

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137367 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047001

(22) 国際出願日: 2019年12月2日(02.12.2019)

(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 2018-241240 2018年12月25日(25.12.2018) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 日高 知哉 (HIDAKA, Tomoya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山崎 穰輝 (YAMAZAKI, Shigeaki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

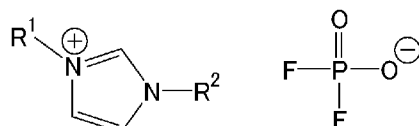
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND MODULE

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電解液、リチウムイオン二次電池及びモジュール



(57) Abstract: Provided is an electrolytic solution which can reduce the resistance of lithium-ion secondary batteries and can improve the storage properties. The electrolytic solution for lithium-ion secondary batteries is characterized by including a compound (1) represented by general formula (1) (wherein R¹ and R² are each independently a methyl, ethyl, propyl, or butyl group).

(57) 要約: リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することができ、また、保存特性を向上させることができる電解液等を提供する。一般式(1)(一般式(1)中、R¹及びR²は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。)で示される化合物(1)を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液である。



WO 2020/137367 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用電解液、リチウムイオン二次電池及びモジュール

技術分野

[0001] 本開示は、リチウムイオン二次電池用電解液、リチウムイオン二次電池及びモジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度をもつリチウムイオン二次電池等の電気化学デバイスの開発が進められている。また、リチウムイオン二次電池等の電気化学デバイスの適用分野が拡大するにつれて特性の改善が要望されている。特に今後、車載用にリチウムイオン二次電池が使われた場合、電池特性の改善はますます重要となる。

[0003] 一方、キャパシタについても特性を改善するための検討がなされており、例えば、特許文献1には、特定の含ホウ素アニオンの四級アンモニウム塩あるいは四級ホスホニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液が記載されている。

また、特許文献2には、エチルトリメチルアンモニウムテトラフルオロボレートと、特定のイミダゾリウムテトラフルオロボレートとを含有する電気二重層キャパシタ用電解液が記載されている。

[0004] また、特許文献3には、ジフルオロリン酸リチウム等を添加した非水系電解液が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平1－194313号公報

特許文献2：特開2012－74528号公報

特許文献3：特開平11－67270号公報

発明の概要

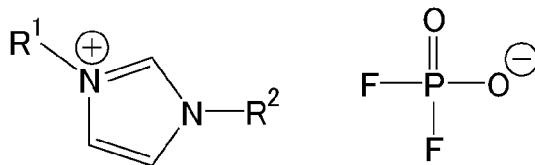
発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することができ、また、保存特性を向上させることができる電解液、及び、当該電解液を備えるリチウムイオン二次電池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

[0007] 本開示は、一般式（１）：

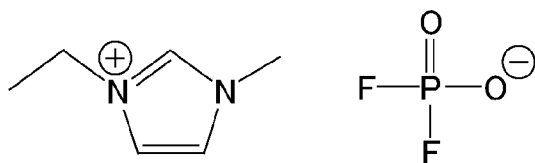
[化1]



（一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。）で示される化合物（１）を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液に関する。

[0008] 上記化合物（１）が式：

[化2]

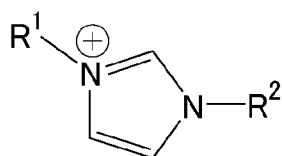


で示される化合物（１－a）であることが好ましい。

[0009] 電解液に対し、上記化合物（１）の含有量が０．０１～１０質量％であることが好ましい。

[0010] 本開示は、一般式（１－１）：

[化3]



(一般式(1-1)中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。)で示されるイミダゾリウムカチオン(1-1)、及び、ジフルオロリン酸イオンを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液にも関する。

[0011] 本開示は、上記電解液を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池にも関する。

[0012] 本開示は、上記リチウムイオン二次電池を備えることを特徴とするモジュールにも関する。

発明の効果

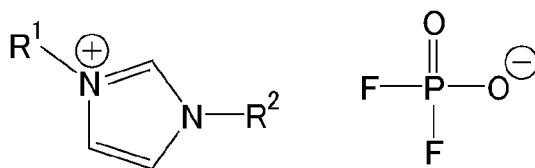
[0013] 本開示によれば、リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することができ、また、保存特性を向上させることができる電解液、及び、当該電解液を備えるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示を具体的に説明する。

[0015] 本開示は、一般式(1)：

[化4]



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。)で示される化合物(1)を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液(以下、第1の電解液ともいう)に関する。

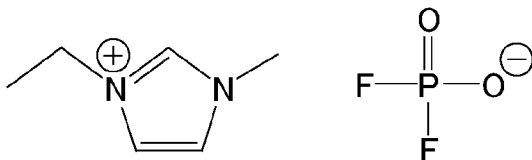
本開示の第1の電解液は、上記特徴を有することにより、リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することができ、また、保存特性(例えば、高温保存後の回復容量)を向上させることができる。

[0016] 一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、独立に、炭素数1～4のエーテル結合を有してもよいアルキル基である。上記アルキル基としては、メチル基、エチル

基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。R¹及びR²の少なくとも一方がメチル基であることが好ましく、R¹及びR²の一方がメチル基であり、他方がエチル基、プロピル基又はブチル基であることが好ましい。

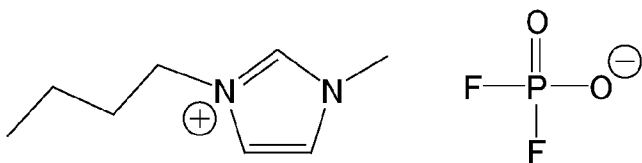
[0017] 化合物（１）としては、なかでも、式（１－a）：

[化5]



で示される化合物（１－a）、及び、式（１－b）：

[化6]



で示される化合物（１－b）からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、化合物（１－a）がより好ましい。

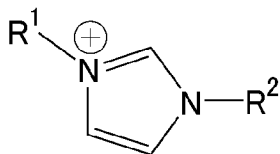
[0018] 化合物（１）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0019] 第１の電解液において、化合物（１）の含有量は、上記電解液に対して、０．０１～１０質量％であることが好ましい。化合物（１）の含有量が上記範囲であることによって、リチウムイオン二次電池の抵抗を一層低減することができ、また、保存特性を一層向上させることができる。

化合物（１）の含有量としては、上記電解液に対して、０．１質量％以上がより好ましく、０．５質量％以上が更に好ましい。また、５．０質量％以下がより好ましく、３．０質量％以下が更に好ましく、２．０質量％以下が特に好ましい。

[0020] 本開示は、一般式（１－１）：

[化7]



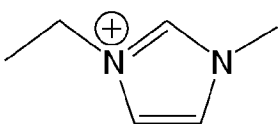
(一般式(1-1)中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。)で示されるイミダゾリウムカチオン(1-1)、及び、ジフルオロリン酸イオン($PO_2F_2^-$)を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液(以下、第2の電解液ともいう)にも関する。

本開示の第2の電解液は、上記特徴を有することにより、リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することができ、また、保存特性(例えば、高温保存後の回復容量)を向上させることができる。

[0021] 一般式(1-1)中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。 R^1 及び R^2 の好ましい組み合わせは、一般式(1)について説明したとおりである。

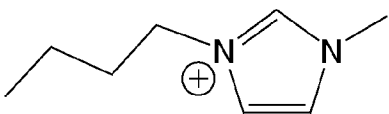
[0022] イミダゾリウムカチオン(1-1)としては、なかでも、

[化8]



で示されるイミダゾリウムカチオン(1-1a)、及び、

[化9]



で示されるイミダゾリウムカチオン(1-1b)からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、イミダゾリウムカチオン(1-1a)がより好ましい。

[0023] 第2の電解液においては、イミダゾリウムカチオン（1-1）の含有量（a）と、ジフルオロリン酸イオンの含有量（b）とのモル比（a/b）が、0.001～20であることが好ましい。モル比（a/b）が上記範囲であることによって、リチウムイオン二次電池の抵抗を一層低減することができ、また、保存特性を一層向上させることができる。

モル比（a/b）としては、0.01以上がより好ましく、0.1以上が更に好ましく、0.9以上が特に好ましい。また、13以下がより好ましく、3以下が更に好ましく、1.1以下が特に好ましい。

[0024] 第2の電解液において、上記イミダゾリウムカチオン（1-1）の含有量は、上記電解液に対して0.0005～15質量%であることが好ましい。

[0025] 上記イミダゾリウムカチオン（1-1）、ジフルオロリン酸イオンの含有量はNMR、ガスクロマトグラフィーにより測定できる。

[0026] 第2の電解液に含まれる各イオンを与えるイオン源としては、各イオンを含む化合物であり、かつ電解液を構成する溶媒に可溶性化合物を用いることができる。上記イオン源は、それぞれ、1種又は2種以上を用いることができる。

[0027] イミダゾリウムカチオン（1-1）のイオン源としては、上述した化合物（1）、イミダゾリウムカチオン（1-1）と対アニオン（但し、ジフルオロリン酸イオンを除く）とからなる化合物が挙げられる。

上記対アニオン（但し、ジフルオロリン酸イオンを除く）としては、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 ClO_4^- 、 Cl^- 、 BF_4^- 等が挙げられ、なかでも PF_6^- が好ましい。

[0028] ジフルオロリン酸イオンのイオン源としては、上述した化合物（1）、ジフルオロリン酸イオンと対カチオン（但し、イミダゾリウムカチオン（1-1）を除く）とからなる化合物が挙げられる。

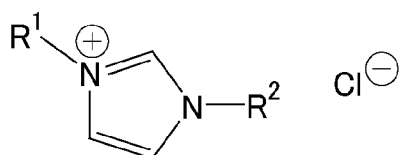
上記対カチオン（但し、イミダゾリウムカチオン（1-1）を除く）としては、 Li^+ 、アンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン等が挙げられ、なかでも Li^+ が好ましい。

。

[0029] リチウムイオン二次電池の抵抗を一層低減することができ、また、保存特性を一層向上させることができる点で、イミダゾリウムカチオン（１－１）及びジフルオロリン酸イオンの両方のイオン源として、化合物（１）を使用することが好ましい。

[0030] 化合物（１）は、例えば、下記一般式：

[化10]



（式中、 R^1 及び R^2 は上記のとおり）で示されるイミダゾリウムクロライドと、ジフルオロリン酸リチウムとを反応させる工程を含む製造方法により、好適に製造できる。

[0031] 上記反応は、溶媒中で実施できる。上記溶媒としては、有機溶媒が好ましく、非芳香族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、ニトリル溶媒、スルホキシド系溶媒及びアミド溶媒等が挙げられる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、*n*-デカン、イソドデカン、トリデカン等の非芳香族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、ベラトロール、ジエチルベンゼン、メチルナフタレン、ニトロベンゼン、*o*-ニトロトルエン、メシチレン、インデン、ジフェニルスルフィド等の芳香族炭化水素溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジイソブチルケトン、イソホロン等のケトン溶媒；ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、メチル *t*-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジグリム、フェネトール、1,1-ジメトキシシクロヘキサン、ジイソアミルエーテル等のエーテル溶媒；酢

酸エチル、酢酸イソプロピル、マロン酸ジエチル、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジメチル、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン等のエステル溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド系溶媒；及びN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアセトアセトアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド溶媒等が挙げられる。

上記溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0032] 上記反応の温度としては、0～50℃が好ましく、10～30℃がより好ましい。

[0033] 上記反応の時間としては、1～50時間が好ましく、10～30時間がより好ましい。

[0034] 上記製造方法は、更に、イオン交換工程、濾過工程、濃縮工程等の工程を含んでもよい。

[0035] 本開示の電解液（第1及び第2の電解液）は、溶媒を含むことが好ましい。

[0036] 上記溶媒は、カーボネート及びカルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0037] 上記カーボネートは、環状カーボネートであってもよいし、鎖状カーボネートであってもよい。

[0038] 上記環状カーボネートは、非フッ素化環状カーボネートであってもよいし、フッ素化環状カーボネートであってもよい。

[0039] 上記非フッ素化環状カーボネートとしては、非フッ素化飽和環状カーボネートが挙げられ、炭素数2～6のアルキレン基を有する非フッ素化飽和アルキレンカーボネートが好ましく、炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和アルキレンカーボネートがより好ましい。

[0040] なかでも、上記非フッ素化飽和環状カーボネートとしては、誘電率が高く、

粘度が好適となる点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、シス-2, 3-ペンチレンカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、2, 3-ペン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、1, 2-ブチレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0041] 上記非フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0042] 上記非フッ素化飽和環状カーボネートが含まれる場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して5～90体積%であることが好ましく、10～60体積%であることがより好ましく、15～45体積%であることが更に好ましい。

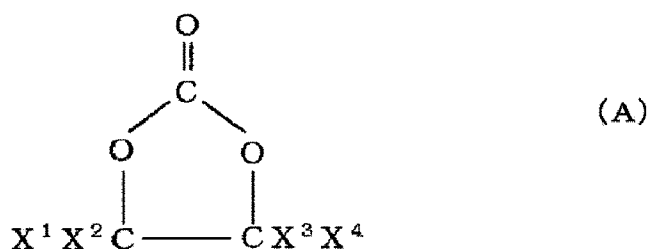
[0043] 上記フッ素化環状カーボネートは、フッ素原子を有する環状カーボネートである。フッ素化環状カーボネートを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

なお、本明細書において「高電圧」とは、4.2V以上の電圧をいう。また、「高電圧」の上限は4.9Vが好ましい。

[0044] 上記フッ素化環状カーボネートは、フッ素化飽和環状カーボネートであってもよいし、フッ素化不飽和環状カーボネートであってもよい。

[0045] 上記フッ素化飽和環状カーボネートは、フッ素原子を有する飽和環状カーボネートであり、具体的には、下記一般式(A)：

[0046] [化11]



(式中、X¹～X⁴は同じか又は異なり、それぞれ-H、-CH₃、-C₂H₅、-F、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結

合を有してもよいフッ素化アルコキシ基を表す。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つは、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基である。)で示される化合物が挙げられる。上記フッ素化アルキル基とは、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CH_2F$ 等である。

[0047] 上記フッ素化飽和環状カーボネートを含むと、本開示の電解液を高電圧リチウムイオン二次電池等に適用した場合電解液の耐酸化性が向上し、安定で優れた充放電特性が得られる。

なお、本明細書中で「エーテル結合」は、 $-O-$ で表される結合である。

[0048] 誘電率、耐酸化性が良好な点から、 $X^1 \sim X^4$ の1つ又は2つが、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基であることが好ましい。

[0049] 低温での粘性の低下、引火点の上昇、更には電解質塩の溶解性の向上が期待できることから、 $X^1 \sim X^4$ は、 $-H$ 、 $-F$ 、フッ素化アルキル基(a)、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)、又は、フッ素化アルコキシ基(c)であることが好ましい。

[0050] 上記フッ素化アルキル基(a)は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。フッ素化アルキル基(a)の炭素数は、1~20が好ましく、1~17がより好ましく、1~7が更に好ましく、1~5が特に好ましい。

炭素数が大きくなりすぎると低温特性が低下したり、電解質塩の溶解性が低下したりするおそれがあり、炭素数が少な過ぎると、電解質塩の溶解性の低下、放電効率の低下、更には粘性の増大等がみられることがある。

[0051] 上記フッ素化アルキル基(a)のうち、炭素数が1のものとしては、 CFH_2- 、 CF_2H- 、 CF_3- が挙げられる。特に、 CF_2H- 又は CF_3- が高温保存特性上好ましく、 CF_3- が最も好ましい。

[0052] 上記フッ素化アルキル基(a)のうち、炭素数が2以上のものとしては、下記一般式(a-1)：

$$R^1 - R^2 - (a - 1)$$

(式中、R¹はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基；R²はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、R¹及びR²の少なくとも一方はフッ素原子を有している)で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

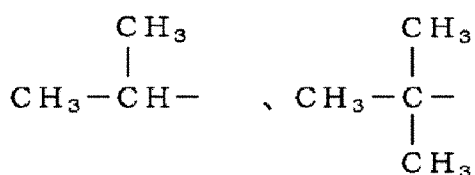
なお、 R^1 及び R^2 は、更に、炭素原子、水素原子及びフッ素原子以外の、その他の原子を有していてもよい。

[0053] R¹は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。R¹としては、炭素数1～16の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

R¹の炭素数としては、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

[0054] R¹として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-、CH₃CH₂CH₂CH₂-、

[0055] [化12]



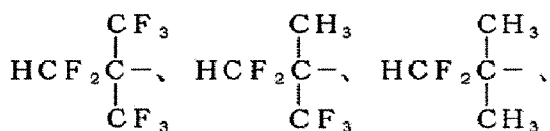
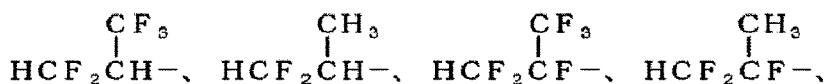
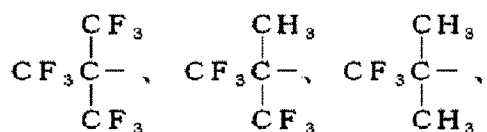
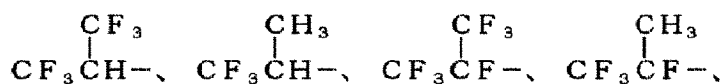
[0056] 等が挙げられる。

[illegible]

H_2- 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFClCH}_2-$ 、 $\text{HCFClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

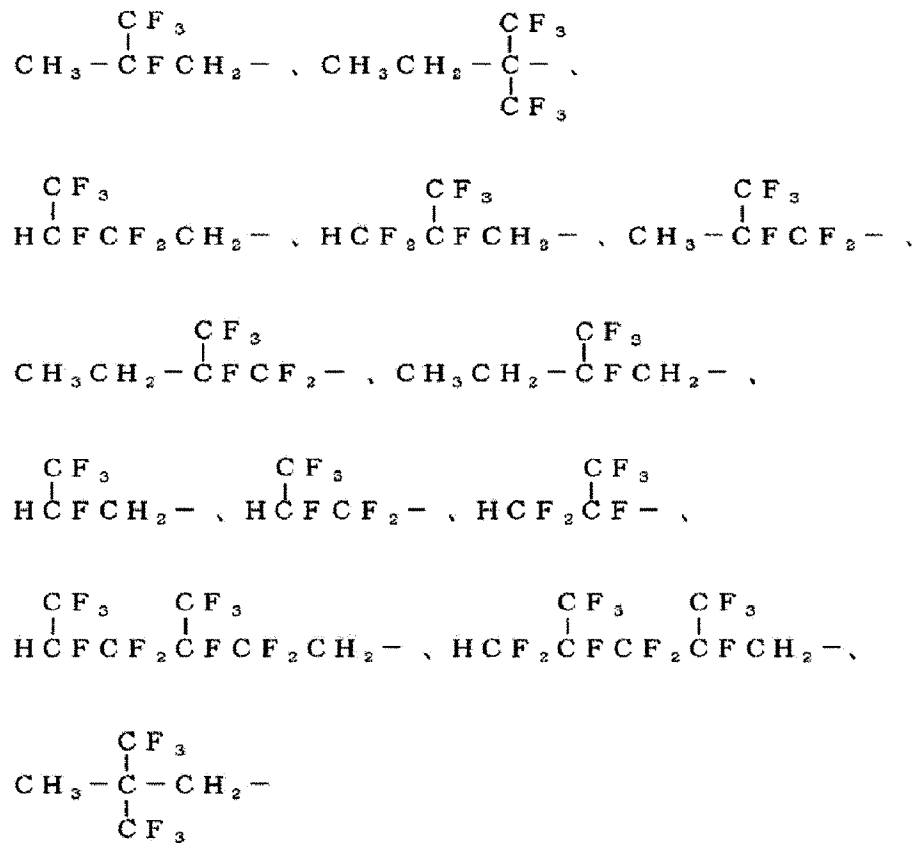
[0058] また、 R^1 がフッ素原子を有する分岐鎖状のアルキル基である場合、

[0059] [化13]



[0060]

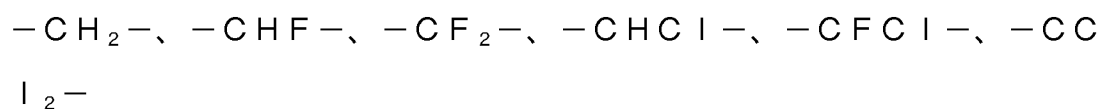
[化14]



[0061] 等が好ましく挙げられる。ただし、 CH_3- や CF_3- という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、その数は少ない（1個）かゼロであることがより好ましい。

[0062] R^2 はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基である。 R^2 は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。 R^2 はこれらの単独又は組合せで構成される。

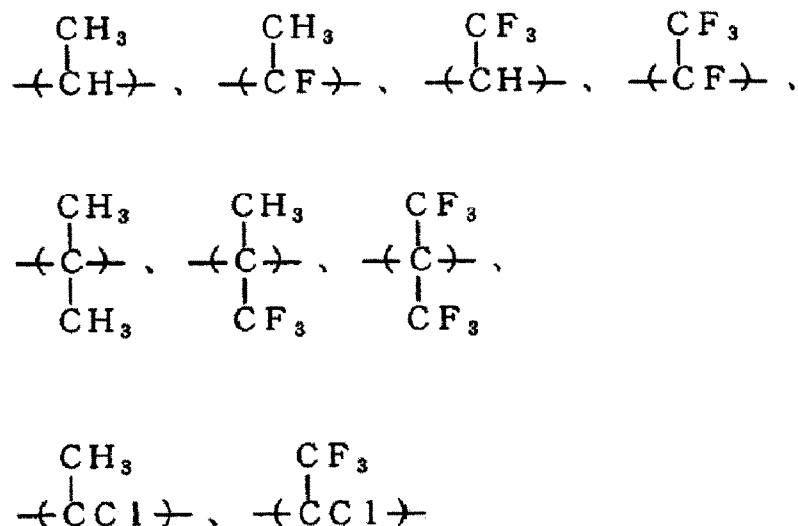
[0063] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0064] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0065]

[化15]



[0066] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

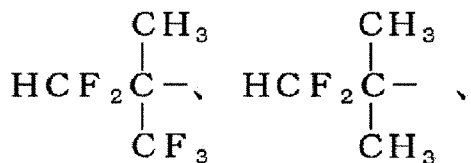
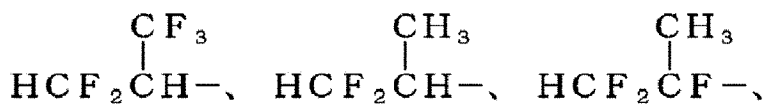
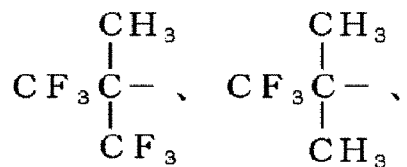
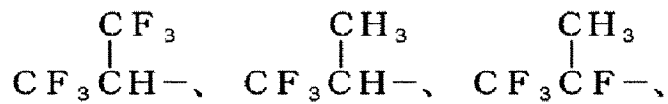
[0067] R²は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構造単位のみからなるものであり、なかでも—CH₂—、—CH₂CH₂—又は—CF₂—が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、—CH₂—又は—CH₂CH₂—がより好ましい。

[0068] R²は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構造単位を少なくとも1つ含んでなるものであり、一般式—(CX^aX^b)—(X^aはH、F、CH₃又はCF₃；X^bはCH₃又はCF₃。ただし、X^bがCF₃の場合、X^aはH又はCH₃である)で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

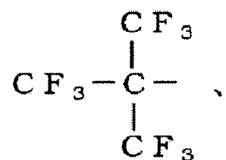
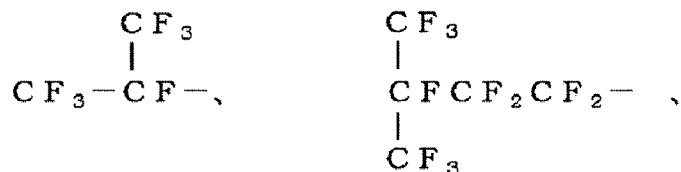
[0069] 好ましいフッ素化アルキル基(a)としては、例えばCF₃CF₂—、HCF₂CF₂—、H₂CF₂CF₂—、CH₃CF₂—、CF₃CHF—、CH₃CF₂—、CF₃CF₂CF₂—、HCF₂CF₂CF₂—、H₂CF₂CF₂CF₂—、CH₃CF₂CF₂—、

[0070]

[化16]



[0071] [化17]



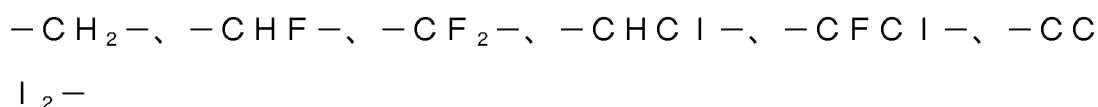
[0072] 等が挙げられる。

[0073] 上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) は、エーテル結合を有するアルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) は、炭素数が2～17であることが好ましい。炭素数が多過ぎると、上記フッ素化飽和環状カーボネートの粘性が高くなり、また、フッ素含有基が多くなること

から、誘電率の低下による電解質塩の溶解性低下や、他の溶剤との相溶性の低下がみられることがある。この観点から上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）の炭素数は2～10がより好ましく、2～7が更に好ましい。

