電池は、具体的には、正極に硫黄を用いたりリチウム硫黄電池やナトリウム硫黄電池、またナトリウムイオン電池等が挙げられる、

【0326】

2-5. リチウムイオンキャパシタ

正極に電気二重層を形成できる材料を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料を用いる。正極材料としては活性炭が好ましい。また負極材料としては、炭素質材料が好ましい。非水系電解液には、式(1)で表される化合物を含有した非水系電解液を用いる。

【0327】

2-6. 電気二重層キャパシタ

正極および負極に電気二重層を形成できる材料を用いる。正極材料および負極材料としては活性炭が好ましい。非水系電解液には、式(1)で表される化合物を含有した非水系電解液を用いる。

10

20

30

40

50

【実施例】

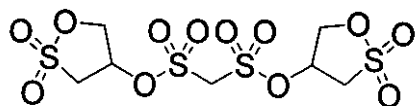
【0328】

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

本実施例に使用した式（１）で表される化合物の構造を以下に示す。

【0329】

【化33】

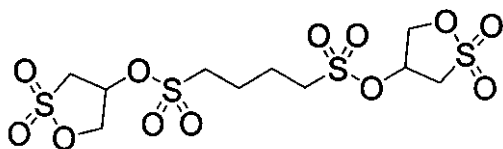


(化合物 (1-1))

10

式（１）の各置換基： $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = S$ 、 $Y = CH_2$ 、 $l = 0$ 、 $m = 2$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

【化34】

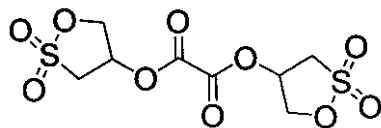


(化合物 (1-2))

20

式（１）の各置換基： $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = S$ 、 $Y = C_4H_8$ 、 $l = 0$ 、 $m = 2$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

【化35】

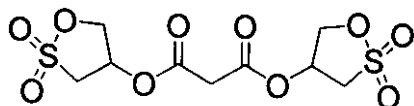


(化合物 (1-3))

30

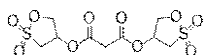
式（１）の各置換基： $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = C$ 、 $Y = \text{なし}$ 、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

【化36】



(化合物 (1-4))

40

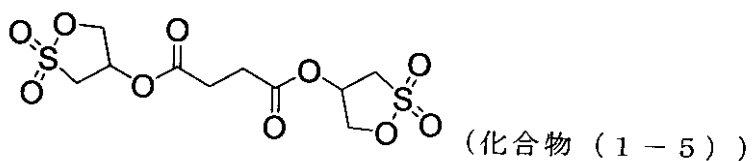


(化合物 (1-4))

式（１）の各置換基： $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = C$ 、 $Y = CH_2$ 、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

50

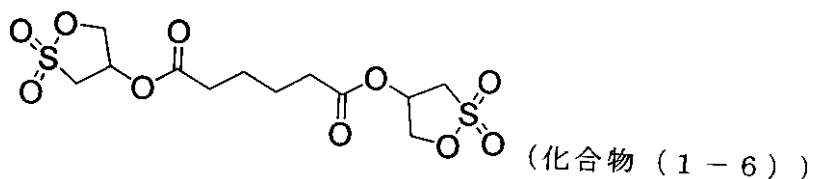
【化 3 7】



式 (1) の各置換基 : $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = C$ 、 $Y = C_2H_4$ 、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

10

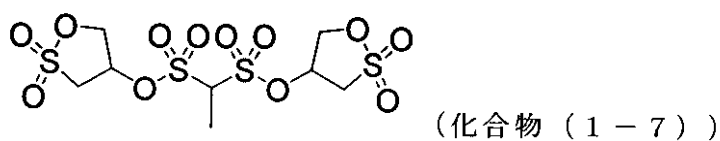
【化 3 8】



式 (1) の各置換基 : $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = C$ 、 $Y = C_4H_8$ 、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

20

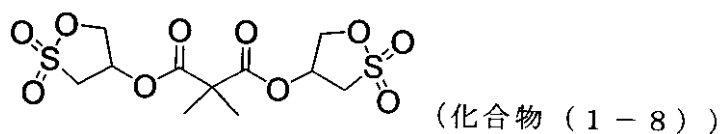
【化 3 9】



式 (1) の各置換基 : $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = S$ 、 $Y = C_2H_4$ 、 $l = 0$ 、 $m = 2$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

30

【化 4 0】



式 (1) の各置換基 : $R^1 \sim R^5 = H$ 、 $X = C$ 、 $Y = C_3H_6$ 、 $l = 0$ 、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 $k = 2$ 。

