

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6070543号
(P6070543)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/0525 (2010.01)

H O 1 M 10/0525

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 6/16 (2006.01)

H O 1 M 6/16

A

C O 7 C 309/66 (2006.01)

C O 7 C 309/66

C S P

請求項の数 9 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-510929 (P2013-510929)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012.3.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/058566
 (87) 国際公開番号 W02012/144306
 (87) 国際公開日 平成24年10月26日 (2012.10.26)
 審査請求日 平成27年1月21日 (2015.1.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-96628 (P2011-96628)
 (32) 優先日 平成23年4月22日 (2011.4.22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 安部 浩司
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社内

審査官 佐藤 知絵

最終頁に続く

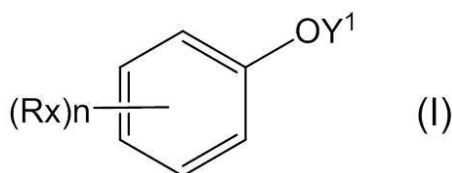
(54) 【発明の名称】 非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及びトリフルオロメチルベンゼン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に下記一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物の1種以上を0.001~10質量%含有することを特徴とする非水電解液。

【化 1】



(式中、Y¹ は、炭素原子数3~9のアルケニルオキシカルボニル基、炭素原子数4~9のアルキニルオキシカルボニル基、炭素原子数7~12のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数1~6のアルカンシルホニル基、又は炭素原子数6~12のアリールスルホニル基を示し、R_x は炭素数1~4のハロゲン化アルキル基を示し、nは1~5の整数を示す。ただし、Y¹ が炭素原子数7~12のアリールオキシカルボニル基の場合、R_x の炭素数は1である。また、Y¹ で示される前記置換基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物の R_x が、OY¹ 基に対してオルト又はパラ位のみにある、請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物が、2 - プロピニル (2 - トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、フェニル (2 - トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、ビス (2 - トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、2 - トリフルオロメチルフェニル メタンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル エタンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル ベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル 2 - メチルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル 3 - メチルベンゼンスルホネート、及び 2 - トリフルオロメチルフェニル 4 - メチルベンゼンスルホネートから選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液。

10

【請求項 4】

非水溶媒が、環状カーボネート及び鎖状エステルを含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 5】

環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキサラン - 2 - オン、トランス又はシス - 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキサラン - 2 - オン、ビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種である、請求項 4 に記載の非水電解液。

20

【請求項 6】

正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、該非水電解液が請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解液であることを特徴とする蓄電デバイス。

【請求項 7】

正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極が黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を含む材料である、請求項 6 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 8】

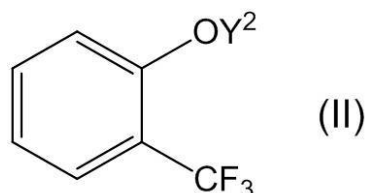
請求項 1 に記載の一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物を含有することを特徴とする蓄電デバイスの非水電解液用添加剤。

30

【請求項 9】

下記一般式 (II) で表されるトリフルオロメチルベンゼン化合物。

【化 2】



40

(式中、Y² は、炭素原子数 4 ~ 9 のアルキニルオキシカルボニル基、炭素原子数 7 ~ 12 のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンスルホニル基、又は炭素原子数 6 ~ 12 のアリールスルホニル基を示す。また、Y² で示される前記置換基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、広い温度範囲で蓄電デバイスの電気化学特性を向上できる非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及び特定のトリフルオロメチルベンゼン化合物に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、蓄電デバイス、特にリチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の小型電子機器、電気自動車や電力貯蔵用として広く使用されている。これらの電子機器や自動車は、真夏の高温下や極寒の低温下等の広い温度範囲で使用される可能性があるため、広い温度範囲でバランス良く電気化学特性を向上させることが求められている。

特に地球温暖化防止のため、CO₂排出量を削減することが急務となっており、リチウム二次電池やキャパシタ等の蓄電デバイスからなる蓄電装置を搭載した環境対応車の中でも、ハイブリッド電気自動車（HEV）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV）、バッテリー電気自動車（BEV）の早期普及が求められている。自動車は移動距離が長い

10

ため、熱帯の非常に暑い地域から極寒の地域まで幅広い温度範囲の地域で使用される可能性がある。従って、特にこれらの車載用の蓄電デバイスは、高温から低温まで幅広い温度範囲で使用しても電気化学特性が低下しないことが要求されている。

なお、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。

【0003】

リチウム二次電池は、主にリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩と非水溶媒からなる非水電解液から構成され、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等のカーボネートが使用されている。

20

また、負極としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（金属単体、酸化物、リチウムとの合金等）や炭素材料が知られており、特にリチウムを吸蔵及び放出することが可能なコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料を用いたリチウム二次電池が広く実用化されている。

【0004】

例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の高結晶化した炭素材料を負極材料として用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、サイクル特性の低下を生じることが分かっている。また、非水溶媒の分解物が蓄積すると、負極へのリチウムの吸蔵及び放出がスムーズにできなくなり、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすくなる。

30

更に、リチウム金属やその合金、スズ又はケイ素等の金属単体や酸化物を負極材料として用いたリチウム二次電池は、初期の容量は高いもののサイクル中に微粉化が進むため、炭素材料の負極に比べて非水溶媒の還元分解が加速的に起こり、電池容量やサイクル特性のような電池性能が大きく低下することが知られている。また、これらの負極材料の微粉化や非水溶媒の分解物が蓄積すると、負極へのリチウムの吸蔵及び放出がスムーズにできなくなり、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすくなる。

一方、正極として、例えばLiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiFePO₄等を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の非水溶媒が充電状態で正極材料と非水電解液との界面において、局部的に一部酸化分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、やはり広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性の低下を生じることが分かっている。

40

【0005】

以上のように、正極上や負極上で非水電解液が分解するときの分解物やガスにより、リチウムイオンの移動が阻害されたり、電池が膨れたりすることで電池性能が低下していた。そのような状況にも関わらず、リチウム二次電池が搭載されている電子機器の多機能化はますます進み、電力消費量が増大する流れにある。そのため、リチウム二次電池の高容量化はますます進んでおり、電極の密度を高めたり、電池内の無駄な空間容積を減らす等、電池内の非水電解液の占める体積が小さくなっている。従って、少しの非水電解液の分解で、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすい状況にある。

50

特許文献 1 には、メチルフェニルカーボネートや 4 - t - ブチルフェニルメチルカーボネートを含有する非水電解液が提案されており、過充電特性、連続充電特性の向上が示唆されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 231283 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及び特定のトリフルオロメチルベンゼン化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記従来技術の非水電解液の性能について詳細に検討した。その結果、前記特許文献 1 の非水電解液では、高温保存後の低温放電特性等の広い温度範囲での電気化学特性を向上させるという課題に対しては、十分に満足できるとは言えないのが実情であった。