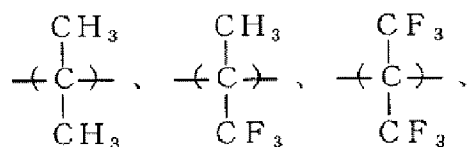
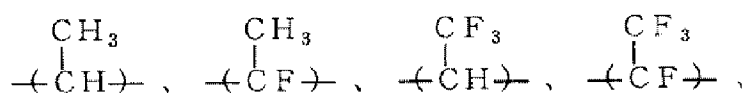
[0074] 上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）のエーテル部分を構成するアルキレン基は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基でよい。そうした直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。

[0075] （i）直鎖状の最小構造単位：



[0076] （ii）分岐鎖状の最小構造単位：

[0077] [化18]



[0078] アルキレン基は、これらの最小構造単位単独で構成されてもよく、直鎖状（i）同士、分岐鎖状（ii）同士、又は、直鎖状（i）と分岐鎖状（ii）との組み合わせにより構成されてもよい。好ましい具体例は、後述する。

[0079] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

[0080] 更に好ましいエーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）としては、一

般式 (b-1) :



(式中、 R^3 はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1～6のアルキル基； R^4 はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基； $n1$ は1～3の整数；ただし、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つはフッ素原子を有している)で示されるものが挙げられる。

[0081] R^3 及び R^4 としては以下のものが例示でき、これらを適宜組み合わせて、上記一般式 (b-1) で表されるエーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) を構成することができるが、これらのみに限定されるものではない。

[0082] (1) R^3 としては、一般式： $X^{\circ}_3C - (R^5)_{n2} -$ (3つの X° は同じか又は異なりいずれもH又はF； R^5 は炭素数1～5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基； $n2$ は0又は1) で表されるアルキル基が好ましい。

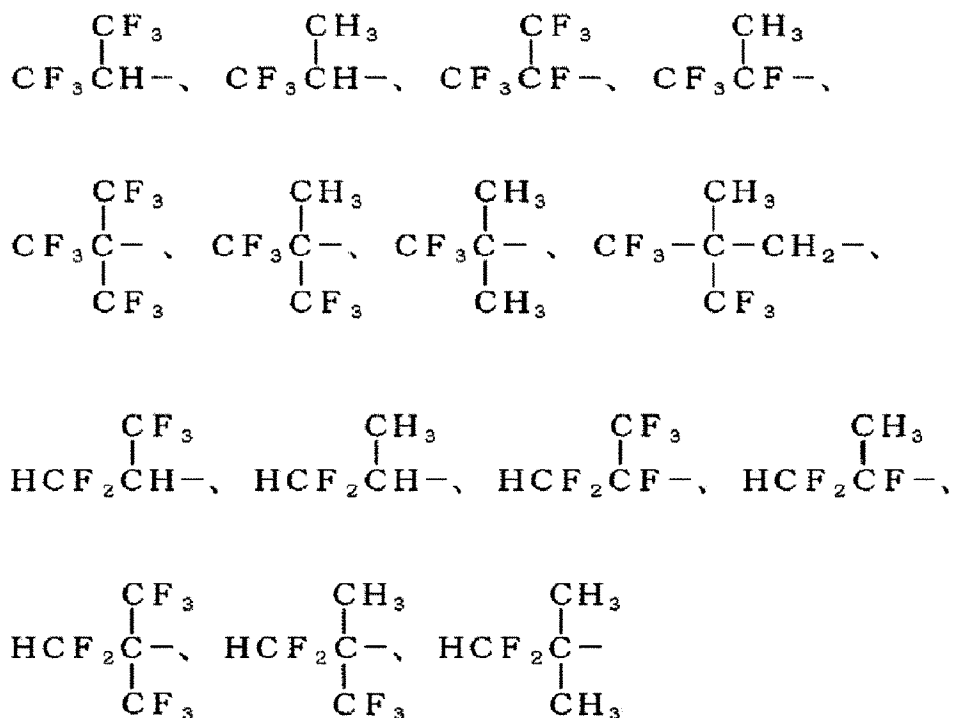
[0083] $n2$ が0の場合、 R^3 としては、 CH_3- 、 CF_3- 、 HCF_2- 及び H_2CF- が挙げられる。

[0084] $n2$ が1の場合の具体例としては、 R^3 が直鎖状のものとして、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 CH_3

CF_2- 、 CH_3CH_2- 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が例示できる。

[0085] n_2 が1であり、かつ R^3 が分岐鎖状のものとしては、

[0086] [化19]



[0087] 等が挙げられる。

[0088] ただし、 CH_3- や CF_3- という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、 R^3 が直鎖状のものがより好ましい。

[0089] (2) 上記一般式 (b-1) の $-(\text{OR}^4)_{n_1}-$ において、 n_1 は1~3の整数であり、好ましくは1又は2である。なお、 $n_1=2$ 又は3のとき、 R^4 は同じでも異なってもよい。

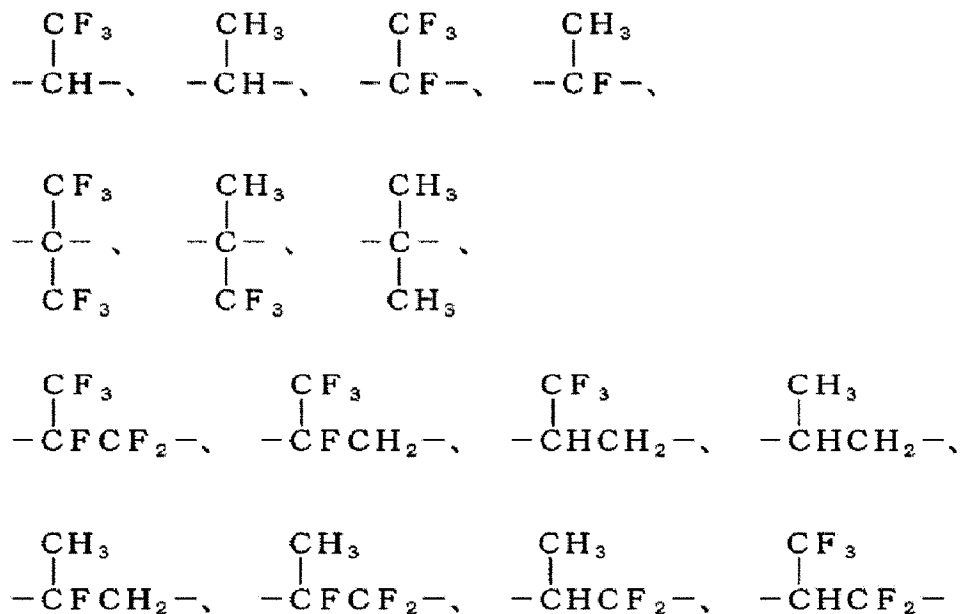
[0090] R^4 の好ましい具体例としては、次の直鎖状又は分岐鎖状のものが例示できる

。

[0091] 直鎖状のものとしては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等が例示できる。

[0092] 分岐鎖状のものとしては、

[0093] [化20]



[0094] 等が挙げられる。

[0095] 上記フッ素化アルコキシ基(c)は、アルコキシ基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記フッ素化アルコキシ基(c)は、炭素数が1~17であることが好ましい。より好ましくは、炭素数1~6である。

[0096] 上記フッ素化アルコキシ基(c)としては、一般式： $\text{X}^{\text{d}}_3\text{C}-(\text{R}^6)_{\text{n}3}-\text{O}-$ （3つの X^{d} は同じか又は異なりいずれもH又はF； R^6 は好ましくは炭素数1~5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基； $\text{n}3$ は0又は1；ただし3つの X^{d} のいずれかはフッ素原子を含んでいる）で表されるフッ素化

アルコキシ基が特に好ましい。

[0097] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) の具体例としては、上記一般式 (a-1) における R^1 として例示したアルキル基の末端に酸素原子が結合したフッ素化アルコキシ基が挙げられる。

[0098] 上記フッ素化飽和環状カーボネートにおけるフッ素化アルキル基 (a)、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b)、及び、フッ素化アルコキシ基 (c) のフッ素含有率は 10 質量%以上が好ましい。フッ素含有率が低過ぎると、低温での粘性低下効果や引火点の上昇効果が十分に得られないおそれがある。この観点から上記フッ素含有率は 12 質量%以上がより好ましく、15 質量%以上が更に好ましい。上限は通常 76 質量%である。

フッ素化アルキル基 (a)、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b)、及び、フッ素化アルコキシ基 (c) のフッ素含有率は、各基の構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{各基の式量}\} \times 100 (\%)$ により算出した値である。

[0099] また、誘電率、耐酸化性が良好な点からは、上記フッ素化飽和環状カーボネート全体のフッ素含有率は 10 質量%以上が好ましく、15 質量%以上がより好ましい。上限は通常 76 質量%である。

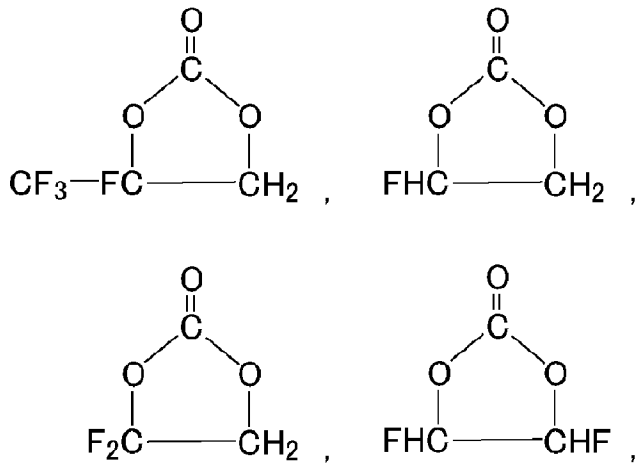
なお、上記フッ素化飽和環状カーボネートのフッ素含有率は、フッ素化飽和環状カーボネートの構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化飽和環状カーボネートの分子量}\} \times 100 (\%)$ により算出した値である。

[0100] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、具体的には、例えば、以下が挙げられる。

[0101] $X^1 \sim X^4$ の少なくとも 1 つが F であるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例として、

[0102]

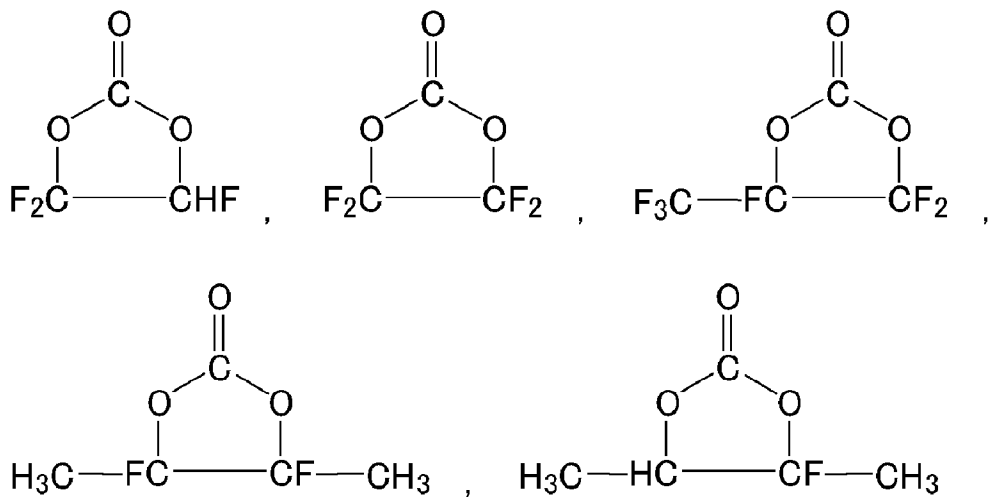
[化21]



等が挙げられる。これらの化合物は、耐電圧が高く、電解質塩の溶解性も良好である。

[0103] 他に、

[0104] [化22]

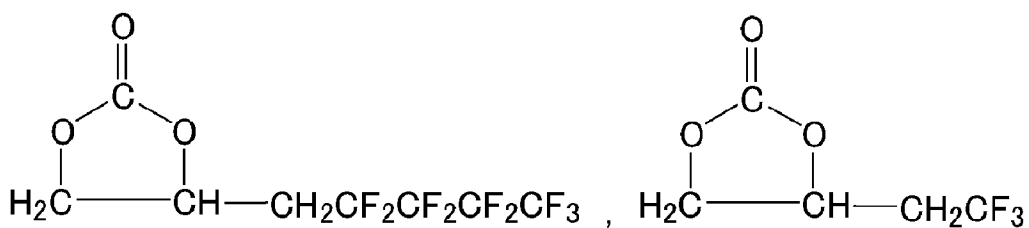
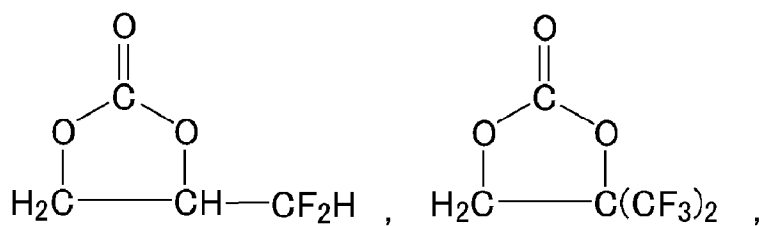
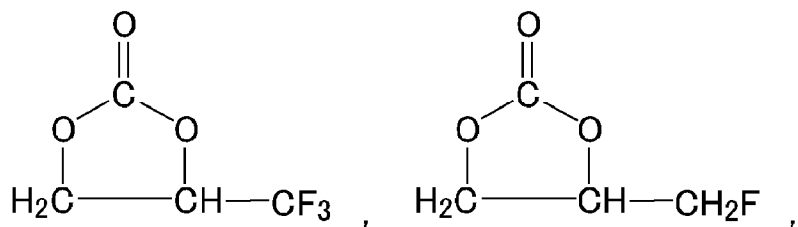
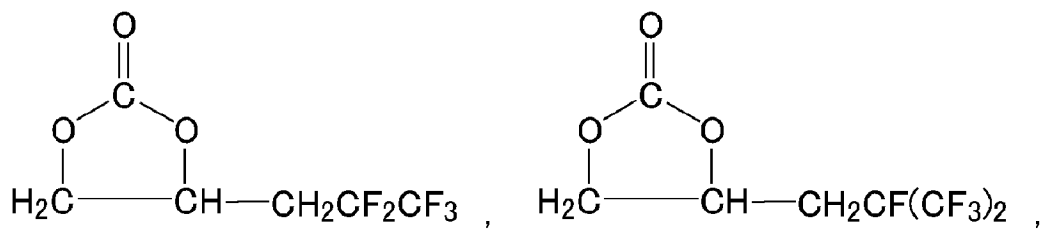


[0105] 等も使用できる。

[0106] $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ の少なくとも1つがフッ素化アルキル基（a）であり、かつ残りが全て—Hであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例としては、

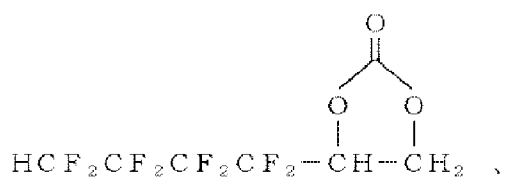
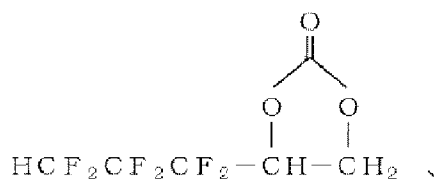
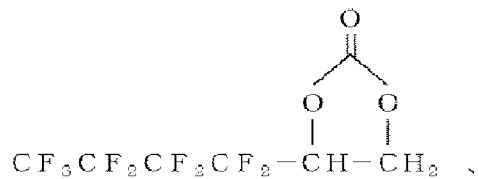
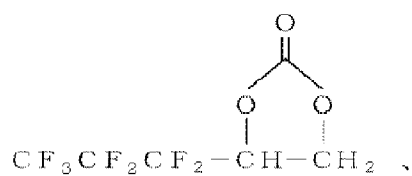
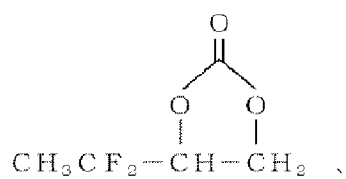
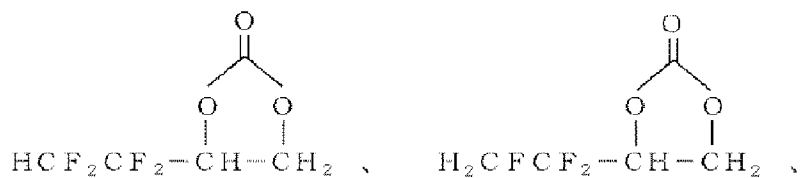
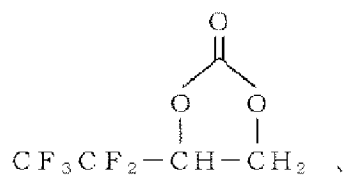
[0107]

[化23]



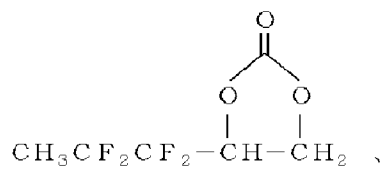
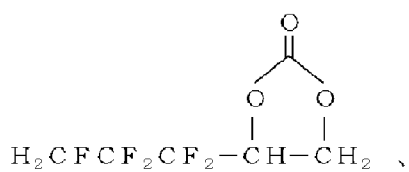
[0108]

[化24]



[0109]

[化25]

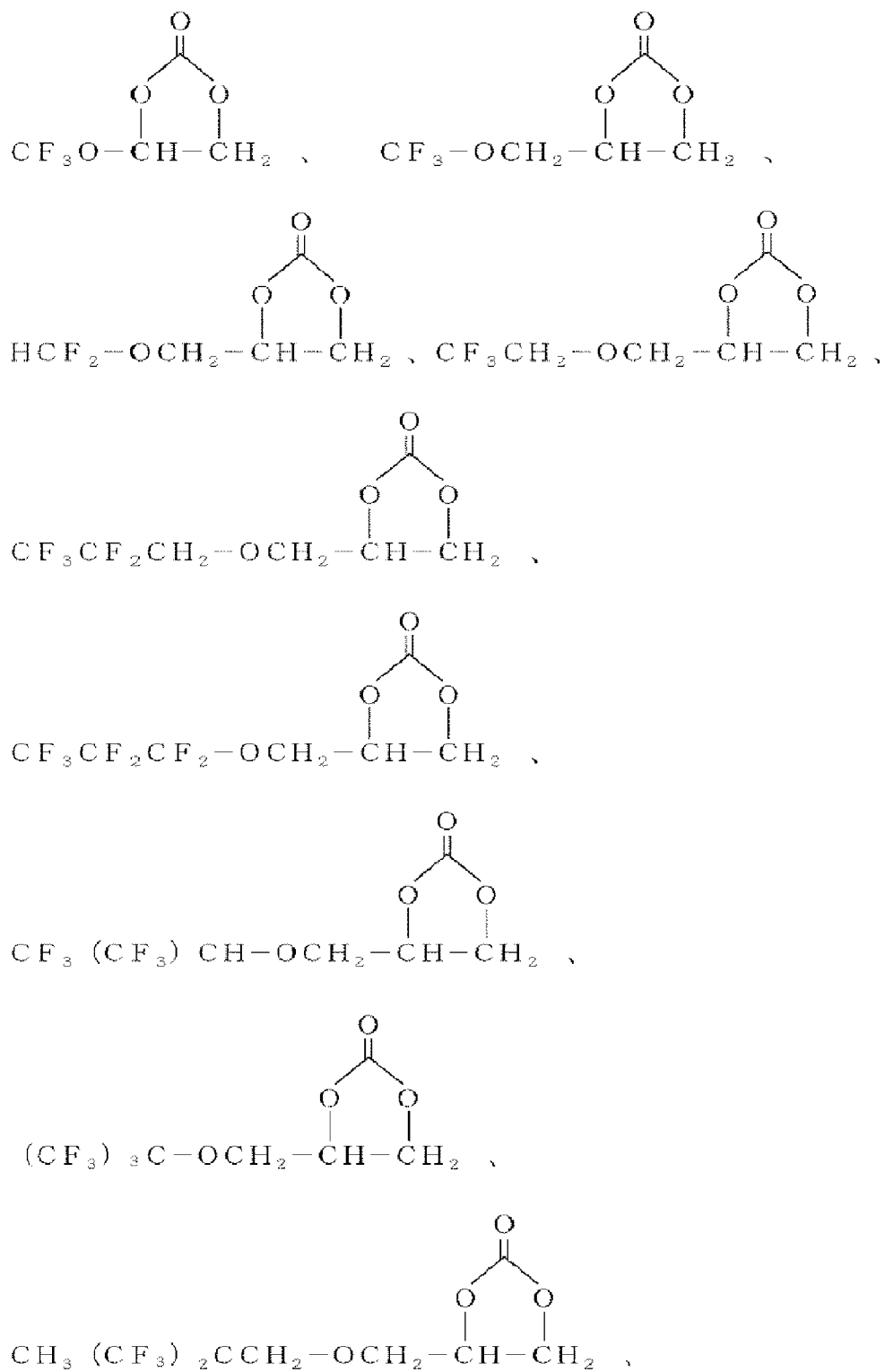


[0110] 等が挙げられる。

[0111] $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つが、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、又は、フッ素化アルコキシ基（c）であり、かつ残りが全て-Hであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例としては、

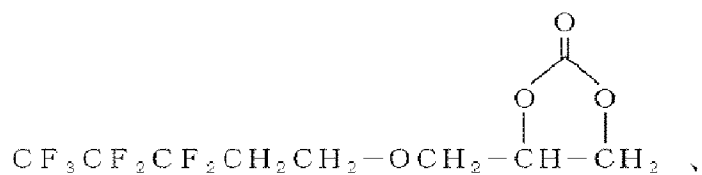
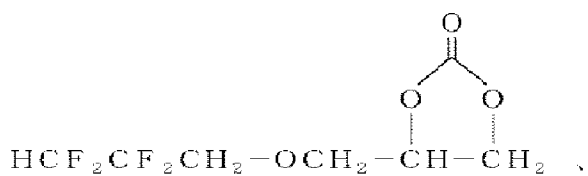
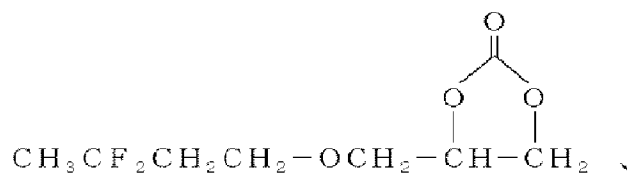
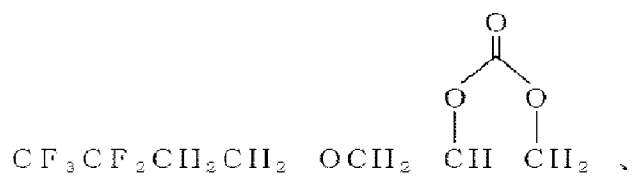
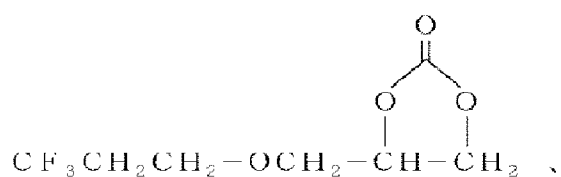
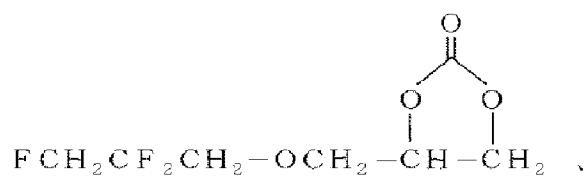
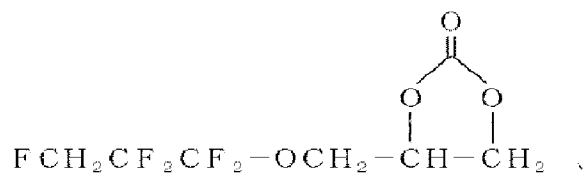
[0112]

[化26]



