

(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 5 月 24 日(24.05.2012)



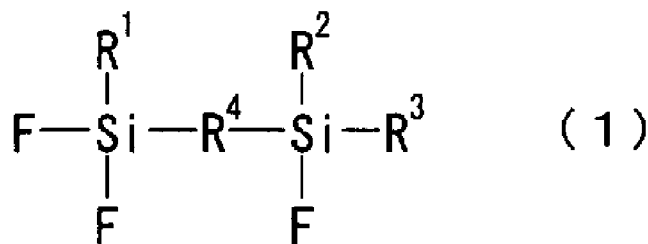
(10) 国際公開番号
WO 2012/066879 A1

- (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/JP2011/073546
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)
- (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 2010-256225 2010 年 11 月 16 日(16.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 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): 滝 敬之 (TAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 大沼 悠々 (OHNUMA, Yuyu) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 渋谷 厚輝 (SHIBUYA, Atsuki) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 渡辺 裕知 (WATANABE, Hiroaki)
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 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, 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), ユーラシア (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),

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous secondary battery that uses a lithium-containing metal oxide that contains manganese as a positive electrode active material, and wherein a small internal resistance and a high electric capacity can be maintained even after high-temperature storage or charge and discharge at high temperatures, by suppressing elution of manganese from the positive electrode active material. Specifically provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery with a negative electrode capable of intercalating and deintercalating lithium ions, a positive electrode with a lithium-containing compound as the positive electrode active material, and a non-aqueous electrolyte that has lithium salt dissolved in an organic solvent. Said non-aqueous electrolyte secondary battery is characterized by the lithium-containing compound being a lithium-containing metal oxide compound that contains manganese and by the non-aqueous electrolyte containing a fluorosilane compound indicated by general formula (1). (In the formula, R¹ to R³ independently represent an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms, an alkenyl group having 2 to 8 carbon atoms, a cycloalkyl group having 5 to 8 carbon atoms, an aryl group having 6 to 8 carbon atoms, or a fluorine atom, and R⁴ represents an alkylene group having 1 to 8 carbon atoms or an alkylene group having 4 to 8 carbon atoms and having an ether group.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/066879 A1



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))

本発明は、正極活物質としてマンガンを含むリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池において、正極活物質からのマンガンの溶出を抑制し、高温保存や高温での充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量が維持することができる非水電解液二次電池を提供するものであり、具体的には、リチウムイオンを脱挿入可能な負極、リチウム含有化合物を正極活物質とする正極及びリチウム塩が有機溶媒に溶解した非水電解液を有する非水電解液二次電池において、上記リチウム含有化合物がマンガンを含むリチウム含有金属酸化物であり、上記非水電解液が下記一般式(1)で表されるフルオロシラン化合物を含むことを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。(式中、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立して炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～8のアリール基又はフッ素原子を表わし、 R^4 は炭素数1～8のアルキレン基又はエーテル基を有する炭素数4～8のアルキレン基を表わす。)

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池に関し、詳しくはマンガンを含むリチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極、及び特定のフルオロシラン化合物を含む非水電解液を有する非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末の携帯電子機器等の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題の観点から、電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

[0003] 非水電解液二次電池では、非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために、非水電解液用の種々の添加剤が提案されている。例えば、1, 3-プロパンスルトン（例えば、特許文献1を参照）、ビニルエチレンカーボネート（例えば、特許文献2を参照）、ビニレンカーボネート（例えば、特許文献3を参照）、1, 3-プロパンスルトン、ブタンスルトン（例えば、特許文献4を参照）、ビニレンカーボネート（例えば、特許文献5を参照）、ビニルエチレンカーボネート（例えば、特許文献6を参照）等は、負極の表面にSEI（Solid Electrolyte Interface：固体電解質膜）と呼ばれる安定な被膜を形成し、この被膜が負極の表面を覆うことにより、非水電解液の還元分解を抑制するものと考えられている。また、ビニル基等の不飽和基を有するジシロキサン（例えば、特許文献7を参照）、アルケニル基が結合したフルオロシラン（例えば、特許文献8を参照）、アルキレンビスフルオロシラン（例えば、特許文献9を参照）、エーテル基が結合したフルオロシラン（例えば、特許文献10を参照）等は、正極表面に吸着することで正極を保護し、非水電解液の酸化分解を抑制すると考

えられている。

[0004] 一方、1, 2-ビス(ジフルオロメチルシリル)エタンは、リチウム二次電池用添加剤として使用できることが知られている(例えば、特許文献11を参照)が、電池としての試験結果が開示されておらず、正極活物質に対する影響については何等知られていなかった。

[0005] 従来、非水電解液二次電池では、コバルト酸リチウムが正極活物質として広く使用されてきたが、原料であるコバルトの価格が、近年、高騰していることから、コバルト以外の安価な金属材料を使用した正極活物質の開発が行われ、かかる正極活物質を用いた安価な正極の使用が急速に浸透してきている。マンガンを含むリチウム含有金属酸化物は、安価でありながらリチウム二次電池の出力の面で性能的に優れるが、高温でマンガンの溶出が起りやすく、繰り返し使用ではリチウム二次電池の容量が低下するという問題がある。しかしながら、上述したような従来から知られている非水電解液用の添加剤では、マンガンを含むリチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極に対して十分な効果を挙げることができず、更なる改良が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭63-102173号公報
特許文献2：特開平04-87156号公報
特許文献3：特開平05-74486号公報
特許文献4：特開平10-50342号公報
特許文献5：米国特許5626981号明細書
特許文献6：特開2001-6729号公報
特許文献7：特開2002-134169号公報
特許文献8：米国特許出願公開第2004/0007688号明細書
特許文献9：米国特許出願公開第2006/0269843号明細書
特許文献10：米国特許出願公開第2007/0243470号明細書

特許文献11：米国特許出願公開第2009／0197167号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、正極活物質としてマンガンを含むリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池において、正極活物質からのマンガンの溶出を抑制し、高温保存や高温での充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することができる非水電解液二次電池を提供することにある。

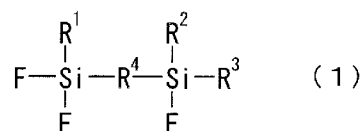
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定の構造のフルオロシラン化合物を含む非水電解液を使用することで上記目的を達成することを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、リチウムイオンを脱挿入可能な負極、リチウム含有化合物を正極活物質とする正極及びリチウム塩が有機溶媒に溶解した非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

上記リチウム含有化合物がマンガンを含むリチウム含有金属酸化物であり、上記非水電解液が下記一般式(1)で表されるフルオロシラン化合物を含むことを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

[0010] [化1]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々独立してフッ素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表わし、 R^4 は炭素数1～8のアルキレン基又はエーテル基を有する炭素数4～8のアルキレン基を表わす。)

発明の効果

[0011] 本発明によれば、正極活物質としてマンガンを含むリチウム含有金属

酸化物を使用した非水電解液二次電池において、高温保存又は高温充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図2]図2は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

[図3]図3は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について好ましい実施形態に基づき詳述する。

本発明は、正極活物質としてマンガンを含むリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池において、上記一般式(1)で表されるフルオロシラン化合物を含む非水電解液を使用したところに特徴がある。初めに、本発明で使用される正極について説明する。

[0014] 本発明で使用される正極の正極活物質は、リチウム含有化合物であるマンガンを含むリチウム含有金属酸化物である。

上記マンガンを含むリチウム含有金属酸化物としては、リチウムマンガ複合酸化物、リチウムマンガ複合酸化物のマンガン原子の一部を他の金属原子で置換した化合物等が挙げられる。

上記リチウムマンガ複合酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 、 Li_2MnO_3 等が挙げられる。リチウムマンガ複合酸化物のマンガン原子の一部を他の金属原子で置換した化合物としては、リチウムマンガ複合酸化物のマンガン原子の一部を、マンガン原子以外の遷移金属原子、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、リチウム、鉄、コバルト、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、ニオブ等の金属原子で置換した化合物、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{MnO}_4$ 、

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MnO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.94}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.008}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0015] 上記マンガンを含むリチウム含有金属酸化物の中では、正極活物質としての性能に優れ、上記一般式(1)で表されるフルオロシラン化合物によるマンガンの溶出防止効果も大きいことから、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ が好ましい。

[0016] 本発明で使用される正極としては、上記正極活物質、バインダー、導電材等の負極材料を溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布・乾燥し、必要に応じて圧延してシート状にしたものが使用される。

[0017] 正極活物質のバインダーとしては、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、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム、ポリアクリル酸等が挙げられるが、これらに限定されない。上記バインダーの使用量は、上記正極活物質100質量部に対し、0.1～20質量部が好ましく、0.5～10質量部が更に好ましい。

[0018] 正極の導電材としては、グラファイトの微粒子、アセチレンブラック、ケッチェ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の微粒子、カーボンナノファイバー等が使用されるが、これらに限定されない。上記導電材の使用量は、上記正極活物質100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、0.1～10質量部が更に好ましい。

スラリー化する溶媒としては、上記バインダーを溶解する有機溶剤又は水が使用される。該有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、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、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられるが、これに限定されない。上記溶媒の使用量は、上記正極活物質100質量部に対し、30～300質量部が好ましく、50～200質量部が更に好ましい。

正極の集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

[0019] 次に、本発明で使用される非水電解液について説明する。本発明で使用される非水電解液は、リチウム塩が有機溶媒に溶解した非水電解液において、上記一般式（１）で表されるフルオロシラン化合物を含有する。