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に特定の化合物を 1 種以上含有させることで、広い温度範囲での電気化学特性、特にリチウム電池の電気化学特性を改善できることを見出し、本発明を完成した。

20

【0009】

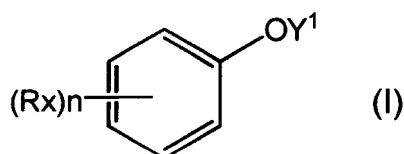
すなわち、本発明は、下記の (1) ~ (3) を提供するものである。

(1) 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に下記一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物を 1 種以上含有することを特徴とする非水電解液。

【0010】

【化 1】

30



【0011】

(式中、 Y^1 は炭素原子数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 3 ~ 9 のアルケニルオキシカルボニル基、炭素原子数 4 ~ 9 のアルキニルオキシカルボニル基、炭素原子数 7 ~ 12 のアリアルオキシカルボニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンスルホニル基、又は炭素原子数 6 ~ 12 のアリアルスルホニル基を示し、 R_x は炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキル基を示し、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。ただし、 Y^1 が炭素原子数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基及び炭素原子数 6 ~ 12 のアリアルオキシカルボニル基の場合、 R_x の炭素数は 1 である。また、 Y^1 で示される前記置換基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

40

【0012】

(2) 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、該非水電解液が前記 (1) の非水電解液であることを特徴とする蓄電デバイス。

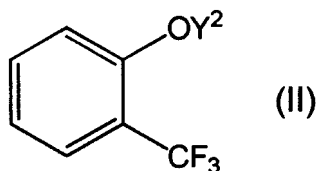
【0013】

(3) 下記一般式 (II) で表されるトリフルオロメチルベンゼン化合物。

50

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



【 0 0 1 5 】

(式中、 Y^2 は炭素原子数 2 ～ 8 の直鎖のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 3 ～ 9 のアルケニルオキシカルボニル基、炭素原子数 4 ～ 9 のアルキニルオキシカルボニル基、炭素原子数 7 ～ 12 のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルカンスルホニル基、又は炭素原子数 6 ～ 12 のアリールスルホニル基を示す。また、 Y^2 で示される前記置換基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、広い温度範囲で蓄電デバイスの電気化学特性、特に高温保存後の低温放電特性を向上できる非水電解液、それを用いたりチウム電池等の蓄電デバイス、及び特定のトリフルオロメチルベンゼン化合物を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

本発明は、非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及び特定のトリフルオロメチルベンゼン化合物に関する。

【 0 0 1 8 】

〔 非水電解液 〕

本発明の非水電解液は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に前記一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物を 1 種以上含有することを特徴とする非水電解液である。

【 0 0 1 9 】

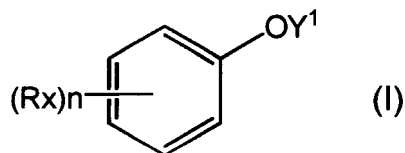
本発明の非水電解液が、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できる理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。本願発明の前記一般式 (I) で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物は求電子性の高いアルコキシカルボニル基やアルカンスルホニル基等の官能基とかさ高く脱離しない電子吸引基であるハロゲン化アルキル基を持つフェニル基を有する。求電子性の高い官能基と電子吸引基を持つことで分解性が向上し、負極上で重合することで耐熱性の高いベンゼン環由来の被膜を形成する。更にハロゲン化アルキル基がかさ高く脱離しない置換基であるため過度の重合が抑制され、かさ高いだけの置換基を持つ化合物、例えば 4 - t - ブチルフェニルメチルカーボネートや電子吸引基を持つだけの化合物、例えば (2 - フルオロフェニル) メチルカーボネートでは達成し得ない、著しい高温保存後の低温放電特性の改善が得られたものと考えられる。

【 0 0 2 0 】

本発明の非水電解液に含まれるハロゲン化アルキルベンゼン化合物は、下記一般式 (I) で表される。

【 0 0 2 1 】

【化 3】



【 0 0 2 2 】

(式中、 Y^1 は炭素原子数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 3 ~ 9 のアルケニルオキシカルボニル基、炭素原子数 4 ~ 9 のアルキニルオキシカルボニル基、炭素原子数 7 ~ 12 のアリーールオキシカルボニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルカンスルホニル基、又は炭素原子数 6 ~ 12 のアリーールスルホニル基を示し、 R_x は炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキル基を示し、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。ただし、 Y^1 が炭素原子数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基及び炭素原子数 6 ~ 12 のアリーールオキシカルボニル基の場合、 R_x の炭素数は 1 である。また、 Y^1 で示される前記置換基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【 0 0 2 3 】

一般式 (I) の R_x としては、炭素数 1 又は 2 のハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のフッ素化アルキル基がより好ましい。

R_x の具体例としてはフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基等のフルオロアルキル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2 - トリクロロエチル基等のクロロアルキル基、ブromoメチル基、2 - ブromoエチル基等のブromoアルキル基が好適に挙げられる。これらの中でも、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2 - トリクロロエチル基等の炭素数 1 又は 2 のハロゲン化アルキル基が好ましく、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基等の炭素数 1 又は 2 のフッ素化アルキル基がより好ましい。

【 0 0 2 4 】

Y^1 としては、炭素数 2 ~ 4 のアルコキシカルボニル基、炭素数 3 ~ 7 のアルキニルオキシカルボニル基、炭素数 7 ~ 10 のアリーールオキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 4 のアルカンスルホニル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリーールスルホニル基が好ましく、炭素数 2 ~ 4 のアルコキシカルボニル基、炭素数 3 ~ 6 のアルキニルオキシカルボニル基、炭素数 7 ~ 8 のアリーールオキシカルボニル基、又は炭素数 1 ~ 2 のアルカンスルホニル基がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

前記 Y^1 の具体例としては、(a) メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n - プロポキシカルボニル基、 n - ブトキシカルボニル基、 n - ペンチルオキシカルボニル基、 n - ヘキシルオキシカルボニル基等の直鎖のアルコキシカルボニル基、(b) *i s o* - プロポキシカルボニル基、*s e c* - ブトキシカルボニル基、*t e r t* - ブトキシカルボニル基、*t e r t* - アミルオキシカルボニル基等の分枝鎖のアルコキシカルボニル基、(c) フルオロメトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシカルボニル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルコキシカルボニル基、(d) ビニルオキシカルボニル基、1 - プロペニルオキシカルボニル基、2 - プロペニルオキシカルボニル基、1 - メチル - 2 - プロペニルオキシカルボニル基、1, 1 - ジメチル - 2 - プロペニルオキシカルボニル基、1 - ブテニルオキシカルボニル基、2 - ブテニルオキシカルボニル基、3 - ブテニルオキシカルボニル基、2 - ペンテニルオキシカルボニル基、2 - ヘキセニルオキシカルボニル基等のアルケニルオキシカルボニル基、2 - プロピニルオキシカルボニル基、2 - ブチニルオキシカルボニル基、3 -