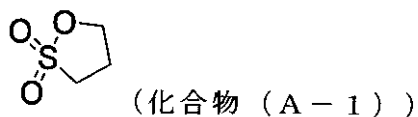
40

【0 3 3 0】

また、その他使用した化合物の構造を以下に示す。

【0 3 3 1】

【化 4 1】



50

1, 3-プロパンスルトン

【0332】

以下に、化合物(1-1)～(1-8)の合成方法を具体的に説明するが、本発明は、これらの合成例に限定されるものではない。

【0333】

[合成例1]

<化合物(1-1)の合成>

窒素雰囲気下、50 ml三口フラスコに2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンスルトン 1.0 g (7.2 mmol)を仕込み、THF 20 mlに溶解させた。これを、氷浴を用いて<10℃まで冷却し、メタンジスルホン酸ジクロリド 0.76 g (3.5 mmol) / THF 5 mlを加えた。続いて、トリエチルアミン 0.81 g (8.0 mmol) / THF 10 ml溶液を内温が10℃を超えないようにゆっくりと滴下した。<5℃で2時間攪拌後、水20 mlを加え、ジクロロメタン20 mlで3回抽出した。得られた有機層を白色固体が析出するまで濃縮し、減圧ろ過で白色固体を回収し、真空乾燥した。化合物(1-1)を白色固体として0.38 g、収率：25.9%で得た。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400MHz) : 6.37 (s, 2H), 5.94-5.92 (m, 2H), 4.81-4.77 (m, 2H), 4.73-4.70 (m, 2H), 4.06-4.01 (m, 2H), 3.93-3.89 (m, 2H). MS (ESI) : m/z 414.9 (M-H)⁻.

【0334】

[合成例2]

<化合物(1-2)の合成>

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコに2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンスルトン 2.17 g (15.7 mmol)を仕込み、THF 30 mlに溶解させた。これを、氷浴を用いて<10℃まで冷却し、トリエチルアミン 2.4 ml (17.2 mmol)を加えた。ここに、1, 4-ブタンジスルホン酸ジクロリド 2.0 g (7.8 mmol) / THF 20 ml溶液を、内温が10℃を超えないように制御しながらゆっくりと滴下した。滴下後、<10℃にて2時間攪拌した。ここに酢酸エチル30 ml / 水20 mlを加えて攪拌し、不溶の白色固体を減圧ろ過で回収した。ろ液も濃縮し、析出した白色固体を減圧ろ過で回収した。先の白色固体と合わせて1.26 gの固体を得た。これをメタノール10 mlに懸濁させ、1時間懸洗したのち、減圧ろ過で白色固体を回収し、真空乾燥した。化合物(1-3)を白色固体として1.26 g、収率35.7%で得た。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400MHz) : 5.73-5.69 (m, 2H), 4.76-4.73 (m, 2H), 4.70-4.66 (m, 2H), 3.99-3.94 (m, 2H), 3.90-3.85 (m, 2H), 3.60-3.57 (m, 4H), 1.87-1.84 (m, 4H). MS (DCI) : m/z 459.0 (M+H)⁺.

【0335】

[合成例3]

<化合物(1-3)の合成>

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコに2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンスルトン 1.0 g (7.2 mmol)を仕込み、ジクロロメタン 35 mlを加えた。これを、氷浴を用いて<10℃まで冷却し、トリエチルアミン 0.81 g (8.0 mmol) / ジクロロメタン 5 mlを攪拌しながら加えた。ここに、オキサリルクロリド 0.45 g (3.5 mmol) / ジクロロメタン 5 mlを内温が10℃を超えない様にゆっくりと加えた。室温で5時間攪拌した。白色固体を含む反応溶液をろ過し、得られた固体を水で洗浄することで、化合物(1-3)を白色固体として0.4 g、収率：34.2%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): 5.84–5.81 (m, 2H), 4.75–4.71 (m, 2H), 4.68–4.65 (m, 2H), 4.01–3.96 (m, 2H), 3.81–3.76 (m, 2H). MS (DCI): m/z 331.0 ($M+H$) $^+$.

