

(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
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/115112 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054153
- (22) 国際出願日: 2012年2月21日(21.02.2012)
- (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 2011-037672 2011年2月23日(23.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩谷 真男 (IWAYA, Masao) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小野崎 祐 (ONOSAKI, Yu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 金子 隆之 (KANEKO, Takayuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION FOR SECONDARY CELL AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用非水電解液および二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a non-aqueous electrolytic solution having excellent cycling characteristics and a secondary cell that uses the non-aqueous electrolytic solution. A non-aqueous electrolytic solution for a secondary cell composed of an electrolyte and a liquid composition, wherein the electrolyte is lithium salt; the liquid composition contains a specific fluorine-containing ether compound, a specific non-fluorine-containing ether compound, and a specific fluorine-containing cyclic carbonate compound; the mass of the fluorine-containing ether compound is 40-90% with respect to the total mass of the electrolytic solution; and the mass of the fluorine-containing cyclic carbonate compound is 0.2-10% with respect to the total mass of the non-aqueous electrolytic solution. Also, a secondary cell has the non-aqueous electrolytic solution for a secondary cell.

(57) 要約: 優れたサイクル特性を有する二次電池用非水電解液、および該二次電池用非水電解液を用いた二次電池の提供を目的とする。電解質と液状組成物からなる二次電池用非水電解液であって、前記電解質がリチウム塩であり、前記液状組成物が、特定の含フッ素エーテル化合物と、特定の非フッ素系エーテル化合物と、特定の含フッ素環状カーボネート化合物を含有し、前記電解液の総質量に対する前記含フッ素エーテル化合物の質量が40～90質量%であり、かつ、前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素環状カーボネート化合物の質量が0.2～10質量%である二次電池用非水電解液。また、該二次電池用非水電解液を有する二次電池。

WO 2012/115112 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用非水電解液および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用非水電解液および二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池用非水電解液の溶媒としては、一般的にリチウム塩を良好に溶解することで高いリチウムイオン電導度を発現し、また広い電位窓を持つ点から、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート系溶媒が広く用いられてきた。しかし、カーボネート系溶媒は可燃性であり、電池の発熱等により発火するおそれがある。

非水電解液の性能を落とさずに不燃性（難燃性）を高める方法としては、フッ素系溶媒の添加が提案されている（特許文献1参照）。しかし、フッ素系溶媒は、リチウム塩の溶解能が低く、レート特性が悪くなる傾向にある。

[0003] 電解質であるリチウム塩を溶解する液状組成物として、不燃性（難燃性）を高める目的でフッ素系溶媒を主成分とし、リチウム塩の溶解性を向上させる目的でグライム系溶媒を添加して、リチウム塩とグライム系溶媒で錯体を形成させることが提案されている（特許文献2参照）。

[0004] 一方、エチレンカーボネート等のカーボネート系溶媒を主成分とする二次電池用非水電解液においては、黒鉛負極の表面に被膜（SEI：Solid electrolyte interface）を形成させて二次電池のサイクル特性を向上させるために、ビニレンカーボネート等の被膜形成剤を添加することが提案されている（特許文献3参照）。

特に、フッ素系溶媒を非水電解液に使用する二次電池においては、炭素材料からなる負極の界面抵抗をより小さくし、サイクル特性をさらに向上させることが重要である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開平08-037024号公報

特許文献2：国際公開第2009/133899号

特許文献3：日本特開2004-31366号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者等が、特許文献2に記載の方法を検討したところ、ビニレンカーボネートの添加では、サイクル特性が充分に向上しない場合があることがわかった。

[0007] 本発明は、優れたサイクル特性を有する二次電池用非水電解液、および該二次電池用非水電解液を用いた二次電池の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、前記課題を解決する以下の構成に係る発明である。

[1] 電解質と液状組成物からなる非水電解液であって、

前記電解質がリチウム塩であり、

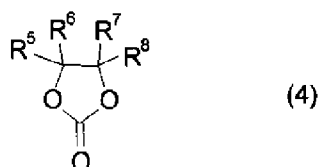
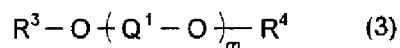
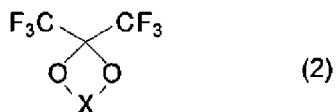
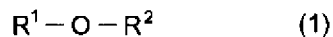
前記液状組成物が、下式(1)で表される化合物および下式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる1種以上の含フッ素エーテル化合物と、下式(3)で表される非フッ素系エーテル化合物と、下式(4)で表される含フッ素環状カーボネート化合物を含有し、

前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素エーテル化合物の質量が40～90質量%であり、

かつ、前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素環状カーボネート化合物の質量が0.2～10質量%であることを特徴とする二次電池用非水電解液。

[0009]

[化1]



[0010] (ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～10のアルキル基、または、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～10のフッ素化アルキル基であり、 R^1 および R^2 の一方または両方はフッ素化アルキル基である。

Xは炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のフッ素化アルキレン基、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～5のアルキレン基、または炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～5のフッ素化アルキレン基である。

mは1～10の整数である。

Q^1 は炭素数1～4の直鎖アルキレン基、または、該直鎖アルキレン基の水素原子の1個以上が、炭素数1～5のアルキル基、もしくは炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～5のアルキル基に置換された基である。mが2以上の場合、 Q^1 は、同一の基であっても、異なる基であってもよい。

R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、または R^3 とR

⁴が連結して形成した炭素数1～10のアルキレン基である。

R⁵～R⁸はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4の飽和炭化水素基、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、フッ素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、またはフッ素原子を有し、かつ炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基であり、R⁵～R⁸の少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素原子を有する基である。)

[2] 前記非水電解液の総体積に対する前記電解質のモル量が、0.1～3.0 mol/Lであり、前記非水電解液の総質量に対する前記非フッ素系エーテル化合物の質量が1～20質量%である[1]に記載の二次電池用非水電解液。

[3] 前記リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数(N_{Li})と前記非フッ素系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数(N_O)の比率であるN_O/N_{Li}が1～6である[1]または[2]に記載の二次電池用非水電解液。

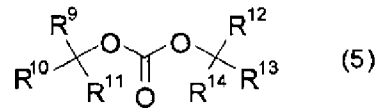
[4] 前記液状組成物中に、非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む[1]～[3]のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[5] 前記電解液の総質量に対する前記非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物の合計の質量が0質量%超30質量%以下である[4]に記載の二次電池用非水電解液。

[6] 前記リチウム塩のリチウム原子の総モル数(N_{Li})に対する、前記含フッ素環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数(N_A)、前記非フッ素系環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数と前記環状エステル化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数の和(N_B)、および前記非フッ素系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数(N_O)の比率である(N_A+N_B+N_O)/N_{Li}が2～6である[1]～[5]のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[7] 前記非水電解液が、下式 (5) で表される化合物を含有し、かつ前記非水電解液の総質量に対する前記式 (5) で表される化合物の質量が 0 ～ 30 質量%である [1] ～ [6] のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[0011] [化2]



[0012] (ただし、前記式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、飽和炭化水素基、またはハロゲン化飽和炭化水素基である。)

[8] 前記式 (4) で表される含フッ素環状カーボネート化合物の $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ が、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ であり、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ の少なくとも1つがフッ素原子またはフッ素原子を有する基である [1] ～ [7] のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[9] 前記含フッ素エーテル化合物が、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、および $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ からなる群から選ばれる1種以上の化合物である [1] ～ [8] のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[10] 前記式 (3) で表される非フッ素系エーテル化合物の Q^1 が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、かつ m が 1 ～ 3 である [1] ～ [9] のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[11] 正極、リチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料を活物質とする負極、セパレータ、および [1] ～ [10] のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液を有するリチウムイオン二次電池における二次電池用非水電解液。

[12] リチウムイオンを吸蔵および放出できる材料を活物質とする正極と

、リチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料を活物質とする負極と、
[1]～[10]のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液とを有する
二次電池。

発明の効果

[0013] 本発明の二次電池用非水電解液を用いることによって、優れたサイクル特性を有する二次電池が得られる。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書中では、特に説明しない限り、式(1)で表される化合物を化合物(1)と示し、他の式についても同様に示す。

本明細書において、フッ素化とは、炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されることをいう。フッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換された基である。一部がフッ素化された基中には、水素原子およびフッ素原子が存在する。また、パーフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子の全部がフッ素原子に置換された基である。炭素-炭素不飽和結合とは、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合である。