[0020] 上記一般式（１）において、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立して炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数５～８のシクロアルキル基、炭素数６～８のアリール基又はフッ素原子を表わす。炭素数１～８のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、２級ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、２級ペンチル、ｔ－ペンチル、ヘキシル、２級ヘキシル、ヘプチル、２級ヘプチル、オクチル、２級オクチル、２－メチルペンチル、２－エチルヘキシル等が挙げられる。炭素数２～８のアルケニル基としては、ビニル、アリル、３－ブテニル、イソブテニル、４－ペンテニル、５－ヘキセニル、６－ヘプテニル、７－オクテニル等が挙げられる。炭素数５～８のシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル等が挙げられる。炭素数６～８のアリール基としては、フェニル、トルイル、キシリル等が挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ としては、リチウムイオンの移動への悪影響が少なく充電特性が良好であることから、フッ素原子、メチル、エチルが好ましく、フッ素原子、メチルが更に好ましい。

[0021] R^4 は炭素数１～８のアルキレン基又はエーテル基を有する炭素数４～８のアルキレン基を表わす。炭素数１～８のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、２－メチルブチレン等が挙げられ、エーテル基を有する炭素数４～８のアルキレン基としては、４－オキサヘプチレン、５－オキサノニレン等が挙げられる。 R^4 としては、リチウムイオンの移動への悪影響が少なく充電特性が良好であることから、エチレン、プロピレン、ブチレン、２－メチルブチレン、４－オキサヘプチレンが好ましく、エチレン

、4-オキサヘプチレンが更に好ましく、エチレンが最も好ましい。

[0022] 上記一般式(1)で表されるフルオロシラン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(ジフルオロシリル)メタン、1, 1-ビス(トリフルオロシリル)エタン、1, 2-ビス(トリフルオロシリル)エタン、1, 2-ビス(ジフルオロメチルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロメチルシリルエタン、1-フルオロジメチルシリル-2-ジフルオロメチルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロエチルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロエチルシリルエタン、1-フルオロジエチルシリル-2-ジフルオロエチルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロプロピルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロプロピルシリルエタン、1-フルオロジプロピルシリル-2-ジフルオロプロピルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロブチルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロブチルシリルエタン、1-フルオロジブチルシリル-2-ジフルオロブチルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロペンチルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロペンチルシリルエタン、1-フルオロジペンチルシリル-2-ジフルオロペンチルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロヘキシルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロヘキシルシリルエタン、1-フルオロジヘキシルシリル-2-ジフルオロヘキシルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロヘプチルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロヘプチルシリルエタン、1-フルオロジヘプチルシリル-2-ジフルオロヘプチルシリルエタン、1, 2-ビス(ジフルオロオクチルシリル)エタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロオクチルシリルエタン、1-フルオロジオクチルシリル-2-ジフルオロオクチルシリルエタン、1, 4-ビス(トリフルオロシリル)ブタン、1, 4-ビス(ジフルオロメチルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロメチルシリルブタン、1-フルオロジメチルシリル-4-ジフルオロメチルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロエチルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-

4 -

ジフルオロエチルシリルブタン、1-フルオロジエチルシリル-4-ジフルオロエチルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロプロピルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロプロピルシリルブタン、1-フルオロジプロピルシリル-4-ジフルオロプロピルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロブチルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロブチルシリルブタン、1-フルオロジブチルシリル-4-ジフルオロブチルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロペンチルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロペンチルシリルブタン、1-フルオロジペンチルシリル-4-ジフルオロペンチルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロヘキシルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロヘキシルシリルブタン、1-フルオロジヘキシルシリル-4-ジフルオロヘキシルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロヘプチルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロヘプチルシリルブタン、1-フルオロジヘプチルシリル-4-ジフルオロヘプチルシリルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロオクチルシリル)ブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロオクチルシリルブタン、1-フルオロジオクチルシリル-4-ジフルオロオクチルシリルブタン、1, 4-ビス(トリフルオロシリル)-2-メチルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロメチルシリル)-2-メチルブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロメチルシリルブタン、1-フルオロジメチルシリル-4-ジフルオロメチルシリル-2-メチルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロエチルシリル)-2-メチルブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロエチルシリル-2-メチルブタン、1-フルオロジエチルシリル-4-ジフルオロエチルシリル-2-メチルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロプロピルシリル)-2-メチルブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロプロピルシリル-2-メチルブタン、1-フルオロジプロピルシリル-4-ジフルオロプロピルシリル-2-メチルブタン、1, 4-ビス(ジフルオロブチルシリル)-2-メチルブ

タン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロブチルシリル-2-メチル
ブタン、1-フルオロジブチルシリル-4-ジフルオロブチルシリルブタン
、1, 4-ビス (ジフルオロペンチルシリル) -2-メチルブタン、1-トリ
フルオロシリル-4-ジフルオロペンチルシリル-2-メチルブタン、1
-フルオロジペンチルシリル-4-ジフルオロペンチルシリル-2-メチル
ブタン、1, 4-ビス (ジフルオロヘキシルシリル) -2-メチルブタン、
1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロヘキシルシリル-2-メチルブタ
ン、1-フルオロジヘキシルシリル-4-ジフルオロヘキシルシリル-2-
メチルブタン、1, 4-ビス (ジフルオロヘプチルシリル) -2-メチルブ
タン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロヘプチルシリル-2-メチ
ルブタン、1-フルオロジヘプチルシリル-4-ジフルオロヘプチルシリル
-2-メチルブタン、1, 4-ビス (ジフルオロオクチルシリル) -2-メ
チルブタン、1-トリフルオロシリル-4-ジフルオロオクチルシリル-2
-メチルブタン、1-フルオロジオクチルシリル-4-ジフルオロオクチル
シリル-2-メチルブタン、1, 6-ビス (トリフルオロシリル) ヘキサン
、1, 6-ビス (ジフルオロメチルシリル) ヘキサン、1-トリフルオロシ
リル-6-ジフルオロメチルシリルヘキサン、1-フルオロジメチルシリル
-6-ジフルオロメチルシリルヘキサン、1, 6-ビス (ジフルオロエチル
シリル) ヘキサン、1-トリフルオロシリル-6-ジフルオロエチルシリル
ヘキサン、1-フルオロジエチルシリル-6-ジフルオロエチルシリルヘキ
サン、1, 6-ビス (ジフルオロプロピルシリル) ヘキサン、1-トリフル
オロシリル-6-ジフルオロプロピルシリルヘキサン、1-フルオロジプロ
ピルシリル-6-ジフルオロプロピルシリルヘキサン、1, 6-ビス (ジフ
ルオロブチルシリル) ヘキサン、1-トリフルオロシリル-6-ジフルオロ
ブチルシリルヘキサン、1-フルオロジブチルシリル-6-ジフルオロブチ
ルシリルヘキサン、1, 6-ビス (ジフルオロペンチルシリル) ヘキサン、
1-トリフルオロシリル-6-ジフルオロペンチルシリルヘキサン、1-フル
オロジペンチルシリル-6-ジフルオロペンチルシリルヘキサン、1, 6

ービス（ジフルオロヘキシルシリル）ヘキサン、1-トリフルオロシリル-6-ジフルオロヘキシルシリルヘキサン、1-フルオロジヘキシルシリル-6-ジフルオロヘキシルシリルヘキサン、1, 6-ビス（ジフルオロヘプチルシリル）ヘキサン、1-トリフルオロシリル-6-ジフルオロヘプチルシリルヘキサン、1-フルオロジヘプチルシリル-6-ジフルオロヘプチルシリルヘキサン、1, 6-ビス（ジフルオロオクチルシリル）ヘキサン、1-トリフルオロシリル-6-ジフルオロオクチルシリルヘキサン、1-フルオロジオクチルシリル-6-ジフルオロオクチルシリルヘキサン、1-フルオロジメチルシリル-2-ジフルオロエチルシリルエタン等が挙げられる。

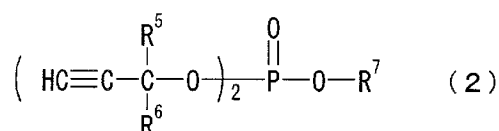
[0023] これらの中でも、ビス（ジフルオロメチルシリル）メタン、1, 1-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1-フルオロジメチルシリル-2-ジフルオロメチルシリルエタン、1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロメチルシリルエタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）ブタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）-2-メチルブタン、1, 7-ビス（ジフルオロメチルシリル）-4-オキサヘプタンが好ましく、1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）ブタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）-2-メチルブタン、1, 7-ビス（ジフルオロメチルシリル）-4-オキサヘプタンが更に好ましく、1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン、1, 4-ビス（ジフルオロメチルシリル）-2-メチルブタンが最も好ましい。

[0024] 本発明に係る非水電解液において、上記一般式（1）で表されるフルオロシラン化合物の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、含有量に見合う増量効果が得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、上記一般式（1）で表されるフルオロシラン化合物の含有量は、非水電解液中、0.001～5質量%が好ましく、0.01～4質量%が更に好ましく、0.