【0336】

[合成例4]

<化合物(1-4)の合成>

窒素雰囲気下、50 ml三口フラスコに2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンスルトン 1.0 g (7.2 mmol)を仕込み、THF 2 ml/ジクロロメタン 20 mlを加えて攪拌した。これを、氷浴を用いて<10℃まで冷却し、マロニルクロリド 0.5 g (3.5 mmol) / ジクロロメタン 5 ml溶液を一括で加えた。その後、トリエチルアミン 0.81 g (8.0 mmol) / ジクロロメタン 5 ml溶液を内温が10℃を超えないようにゆっくりと滴下した。徐々に室温まで温度を上げ、3時間攪拌した。その後反応液を、水、brineの順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。得られた有機層を固体が析出するまで濃縮し、得られた固体を 20 mlを加え、酢酸エチル 20 ml×3で抽出した。得られた有機層を白色固体が析出するまで濃縮し、減圧ろ過で白色固体を回収し、真空乾燥した。化合物(1-4)を白色固体として0.34 g, 収率: 27.8%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): 5.75–5.72 (m, 2H), 4.71–4.67 (m, 2H), 4.58–4.54 (m, 2H), 3.92–3.86 (m, 2H), 3.71–3.65 (m, 2H), 3.66 (s, 2H). MS (ESI): m/z 343.0 ($M-H$) $^-$.

【0337】

[合成例5]

<化合物(1-5)の合成>

窒素雰囲気下、50 ml三口フラスコに2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンスルトン 1.0 g (7.2 mmol)を仕込み、THF 2 ml/ジクロロメタン 20 mlを加えて攪拌した。これを、氷浴を用いて<10℃まで冷却し、スクシニルクロリド 0.55 g (3.5 mmol) / ジクロロメタン 5 ml溶液を一括で加えた。その後、トリエチルアミン 0.81 g (8.0 mmol) / ジクロロメタン 5 ml溶液を内温が10℃を超えないようにゆっくりと滴下した。<5℃条件下、2時間攪拌し、水 20 mlを加え、ジクロロメタン 20 ml×3で抽出した。得られた有機層を Na_2SO_4 で乾燥、ろ過し、濃縮した。得られた固体をカラム精製し、化合物(1-5)を薄黄色固体として 0.42 g, 収率: 33.0%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): 5.69–5.65 (m, 2H), 4.69–4.65 (m, 2H), 4.55–4.52 (m, 2H), 3.89–3.83 (m, 2H), 3.67–3.62 (m, 2H), 2.65 (s, 4H). MS (ESI): m/z 357.0 ($M-H$) $^-$.

【0338】

[合成例6]

<化合物(1-6)の合成>

窒素雰囲気下、100 ml三口フラスコに2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンスルトン 2.0 g (14.5 mmol)を仕込み、THF 40 mlを加えて攪拌した。これを、氷浴を用いて<10℃まで冷却し、アジポイルクロリド 1.3 g (7.1 mmol) / THF 5 ml溶液を一括で加えた。その後、トリエチルアミン 1.61 g (15.9 mmol) / 10 ml溶液を内温が10℃を超えないようにゆっくりと滴下した。<5℃条件下、2時間攪拌し、水 20 mlを加え、酢酸エチル 20 ml×3で抽出した。得られた有機層を Na_2SO_4 で乾燥、ろ過し、濃縮した。得られた有機層を白色固体が析出するまで濃縮し、減圧ろ過で白色固体を回収し、真空乾燥した。化合物(1-6)を白色固体として0.45 g, 収率: 16.4%で得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz): $5.68-5.64$ (m, 2H), $4.69-4.65$ (m, 2H), $4.55-4.52$ (m, 2H), $3.88-3.83$ (m, 2H), $3.68-3.64$ (m, 2H), $2.39-2.36$ (m, 4H), $1.58-1.55$ (m, 4H). $\text{MS}(\text{DCI}): m/z$ 387.0 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

【0339】

[合成例7]

<化合物(1-7)の合成>

窒素雰囲気下、 100 ml 三口フラスコに2-ヒドロキシ-1,3-プロパンスルホン 1.92 g (13.9 mmol)を仕込み、 THF 10 ml に溶解させた。これを、氷浴を用いて $<10^\circ\text{C}$ まで冷却し、1,1-エタンジスルホン酸ジクロリド 1.5 g (6.6 mmol) / THF 10 ml 溶液を加えた。ここに、トリエチルアミン 1.47 g (14.5 mmol) / THF 5 ml 溶液を、内温が 10°C を超えないように制御しながらゆっくりと滴下した。滴下後、 $<10^\circ\text{C}$ にて2時間攪拌した。その後、水 20 ml を加えて攪拌し、酢酸エチル 30 ml を用いて3回抽出した。得られた有機層を濃縮し、メタノールを加えることで白色固体が析出した。白色固体を減圧ろ過で回収し、真空乾燥することで、化合物(1-7)を 0.14 g , 収率 4.9% で得た。

10

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz): $6.28-6.23$ (m, 1H), $5.90-5.87$ (m, 2H), $4.81-4.71$ (m, 4H), $4.05-3.91$ (m, 4H), $1.81-1.79$ (m, 3H). $\text{MS}(\text{ESI}): m/z$ 428.9 ($\text{M}-\text{H}$) $^-$.