[0015] <二次電池用非水電解液>

本発明の二次電池用非水電解液(以下、単に「非水電解液」ということがある。)は、電解質と液状組成物からなり、前記電解質はリチウム塩であり、前記液状組成物は、後述する化合物(1)および化合物(2)からなる群から選ばれる1種以上の含フッ素エーテル化合物、非フッ素系エーテル化合物である化合物(3)、および含フッ素環状カーボネート化合物である化合物(4)を含有する。

本発明の非水電解液は、必要に応じて他の成分を含んでもよい。他の成分としては、後述する非フッ素系環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、および界面活性剤から選ばれる成分；他の化合物が挙げられる。

[0016] 非水電解液とは、水を実質的に含まない溶媒を用いた電解液であり、仮に水を含んでいたとしても、その水分量が該非水電解液を用いた二次電池の性

能劣化が見られない範囲の量である電解液である。かかる非水電解液中に含まれる水分量は、電解液の総質量に対して500質量ppm以下であることが好ましく、100質量ppm以下であることがより好ましく、50質量ppm以下であることが特に好ましい。水分量の下限値は、0質量ppmである。

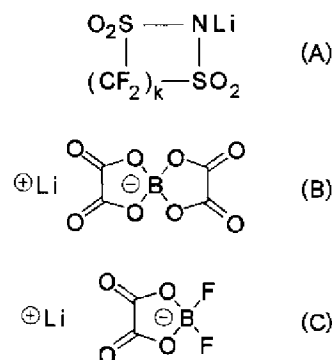
[0017] [リチウム塩]

リチウム塩は、非水電解液中で解離してリチウムイオンを供給する電解質である。リチウム塩としては、 LiPF_6 、下記化合物(A)（ただし、 k は1～5の整数である。）、 $\text{FSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 LiClO_4 、下記化合物(B)、下記化合物(C)、および LiBF_4 からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 および化合物(A)からなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。

本発明の非水電解液に含有されるリチウム塩としては1種のみでもよく、2種以上であってもよい。2種以上のリチウム塩を併用する場合の組み合わせは、国際公開第2009/133899号に開示される組み合わせが挙げられる。

リチウム塩は、 LiPF_6 を含むことが好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。

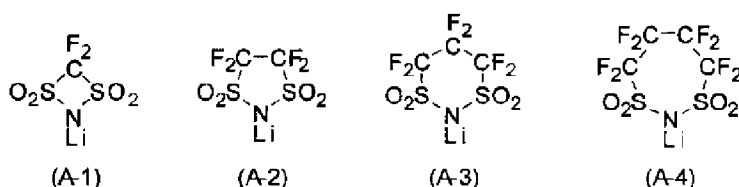
[0018] [化3]



[0019] 化合物(A)としては、たとえば、下記化合物(A-1)～化合物(A-

4) が挙げられる。電導度の高い非水電解液が得られやすい点から、化合物 (A) としては、 k が 2 の化合物 (A-2) を含むことが好ましく、 k が 2 の化合物 (A-2) からなることがより好ましい。

[0020] [化4]

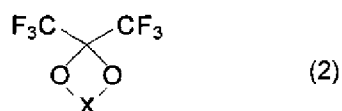
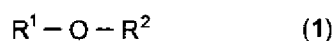


[0021] 非水電解液の総体積に対するリチウム塩の総モル数の下限値は、特に限定されず、 0.1 mol/L (リットル) が好ましく、 0.3 mol/L がより好ましく、 0.5 mol/L がさらに好ましく、 0.7 mol/L が特に好ましい。また、前記リチウム塩の総モル数の上限値は、 3.0 mol/L が好ましく、 2.0 mol/L がより好ましく、 1.5 mol/L がさらに好ましい。非水電解液の総体積に対するリチウム塩の総モル数が前記の下限値以上であれば、電導度の高い非水電解液が得られやすい。また、非水電解液の総体積に対するリチウム塩の総モル数が前記の上限値以下であれば、リチウム塩が液状組成物に均一に溶解しやすい。

[0022] [含フッ素エーテル化合物]

下記化合物 (1) および下記化合物 (2) からなる群から選ばれる 1 種以上の含フッ素エーテル化合物は、非水電解液に不燃性を付与する溶媒として使用する。本発明の非水電解液に含まれる含フッ素エーテル化合物は 1 種でもよく、2 種以上であってもよい。含フッ素エーテル化合物が 2 種以上である場合の比率は、任意に決めることができる。

[0023] [化5]



[0024] ただし、式（１）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、炭素数１～１０のフッ素化アルキル基、炭素数３～１０のフッ素化シクロアルキル基、炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１０のアルキル基、または、炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１０のフッ素化アルキル基であり、 R^1 および R^2 の一方または両方はフッ素化アルキル基である。

また、式（２）中、 X は炭素数１～５のアルキレン基、炭素数１～５のフッ素化アルキレン基、炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～５のアルキレン基、または炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～５のフッ素化アルキレン基である。

[0025] また、前記アルキル基および炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するアルキル基としては、それぞれ、直鎖構造、分岐構造、または部分的に環状構造を有する基（たとえば、シクロアルキルアルキル基）が挙げられる。

[0026] 化合物（１）における R^1 および R^2 の一方または両方はフッ素化アルキル基である。 R^1 および R^2 の一方または両方をフッ素化アルキル基にすることで、リチウム塩の非水電解液への溶解性および不燃性が向上する。化合物（１）における R^1 と R^2 は同じであってもよく、異なってもよい。

化合物（１）としては、 R^1 および R^2 が、いずれも炭素数１～１０のフッ素化アルキル基である化合物（１－Ａ）と、 R^1 が炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１０のフッ素化アルキル基であり、 R^2 が炭素数１～１０のフッ素化アルキル基である化合物（１－Ｂ）が好ましく、 R^1 および R^2 が、いずれも炭素数１～１０のフッ素化アルキル基である化合物（１－Ａ）がより好ましい。

[0027] 化合物（１）の総炭素数は、少なすぎると沸点が低すぎ、多すぎると高粘度化することから、４～１０が好ましく、４～８がより好ましい。化合物（

1) の分子量は150～800が好ましく、150～500がより好ましく、200～500が特に好ましい。化合物(1)中のエーテル性酸素原子数は可燃性に影響しうる。よって、エーテル性酸素原子を有する化合物(1)のエーテル性酸素原子数は、1～4が好ましく、1または2がより好ましく、1がさらに好ましい。また化合物(1)中のフッ素含有量が高くなると不燃性が向上することから、化合物(1)の分子量に対するフッ素原子の総質量は50%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。

[0028] 化合物(1)は、リチウム塩の溶媒に対する溶解度が向上する点から、 R^1 および R^2 の一方または両方の末端が $-CF_2H$ 基である化合物が好ましい。

さらに、化合物(1)は、リチウム塩の溶媒に対する溶解度が向上することから、 R^1 および R^2 の両方が、アルキル基の水素原子の一部がフッ素化されたフッ素化アルキル基である化合物が好ましい。

[0029] 化合物(1-A)、化合物(1-B)、化合物(1-A)および化合物(1-B)以外の化合物の具体例としては、たとえば、国際公開第2009/133899号に記載の化合物等が挙げられる。

[0030] 本発明の非水電解液は、リチウム塩を均一に溶解させやすく、不燃性に優れた電導度の高い非水電解液が得られやすい点から、化合物(1)を使用する場合には、 R^1 および R^2 が、炭素数1～10のフッ素化アルキル基である場合の化合物(1-A)からなることが好ましく、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (商品名: AE-3000、旭硝子社製)、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF CF_3$ 、および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ からなる群から選ばれる1種以上を含むことがより好ましく、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ (HFE5510)の少なくとも一方を含むことが特に好ましい。

[0031] 化合物(2)において、Xは直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。Xとしては、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、炭素数2～4のアルキレン基がより好ましい。該アルキレン基は、直鎖構造または分岐構造が

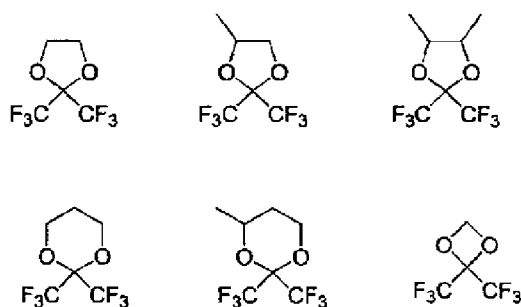
好ましい。Xにおけるアルキレン基が分岐構造を有する場合には、側鎖は炭素数1～3のアルキル基またはエーテル性酸素原子を有する炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。

[0032] さらに、リチウム塩を均一に溶解させ、不燃性に優れた電導度の高い非水電解液が得られやすい点から、化合物(2)としては、Xが $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ からなる群から選ばれる1種である化合物(2)が好ましい。