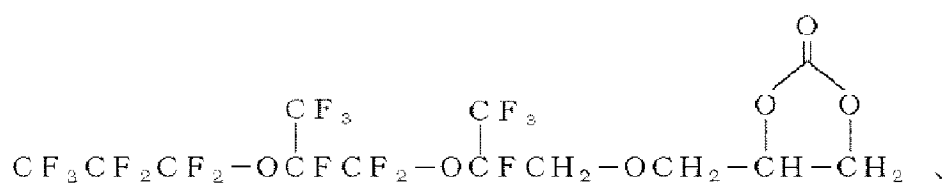
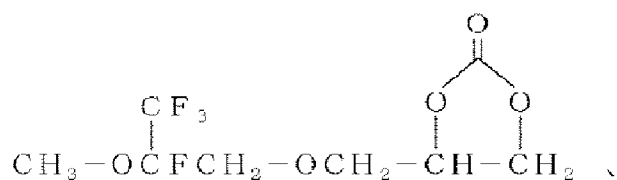
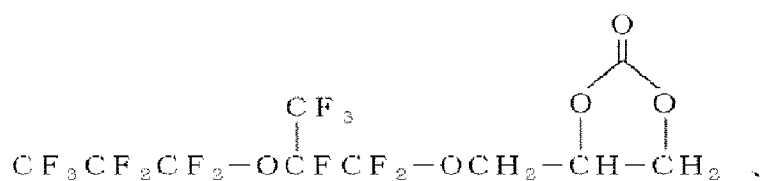
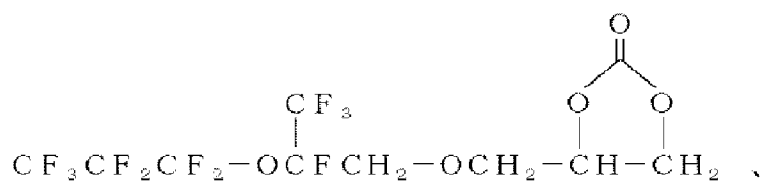
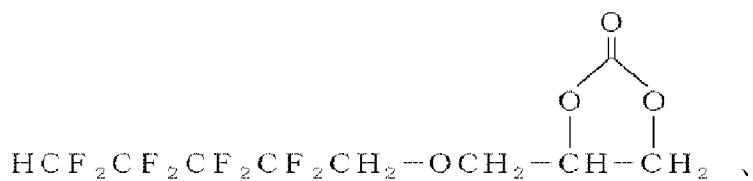
[0113]

[化27]



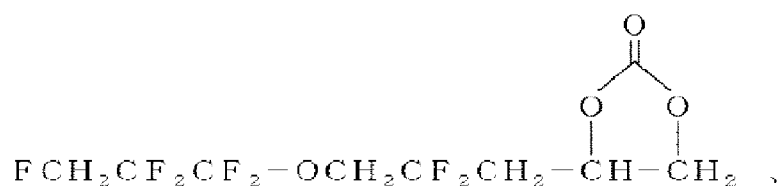
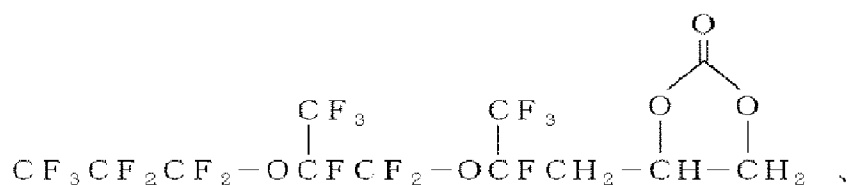
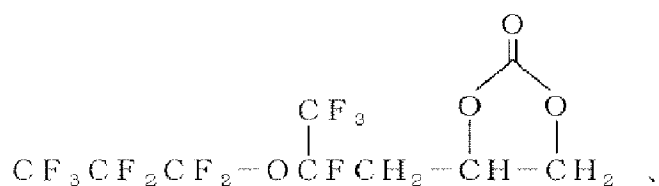
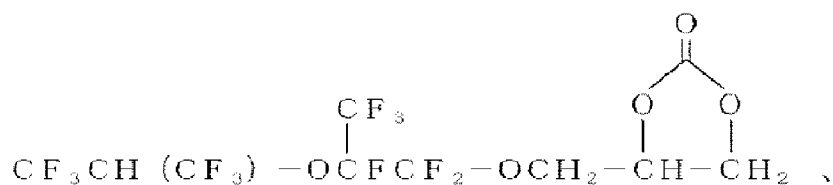
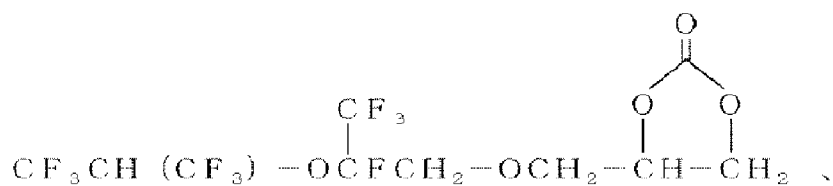
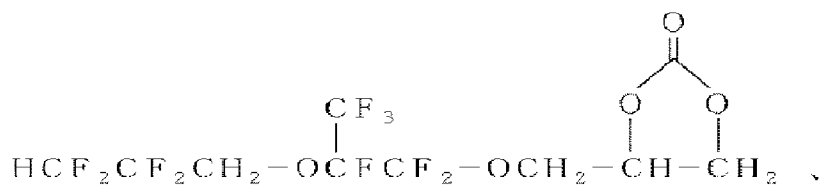
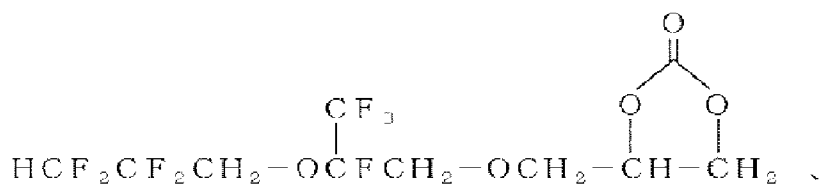
[0114]

[化28]



[0115]

[化29]



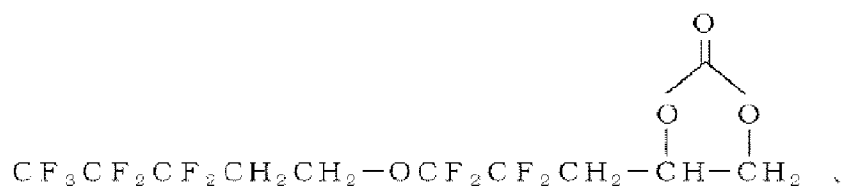
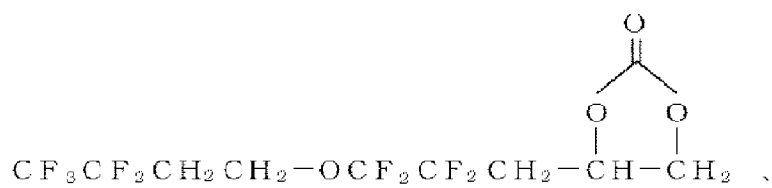
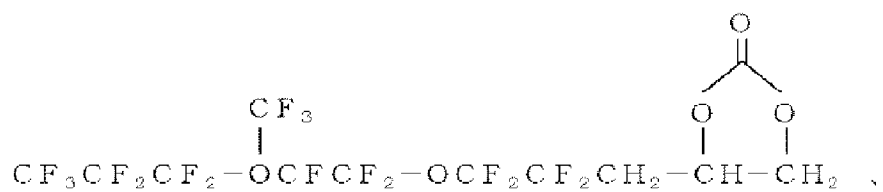
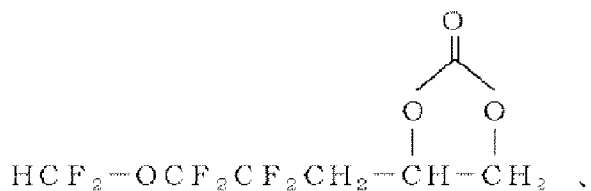
[0116]

[化30]



[0117]

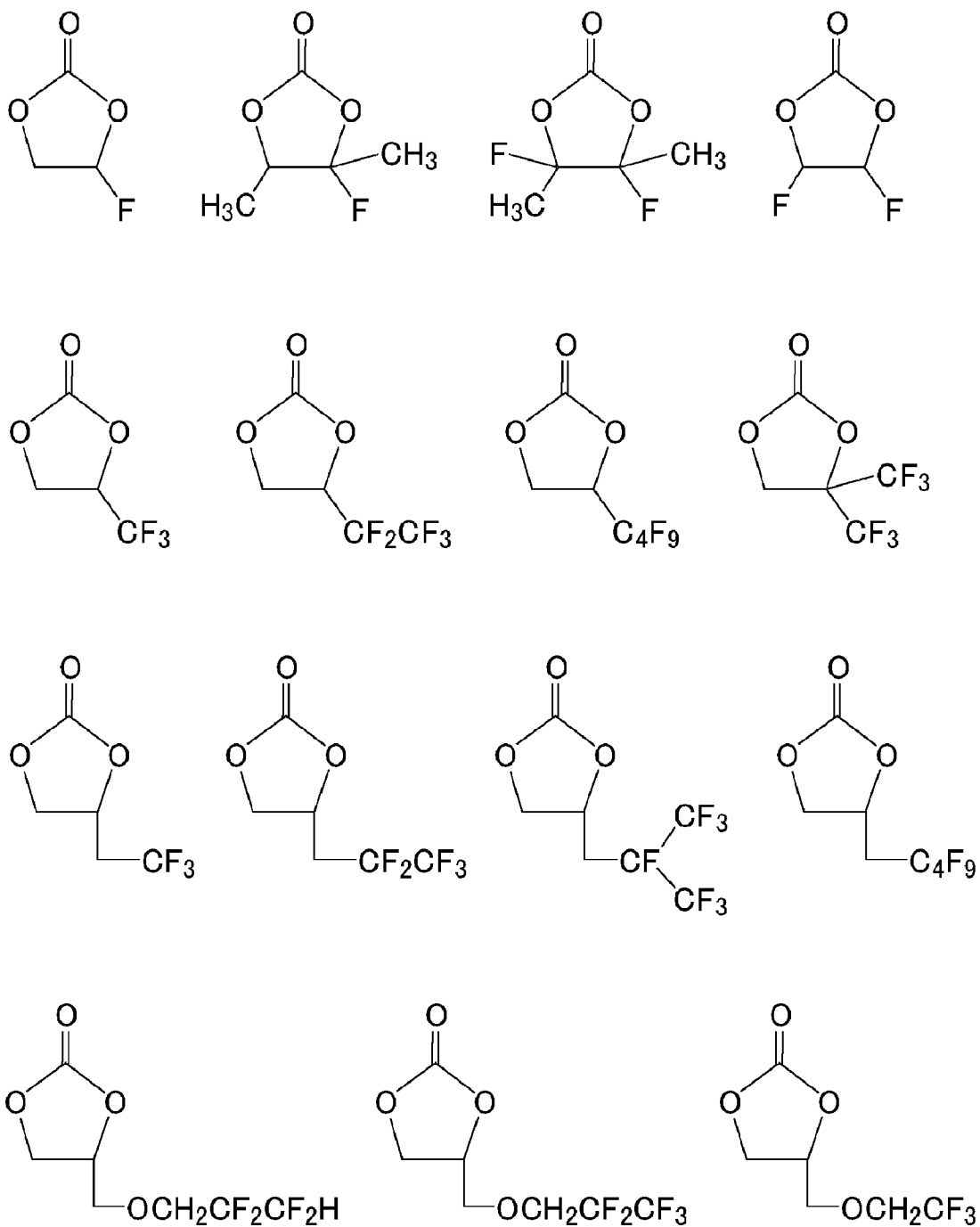
[化31]



[0118] 等が挙げられる。

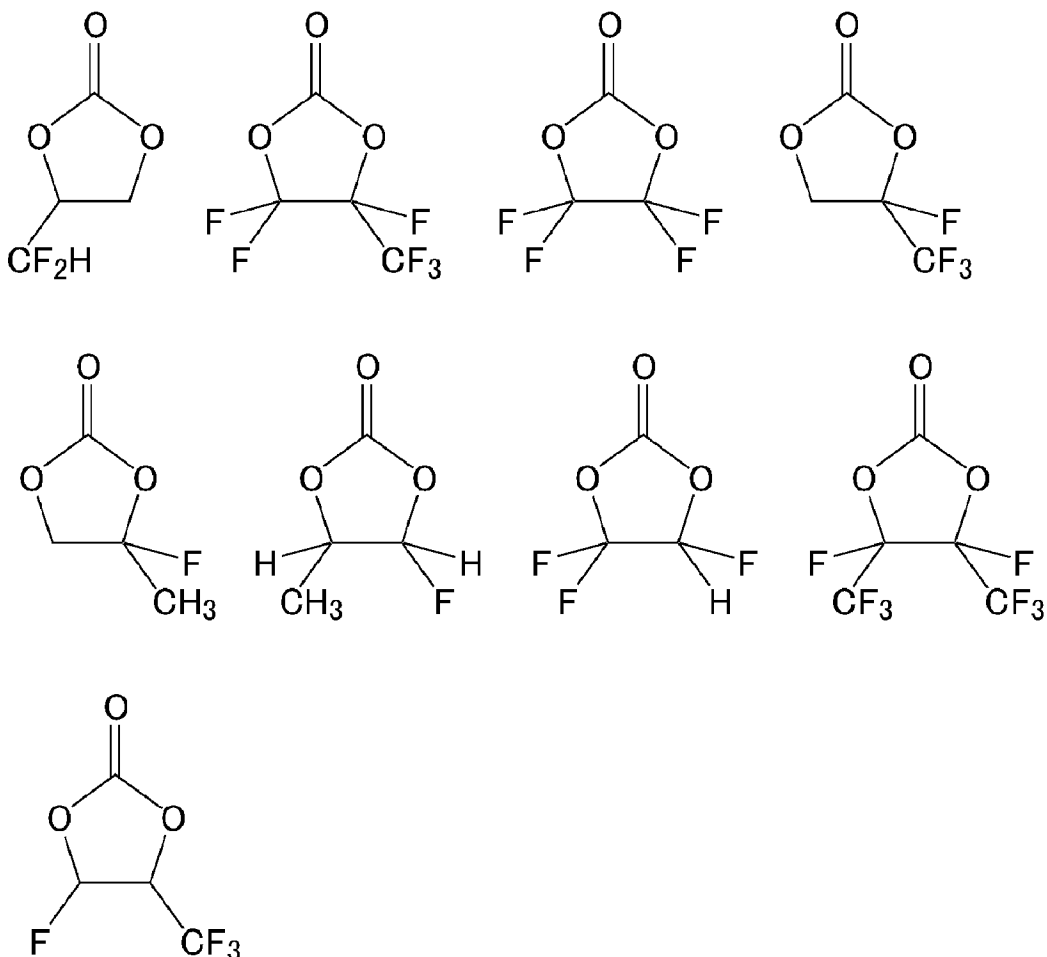
[0119] なかでも、上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0120] [化32]



[0121]

[化33]



[0122] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、その他にも、*trans*-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(1, 1-ジフルオロエチル)-4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン

等が挙げられる。

- [0123] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート（3，3，3-トリフルオロプロピレンカーボネート）、2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピルエチレンカーボネートがより好ましい。
- [0124] 上記フッ素化不飽和環状カーボネートは、不飽和結合とフッ素原子とを有する環状カーボネートであり、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体が好ましい。具体的には、4，4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4，5-ジアリルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジビニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジアリルエチレンカーボネート等が挙げられる。
- [0125] 上記フッ素化環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0126] 上記フッ素化環状カーボネートが含まれる場合、上記フッ素化環状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して5～90体積%であることが好ましく、10～60体積%であることがより好ましく、15～45体積%であることが更に好ましい。
- [0127] 上記鎖状カーボネートは、非フッ素化鎖状カーボネートであってもよいし、フッ素化鎖状カーボネートであってもよい。
- [0128] 上記非フッ素化鎖状カーボネートとしては、例えば、 $\text{CH}_3\text{OCCOCH}_3$ （

ジメチルカーボネート：DMC）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ （ジエチルカーボネート：DEC）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ （エチルメチルカーボネート：EMC）、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （メチルプロピルカーボネート）、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチル-2-フェニルフェニルカーボネート、フェニル-2-フェニルフェニルカーボネート、トランス-2,3-ペンチレンカーボネート、トランス-2,3-ブチレンカーボネート、エチルフェニルカーボネート等の炭化水素系鎖状カーボネートが挙げられる。なかでも、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジメチルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0129] 上記非フッ素化鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0130] 上記非フッ素化鎖状カーボネートが含まれる場合、上記非フッ素化鎖状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。

[0131] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素原子を有する鎖状カーボネートである。フッ素化鎖状カーボネートを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

[0132] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、一般式（B）：



（式中、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は、炭素数1～7のフッ素化アルキル基であり、 R^7 は、炭素数1～7のフッ素原子を含んでもよいアルキル基である。）で示される化合物を挙げることができる。

[0133] $\text{R}^{\text{f}2}$ は、炭素数1～7のフッ素化アルキル基であり、 R^7 は、炭素数1～7のフッ素原子を含んでもよいアルキル基である。

上記フッ素化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。R¹がフッ素原子を含むアルキル基である場合、フッ素化アルキル基となる。

R¹及びR²は、低粘性である点で、炭素数が1～7であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

炭素数が大きくなりすぎると低温特性が低下したり、電解質塩の溶解性が低下したりするおそれがあり、炭素数が少な過ぎると、電解質塩の溶解性の低下、放電効率の低下、更には粘性の増大等がみられることがある。

[0134] 炭素数が1のフッ素化アルキル基としては、CFH₂－、CF₂H－、CF₃－等が挙げられる。特に、CFH₂－又はCF₃－が高温保存特性上好ましい。

[0135] 炭素数が2以上のフッ素化アルキル基としては、下記一般式（d－1）：



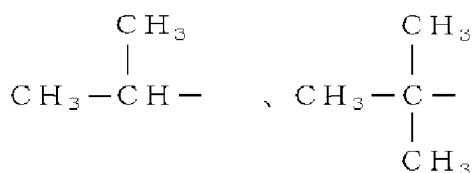
（式中、R¹はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基；R²はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、R¹及びR²の少なくとも一方はフッ素原子を有している）で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

なお、R¹及びR²は、更に、炭素原子、水素原子及びフッ素原子以外の、その他の原子を有していてもよい。

[0136] R¹は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。R¹としては、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。R¹の炭素数としては、1～3がより好ましい。

[0137] R¹として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、CH₃－、CF₃－、CH₃CH₂－、CH₃CH₂CH₂－、CH₃CH₂CH₂CH₂－、

[0138] [化34]



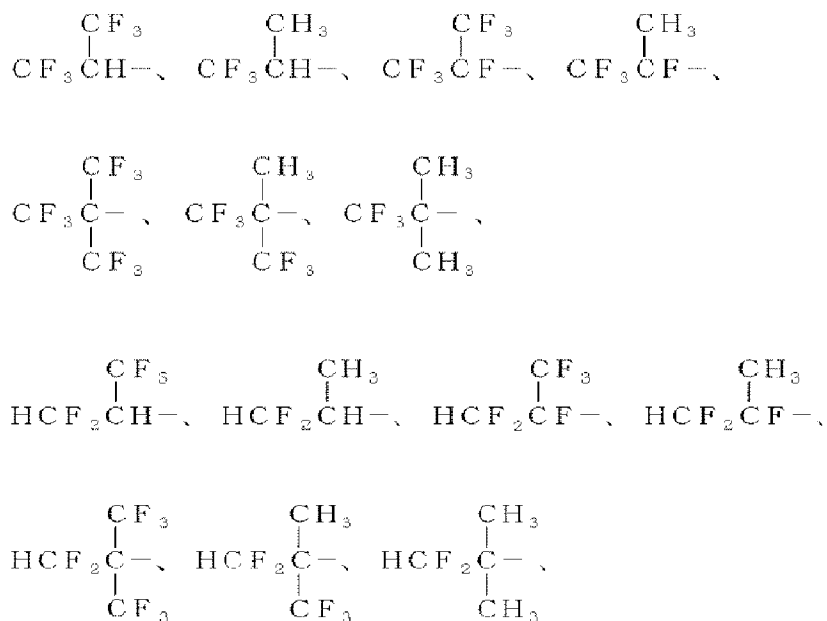
[0139] 等が挙げられる。

[0140] また、R¹がフッ素原子を有する直鎖状のアルキル基である場合、CF₃—、CF₃CH₂—、CF₃CF₂—、CF₃CH₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂—、CF₃CH₂CF₂—、CF₃CH₂CH₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂CH₂—、CF₃CH₂CF₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂CF₂—、CF₃CF₂CH₂CF₂—、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂CH₂CH₂—、CF₃CH₂CF₂CH₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂CH₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂CF₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂—、CF₃CF₂CF₂CH₂CF₂CH₂—、CF₃CF₂CH₂CF₂CH₂CH₂—、HCF₂—、HCF₂CH₂—、HCF₂CF₂—、HCF₂CH₂CH₂—、HCF₂CF₂CH₂—、HCF₂CH₂CF₂—、HCF₂CF₂CH₂CH₂—、HCF₂CH₂CF₂CH₂—、HCF₂CF₂CF₂CF₂—、HCF₂CF₂CH₂CH₂CH₂—、HCF₂CH₂CF₂CH₂CH₂—、HCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂—、HCF₂CF₂CF₂CH₂CH₂—、FCH₂—、FCH₂CH₂—、FCH₂CF₂—、FCH₂CF₂CH₂—、FCH₂CF₂CF₂—、CH₃CF₂CH₂—、CH₃CF₂CF₂—、CH₃CF₂CH₂CF₂—、CH₃CF₂CF₂CF₂—、CH₃CH₂CF₂CF₂—、CH₃CF₂CH₂CF₂CH₂—、CH₃CF₂CF₂CF₂CH₂—、CH₃CF₂CF₂CH₂CH₂—、CH₃CH₂CF₂CF₂CH₂—、CH₃CF₂CH₂CF₂CH₂CH₂—、CH₃CF₂CH₂CF₂CH₂CH₂CH₂—、HCFCICF₂CH₂—、HCF₂CFCICH₂—、HCF₂CF₂CICF₂CFCICH₂—、HCFCICF₂CFCICF₂CH₂—等が挙げられる。

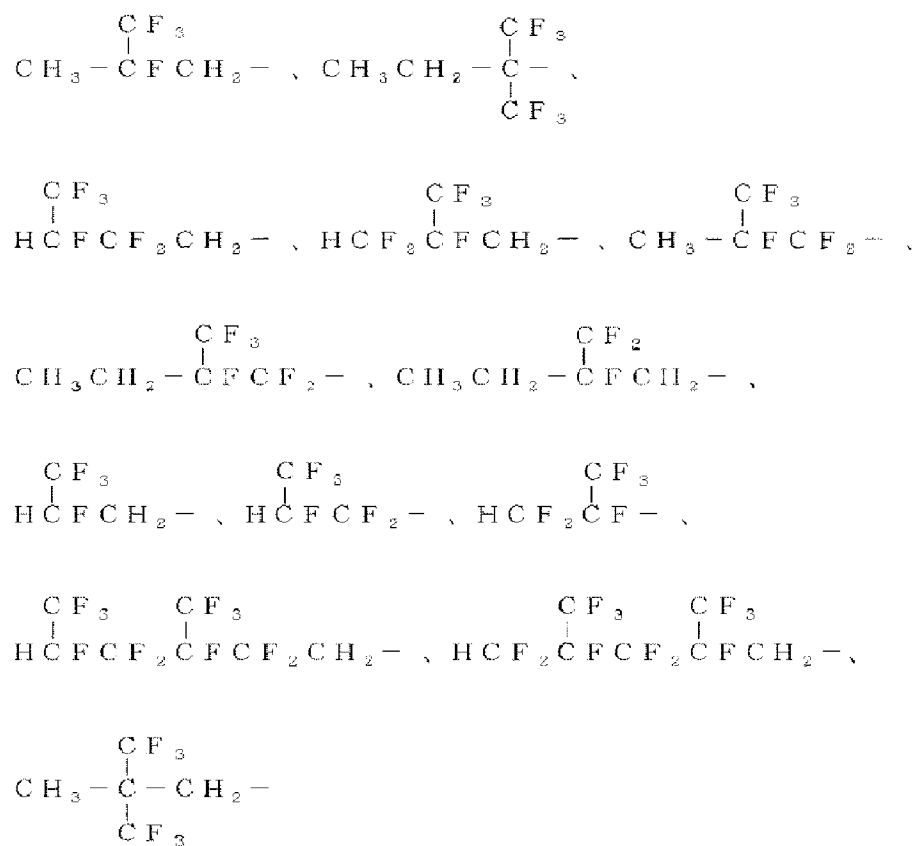
[0141] また、 R^1 がフッ素原子を有する分岐鎖状のアルキル基である場合、

[0142]

[化35]



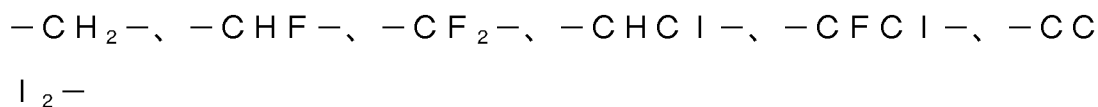
[0143] [化36]

[0144] 等が好ましく挙げられる。ただし、 CH_3- や CF_3- という分岐を有してい

ると粘性が高くなりやすいため、その数は少ない（１個）かゼロであることがより好ましい。

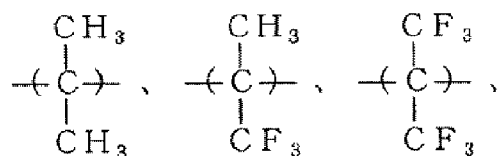
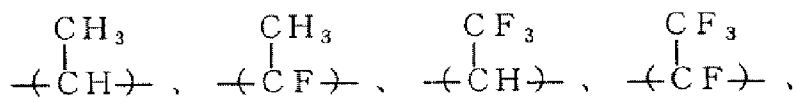
[0145] R^2 はフッ素原子を有していてもよい炭素数１～３のアルキレン基である。 R^2 は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。 R^2 はこれらの単独又は組合せで構成される。

