

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月9日(09.03.2017)



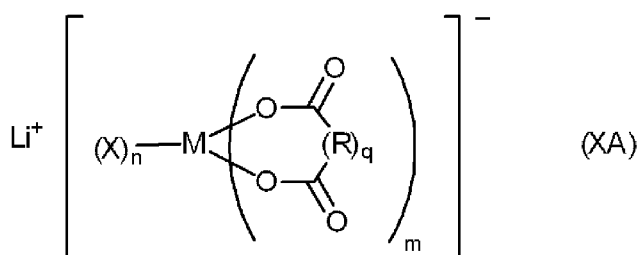
(10) 国際公開番号
WO 2017/038406 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 6/16 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073432
- (22) 国際出願日: 2016年8月9日(09.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-169576 2015年8月28日(28.08.2015) JP
特願 2015-169755 2015年8月28日(28.08.2015) JP
特願 2015-169756 2015年8月28日(28.08.2015) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮里 将敬(MIYASATO, Masataka); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 敏弘(TANAKA, Toshihiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 後藤 謙一(GOTO, Kenichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 林 剛史(HAYASHI, Takashi); 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR BATTERIES AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用非水電解液及びリチウム二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte solution for batteries, which contains an additive (X) that is composed of at least one compound selected from the group consisting of lithium monofluorophosphate, lithium difluorophosphate and sulfonic acid ester compounds represented by formula (XA), and wherein the content of elemental copper relative to the total amount of the nonaqueous electrolyte solution for batteries is 0.001 ppm by mass or more but less than 5 ppm by mass. (In formula (XA), M represents a boron atom or a phosphorus atom; X represents a halogen atom; R represents an alkylene group having 1-10 carbon atoms, a halogenated alkylene group having 1-10 carbon atoms, an arylene group having 6-20 carbon atoms or a halogenated arylene group having 6-20 carbon atoms (and these groups may contain a substituent or a heteroatom in the structures); m represents an integer of 1-3; n represents an integer of 0-4; and q represents 0 or 1.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/038406 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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、下記式 (X A) で表される化合物、及びスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である添加剤 (X) を含有し、電池用非水電解液全量に対する銅元素の含有量が 0.001~5 質量 ppm 未満である電池用非水電解液 [式 (X A) 中、M は、ホウ素原子又はリン原子を表し、X は、ハロゲン原子を表し、R は、炭素数 1~10 のアルキレン基、炭素数 1~10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6~20 のアリーレン基、又は炭素数 6~20 のハロゲン化アリーレン基 (これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい。) を表し、m は、1~3 の整数を表し、n は、0~4 の整数を表し、q は、0 又は 1 を表す。]。

明 細 書

発明の名称：電池用非水電解液及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池用非水電解液、並びに、携帯電子機器の電源、車載、及び電力貯蔵などに利用される充放電可能なリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器、或いは電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。特に最近では、ハイブリッド自動車や電気自動車に搭載可能な、高容量で高出力かつエネルギー密度の高い電池の要望が急拡大している。

リチウム二次電池は、例えば、リチウムを吸蔵放出可能な材料を含有する正極および負極、並びに、リチウム塩と非水溶媒とを含有する電池用非水電解液を含む。

正極に用いられる正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 のようなリチウム金属酸化物が用いられる。

また、電池用非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどのカーボネート類の混合溶媒（非水溶媒）に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ のようなLi電解質を混合した溶液が用いられている。

一方、負極に用いられる負極用活物質としては、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、リチウムとの合金など）や炭素材料が知られており、特にリチウムを吸蔵、放出が可能なコークス、人造黒鉛、天然黒鉛を採用したリチウム二次電池が実用化されている。

[0003] 電池用非水電解液を含む電池（例えばリチウム二次電池）の性能を改善するために、電池用非水電解液に対し、種々の添加剤を含有させることが行われている。

例えば、電池の保存特性を改善できる電池用非水電解液として、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムの少なくとも一方を添加剤として含有する電池用非水電解液が知られている（例えば、特許文献1参照）。

また、電池用非水電解液に含有される耐熱性及び耐加水分解性に優れた電解質として、ホウ素原子又はリン原子を含む特定構造のリチウム塩が知られている（例えば、特許文献2参照）。

また、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れ、しかも低温特性に優れたリチウム二次電池として、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に0.1重量%以上4重量%以下の1,3-プロパンスルトンおよび/または1,4-ブタンスルトンが含有されているリチウム二次電池が知られている（例えば、特許文献3参照）。

また、金属不純物を捕捉することにより、デンドライトの発生を抑え、内部短絡の発生を抑制できる非水電解液二次電池として、 β -ジケトン部分構造を有する化合物と、 β -ジケトンの鉄、ニッケル、銅、コバルト及び亜鉛の中から選ばれる少なくとも一種類以上の金属錯体と、を含む非水電解液を具備する非水電解液二次電池が知られている（例えば、特許文献4参照）。

[0004] 特許文献1：特許3439085号公報

特許文献2：特許3722685号公報

特許文献3：特開2000-3724号公報

特許文献4：特開2006-172726号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、本発明者らの検討により、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、ホウ素原子若しくはリン原子を含む特定構造のリチウ

ム塩、又は特定構造のスルホン酸エステル化合物を含有する電池用非水電解液を含む電池では、電池抵抗が上昇する場合があることが判明した。

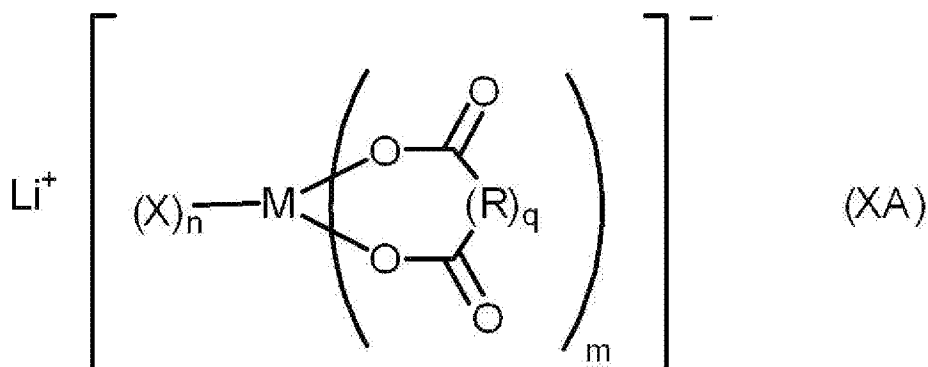
従って、本発明の一態様の目的は、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、ホウ素原子又はリン原子を含む特定構造のリチウム塩、及び特定構造のスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を含有する電池用非水電解液でありながら、電池抵抗を低減できる電池用非水電解液、及び、この電池用非水電解液を含むリチウム二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

[0007] <1> 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、下記一般式(XA)で表される化合物、下記一般式(A)で表されるスルホン酸エステル化合物、下記一般式(B)で表されるスルホン酸エステル化合物、下記一般式(C)で表されるスルホン酸エステル化合物、及び下記一般式(D)で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である添加剤(X)を含有し、電池用非水電解液全量に対する銅元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満である電池用非水電解液。

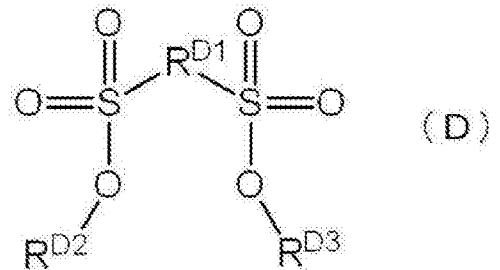
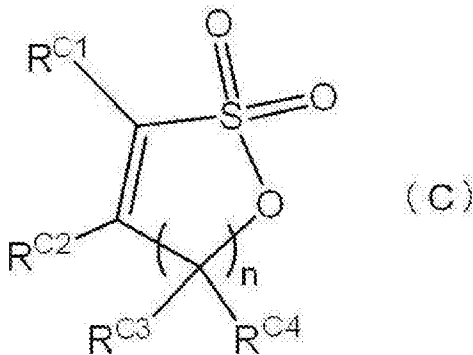
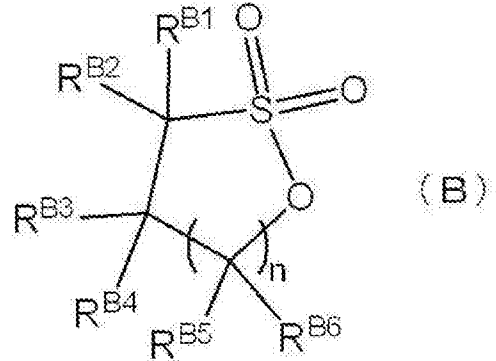
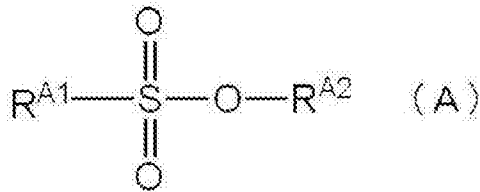
[0008] [化1]



[0009] [一般式(XA)中、Mは、ホウ素原子又はリン原子を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、Rは、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基、又は炭素数6~2

0のハロゲン化アリーレン基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでもよい。）を表し、mは、1～3の整数を表し、nは、0～4の整数を表し、qは、0又は1を表す。]

[0010] [化2]



[0011] [一般式 (A) 中、 R^{A1} 及び R^{A2} は、それぞれ独立に、炭素数 1～12 の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～12 のアリール基、又は炭素数 6～12 のヘテロ環基を表す。これらの基は、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。前記脂肪族炭化水素基は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基及びアルキニルオキシ基の少なくとも 1 つによって置換されていてもよい。

一般式 (B) 中、 $R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表し、n は、0～3 の整数を表す。

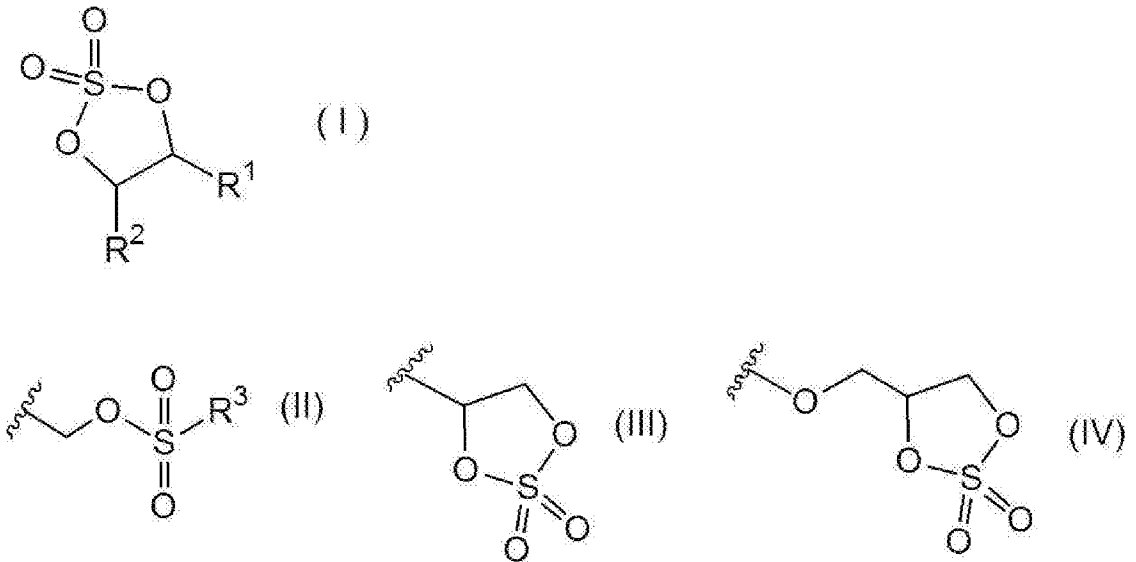
一般式 (C) 中、 $R^{C1} \sim R^{C4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキ

ル基を表し、 n は、0～3の整数を表す。

一般式(D)中、 R^{D1} は、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は炭素数1～3のハロゲン化アルキレン基を表す。 R^{D2} 及び R^{D3} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、若しくはアリール基を表すか、又は、一体となって、炭素数1～10のアルキレン基、若しくは1,2-フェニレン基を表し、前記1,2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。]

- [0012] <2> 前記添加剤(X)が、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムの少なくとも一方である<1>に記載の電池用非水電解液。
- <3> 前記添加剤(X)が、ジフルオロリン酸リチウムを含有する<2>に記載の電池用非水電解液。
- [0013] <4> 前記添加剤(X)が、前記一般式(XA)で表される化合物である<1>に記載の電池用非水電解液。
- <5> 前記一般式(XA)で表される化合物が、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、及びビス(オキサラト)ホウ酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種を含む<4>に記載の電池用非水電解液。
- <6> 前記添加剤(X)が、前記一般式(A)で表されるスルホン酸エステル化合物、前記一般式(B)で表されるスルホン酸エステル化合物、前記一般式(C)で表されるスルホン酸エステル化合物、及び前記一般式(D)で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である<1>に記載の電池用非水電解液。
- <7> 前記添加剤(X)の含有量が、電池用非水電解液全量に対し、0.001質量%～5質量%である<1>～<6>のいずれか1項に記載の電池用非水電解液。
- <8> 更に、一般式(1)で表される環状硫酸エステル化合物を含有する<1>～<7>のいずれか1項に記載の電池用非水電解液。

[0014] [化3]



[0015] [一般式 (I) 中、R¹及びR²が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、一般式 (II) で表される基若しくは式 (III) で表される基を表すか、又は、R¹及びR²が一体となって、R¹が結合する炭素原子及びR²が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基を表す。

一般式 (II) 中、R³は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又は式 (I V) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、及び式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が2つ含まれる場合、2つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。]

[0016] <9> 正極と、銅元素を含有する負極集電体、並びに、負極活物質としての、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を含む負極と、<1>～<8>のいずれか1項に記載の電池用非

水電解液と、を含むリチウム二次電池。

<10> <9>に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明の一態様によれば、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、ホウ素原子又はリン原子を含む特定構造のリチウム塩、及び特定構造のスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を含有する電池用非水電解液でありながら、電池抵抗を低減できる電池用非水電解液、及び、この電池用非水電解液を含むリチウム二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施形態のリチウム二次電池の一例であるラミネート型電池の一例を示す概略斜視図である。

[図2]図1に示すラミネート型電池に収容される積層型電極体の、厚さ方向の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」ともいう）について説明する。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0020] [電池用非水電解液]

本実施形態の電池用非水電解液（以下、単に「非水電解液」ともいう）は、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、後述の一般式（XA）で表される化合物、後述の一般式（A）で表されるスルホン酸エステル化合物、後述の一般式（B）で表されるスルホン酸エステル化合物、後