20

【0340】

[合成例8]

<化合物(1-8)の合成>

窒素雰囲気下、 50 ml 三口フラスコに2-ヒドロキシ-1,3-プロパンスルホン 1.8 g (13.0 mmol)を仕込み、 THF 10 ml を加えて攪拌した。これを、氷浴を用いて $<10^\circ\text{C}$ まで冷却し、トリエチルアミン 1.32 g (13.0 mmol) / THF 5 ml を加えた。ここに、ジメチルマロニルジクロリド 1.0 g (5.9 mmol) / THF 5 ml 溶液を内温が 10°C を超えないようにゆっくりと滴下した。 $<5^\circ\text{C}$ 条件下、2時間攪拌し、水 20 ml を加え、酢酸エチル $20\text{ ml} \times 3$ で抽出した。得られた有機層を濃縮し、メタノールを加えることで、白色固体が生成した。白色固体を減圧ろ過で回収し、真空乾燥することで、化合物(1-8)を白色固体として 1.30 g , 収率: 59.0% で得た。

30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): $5.68-5.64$ (m, 2H), $4.68-4.64$ (m, 2H), $4.54-4.50$ (m, 2H), $3.59-3.53$ (m, 2H), $3.46-3.38$ (m, 2H), 1.51 (s, 6H). $\text{MS}(\text{ESI}): m/z$ 373.0 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

【0341】

<実施例1-1~6及び比較例1>

40

[実施例1-1]

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート (EC)、エチルメチルカーボネート (EMC) 及びジエチルカーボネート (DEC) からなる混合溶媒 (混合体積比 EC: EMC: DEC = 3: 4: 3) に、電解質である LiPF_6 を 1.2 mol/L の割合で溶解させた。そして、ビニレンカーボネート (VC) 2.0 質量%ならびにモノフルオロエチレンカーボネート (MFE) 2.0 質量%を配合させて基本電解液とした。更に、基本電解液に対して化合物(1-1) 0.85 質量%を配合して実施例1-1の非水系電解液を調製した。

【0342】

50

〔正極の作製〕

正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 97質量%と、導電材としてアセチレンブラック 1.5質量%と、結着材としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 1.5質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で、ディスパーザーで混合してスラリー化した。これを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 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。

〔0343〕

〔負極の作製〕

負極活物質として天然黒鉛粉末、増粘剤として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%)、結着材として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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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 = 98 : 1 : 1 の質量比となるように作製した。

10

〔0344〕

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極、負極、及びポリプロピ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 $40\text{ }\mu\text{m}$) の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正・負極の端子を突設させながら挿入した後、非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状のリチウム二次電池を作製した。

20

〔0345〕

〔初期の電池特性評価〕

リチウム二次電池をガラス板で挟んで加圧した状態で、 25°C において、 0.05 C に相当する電流で 6 時間定電流充電した後、 0.2 C で 3.0 V まで定電流放電を行った。更に、 0.2 C に相当する電流で 4.1 V まで定電流一定電圧充電 (「 $\text{CC}-\text{CV}$ 充電」ともいう) (0.05 C カット) した後、 45°C 、72 時間の条件下で放置した。その後、 0.2 C の定電流で 3.0 V まで放電した。次いで、 0.2 C で 4.4 V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電 (0.05 C カット) した後、 0.2 C で 3.0 V まで再度放電し、初期の電池特性を安定させた。ここで、 1 C 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、 0.2 C とはその $1/5$ の電流値を表す。

30

〔0346〕

〔高温サイクル容量維持率評価試験〕

初期の電池特性評価後のリチウム二次電池を、 60°C において、 0.2 C の定電流法で 4.4 V まで充電した後、 0.2 C の定電流法で 3.0 V まで放電する充放電を行い、この時の放電容量をサイクル初期容量とした。その後、 1 C の定電流法で 4.4 V まで充電した後、 1 C の定電流法で 3.0 V まで放電する充放電を 500 サイクル行った。その後、 0.2 C の定電流法で 4.4 V まで充電した後、 0.2 C の定電流法で 3.0 V まで放電する充放電を行い、この時の放電容量を 500 サイクル後放電容量とした。サイクル初期容量に対する 500 サイクル後放電容量をサイクル容量維持率 (%) とした。評価結果を、比較例 1 を 100.0% としたときの相対値で表 1 に示す。以下も同様とする。

40

〔0347〕

〔抵抗増加率の評価〕

初期の電池特性評価後のリチウム二次電池を、 0.2 C で 4.4 V まで $\text{CC}-\text{CV}$ 充電 (0.05 C カット) した後、 0°C の恒温槽内に移動し、周波数を $20\text{ kHz}-0.01\text{ Hz}$ の領域で交流インピーダンス測定を行った。この時、縦軸に虚数部、横軸に周波数を示すボード線図を作成し、得られたピークトップの絶対値を初期抵抗とした。その後、サイクル容量維持率評価試験を 400 サイクル行った電池に対し、同様の交流インピーダンス測定を行い、得られたピークトップの絶対値をサイクル後抵抗とした。初期抵抗に対する