0.3～3質量%が最も好ましい。

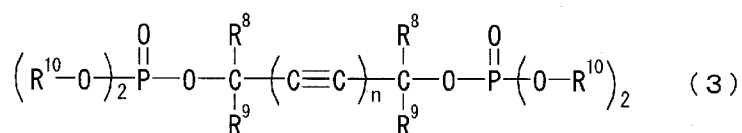
[0025] 本発明に係る非水電解液は、負極上での非水電解液の還元反応を抑制することから、更に、下記一般式（2）で表される不飽和リン酸エステル化合物又は下記一般式（3）で表される不飽和リン酸エステル化合物を含有することが好ましい。

[0026] [化2]



（式中、 R^5 及び R^6 は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表わし、 R^7 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表わす。）

[0027] [化3]



（式中、 R^8 及び R^9 は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表わし、 R^{10} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表わし、 n は1又は2を表わす。）

[0028] 先ず、上記一般式（2）で表される不飽和リン酸エステル化合物について説明する。上記一般式（2）において、 R^5 及び R^6 は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表わす。炭素数1～8のアルキル基としては、上記一般式（1）の $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ の説明で例示した炭素数1～8のアルキル基等が挙げられる。 R^5 及び R^6 としては、リチウムイオンの移動への悪影響が少なく充電特性が良好であることから、水素原子、メチル、エチル、プロピルが好ましく、水素原子、メチルが更に好ましく、水素原子が最も好ましい。

- [0029] R^7 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表す。炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基としては、上記一般式(1)の $R^1 \sim R^3$ で例示した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基等が挙げられる。炭素数2～8のアルキニル基としては、例えば、エチニル、2-プロピニル(プロパギルともいう)、3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、1, 1-ジメチル-2-プロピニル等が挙げられる。炭素数1～8のハロゲン化アルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、2-クロロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、3-フルオロプロピル、2-クロロプロピル、3-クロロプロピル、2-クロロ-2-プロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、2-クロロブチル、3-クロロブチル、4-クロロブチル、3-クロロ-2-ブチル、1-クロロ-2-ブチル、2-クロロ-1, 1-ジメチルエチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、5-クロロペンチル、3-クロロ-2-メチルプロピル、3-クロロ-2, 2-ジメチル、6-クロロヘキシル等が挙げられる。
- [0030] R^7 としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、2-プロピニル、3-クロロプロピル、3-クロロブチル、4-クロロブチルが好ましく、メチル、エチル、プロピル、2-プロピニルが更に好ましく、エチル、2-プロピニルが最も好ましい。
- [0031] 上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、 R^5 及び R^6 が水素原子である化合物としては、例えば、メチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ペンチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、アリル

ビス（２－プロピニル）フォスフェート、トリス（２－プロピニル）フォスフェート、２－クロロエチルビス（２－プロピニル）フォスフェート、２，２，２－トリフルオロエチルビス（２－プロピニル）フォスフェート、２，２，２－トリクロロエチルビス（２－プロピニル）フォスフェート等が挙げられる。

[0032] 上記一般式（２）で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、 R^5 がメチルであり R^6 が水素原子である化合物としては、例えば、メチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、エチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、プロピルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、ブチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、ペンチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、アリルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、２－プロピニルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、トリス（１－メチルー１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、２－クロロエチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、２，２，２－トリフルオロエチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート、２，２，２－トリクロロエチルビス（１－メチルー２－プロピニル）フォスフェート等が挙げられる。

[0033] 上記一般式（２）で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、 R^5 及び R^6 がメチルである化合物としては、例えば、メチルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、エチルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、プロピルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、ブチルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、ペンチルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、アリルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、２－プロピニルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、トリス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェート、２－クロロエチルビス（１，１－ジメチルー２－プロピニル）フォスフェー

ト、2, 2, 2-トリフルオロエチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート、2, 2, 2-トリクロロエチルビス(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)フォスフェート等が挙げられる。

[0034] 上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物としては、メチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ペンチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、トリス(2-プロピニル)フォスフェート、2-クロロエチルビス(2-プロピニル)フォスフェートが好ましく、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、プロピルビス(2-プロピニル)フォスフェート、ブチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、トリス(2-プロピニル)フォスフェートが更に好ましく、エチルビス(2-プロピニル)フォスフェート、トリス(2-プロピニル)フォスフェートが最も好ましい。

[0035] 次に、上記一般式(3)で表される不飽和リン酸エステル化合物について説明する。上記一般式(3)において、 R^8 及び R^9 は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。炭素数1～8のアルキル基としては、上記一般式(1)の R^1 ～ R^3 の説明で例示した炭素数1～8のアルキル基等が挙げられる。 R^8 及び R^9 としては、リチウムイオンの移動への悪影響が少なく充電特性が良好であることから、水素原子、メチル、エチル、プロピルが好ましく、水素原子、メチルが更に好ましく、水素原子が最も好ましい。

[0036] 上記一般式(3)において、 R^{10} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表す。炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基としては、上記一般式(1)の R^1 ～ R^3 の説明で例示した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基等が挙げられる。炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基としては、上記一般式(1)の R^7 の説明で例示した、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

[0037] R^{10} としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、2-プロピニル、3-クロロプロピル、3-クロロブチル、4-クロロブチルが好ましく、メチル、エチル、プロピル、2-プロピニルが更に好ましく、メチル、エチルが最も好ましい。

[0038] 上記一般式(3)において、 n は1又は2を表わす。原料となるアルキンジオールからのリン酸エステル反応が容易であり高収率で得られることから、 n は2であることが好ましい。

[0039] 上記一般式(3)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、 n が1である化合物としては、例えば、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトライソプロピルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラブチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラペンチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラキス(3-クロロプロピル)ジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラキス(3-クロロブチル)ジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラキス(4-クロロブチル)ジフォスフェート等が挙げられ、中でも、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが好ましく、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2-ブチン-1, 4-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが更に好ましい。

[0040] また、上記一般式(3)で表される不飽和リン酸エステル化合物のうち、 n が2である化合物としては、例えば、2, 4-ヘキサジン-1, 6-ジ

オールテトラメチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトライソプロピルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラブチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラペンチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラキス(3-クロロプロピル)ジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラキス(3-クロロブチル)ジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラキス(4-クロロブチル)ジフォスフェート等が挙げられ、中でも、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラエチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラプロピルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが好ましく、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラメチルジフォスフェート、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールテトラキス(2-プロピニル)ジフォスフェートが更に好ましい。

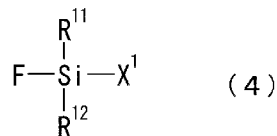
[0041] 本発明に係る非水電解液において、上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物と上記一般式(3)で表される不飽和リン酸エステル化合物との合計の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、含有量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物と上記一般式(3)で表される不飽和リン酸エステル化合物との合計の含有量は、非水電解液中、0.001～5質量%が好ましく、0.01～4質量%が更に好ましく、0.03～3質量%が最も好ましい。

[0042] 上記一般式(2)で表される不飽和リン酸エステル化合物と上記一般式(

３）で表される不飽和リン酸エステル化合物とでは、工業的な原料の入手の容易さの点では、上記一般式（２）で表される不飽和リン酸エステル化合物が好ましい。上記一般式（２）で表される不飽和リン酸エステル化合物と上記一般式（３）で表される不飽和リン酸エステル化合物とを組み合わせる使用する場合には、上記一般式（２）で表される不飽和リン酸エステル化合物に対する上記一般式（３）で表される不飽和リン酸エステル化合物の質量比が、０．０５～１０であることが好ましく、０．１～５であることが更に好ましく、０．２～３であることが最も好ましい。

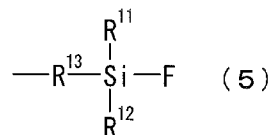
[0043] 本発明に係る非水電解液は、低温での出力特性を向上させるために、更に、下記一般式（４）で表されるフルオロシラン化合物を含有することが好ましい。

[0044] [化4]



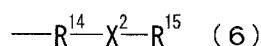
（式中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立して、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基、炭素数１～８のハロゲン化アルキル基、炭素数６～１８のアリール基、炭素数６～１８のハロゲン化アリール基、炭素数７～１８のアラルキル基を表わし、 X^1 は、フッ素原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基、炭素数１～８のハロゲン化アルキル基、炭素数６～１８のアリール基、炭素数６～１８のハロゲン化アリール基、炭素数７～１８のアラルキル基、下記一般式（５）で表される基又は下記一般式（６）で表される基を表わす。）

[0045] [化5]



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は、上記一般式(4)と同義であり、 R^{13} は炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルケニレン基、炭素数2～8のアルキニレン基又は炭素数6～18のアリーレン基を表わす。)

[0046] [化6]



(式中、 R^{14} は炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルケニレン基、炭素数2～8のアルキニレン基又は炭素数6～18のアリーレン基を表わし、 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基又は炭素数7～18のアラルキル基を表わし、 X^2 は酸素原子、 $-C(=O)-O-$ 基又は $-O-C(=O)-$ 基を表わす。)

[0047] 上記一般式(4)において、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立して、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基、炭素数7～18のアラルキル基を表わす。

[0048] 炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基としては、上記一般式(1)の $R^1 \sim R^3$ の説明で例示した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基等が挙げられる。炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基としては、上記一般式(2)の R^7 の説明で例示した炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

[0049] 炭素数6～18のアリール基としては、例えば、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、プロピルフェニル、イソプロピルフェニル、ブチルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ペンチルフェニル、*t*-ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェ

ニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、フェニルフェニル、ベンジルフェニル、スチレン化フェニル、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル(p-クミルフェニルともいう)、ジノニルフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル等が挙げられる。炭素数6~18のハロゲン化アリール基としては、例えば、2-フルオロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、2,6-ジフルオロフェニル、2,3-ジフルオロフェニル、4,5-ジフルオロフェニル、2,4,6-トリフルオロフェニル、2,3,4-トリフルオロフェニル、テトラフルオロフェニル等が挙げられる。

[0050] 炭素数7~18のアラルキル基としては、例えば、ベンジル、2-フェニルエチル、2-フェニル-2-プロピル、3-フェニルプロピル、ジフェニルメチル等が挙げられる。

[0051] R^{11} 及び R^{12} としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、3-クロロプロピル、3-クロロブチル、4-クロロブチルが好ましく、メチル、エチル、プロピルが更に好ましく、メチルが最も好ましい。

[0052] 上記一般式(4)において、 X^1 は、フッ素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基、炭素数1~8のハロゲン化アルキル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数6~18のハロゲン化アリール基又は炭素数7~18のアラルキル基、上記一般式(5)で表される基又は上記一般式(6)で表される基を表わす。

[0053] 炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基としては、上記一般式(1)の R^1 ~ R^3 の説明で例示した炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基等が挙げられる。炭素数2~8のアルキニル基、炭素数1~8のハロゲン化アルキル基としては、上記一般式(2)の R^7 の説明で例示した炭素数2~8のアルキニル基、炭素数1~8のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。炭素数6~18のアリール基、炭素数6~18のハロゲ

ン化アリール基又は炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基としては、上記一般式（4）の R^{11} 及び R^{12} の説明で例示した、炭素数 6 ～ 18 のアリール基、炭素数 6 ～ 18 のハロゲン化アリール基又は炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基等が挙げられる。

[0054] 上記一般式（5）において、 R^{11} 及び R^{12} は、上記一般式（4）と同義であり、 R^{13} は炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルキニレン基又は炭素数 6 ～ 18 のアリーレン基を表わす。

[0055] 炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基としては、上記一般式（1）の R^4 で例示した炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基等が挙げられる。炭素数 2 ～ 8 のアルケニレン基としては、例えば、1，2-エテンジイル（エテニレン又はビニレンともいう）、2-ブテン-1，4-ジイル、1，2-ジメチル-1，2-エテンジイル等が挙げられる。炭素数 2 ～ 8 のアルキニレン基としては、例えば、1，2-エチンジイル（エチニレンともいう）、2-ブチン-1，4-ジイル等が挙げられる。炭素数 6 ～ 18 のアリーレン基としては、例えば、1，2-フェニレン、1，4-フェニレン、（1，1'-ビフェニル）-4，4'-ジイル等が挙げられる。

[0056] R^{13} としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、2-メチルテトラメチレン、1，2-エチンジイル、1，2-フェニレンが好ましく、エチレン、プロピレン、テトラメチレンが更に好ましく、エチレンが最も好ましい。

[0057] 上記一般式（6）において、 R^{14} は炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルキニレン基又は炭素数 6 ～ 18 のアリーレン基を表わす。

[0058] 炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基としては、上記一般式（1）の R^4 の説明で例示した炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基等が挙げられる。炭素数 2 ～ 8 のアルケニレン基、炭素数 2 ～ 8 のアルキニレン基、炭素数 6 ～ 18 のアリーレン基としては、上記一般式（5）の R^{13} の説明で例示した基等が挙げられる。 R^{14}

としては、非水電解液二次電池の内部抵抗が小さくなることから、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、2-メチルテトラメチレン、1, 2-エチンジイル、1, 2-フェニレンが好ましく、エチレン、プロピレン、テトラメチレンが更に好ましく、エチレンが最も好ましい。

[0059] 上記一般式(6)において、 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基又は炭素数7～18のアラルキル基を表わし、 X^2 は酸素原子、 $-C(=O)-O-$ 基又は $-O-C(=O)-$ 基を表わす。

[0060] 炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基としては、上記一般式(1)の $R^1 \sim R^3$ の説明で例示した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基等が挙げられる。炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基としては、上記一般式(2)の R^7 の説明で例示した炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基又は炭素数7～18のアラルキル基としては、上記一般式(4)の R^{11} 及び R^{12} の説明で例示した、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基又は炭素数7～18のアラルキル基等が挙げられる。

[0061] X^1 がフッ素原子である上記一般式(4)で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、例えば、ブチルメチルジフルオロシラン、イソブチルメチルジフルオロシラン、ペンチルメチルジフルオロシラン、ヘキシルメチルジフルオロシラン、ヘプチルメチルジフルオロシラン、オクチルメチルジフルオロシラン、シクロペンチルメチルジフルオロシラン、シクロヘキシルメチルジフルオロシラン、シクロヘプチルメチルジフルオロシラン、シクロオクチルメチルジフルオロシラン、シクロペンチルメチルジフルオロシラン、シクロヘキシルメチルジフルオロシラン、シクロヘプチルメチルジ

フルオロシラン、シクロオクチルメチルジフルオロシラン等が挙げられる。

[0062] X^1 が炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基又は炭素数7～18のアラルキル基である、上記一般式(4)で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、例えば、トリメチルフルオロシラン、エチルジメチルフルオロシラン、プロピルジメチルフルオロシラン、イソプロピルジメチルフルオロシラン、ブチルジメチルフルオロシラン、第二ブチルジメチルフルオロシラン、*t*-ブチルジメチルフルオロシラン、ペンチルジメチルフルオロシラン、ヘキシルジメチルフルオロシラン、ヘプチルジメチルフルオロシラン、オクチルジメチルフルオロシラン、2-エチルヘキシルジメチルフルオロシラン、トリフルオロメチルジメチルフルオロシラン、テトラフルオロエチルジメチルフルオロシラン、ヘプタフルオロプロピルジメチルフルオロシラン、2,2,2-トリフルオロエチルジメチルフルオロシラン、ビニルジメチルフルオロシラン、アリルジメチルフルオロシラン、1-プロペニルジメチルフルオロシラン、イソプロペニルジメチルフルオロシラン、2-ブテニルジメチルフルオロシラン、1,3-ブタジエニルジメチルフルオロシラン、2-ペンテニルジメチルフルオロシラン、2-オクテニルジメチルフルオロシラン、エチニルジメチルフルオロシラン、1-プロピニルジメチルフルオロシラン、2-プロピニルジメチルフルオロシラン、1-ブチニルジメチルフルオロシラン、2-ブチニルジメチルフルオロシラン、3-ブチニルジメチルフルオロシラン、フェニルジメチルフルオロシラン、2-フルオロフェニルジメチルフルオロシラン、3-フルオロフェニルジメチルフルオロシラン、4-フルオロフェニルジメチルフルオロシラン、2,4-ジフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、3,5-ジフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、2,6-ジフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、2,3-ジフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、4,5-ジフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、2,4,6-トリフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、

ルオロシラン、2,3,4-トリフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、テトラフルオロフェニルジメチルフルオロシラン、2-メチルフェニルジメチルフルオロシラン、3-メチルフェニルジメチルフルオロシラン、4-メチルフェニルジメチルフルオロシラン、2,4-ジメチルフェニルジメチルフルオロシラン、3,5-ジメチルフェニルジメチルフルオロシラン等が挙げられる。

[0063] また、 X^1 が上記一般式(5)で表される基である、上記一般式(4)で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、例えば、1,2-ジ(ジメチルフルオロシリル)エタン、1,2-ジ(ジエチルフルオロシリル)エタン、1,2-ジ(ジプロピルフルオロシリル)エタン、1,2-ジ(ジブチルフルオロシリル)エタン、1,3-ジ(ジメチルフルオロシリル)プロパン、1,2-ジ(ジエチルフルオロシリル)プロパン、1,3-ジ(ジプロピルフルオロシリル)プロパン、1,3-ジ(ジブチルフルオロシリル)プロパン、1,4-ジ(ジメチルフルオロシリル)ブタン、1,4-ジ(ジエチルフルオロシリル)ブタン、1,4-ジ(ジプロピルフルオロシリル)ブタン、1,4-ジ(ジブチルフルオロシリル)ブタン、1,5-ジ(ジメチルフルオロシリル)ペンタン、1,5-ジ(ジエチルフルオロシリル)ペンタン、1,5-ジ(ジプロピルフルオロシリル)ペンタン、1,5-ジ(ジブチルフルオロシリル)ペンタン、1,6-ジ(ジメチルフルオロシリル)ヘキサン、1,6-ジ(ジエチルフルオロシリル)ヘキサン、1,6-ジ(ジプロピルフルオロシリル)ヘキサン、1,6-ジ(ジブチルフルオロシリル)ヘキサン、1,7-ジ(ジメチルフルオロシリル)ヘプタン、1,7-ジ(ジエチルフルオロシリル)ヘプタン、1,7-ジ(ジプロピルフルオロシリル)ヘプタン、1,7-ジ(ジブチルフルオロシリル)ヘプタン、1,8-ジ(ジメチルフルオロシリル)オクタン、1,8-ジ(ジエチルフルオロシリル)オクタン、1,8-ジ(ジプロピルフルオロシリル)オクタン、1,8-ジ(ジブチルフルオロシリル)オクタン、1,4-ジ(ジメチルフルオロシリル)-2-メチルブタン、1,4-ジ(ジエチルフルオ