述の一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物、及び後述の一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である添加剤 (X) を含有し、電池用非水電解液全量に対する銅元素 (以下、「Cu元素」ともいう) の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満である。

[0021] 前述のとおり、従来の電池用非水電解液 (非水電解液) として、フルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液 (例えば、特許文献1参照)、
、
ホウ素原子又はリン原子を含む特定構造のリチウム塩を含有する非水電解液 (例えば、特許文献2参照)、
環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ0.1重量%以上4重量%以下の1,3-プロパンスルトンおよび/または1,4-ブタンスルトンが含有されている非水溶媒 (即ち、非水電解液) (例えば、特許文献3参照)、
 β -ジケトン部分構造を有する化合物と、 β -ジケトンの鉄、ニッケル、銅、コバルト及び亜鉛の中から選ばれる少なくとも一種類以上の金属錯体と、
を含む非水電解液 (例えば、特許文献4参照)、
等が知られている。

特に、特許文献4の段落0048 (表2) には、 β -ジケトンとしてのアセチルアセトンの銅錯体を用いた実施例として、「実施例の電池15」及び「実施例の電池19」が開示されている。これらの電池では、エチレンカーボネート1容量部に対してエチルメチルカーボネート3容量部を混合した溶媒に1.25mol/dm³の濃度となるように六フッ化リン酸リチウムを添加した溶液 (基本電解液; 同文献段落0044参照) に対し、アセチルアセトン及びアセチルアセトンの銅錯体をそれぞれ0.01mol/dm³の濃度となるように添加した非水電解液が用いられている。ここで、エチレンカーボネートの比重を1.32とし、エチルメチルカーボネートの比重を1.01とし、銅元素の原子量を63.5とし、アセチルアセトンの分子量を10

0とし、六フッ化リン酸リチウムの分子量を152として計算すると、計算上、上記「実施例の電池15」及び「実施例の電池19」の非水電解液には、いずれも500質量ppm程度のCu元素が含有されている。

[0022] 一方、本発明者らの検討により、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、後述の一般式(XA)で表される化合物、後述の一般式(A)で表されるスルホン酸エステル化合物、後述の一般式(B)で表されるスルホン酸エステル化合物、後述の一般式(C)で表されるスルホン酸エステル化合物、及び後述の一般式(D)で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である添加剤(X)を含有する電池用非水電解液を含む電池では、電池抵抗が上昇する場合があることが判明した。

この電池抵抗上昇の理由は明らかではないが、以下のように推測される。

添加剤(X)を含有する非水電解液を含む電池では、負極集電体に含まれるCu元素が、非水電解液中の添加剤(X)との相互作用により、非水電解液に溶出すると考えられる。即ち、このCu元素の溶出により、負極集電体の表面に変化が生じ、この表面において非水電解液中の非水溶媒の分解反応が起こり易くなると考えられる。その結果、負極集電体の表面に非水溶媒の分解物が堆積し、電池抵抗が上昇すると考えられる。

[0023] 本発明者らは、更なる検討の結果、添加剤(X)を含有する非水電解液を含む電池中の上記非水電解液におけるCu元素の含有量を、非水電解液全量に対して0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に制限することにより、上記電池の抵抗を低減できることを見出し、本実施形態を完成させた。

即ち、本実施形態の非水電解液は、添加剤(X)を含有する非水電解液でありながら、電池抵抗の上昇を抑制できる非水電解液である。

従って、本実施形態の非水電解液には、電池の寿命を延ばす効果を有することが期待される。

[0024] 本実施形態の非水電解液において、「Cu元素の含有量」とは、本実施形

態の非水電解液を電池の電解液として用いた場合における、上記電池中の上記電解液全量に対するCu元素の含有量を意味する。

即ち、本実施形態の非水電解液は、言い換えれば、添加剤(X)を含有する非水電解液であって、電池(好ましくは、正極と、Cu元素を含有する負極集電体を含む負極と、電解液と、を含む電池。より好ましくは後述の本実施形態のリチウム二次電池。)の電解液として用いた場合に、上記電池中の上記電解液全量に対するCu元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満である非水電解液である。

例えば、電池の作製に用いる非水電解液(即ち、電池に組み込む前の非水電解液;以下、「原料非水電解液」ともいう)にCu元素が添加されており、かつ、この非水電解液を組み込んだ電池において、負極集電体のCu元素の一部が非水電解液中に溶出している場合には、上記「Cu元素の含有量」は、原料非水電解液に添加されていたCu元素の量と、負極集電体から非水電解液中に溶出したCu元素の量と、の合計量となる。

[0025] 上述のとおり、本明細書中において、Cu元素の含有量は、特に断りがないかぎり、上記電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量を意味する。

一方、本明細書中において、非水電解液中におけるCu元素以外の各成分の含有量は、特に断りがないかぎり、上記原料非水電解液における各成分の含有量を意味する。

[0026] <添加剤(X)>

本実施形態における添加剤(X)は、上述のとおり、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、下記一般式(XA)で表される化合物、下記一般式(A)で表されるスルホン酸エステル化合物、下記一般式(B)で表されるスルホン酸エステル化合物、下記一般式(C)で表されるスルホン酸エステル化合物、及び下記一般式(D)で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。

本明細書中では、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムを、「フルオロリン酸リチウム」と総称することがある。

[0027] 本実施形態の非水電解液中における添加剤（X）の含有量には特に制限はない。

添加剤（X）の含有量（2種である場合には総含有量）は、本実施形態の効果がより効果的に奏される観点から、0.001質量%～5質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0028] なお、添加剤（X）は、非水電解液として実際に二次電池作製に供すると、その電池を解体して再び非水電解液を取り出しても、その中の含有量が変化している場合がある。そのため、添加剤（X）を所定量にて非水電解液に含有させてなる電池である場合、この電池から抜き出した非水電解液から、少なくとも添加剤（X）が検出できる場合には、非水電解液に添加剤（X）が含まれるとみなすことができる。後述の他の添加剤についても同様である。

本明細書中において、「添加剤の含有量」との用語及び「添加剤の添加量」との用語は、いずれも、非水電解液の全量に対する添加剤の含有量を意味する。

[0029] 以下、添加剤（X）の選択肢である各化合物についてより詳細に説明する。

[0030] （フルオロリン酸リチウム）

本実施形態の非水電解液は、添加剤（X）として、モノフルオロリン酸リチウム（ LiPO_3F ）及びジフルオロリン酸リチウム（ LiPO_2F_2 ）の少なくとも一方（即ち、フルオロリン酸リチウム）を含有し得る。

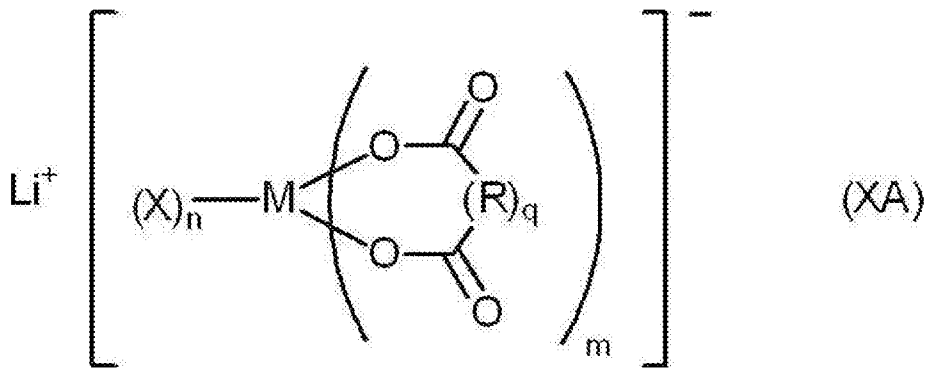
本実施形態の非水電解液が添加剤（X）としてフルオロリン酸リチウムを含有する場合、添加剤（X）は、ジフルオロリン酸リチウムを含むことが好ましい。

[0031] （一般式（XA）で表される化合物）

本実施形態の非水電解液は、添加剤（X）として、一般式（XA）で表される化合物を含有し得る。

[0032]

[化4]



[0033] 一般式 (XA) 中、Mは、ホウ素原子又はリン原子を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、Rは、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基（これらの基は、構造中に置換基又はヘテロ原子を含んでいてもよい。）を表し、mは、1～3の整数を表し、nは、0～4の整数を表し、qは0又は1を表す。

[0034] 一般式 (XA) 中、Xで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

[0035] 一般式 (XA) 中、Rは、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基を表す。

Rで表されるこれらの基（即ち、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、及び炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基）は、構造中に置換基又はヘテロ原子を含んでいてもよい。

具体的には、これらの基の水素原子の代わりに、置換基として、ハロゲン原子、鎖状若しくは環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、又は水酸基を含んでいてもよい。

また、これらの基の炭素元素の代わりに、ヘテロ原子として、窒素原子、

硫黄原子、又は酸素原子が導入された構造であってもよい。

また、 q が1で m が2～4であるときには、 m 個の R はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

[0036] R における、炭素数1～10のアルキレン基の炭素数としては、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1が特に好ましい。なお、炭素数1のアルキレン基は、メチレン基（即ち、 $-\text{CH}_2-$ 基）である。

R における、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基とは、炭素数1～10のアルキレン基に含まれる水素原子の少なくとも1つをハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子、好ましくはフッ素原子）に置き換えた基を意味する。

炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基の炭素数としては、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1が特に好ましい。

R における、炭素数6～20のアリーレン基の炭素数としては、6～12が好ましい。

R における、炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基とは、炭素数6～20のアリーレン基に含まれる水素原子の少なくとも1つをハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子、好ましくはフッ素原子）に置き換えた基を意味する。

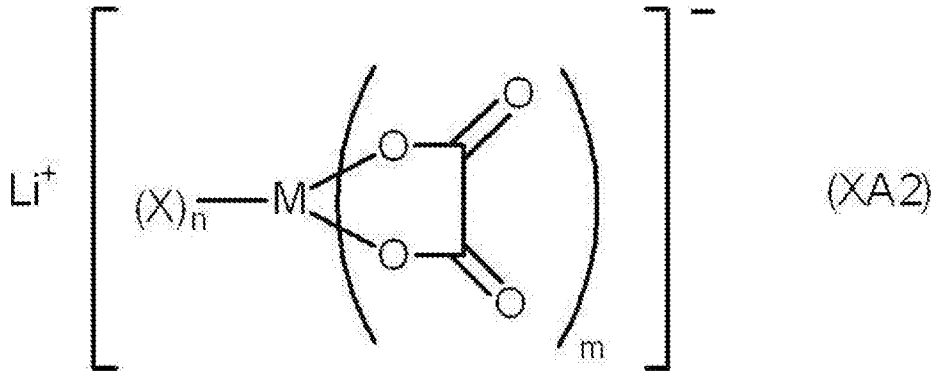
炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基の炭素数としては、6～12が好ましい。

[0037] R としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～6のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基が更に好ましく、炭素数1のアルキレン基（即ち、メチレン基）が特に好ましい。

[0038] 一般式(XA)中、 m は、1～3の整数を表し、 n は、0～4の整数を表し、 q は0又は1を表す。

一般式(XA)中の q が0である化合物は、具体的には、下記一般式(XA2)で表されるオキサラト化合物である。

[0039] [化5]



[0040] 一般式 (XA2) 中、M、X、m、及びnは、それぞれ、一般式 (XA) 中、M、X、m、及びnと同義である。

[0041] 一般式 (XA) で表される化合物 (一般式 (XA2) で表される化合物である場合を含む。以下同じ。) の具体例としては、
 ジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム、
 テトラフルオロ (オキサラト) リン酸リチウム、
 トリス (オキサラト) リン酸リチウム、
 ジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウム、
 ビス (オキサラト) ホウ酸リチウムなどのオキサラト化合物 (以上、qが0である化合物) ;
 ジフルオロビス (マロネート) リン酸リチウム、
 テトラフルオロ (マロネート) リン酸リチウム、
 トリス (マロネート) リン酸リチウム、
 ジフルオロ (マロネート) ホウ酸リチウム、
 ビス (マロネート) ホウ酸リチウムなどのマロネート化合物 (以上、qが1であり、Rがメチレン基である化合物) ;
 等が挙げられる。

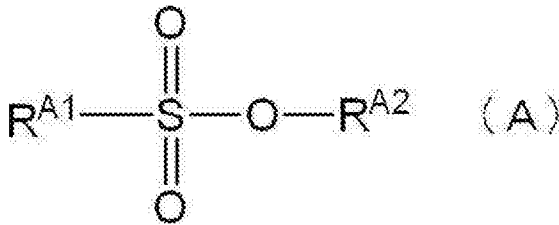
一般式 (XA) で表される化合物は、ジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム、テトラフルオロ (オキサラト) リン酸リチウム、ジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウム、及びビス (オキサラト) ホウ酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0042] (一般式 (A) で表されるスルホン酸エステル化合物)

本実施形態の非水電解液は、添加剤 (X) として、一般式 (A) で表されるスルホン酸エステル化合物を含有し得る。

一般式 (A) で表されるスルホン酸エステル化合物は、以下に示すように、鎖状スルホン酸エステル化合物である。

[0043] [化6]

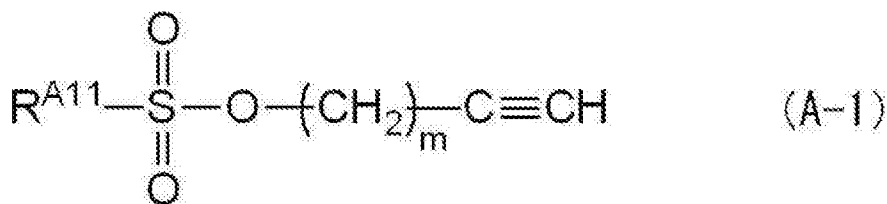


[0044] 一般式 (A) 中、 R^{A1} 及び R^{A2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は、炭素数 6 ~ 12 のヘテロ環基を表す。これらの基は、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。上記脂肪族炭化水素基は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基及びアルキニルオキシ基の少なくとも 1 つによって置換されていてもよい。

上記ヘテロ環基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子又は窒素原子であることが好ましい。

[0045] 一般式 (A) で表されるスルホン酸エステル化合物としては、具体的に、一般式 (A-1) ~ (A-3) で表されるスルホン酸エステル化合物が挙げられる。