化合物(2)の具体例としては、たとえば、下式で表される化合物等が挙げられる。

本発明の非水電解液は、リチウム塩を均一に溶解させやすく、不燃性に優れた電導度の高い非水電解液が得られやすい点から、化合物(2)を使用する場合、化合物(2)としては、Xが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である化合物、およびXが $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ である化合物の少なくとも一方からなることが好ましく、Xが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である化合物、またはXが $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ である化合物のいずれか1種からなることがより好ましい。

[0033] [化6]



[0034] 含フッ素エーテル化合物としては、化合物(1)のみの使用、化合物(2)のみの使用、または化合物(1)および化合物(2)の併用のいずれであってもよく、化合物(1)のみの使用、または化合物(2)のみの使用が好ましい。

本発明の非水電解液が化合物(1)を含有する場合には、化合物(1)は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。また、本発明の非水電解液が

化合物（２）を含有する場合には、化合物（２）は１種のみでもよく、２種以上であってもよい。

[0035] 本発明において、非水電解液の総質量（１００質量％）に対する含フッ素エーテル化合物の質量は、４０～９０質量％である。前記含フッ素エーテル化合物の質量の下限値は、５０質量％が好ましく、６０質量％がより好ましく、６５質量％がさらに好ましい。また、前記含フッ素エーテル化合物の質量の上限値は、８５質量％が好ましく、８０質量％がより好ましく、７５質量％がさらに好ましい。

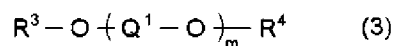
前記含フッ素エーテル化合物の質量が上限値以下であれば、リチウム塩を均一に溶解させやすい。また、前記含フッ素エーテル化合物の質量が下限値以上であれば、不燃性に優れた非水電解液が得られやすい。

また、含フッ素エーテル化合物として、化合物（１）（質量：Ｖａ）と化合物（２）（質量：Ｖｂ）を併用する場合、それらの質量比（Ｖｂ／Ｖａ）は、０．０１～１００が好ましく、０．１～１０がより好ましい。

[0036] [非フッ素系エーテル化合物]

本発明の非水電解液は、さらに非フッ素系エーテル化合物である下記化合物（３）を含有する。化合物（３）は、リチウム塩と効率良く溶媒和することにより、該リチウム塩を含フッ素エーテル化合物に均一に溶解させる役割を果たす溶媒である。化合物（３）は、その一部または全部が電解液中でリチウム塩と錯体を形成すると考えられる。

[0037] [化7]



[0038] ただし、前記式（３）中、ｍは１～１０の整数である。

Ｑ^１は炭素数１～４の直鎖アルキレン基、または、該直鎖アルキレン基の水素原子の１個以上が、炭素数１～５のアルキル基、もしくは炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を含む炭素数１～５のアルキル基に置換された基である。ｍが２以上の場合、Ｑ^１は、同一の基であっても、異なる

る基であってもよい。

R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、または R^3 と R^4 が連結して形成した炭素数1～10のアルキレン基である。

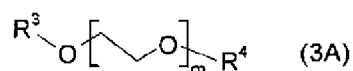
[0039] 化合物(3)において、 m は1～6の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～4の整数がさらに好ましく、1～3の整数が特に好ましく、1または2が最も好ましい。

Q^1 は炭素数1～4の直鎖アルキレン基が好ましく、 $-CH_2CH_2-$ が特に好ましい。さらに、 m が1の場合には、 Q^1 は $-CH_2CH_2-$ であることが好ましく、 m が2以上である場合の Q^1 の種類は同一であっても異なってもよく、 Q^1 は、 $-CH_2CH_2-$ を必須とすることが好ましく、 $-CH_2CH_2-$ のみからなることがより好ましい。

R^3 および R^4 はそれぞれメチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

本発明の非水電解液においては、化合物(3)として、下記化合物(3A)を含むことが好ましく、化合物(3A)からなることがより好ましい。

[0040] [化8]



[0041] ただし、前記式(3A)中、 m は1～10の整数である。

R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、または R^3 と R^4 が連結して形成した炭素数1～10のアルキレン基である。

化合物(3A)において、 m は1～6の整数であることが好ましく、1～5の整数であることがより好ましく、1～4の整数であることがさらに好ましく、1～3の整数であることが特に好ましく、1または2が最も好ましい。また、 R^3 および R^4 はそれぞれメチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0042] 化合物(3)としては、モノグリム(1, 2-ジメトキシエタン、 $m =$

1)、ジグライム ($m=2$)、トリグライム ($m=3$)、テトラグライム ($m=4$)、ペンタグライム ($m=5$)、ヘキサグライム ($m=6$)、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ- i so- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、トリエチレングリコールジ- i so- n -プロピルエーテル、トリエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、テトラエチレングリコールジ- i so- n -プロピルエーテル、テトラエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ペンタエチレングリコールジエチルエーテル、ペンタエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ペンタエチレングリコールジ- i so- n -プロピルエーテル、ペンタエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジエチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ヘキサエチレングリコールジ- i so- n -プロピルエーテル、およびヘキサエチレングリコールジ- n -ブチルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は、化合物(3A)にも該当する。化合物(3)としては、その他、国際公開第2009/133899号に記載の化合物等が挙げられる。

[0043] これらの中でも、化合物(3)としては、粘度(20℃)が5cP以下で非水電解液の実用上の溶媒粘度に優れ、良好な電導度を示すことから、化合物(3A)において m が1～5の化合物が好ましい。該化合物としては、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ペンタグライム、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、またはペンタエチレングリコールジエチルエーテルが好ましい。さらに、化合物(3A)としては、 m が1～3の化合物が好ましい。該化合物としては、モノグライム

、ジグリム、トリグリム、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、またはテトラエチレングリコールジエチルエーテルがより好ましい。さらに、粘度および引火点の両特性のバランスに優れる点で、モノグリム、ジグリム、またはトリグリムがより好ましく、モノグリム、またはジグリムが特に好ましい。

[0044] また、化合物（３）において、 R^3 および R^4 が連結して炭素数１～１０のアルキレン基を形成している化合物としては、たとえば、１２－クラウン－４、１４－クラウン－４、１５－クラウン－５、１８－クラウン－６等が挙げられる。

[0045] 化合物（３）としては、化合物（３Ａ）の m が１～３の化合物を必須とすることが好ましく、該化合物からなることがより好ましい。化合物（３Ａ）は、モノグリムおよびジグリムの少なくとも一方からなることがさらに好ましく、モノグリムからなることが特に好ましい。

[0046] 本発明の非水電解液の総質量（１００質量％）に対する化合物（３）の質量は、１～２０質量％であるのが好ましい。前記化合物（３）の質量の上限値は、１５質量％が好ましく、１２質量％がより好ましく、１０質量％がさらに好ましい。また、前記化合物（３）の質量の下限値は、１質量％が好ましく、２質量％がより好ましく、３質量％がさらに好ましい。

本発明の非水電解液に含有される化合物（３）は１種のみでもよく、２種以上であってもよい。

[0047] 本発明の非水電解液におけるリチウム塩のモル量に対する化合物（３）のモル量の比率は、０．２～４．０倍が好ましく、０．５～３．０倍がより好ましく、０．５～２．０倍が特に好ましい。リチウム塩に対する化合物（３）のモル比が前記範囲の下限値以上であれば、リチウム塩を含フッ素エーテル溶媒に均一に溶解させやすい。また、リチウム塩に対する化合物（３）のモル比が前記範囲の上限値以下であれば、耐酸化性および不燃性に優れた非水電解液が得られやすい。

[0048] 本発明の非水電解液中のリチウム塩由来のリチウム原子の総モル数（ N_{Li} ）

）に対する化合物（３）由来のエーテル性酸素原子の総モル数（ N_o ）の比率である N_o/N_{Li} の下限値は、１が好ましく、１．５がより好ましく、２がさらに好ましい。また、前記 N_o/N_{Li} の上限値は、６が好ましく、５がより好ましく、４がさらに好ましい。前記 N_o/N_{Li} が下限値以上であれば、リチウム塩を含フッ素エーテル溶媒に溶解させることが容易になる。一方、前記 N_o/N_{Li} が上限値以下であれば、高電圧でのサイクル特性を向上させやすく、また不燃性に優れた非水電解液が得られやすい。

[0049] [含フッ素環状カーボネート化合物]