ロシリル) - 2 - メチルブタン、1, 4 - ジ (ジプロピルフルオロシリル) - 2 - メチルブタン、1, 4 - ジ (ジブチルフルオロシリル) - 2 - メチルブタン、1, 2 - ジ (ジメチルフルオロシリル) アセチレン、1, 2 - ジ (ジエチルフルオロシリル) アセチレン、1, 2 - ジ (ジプロピルフルオロシリル) アセチレン、1, 2 - ジ (ジブチルフルオロシリル) アセチレン、1, 4 - ジ (ジメチルフルオロシリル) ベンゼン、1, 3 - ジ (ジメチルフルオロシリル) ベンゼン、1, 2 - ジ (ジメチルフルオロシリル) ベンゼン等が挙げられる。

[0064] また、 X^1 が上記一般式 (6) で表される基であり同式中の X^2 が酸素原子である、上記一般式 (4) で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、例えば、3 - メトキシプロピルジメチルフルオロシラン、3 - エトキシプロピルジメチルフルオロシラン、3 - プロポキシプロピルジメチルフルオロシラン、3 - ブトキシプロピルジメチルフルオロシラン、3 - ペントキシプロピルジメチルフルオロシラン、3 - ヘキソキシプロピルジメチルフルオロシラン、4 - メトキシブチルジメチルフルオロシラン、4 - エトキシブチルジメチルフルオロシラン、4 - プロポキシブチルジメチルフルオロシラン、4 - ブトキシブチルジメチルフルオロシラン、4 - ペントキシブチルジメチルフルオロシラン、4 - ヘキソキシブチルジメチルフルオロシラン等が挙げられる。

[0065] また、 X^1 が上記一般式 (6) で表される基であり同式中の X^2 が $-C(=O)-O-$ 基である、上記一般式 (4) で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、例えば、酢酸 - 2 - (ジメチルフルオロシリル) エチル、酢酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) プロピル、酢酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) ブチル、酢酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) ペンチル、酢酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) ヘキシル、プロピオン酸 - 2 - (ジメチルフルオロシリル) エチル、プロピオン酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) プロピル、プロピオン酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) ブチル、プロピオン酸 - 3 - (ジメチルフルオロシリル) ペンチル、プロピオ

ン酸－３－（ジメチルフルオロシリル）ヘキシル、ブタン酸－２－（ジメチルフルオロシリル）エチル、ブタン酸－３－（ジメチルフルオロシリル）プロピル、ブタン酸－４－（ジメチルフルオロシリル）ブチル、ブタン酸－５－（ジメチルフルオロシリル）ペンチル、ブタン酸－６－（ジメチルフルオロシリル）ヘキシル等が挙げられる。

[0066] また、 X^1 が上記一般式（６）で表される基であり同式中の X^2 が $-O-C(=O)-$ 基である、上記一般式（４）で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、例えば、ジメチルフルオロシリル酢酸メチル、ジメチルフルオロシリル酢酸エチル、ジメチルフルオロシリル酢酸ブチル、ジメチルフルオロシリル酢酸ペンチル、ジメチルフルオロシリル酢酸ヘキシル、３－（ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸メチル、３－（ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸エチル、３－（ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸プロピル、３－（ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸ブチル、３－（ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸ペンチル、３－（ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸ヘキシル、４－（ジメチルフルオロシリル）ブタン酸メチル、４－（ジメチルフルオロシリル）ブタン酸エチル、４－（ジメチルフルオロシリル）ブタン酸プロピル、４－（ジメチルフルオロシリル）ブタン酸ブチル、４－（ジメチルフルオロシリル）ブタン酸ペンチル、４－（ジメチルフルオロシリル）ブタン酸ヘキシル等が挙げられる。

[0067] 本発明に係る非水電解液において、上記一般式（４）で表されるフルオロシラン化合物の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、含有量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って電池用非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、上記一般式（４）で表されるフルオロシラン化合物の含有量は、非水電解液中、０．０１～５質量％が好ましく、０．０３～４質量％が更に好ましく、０．０５～３質量％が最も好ましい。尚、上記一般式（４）で表されるフルオロシラン化合物は１種のみを使用してもよいし、２種以上を組合せて使用してもよい。

[0068] 本発明に係る非水電解液は、更に、不飽和基を有する環状カーボネート化合物、鎖状カーボネート化合物、不飽和ジエステル化合物、ハロゲン化環状カーボネート化合物、環状亜硫酸エステル又は環状硫酸エステル等の添加剤を添加することが好ましい。

[0069] 上記不飽和基を有する環状カーボネート化合物としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、プロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネート等が挙げられ、ビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートが好ましい。上記鎖状カーボネート化合物としては、ジプロパルギルカーボネート、プロパルギルメチルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ビス（１－メチルプロパルギル）カーボネート、ビス（１－ジメチルプロパルギル）カーボネート等が挙げられる。上記不飽和ジエステル化合物としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ジヘプチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジペンチル、フマル酸ジヘキシル、フマル酸ジヘプチル、フマル酸ジオクチル、アセチレンジカルボン酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジエチル、アセチレンジカルボン酸ジプロピル、アセチレンジカルボン酸ジブチル、アセチレンジカルボン酸ジペンチル、アセチレンジカルボン酸ジヘキシル、アセチレンジカルボン酸ジヘプチル、アセチレンジカルボン酸ジオクチル等が挙げられる。上記ハロゲン化環状カーボネート化合物としては、クロロエチレンカーボネート、ジクロロ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等が挙げられる。上記環状亜硫酸エステルとしては、エチレンサルファイト等が挙げられ、上記環状硫酸エステルとしては、プロパンスルトン、ブタンスルトン等が挙げられる。これらの添加剤の中でも、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、アセチレンジカルボン酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジエチ

ル、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロパンスルトン、ブタンスルトンが好ましく、ビニレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、アセチレンジカルボン酸ジメチル、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロパンスルトンが更に好ましく、ビニレンカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロパンスルトンが最も好ましい。

[0070] これらの添加剤は1種のみを使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。本発明に係る非水電解液において、これらの添加剤の含有量が、あまりに少ない場合には十分な効果を発揮できず、またあまりに多い場合には、含有量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることからこれらの添加剤の含有量は、非水電解液中、0.005～10質量%が好ましく、0.02～5質量%が更に好ましく、0.05～3質量%が最も好ましい。

[0071] 本発明に係る非水電解液に使用される有機溶媒としては、非水電解液に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。具体的には、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アミド化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

[0072] 上記有機溶媒のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、非水電解液の誘電率を上げる役割を果たし、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。上記飽和環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、1,1-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられ

る。上記飽和環状エステル化合物としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン等が挙げられる。上記スルホキシド化合物としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフェン等が挙げられる。上記スルホン化合物としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホンともいう）、3-メチルスルホラン、3,4-ジメチルスルホラン、3,4-ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-ブロモメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。上記アミド化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0073] 上記有機溶媒のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解液の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解液の性能を高くすることができ、中でも、飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。かかる飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルブチルカーボネート、メチル-*t*-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。上記鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン（DME）、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1,2-ビス（メトキシカルボニルオキシ）エタン、1,2-ビス（エトキシカルボニルオキシ）エタン、1,2-ビス（エトキシカルボニルオキシ）プロパン、エチレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル、プロピレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル、エ

チレングリコールビス（トリフルオロメチル）エーテル、ジエチレングリコールビス（トリフルオロエチル）エーテル等が挙げられ、これらの中でもジオキソランが好ましい。

上記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が2～8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルが好ましい。

[0074] その他、有機溶媒としてアセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

[0075] 本発明に係る非水電解液に使用される電解質塩としては、従来公知の電解質塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが、電気特性に優れるので好ましい。

[0076] 上記電解質塩は、本発明に係る非水電解液中の濃度が、0.1～3.0 mol/L、特に0.5～2.0 mol/Lとなるように、上記有機溶媒に溶

解することが好ましい。該電解質塩の濃度が 0.1 mol/L より小さいと、十分な電流密度を得られないことがあり、 3.0 mol/L より大きいと、非水電解液の安定性を損なう恐れがある。

[0077] また、本発明に係る非水電解液には、難燃性を付与するために、ハロゲン系、リン系、その他の難燃剤を適宜添加することができる。難燃剤の添加量が、あまりに少ない場合には十分な難燃化効果を発揮できず、またあまりに多い場合は、含有量に見合う増量効果は得られないばかりか、却って電池用非水電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあることから、本発明に係る非水電解液を構成する有機溶媒に対して、 $5\sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $10\sim 50$ 質量%であることが更に好ましい。

[0078] 次に、本発明で使用される負極について説明する。本発明では、リチウムイオンを脱挿入可能な負極が使用される。リチウムイオンを脱挿入可能な負極としては、通常リチウム二次電池用の負極として使用できるものであれば特に限定されないが、負極活物質、バインダー等の負極材料を溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが挙げられる。負極活物質としては、結晶性の人造黒鉛及び天然黒鉛が使用されるが、結晶表面を他の材料で被覆した結晶性の黒鉛、微結晶の塊状粒子となった結晶性の黒鉛、MCMB、ソフトカーボン、ハードカーボン、ケイ素合金、スズ合金を混合して使用してもよい。負極活物質のバインダーとしては、正極と同様のものが挙げられる。上記バインダーの使用量は、上記負極活物質 100 質量部に対し、 $0.001\sim 5$ 質量部が好ましく、 $0.05\sim 3$ 質量部が更に好ましく、 $0.01\sim 2$ 質量部が最も好ましい。スラリー化する溶媒としては、バインダーを溶解する有機溶剤又は水が使用される。該有機溶剤としては、正極と同様のものが挙げられる。上記溶媒の使用量は、上記負極活物質 100 質量部に対し、 $30\sim 300$ 質量部が好ましく、 $50\sim 200$ 質量部が更に好ましい。また、負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される