ブチニルオキシカルボニル基、4 - ペンチニルオキシカルボニル基、5 - ヘキシニルオキシカルボニル基、1 - メチル - 2 - プロピニルオキシカルボニル基、1 - メチル - 2 - ブチニルオキシカルボニル基、1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニルオキシカルボニル基等のアルキニルオキシカルボニル基、(e) フェニルオキシカルボニル基、2 - メチルフェニルオキシカルボニル基、3 - メチルフェニルオキシカルボニル基、4 - メチルフェニルオキシカルボニル基、4 - *tert*-ブチルフェニルオキシカルボニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニルオキシカルボニル基、2 - フルオロフェニルオキシカルボニル基、3 - フルオロフェニルオキシカルボニル基、4 - フルオロフェニルオキシカルボニル基、2, 4 - ジフルオロフェニルオキシカルボニル基、2, 6 - ジフルオロフェニルオキシカルボニル基、3, 4 - ジフルオロフェニルオキシカルボニル基、2, 4, 6 - トリフルオロフェニルオキシカルボニル基、ペンタフルオロフェニルオキシカルボニル基、2 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、4 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基、(f) メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、プロパン - 1 - スルホニル基、ブタン - 1 - スルホニル基、ペンタン - 1 - スルホニル基、ヘキサン - 1 - スルホニル基等の直鎖のアルカンスルホニル基、(g) プロパン - 2 - スルホニル基、ブタン - 2 - スルホニル基、2 - メチルプロパン - 2 - スルホニル基、2 - メチルブタン - 2 - スルホニル基等の分枝鎖のアルカンスルホニル基、(h) フルオロメタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、2, 2, 2 - トリフルオロエタンスルホニル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルカンスルホニル基、(j) ベンゼンスルホニル基、2 - メチルベンゼンスルホニル基、3 - メチルベンゼンスルホニル基、4 - メチルベンゼンスルホニル基、4 - *tert*-ブチルベンゼンスルホニル基、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルホニル基、2 - フルオロベンゼンスルホニル基、3 - フルオロベンゼンスルホニル基、4 - フルオロベンゼンスルホニル基、2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホニル基、2, 6 - ジフルオロベンゼンスルホニル基、3, 4 - ジフルオロベンゼンスルホニル基、2, 4, 6 - トリフルオロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基等のアリールスルホニル基等が好適に挙げられる。

【0026】

これらの中でも、(a) メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n* - プロポキシカルボニル基、(d) 2 - プロピニルオキシカルボニル基、2 - ブチニルオキシカルボニル基、3 - ブチニルオキシカルボニル基、(e) フェニルオキシカルボニル基、2 - メチルフェニルオキシカルボニル基、3 - メチルフェニルオキシカルボニル基、4 - メチルフェニルオキシカルボニル基、2 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、4 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、(f) メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、プロパン - 1 - スルホニル基、ブタン - 1 - スルホニル基、(j) ベンゼンスルホニル基、2 - メチルベンゼンスルホニル基、3 - メチルベンゼンスルホニル基、4 - メチルベンゼンスルホニル基が好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2 - プロピニルオキシカルボニル基、2 - トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基がより好ましい。

【0027】

一般式(I)の*n*としては1～4が好ましく、1又は2がより好ましい。

前記置換基が上記範囲にある場合に、広い温度範囲で電気化学特性を大幅に改善できるので好ましい。

広い温度範囲における電気化学特性の改善効果は R_x の位置にも依存し、オルト又はパラ位に R_x を有することが好ましく、オルト位に R_x を有することがより好ましい。

【0028】

一般式(I)で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

メチル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、エチル（２－トリフル
 オロメチルフエニル） カーボネート、*n*-プロピル（２－トリフルオロメチルフエ
 ニル） カーボネート、*n*-ブチル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネー
 ト、*n*-ペンチル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、*n*-ヘキシル
 （２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、*i s o*-プロピル（２－トリ
 フルオロメチルフエニル） カーボネート、*s e c*-ブチル（２－トリフルオロメチルフ
 フェニル） カーボネート、*t e r t*-ブチル（２－トリフルオロメチルフエニル）
 カーボネート、*t e r t*-アミル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート
 、フルオロメチル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、トリフルオロ
 メチル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、２，２，２－トリフルオ
 ロエチル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、ビニル（２－トリフ
 ルオロメチルフエニル） カーボネート、１-プロペニル（２－トリフルオロメチルフ
 エニル） カーボネート、２-プロペニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カー
 ボネート、１-メチル-２-プロペニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カー
 ボネート、１，１-ジメチル-２-プロペニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カ
 ーボネート、１-ブテニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、２-
 ブテニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、３-ブテニル（２-
 トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、２-ペンテニル（２－トリフルオロメ
 チルフエニル） カーボネート、２-ヘキセニル（２－トリフルオロメチルフエニル）
 カーボネート、２-プロピニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート
 、２-ブチニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、３-ブチニル
 （２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、４-ペンチニル（２－トリフル
 オロメチルフエニル） カーボネート、５-ヘキシニル（２－トリフルオロメチルフエ
 ニル） カーボネート、１-メチル-２-プロピニル（２－トリフルオロメチルフエニ
 ル） カーボネート、１-メチル-２-ブチニル（２－トリフルオロメチルフエニル）
 カーボネート、１，１-ジメチル-２-プロピニル（２－トリフルオロメチルフエニ
 ル） カーボネート、フェニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、
 ２-メチルフエニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、３-メチルフ
 ェニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、４-メチルフエニル
 （２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、４-*t e r t*-ブチルフエニル
 （２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、２，４，６-トリメチルフエニル
 （２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、２-フルオロフェニル（２－
 トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、３-フルオロフェニル（２－トリフル
 オロメチルフエニル） カーボネート、４-フルオロフェニル（２－トリフルオロメチ
 ルフェニル） カーボネート、２，４-ジフルオロフェニル（２－トリフルオロメチル
 フェニル） カーボネート、２，６-ジフルオロフェニル（２－トリフルオロメチル
 フェニル） カーボネート、３，４-ジフルオロフェニル（２－トリフルオロメチル
 フェニル） カーボネート、２，４，６-トリフルオロフェニル（２－トリフルオロメチ
 ルフェニル） カーボネート、ペンタフルオロフェニル（２-トリフルオロメチル
 フェニル） カーボネート、ビス（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、３-ト
 リフルオロメチルフエニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、４-
 トリフルオロメチルフエニル（２－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、メ
 チル（３－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、エチル（３－トリフルオ
 ロメチルフエニル） カーボネート、ビニル（３－トリフルオロメチルフエニル） カ
 ーボネート、２-プロピニル（３－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、ビ
 ス（３－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、メチル（４－トリフルオロメ
 チルフエニル） カーボネート、エチル（４－トリフルオロメチルフエニル） カーボ
 ネート、ビニル（４－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、２-プロピニル
 （４－トリフルオロメチルフエニル） カーボネート、ビス（４－トリフルオロメチル

