(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 1 月 26 日(26.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/011586 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 6/16* (2006.01)
H01G 9/038 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066755

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 22 日(22.07.2011)

(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 2010-166445 2010 年 7 月 23 日(23.07.2010) JP
特願 2010-202759 2010 年 9 月 10 日(10.09.2010) JP
特願 2010-273056 2010 年 12 月 7 日(07.12.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 浩司(ABE, Koji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 島本 圭(SHIMAMOTO, Kei) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 片岡 誠, 外(KATAOKA, Makoto et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号ブリヂストン虎ノ門ビル６階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, RO, RS, RU, 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, 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), 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, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT UTILIZING SAME

(54) 発明の名称 : 非水電解液及びそれを用いた電気化学素子

(57) **Abstract**: The present invention relates to a non-aqueous electrolytic solution which can exhibit improved electrochemical properties in a broad temperature range and an electrochemical element produced utilizing the non-aqueous electrolytic solution. Specifically provided are: (1) a non-aqueous electrolytic solution in which an electrolyte salt is dissolved in a non-aqueous solvent, and which is characterized in that an organic tin compound represented by a specific general formula is contained in an amount of 0.001-5 mass%; and (2) an electrochemical element which comprises a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolytic solution comprising a non-aqueous solvent and an electrolyte salt dissolved in the non-aqueous solvent, and which is characterized in that the non-aqueous electrolytic solution is the non-aqueous electrolytic solution (1).

(57) 要約: 本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた電気化学素子に関する。 （１）非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に特定の一般式で表される有機スズ化合物が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とする非水電解液、及び（２）正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた電気化学素子において、非水電解液が前記（１）の非水電解液であることを特徴とする電気化学素子である。

WO 2012/011586 A1

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解液及びそれを用いた電気化学素子

技術分野

[0001] 本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた電気化学素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気化学素子、特にリチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の小型電子機器、電気自動車や電力貯蔵用として広く使用されている。これらの電子機器や自動車は、真夏の高温下や極寒の低温下等広い温度範囲で使用される可能性があるため、広い温度範囲でバランス良く電気化学特性を向上させることが求められている。

特に地球温暖化防止のため、CO_2排出量を削減することが急務となっており、リチウム二次電池やキャパシタ等の電気化学素子からなる蓄電装置を搭載した環境対応車の中でも、ハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）、プラグインハイブリッド電気自動車（ＰＨＥＶ）、バッテリー電気自動車（ＢＥＶ）の早期普及が求められている。しかしながら自動車は移動距離が長いため、熱帯の非常に暑い地域から極寒の地域まで幅広い温度範囲の地域で使用される可能性がある。従って、これらの車載用の電気化学素子は、高温から低温まで幅広い温度範囲で使用しても電気化学特性が劣化しないことが要求されている。

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

[0003] リチウム二次電池は、主にリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩と非水溶媒からなる非水電解液から構成され、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）等のカーボネートが使用されている。

また、負極としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属

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

[0004] 例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の高結晶化した炭素材料を負極材料として用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、サイクル特性の低下を生じることが分かっている。また、非水溶媒の分解物が蓄積すると、負極へのリチウムの吸蔵及び放出がスムーズにできなくなり、広い温度範囲での電気化学特性が低下しやすくなる。

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

一方、正極として、例えば$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiFePO_4$等を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の非水溶媒が充電状態で正極材料と非水電解液との界面において、局部的に一部酸化分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、やはり広い温度範囲での電気化学特性の低下を生じることが分かっている。

[0005] 以上のように、正極上や負極上で非水電解液が分解するときの分解物やガスにより、リチウムイオンの移動が阻害されたり、電池が膨れたりすることで電池性能が低下していた。そのような状況にも関わらず、リチウム二次電池が搭載されている電子機器の多機能化はますます進み、電力消費量が増大する流れにある。そのため、リチウム二次電池の高容量化はますます進んでおり、電極の密度を高めたり、電池内の無駄な空間容積を減らす等、電池内

の非水電解液の占める体積が小さくなっている。従って、少しの非水電解液の分解で、広い温度範囲での電気化学特性が低下しやすい状況にある。

特許文献１には、特定の有機スズ化合物を含有する非水電解液が提案されており、例えば、ジブチルスズ（１－アリロキシメチル）エチレングリコラートやジブチルスズビス（アセチルアセトネート）を添加した電解液を用いて、６０℃でのサイクル特性等の向上が示唆されている。

特許文献２には、特定の構造を有するスズ化合物（ビス（アセチルアセトナート）スズ（ＩＩ）とテトラブチルスズの組み合わせ等）を非水電解液中に含有させた場合、２５℃でのサイクル特性、６０℃での充電保存特性が良好となることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００３－１７３８１６号公報

特許文献2：ＷＯ２００７／０２３７００号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた電気化学素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記従来技術の非水電解液の性能について詳細に検討した。その結果、前記特許文献の非水電解液では、低温でのサイクル特性や高温保存後の低温放電特性等の広い温度範囲での電気化学特性を向上させるという課題に対しては、十分に満足できるとは言えないのが実情であった。

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に特定の有機スズ化合物を０．００１～５質量％含有させることで、広い温度範囲での電気化学特性、特にリチウム電池の電気化学特性を改善できることを見

出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、下記の（１）及び（２）を提供するものである。

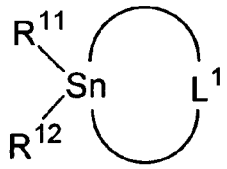
（１）非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に下記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の１種以上が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とする非水電解液。

[0010] [化1]

$$SnR^1R^2R^3R^4 \qquad (I)$$

[0011] （式中、R^1は、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、又は炭素数２～８のアルキニル基を示し、R^2～R^4は、それぞれ独立に、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６～１２のアリール基を示す。R^1～R^4の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[0012] [化2]

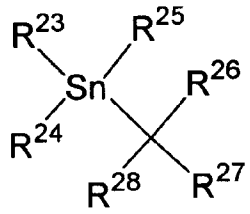


(II)