[0079] 本発明の非水電解液二次電池では、正極と負極との間にセパレータを用い

ることが好ましく、該セパレータとしては、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。該フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ（メタ）アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。

[0080] これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をミクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、更に延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられるフィルムによって適宜選択される。

[0081] 本発明の非水電解液二次電池において、電極材料、非水電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン化合物等を添加してもよい。

[0082] 上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状とすることができる。図

1 は、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例をそれぞれ示したものである。

[0083] 図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極から放出されたりチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料よりなる負極、2aは負極集電体、3は本発明に係る非水電解液、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

[0084] また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11は負極、12は負極集電体、13は正極、14は正極集電体、15は本発明に係る非水電解液、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

実施例

[0085] 以下に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明はなんら制限されるものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらないかぎり質量によるものである。

[0086] [実施例1～24及び比較例1～12]

以下の実施例及び比較例において、非水電解液二次電池（リチウム二次電池）は、以下の＜作製手順＞に従って作製された。

[0087] ＜作製手順＞

[正極Aの作製]

正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 90質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部を混合して、正極材料とした。この正極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して

、正極板とした。その後、この正極板を所定の大きさにカットして円盤状正極Aを作製した。

[0088] [正極Bの作製]

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 90質量部、導電材としてアセチレンブラック5質量部、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）5質量部を混合して、正極材料とした。この正極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）140質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を所定の大きさにカットして円盤状正極Bを作製した。

[0089] [負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛97質量部、及びバインダーとしてスチレンブタジエンゴム2質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1質量部を混合して、負極材料とした。この負極材料を水120質量部に分散させてスラリー状とした。このスラリーを銅製の負極集電体に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を所定の大きさにカットし、円盤状負極を作製した。

[0090] [電解質溶液Aの調製]

エチレンカーボネート30体積%、エチルメチルカーボネート40体積%、ジメチルカーボネート25体積%及び酢酸プロピル5体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/Lの濃度となるよう溶解し電解質溶液Aを調製した。

[0091] [電解質溶液Bの調製]

エチレンカーボネート30体積%、エチルメチルカーボネート40体積%、ジメチルカーボネート30体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/Lの濃度となるよう溶解し電解質溶液Bを調製した。

[0092] [非水電解液の調製]

電解液添加剤として、下記化合物A1～A4、化合物B1～B3、化合物

C 1 ～ C 5、化合物 D 1 ～ D 3、又は比較の化合物 A ‘1 ～ A’ 2 を、下記〔表 1〕又は〔表 2〕に示す割合で電解質溶液 A 又は B に溶解し、本発明に係る非水電解液及び比較の非水電解液を調製した。なお、〔表 1〕及び〔表 2〕中の（ ）内の数字は、非水電解液における濃度（質量％）を表す。

[0093] 〔一般式（1）で表わされるフルオロシラン化合物〕

化合物 A 1 : 1, 2-ビス（ジフルオロメチルシリル）エタン

化合物 A 2 : 1-フルオロジメチルシリル-2-ジフルオロメチルシリルエタン

化合物 A 3 : 1-トリフルオロシリル-2-ジフルオロメチルシリルエタン

化合物 A 4 : 1, 7-ビス（ジフルオロメチルシリル）-4-オキサヘプタン

〔一般式（2）で表わされる不飽和リン酸エステル化合物〕

化合物 B 1 : エチルビス（2-プロピニル）フォスフェート

化合物 B 2 : トリス（2-プロピニル）フォスフェート

〔一般式（3）で表わされる不飽和リン酸エステル化合物〕

化合物 B 3 : 2, 4-ヘキサジーン-1, 6-ジオールテトラエチルジフォスフェート

〔一般式（4）で表わされるフルオロシラン化合物〕

化合物 C 1 : n-ブチルフルオロジメチルシラン

化合物 C 2 : 1, 2-ビス（フルオロジメチルシリル）エタン

化合物 C 3 : 3-メトキシプロピルジメチルフルオロシラン

化合物 C 4 : （2-ジメチルフルオロシリル）プロピオン酸メチル

化合物 C 5 : 酢酸（3-ジメチルフルオロシリル）プロピル

〔不飽和基を有する環状カーボネート化合物〕

化合物 D 1 : ビニレンカーボネート

〔環状硫酸エステル化合物〕

化合物 D 2 : プロパンスルトン

〔ハロゲン化環状カーボネート化合物〕

化合物 D 3 : フルオロエチレンカーボネート

〔比較のフルオロシラン化合物 A' 1〕

ジフルオロジフェニルシラン

〔比較のフルオロシラン化合物 A' 2〕

ジ n - ブチルジフルオロシラン

[0094] 〔電池の組み立て〕

得られた円盤状正極 A 又は正極 B と円盤状負極との間に、厚さ 25 μm のポリエチレン製の微多孔フィルムをはさんでケース内に保持した。その後、本発明に係る非水電解液又は比較の非水電解液と正極との組合せが〔表 1〕又は〔表 2〕となるように、それぞれの非水電解液をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、 $\phi 20\text{mm}$ 、厚さ 3.2 mm のコイン型リチウム二次電池を製作し、実施例 1 ~ 24 又は比較例 1 ~ 12 の非水電解液二次電池とした。

[0095] 〔表 1〕

	電解液添加剤				電解質溶液	正極
実施例 1	A1 (0.8)	—	—	—	A	A
実施例 2	A2 (0.8)	—	—	—	A	A
実施例 3	A3 (0.8)	—	—	—	A	A
実施例 4	A4 (0.8)	—	—	—	A	A
実施例 5	A1 (0.8)	B1 (0.8)	—	—	A	A
実施例 6	A1 (0.8)	B2 (0.8)	—	—	A	A
実施例 7	A1 (0.8)	B3 (0.8)	—	—	A	A
実施例 8	A1 (0.8)	—	C1 (0.2)	—	A	A
実施例 9	A1 (0.8)	—	C2 (0.2)	—	A	A
実施例 10	A1 (0.8)	—	C3 (0.2)	—	A	A
実施例 11	A1 (0.8)	—	C4 (0.2)	—	A	A
実施例 12	A1 (0.8)	—	C5 (0.2)	—	A	A
実施例 13	A1 (0.8)	—	—	D1 (1.0)	A	A
実施例 14	A1 (0.8)	—	—	D2 (2.0)	A	A
実施例 15	A1 (0.8)	—	—	D3 (2.0)	A	A
実施例 16	A1 (0.8)	B2 (0.8)	C2 (0.2)	—	A	A
実施例 17	A1 (0.8)	—	—	—	B	A
実施例 18	A1 (0.8)	B2 (0.8)	—	—	B	A
実施例 19	A1 (0.8)	—	C2 (0.2)	—	B	A
実施例 20	A1 (0.4)	—	—	—	A	B
実施例 21	A1 (0.3)	B2 (0.2)	—	—	A	B
実施例 22	A1 (0.3)	—	C2 (0.1)	—	A	B
実施例 23	A1 (0.3)	—	—	D1 (1.0)	A	B
実施例 24	A1 (0.3)	—	—	D3 (2.0)	A	B

[0096]

[表2]

	電解液添加剤		電解質溶液	正極
比較例 1	—	—	A	Λ
比較例 2	—	—	A	B
比較例 3	A' 1 (0.8)	—	A	A
比較例 4	A' 2 (0.8)	—	A	A
比較例 5	A' 2 (0.8)	B1 (0.8)	A	A
比較例 6	A' 2 (0.8)	B2 (0.8)	Λ	Λ
比較例 7	A' 2 (0.3)	—	A	B
比較例 8	—	C1 (0.2)	A	A
比較例 9	—	C2 (0.2)	A	A
比較例 10	—	C3 (0.2)	Λ	Λ
比較例 11	—	C4 (0.2)	A	A
比較例 12	—	C5 (0.2)	A	A

[0097] 実施例 1～24、比較例 1～12 のリチウム二次電池を用いて、下記試験法により、初期特性試験及びサイクル特性試験を行った。初期特性試験では、放電容量比及び内部抵抗比を求めた。またサイクル特性試験では、放電容量維持率及び内部抵抗増加率を求めた。これらの試験結果を下記〔表 3〕及び〔表 4〕に示す。尚、放電容量比が高いほど、内部抵抗比の数値が低いほど初期特性に優れる非水電解液二次電池である。また、放電容量維持率が高いほど、内部増加率が低いほどサイクル特性に優れる非水電解液二次電池である。