[0146] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0147] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0148] [化37]



[0149] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

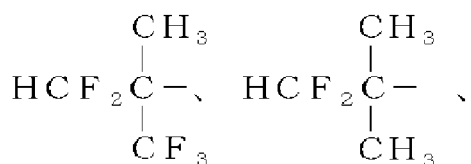
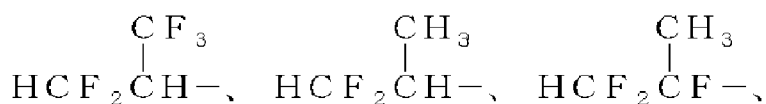
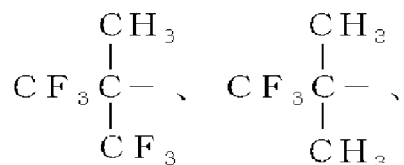
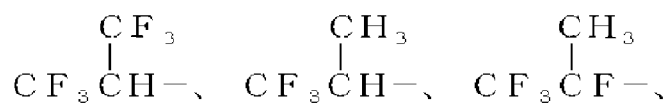
[0150] R^2 は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構造単位のみからなるものであり、なかでも $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 又は $-CF_2-$ が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、 $-CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2-$ がより好ましい。

[0151] R^2 は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構造単位を少なくとも１つ含んでなるものであり、一般式 $-(CX^aX^b)-$ (X^a はH、F、C

H_3 又は CF_3 ; X^b は CH_3 又は CF_3 。ただし、 X^b が CF_3 の場合、 X^a は H 又は CH_3 である) で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

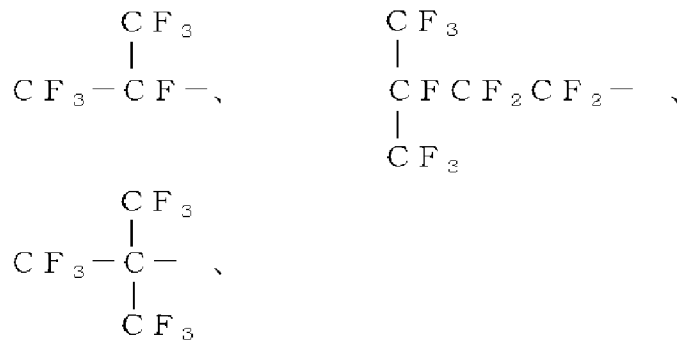
[0152] 好ましいフッ素化アルキル基としては、具体的には、例えば、 CF_3CF_2- 、 HCF_2CF_2- 、 H_2CFCF_2- 、 CH_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、

[0153] [化38]



[0154]

[化39]



[0155] 等が挙げられる。

[0156] なかでも、 R^f と R^7 のフッ素化アルキル基としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ 、 CF_3CH_2- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$ 、 CFH_2- 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ が好ましく、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 CFH_2- 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ がより好ましい。

[0157] R^7 がフッ素原子を含まないアルキル基の場合は炭素数1～7のアルキル基である。 R^7 は、低粘性である点で、炭素数が1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[0158] 上記フッ素原子を含まないアルキル基としては、例えば、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 C_3H_7- 等が挙げられる。なかでも、粘度が低く、レート特性が良好な点から、 CH_3- 、 CH_3CH_2- が好ましい。

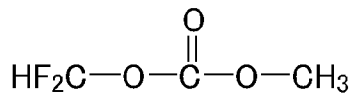
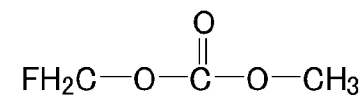
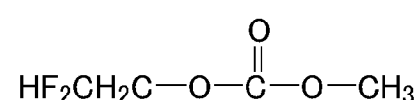
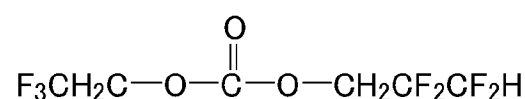
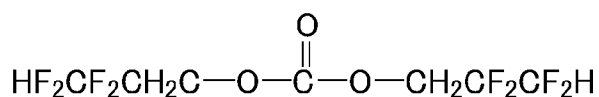
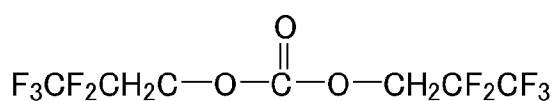
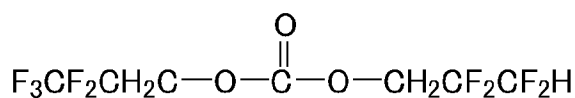
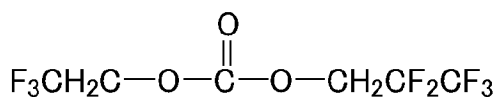
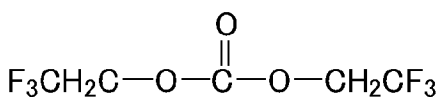
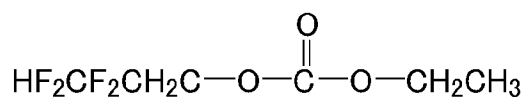
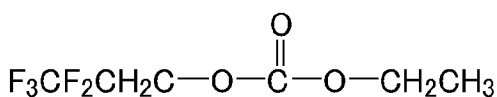
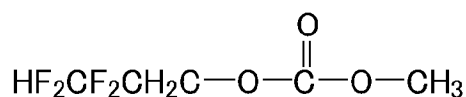
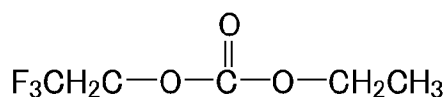
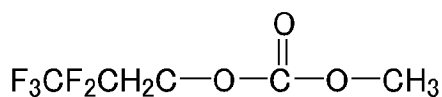
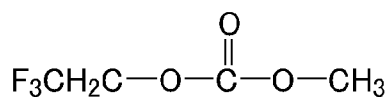
[0159] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素含有率が15～70質量%であることが好ましい。フッ素含有率が上述の範囲であると、溶剤との相溶性、塩の溶解性を維持することができる。上記フッ素含有率は、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、35質量%以上が特に好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。なお、本開示においてフッ素含有率は、上記フッ素化鎖状カーボネートの構造式に基づいて、

{ (フッ素原子の個数 × 19) / フッ素化鎖状カーボネートの分子量 } × 100 (%)

により算出した値である。

[0160] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、低粘性である点で、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0161] [化40]



[0162] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、メチル 2, 2, 2-トリフルオロ

エチルカーボネート ($\text{F}_3\text{CH}_2\text{COC}(=\text{O})\text{OCH}_3$) が特に好ましい。

[0163] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0164] 上記フッ素化鎖状カーボネートが含まれる場合、上記フッ素化鎖状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。

[0165] 上記カルボン酸エステルは、環状カルボン酸エステルであってもよいし、鎖状カルボン酸エステルであってもよい。

[0166] 上記環状カルボン酸エステルは、非フッ素化環状カルボン酸エステルであってもよいし、フッ素化環状カルボン酸エステルであってもよい。

[0167] 上記非フッ素化環状カルボン酸エステルとしては、非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが挙げられ、炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが好ましい。

[0168] 炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルの具体的な例としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトンが挙げられる。なかでも、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトンがリチウムイオン解離度の向上及び負荷特性向上の点から特に好ましい。

[0169] 上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0170] 上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して0～90体積%であることが好ましく、0.001～90体積%であることがより好ましく、1～60体積%であることが更に好ましく、5～40体積%であることが特に好ましい。

[0171] 上記鎖状カルボン酸エステルは、非フッ素化鎖状カルボン酸エステルであってもよいし、フッ素化鎖状カルボン酸エステルであってもよい。上記溶媒が

上記鎖状カルボン酸エステルを含む場合、電解液の高温保存後の抵抗増加を一層抑制することができる。

[0172] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、*tert*-ブチルプロピオネート、*tert*-ブチルブチレート、*sec*-ブチルプロピオネート、*sec*-ブチルブチレート、*n*-ブチルブチレート、ピロリン酸メチル、ピロリン酸エチル、*tert*-ブチルホルメート、*tert*-ブチルアセテート、*sec*-ブチルホルメート、*sec*-ブチルアセテート、*n*-ヘキシルピバレート、*n*-プロピルホルメート、*n*-プロピルアセテート、*n*-ブチルホルメート、*n*-ブチルピバレート、*n*-オクチルピバレート、エチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、イソプロピルプロピオネート、イソプロピルアセテート、エチルホルメート、エチル 2-プロピニルオギザレート、イソプロピルホルメート、イソプロピルブチレート、イソブチルホルメート、イソブチルプロピオネート、イソブチルブチレート、イソブチルアセテート等が挙げられる。

[0173] なかでも、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルが好ましく、特に好ましくはプロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルである。

[0174] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0175] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して 0～90 体積%であることが好ましく、0.001～90 体積%であることがより好ましく、1～60 体積%であることが更に好ましく、5～40 体積%であることが特に好ましい。

[0176] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、フッ素原子を有する鎖状カルボン酸エステルである。フッ素化鎖状カルボン酸エステルを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

[0177] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルとしては、下記一般式：



(式中、 R^{31} 及び R^{32} は、互いに独立に、炭素数1～4のフッ素原子を含んでもよいアルキル基であり、 R^{31} 及び R^{32} の少なくとも一方はフッ素原子を含む。)で示されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルが、他溶媒との相溶性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

[0178] R^{31} 及び R^{32} としては、例えばメチル基($-CH_3$)、エチル基($-CH_2CH_3$)、プロピル基($-CH_2CH_2CH_3$)、イソプロピル基($-CH(CH_3)_2$)、ノルマルブチル基($-CH_2CH_2CH_2CH_3$)、ターシャリーブチル基($-C(CH_3)_3$)等の非フッ素化アルキル基； $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CFH_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2H$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_2H)_2$ 、 $-CF(CFH_2)_2$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH(CF_2H)_2$ 、 $-CH(CFH_2)_2$ 、 $-CF(OCH_3)CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CF_2CFH_2$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CFH_2$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_2H)CF_2CF_3$ 、 $-CF(CFH_2)CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2H$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CFH_2$ 、 $-CF(CF_3)CH_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)CH_2CF_2H$ 、 $-CF(CF_3)CH_2CFH_2$ 、 $-CH(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_2H)CF_2CF_3$

、 $-\text{CH}(\text{CFH}_2)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CFH}_2)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CFH}_2)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CFH}_2)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_2\text{H})\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CFH}_2)\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_2\text{H})_3$ 、 $-\text{C}(\text{CFH}_2)_3$ 等のフッ素化アルキル基等が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFH}_2$ が他溶媒との相溶性、粘度、耐酸化性が良好な点から特に好ましい。

[0179] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの具体例としては、例えば $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル)、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (ジフルオロ酢酸メチル)、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (ジフルオロ酢酸エチル)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (トリフルオロ酢酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、ペンタフルオロ酪酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、ヘプタフルオロイソ酪酸メチル、トリフルオロ酪酸イソプロピル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸tert-ブチル、トリフルオロ酢酸n-ブチル、テトラフルオロ-2-(メトキシ)プロピオン酸メチル、酢酸

2, 2-ジフルオロエチル、酢酸 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ (酢酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル)、酢酸 1H, 1H-ヘプタフルオロブチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸メチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3-(トリフルオロメチル)酪酸エチル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2, 2-ジフルオロ酢酸ブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2-(トリフルオロメチル)-3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ヘプタフルオロ酪酸メチル等の 1 種又は 2 種以上が例示できる。

なかでも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、ペンタフルオロ酪酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、ヘプタフルオロイソ酪酸メチル、トリフルオロ酪酸イソプロピル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸 *tert*-ブチル、トリフルオロ酢酸 *n*-ブチル、テトラフルオロ-2-(メトキシ)プロピオン酸メチル、酢酸 2, 2-ジフルオロエチル、酢酸 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、酢酸 1H, 1H-ヘプタフルオロブチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸メチル、4, 4, 4-トリフルオロ酪酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸 3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3-(トリフルオロメチル)酪酸エチル、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2, 2-ジフルオロ酢酸ブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2-(トリフルオロメチル)-3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ヘプタフルオロ酪酸メチルが、他溶媒との相溶性及びレート特性が良好な点から好ましく、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}($

$=O)OC_2H_5$ 、 $CH_3C(=O)OCH_2CF_3$ がより好ましく、 $HCF_2C(=O)OCH_3$ 、 $HCF_2C(=O)OC_2H_5$ 、 $CH_3C(=O)OCH_2CF_3$ が特に好ましい。

[0180] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0181] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。

[0182] 上記溶媒は、上記環状カーボネート、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記環状カーボネートは、飽和環状カーボネートであることが好ましい。

上記の組成の溶媒を含有する電解液は、電気化学デバイスの高温保存特性やサイクル特性を一層向上させることができる。

[0183] 上記溶媒が上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、10～100体積%含むことが好ましく、30～100体積%含むことがより好ましく、50～100体積%含むことが更に好ましい。

[0184] 上記溶媒が上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以

上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。

[0185] 上記溶媒は、また、上記非フッ素化飽和環状カーボネート、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことも好ましく、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記の組成の溶媒を含有する電解液は、比較的低電圧で使用される電気化学デバイスに好適に利用できる。

[0186] 上記溶媒が上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、5～100体積%含むことが好ましく、20～100体積%含むことがより好ましく、30～100体積%含むことが更に好ましい。

[0187] 上記電解液が上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。

[0188] 上記溶媒は、また、上記フッ素化飽和環状カーボネート、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択

される少なくとも1種を含むことも好ましく、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記の組成の溶媒を含有する電解液は、比較的低電圧で使用される電気化学デバイスだけでなく、比較的高電圧で使用される電気化学デバイスにも好適に利用できる。

[0189] 上記溶媒が上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、5～100体積%含むことが好ましく、10～100体積%含むことがより好ましく、30～100体積%含むことが更に好ましい。

[0190] 上記溶媒が上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。

[0191] また、上記溶媒として、イオン液体を用いることもできる。「イオン液体」とは、有機カチオンとアニオンとを組み合わせたイオンからなる液体である。

[0192] 有機カチオンとしては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムイオン；テトラアルキルアンモニウムイオン；アルキルピリジニウムイオン；ジアルキルピロリジニウムイオン；及びジアルキルペリジニウムイオン

が挙げられる。

[0193] これらの有機カチオンのカウンターとなるアニオンとしては、特に限定されないが、例えば、 PF_6 アニオン、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ アニオン、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3$ アニオン、 BF_4 アニオン、 $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2$ アニオン、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)$ アニオン、 $\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2$ アニオン、 Tf (トリフルオロメタンスルホニル) アニオン、 Nf (ノナフルオロブタンスルホニル) アニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ジシアノアミンアニオン、ハロゲン化物アニオンを用いることができる。

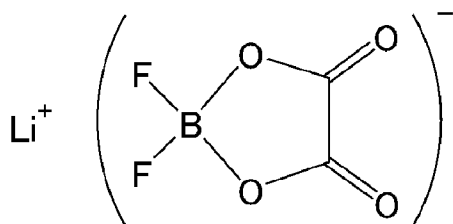
[0194] 上記溶媒は、非水溶媒であることが好ましく、本開示の電解液は、非水電解液であることが好ましい。

上記溶媒の含有量は、電解液中 70～99.999 質量%であることが好ましく、80 質量%以上がより好ましく、92 質量%以下がより好ましい。

[0195] 本開示の電解液は、更に、以下の化合物 (5) を含んでもよい。化合物 (5) としては、

下記式：

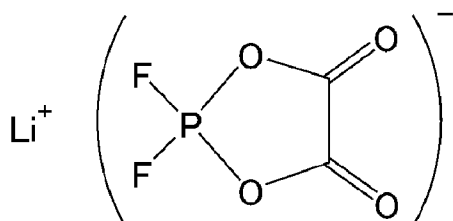
[化41]



で示されるリチウムジフルオロオキサトボレート (LIDFOB)、

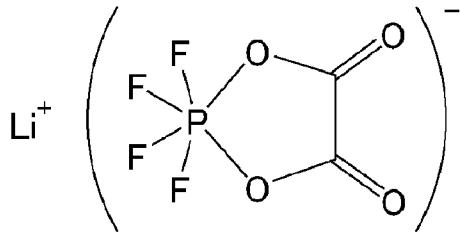
下記式：

[化42]



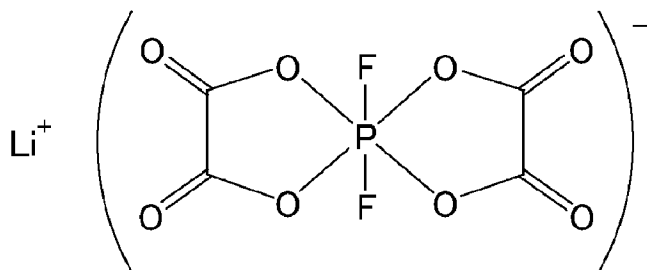
で示されるリチウムジフルオロオキサラトホスファナイト (L I D F O P)
、下記式：

[化43]



で示されるリチウムテトラフルオロオキサラトホスファナイト (L I T F O P)
、下記式：

[化44]



で示されるリチウムビス（オキサラト）ジフルオロホスファナイト等が挙げられる。

[0196] 化合物（5）としては、また、リチウムビス（マロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（マロナト）ボレート、リチウムビス（メチルマロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（メチルマロナト）ボレート、リチウムビス（ジメチルマロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（ジメチルマロナト）ボレート等も挙げられる。

[0197] 化合物（5）としては、また、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリス（マロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（マロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（マロナト）ホスフェート、リチウムトリス（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムトリス（ジメチルマロナト）ホスフェート、

リチウムジフルオロビス（ジメチルマロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（ジメチルマロナト）ホスフェート等も挙げられる。

[0198] 化合物（５）としては、また、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiAlF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等も挙げられる。

[0199] 中でも、リチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェートが、入手の容易さや安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができる点から、より好適に用いられる。

[0200] 化合物（５）の含有量としては、より一層の優れたサイクル特性が得られることから、上記溶媒に対して、０．００１質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましく、１０質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ましい。

[0201] 本開示の電解液は、更に、電解質塩（但し、化合物（１）及び（５）を除く）を含むことが好ましい。上記電解質塩としては、リチウム塩、アンモニウム塩、金属塩のほか、液体状の塩（イオン性液体）、無機高分子型の塩、有機高分子型の塩等、電解液に使用することができる任意のものを用いることができる。

[0202] リチウムイオン二次電池用電解液の電解質塩としては、リチウム塩が好ましい。

上記リチウム塩として任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiWF_7 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 Li_2SiF_6 、 Li_2PF_6 、 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ 等の無機リチウム塩；

LiWOF_5 等のタングステン酸リチウム類；

HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}$

F_2CO_2Li 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2Li$ 等のカルボン酸リチウム塩類；

FSO_3Li 、 CH_3SO_3Li 、 CH_2FSO_3Li 、 CHF_2SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $CF_3CF_2SO_3Li$ 、 $CF_3CF_2CF_2SO_3Li$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3Li$ 、リチウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート ($C_2H_5OSO_3Li$)、リチウム2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート等の $S=O$ 基を有するリチウム塩類；

$LiN(FCO)_2$ 、 $LiN(FCO)(FSO_2)$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、リチウムビスパーフルオロエタンスルホニルイミド、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 2-エタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-プロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 4-パーフルオロブタンジスルホニルイミド、 $LiN(CF_3SO_2)(FSO_2)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiN(POF_2)_2$ 等のリチウムイミド塩類；

$LiC(FSO_2)_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 等のリチウムメチド塩類；

その他、式： $LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}$ (式中、 a は0～5の整数であり、 n は1～6の整数である) で表される塩 (例えば $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$ 、 $LiPF_5(iso-C_3F_7)$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_4(C_2F_5)_2$ 、 $LiPF_4(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiBF_3CF_3$ 、 $LiBF_3C_2F_5$ 、 $LiBF_3C_3F_7$ 、 $LiBF_2(CF_3)_2$ 、 $LiBF_2(C_2F_5)_2$ 、 $LiBF_2(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類、 $LiSCN$ 、 $LiB(CN)_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $Li_2(C_2O_4)$ 、 $LiP(C_2O_4)_3$ 、 $Li_2B_{12}F_bH_{12-b}$ (b は0～3の整数

）等が挙げられる。

[0203] 中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiPO_2F_2 、 FSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等が出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から特に好ましく、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 及び LiBF_4 からなる群より選択される少なくとも1種のリチウム塩が最も好ましい。

[0204] これらの電解質塩は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用や、 LiPF_6 と、 LiPO_2F_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ 又は FSO_3Li との併用であり、高温保存特性、負荷特性やサイクル特性を向上させる効果がある。

[0205] この場合、電解液全体100質量%に対する LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ 又は FSO_3Li の配合量に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本開示の電解液に対して、通常、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上であり、また、通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0206] また、他の一例は、無機リチウム塩と有機リチウム塩との併用であり、この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。有機リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 LiBF_3C_2

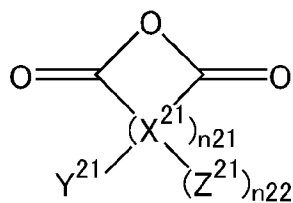
F_5 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 等であるのが好ましい。
 この場合には、電解液全体100質量%に対する有機リチウム塩の割合は、
 好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、ま
 た、好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

[0207] 電解液中のこれらの電解質塩の濃度は、本開示の効果を損なわない限り特に
 制限されない。電解液の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確
 保する点から、電解液中のリチウムの総モル濃度は、好ましくは0.3 mol/L
 以上、より好ましくは0.4 mol/L以上、更に好ましくは0.5
 mol/L以上であり、また、好ましくは3 mol/L以下、より好ましく
 は2.5 mol/L以下、更に好ましくは2.0 mol/L以下である。

[0208] リチウムの総モル濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が不十分の場合が
 あり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合
 があり、電池性能が低下する場合がある。

[0209] 本開示の電解液は、一般式(2)：

[化45]



(式中、 X^{21} は少なくともH又はCを含む基、 n_{21} は1～3の整数、 Y^{21}
 及び Z^{21} は、同じか又は異なり、少なくともH、C、O又はFを含む基、 n_{22}
 は0又は1、 Y^{21} 及び Z^{21} はお互いに結合して環を形成してもよい。)
 で示される化合物(2)を更に含むことが好ましい。上記電解液が化合物(
 2)を含むと、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、
 ガスの発生量が更に増加しにくい。

[0210] n_{21} が2又は3の場合、2つ又は3つの X^{21} は同じであっても異なってい
 てもよい。

Y^{21} 及び Z^{21} が複数存在する場合、複数存在する Y^{21} 及び Z^{21} は同じであっ

ても異なってもよい。

[0211] X^{21} としては、 $-CY^{21}Z^{21}-$ （式中、 Y^{21} 及び Z^{21} は上記のとおり）又は
 $-CY^{21}=CZ^{21}-$ （式中、 Y^{21} 及び Z^{21} は上記のとおり）で示される基が
 好ましい。

[0212] Y^{21} としては、 $H-$ 、 $F-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、
 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 及び $CF_3CF_2CF_2-$ からなる群
 より選択される少なくとも1種が好ましい。

Z^{21} としては、 $H-$ 、 $F-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、
 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 及び $CF_3CF_2CF_2-$ からなる群
 より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0213] 又は、 Y^{21} 及び Z^{21} は、お互いに結合して、不飽和結合を含んでもよく、芳
 香族性を有していてもよい炭素環又は複素環を形成することができる。環の
 炭素数は3～20が好ましい。

[0214] 次いで、化合物（2）の具体例について説明する。なお、以下の例示におい
 て「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本開示の趣旨に反
 しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すも
 ので、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体等、又は、
 置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有する等構造異性のもの、置換基
 が酸無水物に結合する部位が異なるもの等が挙げられる。

[0215] 5員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、無水コハク酸、メチ
 ルコハク酸無水物（4-メチルコハク酸無水物）、ジメチルコハク酸無水物
 （4, 4-ジメチルコハク酸無水物、4, 5-ジメチルコハク酸無水物等）
 、4, 4, 5-トリメチルコハク酸無水物、4, 4, 5, 5-テトラメチル
 コハク酸無水物、4-ビニルコハク酸無水物、4, 5-ジビニルコハク酸無
 水物、フェニルコハク酸無水物（4-フェニルコハク酸無水物）、4, 5-
 ジフェニルコハク酸無水物、4, 4-ジフェニルコハク酸無水物、無水シト
 ラコン酸、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物（4-メチルマレイン
 酸無水物）、4, 5-ジメチルマレイン酸無水物、フェニルマレイン酸無水

物（４－フェニルマレイン酸無水物）、４，５－ジフェニルマレイン酸無水物、イタコン酸無水物、５－メチルイタコン酸無水物、５，５－ジメチルイタコン酸無水物、無水フタル酸、３，４，５，６－テトラヒドロフタル酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0216] ６員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、シクロヘキサンジカルボン酸無水物（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物等）、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、無水グルタル酸、無水グルタコン酸、２－フェニルグルタル酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0217] その他の環状構造を形成している酸無水物の具体例としては、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、無水ジグリコール酸等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