50

サイクル後抵抗を、抵抗増加率(%)とした。評価結果を、比較例1-1を100.0%としたときの相対値で表1に示す。以下も同様とする。評価結果を、表1にまとめる。

【0348】

[実施例1-2]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-2)0.94質量%を配合した以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例1-1で添加した化合物(1-1)と実施例1-2で添加した化合物(1-2)は等物質量である。

【0349】

[実施例1-3]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-3)0.68質量%を配合した以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例1-1で添加した化合物(1-1)と実施例1-3で添加した化合物(1-3)は等物質量である。

【0350】

[実施例1-4]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-4)0.71質量%を配合した以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例1-1で添加した化合物(1-1)と実施例1-4で添加した化合物(1-4)は等物質量である。

【0351】

[実施例1-5]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-5)0.73質量%を配合した以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例1-1で添加した化合物(1-1)と実施例1-5で添加した化合物(1-5)は等物質量である。

【0352】

[実施例1-6]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-6)0.79質量%を配合した以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例1-1で添加した化合物(1-1)と実施例1-6で添加した化合物(1-6)は等物質量である。

【0353】

[比較例1-1]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)を含まない電解液を用いた以外、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。

【0354】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	添加剤	サイクル容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
実施例 1-1	化合物 (1-1) 0.85 質量%	122.5	67.7
実施例 1-2	化合物 (1-2) 0.94 質量%	125.8	61.4
実施例 1-3	化合物 (1-3) 0.68 質量%	112.2	46.8
実施例 1-4	化合物 (1-4) 0.71 質量%	112.0	73.4
実施例 1-5	化合物 (1-5) 0.73 質量%	119.7	67.1
実施例 1-6	化合物 (1-6) 0.79 質量%	120.0	77.8
比較例 1-1	---	100.0	100.0

【0355】

表 1 より、本発明にかかる実施例 1-1～6 の非水系電解液を用いると、式 (1) で表される化合物が添加されていない場合 (比較例 1-1) に比べ、サイクル容量維持率が向上し、かつ抵抗増加率が低く、優れた電池であることがわかる。すなわち、式 (1) で表される化合物を添加することにより、負極被膜の熱的安定性が高まることで電極上での電気化学的副反応が抑制され、さらにサイクル試験期間を通して抵抗変化の小さい安定な電池を提供できることが示唆された。よって、本発明にかかる電解液を用いた電池の方が優れた特性であることは明らかである。

【0356】

<実施例 2-1、2-2 及び比較例 2-1、2-2>

[実施例 2-1]

[非水系電解液の調製]

実施例 1-2 と同様にして調製した。

[正極の作製]

実施例 1-1 と同様にして作製した。

【0357】

[負極の作製]

実施例 1-1 と同様にして作製した。

【0358】

[リチウム二次電池の作製]

実施例 1-1 と同様にして作製した。

[初期の電池特性評価]

実施例 1-1 と同様にして実施した。

【0359】

[高温連続充電耐久試験 (連続充電容量、連続充電ガス量、連続充電後放電容量)]

初期の電池特性評価後のリチウム二次電池を、25℃において、0.2Cで4.4VまでCC-CV充電 (0.05Cカット) した後、エタノール浴中に浸し、そのときの浮力から初期電池体積を求めた。その後、60℃において、4.4Vの定電圧充電を14日間行

い、この時の充電電流容量を連続充電容量とした。さらに、十分に冷却させた電池をエタノール浴中に浸して体積を測定し、初期電池体積からの変化分を連続充電ガス量とした。さらに、25℃において、0.2Cで3.0Vまで定電流放電させた。その後、25℃において0.2Cの定電流で4.4VまでCC-CV充電(0.05Cカット)した後、0.05Cで3.0Vまで再度放電し、これを連続充電後の放電容量とした。

【0360】

なお、連続充電容量は、高温連続充電耐久試験時の電極上での電気化学的副反応量を反映している。すなわち、連続充電容量が少ないほど、連続充電耐久試験時の電極上での電気化学的副反応が抑制されていることを表す。評価結果を、比較例2-1を100.0%としたときの相対値で表2に示す。以下も同様とする。

【0361】

【実施例2-2】

実施例2-1の電解液において、化合物(1-2)の配合量を0.47質量%とした以外、実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例2-2で添加した化合物(1-2)の物質量は、実施例2-1で添加した化合物(1-2)の物質量の半分である。