[0098] <正極 A の場合の初期特性試験方法>

a. 放電容量比の測定方法

リチウム二次電池を、20℃の恒温槽内に入れ、充電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (0.2 C 相当の電流値) で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電する操作を 5 回行った。その後、充電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 4.2 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 3.0 V まで定電流放電した。この 6 回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、下記式に示すように、放電容量比 (%) を、実施例 1 の初期放電容量を 100 とした場合の初期放電容量の割合として求めた。

$$\text{放電容量比 (\%)} = [(\text{初期放電容量}) / (\text{実施例 1 における初期放電容量})] \times$$

100

[0099] b. 内部抵抗比の測定方法

上記6回目の放電容量を測定後のリチウム二次電池について、先ず、充電電流 $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (1 C相当の電流値) で SOC 60% になるように定電流充電し、交流インピーダンス測定装置 (IVIUM TECHNOLOGIES製、商品名: モバイル型ポテンショスタット Compact Stat) を用いて、周波数 $100 \text{ kHz} \sim 0.02 \text{ Hz}$ まで走査し、縦軸に虚数部、横軸に実数部を示すコルーコループロットを作成した。続いて、このコルーコループロットにおいて、円弧部分を円でフィッティングして、この円の実数部分と交差する二点のうち、大きい方の値を、電池の初期内部抵抗とし、下記式に示すように、内部抵抗比 (%) を、実施例1の初期内部抵抗を100とした場合の初期内部抵抗の割合として求めた。

$$\text{内部抵抗比 (\%)} = [(\text{初期内部抵抗}) / (\text{実施例1における初期内部抵抗})] \times 100$$

[0100] <正極Bの場合の初期特性試験方法>

リチウム二次電池を、 20°C の恒温槽内に入れ、充電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (0.2 C 相当の電流値) で 4.3 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (0.2 C 相当の電流値) で 3.0 V まで定電流放電する操作を5回行った。その後、充電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 4.3 V まで定電流定電圧充電し、放電電流 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で 3.0 V まで定電流放電した。この6回目に測定した放電容量を、電池の初期放電容量とし、正極Aの場合と同様にして、放電容量比 (%) を求めた。また、6回目の放電容量を測定後のリチウム二次電池について、正極Aの場合と同様にして、内部抵抗比 (%) を求めた。

[0101] <正極Aの場合のサイクル特性試験方法>

a. 放電容量維持率の測定方法

初期特性試験後のリチウム二次電池を、 60°C の恒温槽内に入れ、充電電流 $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (1 C相当の電流値、1 Cは電池容量を1時間で放電す

る電流値)で4. 2 Vまで定電流充電し、放電電流1. 5 mA/cm²で3. 0 Vまで定電流放電を行うサイクルを250回繰り返して行った。この250回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、下記式に示すように、放電容量維持率(%)を、初期放電容量を100とした場合のサイクル試験後の放電容量の割合として求めた。

$$\text{放電容量維持率 (\%)} = [(\text{サイクル試験後の放電容量}) / (\text{初期放電容量})] \times 100$$

[0102] b. 内部抵抗増加率の測定方法

サイクル試験後、雰囲気温度を20℃に戻して、20℃における内部抵抗を、上記内部抵抗比の測定方法と同様にして測定し、この時の内部抵抗を、サイクル試験後の内部抵抗とし、下記式に示すように、内部抵抗増加率(%)を、各電池の初期内部抵抗を100とした場合のサイクル試験後の内部抵抗の増加の割合として求めた。

$$\text{内部抵抗増加率 (\%)} = [(\text{サイクル試験後の内部抵抗} - \text{初期内部抵抗}) / (\text{初期内部抵抗})] \times 100$$

[0103] <正極Bの場合のサイクル特性試験方法>

初期特性試験後のリチウム二次電池を、60℃の恒温槽内に入れ、充電電流1. 5 mA/cm²(1 C相当の電流値、1 Cは電池容量を1時間で放電する電流値)で4. 3 Vまで定電流充電し、放電電流1. 5 mA/cm²で3. 0 Vまで定電流放電を行うサイクルを250回繰り返して行った。この250回目の放電容量をサイクル試験後の放電容量とし、正極Aの場合と同様にして、放電容量維持率(%)を求めた。また、サイクル試験後のリチウム二次電池について、正極Aの場合と同様にして、内部抵抗増加率(%)を求めた。

[0104]

〔表3〕

	初期特性試験		サイクル特性試験	
	放電容量 比 (%)	内部抵抗 比 (%)	放電容量 維持率 (%)	内部抵抗 増加率 (%)
実施例 1	100	100	81	35
実施例 2	100	98	78	33
実施例 3	100	102	77	39
実施例 4	98	97	79	30
実施例 5	100	102	82	35
実施例 6	99	102	83	36
実施例 7	99	103	82	37
実施例 8	99	99	82	36
実施例 9	99	99	83	35
実施例 10	100	98	82	39
実施例 11	99	100	80	40
実施例 12	99	101	78	41
実施例 13	99	100	83	34
実施例 14	99	106	81	40
実施例 15	100	100	84	33
実施例 16	101	99	83	33
実施例 17	100	99	80	36
実施例 18	99	102	83	34
実施例 19	100	100	81	34
実施例 20	100	98	75	39
実施例 21	99	99	78	41
実施例 22	99	99	76	38
実施例 23	99	101	77	42
実施例 24	100	100	82	40

〔0105〕〔表4〕

	初期特性試験		サイクル特性試験	
	放電容量 比 (%)	内部抵抗 比 (%)	放電容量 維持率 (%)	内部抵抗 増加率 (%)
比較例 1	95	106	48	215
比較例 2	97	102	47	230
比較例 3	90	121	21	389
比較例 4	95	101	50	198
比較例 5	99	104	61	78
比較例 6	99	103	63	75
比較例 7	97	102	49	189
比較例 8	95	101	54	69
比較例 9	95	100	53	63
比較例 10	94	98	55	65
比較例 11	98	105	60	84
比較例 12	93	110	50	102

〔0106〕 〔表3〕及び〔表4〕の結果から、以下のことが明らかである。

正極活物質として、マンガンを含むリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池において、上記一般式（1）で表されるフルオロシラ

ン化合物を含有する非水電解液を使用した本発明の非水電解液二次電池は、比較のフルオロシラン化合物を含有する非水電解液を使用した比較例の非水電解液二次電池に比して、電池の初期における放電容量及び内部抵抗の両面で優れるだけでなく、60℃でのサイクル試験後においても、放電容量及び内部抵抗の両面で優れており、優れた電池特性を維持できることが確認できた。

[0107] 実施例1～24及び比較例1～12のリチウム二次電池について、下記方法により、負極のマンガン付着量を調べることにより、正極からのマンガンの溶出の程度を確認した。結果を〔表5〕及び〔表6〕に示す。

[0108] <負極のマンガン付着量>

サイクル試験後のリチウム二次電池を分解して、EDX-SEMを用いて負極へのマンガンの付着量を調べた。負極は、リチウム二次電池を分解して取り出た後、ジメチルカーボネートで洗浄し、乾燥してからEDX-SEM分析を行った。マンガン付着量は+～+++++まで5段階評価とし、+の数が多いほど正極からのマンガンの溶出が多かったことを示す。

[0109]

〔表5〕

	マンガン付着量
実施例 1	++
実施例 2	++
実施例 3	++
実施例 4	++
実施例 5	++
実施例 6	++
実施例 7	++
実施例 8	+
実施例 9	+
実施例 10	+
実施例 11	+
実施例 12	++
実施例 13	++
実施例 14	++
実施例 15	+
実施例 16	++
実施例 17	+
実施例 18	+
実施例 19	+
実施例 20	++
実施例 21	+
実施例 22	++
実施例 23	+
実施例 24	++

〔0110〕 〔表6〕

	マンガン付着量
比較例 1	+++++
比較例 2	+++++
比較例 3	+++++
比較例 4	++++
比較例 5	+++
比較例 6	+++
比較例 7	++++
比較例 8	++++
比較例 9	++++
比較例 10	++++
比較例 11	+++
比較例 12	++++

〔0111〕 〔表5〕及び〔表6〕の結果から明らかなように、正極活物質としてマンガンを含むリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池において、上記一般式（1）で表されるフルオロシラン化合物を含む非水電解液を使用することにより、正極活物質からのマンガンの溶出を抑制できる

ことが確認された。

- [0112] 以上のことから、本発明の非水電解液二次電池は、正極活物質としてマンガンを含有するリチウム含有金属酸化物を使用した非水電解液二次電池において、上記一般式（１）で表されるフルオロシラン化合物を含有する非水電解液を使用することにより、特に高温における正極活物質からのマンガンの溶出が抑制でき、高温保存や高温での充放電を経ても小さな内部抵抗と高い電気容量を維持することができる。

産業上の利用可能性

- [0113] 本発明の非水電解液二次電池は、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯音楽プレーヤー、サウンドレコーダー、ポータブルDVDプレーヤー、携帯ゲーム機、ノートパソコン、電子辞書、電子手帳、電子書籍、携帯電話、携帯テレビ、電動アシスト自転車、電池自動車、ハイブリッド車等様々な用途に用いることができ、中でも、高温状態で使用される場合がある、電池自動車、ハイブリッド車等の用途に好適に使用できる。

符号の説明

- [0114] 1 正極
1 a 正極集電体
2 負極
2 a 負極集電体
3 非水電解液
4 正極ケース
5 負極ケース
6 ガスケット
7 セパレータ
1 0 コイン型の非水電解液二次電池
1 0' 円筒型の非水電解液二次電池
1 1 負極
1 2 負極集電体

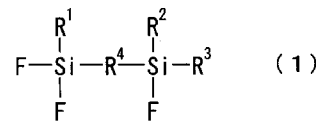
- 1 3 正極
- 1 4 正極集電体
- 1 5 非水電解液
- 1 6 セパレータ
- 1 7 正極端子
- 1 8 負極端子
- 1 9 負極板
- 2 0 負極リード
- 2 1 正極板
- 2 2 正極リード
- 2 3 ケース
- 2 4 絶縁板
- 2 5 ガスケット
- 2 6 安全弁
- 2 7 PTC素子