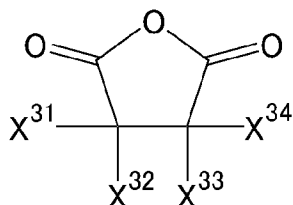
[0218] 環状構造を形成するとともに、ハロゲン原子で置換された酸無水物の具体例としては、モノフルオロコハク酸無水物（４－フルオロコハク酸無水物等）、４，４－ジフルオロコハク酸無水物、４，５－ジフルオロコハク酸無水物、４，４，５－トリフルオロコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物（４，４，５，５－テトラフルオロコハク酸無水物）、４－フルオロマレイン酸無水物、４，５－ジフルオロマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、５－フルオロイタコン酸無水物、５，５－ジフルオロイタコン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0219] 化合物（２）としては、なかでも、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、３，４，５，６－テトラヒドロフタル酸無水物、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、２－フェニルグルタル酸無水物、無水マレイン酸、メチル

マレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物、ジメチルコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、モノフルオロコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物等が好ましく、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物がより好ましく、無水マレイン酸、無水コハク酸が更に好ましい。

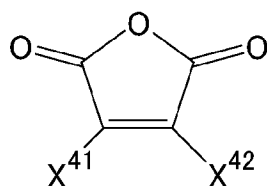
[0220] 化合物（２）は、一般式（３）：

[0221] [化46]



（式中、 $X^{31} \sim X^{34}$ は、同じか又は異なり、少なくともH、C、O又はFを含む基）で示される化合物（３）、及び、一般式（４）：

[0222] [化47]



（式中、 X^{41} 及び X^{42} は、同じか又は異なり、少なくともH、C、O又はFを含む基）で示される化合物（４）からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0223] $X^{31} \sim X^{34}$ としては、同じか又は異なり、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルケニル基及びフッ素化アルケニル基からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。 $X^{31} \sim X^{34}$ の炭素数は、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

[0224] $X^{31} \sim X^{34}$ としては、同じか又は異なり、H－、F－、 CH_3 －、 CH_3CH

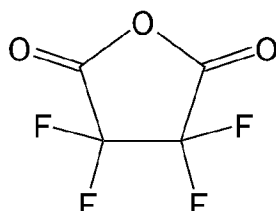
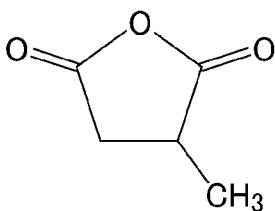
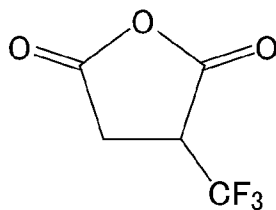
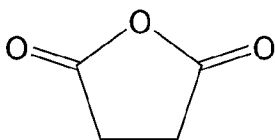
$_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0225] X^{41} 及び X^{42} としては、同じか又は異なり、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルケニル基及びフッ素化アルケニル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。 X^{41} 及び X^{42} の炭素数は、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

[0226] X^{41} 及び X^{42} としては、同じか又は異なり、 $\text{H}-$ 、 $\text{F}-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0227] 化合物(3)は、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

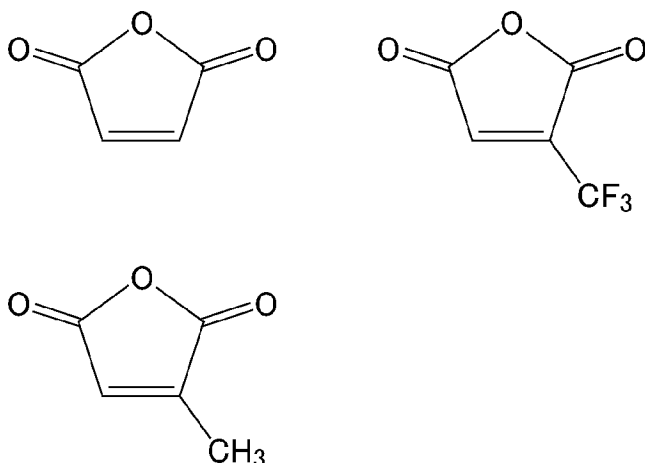
[0228] [化48]



[0229] 化合物(4)は、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0230]

[化49]

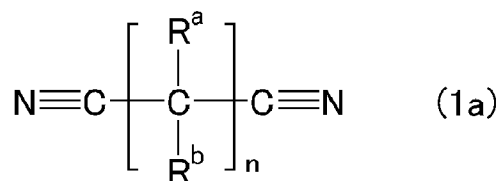


[0231] 上記電解液は、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくいことから、上記電解液に対して、0.0001～1.5質量%の化合物(2)を含むことが好ましい。化合物(2)の含有量としては、0.01～1.0質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましく、0.1～1.0質量%が特に好ましい。

[0232] 上記電解液が化合物(3)及び(4)の両方を含む場合、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくいことから、上記電解液は、上記電解液に対して、0.08～2.50質量%の化合物(3)及び0.02～1.50質量%の化合物(4)を含むことが好ましく、0.80～2.50質量%の化合物(3)及び0.08～1.50質量%の化合物(4)を含むことがより好ましい。

[0233] 本開示の電解液は、下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)で表されるニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。

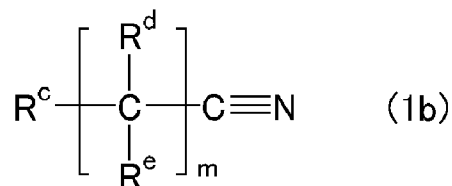
[化50]



(式中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基(CN)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子

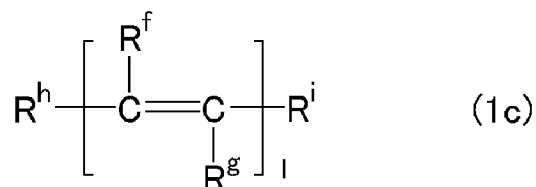
をハロゲン原子で置換した基を表す。nは1～10の整数を表す。)

[化51]



(式中、 R^c は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基、又は、 $\text{NC}-\text{R}^{c1}-\text{X}^{c1}$ (R^{c1} はアルキレン基、 X^{c1} は酸素原子又は硫黄原子を表す。)で表される基を表す。 R^d 及び R^e は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基を表す。 m は1～10の整数を表す。)

[化52]



(式中、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)を含む基、水素原子(H)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基を表す。ただし、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i のうち少なくとも1つはシアノ基を含む基である。 l は1～3の整数を表す。)

これにより、電気化学デバイスの高温保存特性を向上させることができる。
上記ニトリル化合物を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0234] 上記一般式(1a)において、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基(CN)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

原子が挙げられる。中でもフッ素原子が好ましい。

アルキル基としては、炭素数 1～5 のものが好ましい。アルキル基の具体例としては、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、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基としては、上述したアルキル基の少なくとも一部の水素原子を上述したハロゲン原子で置換した基が挙げられる。

R^a 及び R^b がアルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である場合は、 R^a と R^b とが互いに結合して環構造（例えば、シクロヘキサン環）を形成していてもよい。

R^a 及び R^b は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

[0235] 上記一般式 (1 a) において、 n は 1～10 の整数である。 n が 2 以上である場合、 n 個の R^a は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。 R^b についても同様である。 n は、1～7 の整数が好ましく、2～5 の整数がより好ましい。

[0236] 上記一般式 (1 a) で表されるニトリル化合物としては、ジニトリル及びトリカルボニトリルが好ましい。

ジニトリルの具体例としては、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、アゼラニトリル、セバコニトリル、ウンデカンジニトリル、ドデカンジニトリル、メチルマロノニトリル、エチルマロノニトリル、イソプロピルマロノニトリル、*tert*-ブチルマロノニトリル、メチルスクシノニトリル、2, 2-ジメチルスクシノニトリル、2, 3-ジメチルスクシノニトリル、2, 3, 3-トリメチルスクシノニトリル、2, 2, 3, 3-テトラメチルスクシノニトリル、2, 3-ジエチル-2, 3-ジメチルスクシノニトリル、2, 2-ジエチル-3, 3-ジメチルスクシノニトリル、ビスクロヘキシル-1, 1-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-2, 2-ジカルボニトリル、ビスクロヘキシル-3, 3-ジカルボニトリル、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘ

キサンジカルボニトリル、2, 3-ジイソブチル-2, 3-ジメチルスクシ
 ノニトリル、2, 2-ジイソブチル-3, 3-ジメチルスクシノニトリル、
 2-メチルグルタロニトリル、2, 3-ジメチルグルタロニトリル、2, 4-
 ジメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 3-テトラメチルグルタロニト
 リル、2, 2, 4, 4-テトラメチルグルタロニトリル、2, 2, 3, 4-
 テトラメチルグルタロニトリル、2, 3, 3, 4-テトラメチルグルタロニ
 トリル、1, 4-ジシアノペンタン、2, 6-ジシアノヘプタン、2, 7-
 ジシアノオクタン、2, 8-ジシアノノナン、1, 6-ジシアノデカン、1
 , 2-ジシアノベンゼン、1, 3-ジシアノベンゼン、1, 4-ジシアノベ
 ンゼン、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジプロピオニトリル、3, 3'-(
 エチレンジチオ)ジプロピオニトリル、3, 9-ビス(2-シアノエチル)
)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ブタン
 ニトリル、フタロニトリル等を例示できる。これらのうち、特に好ましいの
 はスクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリルである。

また、トリカルボニトリルの具体例としては、ペンタントリカルボニトリル
 、プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ヘキサントリカルボニトリル
 、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリル、ヘプタントリカルボニトリル
 、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカ
 ルボニトリル、シクロヘキサントリカルボニトリル、トリスシアノエチルア
 ミン、トリスシアノエトキシプロパン、トリシアノエチレン、トリス(2-
 シアノエチル)アミン等が挙げられ特に好ましいものは、1, 3, 6-ヘキ
 サントリカルボニトリル、シクロヘキサントリカルボニトリルであり、最も
 好ましいものはシクロヘキサントリカルボニトリルである。

[0237] 上記一般式(1b)において、 R° は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基
 、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基、又
 は、 $NC-R^{\circ 1}-X^{\circ 1}-$ ($R^{\circ 1}$ はアルキレン基、 $X^{\circ 1}$ は酸素原子又は硫黄原
 子を表す。)で表される基であり、 R^d 及び R^e は、それぞれ独立して、水素
 原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水

素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子、アルキル基、及び、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基については、上記一般式（1 a）について例示したものが挙げられる。

上記 $\text{NC}-\text{R}^{\text{c}1}-\text{X}^{\text{c}1}$ における $\text{R}^{\text{c}1}$ はアルキレン基である。アルキレン基としては、炭素数 1～3 のアルキレン基が好ましい。

R^{c} 、 R^{d} 及び R^{e} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基であることが好ましい。

R^{c} 、 R^{d} 及び R^{e} の少なくとも 1 つは、ハロゲン原子、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基であることが好ましく、フッ素原子、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をフッ素原子で置換した基であることがより好ましい。

R^{d} 及び R^{e} がアルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である場合は、 R^{d} と R^{e} とが互いに結合して環構造（例えば、シクロヘキサン環）を形成していてもよい。

[0238] 上記一般式（1 b）において、 m は 1～10 の整数である。 m が 2 以上である場合、 m 個の R^{d} は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。 R^{e} についても同様である。 m は、2～7 の整数が好ましく、2～5 の整数がより好ましい。

[0239] 上記一般式（1 b）で表されるニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、2-メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2-フルオロプロピオニトリル、3-フルオロプロピオニトリル、2,2-ジフルオロプロピオニトリル、2,3-ジフルオロプロピオニトリル、

3, 3-ジフルオロプロピオニトリル、2, 2, 3-トリフルオロプロピオニトリル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオニトリル、3, 3'-オキシジプロピオニトリル、3, 3'-チオジプロピオニトリル、ペンタフルオロプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、ベンゾニトリル等が例示できる。これらのうち、特に好ましいのは、3, 3, 3-トリフルオロプロピオニトリルである。

[0240] 上記一般式 (1 c) において、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i は、それぞれ独立して、シアノ基 (CN) を含む基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子、アルキル基、及び、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基については、上記一般式 (1 a) について例示したものが挙げられる。

シアノ基を含む基としては、シアノ基のほか、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をシアノ基で置換した基が挙げられる。この場合のアルキル基としては、上記一般式 (1 a) について例示したものが挙げられる。

R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i のうち少なくとも1つはシアノ基を含む基である。好ましくは、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i のうち少なくとも2つがシアノ基を含む基であることであり、より好ましくは、 R^h 及び R^i がシアノ基を含む基であることである。 R^h 及び R^i がシアノ基を含む基である場合、 R^f 及び R^g は、水素原子であることが好ましい。

[0241] 上記一般式 (1 c) において、 l は1～3の整数である。 l が2以上である場合、 l 個の R^f は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なっているもよい。 R^g についても同様である。 l は、1～2の整数が好ましい。

[0242] 上記一般式 (1 c) で表されるニトリル化合物としては、3-ヘキセンジニトリル、ムコノニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル

ー２ーペンテンニトリル、３ーメチルー２ーペンテンニトリル、２ーヘキセンニトリル等が例示され、３ーヘキセンジニトリル、ムコノニトリルが好ましく、特に３ーヘキセンジニトリルが好ましい。

[0243] 上記ニトリル化合物の含有量は、電解液に対して０．２～７質量％であることが好ましい。これにより、電気化学デバイスの高電圧での高温保存特性、安全性を一層向上させることができる。上記ニトリル化合物の含有量の合計の下限は０．３質量％がより好ましく、０．５質量％が更に好ましい。上限は５質量％がより好ましく、２質量％が更に好ましく、０．５質量％が特に好ましい。

[0244] 本開示の電解液は、イソシアナト基を有する化合物（以下、「イソシアネート」と略記する場合がある）を含んでもよい。上記イソシアネートとしては、特に限定されず、任意のイソシアネートを用いることができる。イソシアネートの例としては、モノイソシアネート類、ジイソシアネート類、トリイソシアネート類等が挙げられる。

[0245] モノイソシアネート類の具体例としては、イソシアナトメタン、イソシアナトエタン、１ーイソシアナトプロパン、１ーイソシアナトブタン、１ーイソシアナトペンタン、１ーイソシアナトヘキサン、１ーイソシアナトヘプタン、１ーイソシアナトオクタン、１ーイソシアナトノナン、１ーイソシアナトデカン、イソシアナトシクロヘキサン、メトキシカルボニルイソシアネート、エトキシカルボニルイソシアネート、プロポキシカルボニルイソシアネート、ブトキシカルボニルイソシアネート、メトキシスルホニルイソシアネート、エトキシスルホニルイソシアネート、プロポキシスルホニルイソシアネート、ブトキシスルホニルイソシアネート、フルオロスルホニルイソシアネート、メチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、２ーイソシアナトエチルアクリレート、２ーイソシアナトエチルメタクリレート、エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0246] ジイソシアネート類の具体例としては、１，４ージイソシアナトブタン、１，５ージイソシアナトペンタン、１，６ージイソシアナトヘキサン、１，７

ージイソシアナトヘプタン、1，8ージイソシアナトオクタン、1，9ージイソシアナトノナン、1，10ージイソシアナトデカン、1，3ージイソシアナトプロペン、1，4ージイソシアナトー2ーブテン、1，4ージイソシアナトー2ーフルオロブタン、1，4ージイソシアナトー2，3ージフルオロブタン、1，5ージイソシアナトー2ーペンテン、1，5ージイソシアナトー2ーメチルペンタン、1，6ージイソシアナトー2ーヘキセン、1，6ージイソシアナトー3ーヘキセン、1，6ージイソシアナトー3ーフルオロヘキサン、1，6ージイソシアナトー3，4ージフルオロヘキサン、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1，2ービス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，3ービス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4ービス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，2ージイソシアナトシクロヘキサン、1，3ージイソシアナトシクロヘキサン、1，4ージイソシアナトシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンー1，1'ージイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンー2，2'ージイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンー3，3'ージイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンー4，4'ージイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンー2，5ージイルビス（メチル＝イソシアネート）、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンー2，6ージイルビス（メチル＝イソシアネート）、2，4，4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2，2，4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1，4ーフェニ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、テトラメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0247] トリイソシアネート類の具体例としては、1，6，11ートリイソシアナトウンデカン、4ーイソシアナトメチルー1，8ーオクタメチレンジイソシアネート、1，3，5ートリイソシアネートメチルベンゼン、1，3，5ートリス（6ーイソシアナトヘキサー1ーイル）ー1，3，5ートリアジンー2，4，6（1H，3H，5H）ートリオン、4ー（イソシアナトメチル）オ

クタメチレン＝ジイソシアネート等が挙げられる。

[0248] 中でも、1, 6－ジイソシアナトヘキサン、1, 3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3, 5－トリス（6－イソシアナトヘキサ－1－イル）－1, 3, 5－トリアジン－2, 4, 6（1H, 3H, 5H）－トリオン、2, 4, 4－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが、工業的に入手し易いものであり、電解液の製造コストが低く抑えられる点で好ましく、また技術的な観点からも安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができ、より好適に用いられる。

[0249] イソシアネートの含有量は、特に限定されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電解液に対して、好ましくは0.001質量%以上、1.0質量%以下である。イソシアネートの含有量がこの下限以上であると、非水系電解液二次電池に、十分なサイクル特性向上効果をもたらすことができる。また、この上限以下であると、非水系電解液二次電池の初期の抵抗増加を避けることができる。イソシアネートの含有量は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上、また、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.7質量%以下、特に好ましくは0.6質量%以下である。

[0250] 本開示の電解液は、環状スルホン酸エステルを含んでもよい。環状スルホン酸エステルとしては、特に限定されず、任意の環状スルホン酸エステルを用いることができる。環状スルホン酸エステルの例としては、飽和環状スルホン酸エステル、不飽和環状スルホン酸エステル、飽和環状ジスルホン酸エステル、不飽和環状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。

[0251] 飽和環状スルホン酸エステルの具体例としては、1, 3－プロパンスルトン、1－フルオロ－1, 3－プロパンスルトン、2－フルオロ－1, 3－プロパンスルトン、3－フルオロ－1, 3－プロパンスルトン、1－メチル－1, 3－プロパンスルトン、2－メチル－1, 3－プロパンスルトン、3－メチル－1, 3－プロパンスルトン、1, 3－ブタンスルトン、1, 4－ブタ

ンスルトン、1-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、2-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、3-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、4-フルオロ-1, 4-ブタンスルトン、1-メチル-1, 4-ブタンスルトン、2-メチル-1, 4-ブタンスルトン、3-メチル-1, 4-ブタンスルトン、4-メチル-1, 4-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン等が挙げられる。

[0252] 不飽和環状スルホン酸エステルの具体例としては、1-プロペン-1, 3-スルトン、2-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、2-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、3-フルオロ-2-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、2-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、3-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、2-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、3-メチル-2-プロペン-1, 3-スルトン、1-ブテン-1, 4-スルトン、2-ブテン-1, 4-スルトン、3-ブテン-1, 4-スルトン、1-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、2-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、3-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、4-フルオロ-1-ブテン-1, 4-スルトン、1-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、2-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、3-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、4-フルオロ-2-ブテン-1, 4-スルトン、1, 3-プロペンスルトン、1-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、2-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、3-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、4-フルオロ-3-ブテン-1, 4-スルトン、1-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、2-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、3-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、4-メチル-1-ブテン-1, 4-スルトン、1-メチル-2-ブテン-1, 4-ス

ルトン、2-メチル-2-ブテン-1，4-スルトン、3-メチル-2-ブテン-1，4-スルトン、4-メチル-2-ブテン-1，4-スルトン、1-メチル-3-ブテン-1，4-スルトン、2-メチル-3-ブテン-1，4-スルトン、3-メチル-3-ブテン-1，4-スルトン、4-メチル-3-ブテン-1 4-スルトン等が挙げられる。

[0253] 中でも、1，3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1，3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1，3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1，3-プロパンスルトン、1-プロペン-1，3-スルトンが、入手の容易さや安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができる点から、より好適に用いられる。環状スルホン酸エステルの含有量は、特に限定されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電解液に対して、好ましくは0.001質量%以上、3.0質量%以下である。

[0254] 環状スルホン酸エステルの含有量がこの下限以上であると、非水系電解液二次電池に、十分なサイクル特性向上効果をもたらすことができる。また、この上限以下であると、非水系電解液二次電池の製造コストの増加を避けることができる。環状スルホン酸エステルの含有量は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上、また、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、特に好ましくは1.8質量%以下である。

[0255] 本開示の電解液は、更に、重量平均分子量が2000～4000であり、末端に-OH、-COOH、又は、-COOHを有するポリエチレンオキシドを含有してもよい。

このような化合物を含有することにより、電極界面の安定性が向上し、電気化学デバイスの特性を向上させることができる。

上記ポリエチレンオキシドとしては、例えば、ポリエチレンオキシドモノオール、ポリエチレンオキシドカルボン酸、ポリエチレンオキシドジオール、ポリエチレンオキシドジカルボン酸、ポリエチレンオキシドトリオール、ポリエチレンオキシドトリカルボン酸等が挙げられる。これらは単独で使用し

てもよいし、2種以上を併用してもよい。

なかでも、電気化学デバイスの特性がより良好となる点で、ポリエチレンオキシドモノオールとポリエチレンオキシドジオールの混合物、及び、ポリエチレンカルボン酸とポリエチレンジカルボン酸の混合物であることが好ましい。

[0256] 上記ポリエチレンオキシドの重量平均分子量が小さすぎると、酸化分解されやすくなるおそれがある。上記重量平均分子量は、3000～4000がより好ましい。

上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算により測定することができる。

[0257] 上記ポリエチレンオキシドの含有量は、電解液中 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/kg であることが好ましい。上記ポリエチレンオキシドの含有量が多すぎると、電気化学デバイスの特性を損なうおそれがある。

上記ポリエチレンオキシドの含有量は、 5×10^{-6} mol/kg 以上であることがより好ましい。

[0258] 本開示の電解液は、添加剤として、更に、フッ素化飽和環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、過充電防止剤、その他の公知の助剤等を含有していてもよい。これにより、電気化学デバイスの特性の低下を抑制することができる。

[0259] フッ素化飽和環状カーボネートとしては、上述した一般式（A）で示される化合物が挙げられる。なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエチレンカーボネート（4-（2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル）- [1, 3] ジオキソラン-2-オン）が好ましい。フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0260] 上記フッ素化飽和環状カーボネートの含有量は、上記電解液に対して、0.