【0362】

【比較例2-1】

実施例2-1の電解液において、化合物(1-2)を含まない電解液を用いた以外、実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。

【0363】

【比較例2-2】

実施例2-1の電解液において、化合物(1-2)の代わりに化合物(A-1)0.50質量%用いた以外、実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、比較例2-2で用いた化合物(A-1)の物質量は、実施例2-1で用いた化合物(1-2)の物質量の2倍である。

【0364】

【表2】

表2

	添加剤	連続充電容量 /%	連続充電 ガス量/%	連続充電後 放電容量/%
実施例2-1	化合物(1-2) 0.94質量%	80.7	50.1	106.3
実施例2-2	化合物(1-2) 0.47質量%	79.0	56.2	106.0
比較例2-1	---	100.0	100.0	100.0
比較例2-2	化合物(A-1) 0.5質量%	95.9	93.8	100.5

【0365】

表2より、本発明にかかる実施例2-1の非水系電解液を用いると、式(1)で表される化合物が添加されていない場合(比較例2-1)に比べ、連続充電容量並びに連続充電ガス量が減少し、さらに連続充電後の放電容量も向上することがわかる。すなわち、式(1)で表される化合物を添加することにより、活性の高い4.4V充電状態の正極と非水系

電解液との電気化学的副反応が抑制されていることが示唆された。

【0366】

なお、式(1)の範囲に含まれない化合物(A-1)を、実施例2-1と環状スルホン酸骨格が等モルとなるように用いた場合(比較例2-2)、連続充電容量、連続充電ガス量及び連続充電後放電容量は改善するが、その改善効果は小さく、実施例2-1が優れる。さらに、式(1)で表される化合物を、化合物(A-1)に対し環状スルホン酸骨格のモル数が半分となるように用いた場合であっても(実施例2-2)、連続充電容量、連続充電ガス量及び連続充電後放電容量は比較例2-2よりも優れる。すなわち、式(1)で表される化合物に対し、化合物(A-1)を過剰モル量用いても、式(1)で表される化合物を用いた電解液の方が優れる。よって、本発明にかかる電解液を用いた電池の方が優れた特性であることは明らかである。

10

【0367】

<実施例3-1～3-5及び比較例3-1、3-2>

[実施例3-1]

[非水系電解液の調製]

実施例1-1と同様にして調製した。

[正極の作製]

実施例1-1と同様にして作製した。

【0368】

[負極の作製]

実施例1-1と同様にして作製した。

20

【0369】

[リチウム二次電池の作製]

実施例1-1と同様にして作製した。

[初期の電池特性評価]

実施例1-1と同様に実施した。

【0370】

[高温サイクル容量維持率評価試験]

実施例1-1に対し、充放電サイクルを200サイクルまでとした以外、同様の方法で高温サイクル容量維持率評価試験を行った。サイクル初期容量に対する200サイクル後放電容量をサイクル容量維持率(%)とした。評価結果を、比較例3-1を100.0%としたときの相対値で表3に示す。以下も同様とする。

30

【0371】

[抵抗増加率の評価]

実施例1-1と同様に実施した。初期抵抗に対する200サイクル後抵抗を、抵抗増加率(%)とした。評価結果を、比較例3-1を100.0%としたときの相対値で表3に示す。以下も同様とする。評価結果を、表3にまとめる。

【0372】

[実施例3-2]

実施例3-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-2)0.94質量%を配合した以外、実施例3-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例3-1で添加した化合物(1-1)と実施例3-2で添加した化合物(1-2)は等物質質量である。

40

【0373】

[実施例3-3]

実施例1-1の電解液において、化合物(1-1)の代わりに化合物(1-7)0.88質量%を配合した以外、実施例3-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例3-1で添加した化合物(1-1)と実施例3-3で添加した化合物(1-7)は等物質質量である。

【0374】

50

〔実施例 3－4〕

実施例 3－1 の電解液において、化合物（1－1）の代わりに化合物（1－4）0．71 質量％を配合した以外、実施例 3－1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例 3－1 で添加した化合物（1－1）と実施例 3－4 で添加した化合物（1－4）は等物質質量である。

【0375】

〔実施例 3－5〕

実施例 3－1 の電解液において、化合物（1－1）の代わりに化合物（1－8）0．76 質量％を配合した以外、実施例 3－1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例 3－1 で添加した化合物（1－1）と実施例 3－5 で添加した化合物（1－8）は等物質質量である。

【0376】

〔比較例 3－1〕

実施例 3－1 の電解液において、化合物（1－1）を含まない電解液を用いた以外、実施例 3－1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。