本発明の非水電解液は、さらに含フッ素環状カーボネート化合物である下記化合物（４）を含有する。化合物（４）を含有することで、優れたサイクル特性が得られる。

化合物（４）によって前記効果が得られる要因は必ずしも明らかではないが、二次電池の充電の際に、炭素負極上で分解して安定なリチウムイオン導電性被膜（SEI）を形成することによって炭素負極界面抵抗が小さくなっている可能性が考えられる。炭素負極表面に該被膜が形成されることにより、リチウムイオンの炭素負極界面抵抗に由来するインピーダンスの増加が最小限に抑えられる。また該被膜は電子伝導性を有しないので炭素負極上での電解液成分の分解を抑制できると考えられる。これらの効果により、炭素負極へのリチウムイオンのインターカレーション／デインターカレーションを長期にわたり安定して行えるようになると考えられる。

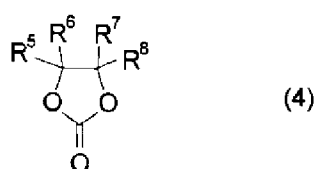
負極上でリチウムイオン導電性被膜を形成してサイクル特性を向上させると推測される化合物は他にも知られており、例えばエチレンカーボネートを主成分とした電解液においてはビニレンカーボネートが有効であることが知られている。

しかし、本発明者らの検討によれば、非水電解液の成分によって有効な化合物の種類および最適な添加量が大きく異なることがわかった。そして、本発明者らは、本発明の二次電池用非水電解液のように、化合物（１）および化合物（２）からなる群から選ばれる１種以上の含フッ素エーテル溶媒を４

0～90質量%の割合で含有する非水電解液においては、化合物（4）を特定の割合で含有させることがサイクル特性の向上に極めて有効であることを見出した。

また、化合物（4）は、リチウム塩と効率良く溶媒和するため、リチウム塩の含フッ素エーテル溶媒への溶解を補助し、リチウム塩を均一に溶解させると考えられる。

[0050] [化9]

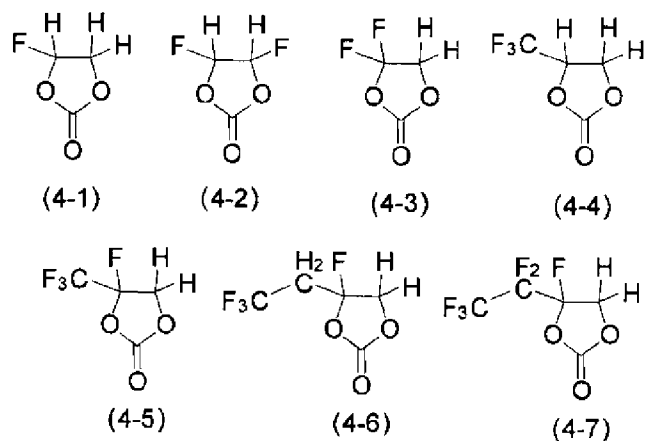


[0051] ただし、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4の飽和炭化水素基、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、フッ素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、またはフッ素原子を有し、かつ炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基であり、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも1つがフッ素原子またはフッ素原子を有する基である。

[0052] $R^5 \sim R^8$ としては、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、またはフッ素原子を有し、かつ炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基が好ましく、水素原子、フッ素原子、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ または $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ がより好ましく、入手容易性などの観点から、フッ素原子または $-CF_3$ がさらに好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

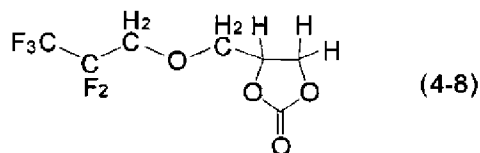
化合物（4）としては、下記化合物（4－1）～化合物（4－7）が好ましく、入手容易性等から化合物（4－1）または化合物（4－4）がより好ましく、化合物（4－1）がさらに好ましい。

[0053] [化10]



[0054] 化合物（４－１）～化合物（４－７）以外の化合物（４）の具体例としては、下記化合物（４－８）等が挙げられる。

[0055] [化11]



[0056] 本発明の非水電解液に含有される化合物（４）は１種のみでもよく、２種以上であってもよい。

[0057] 本発明の非水電解液の総質量（１００質量％）に対する化合物（４）の質量の下限値は、優れたサイクル特性が得られる点から、０．２質量％であり、０．５質量％が好ましく、１．０質量％がより好ましい。また、前記化合物（４）の質量の上限値は、優れたサイクル特性が得られる点から、１０．０質量％であり、８．０質量％が好ましく、５．０質量％がより好ましい。

[0058] [非フッ素系環状カーボネート化合物、環状エステル化合物]

本発明の非水電解液は、非フッ素系環状カーボネート化合物と環状エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することが好ましい。非フッ素系環状カーボネート化合物とは、フッ素原子を有さず、炭素原子と酸素原子からなる環構造を有する化合物であり、該環構造が－Ｏ－Ｃ（＝

O) $-O-$ で表されるカーボネート結合を有する化合物である。環状エステル化合物とは、炭素原子と酸素原子からなる環構造を有する化合物であり、該環構造が $-O-C(=O)-C-$ で表されるエステル結合を有する化合物である。

非フッ素系環状カーボネート化合物と環状エステル化合物は、極性が高く、電解液中でのリチウムイオンの解離を促進し、該非水電解液の電導度を向上させるため、高レートでの充放電における電池容量の低下を抑制しやすくなる。また、非フッ素系環状カーボネート化合物と環状エステル化合物は、リチウム塩と効率良く溶媒和することにより、リチウム塩を含フッ素エーテル溶媒に均一に溶解させることを補助する。

[0059] 非フッ素系環状カーボネート化合物は、分子内に炭素-炭素不飽和結合を含まない化合物であることが好ましい。

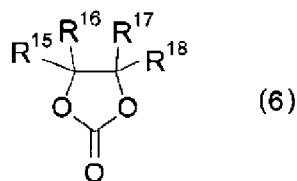
非フッ素系環状カーボネート化合物における環構造は、4～10員環が好ましく、4～7員環がより好ましく、入手容易な点から、5～6員環がさらに好ましく、5員環が特に好ましい。

非フッ素系環状カーボネート化合物の環構造は、カーボネート結合を1つ有する環構造が好ましく、カーボネート結合が直鎖アルキレン基と連結して形成された環構造がより好ましい。前記直鎖アルキレン基の炭素数は1～7が好ましく、1～4がより好ましく、2または3がさらに好ましく、2が特に好ましい。また、非フッ素系環状カーボネート化合物は、前記直鎖アルキレン基の水素原子の1個以上を置換基で置換した化合物でもよい。置換基としては、たとえば、塩素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基（フッ素化アルキル基を除く。）が好ましい。ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

非フッ素系環状カーボネート化合物としては、下記化合物（6）が好ましい。

[0060]

[化12]



[0061] ただし、前記式中、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子、アルキル基、または塩素化アルキル基である。アルキル基の炭素数は1～6が好ましく、塩素化アルキル基の炭素数は1～6が好ましい。

[0062] 非フッ素系環状カーボネート化合物としては、化合物(6)に該当するプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、または4-クロロ-1,3-ジオキサラン-2-オンが好ましく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、またはブチレンカーボネートがより好ましい。これらの中でも、入手が容易な点および非水電解液の性質の点から、エチレンカーボネート、またはプロピレンカーボネートがさらに好ましい。

化合物(6)以外の非フッ素系環状カーボネート化合物としては、たとえば、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0063] 本発明の非水電解液が非フッ素系環状カーボネート化合物を含有する場合には、非フッ素系環状カーボネート化合物は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

非フッ素系環状カーボネート化合物は、化合物(6)を含むことが好ましく、化合物(6)からなることがより好ましい。

[0064] 環状エステル化合物は、分子内に炭素-炭素不飽和結合を含まない化合物であることが好ましい。

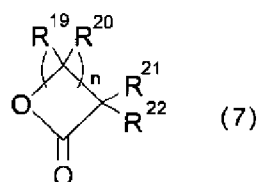
環状エステル化合物における環構造は、4～10員環が好ましく、4～7員環がより好ましく、入手容易な点から、5～6員環がさらに好ましく、5員環が特に好ましい。

環状エステル化合物の環構造は、エステル結合を1つ有する環構造が好ま

しく、エステル結合が直鎖アルキレン基と連結して形成された環構造がより好ましい。直鎖アルキレン基の炭素数は1～7が好ましく、1～4がより好ましく、2または3がさらに好ましく、2が特に好ましい。また、環状エステル化合物は、前記直鎖アルキレン基の水素原子の1個以上を置換基で置換した化合物でもよい。置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は1～6が好ましく、ハロゲン化アルキル基の炭素数は1～6が好ましい。また、ハロゲン原子、またはハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子としては、塩素原子およびフッ素原子の少なくとも一方が好ましい。

環状エステル化合物としては、下記化合物(7)が好ましい。

[0065] [化13]