10

(ii) Y^1 がスルホニル基の場合

20

30

40

50

エタンスルホネート、2, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル メタンスルホネート、2, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル エタンスルホネート、2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル メタンスルホネート、2, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル エタンスルホネート、2, 3, 4 - トリス(トリフルオロメチル)フェニル メタンスルホネート、2, 3, 5 - トリス(トリフルオロメチル)フェニル メタンスルホネート、2, 3, 6 - トリス(トリフルオロメチル)フェニル メタンスルホネート、2 - (2, 2, 2 - トリフルオロエチル)フェニル メタンスルホネート、2 - (パーフルオロエチル)フェニル メタンスルホネート、2 - (パーフルオロプロピル)フェニル メタンスルホネート、2 - (パーフルオロブチル)フェニル メタンスルホネート等が好適に挙げられる。

10

【0030】

前記(i)及び(ii)で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物の中でも、メチル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、エチル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、n - プロピル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、2 - プロピニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、2 - ブチニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、3 - ブチニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、フェニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、2 - メチルフェニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、3 - メチルフェニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、4 - メチルフェニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、ビス(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、2 - トリフルオロメチルフェニルメタンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニルエタンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル2 - メチルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル3 - メチルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル4 - メチルベンゼンスルホネート、3 - トリフルオロメチルフェニルメタンスルホネート、3 - トリフルオロメチルフェニルエタンスルホネート、3 - トリフルオロメチルフェニルベンゼンスルホネート、3 - トリフルオロメチルフェニル4 - メチルベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルフェニルメタンスルホネート、4 - トリフルオロメチルフェニルエタンスルホネート、4 - トリフルオロメチルフェニルベンゼンスルホネート、4 - トリフルオロメチルフェニル4 - メチルベンゼンスルホネートが好ましく、メチル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、エチル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、2 - プロピニル(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、ビス(2 - トリフルオロメチルフェニル)カーボネート、2 - トリフルオロメチルフェニルメタンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニルエタンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル2 - メチルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル3 - メチルベンゼンスルホネート、2 - トリフルオロメチルフェニル4 - メチルベンゼンスルホネートがより好ましい。

20

30

【0031】

本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式(I)で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物の含有量は、非水電解液中に0.001~10質量%が好ましい。該含有量が10質量%以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.05質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましい。また、その上限は、8質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

40

【0032】

本発明の非水電解液において、一般式(I)で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物を以下に述べる非水溶媒、電解質塩、更にその他の添加剤を組み合わせることにより

50

、広い温度範囲で電気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。

【0033】

〔非水溶媒〕

本発明の非水電解液に使用される非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状エステル、ラクトン、エーテル、アミド、リン酸エステル、スルホン、ニトリル、イソシアネート、S=O結合含有化合物等が挙げられ、環状カーボネートと鎖状エステルの両方が含まれることが好ましい。

なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)、トランス又はシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(以下、両者を総称して「DFEC」という)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)等が挙げられる。

これらの中でも、炭素-炭素二重結合又はフッ素原子を有する環状カーボネートのうち少なくとも1種を使用すると高温充電保存後の低温負荷特性が一段と向上するので好ましく、炭素-炭素二重結合を含む環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートを両方含むことがより好ましい。炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートとしては、VC、VECが更に好ましく、フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、FEC、DFECが更に好ましい。

【0034】

炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは0.2体積%以上、更に好ましくは0.7体積%以上であり、また、上限としては、好ましくは7体積%以下、より好ましくは4体積%以下、更に好ましくは2.5体積%以下であると、低温でのLiイオン透過性を損なうことなく一段と高温保存時の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは4体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、上限としては、好ましくは35体積%以下、より好ましくは25体積%以下、更に好ましくは15体積%以下であると、低温でのLiイオン透過性を損なうことなく一段と高温保存時の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

非水溶媒が炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートの両方を含む場合、フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量に対する炭素-炭素二重結合を有する環状カーボネートの含有量は、好ましくは0.2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、上限としては、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下、更に好ましくは15体積%以下であると、低温でのLiイオン透過性を損なうことなく更に一段と高温保存時の被膜の安定性を増すことができるので特に好ましい。

また、非水溶媒がエチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートを含むと電極上に形成される被膜の抵抗が小さくなるので好ましく、エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは3体積%以上、より好ましくは5体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、上限としては、好ましくは45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。

【0035】

これらの溶媒は1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせで使用した場合は、広い温度範囲での電気化学特性が更に向上するので好ましく、3種類以上を組み合わせで使用することが特に好ましい。これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、ECとPC、ECとVC、PCとVC、VCとFEC、ECとFEC、PCとFEC、FECとDFEC、ECとDFEC、PCとDFEC、VCとDFEC、VECとDFEC

、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとVEC、PCとVCとFEC、ECとVCとDFEC、PCとVCとDFEC、ECとPCとVCとFEC、ECとPCとVCとDFEC等が好ましい。前記の組合せのうち、ECとVC、ECとFEC、PCとFEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、PCとVCとFEC、ECとPCとVCとFEC等の組合せがより好ましい。

【0036】

鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート(MEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルイソプロピルカーボネート(MIPC)、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸プロピル等のピバリン酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

前記鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、プロピオン酸メチル、酢酸メチル及び酢酸エチルから選ばれるメチル基を有する鎖状エステルが好ましく、特にメチル基を有する鎖状カーボネートが好ましい。

また、鎖状カーボネートを用いる場合には、2種以上を用いることが好ましい。さらに対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く含まれると更に好ましい。

【0037】

鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60～90体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が60体積%以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、90体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、51体積%以上が好ましく、55体積%以上がより好ましい。上限としては、95体積%以下がより好ましく、85体積%以下であると更に好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。

上記の場合に一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましい。

環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、広い温度範囲での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

【0038】

ラクトンとしては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、及びα-アンゲリカラクトン等が挙げられ、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、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、及び1,4-ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン等の鎖状エーテル等が挙げられる。

アミドとしては、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、及びリン酸トリオクチル等が挙げられ、スルホンとしては、スルホラン等が挙げられ、ニトリルとしてはアセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、及びピメロニトリル等が挙げられ、イソシアネートとしては、テトラ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、オクタメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

S=O結合含有化合物としては、1,3-プロパンスルトン、1,3-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,4-ブタンスルトン等のスルトン化合物、エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ[1,3,2]ジオキサチオラン-2-オキシド(1,2