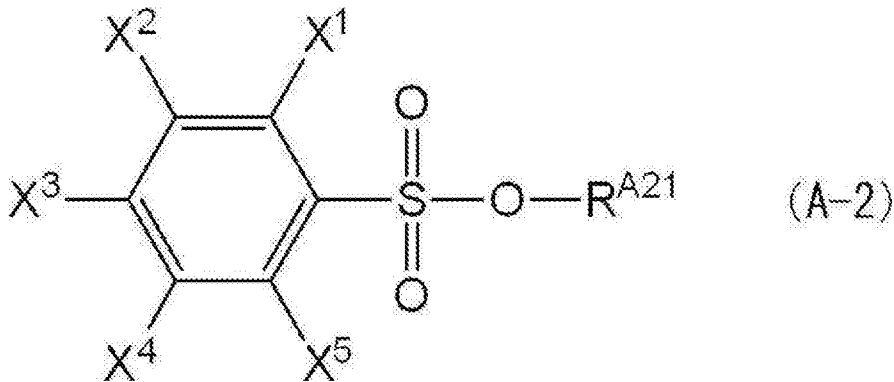
[0046] [化7]



[0047] 一般式 (A-1) 中、 R^{A11} は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、一般式 (A-1) 中、 m は、1 又は 2 である。

一般式 (A-1) 中、 R^{A11} は、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のハロゲン化アルキル基、又は炭素数 6~12 のアリール基であることが好ましい。

[0048] [化8]



[0049] 一般式 (A-2) 中、 $X^1 \sim X^5$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は水素原子を表す。

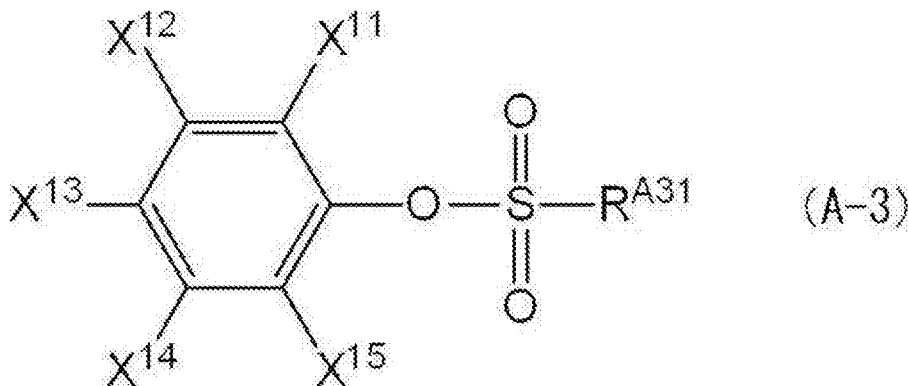
一般式 (A-2) 中、 R^{A21} は、炭素数 3~6 のアルキニル基、又は炭素数 6~12 のアリール基を表す。炭素数 3~6 のアルキニル基としては、2-プロピニル基 (プロパルギル基と同義)、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1-メチル-2-ブチニル基、1,1-ジメチル-2-プロピニル等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基等が挙げられる。

[0050] 一般式 (A-2) で表されるスルホン酸エステル化合物が 2-フルオロベンゼンスルホン酸エステルである場合 (具体的には、 X^1 がフッ素原子であり、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 がいずれも水素原子である場合) の具体例としては、2-フルオロベンゼンスルホン酸プロパルギル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 2-ブチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 3-ブチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 4-ペンチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 5-ヘキシニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 1-メチル-2-プロピニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 1-メチル-2-ブチニル、2-フルオロベンゼンスルホン酸 1,1-ジメチル-2-プロピニル、2-

ーフルオロベンゼンスルホン酸フェニル、2ーフルオロベンゼンスルホン酸ビフェニル、等が挙げられる。

また、一般式(A-2)で表されるスルホン酸エステル化合物が、3ーフルオロベンゼンスルホン酸エステル、4ーフルオロベンゼンスルホン酸エステル、2,4ージフルオロベンゼンスルホン酸エステル、2,6ージフルオロベンゼンスルホン酸エステル、2,4,6ートリフルオロベンゼンスルホン酸エステル、又は2,3,4,5,6ーペンタフルオロベンゼンスルホン酸エステルである場合の具体例としては、それぞれ、2ーフルオロベンゼンスルホン酸エステルである場合の上記具体例に対応するスルホン酸エステル化合物が挙げられる。

[0051] [化9]



[0052] 一般式(A-3)中、 $X^{11} \sim X^{15}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は水素原子を表し、そのうち2~4個はフッ素原子であり、 R^{A31} は、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子によって置換された炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、又は炭素数6~9のアリール基を表す。

一般式(A-3)中における R^{A31} である、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基等が挙げられる。

一般式(A-3)中における R^{A31} である、少なくとも1つのハロゲン原子

によって置換された炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基としては、上述の炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が少なくとも 1 つのハロゲン原子によって置換されてなる置換基が挙げられ、その具体例として、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基が挙げられる。

一般式 (A-3) 中における R^{A31} である、炭素数 6～9 のアリール基としては、フェニル基、トシル基、メシチル等が挙げられる。

[0053] 一般式 (A-3) で表されるスルホン酸エステル化合物において、 R^{A31} がメチル基である場合の具体例としては、2, 3-ジフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 4-ジフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 5-ジフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 6-ジフルオロフェニルメタン スルホネート、3, 4-ジフルオロフェニルメタン スルホネート、3, 5-ジフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 3, 4-トリフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 3, 5-トリフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 3, 6-トリフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 4, 5-トリフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 4, 6-トリフルオロフェニルメタン スルホネート、3, 4, 5-トリフルオロフェニルメタン スルホネート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルメタン スルホネート等が挙げられる。

また、一般式 (A-3) で表されるスルホン酸エステル化合物において、 R^{A31} がエチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基等である場合の具体例としては、それぞれ、 R^{A31} がメチル基である場合の具体例に対応するスルホン酸エステル化合物が挙げられる。

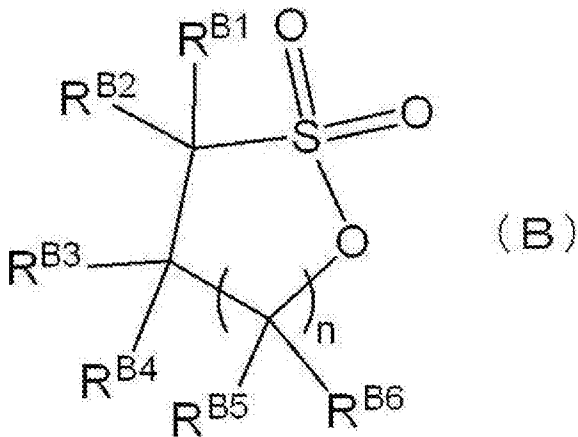
[0054] (一般式 (B) で表されるスルホン酸エステル化合物)

本実施形態の非水電解液は、添加剤 (X) として、一般式 (B) で表されるスルホン酸エステル化合物を含有し得る。

一般式 (B) で表されるスルホン酸エステル化合物は、以下に示すように

、飽和の環状スルホン酸エステル化合物（即ち、飽和スルホン化合物）である。

[0055] [化10]



[0056] 一般式 (B) 中、 $R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表し、一般式 (B) 中、 n は 0～3 の整数である。

一般式 (B) 中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0057] 一般式 (B) 中、「炭素数 1～6 のアルキル基」とは、炭素数が 1 以上 6 以下である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

炭素数 1～6 のアルキル基としては、炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましい。

一般式 (B) 中、ハロゲン原子によって置換された炭素数 1～6 のアルキル基（即ち、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基）は、炭素数が 1 以上 6 以下である直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキル基であり、具体例として、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、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブromoメチル基、ブromoエチル基、ブromoプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基などが挙げられる。

炭素数1～6のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～3のハロゲン化アルキル基がより好ましい。

[0058] $R^{B1} \sim R^{B6}$ 及び n の好ましい組み合わせとしては、 $R^{B1} \sim R^{B6}$ が、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はフッ素原子によって置換されていてもよい炭素数1又は2のアルキル基であり、 n が1～3である組み合わせが挙げられる。

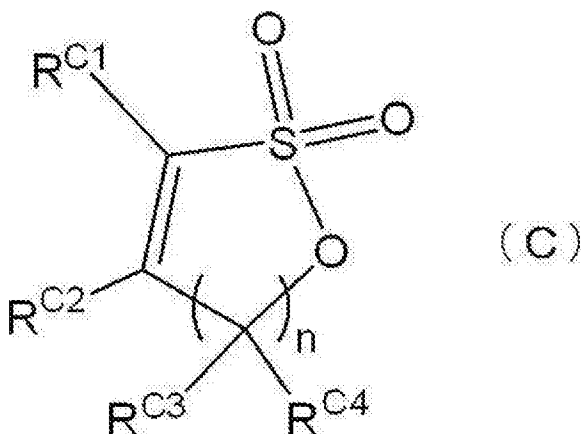
一般式 (B) 中、 n は、1～3が好ましく、1～2がより好ましく、1が特に好ましい。

[0059] (一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物)

本実施形態の非水電解液は、添加剤 (X) として、一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物を含有し得る。

一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物は、以下に示すように、不飽和の環状スルホン酸エステル化合物 (即ち、不飽和スルホン化合物) である。

[0060] [化11]



[0061] 一般式 (C) 中、 $R^{C1} \sim R^{C4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基を表し、一般式 (C) 中、 n は 0～3 の整数である。

[0062] 一般式 (C) 中、「ハロゲン原子」は、一般式 (B) 中の「ハロゲン原子」と同義であり、一般式 (C) 中の「ハロゲン原子」の具体例及び好ましい範囲は、一般式 (B) 中の具体例及び好ましい範囲と同様である。

一般式 (C) 中、「炭素数 1～6 のアルキル基」は、一般式 (B) 中の「炭素数 1～6 のアルキル基」と同義であり、一般式 (C) 中の「炭素数 1～6 のアルキル基」の具体例は、一般式 (B) 中の具体例と同様である。

一般式 (C) 中、ハロゲン原子によって置換された炭素数 1～6 のアルキル基は、一般式 (B) 中のハロゲン原子によって置換された炭素数 1～6 のアルキル基と同義であり、具体例も同様である。

[0063] $R^{C1} \sim R^{C4}$ 及び n の好ましい組み合わせとしては、 $R^{C1} \sim R^{C4}$ が、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はフッ素原子によって置換されていてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキル基であり、 n が 1～3 である組み合わせが挙げられる。

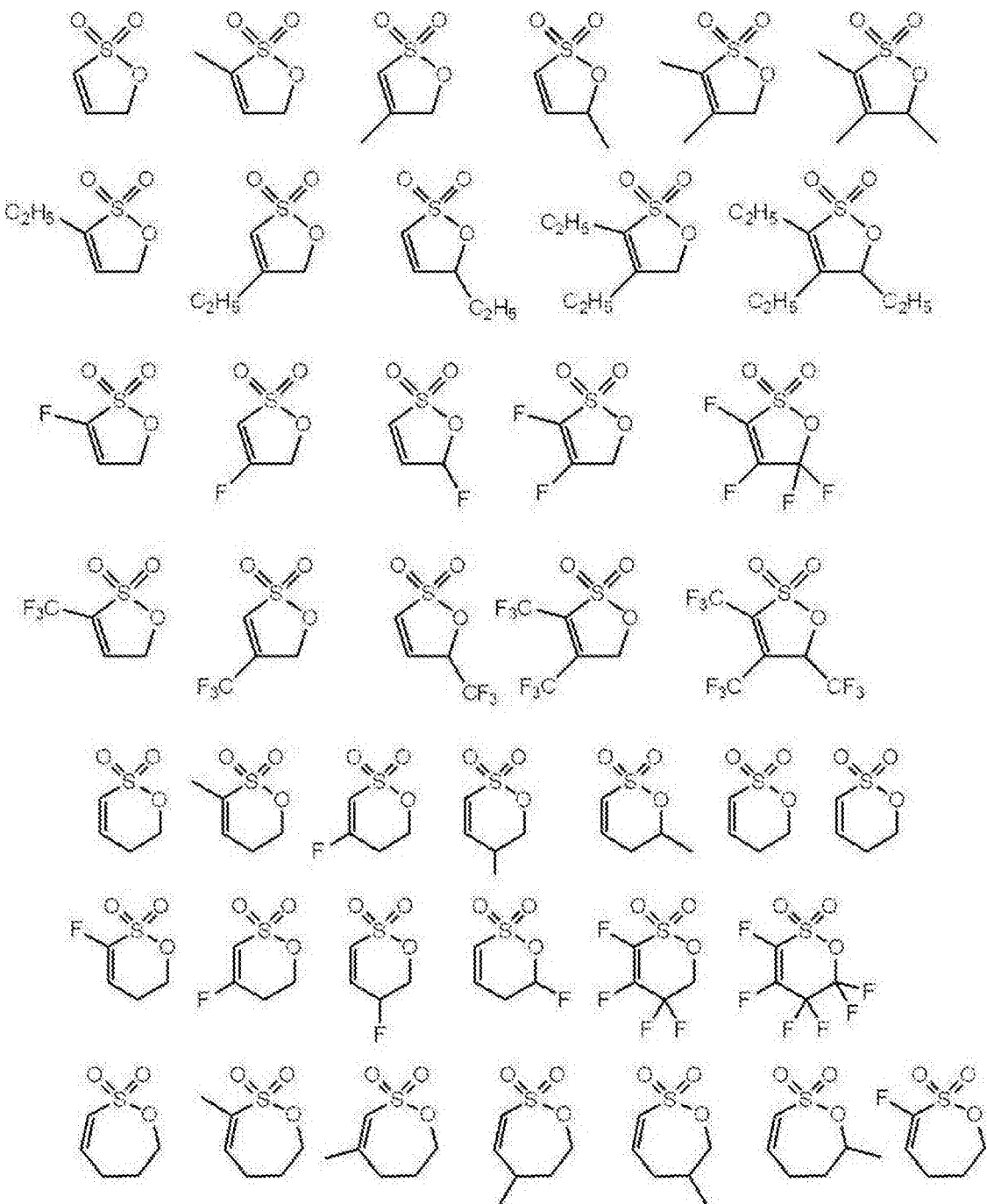
一般式 (C) 中、 n は、1～3 が好ましく、1～2 がより好ましく、1 が特に好ましい。

[0064] 一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物としては、具体的には、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

但し、一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物は、以下の化合物に限られない。

[0065]

[化12]

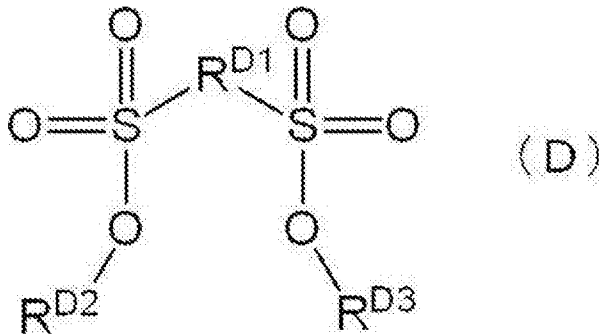


[0066] (一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物)

本実施形態の非水電解液は、添加剤 (X) として、一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物を含有し得る。

一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物は、以下に示すように、ジスルホン酸エステル化合物である。