[0066] ただし、式中、 n は1～5の整数であり、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはハロゲン化アルキル基である。アルキル基の炭素数は1～6が好ましく、ハロゲン化アルキル基の炭素数は1～6が好ましい。また、ハロゲン原子およびハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子は、フッ素原子および塩素原子の少なくとも一方が好ましい。 n が2以上の場合、 R^{19} は、同一の基であっても、異なる基であってもよく、また、 R^{20} は、同一の基であっても、異なる基であってもよい。

[0067] n は、1～4の整数が好ましく、2または3がより好ましく、2が特に好ましい。

R^{19} および R^{20} は、水素原子が好ましい。 n が2以上の場合、 R^{19} および R^{20} は、全て水素原子であることが好ましい。

R^{21} および R^{22} は、水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子または炭素数1～2のアルキル基がより好ましい。

[0068] 化合物（７）の具体例としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、 δ -バレロラクトン等の環状エステル化合物、および該環状エステル化合物の環構造を形成する炭素原子に結合する水素原子の１個以上が、ハロゲン原子、アルキル基、またはハロゲン化アルキル基に置換された化合物が挙げられる。なかでも、入手容易な点および電解液の性質の点から、 γ -ブチロラクトン、または γ -バレロラクトンが好ましく、 γ -ブチロラクトンが特に好ましい。

本発明の非水電解液が環状エステル化合物を含有する場合には、環状エステル化合物は１種のみでもよく、２種以上であってもよい。

環状エステル化合物は、化合物（７）を含むことが好ましく、化合物（７－１）からなることがより好ましい。

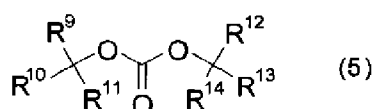
[0069] 本発明の非水電解液が非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する場合、非水電解液の総質量（１００質量％）に対する、非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物の総質量の下限値は、０質量％超が好ましく、５質量％がより好ましく、１０質量％がさらに好ましい。前記非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物の総質量の上限値は、３０質量％が好ましく、２５質量％がより好ましく、２０質量％がさらに好ましい。前記非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物の総質量が下限値以上であれば、高レートでの充放電における電池容量の低下を抑制しやすい。また、リチウム塩の解離度が向上し、電導度がより良好になる。前記非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物の総質量が上限値以下であれば、不燃性に優れた非水電解液が得られやすい。

[0070] また、本発明の非水電解液が前記非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する場合、リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数（ N_{Li} ）に対する、前記含フッ素環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数（ N_A ）、前記非フッ素系環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル

数と前記環状エステル化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数の和 (N_B)、および前記非フッ素系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数 (N_O) の比率である $(N_A + N_B + N_O) / N_{Li}$ の下限値は、2 が好ましく、3 がより好ましく、3.5 がさらに好ましい。また、 $(N_A + N_B + N_O) / N_{Li}$ の上限値は、6 が好ましく、5.5 がより好ましく、5.0 がさらに好ましく、4.5 が特に好ましい。前記 $(N_A + N_B + N_O) / N_{Li}$ が下限値以上であれば、本発明の非水電解液においてリチウム塩が均一に溶解しやすい。一方、前記 $(N_A + N_B + N_O) / N_{Li}$ が上限値以下であれば、高レート条件での充放電における電池容量の低下を抑制しやすく、また高電圧でのサイクル特性を向上させやすい。

[0071] また、本発明の非水電解液は、鎖状カーボネート化合物である下記化合物 (5) を含んでいてもよい。

[0072] [化14]



[0073] ただし、前記式中、 $R^9 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはハロゲン化アルキル基である。

化合物 (5) における $R^9 \sim R^{14}$ としては、水素原子、またはアルキル基が好ましい。

[0074] 化合物 (5) としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジ- n -プロピルカーボネート、メチル- n -プロピルカーボネート、エチル- n -プロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチル- n -プロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジ- n -プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネートおよび3-フルオロプロピルメチルカーボネートからなる群から選ばれる1種以上の化合物が好ましく、入手容易性および粘度等、非水電解液の性能に与える物性の点から、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート

、またはメチルエチルカーボネートが特に好ましい。

[0075] また、本発明の非水電解液が化合物（５）を含有する場合、非水電解液の総質量（１００質量％）に対する化合物（５）の質量の上限値は、３０質量％が好ましく、２５質量％がより好ましく、２０質量％がさらに好ましく、１５質量％が特に好ましく、１０質量％が最も好ましい。

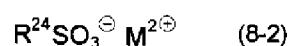
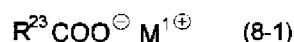
非水電解液の総質量（１００質量％）に対する化合物（５）の質量の下限値は０質量％である。化合物（５）は鎖状カーボネート化合物であり、化合物（４）および化合物（６）のような環状カーボネート化合物とは異なり、極性が低い。そのため、本発明の非水電解液に含まれる化合物（５）の量が多くなると、リチウム塩の溶解性の向上は認められるものの、高レートでの充放電特性を改善することなく、難燃性の低下を招くおそれがある。

[0076] [界面活性剤]

本発明の非水電解液は、非水電解液と電極活物質の濡れ性を改善するための界面活性剤を含んでいることが好ましい。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く、入手が容易で界面活性効果が高いことから、アニオン性界面活性剤が好ましい。また、界面活性剤としては、耐酸化性が高く、サイクル特性、レート特性が良好な点から、含フッ素界面活性剤が好ましい。

アニオン性の含フッ素界面活性剤としては、下記化合物（８－１）または化合物（８－２）が好ましい。

[0077] [化15]



[0078] ただし、式中、 R^{23} および R^{24} はそれぞれ独立に炭素数４～２０のパーフルオロアルキル基、または炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数４～２０のパーフルオロアルキル基である。

M¹およびM²はそれぞれ独立にアルカリ金属またはNH(R²⁵)₃(R²⁵は水素原子または炭素数1～8のアルキル基であり、同一の基であっても、異なる基であってもよい。)である。

[0079] R²³およびR²⁴としては、非水電解液の表面張力を低下させる度合いが良好な点から、炭素数4～20のパーフルオロアルキル基、または炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数4～20のパーフルオロアルキル基が好ましく、溶解性、環境蓄積性の観点から、炭素数4～8のパーフルオロアルキル基、または炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数4～8のパーフルオロアルキル基がより好ましい。

R²³およびR²⁴の構造は、直鎖でも分岐していてもよく環構造を含んでもよい。入手容易性、界面活性作用が良好であることからR²³およびR²⁴の構造は直鎖が好ましい。

M¹およびM²のアルカリ金属としては、Li、Na、またはKが好ましい。M¹およびM²としては、NH⁴⁺が特に好ましい。

[0080] 化合物(8-1)の具体例としては、たとえば、C₄F₉COO-NH₄⁺、C₅F₁₁COO-NH₄⁺、C₆F₁₃COO-NH₄⁺、C₅F₁₁COO-NH(CH₃)₃⁺、C₆F₁₃COO-NH(CH₃)₃⁺、C₄F₉COO-Li⁺、C₅F₁₁COO-Li⁺、C₆F₁₃COO-Li⁺、C₃F₇OCF(CF₃)COO-NH₄⁺、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COO-NH₄⁺、C₃F₇OCF(CF₃)COO-NH(CH₃)₃⁺、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COO-NH(CH₃)₃⁺、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COO-NH(CH₃)₃⁺、C₃F₇OCF(CF₃)COO-Li⁺、C₂F₅OC₂F₄OCF₂COO-Li⁺、C₂F₅OC₂F₄OCF₂COO-NH₄⁺、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COO-Li⁺等の含フッ素カルボン酸塩が挙げられる。

なかでも、非水電解液への溶解性、表面張力を低下させる効果が良好な点から、C₅F₁₁COO-NH₄⁺、C₅F₁₁COO-Li⁺、C₆F₁₃COO-Li⁺、C₃F₇OCF(CF₃)COO-NH₄⁺、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂O

$\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COO}^-\text{Li}^+$ 、または $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ が好ましい。

[0081] 化合物(8-2)の具体例としては、たとえば、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 等の含フッ素スルホン酸塩が挙げられる。

なかでも、非水電解液への溶解性、表面張力を低下させる効果が良好な点から、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、または $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ が好ましい。

本発明の非水電解液が界面活性剤を含有する場合には、界面活性剤は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

[0082] 非水電解液が界面活性剤を含有する場合、非水電解液の総質量（１００質量％）に対する界面活性剤の質量の上限値は、５質量％が好ましく、３質量％がより好ましく、２質量％がさらに好ましい。また、下限値は０．０５質量％が好ましい。