請求の範囲

[請求項1] リチウムイオンを脱挿入可能な負極、リチウム含有化合物を正極活物質とする正極及びリチウム塩が有機溶媒に溶解した非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

上記リチウム含有化合物がマンガンを含むリチウム含有金属酸化物であり、上記非水電解液が下記一般式（１）で表されるフルオロシラン化合物を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

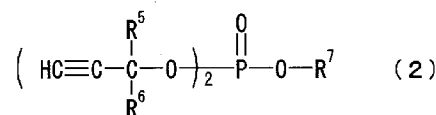
[化1]



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々独立して炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数５～８のシクロアルキル基、炭素数６～８のアリール基又はフッ素原子を表わし、 R^4 は炭素数１～８のアルキレン基又はエーテル基を有する炭素数４～８のアルキレン基を表わす。）

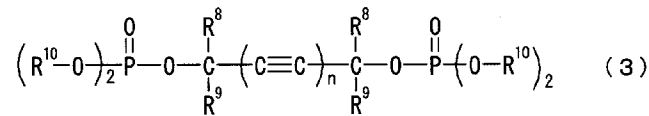
[請求項2] 上記非水電解液が、更に、下記一般式（２）で表される不飽和リン酸エステル化合物又は下記一般式（３）で表される不飽和リン酸エステル化合物を含む請求項１に記載の非水電解液二次電池。

[化2]



（式中、 R^5 及び R^6 は各々独立して水素原子又は炭素数１～８のアルキル基を表わし、 R^7 は炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基又は炭素数１～８のハロゲン化アルキル基を表わす。）

[化3]

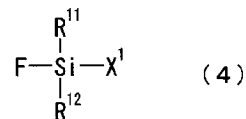


(式中、 R^8 及び R^9 は各々独立して水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表わし、 R^{10} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基又は炭素数1～8のハロゲン化アルキル基を表わし、 n は1又は2を表わす。)

[請求項3]

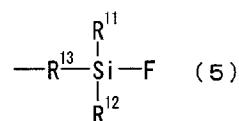
上記非水電解液が、更に、下記一般式(4)で表されるフルオロシラン化合物を含有する請求項1又は2に記載の二次電解液二次電池。

[化4]



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立して炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基、炭素数7～18のアラルキル基を表わし、 X^1 は、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基、炭素数7～18のアラルキル基、下記一般式(5)で表される基又は下記一般式(6)で表される基を表わす。)

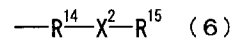
[化5]



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は、上記一般式(4)と同義であり、 R^{13} は炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルケニレン基、炭素数2～8のアルキニレン基又は炭素数6～18のアリーレン基を表わす。

)

[化6]

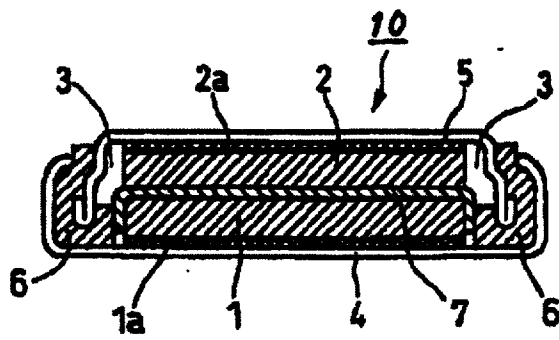


(式中、 R^{14} は炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルケニレン基、炭素数2～8のアルキニレン基又は炭素数6～18のアリーレン基を表わし、 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のハロゲン化アルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のハロゲン化アリール基又は炭素数7～18のアラルキル基を表わし、 X^2 は酸素原子、 $-C(=O)-O-$ 基又は $-O-C(=O)-$ 基を表わす。)

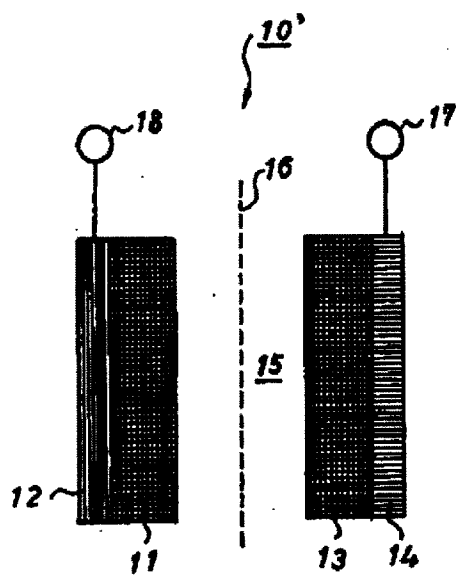
[請求項4]

請求項1～3の何れか1項に記載の非水電解液二次電池に使用される非水電解液。

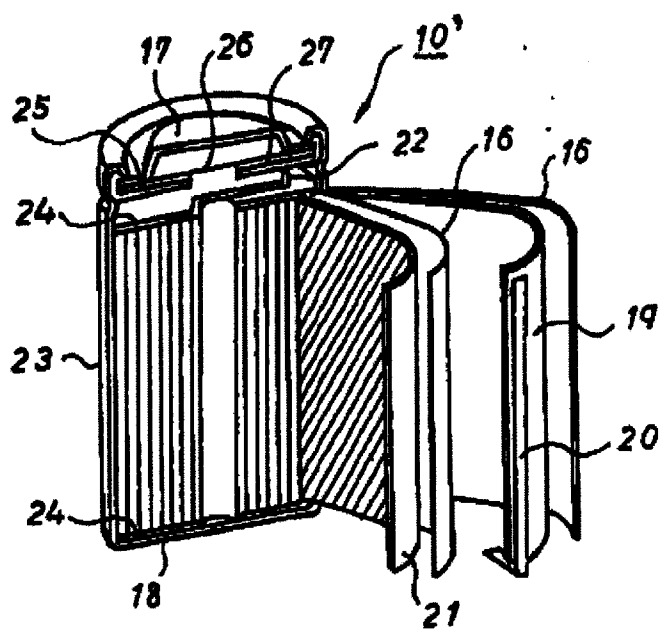
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

H01M10/0567, H01M10/052

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)

JSTPlus (JDreamII), YB04?/CC * RICHUUM|HISUI|YUKI DENKAI|Li (9W) DENCHI|

BATTERY * (JIFURUORO + TORIFURUORO) * (SHIRIRU + SHIRAN) (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2011-82001 A (Sony Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraph [0064]; examples 2-2, 2-4 (Family: none)	1, 4
Y	JP 2009-512148 A (Solvay Fluor GmbH), 19 March 2009 (19.03.2009), claims; paragraph [0020] & US 2009/0197167 A1 & EP 1938404 A & WO 2007/042471 A1 & DE 102005048802 A & KR 10-2008-0059182 A & CN 101283466 A	1, 4
Y A	JP 2010-238506 A (Sanwayuka Industry Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraphs [0026] to [0027], [0038] (Family: none)	1, 4 3

☒ 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

10 January, 2012 (10.01.12)

Date of mailing of the international search report

17 January, 2012 (17.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-171981 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; paragraphs [0021] to [0024] (Family: none)	3
A	JP 2004-87459 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims; paragraphs [0016] to [0018] (Family: none)	3
A	JP 2002-198092 A (Wilson Greatbatch Ltd.), 12 July 2002 (12.07.2002), claims; paragraphs [0027] to [0029] & US 2003/0113635 A1 & EP 1213782 A2 & CA 2353751 A1	2
P, A	JP 2011-77029 A (ADEKA Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims (Family: none)	1-4
E, A	JP 2011-222450 A (Denso Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
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（I P C））

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	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）

JSTPlus(JDreamII) YB04?/CC*リチウム|非水|有機電解|L i (9W)電池|バッテリー*(ジフルオロ+トリフルオロ)*(シリル+シラン)

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
P, X	JP 2011-82001 A（ソニー株式会社）2011.04.21, 特許請求の範囲, [0064], 実施例 2-2, 2-4（ファミリーなし）	1, 4
Y	JP 2009-512148 A（ゾルファイ フルーオル ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）2009.03.19, 特許請求の範囲, [0020] & US 2009/0197167 A1 & EP 1938404 A & WO 2007/042471 A1 & DE 102005048802 A & KR 10-2008-0059182 A & CN 101283466 A	1, 4

☒ 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 0 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 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）

土橋 敬介

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

4 X

3 8 3 9

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
Y A	JP 2010-238506 A (三和油化工業株式会社) 2010. 10. 21, 特許請求の範囲, [0026]-[0027], [0038] (ファミリーなし)	1, 4 3
A	JP 2004-171981 A (三井化学株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲, [0021]-[0024] (ファミリーなし)	3
A	JP 2004-87459 A (三菱化学株式会社) 2004. 03. 18, 特許請求の範囲, [0016]-[0018] (ファミリーなし)	3
A	JP 2002-198092 A (ウィルソン グレイトバッチ リミテッド) 2002. 07. 12, 特許請求の範囲, [0027]-[0029] & US 2003/0113635 A1 & EP 1213782 A2 & CA 2353751 A1	2
P, A	JP 2011-77029 A (株式会社A D E K A) 2011. 04. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
E, A	JP 2011-222450 A (株式会社デンソー) 2011. 11. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4