[0067] [化13]



[0068] 一般式 (D) 中、 R^{D1} は、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基、又は炭素数 1～3 のハロゲン化アルキレン基を表す。

R^{D2} 及び R^{D3} は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表すか、又は、一体となって、炭素数 1～10 のアルキレン基、若しくは 1, 2-フェニレン基を表し、上記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。

[0069] 一般式 (D) 中、 R^{D1} において、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1～10 個である直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基（好ましくは、炭素数が 1～10 個である直鎖又は分岐鎖のアルキレン基）である。

炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基（ $-CH_2-$ 基）、ジメチレン基（ $-(CH_2)_2-$ 基）、トリメチレン基（ $-(CH_2)_3-$ 基）、テトラメチレン基（ $-(CH_2)_4-$ 基）、ペンタメチレン基（ $-(CH_2)_5-$ 基）、ヘキサメチレン基（ $-(CH_2)_6-$ 基）、ヘプタメチレン基（ $-(CH_2)_7-$ 基）、オクタメチレン基（ $-(CH_2)_8-$ 基）、ノナメチレン基（ $-(CH_2)_9-$ 基）、デカメチレン基（ $-(CH_2)_{10}-$ 基）が挙げられる。

また、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基としては、メチルメチレン基（ $-CH(CH_3)-$ 基）、ジメチルメチレン基（ $-C(CH_3)_2-$ 基）、ビニルメチレン基、ジビニルメチレン基、アリルメチレン基、ジアリルメチレン基、等の置換メチレン基も挙げられる。

炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1～3 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、ジメチルメチレン基が更に好ましく、メチレン基、ジメチレン基が更に好ましい。

[0070] 一般式 (D) 中、 R^{D1} において、炭素数 1～3 のハロゲン化アルキレン基は、炭素数が 1～3 個である直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキレン基であり、例えば、フルオロメチレン基 ($-CHF-$ 基)、ジフルオロメチレン基 ($-CF_2-$ 基)、テトラフルオロジメチレン基 ($-CF_2CF_2-$ 基)、等が挙げられる。

[0071] 一般式 (D) 中、 R^{D2} 及び R^{D3} は、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表すか、又は、 R^{D2} 及び R^{D3} が一体となって、炭素数 1～10 のアルキレン基、若しくは 1, 2-フェニレン基を表し、上記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。

[0072] 一般式 (D) 中、 R^{D2} 及び R^{D3} において、炭素数 1～6 のアルキル基は、炭素数が 1～6 個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3, 3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

一般式 (D) 中、 R^{D2} 及び R^{D3} において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

[0073] 一般式 (D) 中、 R^{D2} 及び R^{D3} が一体となって、炭素数 1～10 のアルキレン基を表す場合、炭素数 1～10 のアルキレン基は、炭素数が 1～10 個である直鎖又は分岐鎖のアルキレン基である。

R^{D2} 及び R^{D3} が一体となって、炭素数 1～10 のアルキレン基を表す場合における炭素数 1～10 のアルキレン基の例及び好ましい範囲は、 R^{D1} における炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基の例及び好ましい範囲と同様である。

[0074] 一般式 (D) 中、 R^{D2} 及び R^{D3} において、炭素数 1～12 のアルキル基は、炭素数が 1～12 個である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデカニル基、ドデカニル基が挙げられる。

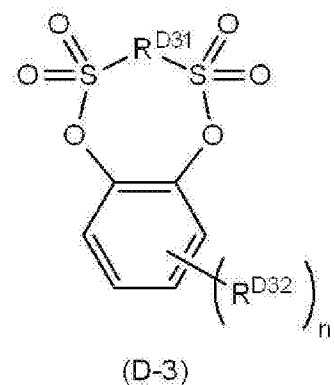
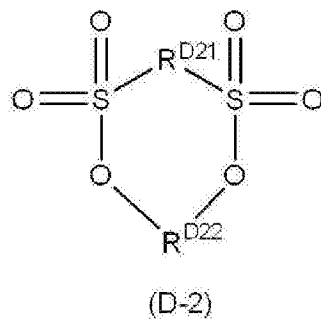
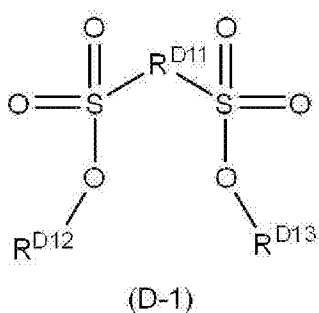
炭素数 1～12 のアルキル基としては、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基が特に好ましい。

[0075] 一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物のうち、 R^{D2} 及び R^{D3} が、それぞれ独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、若しくはフェニル基を表す形態の化合物は、下記一般式 (D-1) で表される化合物である。

一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物のうち、 R^{D2} 及び R^{D3} が一体となって炭素数 1～10 のアルキレン基を表す形態の化合物は、下記一般式 (D-2) で表される化合物である。

また、一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物のうち、 R^{D2} 及び R^{D3} が一体となって 1,2-フェニレン基を表し、上記 1,2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、又はシアノ基によって置換されていてもよい形態の化合物は、下記一般式 (D-3) で表される化合物である。

[0076] [化14]



[0077] 一般式 (D-1) ~ (D-3) 中、 R^{D11} 、 R^{D21} 及び R^{D31} は、一般式 (D) 中の R^{D1} と同義である。

一般式 (D-1) 中、 R^{D12} 及び R^{D13} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はフェニル基を表す。

一般式 (D-2) 中、 R^{D22} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表す。

一般式 (D-3) 中、 R^{D32} は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又はシアノ基を表し、 n は、0 ~ 4 の整数 (好ましくは 0、1 又は 2、特に好ましくは 0) を表す。

[0078] <Cu 元素>

本実施形態の非水電解液は、電池の電解液として用いた場合に、上記電池中の上記電解液全体に対する Cu 元素の含有量が 0.001 質量 ppm 以上 5 質量 ppm 未満である。

この場合において、「電解液全量に対する Cu 元素の含有量」とは、非水電解液に溶解している Cu 元素の量を意味する。

本実施形態では、上記電池の負極集電体からの Cu 元素の溶出が抑制され、その結果、電池中の非水電解液における Cu 元素の含有量が 5 質量 ppm 未満に制限される。これにより、電池抵抗が低減される。また、Cu 元素の含有量が 5 質量 ppm 未満であると、デンドライトの形成が抑制される効果が期待される。

Cu 元素の含有量の下限 (0.001 質量 ppm) は、非水電解液又は電池の生産性 (製造適性) の観点からみた下限である。

[0079] 上記電池中の上記電解液全体に対する Cu 元素の含有量は、電池抵抗低減の観点から、4 質量 ppm 以下であることが好ましく、3 質量 ppm 以下であることがより好ましく、2 質量 ppm 以下であることが更に好ましく、1 質量 ppm 以下であることが特に好ましい。

上記電池中の上記電解液全体に対する Cu 元素の含有量は、非水電解液又は電池の生産性 (製造適性) の観点から、0.01 質量 ppm 以上であることが好ましく、0.1 質量 ppm 以上であることがより好ましく、0.5 質

量 ppm以上であることが更に好ましい。

[0080] 本明細書中において、非水電解液中のCu元素の含有量は、誘導結合プラズマ質量分析法によって測定された値を意味する。

[0081] 本実施形態では、結果として、電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に制限されていればよく、Cu元素の含有量を上記範囲に制限するための具体的手段には特に制限はない。要するに、結果として、負極集電体からのCu元素の溶出が抑制され、電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に制限されていればよい。

[0082] 原料非水電解液に、予め、微量のCu元素を含有させておく態様は、負極集電体からのCu元素の溶出を抑制し電解液中のCu元素の含有量を0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に維持できる点で好ましい。この場合において、原料非水電解液全量に対するCu元素の含有量は、0.001質量ppm以上5質量ppm未満が好ましい。

原料非水電解液中のCu元素の含有量は、4質量ppm以下であることがより好ましく、3質量ppm以下であることが更に好ましく、2質量ppm以下であることが更に好ましく、1質量ppm以下であることが更に好ましい。

原料非水電解液中のCu元素の含有量は、原料非水電解液の全量に対し、0.01質量ppm以上であることが好ましく、0.1質量ppm以上であることがより好ましく、0.2質量ppm以上であることが更に好ましい。

原料非水電解液に、予め、微量のCu元素を含有させておく態様としては、原料非水電解液に、予め、後述の銅化合物（以下、「Cu化合物」ともいう）を含有させておく態様が好ましい。

[0083] <Cu化合物>

本実施形態の非水電解液は、Cu元素を含む化合物として、Cu化合物を含有することが好ましい。即ち、本実施形態の非水電解液は、Cu化合物を含有し、かつ、Cu元素の含有量が非水電解液全量に対し0.001質量p

p m以上5質量p p m未満であること)が好ましい。

C u化合物としては、C u元素の酸化数が+1又は+2であるイオン性化合物が好ましい。

[0084] C u化合物としては、リン酸銅(II)、硫酸銅(II)、硝酸銅(II)、酢酸銅(I)、酢酸銅(II)、炭酸銅(II)、シアン化銅(I)、シュウ酸銅(I)、クエン酸銅(II)、グルコン酸銅(II)、過塩素酸銅(II)、フッ化銅(II)、塩化銅(I)、塩化銅(II)、水酸化銅(II)、ヘキサフルオロリン酸テトラキス(アセトニトリル)銅(I)、ヘキサフルオロリン酸銅(II)、テトラフルオロホウ酸テトラキス(アセトニトリル)銅(I)、テトラフルオロホウ酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸銅(I)、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、ジフルオロリン酸銅(II)、モノフルオロリン酸銅(II)、ビス(エトキシド)銅(II)、アセチルアセトナート銅(I)、ビス(アセチルアセトナート)銅(II)などが挙げられる。

これらの中でも、入手及び取扱いの容易さの観点から、ヘキサフルオロリン酸テトラキス(アセトニトリル)銅(I)、テトラフルオロホウ酸テトラキス(アセトニトリル)銅(I)、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、又はビス(アセチルアセトナート)銅(II)が好ましい。

[0085] 本実施形態の非水電解液がC u化合物を含有する場合、含有されるC u化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

本実施形態の非水電解液がC u化合物を含有する場合、C u化合物の含有量(2種である場合には総含有量。以下同じ。)には特に制限はない。本実施形態の効果がより効果的に奏される観点から、C u化合物の含有量は、非水電解液の全量に対し、0.001質量p p m~15質量p p mであることが好ましく、0.05質量p p m~15質量p p mであることがより好ましい。

上記C u化合物の含有量は、10質量p p m以下であることがより好ましく、5.0質量p p m以下であることが更に好ましい。

上記C u化合物の含有量は、0.01質量p p m以上であることがより好

ましく、0.1質量ppm以上であることが更に好ましく、0.5質量ppm以上であることが特に好ましい。

[0086] <その他の添加剤>

また、本実施形態の非水電解液は、上記以外のその他の添加剤を含有していてもよい。

その他の添加剤としては、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物；フッ素原子で置換されたカーボネート化合物；モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウム以外のフルオロリン酸化合物；環状硫酸エステル化合物；等が挙げられる。

本実施形態の非水電解液がその他の添加剤を含有する場合、含有されるその他の添加剤は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

その他の添加剤としては、環状硫酸エステル化合物が好ましく、後述の一般式(1)で表される環状硫酸エステル化合物（以下、「一般式(1)で表される化合物」ともいう）が特に好ましい。

[0087] (炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物)

炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物としては、メチルビニルカーボネート、エチルビニルカーボネート、ジビニルカーボネート、メチルプロピニルカーボネート、エチルプロピニルカーボネート、ジプロピニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどの鎖状カーボネート類；ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,4-ジ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、ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジ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、エチルエチレンカーボネート、4,4-ジエチルエチレンカーボネート、4,5-ジエチルエチレンカーボネート、プロピニルエチレンカーボネート、4,4-ジプロピニルエチレンカーボネート、4,5-ジプロピニルエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類；などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、メチルフェニルカーボネート、エチルフェ

ニルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジ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であり、より好ましくは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートである。

[0088] (フッ素原子を有するカーボネート化合物)

フッ素原子を有するカーボネート化合物としては、メチルトリ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、ビス(トリフルオロメチル)カーボネート、メチル(2, 2, 2-トリフルオロエチル)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、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネートなどの鎖状カーボネート類；4-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-トリフルオロメチルエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類；などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、4-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である。

[0089] (フルオロリン酸化合物)

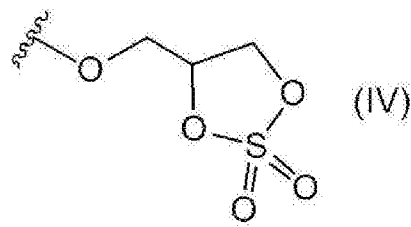
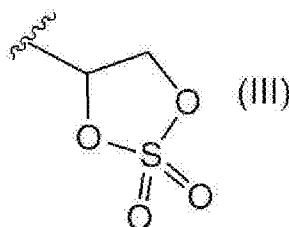
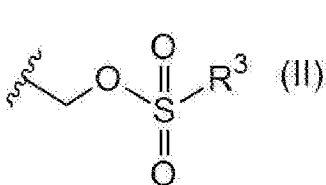
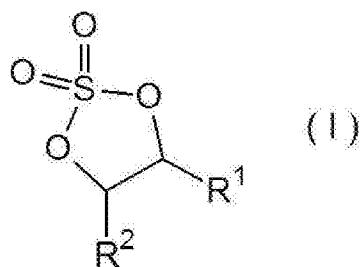
モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウム以外のフルオロリン酸化合物としては、ジフルオロリン酸、モノフルオロリン酸、ジフルオロリン酸メチル、ジフルオロリン酸エチル、フルオロリン酸ジメチル、フルオロリン酸ジエチルなどが挙げられる。また、上述のジフルオロリン酸リチウム以外のジフルオロリン酸塩、上述のモノフルオロリン酸リチウム以外のモノフルオロリン酸塩、及びフルオロスルホン酸塩も挙げられる。

[0090] (環状硫酸エステル化合物)

環状硫酸エステル化合物としては、下記一般式(1)で表される硫酸エステル化合物(以下、「一般式(1)で表される化合物」ともいう)が好ましい。

[0091]

[化15]



[0092] 一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、一般式 (II) で表される基若しくは式 (III) で表される基を表すか、又は、 R^1 及び R^2 が一体となって、 R^1 が結合する炭素原子及び R^2 が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基を表す。

一般式 (II) 中、 R^3 は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、および式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が 2 つ含まれる場合、2 つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。

[0093] 一般式 (II) 中、「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が具体例として挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0094] 一般式 (I) 及び (II) 中、「炭素数 1～6 のアルキル基」とは、炭素数が 1 以上 6 以下である直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブ

チル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基がより好ましい。

[0095] 一般式(II)中、「炭素数1~6のハロゲン化アルキル基」とは、炭素数が1~6である直鎖又は分岐鎖のハロゲン化アルキル基であり、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、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、ブロモプロピル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化プロピル基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基がより好ましい。

[0096] 一般式(II)中、「炭素数1~6のアルコキシ基」とは、炭素数が1以上6以下である直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、1-エチルプロポキシ基、ヘキシルオキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基などが具体例として挙げられる。

炭素数1~6のアルコキシ基としては、炭素数1~3のアルコキシ基がより好ましい。

[0097] 一般式(I)における好ましい態様は、 R^1 が、一般式(II)で表される基(一般式(II)において、 R^3 は、フッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のハロゲン化アルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、又は

式 (IV) で表される基であることが好ましい。) 若しくは式 (III) で表される基であり、かつ、 R^2 が、水素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、一般式 (II) で表される基、若しくは式 (III) で表される基であるか、又は、 R^1 及び R^2 が一体となって、 R^1 が結合する炭素原子及び R^2 が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基である態様である。

[0098] 一般式 (I) 中の R^2 として、より好ましくは、水素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) において、 R^3 は、フッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は、式 (IV) で表される基であることがさらに好ましい。)、又は式 (III) で表される基であり、さらに好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0099] 一般式 (I) 中の R^1 が一般式 (II) で表される基である場合、一般式 (II) 中の R^3 は前述のとおり、ハロゲン原子、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基であるが、 R^3 としてより好ましくは、フッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は、式 (IV) で表される基であり、更に好ましくは、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は、式 (IV) で表される基である。

一般式 (I) 中の R^2 が一般式 (II) で表される基である場合、一般式 (II) 中の R^3 の好ましい範囲については、一般式 (I) 中の R^1 が一般式 (II) で表される基である場合における R^3 の好ましい範囲と同様である。

[0100] 一般式 (I) における R^1 及び R^2 の好ましい組み合わせとしては、 R^1 が、一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) 中、 R^3 はフッ素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1~3 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基であることが好ましい)、又は式 (II) で表される基であり、 R^2 が、水素原子、炭素数 1~3 のアルキル基、一

一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) 中、 R^3 はフッ素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基であることが好ましい。)、又は式 (I II) で表される基である組み合わせである。

一般式 (I) における R^1 及び R^2 のより好ましい組み合わせとしては、 R^1 が一般式 (II) で表される基 (一般式 (II) 中、 R^3 はフッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は式 (IV) で表される基であることが好ましい) 又は式 (III) で表される基であり、 R^2 が水素原子又はメチル基である組み合わせである。

[0101] 一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物としては、例えば、カテコールサルフェート、1, 2-シクロヘキシルサルフェート、及び下記例示化合物 1 ~ 30 で示される化合物が挙げられる。但し、一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物は、これらに限られない。

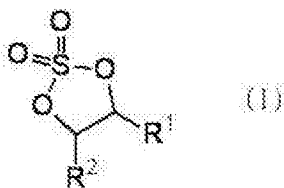
下記例示化合物の構造中、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「tBu」はターシャリーブチル基を、「Pent」はペンチル基を、「Hex」はヘキシル基を、「OMe」はメトキシ基を、「OEt」はエトキシ基を、「OPr」はプロポキシ基を、「OBu」はブトキシ基を、「OPent」はペンチルオキシ基を、「OHex」はヘキシルオキシ基を、それぞれ表す。また、 R^1 ~ R^3 における「波線」は、結合位置を表す。

なお、2, 2-ジオキソ-1, 3, 2-ジオキサチオラン環の 4 位及び 5 位の置換基に由来する立体異性体が生じる場合があるが、両者とも本実施形態に含まれる化合物である。

また、一般式 (I) で表される硫酸エステル化合物のうち、分子内に 2 個以上の不斉炭素が存在する場合はそれぞれ立体異性体 (ジアステレオマー) が存在するが、特に記載しない限りは、対応するジアステレオマーの混合物である。

[0102]

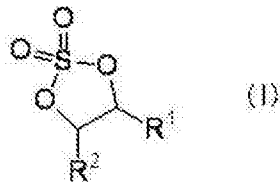
[化16]



例示化合物 番号	R ¹	R ²	R ³
1		H	Me
2		H	Et
3		H	Pr
4		H	iPr
5		H	Bu
6		H	tBu
7		H	Pent
8		H	Hex
9		H	CF ₃
10		H	CHF ₂

[0103]

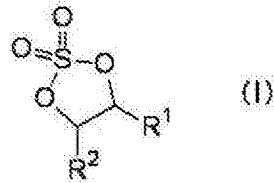
[化17]



例示化合物 番号	R ¹	R ²	R ³
11		H	CH ₂ CF ₃
12		H	CH ₂ CH ₂ CF ₃
13		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
14		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
15		H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃
16		H	
17		Me	Me
18		Et	Me
19		Hex	Me
20			Me

[0104]

[化18]



例示化合物番号	R ¹	R ²	R ³
21			Et
22		H	-
23			-
24		H	F
25		H	OMe
26		H	OEt
27		H	OPr
28		H	OBu
29		H	OPent
30		H	OHex

[0105] 一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物のうち、分子内に 2 個以

上の不斉炭素が存在する場合はそれぞれ立体異性体（ジアステレオマー）が存在するが、特に記載しない限りは、対応するジアステレオマーの混合物である。

[0106] 一般式（1）で表される環状硫酸エステル化合物を合成する方法には特に制限はないが、例えば、国際公開第2012/053644号の段落0062～0068に記載の合成方法によって合成することができる。

[0107] 上記その他の添加剤としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4-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、及び環状硫酸エステル化合物（特に好ましくは一般式（1）で表される環状硫酸エステル化合物）からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。

[0108] 本実施形態の非水電解液が上記その他の添加剤を含有する場合、含有されるその他の添加剤は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

本実施形態の非水電解液が上記その他の添加剤を含有する場合、その含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、上述した本実施形態の効果がより効果的に奏される観点から、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～10質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%の範囲であることがより好ましく、0.1質量%～4質量%の範囲であることが更に好ましく、0.1質量%～2質量%の範囲であることが更に好ましく、0.1質量%～1質量%の範囲であることが特に好ましい。

[0109] 次に、非水電解液の他の成分について説明する。

非水電解液は、一般的には、電解質と非水溶媒とを含有する。

[0110] <非水溶媒>

非水溶媒としては、種々公知のものを適宜選択することができるが、環状の非プロトン性溶媒及び鎖状の非プロトン性溶媒から選ばれる少なくとも一方を用いることが好ましい。

[0111] 電池の安全性の向上のために、溶媒の引火点の向上を志向する場合は、非

水溶媒として環状の非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。

[0112] (環状の非プロトン性溶媒)

環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、環状スルホン、環状エーテルを用いることができる。

[0113] 環状の非プロトン性溶媒は単独で使用してもよいし、複数種混合して使用してもよい。

環状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%~100質量%、さらに好ましくは20質量%~90質量%、特に好ましくは30質量%~80質量%である。このような比率にすることによって、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

[0114] 環状カーボネートの例として具体的には、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、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。負極活物質に黒鉛を使用した電池の場合は、エチレンカーボネートがより好ましい。また、これら環状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

[0115] 環状カルボン酸エステルとして、具体的には γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、あるいはメチル γ -ブチロラクトン、エチル γ -ブチロラクトン、エチル δ -バレロラクトンなどのアルキル置換体などを例示することができる。

[0116] 環状カルボン酸エステルは、蒸気圧が低く、粘度が低く、かつ誘電率が高く、電解液の引火点と電解質の解離度を下げることなく電解液の粘度を下げることができる。このため、電解液の引火性を高くすることなく電池の放電特性に関わる指標である電解液の伝導度を高めることができるという特徴を有するので、溶媒の引火点の向上を指向する場合は、上記環状の非プロトン性溶媒として環状カルボン酸エステルを使用することが好ましい。環状カルボン酸エステルの中でも、 γ -ブチロラクトンが最も好ましい。

[0117] また、環状カルボン酸エステルは、他の環状の非プロトン性溶媒と混合して使用することが好ましい。例えば、環状カルボン酸エステルと、環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートとの混合物が挙げられる。

[0118] 環状スルホンの例としては、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルプロピルスルホンなどが挙げられる。

環状エーテルの例としてジオキソランを挙げるができる。

[0119] (鎖状の非プロトン性溶媒)

鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、鎖状リン酸エステルなどを用いることができる。

[0120] 鎖状の非プロトン性溶媒の非水溶媒中の混合割合は、10質量%~100質量%、さらに好ましくは20質量%~90質量%、特に好ましくは30質量%~80質量%である。

[0121] 鎖状カーボネートとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジ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、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、エチルペンチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、メチルヘプチルカーボネート、エチルヘプチルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、メチルヘキシルカーボネート、エチルヘキシルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルオクチルカーボネート、エチルオクチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。これら鎖状カーボネートは2種類以上を混合して使用してもよい。

[0122] 鎖状カルボン酸エステルとして具体的には、ピバリン酸メチルなどが挙げられる。

鎖状エーテルとして具体的には、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

鎖状リン酸エステルとして具体的には、リン酸トリメチルなどが挙げられ

る。

[0123] (溶媒の組み合わせ)

本実施形態の非水電解液で使用する非水溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。また、環状の非プロトン性溶媒のみを1種類又は複数種類用いても、鎖状の非プロトン性溶媒のみを1種類又は複数種類用いても、又は環状の非プロトン性溶媒及び鎖状のプロトン性溶媒を混合して用いてもよい。電池の負荷特性、低温特性の向上を特に意図した場合は、非水溶媒として環状の非プロトン性溶媒と鎖状の非プロトン性溶媒を組み合わせで使用することが好ましい。

[0124] さらに、電解液の電気化学的安定性から、環状の非プロトン性溶媒には環状カーボネートを、鎖状の非プロトン性溶媒には鎖状カーボネートを適用することが最も好ましい。また、環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートの組み合わせによっても電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

[0125] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの組み合わせとして、具体的には、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メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、プロピ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プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチル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ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエ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メチルエ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プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチル

ルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエ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プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

[0126] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、質量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、5：95～80：20、さらに好ましくは10：90～70：30、特に好ましくは15：85～55：45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるため、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。また、電解質の溶解度をさらに高めることができる。よって、常温又は低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができるため、常温から低温での電池の負荷特性を改善することができる。

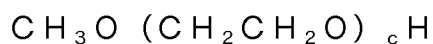
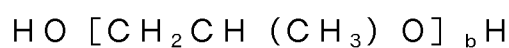
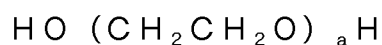
[0127] 環状カルボン酸エステルと環状カーボネート及び／又は鎖状カーボネートの組み合わせの例として、具体的には、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンと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

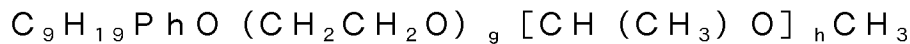
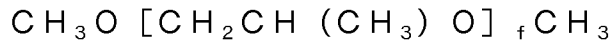
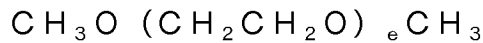
ボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンとスルホラン、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとスルホラン、 γ -ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとスルホラン、 γ -ブチロラクトンとエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとスルホラン、 γ -ブチロラクトンとスルホランとジメチルカーボネートなどが挙げられる。

[0128] (その他の溶媒)

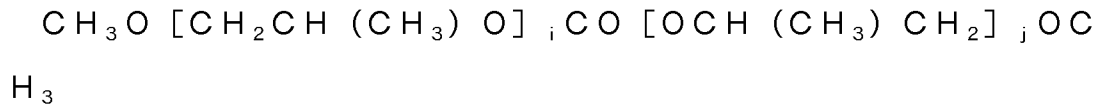
非水溶媒としては、上記以外のその他の溶媒も挙げられる。

その他の溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミドなどのアミド、メチル-N, N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリメチルシリル等のホウ素化合物、及び下記の一般式で表されるポリエチレングリコール誘導体などを挙げる事ができる。





(Phはフェニル基)



上記式中、 $a \sim f$ は、 $5 \sim 250$ の整数、 $g \sim j$ は $2 \sim 249$ の整数、 $5 \leq g + h \leq 250$ 、 $5 \leq i + j \leq 250$ である。

[0129] <電解質>

本実施形態の非水電解液は、種々公知の電解質を含有することができる。電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

[0130] 電解質の具体例としては、前述のフルオロリン酸リチウムを除く、アルカリ金属塩が挙げられる。さらに、電解質の具体例としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NAsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1 \sim 8$ の整数)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1 \sim 5$ 、 $k=1 \sim 8$ の整数)などのテトラアルキルアンモニウム塩、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1 \sim 8$ の整数)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1 \sim 5$ 、 $k=1 \sim 8$ の整数)などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で表されるリチウム塩も使用することができる。

[0131] $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{27})(\text{SO}_2\text{R}^{28})(\text{SO}_2\text{R}^{29})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{30})(\text{SO}_2\text{OR}^{31})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{32})(\text{SO}_2\text{R}^{33})$ (ここで $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{33}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素数 $1 \sim 8$ のパーフルオロアルキル基である)。これらの電解質は単独で使用してもよく、また2種類以上を混合してもよい。

[0132] これらのうち、特にリチウム塩が望ましく、さらには、 LiPF_6 、 LiB

F_4 、 $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiNSO_2[C_kF_{(2k+1)}]_2$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)が好ましい。

[0133] 電解質は、通常は、非水電解液中に $0.1\text{ mol/L}\sim 3\text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.5\text{ mol/L}\sim 2\text{ mol/L}$ の濃度で含まれることが好ましい。

[0134] 非水電解液において、非水溶媒として、 γ -ブチロラクトンなどの環状カルボン酸エステルを併用する場合には、特に $LiPF_6$ を含有することが望ましい。 $LiPF_6$ は、解離度が高いため、電解液の伝導度を高めることができ、さらに負極上での電解液の還元分解反応を抑制する作用がある。 $LiPF_6$ は単独で使用してもよいし、 $LiPF_6$ とそれ以外の電解質を使用してもよい。それ以外の電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されるものであれば、いずれも使用することができるが、前述のリチウム塩の具体例のうち $LiPF_6$ 以外のリチウム塩が好ましい(前述のフルオロリン酸リチウムを除く)。

[0135] 具体例としては、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ と $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]_2$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $LiPF_6$ と $LiBF_4$ と $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]$ ($k=1\sim 8$ の整数)などが例示される。