[0083] [非水電解液の好ましい組成]

本発明の非水電解液としては、本発明の目的とする効果を奏することから下記組成１または組成２が好ましい。

（組成１）

LiPF_6 、化合物（Ａ）、 $\text{FSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 LiClO_4 、化合物（Ｂ）、化合物（Ｃ）、および LiBF_4 からなる群から選ばれる１種以上のリチウム塩；化合物（１）および化合物（２）からなる群から選ばれる１種以上；化合物（３Ａ）；化合物（４）、を含有する二次電池用非水電解液。

（組成２）

LiPF_6 、上記化合物（Ａ）、 $\text{FSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 LiClO_4 、化合物（Ｂ）、化合物（Ｃ）、および LiBF_4 からなる群から選ばれる１種以上のリチウム塩；化合物（１）および化合物（２）からなる群から選ばれる１種以上；化合物（３Ａ）；化合物（４）；化合物（６）および化合物（７）からなる群から選ばれる１種以上、を含有する二次電池用非水電解液。

[0084] さらに、組成３がより好ましい。

（組成３）

LiPF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 からなる群から選ばれる１種以上のリチウム塩； $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、

$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、前記式(2)で表されかつXが CH_2CH_2 である化合物、および前記式(2)で表されかつXが $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ である化合物からなる群から選ばれる1種以上；モノグライム、ジグライムおよびトリグライムからなる群から選ばれる1種以上；フルオロエチレンカーボネート（化合物(4-1)）、を含有する二次電池用非水電解液。

[0085] さらに、組成4が特に好ましい。

(組成4)

LiPF_6 を含むリチウム塩； HFE5510 ；モノグライムまたはジグライム；フルオロエチレンカーボネート（化合物(4-1)）を含有する二次電池用非水電解液。

[0086] [他の化合物]

本発明における非水電解液は、相分離せず、本発明の効果を妨げない範囲内であれば、リチウム塩、含フッ素エーテル溶媒、非フッ素系エーテル化合物、含フッ素環状カーボネート化合物、非フッ素系環状カーボネート化合物、環状エステル化合物および界面活性剤以外の化合物（以下、「他の化合物」という。）を含んでもよい。

他の化合物としては、含フッ素アルカン；プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等の鎖状カルボン酸エステル；プロパンサルトン等の環状スルホン酸エステル；スルホン酸アルキルエステル；アセトニトリル、イソブチロニトリル、ピバロニトリル等のカルボニトリル等が挙げられる。

非水電解液中の他の化合物として含フッ素アルカン以外を用いる場合、非水電解液の総質量（100質量％）に対する他の化合物の体積は、0質量％超～20質量％が好ましく、0質量％超～15質量％がより好ましく、0.01質量％超～10質量％が特に好ましい。

[0087] 本発明の非水電解液が含フッ素アルカンを含む場合には、非水電解液の蒸気圧を抑制し、非水電解液の不燃性をさらに向上させうる。含フッ素アルカンとは、アルカンの水素原子の1個以上がフッ素原子に置換され、水素原子

が残っている化合物をいう。本発明においては、炭素数4～12の含フッ素アルカンが好ましい。このうち、炭素数6以上の含フッ素アルカンを用いた場合は、非水電解液の蒸気圧を低下させる効果が期待でき、また炭素数が12以下であればリチウム塩の溶解度を保ちやすい。また、含フッ素アルカン中のフッ素含有量（フッ素含有量とは、分子量に占めるフッ素原子の質量の割合をいう。）は、50～80%が好ましい。含フッ素アルカン中のフッ素含有量が50%以上であれば、不燃性がさらに高くなる。含フッ素アルカン中のフッ素含有量が80%以下であれば、リチウム塩の溶解性を保持しやすい。

[0088] 含フッ素アルカンとしては、直鎖構造の化合物が好ましく、たとえば、 $n-C_4F_9CH_2CH_3$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $n-C_6F_{13}H$ 、 $n-C_8F_{17}H$ 等が挙げられる。これら含フッ素アルカンは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

非水電解液中にその他の化合物として前記含フッ素アルカンを含ませる場合、非水電解液の総質量（100質量%）に対する含フッ素アルカンの質量は、5～30質量%が好ましい。前記含フッ素アルカンの含有量が5質量%以上であれば、蒸気圧を低下させやすく、不燃性を発現させやすい。前記含フッ素アルカンの質量が30質量%以下であれば、リチウム塩の溶解度を維持しやすい。

[0089] 本発明の非水電解液には、非水電解液の機能を向上させるために、必要に応じて他の成分を含ませてもよい。他の成分としては、たとえば、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤、高温保存後の容量維持特性およびサイクル特性を改善するための特性改善助剤が挙げられる。

[0090] 過充電防止剤としては、たとえば、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；2-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等の前記芳香族化合物の

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および2，6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物が挙げられる。過充電防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

非水電解液が過充電防止剤を含有する場合、非水電解液の総質量（100質量％）に対する過充電防止剤の質量は、0.01～5質量％が好ましい。非水電解液に過充電防止剤を0.01質量％以上含有させることにより、過充電による二次電池の破裂・発火を抑制することがさらに容易になり、二次電池をより安定に使用できる。

[0091] 脱水剤としては、たとえば、モレキュラーシーブス、芒硝、硫酸マグネシウム、水素化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウムアルミニウム等が挙げられる。本発明の非水電解液に用いる溶媒は、前記脱水剤で脱水を行った後に精留を行ったものを使用することが好ましい。また、精留を行わずに前記脱水剤による脱水のみを行った溶媒を使用してもよい。

[0092] 高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための特性改善助剤としては、たとえば、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N，N-ジメチルメタンスルホンアミド、N，N-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；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、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタ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等の含フッ素芳香族化合物が挙げられる。これら特性改善助剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

非水電解液が特性改善助剤を含有する場合、非水電解液の総質量（100質量％）に対する特性改善助剤の質量は、0.01～5質量％であることが好ましい。

[0093] 本発明の非水電解液は、正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料を活物質として含む負極と、セパレータを有するリチウムイオン二次電池における非水電解液として好適に使用できる。

[0094] 以上説明した本発明の非水電解液は、化合物（4）を含有することで、優れたサイクル特性が得られる。

[0095] <二次電池>

本発明の二次電池は、負極および正極と、本発明の非水電解液とを有する二次電池である。

負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料を活物質とする負極である。炭素材料としては、人造または天然グラファイト（黒鉛）、非晶質炭素等が挙げられる。これら炭素材料は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

炭素材料としては、黒鉛、または黒鉛の表面を該黒鉛に比べて非晶質の炭素で被覆した炭素材料が特に好ましい。

[0096] 正極としては、リチウムイオンを吸蔵および放出できる材料を活物質とする電極が挙げられる。

正極活物質としては、公知のリチウムイオン二次電池用正極活物質を用いることができ、たとえば、リチウム含有遷移金属酸化物、1種類以上の遷移金属を用いたリチウム含有遷移金属複合酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、金属酸化物、オリビン型金属リチウム塩等が挙げられる。

[0097] リチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等が挙げられる。

リチウム含有遷移金属複合酸化物に含まれる金属としてはAl、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Yb等が好ましく、たとえば、 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_3 等のリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ （ただし、 $a, b, c > 0$ 、 $a + b + c = 1$ である。）等のリチウム三元系複合酸化物、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Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Yb等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。たとえば、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

遷移金属酸化物としては、たとえば、 TiO_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、遷移金属硫化物としては TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等が挙げられ、金属酸化物としては SnO_2 、 SiO_2 等が挙げられる。

オリビン型金属リチウム塩は、 $\text{Li}_L\text{X}_x\text{Y}_y\text{O}_z\text{F}_g$ （ただし、XはFe(II)、Co(II)、Mn(II)、Ni(II)、V(II)、またはCu(II)を示し、YはPまたはSiを示し、 $0 \leq L \leq 3$ 、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $4 \leq z \leq 12$ 、 $0 \leq g \leq 1$ である数をそれぞれ示す。）で示される物質またはこれらの複合体である。たとえば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等が挙げられる。

正極活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0098] また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものをを用いることもできる。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。

表面付着物質の量としては、正極活物質に対する質量の下限値は0.1 ppmが好ましく、1 ppmがより好ましく、10 ppmが特に好ましい。上限値は20質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%が特に好ましい。表面付着物質により、正極活物質表面での非水系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。

[0099] 正極活物質としては、放電電圧が高く、かつ電気化学的安定性が高い点から、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等の $\alpha\text{-NaCrO}_2$ 構造を母体とするリチウム含有複合酸化物、 LiMn_2O_4 等のスピネル型構造を母体とするリチウム含有複合酸化物が好ましい。