【0377】

〔比較例 3－2〕

実施例 3－1 の電解液において、化合物（1－1）の代わりに化合物（A－1）2．00 質量％を用いた以外、実施例 3－1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、比較例 3－2 で用いた化合物（A－1）の物質質量は、実施例 3－1 で用いた化合物（1－1）の物質質量の 8 倍である。

【0378】

〔表 3〕

表 3

	添加剤	サイクル容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
実施例 3－1	化合物（1－1） 0．85 質量％	116．2	60．2
実施例 3－2	化合物（1－2） 0．94 質量％	117．4	74．5
実施例 3－3	化合物（1－7） 0．88 質量％	115．8	61．4
実施例 3－4	化合物（1－4） 0．71 質量％	109．1	46．4
実施例 3－5	化合物（1－8） 0．76 質量％	107．7	58．0
比較例 3－1	――	100．0	100．0
比較例 3－2	化合物（A－1） 2．00 質量％	113．9	104．6

【0379】

表 3 より、本発明にかかる実施例 3－1～5 の非水系電解液を用いると、式（1）で表される化合物が添加されていない場合（比較例 3－1）に比べ、サイクル容量維持率が向上し、かつ抵抗増加率が低く、優れた電池であることがわかる。すなわち、式（1）で表される化合物を添加することにより、負極被膜の熱的安定性が高まることで電極上での電気化学的副反応が抑制され、さらにサイクル試験期間を通して抵抗変化の小さい安定な電池

を提供できることが示唆された。

【0380】

なお、比較例3-2では、式(1)の範囲に含まれない化合物(A-1)を過剰量となる8倍物質質量加えているが、過剰量加えることでサイクル容量維持率は向上するものの、抵抗増加率が大きくなった。式(1)で表される化合物を添加した場合は、抵抗増加を抑制しながらサイクル容量維持率を向上できることから、本発明にかかる電解液を用いた電池の方が優れた特性であることは明らかである。

【0381】

<実施例4-1～4及び比較例4-1>

[実施例4-1]

10

[非水系電解液の調製]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメチルカーボネート(DMC)からなる混合溶媒(混合体積比EC:EMC:DMC=3:4:3)に、電解質であるLiPF₆を1.0mol/Lの割合で溶解させて基本電解液とした。更に、基本電解液に対して化合物(1-1)0.85質量%を配合して実施例4-1の非水系電解液を調製した。

【0382】

[正極の作製]

正極活物質としてニッケルマンガンコバルト酸リチウム(LiNi₁/3Mn₁/3Co₁/3O₂)85質量部を用い、カーボンブラック10質量部とポリフッ化ビニリデン5質量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー化した。これを厚さ15μm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。

20

【0383】

[負極の作製]

負極活物質として天然黒鉛粉末、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパーション(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%)、結着材としてスチレンブタジエンゴムの水性ディスパーション(スチレンブタジエンゴムの濃度50質量%)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10μm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=98:1:1の質量比となるように作製した。

30

【0384】

[リチウム二次電池の作製]

上記の正極、負極、及びポリプロピ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、非水系電解液を袋内に注入し、真空封止を行ない、シート状のリチウム二次電池を作製した。

【0385】

[初期の電池特性評価]

40

リチウム二次電池をガラス板で挟んで加圧した状態で、25℃において、1/6Cに相当する電流で4.2Vまで定電流充電した後引き続き電流が0.01Cまで絞り込まれるまで定電圧充電を行った。(定電流-定電圧充電・CC-CV充電ともいう)

【0386】

この後、1/6Cに相当する電流で2.5Vまで定電流放電を行い、更に、1/6Cに相当する電流で上限4.1V、0.01Cに絞り込まれるまで定電流-定電圧充電した後、60℃、12時間の条件下で放置した。その後、25℃に戻し、1/6Cに相当する電流の定電流で2.5Vまで放電した。再度、25℃にて1/6Cに相当する電流で上限4.2V、0.01Cに絞り込まれるまで定電流-定電圧充電した後、1/6Cに相当する電流の定電流で2.5Vまで放電した。

50

【0387】

その後、25℃にて1/6Cに相当する電流で上限3.72V、0.01Cに絞り込まれるまで定電流一定電圧充電し、0℃にて交流インピーダンス測定を実施した。比較には0.5Hzにおける虚数成分の抵抗値を用い、この時の抵抗値を初期抵抗とした。

【0388】

[高温サイクル容量維持率評価試験]