[0013] （式中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立に、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６～１２のアリール基を示し、L^1は、炭素数２～１０のアルキレン基、又は炭素数４～１０のアルケニレン基を示す。R^{11}及びR^{12}は互いに結合して環を形成してもよい。R^{11}、R^{12}、L^1の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[0014]

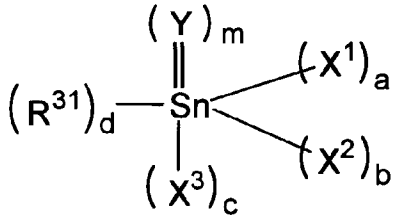
[化3]



(III)

[0015] (式中、R^{23}～R^{25}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、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６～１２のアリール基を示し、R^{26}及びR^{27}は、それぞれ独立に、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、又は炭素数２～６のアルキニル基を示す。R^{26}及びR^{27}は互いに結合して環を形成してもよい。R^{28}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、又は炭素数２～６のアルキニル基を示す。R^{23}～R^{28}の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

[0016] [化4]



(IV)

(式中、X^1、X^2及びX^3は、それぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子を含む下記の置換基を示し、

[0017] [化5]

$-OSO_2R^{32}$ $-OC(O)R^{32}$ $-OR^{32}$ $-SR^{32}$ $-S-L^3-OC(O)OR^{32}$

$-OC(R^{32})=CHC(O)R^{32}$ $-OC(R^{33})=CHC(O)R^{32}$

また、X^1及びX^2は互いに結合し、下記の置換基であってもよい。

[0018]

[化6]

$$-O-L^3-O- \quad -S-L^3-S- \quad -S-L^3-O- \quad -S-L^3-C(O)O-$$

R^{31}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６～１２のアリール基を示し、R^{32}及びR^{33}は、炭素数１～８のアルキル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、Ｙは、酸素原子又は硫黄原子を示し、Ｌはエーテル結合又は炭素－炭素不飽和結合を有してもよい炭素数１～８のアルキレン基を示す。R^{31}、R^{32}、R^{33}及びL^3の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ａ、ｂ及びｃは０又は１を示し、ｄは１～３の整数を示し、ｍは０又は１を示す。ｍ＝０場合、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝４であり、ｍ＝１の場合、ａ＝ｂ＝ｃ＝０、ｄ＝２である。）

[0019] （２）正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた電気化学素子において、非水電解液が前記（１）の非水電解液であることを特徴とする電気化学素子。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、広い温度範囲での電気化学特性、特に低温でのサイクル特性や高温保存後の低温放電特性を向上できる非水電解液及びそれを用いたリチウム電池等の電気化学素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明は、非水電解液及びそれを用いた電気化学素子に関する。

本発明の非水電解液は、非水電解液中に前記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の１種以上が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とするが、より具体的には、下記（１）～（３）の態様の非水電解液であることが好ましい。

（１）非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含み、該鎖状カーボネートが

少なくとも対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方を含み、該対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く、更に、非水電解液中に下記一般式（Ｉ）で表される有機スズ化合物が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とする非水電解液（以下、「第Ｉ発明」という）。

[0022] [化7]

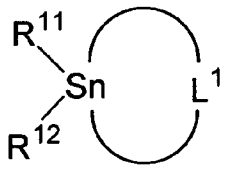


（Ｉ）

[0023] （式中、R^1～R^4は前記のとおりである。）

（２）非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に下記一般式（II）及び／又は（III）で表される有機スズ化合物が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とする非水電解液。（以下、「第II発明」という）。

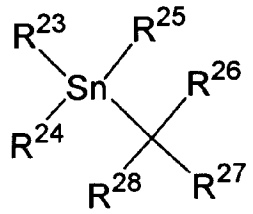
[0024] [化8]



（II）

[0025] （式中、R^{11}、R^{12}及びL^1は前記のとおりである。）

[0026] [化9]



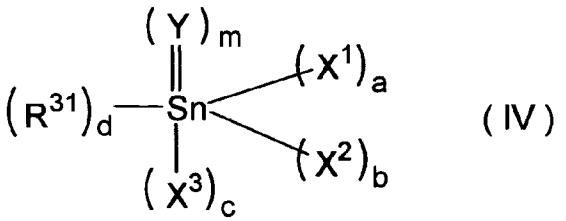
（III）

[0027] （式中、R^{23}～R^{28}は前記のとおりである。）

[0028] （３）非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒が、環状カーボネートと鎖状エステルを含み、環状カーボネートが少なく

ともフッ素原子又は炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートを含み、更に、非水電解液中に下記一般式（IV）で示される有機スズ化合物が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とする非水電解液。（以下、「第III発明」という）。

[0029] [化10]



（IV）

（式中、X^1、X^2、X^3、Y及びR^{31}は前記のとおりである。）

[0030] ［第Ｉ発明］

第Ｉ発明の非水電解液が、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できる理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

第Ｉ発明の非水電解液が含有する前記一般式（Ｉ）で表される有機スズ化合物は、スズ元素に４つの置換基を有し、そのうちの少なくとも１つは脂肪族置換基であり、更に、残りの３つの置換基は脂肪族又は芳香族の炭化水素置換基である。更に非水電解液中には被膜の耐熱性を高める働きをする対称鎖状カーボネートと被膜の過度の緻密化を防ぐ非対称鎖状カーボネートの両方の鎖状カーボネートが含まれ、特に非対称鎖状カーボネートの方が多く含まれると、前記の有機スズ化合物由来の被膜と鎖状カーボネート由来の被膜が相俟って一段と耐熱性が高く、しかも低温での放電性能に優れた被膜となるためと考えられる。そのため低温から高温まで広い温度範囲での電気化学特性が著しく向上する特異的な効果をもたらすことが分かった。

[0031] 第Ｉ発明の非水電解液に含まれる有機スズ化合物は、下記一般式（Ｉ）で表される。

[0032]