[0100] 本発明の二次電池は、一方が非分極性電極であり、他方が分極性電極である、または両方が非分極性電極である負極および正極と、本発明の非水電解液とを有する。分極性電極は、電気化学的に不活性な高比表面積の材料を主体とするものが好ましく、活性炭、カーボンブラック、金属微粒子、または導電性酸化物微粒子からなるものが特に好ましい。なかでも、金属集電体の表面に活性炭等の高比表面積の炭素材料粉末からなる電極層が形成されたものが好ましい。

[0101] 電極の製造には、負極活物質または正極活物質を結着させる結着剤を用いる。

負極活物質および正極活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒、電解液に対して安定な材料であれば、任意の結着剤を使用することができる。結着剤は、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有する重合体およびその共重合体、アクリル酸共重合体、

メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系重合体およびその共重合体等が挙げられる。これらの結着剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0102] 電極中には、機械的強度、電気電導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤等を含有させてもよい。

増粘剤としては、たとえば、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、ガゼイン、ポリビニルピロリドンが挙げられる。これらの増粘剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0103] 導電材としては、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンブラック、カーボンファイバー等の炭素質材料が挙げられる。これら導電材は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0104] 電極の製造法としては、負極活物質または正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥して製造することができる。この場合、乾燥後にプレスすることによって電極を圧密化することが好ましい。

正極活物質層の密度が低すぎると二次電池の容量が不十分となるおそれがある。

[0105] 集電体としては、各種の集電体を用いることができるが、通常は金属または合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、銅が好ましい。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が挙げられ、アルミニウムまたはその合金が好ましく、アルミニウムがより好ましい。

[0106] 二次電池の形状は、用途に応じて選択すればよく、コイン型であってもよく、円筒型であっても、角型であってもラミネート型であってもよい。また、正極および負極の形状も、二次電池の形状に合わせて適宜選択することができる。

本発明の二次電池の充電電圧は、3.4 V以上が好ましく、4.0 V以上がより好ましく、4.2 V以上が特に好ましい。二次電池の正極活物質が、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有遷移金属複合酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、または金属酸化物の場合の充電電圧は、4.0 V以上が好ましく、4.2 V以上がより好ましい。また、正極活物質がオリビン型金属リチウム塩の場合の充電電圧は、3.2 V以上が好ましく、3.4 V以上がより好ましい。

[0107] 二次電池の正極と負極の間には、短絡を防止するために通常はセパレータとして多孔膜を介在させる。非水電解液は該多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質および形状は、非水電解液に対して安定であり、かつ保液性に優れるものが使用できる。セパレータとして、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンとテトラフルオロエチレンのコポリマー等のフッ素樹脂、ポリイミド、またはポリエチレン、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または不織布が好ましい。材質はポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましい。また、多孔膜に電解液を含浸させてゲル化させたものをゲル電解質として用いてもよい。

本発明の非水電解液に使用される電池外装体の材質としては、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、樹脂材料、フィルム材料等が挙げられる。

[0108] 以上説明した本発明の二次電池は、本発明の非水電解液を用いているため、優れたサイクル特性を有している。そのため、本発明の二次電池は、携帯電話、携帯ゲーム機、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、電動工具、ノートパソコン、携帯情報端末、携帯音楽プレーヤー、電気自動車、ハイブリット式自動車、電車、航空機、人工衛星、潜水艦、船舶、無停電電源装置、ロボット、電力貯蔵システム等の様々な用途に用いることができる。また、本発明の二次電池は、電気自動車、ハイブリット式自動車、電車、航空機、人工衛星、潜水艦、船舶、無停電電源装置、ロボット、電力貯蔵システム等の大型二次電池に特に好ましい特性を有する。

実施例

[0109] 実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明により限定されない。以下において例1～4は実施例であり、例5～6は比較例である。

[例1]

リチウム塩である LiPF_6 (0.137 g) を、含フッ素エーテル溶媒である HFE5510 ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、1.178 g) 中に分散した後、非フッ素系エーテル化合物であるモノグリム (0.081 g)、非フッ素系環状カーボネート化合物であるプロピレンカーボネート (0.184 g)、および含フッ素環状カーボネート化合物であるフルオロエチレンカーボネート (FEC 、0.0032 g) を混合して非水電解液1とした。

人造黒鉛 (4.25 g) と、導電材であるアセチレンブラック (0.15 g) を混合し、自転公転式攪拌機 (シンキー社製、あわとり練太郎 AR-E310) を用いて回転数 2000 rpm で1分間攪拌する工程を3回行った。次いで、1質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液 (4.25 g) を添加し、さらに前記攪拌機を用いて回転数 2000 rpm で5分間攪拌する工程を2回行った。さらに1質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液 (4.25 g) を添加し、前記攪拌機を用いて回転数 2000 rpm で10分間攪拌した。その後、固形分濃度を40質量%に調整したスチレンブタジエンゴム水性分散ラテックスバインダ (0.13 g) を添加し、前記攪拌機を用いて回転数 2000 rpm で5分間攪拌して電極塗工用スラリーを得た。

厚み 20 μm の銅箔上に、前記スラリーを 150 μm の厚みで塗工し、乾燥、プレスした後、直径 19 mm の円形に打ち抜いて評価用電極 (正極) とした。また、リチウム金属箔を直径 19 mm の円形に打ち抜いて対極 (負極) とした。正極と負極の間に、評価用電極セパレータとしてポリオレフィン系微多孔膜を存在させ、調製した非水電解液1 (0.5 mL) を添加し、黒鉛極ーリチウム金属箔からなる単極セルの評価用セル1を作製した。

[0110] [例 2 ～ 6]

非水電解液として表 1 に示す組成の非水電解液を用いること以外は、例 1 と同様に非水電解液 2 ～ 6 を調製し、評価用セル 2 ～ 6 を作製した。

[0111] [評価方法]

評価用セル 1 ～ 6 について、サイクル特性の評価を以下に示す試験方法により行った。評価用セル 1 ～ 4 は試験方法 1 の、評価用セル 5 は試験方法 2 の、評価用セル 6 は試験方法 3 の条件でサイクル特性を評価した。

試験方法 1（評価用セル 1 ～ 4 の評価（例 1 ～ 4））：

二次電池を 25℃において、0.04C の定電流で 0.75V（電圧はリチウムに対する電圧を表す。以下、同じ。）まで放電し、放電下限電圧において 5 時間保持した後に、0.2C の定電流で 0.05V まで放電し、さらに充電下限電圧において電流値が 0.02C になるまで放電を行い、10 分間の休止の後に 0.2C の定電流で 1.0V まで充電するサイクルを 2 回行い、サイクル 1 ～ 2 は二次電池を安定させた。

サイクル 3 ～ 7 については、まず 0.2C の定電流で 0.05V まで放電し、さらに放電下限電圧において電流値が 0.02C になるまで放電を行った後、サイクル 3 では 0.1C、サイクル 4 では 0.2C、サイクル 5 では 0.5C、サイクル 6 では 1.0C、サイクル 7 では 2.0C の定電流で 1.0V まで充電した。

サイクル 8 ～ 30 は、0.2C の定電流で 0.05V まで放電し、さらに放電下限電圧において電流値が 0.02C になるまで放電を行い、10 分間の休止の後に 0.2C の定電流で 1.0V まで充電した。

サイクル 1 の充電容量に対するサイクル 30 の充電容量の維持率からサイクル特性を評価した。

なお、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、0.2C とはその 1/5 の電流値を表す。

[0112] 試験方法 2（評価用セル 5 の評価（例 5））：

サイクル 1 の放電を、25℃において、0.2C の定電流で 0.05V ま

で放電し、さらに放電下限電圧において電流値が0.02Cになるまで放電するように変更した以外は、試験方法1と同様に行った。

[0113] 試験方法3（評価用セル6の評価（例6））

サイクル1の放電を、25℃において、0.04Cの定電流で1.0Vまで放電し、放電下限電圧において5時間保持した後に、0.2Cの定電流で0.05Vまで放電するように変更した以外は、試験方法1と同様に行った。

各例の評価用セルのサイクル特性の評価結果を表1に示す。

[0114] [表1]