0.01～10質量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることがより好ましく、0.1～3質量%であることが更に好ましい。

[0261] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、カテコールカーボネート類等が挙げられる。

[0262] ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4,5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4,5-ジアリルビニレンカーボネート、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、エチルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0263] 芳香環又は炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチ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、4-メチル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4,5-ジフェニルエチレンカーボネート、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチレン-

1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0264] なかでも、不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4, 5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネートが好ましい。また、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートは更に安定な界面保護被膜を形成するので、特に好ましく、ビニレンカーボネートが最も好ましい。

[0265] 不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上、250以下である。この範囲であれば、電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本開示の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネートの分子量は、より好ましくは80以上であり、また、より好ましくは150以下である。

[0266] 不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

[0267] 不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0268] 上記不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。上記不飽和環状カーボネートの含有量は、電解液100質量%中0.001質量%以上が好ましく、より好ましくは

0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、上記含有量は、5質量%以下が好ましく、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。上記範囲内であれば、電解液を用いた電気化学デバイスが十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0269] 不飽和環状カーボネートとしては、上述のような非フッ素化不飽和環状カーボネートの他、フッ素化不飽和環状カーボネートも好適に用いることができる。

フッ素化不飽和環状カーボネートは、不飽和結合とフッ素原子とを有する環状カーボネートである。フッ素化不飽和環状カーボネートが有するフッ素原子の数は1以上であれば、特に制限されない。中でもフッ素原子が通常6以下、好ましくは4以下であり、1個又は2個のものが最も好ましい。

[0270] フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、フッ素化ビニレンカーボネート誘導体、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体等が挙げられる。

[0271] フッ素化ビニレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0272] 芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-アリルエチレン

カーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

[0273] なかでも、フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフルオロ-4, 5-ジアリルエチレンカーボネートが、安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

[0274] フッ素化不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上であり、また、500以下である。この範囲であれば、電解液に対するフッ素化不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすい。

[0275] フッ素化不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。分子量は、より好ましくは100以上であり、また、より好ましくは200以下である。

[0276] フッ素化不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、フッ素化不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。フッ素化不飽和環状カーボネートの含有量は、通常、電解液100質量%中、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。この範囲内であれば、電解液を用いた電気化学デバイスが十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0277] 本開示の電解液は、三重結合を有する化合物を含んでいてもよい。分子内に三重結合を1つ以上有している化合物であれば特にその種類は限定されない。

三重結合を有する化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキシン、2-ヘキシン、3-ヘキシ
ン、1-ヘプチン、2-ヘプチン、3-ヘプチン、1-オクチン、2-オクチ
ン、3-オクチン、4-オクチン、1-ノニン、2-ノニン、3-ノニン、
4-ノニン、1-ドデシン、2-ドデシン、3-ドデシン、4-ドデシン、
5-ドデシン、フェニルアセチレン、1-フェニル-1-プロピン、1-フ
ェニル-2-プロピン、1-フェニル-1-ブチン、4-フェニル-1-ブ
チン、4-フェニル-1-ブチン、1-フェニル-1-ペンチン、5-フェ
ニル-1-ペンチン、1-フェニル-1-ヘキシン、6-フェニル-1-ヘ
キシン、ジフェニルアセチレン、4-エチニルトルエン、ジシクロヘキシル
アセチレン等の炭化水素化合物；

[0278] 2-プロピニルメチルカーボネート、2-プロピニルエチルカーボネート、
2-プロピニルプロピルカーボネート、2-プロピニルブチルカーボネート

、2-プロピニルフェニルカーボネート、2-プロピニルシクロヘキシルカーボネート、ジ-2-プロピニルカーボネート、1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート、1, 1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート、2-ブチニルメチルカーボネート、3-ブチニルメチルカーボネート、2-ペンチニルメチルカーボネート、3-ペンチニルメチルカーボネート、4-ペンチニルメチルカーボネート等のモノカーボネート；2-ブチン-1, 4-ジオールジメチルジカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジエチルジカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジプロピルジカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジブチルジカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジフェニルジカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジシクロヘキシルジカーボネート等のジカーボネート；

[0279] 酢酸2-プロピニル、プロピオン酸2-プロピニル、酪酸2-プロピニル、安息香酸2-プロピニル、シクロヘキシルカルボン酸2-プロピニル、酢酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、プロピオン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、酪酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、安息香酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、シクロヘキシルカルボン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、酢酸2-ブチニル、酢酸3-ブチニル、酢酸2-ペンチニル、酢酸3-ペンチニル、酢酸4-ペンチニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ビニル、アクリル酸2-プロペニル、アクリル酸2-ブテニル、アクリル酸3-ブテニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸2-プロペニル、メタクリル酸2-ブテニル、メタクリル酸3-ブテニル、2-プロピン酸メチル、2-プロピン酸エチル、2-プロピン酸プロピル、2-プロピン酸ビニル、2-プロピン酸2-プロペニル、2-プロピン酸2-ブテニル、2-プロピン酸3-ブテニル、2-ブチン酸メチル、2-ブチン酸エチル、2-ブチン酸プロピル、2-ブチン酸ビニル、2-ブチン酸2-プロペニル、2-ブチン酸2-ブテニル、2-ブチン酸3-ブテニル、3-ブチン酸メチル、3-ブチン酸エチル、3-ブチン酸プロピル

ル、3-ブチン酸ビニル、3-ブチン酸2-プロペニル、3-ブチン酸2-ブテニル、3-ブチン酸3-ブテニル、2-ペンチン酸メチル、2-ペンチン酸エチル、2-ペンチン酸プロピル、2-ペンチン酸ビニル、2-ペンチン酸2-プロペニル、2-ペンチン酸2-ブテニル、2-ペンチン酸3-ブテニル、3-ペンチン酸メチル、3-ペンチン酸エチル、3-ペンチン酸プロピル、3-ペンチン酸ビニル、3-ペンチン酸2-プロペニル、3-ペンチン酸2-ブテニル、3-ペンチン酸3-ブテニル、4-ペンチン酸メチル、4-ペンチン酸エチル、4-ペンチン酸プロピル、4-ペンチン酸ビニル、4-ペンチン酸2-プロペニル、4-ペンチン酸2-ブテニル、4-ペンチン酸3-ブテニル等のモノカルボン酸エステル、フマル酸エステル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル；

[0280] 2-ブチン-1, 4-ジオールジアセテート、2-ブチン-1, 4-ジオールジプロピオネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジブチレート、2-ブチン-1, 4-ジオールジベンゾエート、2-ブチン-1, 4-ジオールジシクロヘキサンカルボキシレート、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-シクロヘキサジオール、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イルアセテート、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イルアセテート等のジカルボン酸エステル；

[0281] シュウ酸メチル2-プロピニル、シュウ酸エチル2-プロピニル、シュウ酸プロピル2-プロピニル、シュウ酸2-プロピニルビニル、シュウ酸アリル2-プロピニル、シュウ酸ジ-2-プロピニル、シュウ酸2-ブチニルメチル、シュウ酸2-ブチニルエチル、シュウ酸2-ブチニルプロピル、シュウ酸2-ブチニルビニル、シュウ酸アリル2-ブチニル、シュウ酸ジ-2-ブチニル、シュウ酸3-ブチニルメチル、シュウ酸3-ブチニルエチル、シュウ酸3-ブチニルプロピル、シュウ酸3-ブチニルビニル、シュウ酸アリル3-ブチニル、シュウ酸ジ-3-ブチニル等のシュウ酸ジエステル；

[0282] メチル(2-プロピニル)(ビニル)ホスフィンオキシド、ジビニル(2-

プロピニル) ホスフィンオキシド、ジ (2-プロピニル) (ビニル) ホスフィンオキシド、ジ (2-プロペニル) 2 (2-プロピニル) ホスフィンオキシド、ジ (2-プロピニル) (2-プロペニル) ホスフィンオキシド、ジ (3-ブテニル) (2-プロピニル) ホスフィンオキシド、及びジ (2-プロピニル) (3-ブテニル) ホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド；

[0283] メチル (2-プロペニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、2-ブテニル (メチル) ホスフィン酸 2-プロピニル、ジ (2-プロペニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、ジ (3-ブテニル) ホスフィン酸 2-プロピニル、メチル (2-プロペニル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、2-ブテニル (メチル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、ジ (2-プロペニル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、及びジ (3-ブテニル) ホスフィン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル、メチル (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロペニル、メチル (2-プロピニル) ホスフィン酸 3-ブテニル、ジ (2-プロピニル) ホスフィン酸 2-プロペニル、ジ (2-プロピニル) ホスフィン酸 3-ブテニル、2-プロピニル (2-プロペニル) ホスフィン酸 2-プロペニル、及び2-プロピニル (2-プロペニル) ホスフィン酸 3-ブテニル等のホスフィン酸エステル；

[0284] 2-プロペニルホスホン酸メチル 2-プロピニル、2-ブテニルホスホン酸メチル (2-プロピニル)、2-プロペニルホスホン酸 (2-プロピニル) (2-プロペニル)、3-ブテニルホスホン酸 (3-ブテニル) (2-プロピニル)、2-プロペニルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (メチル)、2-ブテニルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (メチル)、2-プロペニルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (2-プロペニル)、及び3-ブテニルホスホン酸 (3-ブテニル) (1, 1-ジメチル-2-プロピニル)、メチルホスホン酸 (2-プロピニル) (2-プロペニル)、メチルホスホン酸 (3-ブテニル) (2-プロピニル)、メチルホスホン酸 (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) (2-プロペニル)、メチルホスホン酸 (3-ブテニル) (1, 1-ジメチル-2-

ープロピニル)、エチルホスホン酸(2-プロピニル)(2-プロペニル)、エチルホスホン酸(3-ブテニル)(2-プロピニル)、エチルホスホン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(2-プロペニル)、及びエチルホスホン酸(3-ブテニル)(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)等のホスホン酸エステル;

[0285] リン酸(メチル)(2-プロペニル)(2-プロピニル)、リン酸(エチル)(2-プロペニル)(2-プロピニル)、リン酸(2-ブテニル)(メチル)(2-プロピニル)、リン酸(2-ブテニル)(エチル)(2-プロピニル)、リン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(メチル)(2-プロペニル)、リン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(エチル)(2-プロペニル)、リン酸(2-ブテニル)(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(メチル)、及びリン酸(2-ブテニル)(エチル)(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)等のリン酸エステル。

[0286] これらのうち、アルキニルオキシ基を有する化合物は、電解液中でより安定に負極被膜を形成するため好ましい。

[0287] 更に、2-プロピニルメチルカーボネート、ジ-2-プロピニルカーボネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジメチルジカーボネート、酢酸2-プロピニル、2-ブチン-1, 4-ジオールジアセテート、シュウ酸メチル2-プロピニル、シュウ酸ジ-2-プロピニル等の化合物が保存特性向上の点から特に好ましい。

[0288] 上記三重結合を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。本開示の電解液全体に対する三重結合を有する化合物の配合量に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本開示の電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

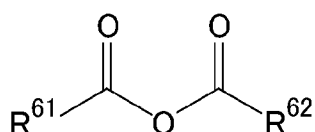
[0289] 本開示の電解液においては、電解液を用いた電気化学デバイスが過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制するために、過充電防止剤を用いることができる。

[0290] 過充電防止剤としては、ビフェニル、*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル、*p*-ターフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体、無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体の部分水素化物、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、*t*-ヘキシルベンゼン、アニソール等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼンフルオロベンゼン、フルオロトルエン、ベンゾトリフルオリド等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、1, 6-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；3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、フェネチルフェニルアセテート等の芳香族アセテート類；ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等の芳香族カーボネート類；トルエン、キシレン等のトルエン誘導体；2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、4-メチルビフェニル、*o*-シクロヘキシルビフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたビフェニル誘導体等が挙げられる。中でも、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、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の

芳香族化合物、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等が好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンと α -ブチルベンゼン又は α -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、 α -ブチルベンゼン、 α -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。

[0291] 本開示に使用する電解液には、カルボン酸無水物（但し、化合物（2）を除く）を用いてもよい。下記一般式（6）で表される化合物が好ましい。カルボン酸無水物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

[0292] [化53]



（一般式（6）中、 R^{61} 、 R^{62} はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい、炭素数1以上15以下の炭化水素基を表す。）

[0293] R^{61} 、 R^{62} は、一価の炭化水素基であれば、その種類は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合したものであってもよい。脂肪族炭化水素基は、飽和炭化水素基であってもよく、不飽和結合（炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合）を含んでいてもよい。また、脂肪族炭化水素基は、鎖状であっても環状であってもよく、鎖状の場合は、直鎖状であ

っても分岐鎖状であってもよい。更には、鎖状と環状とが結合したものであってもよい。なお、 R^{61} 及び R^{62} は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0294] また、 R^{61} 、 R^{62} の炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基の種類は、本開示の趣旨に反するものでない限り特に制限されないが、例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。又はロゲン原子以外の置換基として、エステル基、シアノ基、カルボニル基、エーテル基等の官能基を有する置換基等も挙げられ、好ましくはシアノ基、カルボニル基である。 R^{61} 、 R^{62} の炭化水素基は、これらの置換基を一つのみ有していてもよく、二つ以上有していてもよい。二つ以上の置換基を有する場合、それらの置換基は同じであってもよく、互いに異なってもよい。

[0295] R^{61} 、 R^{62} の各々の炭化水素基の炭素数は、通常1以上であり、また通常15以下、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは9以下である。 R^1 と R^2 とが互いに結合して二価の炭化水素基を形成している場合は、その二価の炭化水素基の炭素数が、通常1以上であり、また通常15以下、好ましくは13以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。尚、 R^{61} 、 R^{62} の炭化水素基が炭素原子を含有する置換基を有する場合は、その置換基も含めた R^{61} 、 R^{62} 全体の炭素数が上記範囲を満たしていることが好ましい。

[0296] 次いで、上記一般式(6)で表わされる酸無水物の具体例について説明する。なお、以下の例示において「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本開示の趣旨に反しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すもので、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体等、又は、置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有する等構造異性のもの、置換基が酸無水物に結合する部位が異なるもの等が挙げられる。

[0297] まず、 R^{61} 、 R^{62} が同一である酸無水物の具体例を以下に挙げる。

- [0298] R^{61} 、 R^{62} が鎖状アルキル基である酸無水物の具体例としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、ブタン酸無水物、2-メチルプロピオン酸無水物、2, 2-ジメチルプロピオン酸無水物、2-メチルブタン酸無水物、3-メチルブタン酸無水物、2, 2-ジメチルブタン酸無水物、2, 3-ジメチルブタン酸無水物、3, 3-ジメチルブタン酸無水物、2, 2, 3-トリメチルブタン酸無水物、2, 3, 3-トリメチルブタン酸無水物、2, 2, 3, 3-テトラメチルブタン酸無水物、2-エチルブタン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0299] R^{61} 、 R^{62} が環状アルキル基である酸無水物の具体例としては、シクロプロパンカルボン酸無水物、シクロペンタンカルボン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0300] R^{61} 、 R^{62} がアルケニル基である酸無水物の具体例としては、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、2, 3-ジメチルアクリル酸無水物、3, 3-ジメチルアクリル酸無水物、2, 3, 3-トリメチルアクリル酸無水物、2-フェニルアクリル酸無水物、3-フェニルアクリル酸無水物、2, 3-ジフェニルアクリル酸無水物、3, 3-ジフェニルアクリル酸無水物、3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-ブテン酸無水物、2, 2-ジメチル-3-ブテン酸無水物、3-メチル-3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、2, 2-ジメチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、3-ペンテン酸無水物、4-ペンテン酸無水物、2-シクロペンテンカルボン酸無水物、3-シクロペンテンカルボン酸無水物、4-シクロペンテンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0301] R^{61} 、 R^{62} がアルキニル基である酸無水物の具体例としては、プロピン酸無水物、3-フェニルプロピン酸無水物、2-ブチン酸無水物、2-ペンチン酸無水物、3-ブチン酸無水物、3-ペンチン酸無水物、4-ペンチン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0302] R^{61} 、 R^{62} がアリール基である酸無水物の具体例としては、安息香酸無水物

、4-メチル安息香酸無水物、4-エチル安息香酸無水物、4-tert-ブチル安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、2,4,6-トリメチル安息香酸無水物、1-ナフタレンカルボン酸無水物、2-ナフタレンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0303] また、 R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換された酸無水物の例として、主にフッ素原子で置換された酸無水物の例を以下に挙げるが、これらのフッ素原子の一部又は全部を塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子に置換して得られる酸無水物も、例示化合物に含まれるものとする。

[0304] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換された鎖状アルキル基である酸無水物の例としては、フルオロ酢酸無水物、ジフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、2-フルオロプロピオン酸無水物、2,2-ジフルオロプロピオン酸無水物、2,3-ジフルオロプロピオン酸無水物、2,2,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2,3,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2,2,3,3-テトラプロピオン酸無水物、2,3,3,3-テトラプロピオン酸無水物、3-フルオロプロピオン酸無水物、3,3-ジフルオロプロピオン酸無水物、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、パーフルオロプロピオン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0305] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換された環状アルキル基である酸無水物の例としては、2-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、3-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、4-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0306] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換されたアルケニル基である酸無水物の例としては、2-フルオロアクリル酸無水物、3-フルオロアクリル酸無水物、2,3-ジフルオロアクリル酸無水物、3,3-ジフルオロアクリル酸無水物、2,3,3-トリフルオロアクリル酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、3-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2,3-ビス(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2,3,3-トリス(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2-(4-フルオロフェニル)

アクリル酸無水物、3-(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、3, 3-ビス(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、2-フルオロ-3-ブテン酸無水物、2, 2-ジフルオロ-3-ブテン酸無水物、3-フルオロ-2-ブテン酸無水物、4-フルオロ-3-ブテン酸無水物、3, 4-ジフルオロ-3-ブテン酸無水物、3, 3, 4-トリフルオロ-3-ブテン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0307] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換されたアルキニル基である酸無水物の例としては、3-フルオロ-2-プロピン酸無水物、3-(4-フルオロフェニル)-2-プロピン酸無水物、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-2-プロピン酸無水物、4-フルオロ-2-ブチン酸無水物、4, 4-ジフルオロ-2-ブチン酸無水物、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0308] R^{61} 、 R^{62} がハロゲン原子で置換されたアリール基である酸無水物の例としては、4-フルオロ安息香酸無水物、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、4-トリフルオロメチル安息香酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0309] R^{61} 、 R^{62} がエステル、ニトリル、ケトン、エーテル等の官能基を有する置換基を有している酸無水物の例としては、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、メチルシュウ酸無水物、エチルシュウ酸無水物、2-シアノ酢酸無水物、2-オキソプロピオン酸無水物、3-オキソブタン酸無水物、4-アセチル安息香酸無水物、メトキシ酢酸無水物、4-メトキシ安息香酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0310] 続いて、 R^{61} 、 R^{62} が互いに異なる酸無水物の具体例を以下に挙げる。

[0311] R^{61} 、 R^{62} としては上に挙げた例、及びそれらの類縁体の全ての組み合わせが考えられるが、以下に代表的な例を挙げる。

[0312] 鎖状アルキル基同士の組み合わせの例としては、酢酸プロピオン酸無水物、酢酸ブタン酸無水物、ブタン酸プロピオン酸無水物、酢酸2-メチルプロピ

オン酸無水物、等が挙げられる。

[0313] 鎖状アルキル基と環状アルキル基の組み合わせの例としては、酢酸シクロペンタン酸無水物、酢酸シクロヘキサン酸無水物、シクロペンタン酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0314] 鎖状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、酢酸アクリル酸無水物、酢酸3-メチルアクリル酸無水物、酢酸3-ブテン酸無水物、アクリル酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0315] 鎖状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、酢酸プロピン酸無水物、酢酸2-ブチン酸無水物、酢酸3-ブチン酸無水物、酢酸3-フェニルプロピン酸無水物、酢酸プロピオン酸プロピン酸無水物、等が挙げられる。

[0316] 鎖状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、酢酸安息香酸無水物、酢酸4-メチル安息香酸無水物、酢酸1-ナフタレンカルボン酸無水物、安息香酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0317] 鎖状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、酢酸フルオロ酢酸無水物、酢酸トリフルオロ酢酸無水物、酢酸4-フルオロ安息香酸無水物、フルオロ酢酸プロピオン酸無水物、酢酸アルキルシュウ酸無水物、酢酸2-シアノ酢酸無水物、酢酸2-オキソプロピオン酸無水物、酢酸メトキシ酢酸無水物、メトキシ酢酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0318] 環状アルキル基同士の組み合わせの例としては、シクロペンタン酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0319] 環状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、アクリル酸シクロペンタン酸無水物、3-メチルアクリル酸シクロペンタン酸無水物、3-ブテン酸シクロペンタン酸無水物、アクリル酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0320] 環状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、プロピン酸シクロペンタン酸無水物、2-ブチン酸シクロペンタン酸無水物、プロピン酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

- [0321] 環状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、安息香酸シクロペンタン酸無水物、4-メチル安息香酸シクロペンタン酸無水物、安息香酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。
- [0322] 環状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、フルオロ酢酸シクロペンタン酸無水物、シクロペンタン酸トリフルオロ酢酸無水物、シクロペンタン酸2-シアノ酢酸無水物、シクロペンタン酸メトキシ酢酸無水物、シクロヘキサン酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。
- [0323] アルケニル基同士の組み合わせの例としては、アクリル酸2-メチルアクリル酸無水物、アクリル酸3-メチルアクリル酸無水物、アクリル酸3-ブテン酸無水物、2-メチルアクリル酸3-メチルアクリル酸無水物、等が挙げられる。
- [0324] アルケニル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、アクリル酸プロピン酸無水物、アクリル酸2-ブチン酸無水物、2-メチルアクリル酸プロピン酸無水物、等が挙げられる。
- [0325] アルケニル基とアリール基の組み合わせの例としては、アクリル酸安息香酸無水物、アクリル酸4-メチル安息香酸無水物、2-メチルアクリル酸安息香酸無水物、等が挙げられる。
- [0326] アルケニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、アクリル酸フルオロ酢酸無水物、アクリル酸トリフルオロ酢酸無水物、アクリル酸2-シアノ酢酸無水物、アクリル酸メトキシ酢酸無水物、2-メチルアクリル酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。
- [0327] アルキニル基同士の組み合わせの例としては、プロピン酸2-ブチン酸無水物、プロピン酸3-ブチン酸無水物、2-ブチン酸3-ブチン酸無水物、等が挙げられる。
- [0328] アルキニル基とアリール基の組み合わせの例としては、安息香酸プロピン酸無水物、4-メチル安息香酸プロピン酸無水物、安息香酸2-ブチン酸無水物、等が挙げられる。
- [0329] アルキニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、プロ

ピン酸フルオロ酢酸無水物、プロピン酸トリフルオロ酢酸無水物、プロピン酸 2-シアノ酢酸無水物、プロピン酸メトキシ酢酸無水物、2-ブチン酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0330] アリール基同士の組み合わせの例としては、安息香酸 4-メチル安息香酸無水物、安息香酸 1-ナフタレンカルボン酸無水物、4-メチル安息香酸 1-ナフタレンカルボン酸無水物、等が挙げられる。

[0331] アリール基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、安息香酸フルオロ酢酸無水物、安息香酸トリフルオロ酢酸無水物、安息香酸 2-シアノ酢酸無水物、安息香酸メトキシ酢酸無水物、4-メチル安息香酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0332] 官能基を有する炭化水素基同士の組み合わせの例としては、フルオロ酢酸トリフルオロ酢酸無水物、フルオロ酢酸 2-シアノ酢酸無水物、フルオロ酢酸メトキシ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸 2-シアノ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0333] 上記の鎖状構造を形成している酸無水物のうち好ましくは、無水酢酸、プロピオン酸無水物、2-メチルプロピオン酸無水物、シクロペンタンカルボン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、2, 3-ジメチルアクリル酸無水物、3, 3-ジメチルアクリル酸無水物、3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-ブテン酸無水物、プロピン酸無水物、2-ブチン酸無水物、安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無水物、4-tert-ブチル安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2-(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、4-フルオロ安息香酸無水物、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、であり、より好ましくは、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無

水物、4-tert-ブチル安息香酸無水物、4-フルオロ安息香酸無水物、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物である。

[0334] これらの化合物は、適切にリチウムオキサレート塩との結合を形成して耐久性に優れる皮膜を形成することで、特に耐久試験後の充放電レート特性、入出力特性、インピーダンス特性を向上させることができる観点で好ましい。

[0335] なお、上記カルボン酸無水物の分子量に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常90以上、好ましくは95以上であり、一方、通常300以下、好ましくは200以下である。カルボン酸無水物の分子量が上記範囲内であると、電解液の粘度上昇を抑制でき、かつ皮膜密度が適正化されるために耐久性を適切に向上することができる。

[0336] また、上記カルボン酸無水物の製造方法にも特に制限は無く、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。以上説明したカルボン酸無水物は、本開示の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

[0337] また、本開示の電解液に対する上記カルボン酸無水物の含有量に特に制限は無く、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本開示の電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。カルボン酸無水物の含有量が上記範囲内であると、サイクル特性向上効果が発現しやすくなり、また反応性が好適であるため電池特性が向上しやすくなる。

[0338] 本開示の電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、ペンタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、ベンゼン、フラン、ナフタレン、2-フェニルビシクロヘキシル、シクロヘキサン、2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等の炭化水素化合物；

フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、モノフルオロベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、フッ素化ビフェニル等の含フッ素芳香族化合物；

エリスリタンカーボネート、スピロビスジメチレンカーボネート、メトキシエチルメチルカーボネート等のカーボネート化合物；

ジオキソラン、ジオキサン、2, 5, 8, 11-テトラオキサドデカン、2, 5, 8, 11, 14-ペンタオキサペンタデカン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、グライム、エチルモノグライム等のエーテル系化合物；

ジメチルケトン、ジエチルケトン、3-ペンタノン等のケトン系化合物；

2-アリル無水コハク酸等の酸無水物；

シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸ジ(2-プロピニル)、シュウ酸メチル2-プロピニル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジ(2-プロピニル)、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸2-プロピニル、2-ブチン-1, 4-ジイルジホルメート、メタクリル酸2-プロピニル、マロン酸ジメチル等のエステル化合物；

アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系化合物；

硫酸エチレン、硫酸ビニレン、亜硫酸エチレン、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、ジフェニルスルホン、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル、1, 2-ビス(ビニルスルホニロキシ)エタン、無水プロパンジスルホン酸、無水

スルホ酪酸、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸、無水エタンジスルホン酸、メチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸2-プロピニル、ペンテンサルファイト、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、プロピレンサルフェート、プロピレンサルファイト、プロパンサルトン、ブチレンサルファイト、ブタン-2, 3-ジイルジメタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイルジメタンスルホネート、ビニルスルホン酸2-プロピニル、ビス(2-ビニルスルホニルエチル)エーテル、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、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸2-プロピニル、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン2, 2-ジオキシド、3-スルホ-プロピオン酸無水物トリメチレンメタンジスルホネート2-メチルテトラヒドロフラン、トリメチレンメタンジスルホネート、テトラメチレンスルホキシド、ジメチレンメタンジスルホネート、ジフルオロエチルメチルスルホン、ジビニルスルホン、1, 2-ビス(ビニルスルホニル)エタン、エチレンビススルホン酸メチル、エチレンビススルホン酸エチル、エチレンサルフェート、チオフェン1-オキシド等の含硫黄化合物；

1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシンイミド、ニトロメタン、ニトロエタン、エチレンジアミン等の含窒素化合物；

亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル、ジメチルホスフィン酸メチル、ジエチルホスフィン酸エチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、リン酸ビス(2, 2-ジフルオロエチル)2, 2, 2-トリフルオロエチル、リン酸ビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)2, 2, 2-トリフルオロエチル、リン酸ビス(2, 2, 2-