[化11]

$$SnR^1R^2R^3R^4 \qquad (I)$$

[0033] 前記一般式（Ｉ）のＲ[1]は、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基を示し、炭素数４～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数３～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基がより好ましく、炭素数５～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基が特に好ましい。

また、Ｒ[2]～Ｒ[4]は、それぞれ独立に、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、炭素数４～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数３～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基がより好ましく、炭素数５～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基が特に好ましい。

ここで、Ｒ[1]～Ｒ[4]の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。また、Ｒ[1]とＲ[2]～Ｒ[4]の群のいずれかの置換基が異なっているとより好ましい。

[0034] Ｒ[1]の具体例としては、（ｉ）メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素で置換されたアルキル基、（ｉｉ）ビニル基、２－プロペン－１－イル基、２－ブテン－１－イル基、３－ブテン－１－イル基、４－ペンテン－１－イル基、５－ヘキセン－１－イル基等の直鎖のアルケニル基等の直鎖のアルケニル基、又は２－メチル－１－プロペン－１－イル基、２－メチル－２－プロペン－１－イル基３－ブテン－２－イル基、２－メチル－１－プロペン－１－イル基、２－メチル－２－プロペン－１－イル基、３

ーペンチンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブテンー２ーイル基、３ーメチルー２ーブテンー１ーイル基等の分枝鎖のアルケニル基、（iii）２ープロピンー１ーイル基、２ーブチンー１ーイル基、３ーブチンー１ーイル基、４ーペンチンー１ーイル基、５ーヘキシンー１ーイル基等の直鎖のアルキニル基、又は３ーブチンー２ーイル基、３ーペンチンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブチンー２ーイル基等の分枝鎖のアルキニル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ｎーブチル基、ｎーペンチル基、ｎーペンチル基、ｎーヘキシル基、ｎーヘプチル基、ｎーオクチル基、２ープロペンー１ーイル基が更に好ましく、ｎーペンチル基、ｎーヘキシル基、ｎーヘプチル基、ｎーオクチル基が特に好ましい。

[0035] R^2～R^4の具体例としては、（i）メチル基、エチル基、ｎープロピル基、ｎーブチル基、ｎーペンチル基、ｎーヘキシル基、ｎーヘプチル基、ｎーオクチル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏープロピル基、ｓｅｃーブチル基、ｔｅｒｔーブチル基、ｔｅｒｔーアミル基等の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２ートリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素で置換されたアルキル基、（ii）ビニル基、２ープロペンー１ーイル基、２ーブテンー１ーイル基、３ーブテンー１ーイル基、４ーペンテンー１ーイル基、５ーヘキセンー１ーイル基等の直鎖のアルケニル基等の直鎖のアルケニル基、又は３ーブテンー２ーイル基、２ーメチルー１ープロペンー１ーイル基、２ーメチルー２ープロペンー１ーイル基、３ーペンチンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブテンー２ーイル基、３ーメチルー２ーブテンー１ーイル基等の分枝鎖のアルケニル基、（iii）２ープロピンー１ーイル基、２ーブチンー１ーイル基、３ーブチンー１ーイル基、４ーペンチンー１ーイル基、５ーヘキシンー１ーイル基等の直鎖のアルキニル基、又は３ーブチンー２ーイル基、３ーペンチンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブチンー２ーイル基等の分枝鎖のアルキニル基、（iv）フェニル基、２ーメチルフェニル基、３ーメチルフェニル基、４ーメチルフェニル基、４ーｔｅｒｔ-ブチルフェニル基、４ーメトキシフェニル基、２，４，６ートリメ

チルフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基、３，４－ジフルオロフェニル基、２，４，６－トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基等のアリール基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－プロペン－１－イル基が好ましく、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基が更に好ましい。

[0036] 前記一般式（Ｉ）で表される有機スズ化合物の具体例としては、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ、テトラプロピルスズ、テトラ（プロパン－２－イル）スズ、テトラブチルスズ、テトラ（２－メチルプロパン－１－イル）スズ、テトラ（ブタン－２－イル）スズ、テトラペンチルスズ、テトラヘキシルスズ、テトラヘプチルスズ、テトラオクチルスズ、テトラシクロヘキシルスズ、テトラビニルスズ、テトラ（２－プロペン－１－イル）スズ、トリメチルビニルスズ、トリメチル（２－プロペン－１－イル）スズ、トリブチルメチルスズ、トリブチル（２－メチルプロパン－２－イル）スズ、トリブチル（２－メチルブタン－２－イル）スズ、トリブチルビニルスズ、トリブチル（２－プロペン－１－イル）スズ、（２－ブテン－１－イル）トリブチルスズ、（３－ブテン－１－イル）トリブチルスズ、トリブチル（４－ペンテン－１－イル）スズ、トリブチル（５－ヘキセン－１－イル）スズ、トリブチル（２－メチル－１－プロペン－１－イル）スズ、トリブチル（２－メチル－２－プロペン－１－イル）スズ、トリブチル（３－ブテン－２－イル）スズ、トリブチル（３－ペンテン－２－イル）スズ、トリブチル（３－メチル－２－ブテン－１－イル）スズ、トリブチル（２－メチル－３－ブテン－２－イル）スズ、トリブチル（２－プロピン－１－イル）スズ、トリブチル（２－ブチン－１－イル）スズ、トリブチル（３－ブチン－１－イル）スズ、トリブチル（４－ペンチン－１－イル）スズ、トリブチル（５－ヘキシン－１－イル）スズ、トリブチル（３－ブチン－２－イル）スズ、トリブ