			実施例				比較例	
			例1	例2	例3	例4	例5	例6
リチウム塩	LiPF ₆	[mmol]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		[g]	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137	0.137
		[質量%]	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
含フッ素 エーテル溶媒	HFE5510	[mmol]	4.2	4.1	3.9	3.6	4.2	4.0
		[g]	1.174	1.144	1.094	1.012	1.178	1.141
		[質量%]	74.4	72.5	69.5	64.4	74.6	72.5
非フッ素系 エーテル化合物	モノグリム	[mmol]	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		[g]	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
		[質量%]	5.1	5.1	5.2	5.2	5.1	5.2
含フッ素環状 カーボネート化合物	FEC	[mmol]	0.03	0.3	0.7	1.5	-	-
		[g]	0.003	0.032	0.079	0.157	-	-
		[質量%]	0.2	2.0	5.0	10.0	-	-
非フッ素系環状 カーボネート化合物	PC	[mmol]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		[g]	0.184	0.184	0.184	0.184	0.184	0.184
		[質量%]	11.6	11.6	11.7	11.7	11.6	11.7
	VC	[mmol]	-	-	-	-	-	0.4
		[g]	-	-	-	-	-	0.032
		[質量%]	-	-	-	-	-	2.0
N _O /N _{Li}		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
(N _A +N _B +N _O /N _{Li})		4.0	4.3	4.8	5.7	4.0	4.4	
充電容量維持率[%]		90.0	98.2	99.6	95.8	80.2	54.0	

表1における略号は以下の意味を示す。

HFE5510：CF₂HCF₂CH₂OCF₂CFHCF₃。

FEC：フルオロエチレンカーボネート。

PC：プロピレンカーボネート。

VC：ビニレンカーボネート。

質量%：電解液の総質量に対する各組成物の質量パーセント。

N_O/N_{Li}：リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数（N_{Li}）と非フッ素

系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数 (N_O) の比率。

$(N_A + N_B + N_O) / N_{Li}$: リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数 (N_{Li}) に対する、含フッ素環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数 (N_A)、非フッ素系環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数と環状エステル化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数の和 (N_B)、および非フッ素系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数 (N_O) の比率。

充電容量維持率：サイクル 1 の充電容量に対するサイクル 30 の充電容量の維持率。

[0115] 表 1 に示すように、含フッ素環状カーボネートを含有する例 1～4 では、含フッ素環状カーボネート化合物を含有しない例 5 およびビニレンカーボネートを含有する例 6 よりも、優れたサイクル特性が得られた。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の非水電解液は、リチウムイオン二次電池等の非水系二次電池の電解液として利用できる。

なお、2011年2月23日に出願された日本特許出願2011-037672号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1]

電解質と液状組成物からなる非水電解液であって、

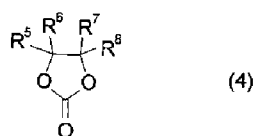
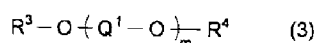
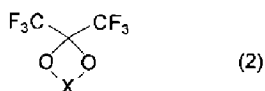
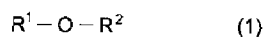
前記電解質がリチウム塩であり、

前記液状組成物が、下式（１）で表される化合物および下式（２）で表される化合物からなる群から選ばれる１種以上の含フッ素エーテル化合物と、下式（３）で表される非フッ素系エーテル化合物と、下式（４）で表される含フッ素環状カーボネート化合物を含有し、

前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素エーテル化合物の質量が４０～９０質量％であり、

かつ、前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素環状カーボネート化合物の質量が０．２～１０質量％であることを特徴とする二次電池用非水電解液。

[化1]



（ただし、式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、炭素数１～１０のフッ素化アルキル基、炭素数３～１０のフッ素化シクロアルキル基、炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１０のアルキル基、または、炭素原子－炭素原子間に１個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１０のフッ素化アルキル基であり、 R^1 および R^2 の一方または両方はフッ素化アルキル基である。

Xは炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のフッ素化アルキレン基、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～5のアルキレン基、または炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～5のフッ素化アルキレン基である。

mは1～10の整数である。

Q¹は炭素数1～4の直鎖アルキレン基、または、該直鎖アルキレン基の水素原子の1個以上が、炭素数1～5のアルキル基、もしくは炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～5のアルキル基に置換された基である。mが2以上の場合、Q¹は、同一の基であっても、異なる基であってもよい。

R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、またはR³とR⁴が連結して形成した炭素数1～10のアルキレン基である。

R⁵～R⁸はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4の飽和炭化水素基、炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、フッ素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基、またはフッ素原子を有し、かつ炭素原子－炭素原子間に1個以上のエーテル性酸素原子を有する炭素数1～4の飽和炭化水素基であり、R⁵～R⁸の少なくとも1つはフッ素原子またはフッ素原子を有する基である。)

[請求項2] 前記非水電解液の総体積に対する前記電解質のモル量が、0.1～3.0 mol/Lであり、前記非水電解液の総質量に対する前記非フッ素系エーテル化合物の質量が1～20質量%である請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項3] 前記リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数(N_{Li})と前記非フッ素系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数(N_O)の比率であるN_O/N_{Li}が1～6である請求項1または2に記載の

二次電池用非水電解液。

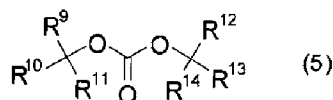
[請求項4] 前記液状組成物中に、非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項5] 前記非水電解液の総質量に対する前記非フッ素系環状カーボネート化合物および環状エステル化合物の総質量が0質量%超30質量%以下である請求項4に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項6] 前記リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数 (N_{Li}) に対する、前記含フッ素環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数 (N_A)、前記非フッ素系環状カーボネート化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数と前記環状エステル化合物由来のカルボニル酸素原子の総モル数の和 (N_B)、および前記非フッ素系エーテル化合物由来のエーテル性酸素原子の総モル数 (N_O) の比率である $(N_A + N_B + N_O) / N_{Li}$ が2～6である請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項7] 前記非水電解液が、下式(5)で表される化合物を含有し、かつ前記非水電解液の総質量に対する前記式(5)で表される化合物の質量が0～30質量%である請求項1～6のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[化2]



(ただし、前記式中、 $R^9 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、飽和炭化水素基、またはハロゲン化飽和炭化水素基である。)

[請求項8] 前記式(4)で表される含フッ素環状カーボネート化合物の $R^5 \sim R^8$ が、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$

、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ であり、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ の少なくとも1つがフッ素原子またはフッ素原子を有する基である請求項1～7のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項9] 前記含フッ素エーテル化合物が、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、および $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項1～8のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項10] 前記式(3)で表される非フッ素系エーテル化合物の Q^1 が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、かつ m が1～3である請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項11] 正極、リチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料を活物質とする負極、セパレータ、および、リチウムイオン二次電池用である、請求項1～10のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液を有するリチウムイオン二次電池における二次電池用非水電解液。

[請求項12] リチウムイオンを吸蔵および放出できる材料を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料を活物質とする負極と、請求項1～10のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液とを有する二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0569, H01M10/0525, H01M10/0568

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-238510 A (Daikin Industries, Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1, 4; paragraphs [0003], [0016], [0020] to [0104] (Family: none)	1-12
A	JP 2008-218387 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims 1 to 8; paragraphs [0028], [0130] (Family: none)	1-12
A	WO 2009/035085 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 19 March 2009 (19.03.2009), claims 1 to 22; paragraphs [0126] to [0128] & US 2011/0008681 A1 & CN 101803100 A & KR 10-2010-0066549 A	1-12

☒ 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
19 April, 2012 (19.04.12)Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054153

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 2008/096729 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims 1 to 8; paragraph [0002] & US 2010/0062344 A1 & CN 101606266 A & KR 10-2009-0117783 A	1-12
A	JP 2010-146740 A (Daikin Industries, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1 to 12 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0569 (2010.01)i, H01M10/0525 (2010.01)i, H01M10/0568 (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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0569, H01M10/0525, H01M10/0568

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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	JP 2010-238510 A (ダイキン工業株式会社) 2010. 10. 21, 【請求項 1】, 【請求項 4】, 【0003】, 【0016】, 【0020】 - 【0104】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-218387 A (ダイキン工業株式会社) 2008. 09. 18, 【請求項 1】 - 【請求項 8】, 【0028】, 【0130】 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2009/035085 A1 (ダイキン工業株式会社) 2009. 03. 19, 請求の範囲 [1] - [22], [0126] - [0128] & US 2011/0008681 A1 & CN 101803100 A & KR 10-2010-0066549 A	1-12

☒ 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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

富士 美香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 2 7 1

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
A	WO 2008/096729 A1 (ダイキン工業株式会社) 2008.08.14, 請求の範囲 [1] - [8], [0002] & US 2010/0062344 A1 & CN 101606266 A & KR 10-2009-0117783 A	1-12
A	JP 2010-146740 A (ダイキン工業株式会社) 2010.07.01, 【請求項 1】 - 【請求項 12】 (ファミリーなし)	1-12