10

20

30

40

50

- シクロヘキサンジオールサイクリックサルファイトともいう)、5 - ビニル - ヘキサヒドロ - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサチオール - 2 - オキシド等の環状サルファイト化合物、メタンスルホン酸 2 - プロピニル、メチレンメタンジスルホネート等のスルホン酸エステル化合物、ジビニルスルホン、1, 2 - ビス(ビニルスルホニル)エタン、ビス(2 - ビニルスルホニルエチル)エーテル等のビニルスルホン化合物等から選ばれる S = O 結合含有化合物等が挙げられる。

【0039】

その他の非水溶媒としては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸ジエチル等のシュウ酸エステル、無水酢酸、無水プロピオン酸等の鎖状のカルボン酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、3 - スルホ - プロピオン酸無水物等の環状酸無水物、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物、シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物(1 - フルオロ - 2 - シクロヘキシルベンゼン、1 - フルオロ - 3 - シクロヘキシルベンゼン、1 - フルオロ - 4 - 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、1 - フルオロ - 4 - tert - ブチルベンゼン等の分枝アルキル基を有する芳香族化合物や、ビフェニル、ターフェニル(o - 、m - 、p - 体)、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o - 、m - 、p - 体)、アニソール、2, 4 - ジフルオロアニソール、ターフェニルの部分水素化物(1, 2 - ジシクロヘキシルベンゼン、2 - フェニルビシクロヘキシル、1, 2 - ジフェニルシクロヘキサン、o - シクロヘキシルビフェニル)等の芳香族化合物が好適に挙げられる。

【0040】

上記の非水溶媒は通常、適切な物性を達成するために、混合して使用される。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組み合わせ等が好適に挙げられる。

【0041】

〔電解質塩〕

本発明に使用される電解質塩としては、下記のリチウム塩、オニウム塩が好適に挙げられる。

(リチウム塩)

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等の無機リチウム塩、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 等の鎖状のフッ化アルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等の環状のフッ化アルキレン鎖を有するリチウム塩、ビス[オキサレート - O, O']ホウ酸リチウムやジフルオロ[オキサレート - O, O']ホウ酸リチウム等のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩が好適に挙げられ、これらの一種又は二種以上を混合して使用することができる。

これらの中でも、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれる少なくとも1種が好ましく、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

リチウム塩の濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3 M以上が好ましく、0.7 M以上がより好ましく、1.1 M以上が更に好ましい。またその上限は、2.5 M以下が好ましく、2.0 M以下がより好ましく、1.6 M以下が更に好ましい。

また、これらのリチウム塩の好適な組み合わせとしては、 LiPF_6 を含み、更にLi

PO_2F_2 、 LiBF_4 及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が非水電解液中に含まれている場合が好ましい。

LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、0.001 M以上であると、高温での電気化学特性の向上効果発揮されやすく、0.005 M以下であると高温での電気化学特性の向上効果が低下する懸念が少ないので好ましい。 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、より好ましくは0.01 M以上、更に好ましくは0.03 M以上、特に好ましくは0.04 M以上である。その上限は、より好ましくは0.4 M以下、更に好ましくは0.2 M以下である。

【0042】

(オニウム塩)

また、オニウム塩としては、下記に示すオニウムカチオンとアニオンを組み合わせた各種塩が好適に挙げられる。

オニウムカチオンの具体例としては、テトラメチルアンモニウムカチオン、エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ジエチルジメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、N, N - ジメチルピロリジニウムカチオン、N - エチル - N - メチルピロリジニウムカチオン、N, N - ジエチルピロリジニウムカチオン、スピロ - (N, N') - ビピロリジニウムカチオン、N, N' - ジメチルイミダゾリニウムカチオン、N - エチル - N' - メチルイミダゾリニウムカチオン、N, N' - ジエチルイミダゾリニウムカチオン、N, N' - ジメチルイミダゾリウムカチオン、N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムカチオン、N, N' - ジエチルイミダゾ

リウムカチオン等が好適に挙げられる。
アニオンの具体例としては、 PF_6 アニオン、 BF_4 アニオン、 ClO_4 アニオン、 AsF_6 アニオン、 CF_3SO_3 アニオン、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ アニオン、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ アニオン、等が好適に挙げられる。

これらの電解質塩は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0043】

[非水電解液の製造]

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩及び該非水電解液に対して前記一般式(I)で表されるハロゲン化アルキルベンゼン化合物を添加することにより得ることができる。

この際、用いる非水溶媒及び非水電解液に加える化合物は、生産性を著しく低下させない範囲内で、予め精製して、不純物が極力少ないものを用いることが好ましい。

【0044】

本発明の非水電解液は、下記の第1～第4の蓄電デバイスに使用することができ、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。更に本発明の非水電解液は固体高分子電解質用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第1の蓄電デバイス用(即ち、リチウム電池用)又は第4の蓄電デバイス用(即ち、リチウムイオンキャパシタ用)として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることがより好ましく、リチウム二次電池用として用いることが更に好ましい。

【0045】

[第1の蓄電デバイス(リチウム電池)]

本明細書においてリチウム電池とは、リチウム一次電池及びリチウム二次電池の総称である。また、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。本発明のリチウム電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている前記非水電解液からなる。非水電解液以外の正極、負極等の構成部材は特に制限なく使用できる。

例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン、及びニッケルから1種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、

10

20

30

40

50

LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 等が挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

【0046】

また、過充電時の安全性やサイクル特性を向上したり、4.3V以上の充電電位での使用を可能にするために、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、La等の少なくとも1種以上の元素で置換したり、Oの一部をSやFで置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物を被覆することもできる。

10

これらの中では、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のような満充電状態における正極の充電電位がLi基準で4.3V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuから選ばれる少なくとも1種類以上の元素、 $0.001 < x < 0.05$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 (Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属)との固溶体のような4.4V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。高充電電圧で動作するリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電時における電解液との反応により特に広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすいが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができる。

20

特にMnを含む正極の場合に正極からのMnイオンの溶出に伴い電池の抵抗が増加しやすい傾向にあるため、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすい傾向にあるが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができるので好ましい。

【0047】

更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種以上含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。

30

これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよく、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W及びZr等から選ばれる1種以上の元素で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの中では、 LiFePO_4 又は LiMnPO_4 が好ましい。

また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

【0048】

また、リチウム一次電池用正極としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等の1種単独又は2種以上の金属元素の酸化物又はカルコゲン化合物、 SO_2 、 SOCl_2 等の硫黄化合物、一般式 $(\text{CF}_x)_n$ で表されるフッ化炭素(フッ化黒鉛)等が挙げられる。これらの中でも、 MnO_2 、 V_2O_5 、フッ化黒鉛等が好ましい。

40

【0049】

正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛等)、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックを

50

適宜混合して用いてもよい。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10質量%が好ましく、特に2～5質量%が好ましい。

【0050】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、エチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50～250程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

10

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.5g/cm³以上であり、電池の容量をさらに高めるため、好ましくは2g/cm³以上であり、より好ましくは、3g/cm³以上であり、更に好ましくは、3.6g/cm³以上である。なお、その上限としては、4g/cm³以下が好ましい。