チル（３－ペンチン－２－イル）スズ、トリブチル（２－メチル－３－ブチン－２－イル）スズ、トリメチルフェニルスズ、トリブチルフェニルスズ、トリブチル（４－メチルフェニル）スズ、トリブチル（４－メトキシフェニル）スズ、トリブチル（４－フルオロフェニル）スズ、トリブチル（２，６－ジフルオロフェニル）スズ、トリブチル（２，３，４，５，６－ペンタフルオロフェニル）スズ、トリブチル（４－トリフルオロメチルフェニル）スズ、トリブチル（フルオロメチル）スズ、トリフルオロメチルトリメチルスズ、トリブチル（トリフルオロメチル）スズ、トリブチル（２，２，２－トリフルオロエチル）スズ、ジブチルジメチルスズ、ジブチルジシクロヘキシルスズ、ジブチルジビニルスズ、ジブチルジ（２－プロペン－１－イル）スズ、ジブチルジ（２－プロピン－１－イル）スズ、ジメチルジフェニルスズ、ジブチルジフェニルスズが好適に挙げられる。

[0037] これらの中でも、テトラブチルスズ、テトラペンチルスズ、テトラヘキシルスズ、テトラヘプチルスズ、テトラオクチルスズ、テトラ（２－プロペン－１－イル）スズ、トリブチル（２－プロペン－１－イル）スズ、ジブチルジ（２－プロペン－１－イル）スズがより好ましく、テトラペンチル)スズ、テトラヘキシル)スズ、テトラヘプチルスズ、テトラオクチル)スズ、トリブチル(２－プロペン－１－イルスズがさらに好ましく、テトラペンチル)スズ、テトラヘキシルスズ、テトラヘプチルスズ、テトラオクチルスズが特に好ましい。

R^1～R^4の置換基が上記の範囲の場合に、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できるので好ましい。

[0038] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式（Ｉ）で表される有機スズ化合物の含有量は、非水電解液中に０．００１～５質量％が好ましい。該含有量が５質量％以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また０．００１質量％以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に０．０１質量％以上が好ましく、０．０３質量％以上が

より好ましく、０．０５質量％以上が更に好ましく、その上限は、１質量％以下が好ましく、０．４質量％以下がより好ましく、０．２質量％以下が更に好ましく、０．１質量％以下が特に好ましい。

本発明の非水電解液において、前記一般式（Ｉ）で表される有機スズ化合物を以下に述べる非水溶媒、電解質塩、更にその他の添加剤を組み合わせることにより、広い温度範囲での電気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。

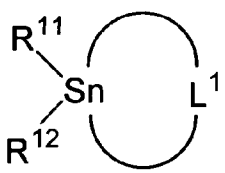
[0039] ［第II発明］

第II発明の非水電解液が、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できる理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

第II発明の非水電解液が含有する前記一般式（II）及び／又は（III）で表される有機スズ化合物は、スズ元素に４つの置換基を有し、そのうちの少なくとも２つが脂肪族置換基であり、互いに結合して環を形成した構造を有する（一般式（II））か、もしくは、少なくとも１つの置換基がスズ元素と結合する炭素を有し、この炭素に更に２つの脂肪族置換基を有している（一般式（III））。このような特定構造を有する有機スズ化合物を非水電解液中に含有させることにより、スズ元素に由来した耐熱性の高い被膜と環構造もしくは分枝構造を有する嵩高い置換基による立体的な効果により、耐熱性が高く、しかも低温での放電性能に優れた被膜となると考えられる。そのため低温から高温まで広い温度範囲での電気化学特性が著しく向上する特異的な効果をもたらすことが分かった。

[0040] 第II発明の非水電解液に含まれる有機スズ化合物は、下記一般式（II）及び／又は（III）で表される。

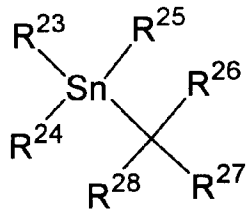
[0041] [化12]



（II）

[0042] （式中、R^{11}、R^{12}及びL^1は前記のとおりである。）

[0043] [化13]



(III)

[0044] （式中、R^{23}～R^{28}は前記のとおりである。）

[0045] 前記一般式（II）のR^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立に炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、炭素数４～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、又は炭素数３～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基がより好ましく、炭素数５～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、又は炭素数３～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基が更に好ましい。

また、R^{11}及びR^{12}が、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基であり、互いに環を形成していてもよく、この場合、好ましい環を構成する連結鎖はL^1と同様である。

L^1は、炭素数２～１０の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基、又は炭素数４～１０の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニレン基を示し、炭素数４～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基、又は炭素数４～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基がより好ましく、炭素数４～６の直鎖のアルキレン基が更に好ましい。

R^{11}、R^{12}、L^1の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

[0046] R^{11}及びR^{12}の具体例としては、（ｉ）メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等の分枝鎖のアルキル基、フル

オロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素で置換されたアルキル基、（ii）ビニル基、２－プロペン－１－イル基、２－ブテン－１－イル基、３－ブテン－１－イル基、４－ペンテン－１－イル基、５－ヘキセン－１－イル基等の直鎖のアルケニル基、又は３－ブテン－２－イル基、２－メチル－１－プロペン－１－イル基、２－メチル－２－プロペン－１－イル基、３－ペンテン－２－イル基、２－メチル－３－ブテン－２－イル基、３－メチル－２－ブテン－１－イル基等の分枝鎖のアルケニル基、（iii）エチニル基、２－プロピン－１－イル基、２－ブチン－１－イル基、３－ブチン－１－イル基、４－ペンチン－１－イル基、５－ヘキシン－１－イル基等の直鎖のアルキニル基、又は３－ブチン－２－イル基、３－ペンチン－２－イル基、２－メチル－３－ブチン－２－イル基等の分枝鎖のアルキニル基、（iv）フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－ｔｅｒｔ-ブチルフェニル基、４－メトキシフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基、３，４－ジフルオロフェニル基、２，４，６－トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基等のアリール基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－プロペン－１－イル基が好ましく、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－プロペン－１－イル基が更に好ましい。

R^{11}及びR^{12}が、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基であり、互いに環を形成している場合の具体例としては、エタン－１，２－ジイル基、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，

６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基が好ましく、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基が更に好ましい。

[0047] L^1の具体例としては、エタン－１，２－ジイル基、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基が好ましく、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基が更に好ましい。