トリフルオロエチル)メチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)2, 2-ジフルオロエチルリン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、リン酸トリオクチル、リン酸2-フェニルフェニルジメチル、リン酸2-フェニルフェニルジエチル、リン酸(2, 2, 2-トリフルオロエチル)(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)メチル、メチル2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、メチル2-(ジメチルホスホリル)アセテート、メチル2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、メチル2-(ジエチルホスホリル)アセテート、メチレンビスホスホン酸メチル、メチレンビスホスホン酸エチル、エチレンビスホスホン酸メチル、エチレンビスホスホン酸エチル、ブチレンビスホスホン酸メチル、ブチレンビスホスホン酸エチル、酢酸2-プロピニル2-(ジメトキシホスホリル)、酢酸2-プロピニル2-(ジメチルホスホリル)、酢酸2-プロピニル2-(ジエトキシホスホリル)、酢酸2-プロピニル2-(ジエチルホスホリル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、リン酸トリス(トリエチルシリル)、リン酸トリス(トリメトキシシリル)、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)、亜リン酸トリス(トリエチルシリル)、亜リン酸トリス(トリメトキシシリル)、ポリリン酸トリメチルシリル等の含燐化合物；
ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリメトキシシリル)等の含ホウ素化合物；

ジメトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジエトキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジプロポキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリエトキシシラン、チタンテトラキス(トリメチルシロキシド)、チタンテトラキス(トリエチルシロキシド)、テトラメチルシラン等のシラン化合物；

等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよ

い。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

上記その他の助剤としては、なかでも、含燐化合物が好ましく、リン酸トリス（トリメチルシリル）、亜リン酸（トリストリメチルシリル）が好ましい。

[0339] その他の助剤の配合量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤は、電解液 100 質量%中、好ましくは、0.01 質量%以上であり、また、5 質量%以下である。この範囲であれば、その他助剤の効果が十分に発現させやすく、高負荷放電特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。その他の助剤の配合量は、より好ましくは 0.1 質量%以上、更に好ましくは 0.2 質量%以上であり、また、より好ましくは 3 質量%以下、更に好ましくは 1 質量%以下である。

[0340] 本開示の電解液は、本開示の効果を損なわない範囲で、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、窒素含有化合物、ホウ素含有化合物、有機ケイ素含有化合物、不燃（難燃）化剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性及びレート特性改善剤、スルホン系化合物等を添加剤として更に含有してもよい。

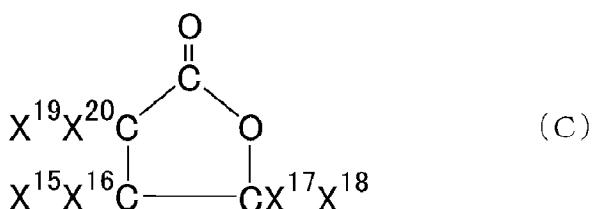
[0341] 上記環状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素原子数が 3～12 のものが挙げられる。具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン、3-メチルγ-ブチロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンがリチウムイオン解離度の向上に由来する電気化学デバイスの特性向上の点から特に好ましい。

[0342] 添加剤としての環状カルボン酸エステルの配合量は、通常、溶媒 100 質量%中、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上である。この範囲であると、電解液の電気伝導率を改善し、電気化学デバイスの大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの配合量は、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下である。この

ように上限を設定することにより、電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、電気化学デバイスの大電流放電特性を良好な範囲としやすくする。

[0343] また、上記環状カルボン酸エステルとしては、フッ素化環状カルボン酸エステル（含フッ素ラクトン）も好適に用いることができる。含フッ素ラクトンとしては、例えば、下記式（C）：

[0344] [化54]



[0345] （式中、 $\text{X}^{15} \sim \text{X}^{20}$ は同じか又は異なり、いずれも $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_3$ 又はフッ素化アルキル基；ただし、 $\text{X}^{15} \sim \text{X}^{20}$ の少なくとも1つはフッ素化アルキル基である）

で示される含フッ素ラクトンが挙げられる。

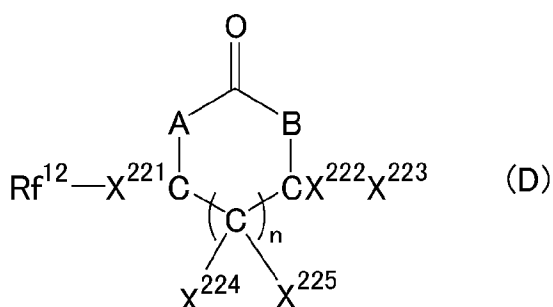
[0346] $\text{X}^{15} \sim \text{X}^{20}$ におけるフッ素化アルキル基としては、例えば、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられ、耐酸化性が高く、安全性向上効果がある点から $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

[0347] $\text{X}^{15} \sim \text{X}^{20}$ の少なくとも1つがフッ素化アルキル基であれば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_3$ 又はフッ素化アルキル基は、 $\text{X}^{15} \sim \text{X}^{20}$ の1箇所のみに置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。好ましくは、電解質塩の溶解性が良好な点から1～3箇所、更に好ましくは1～2箇所である。

[0348] フッ素化アルキル基の置換位置は特に限定されないが、合成収率が良好なことから、 X^{17} 及び／又は X^{18} が、特に X^{17} 又は X^{18} がフッ素化アルキル基、なかでも $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ であることが好ましい。フッ素化アルキル基以外の $\text{X}^{15} \sim \text{X}^{20}$ は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 又は CH_3 であり、特に電解質塩の溶解性が良好な点から $-\text{H}$ が好ましい。

[0349] 含フッ素ラクトンとしては、上記式で示されるもの以外にも、例えば、下記式 (D) :

[0350] [化55]

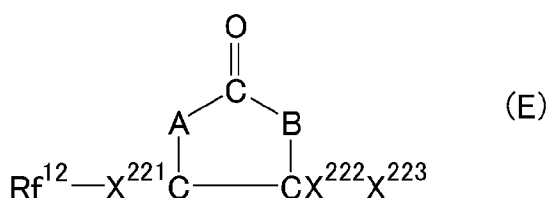


[0351] (式中、A及びBはいずれか一方が $CX^{226}X^{227}$ (X^{226} 及び X^{227} は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_3$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキレン基)であり、他方は酸素原子； Rf^{12} はエーテル結合を有していてもよいフッ素化アルキル基又はフッ素化アルコキシ基； X^{221} 及び X^{222} は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 又は CH_3 ； $X^{223} \sim X^{225}$ は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基； $n=0$ 又は1)

で示される含フッ素ラクトン等も挙げられる。

[0352] 式 (D) で示される含フッ素ラクトンとしては、下記式 (E) :

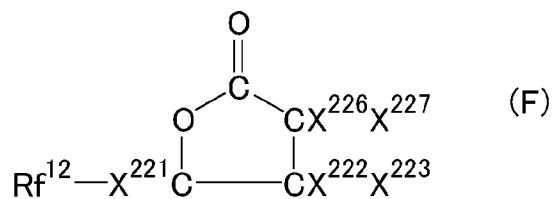
[0353] [化56]



[0354] (式中、A、B、 Rf^{12} 、 X^{221} 、 X^{222} 及び X^{223} は式 (D) と同じである)

で示される5員環構造が、合成が容易である点、化学的安定性が良好な点から好ましく挙げられ、更には、AとBの組合せにより、下記式 (F) :

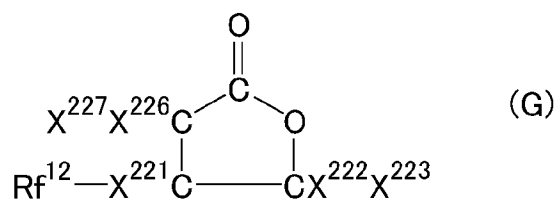
[0355] [化57]



[0356] (式中、 Rf^{12} 、 X^{221} 、 X^{222} 、 X^{223} 、 X^{226} 及び X^{227} は式(D)と同じである)

で示される含フッ素ラクトンと、下記式(G)：

[0357] [化58]



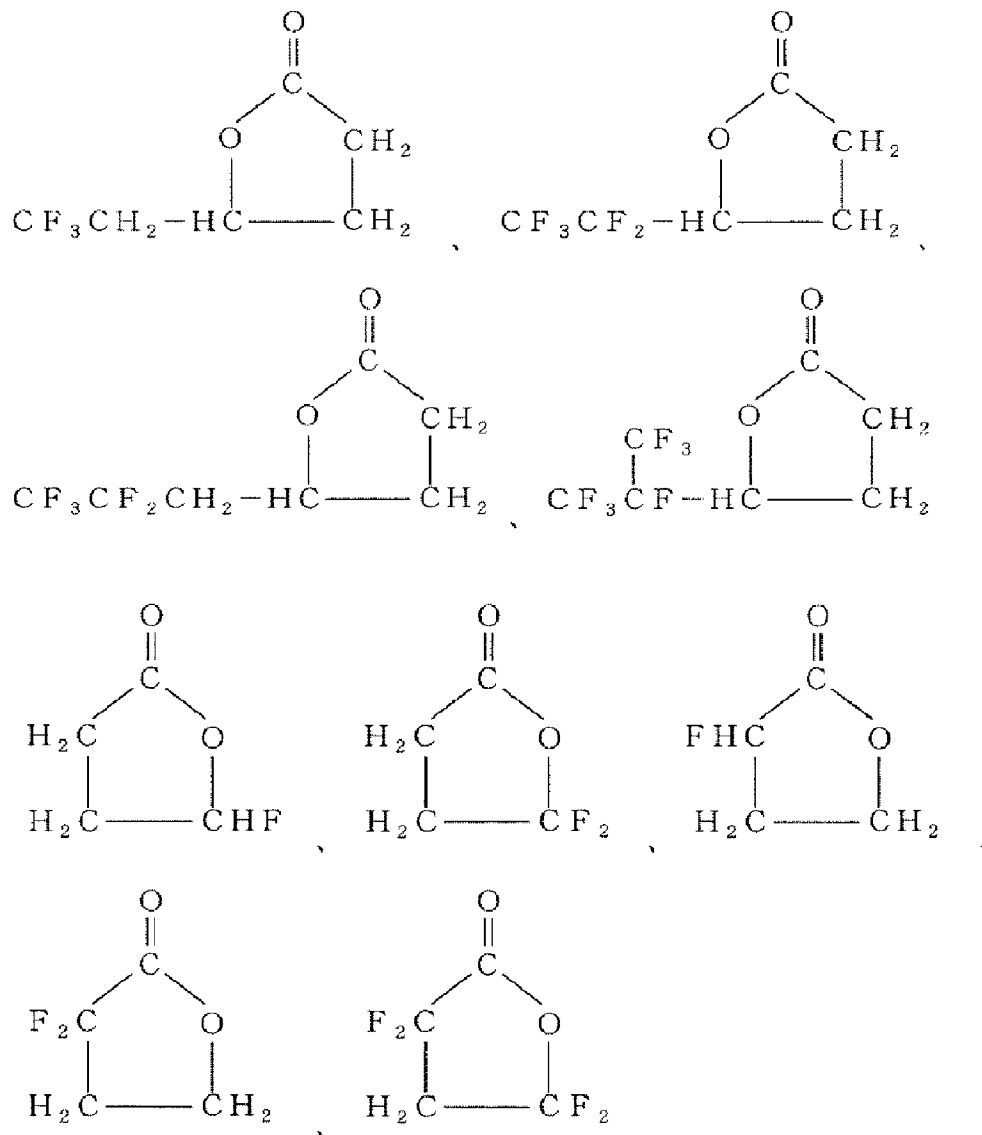
[0358] (式中、 Rf^{12} 、 X^{221} 、 X^{222} 、 X^{223} 、 X^{226} 及び X^{227} は式(D)と同じである)

で示される含フッ素ラクトンがある。

[0359] これらのなかでも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性が特に発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本開示における電解液としての特性が向上する点から、

[0360]

[化59]



等が挙げられる。

フッ素化環状カルボン酸エステルを含有させることにより、イオン伝導度の向上、安全性の向上、高温時の安定性向上といった効果が得られる。

[0361] 上記鎖状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素数が3～7のものが挙げられる。具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－n－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－t－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－n－プロピル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸－n－ブチル、メチルブチレート、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸－t－ブチル、酪酸メチル

、酪酸エチル、酪酸－*n*－プロピル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸－*n*－プロピル、イソ酪酸イソプロピル等が挙げられる。

[0362] 中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－*n*－プロピル、酢酸－*n*－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－*n*－プロピル、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

[0363] 上記エーテル化合物としては、炭素数 2 ～ 10 の鎖状エーテル、及び炭素数 3 ～ 6 の環状エーテルが好ましい。

炭素数 2 ～ 10 の鎖状エーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ－*n*－ブチルエーテル、ジメトキシメタン、メトキシエトキシメタン、ジエトキシメタン、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレングリコールジ－*n*－プロピルエーテル、エチレングリコールジ－*n*－ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ペンタエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等が挙げられる。

[0364] また、上記エーテル化合物としては、フッ素化エーテルも好適に用いることができる。

上記フッ素化エーテルとしては、下記一般式 (1) :



(式中、 Rf^3 及び Rf^4 は同じか又は異なり、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 10 のフッ素化アルキル基である。ただし、 Rf^3 及び Rf^4 の少なくとも一方は、フッ素化アルキル基である。)

で表されるフッ素化エーテル (1) が挙げられる。フッ素化エーテル (1) を含有させることにより、電解液の難燃性が向上するとともに、高温高電圧での安定性、安全性が向上する。

[0365] 上記一般式 (1) においては、 Rf^3 及び Rf^4 の少なくとも一方が炭素数 1 ～ 10 のフッ素化アルキル基であればよいが、電解液の難燃性及び高温高電圧での安定性、安全性を一層向上させる観点から、 Rf^3 及び Rf^4 が、ともに炭素数 1 ～ 10 のフッ素化アルキル基であることが好ましい。この場合、 Rf^3 及び Rf^4 は同じであってもよく、互いに異なってもよい。なかでも、 Rf^3 及び Rf^4 が、同じか又は異なり、 Rf^3 が炭素数 3 ～ 6 のフッ素化アルキル基であり、かつ、 Rf^4 が炭素数 2 ～ 6 のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。

[0366] Rf^3 及び Rf^4 の合計炭素数が少な過ぎるとフッ素化エーテルの沸点が低くなりすぎ、また、 Rf^3 又は Rf^4 の炭素数が多過ぎると、電解質塩の溶解性が低下し、他の溶媒との相溶性にも悪影響が出始め、また粘度が上昇するためレート特性が低減する。 Rf^3 の炭素数が 3 又は 4、 Rf^4 の炭素数が 2 又は 3 のとき、沸点及びレート特性に優れる点で有利である。

[0367] 上記フッ素化エーテル (1) は、フッ素含有率が 40 ～ 75 質量%であることが好ましい。この範囲のフッ素含有率を有するとき、不燃性と相溶性のバランスに特に優れたものになる。また、耐酸化性、安全性が良好な点からも好ましい。

上記フッ素含有率の下限は、45 質量%がより好ましく、50 質量%が更に好ましく、55 質量%が特に好ましい。上限は 70 質量%がより好ましく、66 質量%が更に好ましい。

なお、フッ素化エーテル (1) のフッ素含有率は、フッ素化エーテル (1) の構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化エーテル (1) の分子量}\} \times 100 (\%)$ により算出した値である。

[0368] Rf^3 としては、例えば、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 CF_3CFHCF_2- 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 等が挙げられる。また、 Rf^4 としては、例えば、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CFHCF$

3、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

[0369] 上記フッ素化エーテル (I) の具体例としては、例えば $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等が挙げられる。

[0370] なかでも、片末端又は両末端に HCF_2- 又は $\text{CF}_3\text{CFH}-$ を含むものが分極性に優れ、沸点の高いフッ素化エーテル (I) を与えることができる。フッ素化エーテル (I) の沸点は、 $67 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましい。より好ましくは 80°C 以上、更に好ましくは 90°C 以上である。

[0371] このようなフッ素化エーテル (I) としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等の1種又は2種以上が挙げられる。

なかでも、高沸点、他の溶媒との相溶性や電解質塩の溶解性が良好な点で有利なことから、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点 106°C)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点 82°C)、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (沸点 92°C) 及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (沸点 68°C) からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点 106°C) 及び $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (沸点 92°C) からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0372] 炭素数3～6の環状エーテルとしては、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、2-メチル-1, 3-ジオキサン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、メタホルムアルデヒド、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-(トリフルオロエチル)ジオキソラン2, 2, -ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン等、及びこれらのフッ素化化合物が挙げられる。中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クラウンエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離度を向上させる点で好ましく、特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

[0373] 上記窒素含有化合物としては、ニトリル、含フッ素ニトリル、カルボン酸アミド、含フッ素カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び含フッ素スルホン酸アミド、アセトアミド、ホルムアミド等が挙げられる。また、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサジリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシンイミド等も使用できる。ただし、上記一般式(1a)、(1b)及び(1c)で表されるニトリル化合物は上記窒素含有化合物に含めないものとする。

[0374] 上記ホウ素含有化合物としては、例えば、トリメチルボレート、トリエチルボレート等のホウ酸エステル、ホウ酸エーテル、及び、ホウ酸アルキル等が挙げられる。

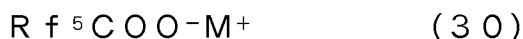
[0375] 上記有機ケイ素含有化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4-\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_3-\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、シリコンオイル等が挙げられる。

[0376] 上記不燃(難燃)化剤としては、リン酸エステルやホスファゼン系化合物が挙げられる。上記リン酸エステルとしては、例えば、含フッ素アルキルリン

酸エステル、非フッ素系アルキルリン酸エステル、アリールリン酸エステル等が挙げられる。なかでも、少量で不燃効果を発揮できる点で、含フッ素アルキルリン酸エステルであることが好ましい。

- [0377] 上記ホスファゼン系化合物は例えば、メ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、ジメチルアミノペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエチルアミノ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、エトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等が挙げられる。
- [0378] 上記含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、具体的には、特開平 1 1 - 2 3 3 1 4 1 号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平 1 1 - 2 8 3 6 6 9 号公報に記載された環状のアルキルリン酸エステル、又は、含フッ素トリアルキルリン酸エステル等が挙げられる。
- [0379] 上記不燃（難燃）化剤としては、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ 等が好ましい。
- [0380] 上記界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよいが、サイクル特性、レート特性が良好となる点から、フッ素原子を含むものであることが好ましい。
- [0381] このようなフッ素原子を含む界面活性剤としては、例えば、下記式（30）

:



（式中、 Rf^5 は炭素数 3～10 のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NHR'_3^+ （ R' は同じか又は異なり、いずれも H 又は炭素数が 1～3 のアルキル基）である）

で表される含フッ素カルボン酸塩や、下記式（40）：



（式中、 Rf^6 は炭素数 3～10 のエーテル結合を含んでもよい含フッ素

アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NHR'_3^+ （ R' は同じか又は異なり、いずれもH又は炭素数が1～3のアルキル基）である）

で表される含フッ素スルホン酸塩等が好ましい。

[0382] 上記界面活性剤の含有量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させることができる点から、電解液中0.01～2質量%であることが好ましい。

[0383] 上記高誘電化添加剤としては、例えば、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

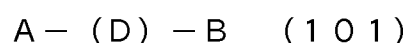
[0384] 上記サイクル特性及びレート特性改善剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

[0385] また、本開示の電解液は、更に高分子材料と組み合わせてゲル状（可塑化された）のゲル電解液としてもよい。

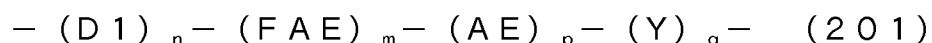
[0386] かかる高分子材料としては、従来公知のポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、それらの変性体（特開平8-222270号公報、特開2002-100405号公報）；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂（特表平4-506726号公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報）；それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体（特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報）等が挙げられる。特には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解質用高分子材料として用いることが望ましい。

[0387] そのほか、本開示の電解液は、特願2004-301934号明細書に記載されているイオン伝導性化合物も含んでいてもよい。

[0388] このイオン伝導性化合物は、式（101）：

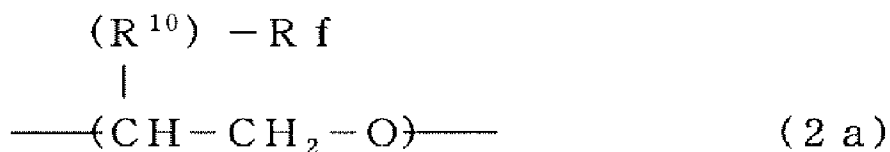


[式中、Dは式（201）：



(式中、D 1 は、式 (2 a) :

[0389] [化60]

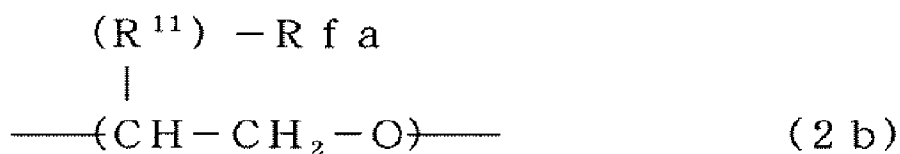


[0390] (式中、R f は架橋性官能基を有していてもよい含フッ素エーテル基 ; R¹⁰ は R f と主鎖を結合する基又は結合手)

で示される側鎖に含フッ素エーテル基を有するエーテル単位 ;

F A E は、式 (2 b) :

[0391] [化61]

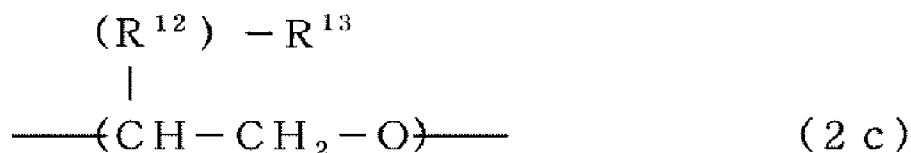


[0392] (式中、R f a は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいフッ素化アルキル基 ; R¹¹ は R f a と主鎖を結合する基又は結合手)

で示される側鎖にフッ素化アルキル基を有するエーテル単位 ;

A E は、式 (2 c) :

[0393] [化62]



[0394] (式中、R¹³ は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいアルキル基、架橋性官能基を有していてもよい脂肪族環式炭化水素基又は架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基 ; R¹² は R¹³ と主鎖を結合する基又は結合手)

で示されるエーテル単位 ;

Y は、式 (2 d - 1) ~ (2 d - 3) :

[0395]

[化63]



[0396] の少なくとも1種を含む単位；

nは0～200の整数；mは0～200の整数；pは0～10000の整数；
qは1～100の整数；ただしn+mは0ではなく、D1、FAE、AE
及びYの結合順序は特定されない）；

A及びBは同じか又は異なり、水素原子、フッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでもよいアルキル基、フッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでもよいフェニル基、—COOH基、—OR（Rは水素原子又はフッ素原子及び／又は架橋性官能基を含んでもよいアルキル基）、エステル基又はカーボネート基（ただし、Dの末端が酸素原子の場合は—COOH基、—OR、エステル基及びカーボネート基ではない）]

で表される側鎖に含フッ素基を有する非晶性含フッ素ポリエーテル化合物である。

[0397] 本開示の電解液は、スルホン系化合物を含んでもよい。スルホン系化合物としては、炭素数3～6の環状スルホン、及び炭素数2～6の鎖状スルホンが好ましい。1分子中のスルホン基の数は、1又は2であることが好ましい

。

[0398] 環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

[0399] スルホラン類としては、スルホラン及び／又はスルホラン誘導体（以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある。）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

[0400] 中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2, 2-ジフルオロスルホラン、2, 3-ジフルオロスルホラン、2, 4-ジフルオロスルホラン、2, 5-ジフルオロスルホラン、3, 4-ジフルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、2-フルオロ-2-メチルスルホラン、3-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロ-2-メチルスルホラン、4-フルオロ-3-メチルスルホラン、4-フルオロ-2-メチルスルホラン、5-フルオロ-3-メチルスルホラン、5-フルオロ-2-メチルスルホラン、2-フルオロメチルスルホラン、3-フルオロメチルスルホラン、2-ジフルオロメチルスルホラン、3-ジフルオロメチルスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン、2-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、3-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、4-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、3-スルホレン、5-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0401] また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、

ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、*n*-プロピルエチルスルホン、ジ-*n*-プロピルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、イソプロピルエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*n*-ブチルエチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、エチルトリフルオロメチルスルホン、パーフルオロエチルメチルスルホン、エチルトリフルオロエチルスルホン、エチルペンタフルオロエチルスルホン、ジ（トリフルオロエチル）スルホン、パーフルオロジエチルスルホン、フルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、ジフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロメチル-*n*-プロピルスルホン、フルオロメチルイソプロピルスルホン、ジフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロメチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、トリフルオロエチルイソプロピルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-プロピルスルホン、ペンタフルオロエチルイソプロピルスルホン、トリフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、トリフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*n*-ブチルスルホン、ペンタフルオロエチル-*t*-ブチルスルホン等が挙げられる。