【0051】

リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛等〕、スズ(単体)、スズ化合物、ケイ素(単体)、ケイ素化合物、Li₄Ti₅O₁₂等のチタン酸リチウム化合物等を1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

これらの中では、リチウムイオンの吸蔵及び放出能力において、人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性の炭素材料を使用することがより好ましく、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340nm(ナノメートル)以下、特に0.335～0.337nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが更に好ましい。

複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合又は結合した塊状構造を有する人造黒鉛粒子や、例えば鱗片状天然黒鉛粒子に圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し与え、球形化处理を施した黒鉛粒子を用いることにより、負極の集電体を除く部分の密度を1.5g/cm³以上の密度に加圧成形したときの負極シートのX線回折測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 $I(110)$ と(004)面のピーク強度 $I(004)$ の比 $I(110)/I(004)$ が0.01以上となると一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましく、0.05以上となることがより好ましく、0.1以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合があるので、ピーク強度の比 $I(110)/I(004)$ の上限は0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。

30

また、高結晶性の炭素材料(コア材)はコア材よりも低結晶性の炭素材料によって被膜されていると、広い温度範囲での電気化学特性が一段と良好となるので好ましい。被覆の炭素材料の結晶性は、TEMにより確認することができる。

高結晶性の炭素材料を使用すると、充電時において非水電解液と反応し、界面抵抗の増加によって低温もしくは高温における電気化学特性を低下させる傾向があるが、本発明に係るリチウム二次電池では広い温度範囲での電気化学特性が良好となる。

40

【0052】

また、負極活物質としてのリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba等の金属元素を少なくとも1種含有する化合物が挙げられる。これらの金属化合物は単体、合金、酸化物、窒化物、硫化物、硼化物、リチウムとの合金等、何れの形態で用いてもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金の何れかが高容量化できるので好ましい。中でも、Si、Ge及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素を含有するものが好ましく、Si及びSnから選ばれる少なくとも1種の元素を含むものが電池を高容量化できるのでより好ましい。

50

【 0 0 5 3 】

負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50～250程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

負極の集電体を除く部分の密度は、通常は 1.1 g/cm^3 以上であり、電池の容量をさらに高めるため、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 1.7 g/cm^3 以上である。なお、上限としては、 2 g/cm^3 以下が好ましい。

【 0 0 5 4 】

また、リチウム一次電池用の負極活物質としては、リチウム金属又はリチウム合金が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

リチウム電池の構造には特に限定はなく、単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート電池等を適用できる。

電池用セパレータとしては、特に制限はないが、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、不織布等を使用できる。

【 0 0 5 6 】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2V以上、特に4.3V以上の場合にも広い温度範囲での電気化学特性に優れ、更に、4.4V以上においても電気化学特性は良好である。放電終止電圧は、通常2.8V以上、更には2.5V以上とすることができるが、本願発明におけるリチウム二次電池は、2.0V以上とすることができる。電流値については特に限定されないが、通常0.1～30Cの範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、-40～100、好ましくは-10～80で充放電することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明においては、リチウム電池の内圧上昇の対策として、電池蓋に安全弁を設けたり、電池缶やガasket等の部材に切り込みを入れる方法も採用することができる。また、過充電防止の安全対策として、電池の内圧を感知して電流を遮断する電流遮断機構を電池蓋に設けることができる。

【 0 0 5 8 】

〔第2の蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）〕

電解液と電極界面の電気二重層容量を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。本発明の一例は、電気二重層キャパシタである。この蓄電デバイスに用いられる最も典型的な電極活物質は、活性炭である。二重層容量は概ね表面積に比例して増加する。

【 0 0 5 9 】

〔第3の蓄電デバイス〕

電極のドーブ/脱ドーブ反応を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。この蓄電デバイスに用いられる電極活物質として、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅等の金属酸化物や、ポリアセン、ポリチオフェン誘導体等の π 共役高分子が挙げられる。これらの電極活物質を用いたキャパシタは、電極のドーブ/脱ドーブ反応にともなうエネルギー貯蔵が可能である。

【 0 0 6 0 】

〔第4の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）〕

負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。リチウムイオンキャパシタ(LIC)と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、 π 共役高分子電極のドーブ/脱ドーブ反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくとも LiPF_6 等のリチウム塩が含まれる。

【 0 0 6 1 】

本発明のトリフルオロメチルベンゼン化合物は、下記一般式(II)で表される。

10

20

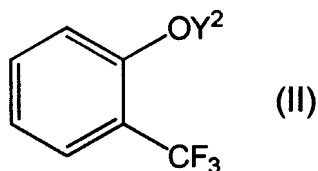
30

40

50

【 0 0 6 2 】

【 化 4 】



【 0 0 6 3 】

(式中、 Y^2 は炭素原子数2～8の直鎖のアルコキシカルボニル基、炭素原子数3～9のアルケニルオキシカルボニル基、炭素原子数4～9のアルキニルオキシカルボニル基、炭素原子数7～12のアリールオキシカルボニル基、炭素原子数1～6のアルカンスルホニル基、又は炭素原子数6～12のアリールスルホニル基を示す。また、 Y^2 で示される前記置換基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

10

【 0 0 6 4 】

一般式(II)で表される化合物の具体例及び好適例は、一般式(I)において記載したものと同様であり、特に好ましい化合物としてメチル (2-トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、エチル (2-トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、2-プロピニル (2-トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、ビス(2-トリフルオロメチルフェニル) カーボネート、2-トリフルオロメチルフェニル メタンスルホネート、2-トリフルオロメチルフェニル エタンスルホネート、2-トリフルオロメチルフェニル ベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチルフェニル 4-メチルベンゼンスルホネートが挙げられる。

20

【 0 0 6 5 】

一般式(II)で表される化合物は、下記の方法により合成することができるが、本製に限定されるものではない。

(a) Y^2 がアルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アルキニルオキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基の場合の合成法としては、フェノール化合物を溶媒中又は無溶媒中で、塩基の存在下又は塩基の非存在下、それぞれ対応するハロゲン酸エステルとを反応させる方法が挙げられる。

30

(b) Y^2 がアルカンスルホニル基又はアリールスルホニル基の場合の合成法としては、フェノール化合物を溶媒中又は無溶媒中で、塩基の存在下又は塩基の非存在下、アルカンスルホニルハライド又はアリールスルホニルハライドと反応させる方法が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

前記(a)及び(b)についてフェノール化合物と反応させるハロゲン酸エステル、アルカンスルホニルハライド又はアリールスルホニルハライド等の使用量は、ジフェノール化合物1モルに対して、好ましくは0.8～10モル、より好ましくは1～5モル、更に好ましくは1～3モルである。