[0048] 前記一般式（II）で表される有機スズ化合物の具体例としては、１，１－ジメチル－１－スタンナシクロプロパン、１，１－ジブチル－１－スタンナシクロプロパン、１，１－ジペンチル－１－スタンナシクロプロパン、１，１－ジ（２－プロペン－１－イル）－１－スタンナシクロプロパン、１，１－ジメチル－１－スタンナシクロブタン、１，１－ジブチル－１－スタンナシクロブタン、１，１－ジペンチル－１－スタンナシクロブタン、１，１－ジ（２－プロペン－１－イル）－１－スタンナシクロブタン、１，１－ジメチル－１－スタンナシクロペンタン、１，１－ジエチル－１－スタンナシクロペンタン、１－ブチル－１－メチル－１－スタンナシクロペンタン、１，１－ジブチル－１－スタンナシクロペンタン、１，１－ジペンチル－１－スタンナシクロペンタン、１，１－ジ（２－プロペン－１－イル）－１－スタンナシクロペンタン、１，１－ジメチル－１－スタンナシクロヘキサン、１，１－ジエチル－１－スタンナシクロヘキサン、１－ブチル－１－メチル－１－スタンナシクロヘキサン、１，１－ジブチル－１－スタンナシクロヘキサン、１，１－ジペンチル－１－スタンナシクロヘキサン、１，１－ジ（２－プロペン－１－イル）－１－スタンナシクロヘキサン、１，１，４，４－テトラメチル－１－スタンナシクロヘキサン、１，１－ジブチル－４，４－

ジメチルー１ースタンナシクロヘキサン、１，１ージメチルー１ースタンナシクロヘプタン、１，１ージブチルー１ースタンナシクロヘプタン、１，１ージペンチルー１ースタンナシクロヘプタン、１，１ージ（２ープロペンー１ーイル）ー１ースタンナシクロヘプタン、１，１ージメチルー１ースタンナシクロオクタン、１，１ージブチルー１ースタンナシクロオクタン、１，１ージペンチルー１ースタンナシクロオクタン、１，１ージ（２ープロペンー１ーイル）ー１ースタンナシクロオクタン、５ースタンナスピロ［４，４］ノナン、５ースタンナスピロ［４，５］デカン、６ースタンナスピロ［５，５］ウンデカン、３，３，９，９ーテトラメチルー６ースタンナスピロ［５，５］ウンデカン、７ースタンナスピロ［６，６］トリデカンが好適に挙げられる。

［0049］ 上記化合物の中でも、１，１ージブチルー１ースタンナシクロペンタン、１，１ージペンチルー１ースタンナシクロペンタン、１，１ージ（２ープロペンー１ーイル）ー１ースタンナシクロペンタン、１，１ージブチルー１ースタンナシクロヘキサン、１，１ージペンチルー１ースタンナシクロヘキサン、１，１ージ（２ープロペンー１ーイル）ー１ースタンナシクロヘキサン、１，１ージブチルー１ースタンナシクロヘプタン、１，１ージペンチルー１ースタンナシクロヘプタン、１，１ージ（２ープロペンー１ーイル）ー１ースタンナシクロヘプタン、６ースタンナスピロ［５，５］ウンデカン、７ースタンナスピロ［６，６］トリデカンがより好ましい。

［0050］ 前記一般式（III）のＲ^{23}～Ｒ^{25}は、それぞれ独立に、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、炭素数３～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数５～７のシクロアルキル基、又は炭素数３～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基がより好ましく、炭素数３～８の分枝鎖のアルキル基又は炭素数５～７のシクロアルキル基が更に好ましい。Ｒ^{23}～Ｒ^{25}のうち、１個以上が炭素数３～８の分枝鎖のアルキル基

、又は炭素数５～７のシクロアルキル基であることが好ましく、２個以上が炭素数３～８の分枝鎖のアルキル基、又は炭素数５～７のシクロアルキル基であると更に好ましい。

R^{26}及びR^{27}は、それぞれ独立に、炭素数１～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数２～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基を示し、炭素数１～４の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～４の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基がより好ましい。R^{26}及びR^{27}は互いに結合して環を形成しているとより好ましく、この場合、環を構成する炭素数は３～９がより好ましく４～６が更に好ましい。

R^{28}は、水素原子、炭素数１～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、又は炭素数２～６の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基を示し、水素原子、炭素数１～４の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、又は炭素数２～４の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基がより好ましい。

R^{23}～R^{28}の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

[0051] 前記一般式（III）のR^{23}～R^{25}の具体例としては、(i)メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルキル基、(ii)ビニル基、２－プロペン－１－イル基、２－ブテン－１－イル基、３－ブテン－１－イル基、４－ペンテン－１－イル基、５－ヘキセン－１－イル基等の直鎖のアルケニル基、又は３－ブテン－２－イル基、２－メチル－１－プロペン－１－イル基、２－メチル－２－プロペン－１－イル基、３－ペンテン－２－イル基、２－メチル－３－ブテン－２－イル基、３－メチル－２－ブテン－１－イル基等の分枝鎖のアルケニル基、(iii)エチニル基、２

ープロピンー１ーイル基、２ーブチンー１ーイル基、３ーブチンー１ーイル基、４ーペンチンー１ーイル基、５ーヘキシンー１ーイル基等の直鎖のアルキニル基、又は３ーブチンー２ーイル基、３ーペンチンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブチンー２ーイル基等の分枝鎖のアルキニル基、(iv)シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ｎーブチル基、ｎーペンチル基、ｎーヘキシル基、ビニル基、２ープロペンー１ーイル基、２ープロピンー１ーイル基、ｉｓｏープロピル基、ｓｅｃーブチル基、ｔｅｒｔーブチル基、ｔｅｒｔーアミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基が好ましく、ｉｓｏープロピル基、ｔｅｒｔーブチル基、ｔｅｒｔーアミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が更に好ましい。