[0136] リチウム塩中に占める $LiPF_6$ の比率は、 $1\text{ 質量}\%\sim 100\text{ 質量}\%$ 、好ましくは $10\text{ 質量}\%\sim 100\text{ 質量}\%$ 、さらに好ましくは $50\text{ 質量}\%\sim 100\text{ 質量}\%$ が望ましい。このような電解質は、 $0.1\text{ mol/L}\sim 3\text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.5\text{ mol/L}\sim 2\text{ mol/L}$ の濃度で非水電解液中に含まれることが好ましい。

[0137] また、本実施形態の非水電解液は、過充電防止剤を含有することもできる。

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル(ortho-, meta-, para-体)、ターフェニル(ortho-, meta-, para-体)の部分水素化体(例えば、1,2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビスシクロ

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)、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、1, 3-ジ-t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；フルオロトルエン(o-, m-, p-体)、ジフルオロトルエン、トリフルオロトルエン、テトラフルオロトルエン、ペンタフルオロトルエン、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o-, m-, p-体)、1-フルオロ-4-t-ブチルベンゼン、2-フルオロビフェニル、フルオロシクロヘキシルベンゼン(例えば、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)等の芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、3, 5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。

中でも、上記で例示した芳香族化合物が好ましい。

また、過充電防止剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンとt-ブチルベンゼン又はt-アミルベンゼンとの組み合わせ、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

[0138] 本実施形態の非水電解液が過充電防止剤を含有する場合、過充電防止剤の含有量には特に制限はないが、例えば0.1質量%以上、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0.5質量%以上である。

また、上記過充電防止剤の含有量は、例えば10質量%以下、好ましくは

5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

[0139] 本実施形態の非水電解液は、本実施形態の目的を妨げない範囲で、上述した化合物以外の他の化合物を添加剤として少なくとも1種含有していてもよい。

他の化合物として具体的には、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチレン、硫酸プロピレン、硫酸ブテン、硫酸ペンテン、硫酸ビニレン等の硫酸エステル類；並びにスルホラン、3-スルホレン、ジビニルスルホン等のイオウ系化合物、を挙げることができる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

これらのうち、硫酸エチレン、硫酸プロピレン、硫酸ブテン、硫酸ペンテンが好ましい。

[0140] 本実施形態の非水電解液は、リチウム二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液、電気化学キャパシタ用の非水電解液、電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサー用の電解液としても用いることができる。

[0141] <第1態様>

本実施形態の非水電解液の第1態様は、上記添加剤(X)が、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムの少なくとも一方(即ち、フルオロリン酸リチウム)である態様である。

[0142] 本発明者らの検討により、フルオロリン酸リチウムを含有する電池用非水電解液を含む電池では、電池抵抗が上昇する場合があることが判明した。

この電池抵抗上昇の理由は明らかではないが、以下のように推測される。

フルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液を含む電池では、負極集電体に含まれるCu元素が、非水電解液中のフルオロリン酸リチウムとの相互作用により、非水電解液に溶出すると考えられる。即ち、このCu元素の溶出により、負極集電体の表面に変化が生じ、この表面において非水電解液中の非水溶媒の分解反応が起こり易くなると考えられる。その結果、負極集電

体の表面に非水溶媒の分解物が堆積し、電池抵抗が上昇すると考えられる。

[0143] 本発明者らは、更なる検討の結果、フルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液を含む電池中の上記非水電解液におけるCu元素の含有量を、非水電解液全量に対して0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に制限することにより、上記電池の抵抗を低減できることを見出し、本実施形態の第1態様を完成させた。

即ち、第1態様の非水電解液は、フルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液でありながら、電池抵抗の上昇を抑制できる非水電解液である。

従って、第1態様の非水電解液には、電池の寿命を延ばす効果を有することが期待される。

[0144] 第1態様における添加剤(X)は、第1態様の効果がより効果的に奏される観点から、ジフルオロリン酸リチウムを含むことが好ましい。

[0145] 第1態様の非水電解液中における添加剤(X)（即ち、フルオロリン酸リチウム）の含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、第1態様の効果がより効果的に奏される観点から、0.001質量%～5質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%の範囲であることがより好ましい。

[0146] 第1態様の非水電解液のその他の好ましい形態としては、前述した本実施形態の非水電解液の好ましい形態を適宜採用できる。

[0147] 第1態様の非水電解液において、非水電解液に含有され得るその他の添加剤としては、前述したその他の添加剤（即ち、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物、フッ素原子で置換されたカーボネート化合物、並びに、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウム以外のフルオロリン酸化合物）以外にも、オキサラト化合物及びスルトン化合物も挙げられる。

オキサラト化合物としては、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウム、トリス（オキサラト）リン酸リチウム、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム、ビス（オキサラ

ト) ホウ酸リチウムなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムである。

スルトン化合物としては、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1-メチル-1, 3-プロペンスルトン、2-メチル-1, 3-プロペンスルトン、3-メチル-1, 3-プロペンスルトン等のスルトン類が挙げられる(環状硫酸エステル化合物を除く)。これらのうち、好ましくは、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトンである。

[0148] <第2態様>

本実施形態の非水電解液の第2態様は、上記添加剤(X)が、上記一般式(XA)で表される化合物である態様である。

[0149] 本発明者らの検討により、ホウ素原子又はリン原子を含む特定構造のリチウム塩(具体的には、上記一般式(XA)で表される化合物)を含有する電池用非水電解液を含む電池では、電池抵抗が上昇する場合があることが判明した。

この電池抵抗上昇の理由は明らかではないが、以下のように推測される。

一般式(XA)で表される化合物を含有する非水電解液を含む電池では、負極集電体に含まれるCu元素が、非水電解液中の一般式(XA)で表される化合物との相互作用により、非水電解液に溶出すると考えられる。即ち、このCu元素の溶出により、負極集電体の表面に変化が生じ、この表面において非水電解液中の非水溶媒の分解反応が起こり易くなると考えられる。その結果、負極集電体の表面に非水溶媒の分解物が堆積し、電池抵抗が上昇すると考えられる。

[0150] 本発明者らは、更なる検討の結果、一般式(XA)で表される化合物を含有する非水電解液を含む電池中の上記非水電解液におけるCu元素の含有量を、非水電解液全量に対して0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に制限することにより、上記電池の抵抗を低減できることを見出し、本

実施形態の第2態様を完成させた。

即ち、第2態様の非水電解液は、ホウ素原子又はリン原子を含む特定構造のリチウム塩（具体的には、上記一般式（X A）で表される化合物）を含有する非水電解液でありながら、電池抵抗の上昇を抑制できる非水電解液である。

従って、第2態様の非水電解液には、電池の寿命を延ばす効果を有することが期待される。

[0151] 第2態様における一般式（X A）で表される化合物は、第2態様の効果がより効果的に奏される観点から、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウム、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム、及びビス（オキサラト）ホウ酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0152] 第2態様の非水電解液中における添加剤（X）（即ち、上記一般式（X A）で表される化合物）の含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、第2態様の効果がより効果的に奏される観点から、0.001質量%～5質量%であることが好ましく、0.05質量%～5質量%であることがより好ましい。

[0153] 第2態様の非水電解液のその他の好ましい形態としては、前述した本実施形態の非水電解液の好ましい形態を適宜採用できる。

[0154] 第2態様の非水電解液において、非水電解液に含有され得るその他の添加剤としては、前述したその他の添加剤（即ち、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物、フッ素原子で置換されたカーボネート化合物、並びに、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウム以外のフルオロリン酸化合物）以外にも、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、スルトン化合物、等も挙げられる。

スルトン化合物としては、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1-メチル-1, 3-プロペンスルトン、2-メチル-1, 3-プロペンスルトン、3-メチル-1, 3-プロペ

ンスルトン等のスルトン類が挙げられる(環状硫酸エステル化合物を除く)。これらのうち、好ましくは、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトンである。

[0155] <第3態様>

本実施形態の非水電解液の第3態様は、上記添加剤(X)が、上記一般式(A)で表されるスルホン酸エステル化合物、上記一般式(B)で表されるスルホン酸エステル化合物、上記一般式(C)で表されるスルホン酸エステル化合物、及び上記一般式(D)で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である態様である。

[0156] 本発明者らの検討により、特定のスルホン酸エステル化合物(具体的には第3態様における添加剤(X))を含有する電池用非水電解液を含む電池では、電池抵抗が上昇する場合があることが判明した。

この電池抵抗上昇の理由は明らかではないが、以下のように推測される。

第3態様における添加剤(X)を含有する非水電解液を含む電池では、負極集電体に含まれるCu元素が、非水電解液中の添加剤(X)との相互作用により、非水電解液に溶出すると考えられる。即ち、このCu元素の溶出により、負極集電体の表面に変化が生じ、この表面において非水電解液中の非水溶媒の分解反応が起こり易くなると考えられる。その結果、負極集電体の表面に非水溶媒の分解物が堆積し、電池抵抗が上昇すると考えられる。

[0157] 本発明者らは、更なる検討の結果、第3態様における添加剤(X)を含有する非水電解液を含む電池中の上記非水電解液におけるCu元素の含有量を、非水電解液全量に対して0.001質量ppm以上5質量ppm未満の範囲に制限することにより、上記電池の抵抗を低減できることを見出し、本実施形態の第3態様を完成させた。

即ち、第3態様の非水電解液は、特定のスルホン酸エステル化合物である添加剤(X)を含有する非水電解液でありながら、電池抵抗の上昇を抑制できる非水電解液である。

従って、第3態様の非水電解液には、電池の寿命を延ばす効果を有するこ

とが期待される。

[0158] 第3態様の非水電解液中における添加剤(X) (即ち、上記一般式(A)で表されるスルホン酸エステル化合物、上記一般式(B)で表されるスルホン酸エステル化合物、上記一般式(C)で表されるスルホン酸エステル化合物、及び上記一般式(D)で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物)の含有量(2種以上である場合には総含有量)には特に制限はないが、第3態様の効果がより効果的に奏される観点から、0.001質量%~5質量%であることが好ましく、0.05質量%~5質量%であることがより好ましい。

[0159] 第3態様の非水電解液のその他の好ましい形態としては、前述した本実施形態の非水電解液の好ましい形態を適宜採用できる。

[0160] 第3態様の非水電解液において、非水電解液に含有され得るその他の添加剤としては、前述したその他の添加剤(即ち、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物、フッ素原子で置換されたカーボネート化合物、並びに、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウム以外のフルオロリン酸化合物)以外にも、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、オキサラト化合物も挙げられる。

オキサラト化合物としては、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムなどが挙げられる。これらのうち、好ましくはジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムである。

[0161] [リチウム二次電池]

本実施形態のリチウム二次電池は、正極と、Cu元素を含有する負極集電体を含む負極と、非水電解液と、を含み、上記非水電解液が、上記添加剤(X)と、非水電解液全量に対する含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満であるCu元素と、を含有するリチウム二次電池である。

本実施形態のリチウム二次電池中の非水電解液は、上述した本実施形態の非水電解液である。本実施形態のリチウム二次電池中の非水電解液の好ましい態様は、上述した本実施形態の非水電解液の好ましい態様と同様である。

[0162] <負極>

本実施形態における負極は、負極活物質を含む。

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属もしくは合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な酸化物、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料からなる群から選ばれた少なくとも1種（単独で用いてもよいし、これらの2種以上を含む混合物を用いてもよい）を用いる。

リチウム（又はリチウムイオン）との合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金などを挙げることができる。また、チタン酸リチウムでもよい。

これらの中でもリチウムイオンをドーピング・脱ドーピングすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料（人造黒鉛、天然黒鉛）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。上記炭素材料の形態は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状いずれの形態であってもよい。

[0163] 上記非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、1500℃以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチカーボンファイバー（MCF）などが例示される。

上記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。人造黒鉛としては、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが用いられる。また、黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができる。また、黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したもの、非晶質炭素で被覆したもの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

。

[0164] これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。

上記炭素材料としては、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔d(002)が0.340nm以下の炭素材料が好ましい。また、炭素材料としては、真密度が1.70g/cm³以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料も好ましい。以上のような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度をより高くすることができる。

[0165] 本実施形態における負極は、Cu元素を含有する負極集電体を含む。

負極集電体は、Cu元素以外の元素を含有していてもよい。

負極集電体は、例えば、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料等を含有していてもよい。

[0166] <正極>

正極における正極活物質としては、MoS₂、TiS₂、MnO₂、V₂O₅などの遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物、LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_xCo_(1-x)O₂ [0<x<1]、 α -NaFeO₂型結晶構造を有するLi_{1+ α} Me_{1- α} O₂ (Meは、Mn、Ni及びCoを含む遷移金属元素、 $1.0 \leq (1+\alpha) / (1-\alpha) \leq 1.6$)、LiNi_xCo_yMn_zO₂ [x+y+z=1、0<x<1、0<y<1、0<z<1] (例えば、LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂等)、LiFePO₄、LiMnPO₄などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール、ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属又はリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属との複合酸化物と、炭素材料と、の混合物を用いることもできる。

正極活物質は、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用して

もよい。正極活物質は導電性が不十分である場合には、導電性助剤とともに使用して正極を構成することができる。導電性助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカー、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

[0167] 正極における正極集電体の材質には特に制限はなく、公知のものを任意に用いることができる。

具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、タンタルなどの金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパーなどの炭素材料；等が挙げられる。

[0168] <セパレータ>

本実施形態のリチウム二次電池は、負極と正極との間にセパレータを含むことが好ましい。

セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁し且つリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。

多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が例示される。

特に、多孔性ポリオレフィンが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、又は多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとの多層フィルムを例示することができる。多孔性ポリオレフィンフィルム上には、熱安定性に優れる他の樹脂がコーティングされてもよい。

高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。

本実施形態の非水電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよい。

[0169] <電池の構成>

本実施形態のリチウム二次電池は、種々公知の形状をとることができ、円

筒型、コイン型、角型、ラミネート型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

[0170] 本実施形態のリチウム二次電池（非水電解液二次電池）の例として、ラミネート型電池が挙げられる。

図1は、本実施形態のリチウム二次電池の一例であるラミネート型電池の一例を示す概略斜視図であり、図2は、図1に示すラミネート型電池に収容される積層型電極体の厚さ方向の概略断面図である。

図1に示すラミネート型電池は、内部に非水電解液（図1中では不図示）及び積層型電極体（図1中では不図示）が収納され、且つ、周縁部が封止されることにより内部が密閉されたラミネート外装体1を備える。ラミネート外装体1としては、例えばアルミニウム製のラミネート外装体が用いられる。

ラミネート外装体1に収容される積層型電極体は、図2に示されるように、正極板5と負極板6とがセパレータ7を介して交互に積層されてなる積層体と、この積層体の周囲を囲むセパレータ8と、を備える。正極板5、負極板6、セパレータ7、及びセパレータ8には、本実施形態の非水電解液が含まれている。