【 0 0 6 7 】

前記合成に使用される溶媒としては、反応に不活性であれば特に限定されない。使用できる溶媒としては、脂肪族系炭化水素、ハロゲン化炭化水素、芳香族系炭化水素、ハロゲン化芳香族系炭化水素、エーテル類、エステル類、炭酸エステル類が挙げられる。これらの中では、特にトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジメチルカーボネートや等の炭酸エステル類が好適に使用できる。前記溶媒の使用量は、フェノール化合物1質量部に対して、好ましくは0～30質量部、より好ましくは1～15質量部である。

40

【 0 0 6 8 】

前記合成に使用される塩基としては、無機塩基及び有機塩基のいずれも使用することができる。またこれらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。使用される無機塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムが挙

50

げられる。使用される有機塩基としては、脂肪族 3 級アミン、無置換又は置換されたイミダゾール、ピリジン、ピリミジンが挙げられ、特にトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロプルエチルアミン等のトリアルキルアミン類、ピリジン、N, N - ジメチルアミノピリジン等のピリジン類が好ましい。前記塩基の使用量は、フェノール化合物 1 モルに対して、好ましくは 0.8 ~ 10 モル、より好ましくは 1 ~ 5 モル、更に好ましくは 1 ~ 5 モルである。

【0069】

前記反応において、反応温度の下限は -30 以上が好ましく、反応性を低下させないために -10 以上がより好ましい。また副反応や生成物の分解を抑制する観点から、反応温度の上限は 100 以下が好ましく、80 以下がより好ましい。

また、反応時間は前記反応温度やスケールにより適宜変更しうるが、反応時間が短すぎると未反応物が残り、逆に反応時間が長すぎると反応生成物の分解や副反応の恐れが生じるため、好ましくは 0.1 ~ 24 時間、より好ましくは 0.5 ~ 12 時間である。

【実施例】

【0070】

以下、本発明の一般式 (II) で表される化合物の合成例、電解液の実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0071】

合成例 1〔エチル (2 - トリフルオロメチルフェニル) カーボネートの合成〕

o - トリフルオロメチルフェノール 3.00g (18.5 mmol) とクロロギ酸エチル 2.21g (20.4 mmol) を酢酸エチル 40 ml に溶解し、この溶液にトリエチルアミン 2.25g (22.2 mmol) を内温 5 ~ 10 で 20 分かけて滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、反応液を水 20 ml で 3 回洗浄、有機層を分離し、溶媒を減圧留去した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 9 / 1 溶出) で精製し、エチル (2 - トリフルオロメチルフェニル) カーボネートを 3.94g 得た (収率 91%)。

得られたエチル (2 - トリフルオロメチルフェニル) カーボネートについて ^1H - NMR (測定機器: 日本電子株式会社製、「AL300」)、質量分析 (測定機器: 島津製作所製、「GC - MS QP 2010 Ultra」) を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

(1) ^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.69-7.31(m, 4 H), 4.34(q, J=7.08Hz, 2 H), 1.39(t, J=7.08Hz, 3 H)

(2) MS (EI): m/z(%) = 189(4), 162(54), 142(100), 114(35)

【0072】

合成例 2〔2 - トリフルオロメチルフェニル メタンサルホネートの合成〕

o - トリフルオロメチルフェノール 3.00g (18.5 mmol) とメタンサルホニルクロライド 2.34g (20.4 mmol) を酢酸エチル 40 ml に溶解し、この溶液にトリエチルアミン 2.25g (22.2 mmol) を内温 5 ~ 10 で 20 分かけて滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、反応液を水 20 ml で 3 回洗浄、有機層を分離し、溶媒を減圧留去した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1 溶出) で精製し、2 - トリフルオロメチルフェニル メタンサルホネートを 4.10g 得た (収率 93%)。

得られた 2 - トリフルオロメチルフェニル メタンサルホネートについて ^1H - NMR、質量分析を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

(1) ^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.72-7.33(m, 4 H), 3.24(s, 3 H)

(2) MS (EI): m/z(%) = 240(48) [M^+], 162(55), 142(100), 133(34), 114(30), 79(20)

【0073】

合成例 3〔2 - トリフルオロメチルフェニル 4 - メチルベンゼンサルホネートの合成〕

合成例 2 と同様の方法で 2 - トリフルオロメチルフェニル 4 - メチルベンゼンスルホネート合成した。2 - トリフルオロメチルフェニル 4 - メチルベンゼンスルホネートの ^1H - NMR、MS 分析結果を以下に示す。

(1) ^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ = 7.86-7.32(m, 8 H), 2.46(s, 3 H)

(2) MS (EI) : $m/z(\%)$ = 316(24) [M^+], 155(92), 91(100)

【 0 0 7 4 】

実施例 1 ~ 1 0、1 4、1 5、参考例 1 1 ~ 1 3、比較例 1 ~ 3

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

LiCoO_2 ; 94 質量%、アセチレンブラック (導電剤) ; 3 質量%を混合し、予め
ポリフッ化ビニリデン (結着剤) ; 3 質量%を 1 - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させて
おいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアル
ミニウム箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、
正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。また、
人造黒鉛 ($d_{002} = 0.335 \text{ nm}$ 、負極活物質) 95 質量%を、予めポリフッ化
ビニリデン (結着剤) 5 質量%を 1 - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させておいた溶液に
加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上
の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負
極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。また、この電極シートを用い
て X 線回折測定した結果、黒鉛結晶の (1 1 0) 面のピーク強度 $I(110)$ と (0 0 4)
(0 0 4) 面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は 0.1 であった。
そして、正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、負極シートの順に積
層し、表 1 及び 2 に記載の組成の非水電解液を加えて、2032 型コイン電池を作製した
。

【 0 0 7 5 】

〔高温充電保存後の低温特性の評価〕

< 初期の放電容量 >

上記の方法で作製したコイン電池を用いて、25 の恒温槽中、1 C の定電流及び定電
圧で、終止電圧 4.2 V まで 3 時間充電し、0 に恒温槽の温度を下げ、1 C の定電流下
終止電圧 2.75 V まで放電して、初期の 0 の放電容量を求めた。

< 高温充電保存試験 >

次に、このコイン電池を 85 の恒温槽中、1 C の定電流及び定電圧で終止電圧 4.2
V まで 3 時間充電し、4.2 V に保持した状態で 3 日間保存を行った。その後、25 の
恒温槽に入れ、一旦 1 C の定電流下終止電圧 2.75 V まで放電した。

< 高温充電保存後の放電容量 >

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の 0 の放電容量を
求めた。

< 高温充電保存後の低温特性 >

高温充電保存後の低温特性を下記の 0 放電容量の維持率より求めた。

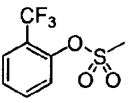
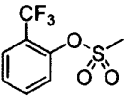
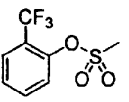
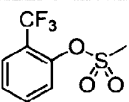
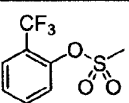
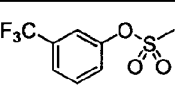
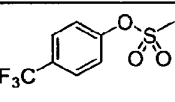
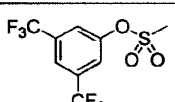
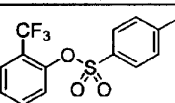
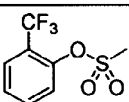
高温充電保存後の 0 放電容量維持率 (%) = (高温充電保存後の 0 の放電容量 / 初
期の 0 の放電容量) $\times 100$