[0052] R^{26}及びR^{27}の具体例としては、(i)メチル基、エチル基、ｎープロピル基、ｎーブチル基、ｎーペンチル基、ｎーヘキシル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏープロピル基、ｓｅｃーブチル基、ｔｅｒｔーブチル基、ｔｅｒｔーアミル基等の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２ートリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルキル基、(ii)ビニル基、２ープロペンー１ーイル基、２ーブテンー１ーイル基、３ーブテンー１ーイル基、４ーペンテンー１ーイル基、５ーヘキセンー１ーイル基等の直鎖のアルケニル基、又は３ーブテンー２ーイル基、２ーメチルー１ープロペンー１ーイル基、２ーメチルー２ープロペンー１ーイル基、３ーペンテンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブテンー２ーイル基、３ーメチルー２ーブテンー１ーイル基等の分枝鎖のアルケニル基、(iii)エチニル基、２ープロピンー１ーイル基、２ーブチンー１ーイル基、３ーブチンー１ーイル基、４ーペンチンー１ーイル基、５ーヘキシンー１ーイル基等の直鎖のアルキニル基、又は３ーブチンー２ーイル基、３ーペンチンー２ーイル基、２ーメチルー３ーブチンー２ーイル基等の分枝鎖のアルキニル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、ｎープ

ロピル基、ｉｓｏープロピル基、ビニル基、２－プロペン－１－イル基、エチニル基、２－プロピン－１－イル基が好ましく、メチル基、エチル基、ビニル基が更に好ましい。

R^{28}の具体例としては、水素原子であってもよいこと以外はR^{26}及びR^{27}と同じであり、水素原子、メチル基、エチル基、ｎープロピル基、ｉｓｏープロピル基、ビニル基、２－プロペン－１－イル基、エチニル基、２－プロピン－１－イル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基が更に好ましい。

R^{26}及びR^{27}は互いに結合して環を形成しているとより好ましく、Ｓｎ原子に結合する置換基（－Ｃ$R^{26}$$R^{27}$$R^{28}$）の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が好適に挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基が更に好ましい。

[0053] 前記一般式（Ｉ）で表される有機スズ化合物の具体例としては、トリメチル（ｉｓｏ-プロピル）スズ、（ｓｅｃ-ブチル）トリメチルスズ、（ｔｅｒｔ-ブチル）トリメチルスズ、（ｔｅｒｔ-アミル）トリメチルスズ、トリブチル（ｉｓｏ-プロピル）スズ、トリブチル（ｓｅｃ-ブチル）スズ、トリブチル（ｔｅｒｔ-ブチル）スズ、（ｔｅｒｔ-アミル）トリブチルスズ、トリペンチル（ｉｓｏ-プロピル）スズ、（ｓｅｃ-ブチル）トリペンチルスズ、（ｔｅｒｔ-ブチル）トリペンチルスズ、（ｔｅｒｔ-アミル）トリペンチルスズ、　トリヘキシル（ｉｓｏ-プロピル）スズ、（ｓｅｃ-ブチル）トリヘキシルスズ、（ｔｅｒｔ-ブチル）トリヘキシルスズ、（ｔｅｒｔ-アミル）トリヘキシルスズ、トリオクチル（ｉｓｏ-プロピル）スズ、（ｓｅｃ-ブチル）トリオクチルスズ、（ｔｅｒｔ-ブチル）トリオクチルスズ、（ｔｅｒｔ-アミル）トリオクチルスズ、ジメチルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、ジ（ｓｅｃ-ブチル）ジメチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-ブチル）ジメチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-アミル）ジメチルスズ、ジブチルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、ジブチルジ（ｓｅｃ-ブチル）スズ、ジブチルジ（ｔｅｒｔ-ブチル）スズ、ジ（ｔｅｒｔ-アミル）ジブチルスズ、ジペンチルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、

ジ（ｓｅｃ-ブチル）ジペンチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-ブチル）ジペンチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-アミル）ジペンチルスズ、　ジヘキシルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、ジ（ｓｅｃ-ブチル）ジヘキシルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-ブチル）ジヘキシルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-アミル）ジヘキシルスズ、ジオクチルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、ジ（ｓｅｃ-ブチル）ジオクチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-ブチル）ジオクチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-アミル）ジオクチルスズ、テトラ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、テトラ（ｓｅｃ-ブチル）スズ、シクロプロピルトリメチルスズ、トリブチル（シクロプロピル）スズ、シクロプロピルトリペンチルスズ、シクロプロピルトリヘキシルスズ、シクロプロピルトリオクチルスズ、シクロブチルトリメチルスズ、トリブチル（シクロブチル）スズ、シクロブチルトリペンチルスズ、シクロブチルトリヘキシルスズ、シクロブチルトリオクチルスズ、シクロペンチルトリメチルスズ、トリブチル（シクロペンチル）スズ、シクロペンチルトリペンチルスズ、シクロペンチルトリヘキシルスズ、シクロペンチルトリオクチルスズ、シクロヘキシルトリメチルスズ、トリブチル（シクロヘキシル）スズ、シクロヘキシルトリペンチルスズ、シクロヘキシルトリヘキシルスズ、シクロヘキシルトリオクチルスズ、シクロヘプチルトリメチルスズ、トリブチル（シクロヘプチル）スズ、シクロヘプチルトリペンチルスズ、シクロヘプチルトリヘキシルスズ、シクロヘプチルトリオクチルスズ、シクロオクチルトリメチルスズ、トリブチル（シクロオクチル）スズ、シクロオクチルトリペンチルスズ、シクロオクチルトリヘキシルスズ、シクロオクチルトリオクチルスズ、ジ（シクロペンチル）ジメチルスズ、ジブチルジ（シクロペンチル）スズ、ジ（シクロペンチル）ジペンチルスズ、ジ（シクロペンチル）ジヘキシルスズ、ジ（シクロペンチル）ジオクチルスズ、ジ（シクロヘキシル）ジメチルスズ、ジブチルジ（シクロヘキシル）スズ、ジ（シクロヘキシル）ジペンチルスズ、ジ（シクロヘキシル）ジヘキシルスズ、ジ（シクロヘキシル）ジオクチルスズ、トリ（シクロペンチル）メチルスズ、ブチルジトリ（シクロペンチル）スズ、トリ（シクロペンチル）ペンチルスズ、トリ（シクロペンチル）ヘキシルスズ、