[0402] 中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、

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

[0403] スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本開示の効果を著しく損なわない限り任意であるが、上記溶媒 100 体積%中、通常 0.3 体積%以上、好ましくは 0.5 体積%以上、より好ましくは 1 体積%以上であり、また、通常 40 体積%以下、好ましくは 35 体積%以下、より好ましくは 30 体積%以下である。スルホン系化合物の含有量が上記範囲内であれば、サイクル特性や保存特性等の耐久性の向上効果が得られやすく、また、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避することができ、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

[0404] 本開示の電解液は、出力特性向上の観点から、添加剤として、フルオロリン酸リチウム塩類（但し、 LiPF_6 及び LiPO_2F_2 を除く）及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩類からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物（7）を含むことも好ましい。

なお、添加剤として化合物（7）を使用する場合、上述した電解質塩としては、化合物（7）以外の化合物を使用することが好ましい。

[0405] 上記フルオロリン酸リチウム塩類としては、モノフルオロリン酸リチウム（ LiPO_3F ）等が挙げられる。

上記 $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩類としては、モノフルオロスルホン酸リチウム（ FSO_3Li ）、メチル硫酸リチウム（ $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{Li}$ ）、エチル硫酸リチウム（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ ）、2, 2, 2-トリフルオロエチル硫酸リチウム等が挙げられる。

化合物（7）としては、中でも、 FSO_3Li 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{Li}$ が好まし

い。

[0406] 化合物（７）の含有量は、上記電解液に対し、０．００１～２０質量％であることが好ましく、０．０１～１５質量％であることがより好ましく、０．１～１０質量％であることが更に好ましく、０．１～７質量％であることが特に好ましい。

[0407] 本開示の電解液には必要に応じて、更に他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、例えば、金属酸化物、ガラス等が挙げられる。

[0408] 本開示の電解液は、添加剤として、不飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート、 $S=O$ 基を有するリチウム塩、リチウムイミド塩、ニトリル化合物、環状スルホン酸エステル及び化合物（２）からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。これらの添加剤を含むことにより、リチウムイオン二次電池の抵抗を一層低減することができ、また、保存特性を一層向上させることができる。

上記添加剤は、不飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート、スルホン酸リチウム化合物、アルキル硫酸リチウム化合物、 $(C_m F_{2m+1} S O_2) (C_n F_{2n+1} S O_2) N L i$ （ m 及び n は０～５の整数）で示されるリチウムイミド塩、一般式（１ａ）で表されるニトリル化合物、飽和環状スルホン酸エステル、不飽和環状スルホン酸エステル、化合物（３）及び化合物（４）からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、 $F S O_3 L i$ 、 $C_2 H_5 O S O_3 L i$ 、 $L i N (F S O_2)_2$ 、 $L i N (C F_3 S O_2)_2$ 、アジポニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、１，３－プロパンスルトン、１－プロペン－１，３－スルトン、無水コハク酸及び無水マレイン酸からなる群より選択される少なくとも１種であることが更に好ましい。

上記添加剤の含有量は、電解液に対し、０．００１～５質量％以上であることが好ましい。より好ましくは０．０１質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上、特に好ましくは０．２質量％以上であり、また、より好ましく

は3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0409] 本開示の電解液は、フッ化水素（HF）の含有量が1～1000ppmであることが好ましい。HFを含有することにより、上述した添加剤の被膜形成を促進させることができる。HFの含有量が少なすぎると、負極上での被膜形成能力が下がり、電気化学デバイスの特性が低下する傾向がある。また、HF含有量が多すぎると、HFの影響により電解液の耐酸化性が低下する傾向がある。本開示の電解液は、上記範囲のHFを含有しても、電気化学デバイスの高温保存性回復容量率を低下させることがない。

HFの含有量は、5ppm以上がより好ましく、10ppm以上が更に好ましく、20ppm以上が特に好ましい。HFの含有量はまた、200ppm以下がより好ましく、100ppm以下が更に好ましく、80ppm以下が更に好ましく、50ppm以下が特に好ましい。

HFの含有量は、中和滴定法により測定することができる。

[0410] 本開示の電解液は、上述した成分を用いて、任意の方法で調製するとよい。

[0411] 本開示の電解液は、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液である。

本開示は、本開示の電解液を備えるリチウムイオン二次電池にも関する。

本開示のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、上述の電解液を備えることが好ましい。

[0412] <正極>

正極は、正極活物質を含む正極活物質層と、集電体とから構成される。

[0413] 上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、硫黄系材料、導電性高分子等が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。

[0414] リチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 LiCoO_2 等の

リチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をNa、K、B、F、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0415] なかでも、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、高電圧にした場合でもエネルギー密度が高い $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい。なかでも、4.4 V以上の高電圧の場合は $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ が好ましい。

[0416] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。

[0417] 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、

式： $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_4$ （式中、 $0.9 \leq a$ ； $0 \leq b \leq 1.5$ ； M^1 はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、

式： $\text{LiNi}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_2$ （式中、 $0 \leq c \leq 0.5$ ； M^2 はFe、Co、Mn

、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属)で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、又は、

式： $\text{LiCo}_{1-d}\text{M}^3_d\text{O}_2$ (式中、 $0 \leq d \leq 0.5$ ； M^3 はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属)で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が挙げられる。

[0418] なかでも、エネルギー密度が高く、高出力なりチウムイオン二次電池を提供できる点から、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、又は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が好ましい。

[0419] その他の上記正極活物質として、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiV_3O_6 、 Li_2MnO_3 等が挙げられる。

[0420] 上記硫黄系材料としては、硫黄原子を含む材料が例示でき、単体硫黄、金属硫化物、及び、有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、単体硫黄がより好ましい。上記金属硫化物は金属多硫化物であってもよい。上記有機硫黄化合物は、有機多硫化物であってもよい。

[0421] 上記金属硫化物としては、 LiS_x ($0 < x \leq 8$) で表される化合物； Li_2S_x ($0 < x \leq 8$) で表される化合物； TiS_2 や MoS_2 等の二次元層状構造をもつ化合物；一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (MeはPb、Ag、Cuをはじめとする各種遷移金属)で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物等が挙げられる。

[0422] 上記有機硫黄化合物としては、カーボンスルフィド化合物等が挙げられる。

[0423] 上記有機硫黄化合物は、カーボン等の細孔を有する材料に担持させて、炭素複合材料として用いる場合がある。炭素複合材料中に含まれる硫黄の含有量としては、サイクル性能に一層優れ、過電圧が更に低下することから、上記炭素複合材料に対して、10～99質量%が好ましく、20質量%以上がよ

り好ましく、30質量以上が更に好ましく、40質量以上が特に好ましく、また、85質量%以下が好ましい。

上記正極活物質が上記硫黄単体の場合、上記正極活物質に含まれる硫黄の含有量は、上記硫黄単体の含有量と等しい。

[0424] 導電性高分子としては、p-ドーピング型の導電性高分子やn-ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

[0425] また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0426] また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0427] これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

[0428] 表面付着物質の量としては、上記正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

[0429] 正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。

[0430] 正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g/cm³以上、より好ましくは0.8 g/cm³以上、更に好ましくは1.0 g/cm³以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、正極活物質層内における電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは4.0 g/cm³以下、より好ましくは3.7 g/cm³以下、更に好ましくは3.5 g/cm³以下である。

なお、本開示では、タップ密度は、正極活物質粉体5～10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g/cm³として求める。

[0431] 正極活物質の粒子のメジアン径d₅₀（一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは0.3 μm以上、より好ましくは0.5 μm以上、更に好ましくは0.8 μm以上、最も好ましくは1.0

μm 以上であり、また、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $22\mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることができる。

[0432] なお、本開示では、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてH O R I B A社製L A - 9 2 0を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率1.24を設定して測定される。

[0433] 一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。

[0434] なお、本開示では、一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、10000倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の50個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

[0435] 正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、上限は

好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極活物質層形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

[0436] なお、本開示では、BET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研社製全自動表面積測定装置）を用い、試料に対して窒素流通下 150°C で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

[0437] 本開示のリチウムイオン二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。

上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が $40 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を、0.5～7.0体積%含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。

[0438] 正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

[0439] 正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の2種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等の LiMn_2O_4 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したも

のとの組み合わせ、あるいは、 LiCoO_2 若しくはこの Co の一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせが挙げられる。

[0440] 上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤の50～99.5質量%が好ましく、80～99質量%がより好ましい。また、正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0441] 上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、キトサン、アルギン酸、ポリアクリル酸、ポリイミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレングム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1，2ーポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0442] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0443] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、ポリビニルピロリドン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0444] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0445] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、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、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、フラーレン、VGCF等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するよ

うに用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0446] スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要なに応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系溶媒としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

[0447] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

[0448] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常1 μm 以上、好ましくは3 μm 以上、より好ましくは5 μm 以上、また、通常1 mm以下、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よ

りも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0449] また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電気接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

[0450] 集電体と正極活物質層の厚さの比は特には限定されないが、（電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ）／（集電体の厚さ）の値が20以下であることが好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下であり、また、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、最も好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

[0451] 正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0452] 上記高密度化は、ハンドプレス、ローラープレス等により行うことができる。正極活物質層の密度は、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 以上、更に好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、また、好ましくは 5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、更に好ましくは 4 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0453] 本開示の電解液を用いる場合、高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で15倍以上とすることが好ましく、更に40倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横

と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合剤層に対向する正極合剤層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合剤層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

[0454] 正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上で、また、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450\mu\text{m}$ 以下である。

[0455] また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0456] <負極>

負極は、負極活物質を含む負極活物質層と、集電体とから構成される。

[0457] 負極材料としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料、導電性高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0458] 上記負極活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金；リチウム含有金属複合酸化物材料等を挙げることができる。

。これらの負極活物質は、2種以上を混合して用いてもよい。

[0459] リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0460] 上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素剤、ファーンレスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

[0461] 上記負極活物質として用いられる金属材料（但し、リチウムチタン複合酸化物を除く）としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ（以下、「特定金属元素」

と略記)の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0462] 特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

[0463] また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

[0464] 具体的には、 Si 単体、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_6Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 LiSiO あるいはスズ単体、 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$) が挙げられる。

また、 Si 又は Sn を第一の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンのうち少なくとも

1種である。

特に、高い電池容量及び優れた電池特性が得られることから、上記金属材料として、ケイ素又はスズの単体（微量の不純物を含んでよい）、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 \leq w \leq 2$)、 Si-Co-C 複合材料、 Si-Ni-C 複合材料、 Sn-Co-C 複合材料、 Sn-Ni-C 複合材料が好ましい。

[0465] 負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記）が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

[0466] 上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式：



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

で表される化合物であることが好ましい。

上記組成の中でも、

$$(i) \quad 1.2 \leq x \leq 1.4, 1.5 \leq y \leq 1.7, z = 0$$

$$(ii) \quad 0.9 \leq x \leq 1.1, 1.9 \leq y \leq 2.1, z = 0$$

$$(iii) \quad 0.7 \leq x \leq 0.9, 2.1 \leq y \leq 2.3, z = 0$$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

[0467] 上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(ii)では $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(iii)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $z \neq 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好

ましいものとして挙げられる。

[0468] 上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

[0469] 上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する結着剤の割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対する結着剤の割合が、上記範囲を上回ると、結着剤量が電池容量に寄与しない結着剤割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

[0470] 特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

[0471] 上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0472] 負極の導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

[0473] スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、結着剤、並びに必要なに応じて使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としてはN-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

[0474] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅箔が好ましい。

[0475] 集電体の厚さは、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下である。負極集電体の厚さが厚すぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄すぎると取扱いが困難になることがある。

[0476] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。また、合金材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法も用いられる。

[0477] 負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が更に好ましく、 $1.3\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、

2. $0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が更に好ましく、1. $9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／負極活物質界面付近への電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

[0478] 負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは通常 $15 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

[0479] また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0480] <セパレータ>

本開示のリチウムイオン二次電池は、更に、セパレータを備えることが好ましい。

上記セパレータの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ、保液性に優れていれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。なかでも、本開示の電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0481] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエ

チレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。ポリプロピレン／ポリエチレン２層フィルム、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン３層フィルム等、これらの材料は１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも、上記セパレータは、電解液の浸透性やシャットダウン効果が良好である点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等であることが好ましい。

[0482] セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、電解液電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0483] 更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常 20% 以上であり、 35% 以上が好ましく、 45% 以上が更に好ましく、また、通常 90% 以下であり、 85% 以下が好ましく、 75% 以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0484] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

[0485] 一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

[0486] 形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用い

られる。薄膜形状では、孔径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0487] <電池設計>

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。

[0488] 電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、更には、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0489] 集電構造は、特に制限されないが、本開示の電解液による高電流密度の充放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、本開示の電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

[0490] 電極群が上記の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

[0491] 外装ケースの材質は用いられる電解液に対して安定な物質であれば特に制限

されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

[0492] 金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

[0493] 本開示のリチウムイオン二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

[0494] また、正極、負極、及び、上述の電解液を備え、上記正極は、正極集電体及び正極活物質を含む正極活物質層を備えており、上記正極活物質は、Mnを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池も、好適な態様の一つである。Mnを含む正極活物質を含む正極活物質層を備えることから、上記リチウムイオン二次電池は、高温保存特性により一層優れる。

[0495] 上記Mnを含む正極活物質としては、エネルギー密度が高く、高出力なりチウムイオン二次電池を提供できる点から、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい。

[0496] 上記正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。

また上限は、好ましくは 99 質量%以下、より好ましくは 98 質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。

[0497] 上記正極活物質層は、更に、導電材、増粘剤及び結着剤を含んでもよい。

[0498] 上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース、NBR（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、フッ素ゴム、エチレンープロピレンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、シンジオタクチックー1, 2ーポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0499] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常 0.1 質量%以上、好ましくは 1 質量%以上、更に好ましくは 1.5 質量%以上であり、また、通常 80 質量%以下、好ましくは 60 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下、最も好ましくは 10 質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

- [0500] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0501] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。
- [0502] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。
- [0503] 上記正極集電体は、高温保存特性がより一層改善することから、弁金属又はその合金で構成されていることが好ましい。上記弁金属としては、アルミニウム、チタン、タンタル、クロム等が挙げられる。上記正極集電体は、アルミニウム又はアルミニウムの合金で構成されていることがより好ましい。
- [0504] 上記リチウムイオン二次電池は、高温保存特性がより一層改善することから、上記正極集電体と電氣的に接続されている部分のうち電解液と接触する部

分についても、弁金属又はその合金で構成されていることが好ましい。特に、電池外装ケース、及び、上記電池外装ケースに收容されるリード線や安全弁等のうち正極集電体と電氣的に接続されていて、かつ非水電解液と接触する部分は、弁金属又はその合金で構成することが好ましい。弁金属又はその合金により被覆したステンレスを使用してもよい。

[0505] 上記正極の製造方法は、上述したとおりであり、例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを上記正極集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0506] 上記負極の構成は上述したとおりである。

[0507] 本開示のリチウムイオン二次電池を備えるモジュールも本開示の一つである。

[0508] 本開示の電解液は、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池用の電解液として有用である。

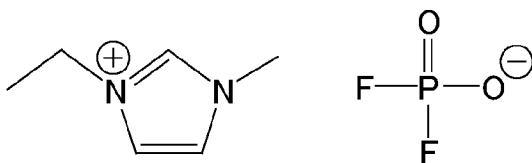
実施例

[0509] 次に本開示を実施例を挙げて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0510] 合成例 1

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドとジフルオロリン酸リチウムをモル比で1:1となるようにアセトン／アセトニトリル（体積比1:1）溶媒に溶かし、スターラーで24時間攪拌した。次いで濾過を行った後、濃縮し、下記式で示される目的の化合物（I）を得た。

[化64]



[0511] （電解液の調製）

実施例1～27及び比較例1～3

エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジメチルカーボネート（DMC）を体積比が30／40／30となるように混合し、この混合物に LiPF_6 を1.0モル／リットルの濃度となるように添加して基本電解液とした。更にこの基本電解液に、表1に記載の各成分を、表1に記載の量添加して、非水電解液を得た。

[0512] （アルミラミネート型リチウムイオン二次電池の作製）

〔正極の作製〕

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （NMC）93質量%と、導電材としてのアセチレンブラック3質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）4質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、活物質層のサイズとして幅50mm、長さ30mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出して正極とした。

[0513] 〔負極の作製〕

炭素質材料（グラファイト）98質量部に、増粘剤及びバインダーとして、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%）1質量部及びスチレンーブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレンーブタジエンゴムの濃度50質量%）1質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、活物質層のサイズとして幅52mm、長さ32mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出して負極とした。

[0514] 〔アルミラミネートセルの作製〕

上記の正極を厚さ $20\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して正極と負極を対向させ、上記で得られた非水電解液を注入し、上記非水電解液がセパレータ等に十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0515] (電池特性の測定)

[保存後の回復容量]

上記で製造した二次電池を、板で挟み加圧した状態で、 25°C において、 0.2C に相当する電流で 4.2V まで定電流一定電圧充電（以下、 CC/CV 充電と表記する。）（ 0.1C カット）した後、 0.2C の定電流で 3V まで放電し、これを1サイクルとして、3サイクル目の放電容量から初期放電容量を求めた。ここで、 1C とは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、例えば、 0.2C とはその $1/5$ の電流値を表す。再度 0.2C で 4.2V まで CC/CV 充電（ 0.1C カット）を行った後、 60°C 3日間の条件で高温保存を行った。電池を十分に冷却させた後、 25°C において 0.2C で 3V まで放電させた。その後、 0.2C で 4.2V まで充電を行い（ CC/CV 充電（ 0.1C カット））、 0.2C で 3V まで放電を行って放電容量を測定した。この放電容量が高温保存後の回復容量である。比較例1の値を1として算出した。

結果を表1に示す。

[0516] [1V抵抗の評価]

初期放電容量の評価が終了した電池を、 25°C にて、 1C の定電流で初期放電容量の半分の容量となるよう充電した。これを 1.0C で放電させ、その10秒時の電圧を測定した。放電時の電圧の降下から抵抗を算出し、 1V 抵抗とした。比較例1の値を1として算出した。

結果を表1に示す。

[0517]

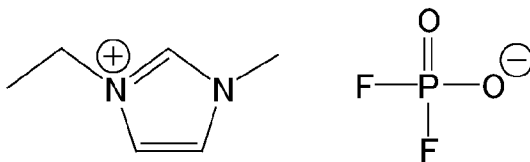
[表1]

	添加剤1		添加剤2		a/b	電池特性	
	種類	濃度 (質量%)	種類	濃度 (質量%)		保存後容量 (比較例1を1としたとき の相対値)	IV抵抗 (比較例1を1としたとき の相対値)
実施例1	(I)	0.01	—	—	1.00	1.15	0.87
実施例2	(I)	0.1	—	—	1.00	1.17	0.86
実施例3	(I)	0.5	—	—	1.00	1.18	0.84
実施例4	(I)	1.0	—	—	1.00	1.20	0.82
実施例5	(I)	3.0	—	—	1.00	1.19	0.83
実施例6	(I)	5.0	—	—	1.00	1.16	0.86
実施例7	(I)	10	—	—	1.00	1.13	0.87
実施例8	(II)	1.2	(III)	0.5	1.00	1.20	0.83
実施例9	(II)	0.1	(III)	3.0	0.01	1.13	0.82
実施例10	(II)	0.5	(III)	1.5	0.14	1.14	0.84
実施例11	(II)	1.5	(III)	0.5	1.27	1.16	0.85
実施例12	(II)	3.0	(III)	0.1	12.7	1.20	0.87
実施例13	(I)	1.0	A	1.0	1.00	1.25	0.83
実施例14	(I)	1.0	B	1.0	1.00	1.25	0.84
実施例15	(I)	1.0	C	1.0	1.00	1.26	0.82
実施例16	(I)	1.0	D	1.0	1.00	1.26	0.83
実施例17	(I)	1.0	E	1.0	1.00	1.21	0.77
実施例18	(I)	1.0	F	1.0	1.00	1.22	0.76
実施例19	(I)	1.0	G	1.0	1.00	1.21	0.78
実施例20	(I)	1.0	H	1.0	1.00	1.22	0.78
実施例21	(I)	1.0	I	1.0	1.00	1.23	0.82
実施例22	(I)	1.0	J	1.0	1.00	1.22	0.83
実施例23	(I)	1.0	K	1.0	1.00	1.22	0.81
実施例24	(I)	1.0	L	1.0	1.00	1.23	0.82
実施例25	(I)	1.0	M	1.0	1.00	1.22	0.81
実施例26	(I)	1.0	N	1.0	1.00	1.24	0.83
実施例27	(I)	1.0	O	1.0	1.00	1.25	0.82
比較例1	—	—	—	—	—	1.00	1.00
比較例2	(II)	1.2	—	—	∞	1.02	1.01
比較例3	(III)	0.5	—	—	0	1.01	0.98

[0518] 上記表中の略号は以下のとおりである。

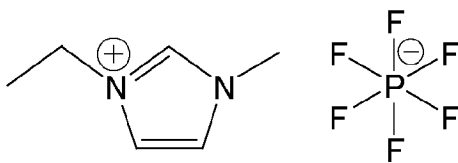
(I) :

[化65]



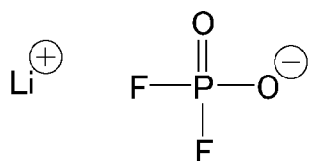
(II) :

[化66]



(III) :

[化67]



A : ビニレンカーボネート

B : ビニルエチレンカーボネート

C : フルオロエチレンカーボネート

D : ジフルオロエチレンカーボネート

E : FSO_3Li F : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Li}$ G : リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)H : リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)

I : アジポニトリル

J : スクシノニトリル

K : グルタロニトリル

L : プロパンスルトン

M : プロペンスルトン

N : 無水コハク酸

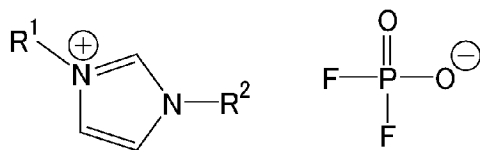
O : 無水マレイン酸

a / b : イミダゾリウムカチオンの含有量 (a) と、ジフルオロリン酸イオンの含有量 (b) とのモル比

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）：

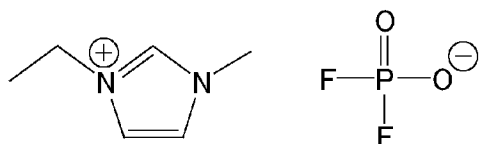
[化1]



（一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。）で示される化合物（１）を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液。

[請求項2] 前記化合物（１）が式：

[化2]

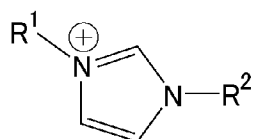


で示される化合物（１－a）である請求項１記載の電解液。

[請求項3] 電解液に対し、前記化合物（１）の含有量が０．０１～１０質量％である請求項１又は２記載の電解液。

[請求項4] 一般式（１－１）：

[化3]



（一般式（１－１）中、 R^1 及び R^2 は、独立に、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基である。）で示されるイミダゾリウムカチオン（１－１）、及び、ジフルオロリン酸イオンを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の電解液を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項6] 請求項5記載のリチウムイオン二次電池を備えることを特徴とするモジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/0567(2010.01) i, H01M10/052(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)

Int. Cl. H01M10/0567, H01M10/052

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 Y	WO 2010/064637 A1 (STELLA CHEMIFA CORPORATION, MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 10 June 2010, claims 13-15, examples 1-14 & US 2011/0111288 A1, claims 13-15, examples 1-14 & EP 2354089 A1 & JP 2010-135088 A & JP 2010-155773 A & JP 2010-155774 A	1, 3-6 2
Y	MATSUMOTO, Kazuhiko et al., Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(5), A578-A581	2
X	CN 108539257 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECH CO., LTD.) 14 September 2018, example 4 (Family: none)	4-6



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
13.12.2019

Date of mailing of the international search report
24.12.2019

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/JP2019/047001

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/215121 A1 (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 21 December 2017, claims & US 2019/057661 A1, claims & EP 3474350 A1 & JP 2019-518315 A	1-6
P, X	JP 2019-102154 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 24 June 2019, cell no. B5, table 2 (Family: none)	4-5

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, H01M10/052(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, H01M10/052

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2010/064637 A1（ステラケミファ株式会社，三菱化学株式会社） 2010.06.10，請求項 13-15，実施例 1-14	1, 3-6
Y	& US 2011/0111288 A1，請求項 13-15，実施例 1-14 & EP 2354089 A1 & JP 2010-135088 A & JP 2010-155773 A & JP 2010-155774 A	2
Y	MATSUMOTO, Kazuhiko et al., Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(5), A578-A581	2

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13.12.2019

国際調査報告の発送日

24.12.2019

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）

鈴木 雅雄

4 X

3 4 9 3

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	CN 108539257 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECH CO LTD) 2018.09.14, 実施例 4 (ファミリーなし)	4-6
A	WO 2017/215121 A1 (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS THECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2017.12.21, 特許請求の範囲 & US 2019/0157661 A1, 特許請求の範囲 & EP 3474350 A1 & JP 2019-518315 A	1-6
P, X	JP 2019-102154 A (トヨタ自動車株式会社) 2019.06.24, 電池 No. B5, 表 2 (ファミリーなし)	4-5