また、電池の作製条件及び電池特性を表 1 及び 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

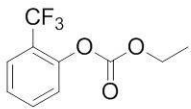
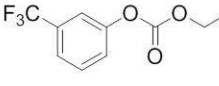
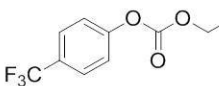
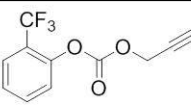
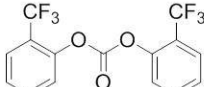
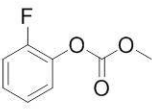
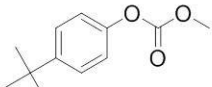
表 1

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物		添加量 (非水電解液 中の含有量) (wt%)	85℃高温充電 保存後の 0℃放電容量 維持率(%)
実施例 1	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	72
実施例 2	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	0.1	70
実施例 3	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	82
実施例 4	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	3	78
実施例 5	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	7	75
実施例 6	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		3-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	75
実施例 7	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		4-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	78
実施例 8	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		3,5-ビス(トリフルオ ロメチル)フェニル メタンスルホネート	1	83
実施例 9	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル 4-メチルベンゼン スルホネート	1	76
実施例 10	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/FEC/VC/DMC/MEC (24/5/1/50/20)		2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	87
比較例 1	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	-	-	-	64

【 0 0 7 7 】

【表 2】

表 2

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物		添加量 (非水電解液 中の含有量) (wt%)	85℃高温充電 保存後の 0℃放電容量 維持率(%)
参考例 11	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		エチル (2-トリフルオロメチル フェニル) カーボネート	1	75
参考例 12	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		エチル (3-トリフルオロメチル フェニル) カーボネート	1	73
参考例 13	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		エチル (4-トリフルオロメチル フェニル) カーボネート	1	74
実施例 14	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		2-プロピニル (2-トリフルオロメチル フェニル) カーボネート	1	78
実施例 15	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		ビス(2-トリフルオロ メチルフェニル) カーボネート	1	77
比較例 1	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	-	-	-	64
比較例 2	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		(2-フルオロフェニル) メチル カーボネート	1	66
比較例 3	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)		(4-tert-ブチルフェニル) メチル カーボネート	1	64

【0078】

実施例 16 及び参考例 17、比較例 4

実施例 3、参考例 11、及び比較例 1 で用いた負極活物質に変えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）；80質量%、アセチレンブラック（導電剤）；15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したことの他は、実施例 3、参考例 11、及び比較例 2 と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0079】

10

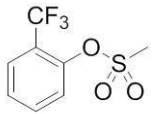
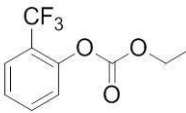
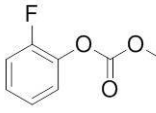
20

30

40

【表 3】

表 3

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	添加量 (非水電解液 中の含有量) (wt%)	85°C高温充電 保存後の 0°C放電容量 維持率(%)
実施例 16	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EG/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	 2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	68
参考例 17	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EG/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	 エチル (2-トリフルオロメチル フェニル) カーボネート	1	66
比較例 4	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EG/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	 (2-フルオロフェニル) メチル カーボネート	1	55

【0080】

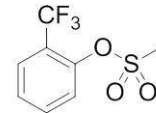
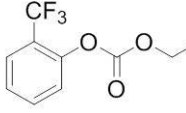
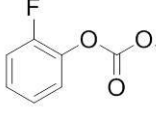
実施例 18 及び参考例 19、比較例 5

実施例 3、参考例 11、及び比較例 1 で用いた正極活物質に変えて、非晶質炭素で被覆された LiFePO_4 (正極活物質) を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆された LiFePO_4 ; 90 質量%、アセチレンブラック (導電剤) ; 5 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) ; 5 質量%を 1 - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 3.6 V、放電終止電圧を 2.0 V としたことの他は、実施例 3、参考例 11、及び比較例 2 と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0081】

【表 4】

表 4

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	化合物	添加量 (非水電解液 中の含有量) (wt%)	85°C高温充電 保存後の 0°C放電容量 維持率(%)
実施例 18	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EG/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	 2-トリフルオロメチル フェニル メタンスルホネート	1	82
参考例 19	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EG/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	 エチル (2-トリフルオロメチル フェニル) カーボネート	1	81
比較例 5	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiBF ₄ EG/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	 (2-フルオロフェニル) メチル カーボネート	1	60

【0082】

上記実施例 1 ~ 15 のリチウム二次電池は何れも、本願発明の非水電解液において化合物を添加しない場合の比較例 1、特許文献 1 の段落 [0037] に例示として記載されている (2 - フルオロフェニル) メチルカーボネートを添加した非水電解液である比較例 2、及び特許文献 1 の実施例 4 に記載されている (4 - t - ブチルフェニル) メチルカーボネー

トを添加した非水電解液である比較例 3 のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。

以上のことから、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、本願発明の特定の化合物を 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量%含有させた場合の特有の効果であることが判明した。

また、実施例 1 6 及び実施例 1 7 と比較例 4 の対比、実施例 1 8 及び実施例 1 9 と比較例 5 の対比から、負極にケイ素（単体）Si を用いた場合や、正極にリチウム含有オリビン型リン酸鉄塩を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

【 0 0 8 3 】

10

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲における放電特性を改善する効果も有する。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 4 】

本発明の非水電解液を使用すれば、広い温度範囲における電気化学特性に優れた蓄電デバイスを得ることができる。特にハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、バッテリー電気自動車等に搭載されるリチウム二次電池等の蓄電デバイス用の非水電解液として使用すると、広い温度範囲で電気化学特性が低下しにくい蓄電デバイスを得ることができる。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 C 309/73</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 309/73</i>	
<i>C 0 7 C 69/96</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 69/96</i>	Z
<i>H 0 1 G 11/64</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G 11/64</i>	

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 0 6 2 0 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 4 3 4 2 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 2 5 0 1 6 (W O , A 1)
 Peter Kovacic et al. , Oxygenation of Aromatic Compounds with Diisopropyl Peroxydicarbonate-Cupric Chloride , The Journal of Organic Chemistry , 1 9 6 9 年 2 月 1 1 日 , Vol.34 , No.11 , P.3302-3308

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 9
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2 5
H 0 1 M	6 / 1 6
C 0 7 C	6 9 / 9 6
C 0 7 C	3 0 9 / 6 6
C 0 7 C	3 0 9 / 7 3
H 0 1 G	1 1 / 6 4
C A / R E G I S T R Y (S T N)	