トリ（シクロペンチル）オクチルスズ、トリ（シクロヘキシル）メチルスズ、ブチルトリ（シクロヘキシル）スズ、トリ（シクロヘキシル）ペンチルスズ、トリ（シクロヘキシル）ヘキシルスズ、トリ（シクロヘキシル）オクチルスズ、テトラシクロペンチルスズ、テトラシクロヘキシルスズが好適に挙げられる。

[0054] 上記化合物の中でも、ジブチルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、ジブチルジ（ｓｅｃ-ブチル）スズ、ジブチルジ（ｔｅｒｔ-ブチル）スズ、ジペンチルジ（ｉｓｏ-プロピル）スズ、ジ（ｓｅｃ-ブチル）ジペンチルスズ、ジ（ｔｅｒｔ-ブチル）ジペンチルスズ、トリブチル（シクロペンチル）スズ、シクロペンチルトリペンチルスズ、トリブチル（シクロヘキシル）スズ、シクロヘキシルトリペンチルスズ、トリブチル（シクロヘプチル）スズ、シクロヘプチルトリペンチルスズ、ジブチルジ（シクロペンチル）スズ、ジ（シクロペンチル）ジペンチルスズ、ブチルジトリ（シクロペンチル）スズ、トリ（シクロペンチル）ペンチルスズ、テトラシクロペンチルスズがより好ましい。

R^{11}、R^{12}、L^{1}、R^{23}～R^{28}の置換基が上記の範囲の場合に、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できるので好ましい。

[0055] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式（II）及び／又は（III）で表される有機スズ化合物の含有量は、非水電解液中に０．００１～５質量％が好ましい。該含有量が５質量％以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また０．００１質量％以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に０．００８質量％以上が好ましく、０．０２質量％以上がより好ましい。また、その上限は、３質量％以下が好ましく、１質量％以下がより好ましい。

本発明の非水電解液において、前記一般式（II）及び／又は（III）で表される有機スズ化合物を以下に述べる非水溶媒、電解質塩、更にその他の添加剤を組み合わせることにより、広い温度範囲での電気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。

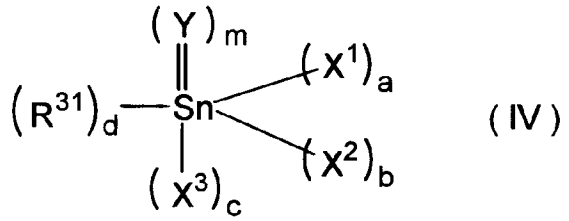
[0056] [第III発明]

第III発明の非水電解液が、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できる理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

第III発明の非水電解液が含有する前記一般式（IV）で示される有機スズ化合物は、スズ元素に置換基を有し、そのうちの少なくとも１つが炭化水素基であり、少なくとも１つの置換基がスズ原子と酸素原子又は硫黄原子を介して結合している。このような特定構造を有する有機スズ化合物とフッ素原子又は炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートを非水電解液中に含有させることにより、スズ原子と酸素原子又は硫黄原子に由来する低温での放電性能に優れるという性質とフッ素原子又は炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートによる高い耐熱性を併せ持つ良質な被膜となると考えられる。そのため低温から高温まで広い温度範囲での電気化学特性が著しく向上する特異的な効果をもたらすことが分かった。

[0057] 第III発明の非水電解液に含まれる有機スズ化合物は、下記一般式（IV）で表される。

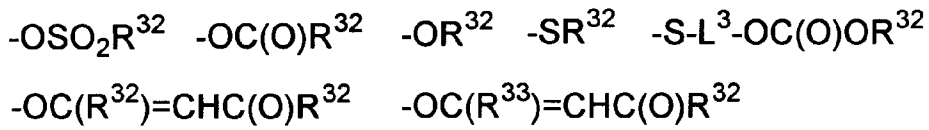
[0058] [化14]



（IV）

（式中、X^1、X^2、及びX^3はそれぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子を含む下記の置換基を示し、

[0059] [化15]



また、X^1及びX^2は互いに結合し、下記の置換基であってもよい。

[0060] [化16]

$$-O-L^3-O- \quad -S-L^3-S- \quad -S-L^3-O- \quad -S-L^3-C(O)O-$$

[0061] 一般式（IV）のR^{31}は、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキニル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、炭素数４～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数３～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルケニル基が好ましい。

R^{32}及びR^{33}は、炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、炭素数１～４の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基が好ましい。

Ｙは酸素原子又は硫黄原子を示し、酸素原子が好ましい。

Ｌは、エーテル結合又は炭素－炭素不飽和結合を有してもよい炭素数１～８の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基を示し、炭素数１～４の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基が好ましい。

R^{31}、R^{32}、R^{33}及びL^3の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

一般式（IV）のａ、ｂ及びｃは０又は１を示し、ｄは１～３の整数を示し、ｍは０又は１を示す。ｍ＝０場合、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝４であり、ｍ＝１の場合、ａ＝ｂ＝ｃ＝０、ｄ＝２である。

[0062] R^{31}の具体例としては、(ｉ)メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルキル基、(ｉｉ)ビニル基、２－プロペン－１－イル基、２－ブテン－１－イル基、３－ブテン－１－イル基、４－ペンテン－１－イル基、５－ヘキセン－１－イル基等の直鎖のアルケニル基、又は３－ブテン－２－イル基、２－メチル－１－プロペン－１－イル基

、２－メチル－２－プロペン－１－イル基、３－ペンテン－２－イル基、２－メチル－３－ブテン－２－イル基、３－メチル－２－ブテン－１－イル基等の分枝鎖のアルケニル基、(iii)エチニル基、２－プロピン－１－イル基、２－ブチン－１－イル基、３－ブチン－１－イル基、４－ペンチン－１－イル基、５－ヘキシン－１－イル基等の直鎖のアルキニル基、又は３－ブチン－２－イル基、３－ペンチン－２－イル基、２－メチル－３－ブチン－２－イル基等の分枝鎖のアルキニル基、(iv)フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－ｔｅｒｔ-ブチルフェニル基、４－メトキシフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基、３，４－ジフルオロフェニル基、２，４，６－トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル基等のアリール基等が好適に挙げられる。これらの中でも、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－プロペン－１－イル基が好ましい。