初期の電池特性評価後のリチウム二次電池を、60℃において、1/3Cに相当する電流で上限4.2Vまで定電流法で充電し、定電流法による充電時間を含め合計の充電時間が6時間となるまで定電圧充電を行った。その後、1/3Cに相当する電流で2.5Vまで放電する充放電を行い、この時の放電容量をサイクル初期容量とした。その後、1Cの定電流定電圧充電（合計の充電時間が2時間）で4.2Vまで充電した後、1Cの定電流法で2.5Vまで放電する充放電を200サイクル行った。その後、1/3Cの定電流定電圧充電（合計の充電時間が2時間）で4.2Vまで充電した後、1/3Cに相当する電流で2.5Vまで放電する充放電を行い、この時の放電容量を200サイクル後放電容量とした。サイクル初期容量に対する200サイクル後放電容量をサイクル容量維持率（％）とした。評価結果を、比較例4-1を100.0％としたときの相対値で表4に示す。以下も同様とする。

10

【0389】

[抵抗増加率の評価]

高温耐久試験後の電池を25℃に戻した。その後、25℃にて1/3Cに相当する電流で上限3.72V、0.01Cに絞り込まれるまで定電流一定電圧充電し、0℃に冷却して交流インピーダンス測定を実施した。

20

【0390】

比較には0.5Hzにおける虚数成分の抵抗値を用い、この時の抵抗値をサイクル後抵抗とした。初期抵抗に対するサイクル後抵抗を、抵抗増加率（％）とした。評価結果を、比較例4-1を100.0％としたときの相対値で表4に示す。以下も同様とし、評価結果を、表4にまとめる。

【0391】

[実施例4-2]

実施例4-1の電解液において、化合物（1-1）の代わりに化合物（1-2）0.94質量％を配合した以外、実施例4-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例4-1で添加した化合物（1-1）と実施例4-2で添加した化合物（1-2）は等物質質量である。

30

【0392】

[実施例4-3]

実施例4-1の電解液において、化合物（1-1）の代わりに化合物（1-4）0.71質量％を配合した以外、実施例4-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例4-1で添加した化合物（1-1）と実施例4-3で添加した化合物（1-4）は等物質質量である。

40

【0393】

[実施例4-4]

実施例4-1の電解液において、化合物（1-1）の代わりに化合物（1-8）0.76質量％を配合した以外、実施例4-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。なお、実施例4-1で添加した化合物（1-1）と実施例4-4で添加した化合物（1-8）は等物質質量である。

【0394】

[比較例4-1]

実施例4-1の電解液において、化合物（1-1）を含まない電解液を用いた以外、実施例4-1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、上記の評価を実施した。

50

【0395】

【表4】

表 4

	添加剤	サイクル容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
実施例 4-1	化合物 (1-1) 0.85 質量%	100.9	12.3
実施例 4-2	化合物 (1-2) 0.94 質量%	102.2	13.8
実施例 4-3	化合物 (1-4) 0.71 質量%	101.5	49.2
実施例 4-4	化合物 (1-8) 0.76 質量%	100.3	52.4
比較例 4-1	---	100.0	100.0

10

【0396】

表4より、本発明にかかる実施例4-1～4の非水系電解液を用いると、式(1)で表される化合物が添加されていない場合(比較例4-1)に比べ、サイクル容量維持率が向上し、かつ抵抗増加率が低く、優れた電池であることがわかる。すなわち、式(1)で表される化合物を添加することにより、負極被膜の熱的安定性が高まることで電極上での電気化学的副反応が抑制され、さらにサイクル試験期間を通して抵抗変化の小さい安定な電池を提供できることが示唆された。よって、本発明にかかる電解液を用いた電池の方が優れた特性であることは明らかである。

20

【0397】

本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

30

【0398】

本出願は2018年3月27日出願の日本特許出願(特願2018-060481)に基づくものであり、その内容は参照としてここに取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0399】

本発明の非水系電解液によれば、非水系電解液を含むエネルギーデバイスの高温サイクル試験での放電容量維持率や初期電池に対する抵抗特性を改善し、さらに、高温連続充電耐久試験でのガス発生や連続充電容量を抑制でき、有用である。そのため、本発明の非水系電解液及びエネルギーデバイスは、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、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、自動車、バイク、原動機付自転車、自転車、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、電動工具、ストロボ、カメラ、家庭用バックアップ電源、事業所用バックアップ電源、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。

40

。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 11/64 (2013.01) H 0 1 G 11/64
H 0 1 G 11/60 (2013.01) H 0 1 G 11/60

(72)発明者 川上 大輔
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 欧州特許出願公開第03182497 (EP, A1)
国際公開第2012/147818 (WO, A1)
国際公開第2014/021272 (WO, A1)
国際公開第2017/043576 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05-10/0587
C 0 7 D 327/04
H 0 1 G 11/06
H 0 1 G 11/64
H 0 1 G 11/60
CAp l u s /REG I S T R Y (STN)