上記積層型電極体における複数の正極板5は、いずれも正極タブを介して正極端子2と電氣的に接続されており（不図示）、この正極端子2の一部が上記ラミネート外装体1の周端部から外側に突出している（図1）。ラミネート外装体1の周端部において正極端子2が突出する部分は、絶縁シール4によってシールされている。

同様に、上記積層型電極体における複数の負極板6は、いずれも負極タブを介して負極端子3と電氣的に接続されており（不図示）、この負極端子3の一部が上記ラミネート外装体1の周端部から外側に突出している（図1）。ラミネート外装体1の周端部において負極端子3が突出する部分は、絶縁シール4によってシールされている。

なお、上記一例に係るラミネート型電池では、正極板5の数が5枚、負極板6の数が6枚となっており、正極板5と負極板6とがセパレータ7を介し、両側の最外層がいずれも負極板6となる配置で積層されている。しかし、ラミネート型電池における、正極板の数、負極板の数、及び配置については、この一例には限定されず、種々の変更がなされてもよいことは言うまでもない。

[0171] なお、本実施形態のリチウム二次電池は、負極と、正極と、上記本実施形態の非水電解液と、を含むリチウム二次電池（充放電前のリチウム二次電池）を、充放電させて得られたリチウム二次電池であってもよい。

即ち、本実施形態のリチウム二次電池は、まず、負極と、正極と、上記本実施形態の非水電解液と、を含む充放電前のリチウム二次電池を作製し、次いで、この充放電前のリチウム二次電池を1回以上充放電させることによって作製されたリチウム二次電池（充放電されたリチウム二次電池）であってもよい。

[0172] 本実施形態のリチウム二次電池の用途は特に限定されず、種々公知の用途に用いることができる。例えば、ノート型パソコン、モバイルパソコン、携帯電話、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電子手帳、電卓、ラジオ、バックアップ電源用途、モーター、自動車、電気自動車、バイク、電動バイク、自転車、電動自転車、照明器具、ゲーム機、時計、電動工具、カメラ等、小型携帯機器、大型機器を問わず広く利用可能なものである。

実施例

[0173] 以下に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

なお、以下の実施例において、「添加量」は、最終的に得られる非水電解液中における含有量（即ち、最終的に得られる非水電解液全量に対する量）を表す。

[0174] [実施例1A]

以下の手順にて、リチウム二次電池（以下、単に「電池」ともいう）として、図1に示すラミネート型電池と同様の構成のラミネート型電池を作製した。

[0175] <負極の作製>

人造黒鉛98質量部、カルボキシメチルセルロース1質量部及びSBRラテックス1質量部を水溶媒で混練し、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。

次に、この負極合剤スラリーを厚さ12 μ mの帯状銅箔製の負極集電体の両面に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極集電体と負極活物質層からなるシート状の負極（負極板）を得た。このときの負極活物質層の塗布密度は12mg/cm²であり、充填密度は1.45g/mlであった。

以上の負極板を6枚作製し、得られた6枚の負極板の各々に負極タブを取り付けた。

[0176] <正極の作製>

LiCoO₂を98質量部、アセチレンブラック1質量部及びポリフッ化ビニリデン1質量部を、N-メチルピロリジノン溶媒として混練してペースト状の正極合剤スラリーを調製した。

次に、この正極合剤スラリーを厚さ20 μ mの帯状アルミニウム箔の正極集電体の両面に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質とからなるシート状の正極（正極板）を得た。このときの正極活物質層の塗布密度は25mg/cm²であり、充填密度は3.6g/mlであった。

以上の正極板を5枚作製し、得られた5枚の正極板の各々に正極タブを取り付けた。

[0177] <非水電解液の調製>

非水溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とメチルエチルカーボネート（EMC）とをそれぞれ30：35：35（質量比）の割合で混合し、混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒中に、電解質である LiPF_6 を、最終的に得られる非水電解液中における電解質濃度が 1 モル／リットルとなるように溶解させた。

上記で得られた溶液に対して、添加剤 (X) としてジフルオロリン酸リチウム (添加量 0.5 質量%) を添加し、更に、Cu 化合物としてビス (アセチルアセトナート) 銅 (II) (添加量 3.0 質量 ppm (Cu 元素の添加量として 0.7 質量 ppm 相当)) を添加し、非水電解液を得た。

[0178] <積層電極体の作製>

負極タブを取り付けた上記負極板 6 枚と、正極タブを取り付けた上記正極板 5 枚とを、微多孔性ポリエチレンフィルム (厚さ $20\ \mu\text{m}$; セパレータ) を介し、正極タブと負極タブとが同一の辺に配置される方向に積層させた。このとき、正極板と負極板とを、両側の最外層がいずれも負極板となるように、交互に積層させた。得られた積層体に、形状保持のため絶縁テープ (セパレータ) を巻き付け、積層電極体とした。

[0179] <正極端子及び負極端子の取り付け>

6 枚の負極板の各々から延びる 6 枚の負極タブを、銅箔からなる 1 枚の負極端子に、超音波溶接によって取り付けた。

5 枚の正極板の各々から延びる 5 枚の正極タブを、アルミニウム箔からなる 1 枚の正極端子に、超音波溶接によって取り付けた。

[0180] <積層ラミネート型電池の作製>

正極端子及び負極端子を取り付けた積層電極体を、アルミニウム製のラミネート外装体に收容し、正極端子及び負極端子が取り付けられた側のラミネート外装体の一辺を熱融着した。このとき、正極端子の一部及び負極端子の一部が、ラミネート外装体の周端部から突出するようにした。正極端子及び負極端子が突出する部分は、それぞれ、絶縁シールによってシールした。

次に、ラミネート外装体の残りの 3 辺のうちの 2 辺を熱融着した。

次に、ラミネート外装体の熱融着していない 1 辺側からラミネート外装体内に上記非水電解液を注入し、上記非水電解液を、各正極板、各負極板、及び各セパレータに含浸させた。次いで、上記熱融着していない 1 辺を熱融着

することにより、ラミネート外装体を密封した。以上により、ラミネート型電池を得た。

得られたラミネート型電池（試験用電池）について、各測定を実施した。

[0181] [評価方法]

<電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量の測定>

上記ラミネート型電池を定電圧4.2Vで充電し、次いで、充電後のラミネート型電池を恒温槽内で-20℃に冷却し、-20℃において50mA定電流で放電した。

放電後のラミネート型電池中の非水電解液をサンプリングし、これをPTE容器中で濃硝酸を用いて湿式分解した後に定容し、誘導結合プラズマ質量分析法にてCu元素の含有量を測定した。測定結果に基づき、放電後のラミネート型電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量を求めた。

得られた結果を表1に示す。

[0182] <電池抵抗>

上記ラミネート型電池の電池抵抗（初期の電池抵抗）を評価した。詳細を以下に示す。

上記ラミネート型電池を定電圧4.2Vで充電し、次いで、該充電後のラミネート型電池を恒温槽内で-20℃に冷却し、-20℃にて50mA定電流で放電し、放電開始から10秒間における電位低下を測定することにより、ラミネート型電池の直流抵抗[Ω]（-20℃）を測定し、得られた値を抵抗値[Ω]（-20℃）とした。

後述の比較例1Aのラミネート型電池についても同様にして、抵抗値[Ω]（-20℃）を測定した。

これらの結果から、下記式により、比較例1Aでの抵抗値[Ω]（-20℃）を100%としたときの実施例1Aでの抵抗値（相対値；%）として、「電池抵抗[%]」を求めた。

得られた結果を表1に示す。

[0183] 電池抵抗（相対値；%）

$$= (\text{実施例 1 A での抵抗値 } [\Omega] \text{ (} -20^\circ\text{C)}) / (\text{比較例 1 A での抵抗値 } [\Omega] \text{ (} -20^\circ\text{C)}) \times 100$$

[0184] [実施例 2 A]

非水電解液の調製の際に、更に、その他の添加剤として例示化合物 22 (添加量 0.5 質量%) を添加したこと以外は実施例 1 A と同様の操作を行った。

ここで、例示化合物 22 は、一般式 (1) で表される環状硫酸エステル化合物の具体例である。

結果を表 1 に示す。

[0185] [比較例 1 A]

非水電解液の調製の際に、ジフルオロリン酸リチウム及びビス (アセチルアセトナート) 銅 (II) を添加しなかったこと以外は実施例 1 A と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

[0186] [表 1]

	非水電解液				Cu 元素 添加量 (質量 ppm)	リチウム二次電池	
	添加剤 (X)		その他の添加剤			電池中の 非水電解液における Cu 元素の含有量 (質量 ppm)	電池抵抗 (相対値: %)
	種類	添加量 (質量 %)	種類	添加量 (質量 %)			
比較例 1A	無し	-	無し	-	0	0.5	100
実施例 1A	ジフルオロリン酸 リチウム	0.5	無し	-	0.7	1.2	96
実施例 2A	ジフルオロリン酸 リチウム	0.5	例示化合物 22	0.5	0.7	1.3	93

[0187] 表 1 に示すように、添加剤 (X) としてフルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液を用い、電池中の非水電解液における Cu 元素の含有量が 0.001 質量 ppm 以上 5 質量 ppm 未満である実施例 1 A 及び 2 A では、添加剤 (X) としてフルオロリン酸リチウムを含有する非水電解液を用いた例であるにもかかわらず、電池抵抗が低減されていた。

[0188] [実施例 1 B]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としてのジフルオロリン酸リチウム (添加量 0.5 質量%) を、添加剤 (X) としてのジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム (添加量 0.5 質量%) に変更したこと以外は実施例 1 A と同様の操作を行った。

ここで、ジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウムは、一般式 (X A) で表される化合物の具体例である。

結果を表 2 に示す。

[0189] [実施例 2 B]

非水電解液の調製の際に、更に、その他の添加剤として例示化合物 2 2 (添加量 0.5 質量%) を添加したこと以外は実施例 1 B と同様の操作を行った。

ここで、例示化合物 2 2 は、一般式 (1) で表される環状硫酸エステル化合物の具体例である。

結果を表 2 に示す。

[0190] [実施例 3 B]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としてのジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム (添加量 0.5 質量%) を、添加剤 (X) としてのビス (オキサラト) ホウ酸リチウム (添加量 0.5 質量%) に変更したこと以外は実施例 1 B と同様の操作を行った。

ここで、ビス (オキサラト) ホウ酸リチウムも、一般式 (X A) で表される化合物の具体例である。

結果を表 2 に示す。

[0191]

[表2]

	非水電解液				リチウム二次電池		
	添加剤(X)		その他の添加剤		Cu元素 添加量 (質量ppm)	電池中の 非水電解液における Cu元素の含有量 (質量ppm)	電池抵抗 (相対値,%)
	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)			
比較例 1A	無し	-	無し	-	0	0.5	100
実施例 1B	ジフルオロ ビス(オキサト) リン酸リチウム	0.5	無し	-	0.7	1.2	97
実施例 2B	ジフルオロ ビス(オキサト) リン酸リチウム	0.5	例示化合物 22	0.5	0.7	1.4	94
実施例 3B	ビス(オキサト) ホウ酸リチウム	0.5	無し	-	0.7	1.3	98

[0192] 表2に示すように、添加剤(X)としてジフルオロビス(オキサト)リン酸リチウム又はビス(オキサト)ホウ酸リチウムを含有する非水電解液を用い、電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満である実施例1B~3Bでは、添加剤(X)としてジフルオロビス(オキサト)リン酸リチウム又はビス(オキサト)ホウ酸リチウムを含有する非水電解液を用いた例であるにもかかわらず、電池抵抗が低減されていた。

[0193] [実施例1C]

非水電解液の調製に用いた添加剤(X)としてのジフルオロリン酸リチウム(添加量0.5質量%)を、添加剤(X)としての1,3-プロパンスルトン(添加量0.5質量%)に変更したこと以外は実施例1Aと同様の操作を行った。

ここで、1,3-プロパンスルトンは、一般式(B)において、 $R^{B1} \sim R^{Bn}$ がいずれも水素原子であり、nが1であるスルホン酸エステル化合物である。

結果を表3に示す。

[0194] [実施例2C]

非水電解液の調製の際に、更に、その他の添加剤として例示化合物 22（添加量 0.5 質量％）を添加したこと以外は実施例 1 C と同様の操作を行った。

ここで、例示化合物 22 は、一般式 (1) で表される環状硫酸エステル化合物の具体例である。

結果を表 3 に示す。

[0195] [実施例 3 C]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての 1, 3-プロパンスルトン (添加量 0.5 質量％) を、添加剤 (X) としての 1, 3-プロペンスルトン (添加量 0.5 質量％) に変更したこと以外は実施例 1 C と同様の操作を行った。

ここで、1, 3-プロペンスルトンは、一般式 (C) において、 $R^{C1} \sim R^{C4}$ がいずれも水素原子であり、 n が 1 であるスルホン酸エステル化合物である。

結果を表 3 に示す。

[0196] [実施例 4 C]

非水電解液の調製に用いた添加剤 (X) としての 1, 3-プロパンスルトン (添加量 0.5 質量％) を、添加剤 (X) としてのメタンスルホン酸プロパルギル (添加量 0.5 質量％) に変更したこと以外は実施例 1 C と同様の操作を行った。

ここで、メタンスルホン酸プロパルギルは、一般式 (A) において、 R^{A1} がメチル基であり、 R^{A2} がプロパルギル基であるスルホン酸エステル化合物である。メタンスルホン酸プロパルギルは、一般式 (A-1) において、 R^{A11} がメチル基であり、 m が 1 であるスルホン酸エステル化合物でもある。

結果を表 3 に示す。

[0197]

[表3]

	非水電解液				リチウム二次電池		
	添加剤(X)		その他の添加剤		Cu元素 添加量 (質量ppm)	電池中の 非水電解液における Cu元素の含有量 (質量ppm)	電池抵抗 (相対値:%)
	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)			
比較例 1A	無し	-	無し	-	0	0.5	100
実施例 1C	1, 3-プロパンスルトン	0.5	無し	-	0.7	1.2	97
実施例 2C	1, 3-プロパンスルトン	0.5	例示化合物 22	0.5	0.7	1.4	95
実施例 3C	1, 3-プロパンスルトン	0.5	無し	-	0.7	1.2	98
実施例 4C	メタンスルホン酸 プロパルギル	0.5	無し	-	0.7	1.3	97

[0198] 表3に示すように、添加剤(X)として、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、又はメタンスルホン酸プロパルギルを含有する非水電解液を用い、電池中の非水電解液におけるCu元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満である実施例1C~4Cでは、添加剤(X)として、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、又はメタンスルホン酸プロパルギルを含有する非水電解液を用いた例であるにもかかわらず、電池抵抗が低減されていた。

[0199] 日本国特許出願2015-169576、日本国特許出願2015-169755、及び日本国特許出願2015-169756の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

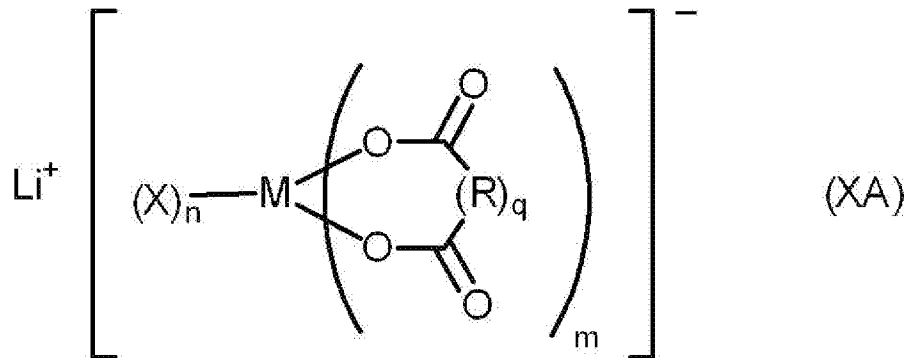
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1]

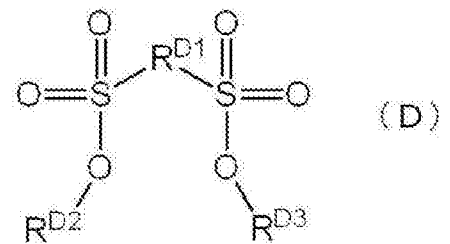
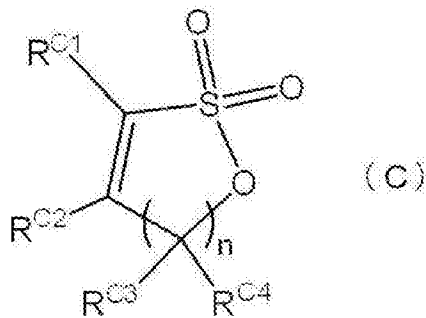
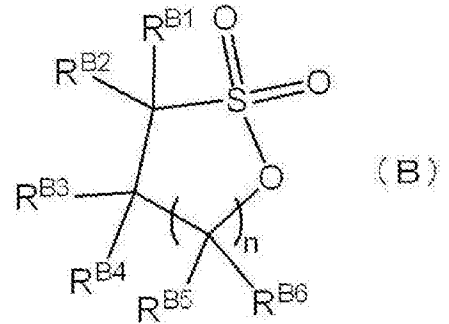
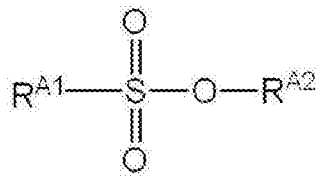
モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、下記一般式 (XA) で表される化合物、下記一般式 (A) で表されるスルホン酸エステル化合物、下記一般式 (B) で表されるスルホン酸エステル化合物、下記一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物、及び下記一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である添加剤 (X) を含有し、電池用非水電解液全量に対する銅元素の含有量が0.001質量ppm以上5質量ppm未満である電池用非水電解液。

[化1]



[一般式 (XA) 中、Mは、ホウ素原子又はリン原子を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、Rは、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよい。）を表し、mは、1～3の整数を表し、nは、0～4の整数を表し、qは、0又は1を表す。]

[化2]



〔一般式 (A) 中、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 及び $\text{R}^{\text{A}2}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 6 ~ 12 のヘテロ環基を表す。これらの基は、ハロゲン原子によって置換されていてもよい。前記脂肪族炭化水素基は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基及びアルキニルオキシ基の少なくとも 1 つによって置換されていてもよい。

一般式 (B) 中、 $\text{R}^{\text{B}1} \sim \text{R}^{\text{B}6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は、0 ~ 3 の整数を表す。

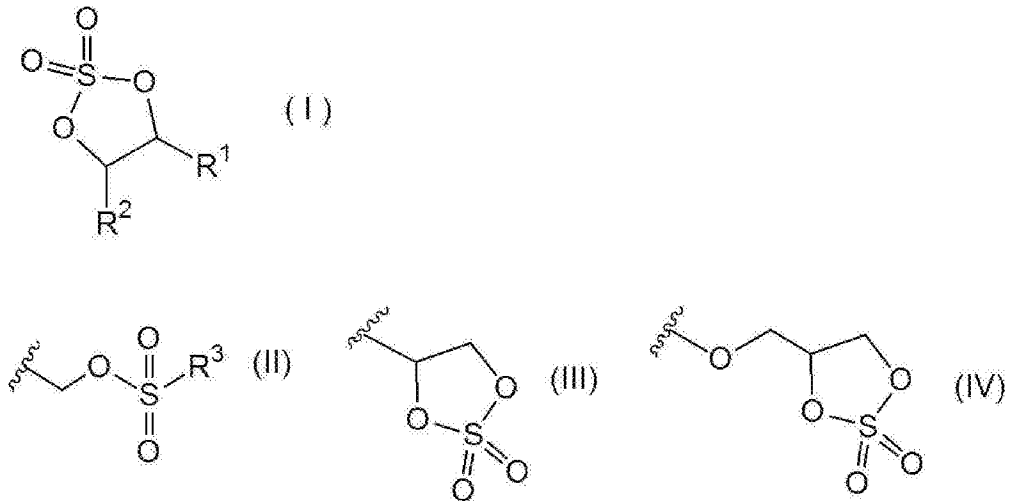
一般式 (C) 中、 $\text{R}^{\text{C}1} \sim \text{R}^{\text{C}4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は、0 ~ 3 の整数を表す。

一般式 (D) 中、 $\text{R}^{\text{D}1}$ は、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキレン基を表す。 $\text{R}^{\text{D}2}$ 及び $\text{R}^{\text{D}3}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、若しくはアリール基を表すか、又は、一体となって、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、

若しくは 1, 2-フェニレン基を表し、前記 1, 2-フェニレン基は、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、若しくはシアノ基によって置換されていてもよい。]

- [請求項2] 前記添加剤 (X) が、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムの少なくとも一方である請求項 1 に記載の電池用非水電解液。
- [請求項3] 前記添加剤 (X) が、ジフルオロリン酸リチウムを含む請求項 2 に記載の電池用非水電解液。
- [請求項4] 前記添加剤 (X) が、前記一般式 (XA) で表される化合物である請求項 1 に記載の電池用非水電解液。
- [請求項5] 前記一般式 (XA) で表される化合物が、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム、及びビス(オキサラト)ホウ酸リチウムからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む請求項 4 に記載の電池用非水電解液。
- [請求項6] 前記添加剤 (X) が、前記一般式 (A) で表されるスルホン酸エステル化合物、前記一般式 (B) で表されるスルホン酸エステル化合物、前記一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル化合物、及び前記一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 に記載の電池用非水電解液。
- [請求項7] 前記添加剤 (X) の含有量が、電池用非水電解液全量に対し、0.001 質量%～5 質量%である請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。
- [請求項8] 更に、下記一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物を含有する請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

[化3]



〔一般式 (I) 中、R¹及びR²が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、一般式 (II) で表される基若しくは式 (III) で表される基を表すか、又は、R¹及びR²が一体となって、R¹が結合する炭素原子及びR²が結合する炭素原子と共に、ベンゼン環若しくはシクロヘキシル環を形成する基を表す。

一般式 (II) 中、R³は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又は式 (IV) で表される基を表す。一般式 (II)、式 (III)、及び式 (IV) における波線は、結合位置を表す。

一般式 (I) で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式 (II) で表される基が2つ含まれる場合、2つの一般式 (II) で表される基は、同一であっても互いに異なってもよい。]

[請求項9]

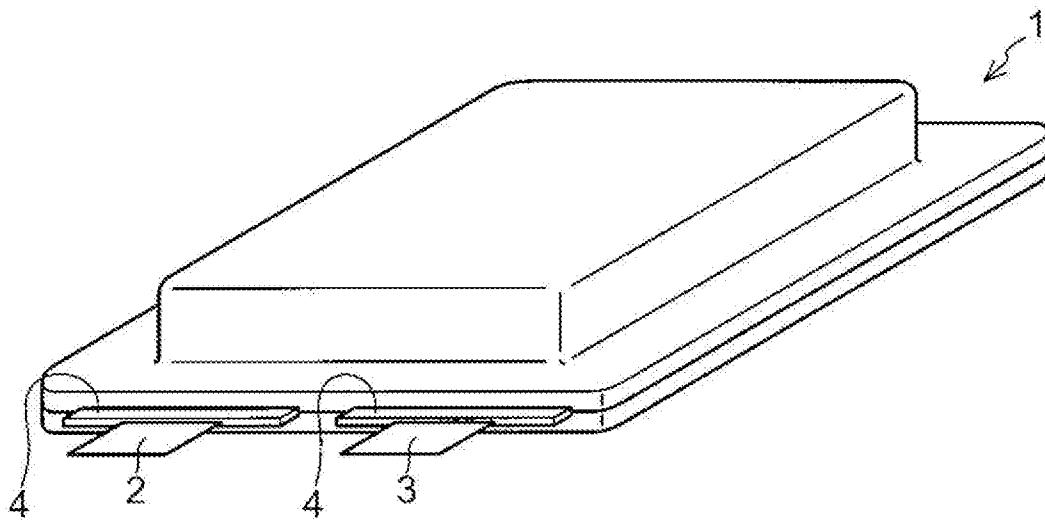
正極と、

銅元素を含有する負極集電体、並びに、負極活物質としての、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な酸化物、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な遷移金属窒素化合物、及び、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種の物質を含む負極と、

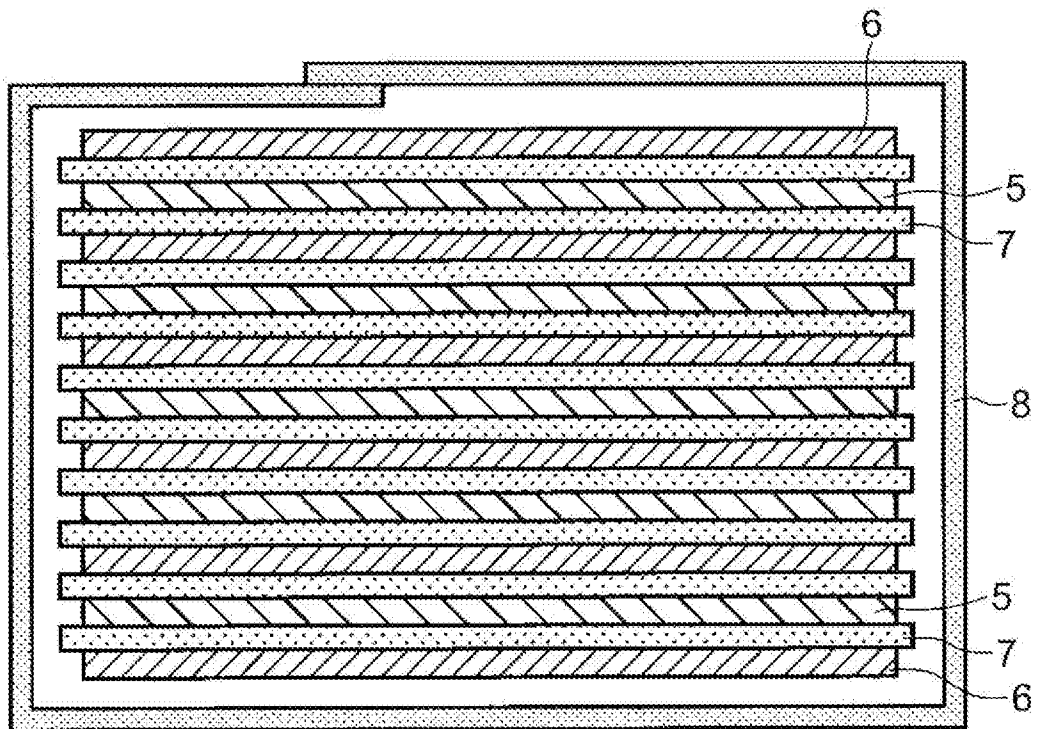
請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液と、
を含むリチウム二次電池。

[請求項10] 請求項 9 に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウ
ム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M6/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M4/587, H01M4/66, H01M6/16, H01M10/052, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/32657 A1 (GS YUASA CORP.), 20 March 2008 (20.03.2008), claims; paragraphs [0027] to [0034], [0052] to [0055], [0057] & US 2010/0018034 A1 claims; paragraphs [0037] to [0042], [0062] to [0066]; table 1 & CN 101517811 A	1-10
X	WO 2012/53644 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0040] to [0061], [0071] to [0085], [0193], [0203], [0212] & US 2013/0171514 A1 claims; paragraphs [0057] to [0089], [0122] to [0145], [0391] to [0393]; tables 4, 5 & EP 2631981 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October 2016 (17.10.16)

Date of mailing of the international search report
01 November 2016 (01.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/45989 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.), 02 April 2015 (02.04.2015), claims; paragraphs [0025] to [0041], [0062], [0065] to [0067], [0072], [0104], [0109] & US 2016/0211551 A1 claims; paragraphs [0048] to [0075], [0125], [0130] to [0135], [0140] to [0142], [0235] to [0238]; table 1 & EP 3051619 A1	1-10
A	JP 2003-7339 A (Toyota Motor Corp.), 10 January 2003 (10.01.2003), paragraph [0008] (Family: none)	1-10
A	JP 6-13070 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 January 1994 (21.01.1994), paragraphs [0029], [0060], [0061] (Family: none)	1-10
A	JP 2006-172726 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), claims; paragraphs [0011], [0013], [0067] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M6/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/587, H01M4/66, H01M6/16, H01M10/052, H01M10/058			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2008/32657 A1 (GS YUASA CORPORATION) 2008.03.20, 請求の範囲、[0027]-[0034][0052]-[0055][0057] & US 2010/0018034 A1, claims, [0037]-[0042][0062]-[0066], table1 & CN 101517811 A	1-10	
X	WO 2012/53644 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 2012.04.26, 請求の範囲、[0040]-[0061][0071]-[0085][0193][0203][0212] & US 2013/0171514 A1, claims, [0057]-[0089][0122]-[0145][0391]-[0393], table4, 5 & EP 2631981 A1	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 17.10.2016		国際調査報告の発送日 01.11.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 知宏	4 X 3 3 4 4
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/45989 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 2015.04.02, 請求の 範囲、[0025]-[0041][0062][0065]-[0067][0072][0104][0109] & US 2016/0211551 A1, claims, [0048]-[0075][0125][0130]-[0135][0140]-[0142][0235]-[0238], table1 & EP 3051619 A1	1-10
A	JP 2003-7339 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.01.10, [0008] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-13070 A (住友電気工業株式会社) 1994.01.21, [0029][0 060][0061] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-172726 A (松下電器産業株式会社) 2006.06.29, 特許請求 の範囲、[0011][0013][0067] (ファミリーなし)	1-10