[0063] Ｒ[32]及びＲ[33]の具体例としては、(i)メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等の直鎖のアルキル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルキル基、(ii)フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－ｔｅｒｔ-ブチルフェニル基、４－メトキシフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－フルオロフェニル基、２，４－ジフルオロフェニル基、２，６－ジフルオロフェニル基、３，４－ジフルオロフェニル基、２，４，６－トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、４－トリフルオロメチルフェニル

基等のアリール基等が好適に挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基が好ましい。

[0064] L^3の具体例としては、メチレン基、エタン－１，２－ジイル基、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基等の直鎖のアルキレン基、１，１－エタンジイル基、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジイル基、１－メチル－１，２－ブタンジイル基、２－メチル－２，４－ペンタンジイル基、１，２－オクタンジイル基等の分枝のアルキレン基、１－（ブチルオキシメチル）エタン－１，２－ジイル基、１－（アリルオキシメチル）エタン－１，２－ジイル基、２－ブテン－１，４－ジイル基等のエーテル結合もしくは炭素－炭素不飽和結合を有するアルキレン基、２，２－ジフルオロプロパン－１，３－ジイル基等の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルキレン基等が好適に挙げられ、中でも、メチレン基、エタン－１，２－ジイル基、プロパン－１，３－ジイル基が好ましい。

X^1、X^2、X^3、Ｙ及びR^{31}の置換基が上記の範囲の場合に、広い温度範囲での電気化学特性を大幅に改善できるので好ましい。

[0065] 前記一般式（IV）で示される化合物としては、次の（ａ）～（ｆ）が挙げられる。

（ａ）有機スズスルホネート〔ｍ＝０、X^1、X^2及びX^3のうち少なくとも１つが、－ＯＳ$O_2$$R^{32}$で示される化合物〕

（ｂ）有機スズカルボキシレート〔ｍ＝０、X^1、X^2及びX^3のうち少なくとも１つが、－ＯＣ（Ｏ）R^{32}で示される化合物〕

（ｃ）有機スズアルコキシド〔ｍ＝０、X^1、X^2及びX^3のうち少なくとも１つが、－ＯR^{32}もしくは、－Ｏ－L^3－Ｏ－で示される化合物〕

（ｄ）有機スズβ－ジカルボニル〔ｍ＝０、X^1、X^2及びX^3のうち少なくとも１つが、－ＯＣ（R^{32}）＝ＣＨＣ（Ｏ）R^{32}、又は－ＯＣ（R^{33}）＝ＣＨＣ（Ｏ）ＯR^{32}で示される化合物〕

（ｅ）有機スズオキシド／サルファイド〔ｍ＝１、Ｙが酸素原子もしくは硫黄原子で示される化合物〕

（ｆ）有機スズチオレート、メルカプトオキシド、メルカプトカルボキシレート〔ｍ＝０、X^1、X^2及びX^3のうち少なくとも１つが、－Ｓ－L^3－Ｓ－、－Ｓ－L^3－Ｏ－、又は－Ｓ－L^3－Ｃ（Ｏ）Ｏ－で示される化合物〕

より具体的には次に示す化合物が例示されるが、下記の例示により何ら制限されるものではない。

[0066] （ａ）有機スズスルホネートとしては、ジメチルスズジメタンスルホネート、ジイソプロピルスズジメタンスルホネート、ジシクロヘキスルスズジメタンスルホネート、ジブチルスズジメタンスルホネート、トリブチルスズメタンスルホネート、モノブチルスズトリメタンスルホネート、ジブチルスズジエタンスルホネート、ジブチルスズビス（トリフルオロメタンスルホネート）、６，６－ジブチル－１，５，２，４，６－ジオキサジチアスズ　２，２，４，４－テトラオキシド〔$(C_4H_9)_2Sn(-OSO_2CH_2SO_2O-)$〕、ジフェニルスズジメタンスルホネート、ジフェニルスズビス（トリフルオロメタンスルホネート）等の$Sn-OSO_2$結合を有する化合物が挙げられる。

これらの中でも、ジメチルスズジメタンスルホネート、ジブチルスズジメタンスルホネート、トリブチルスズメタンスルホネート、モノブチルスズトリメタンスルホネート、ジブチルスズジエタンスルホネート、ジブチルスズビス（トリフルオロメタンスルホネート）、６，６－ジブチル－１，５，２，４，６－ジオキサジチアスズ　２，２，４，４－テトラオキシドが好ましく、ジブチルスズジメタンスルホネート、ジブチルスズジエタンスルホネート、ジブチルスズビス（トリフルオロメタンスルホネート）、６，６－ジブチル－１，５，２，４，６－ジオキサジチアスズ　２，２，４，４－テトラオキシドが更に好ましい。

[0067] （ｂ）有機スズカルボキシレートとしては、ジメチルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジアセテート、トリブチルスズアセテート、ジブチルスズジアクリレート

、ジブチルスズジメタクリレート、ジブチルスズジベンゾエート、ジブチルスズビス（ヘキサフルオロベンゾエート）、ジブチルスズビス（ネオデカノエート）、ジブチルスズビス（２－エチルヘキサノエート）、ジブチルスズジドデカノエート等のＳｎ－ＯＣ（Ｏ）結合を有する化合物が挙げられる。

これらの中でも、ジメチルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジアクリレート、ジブチルスズジメタクリレート、ジブチルスズジベンゾエート、ジブチルスズビス（ヘキサフルオロベンゾエート）、ジブチルスズビス（２－エチルヘキサノエート）が好ましく、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジアクリレート、ジブチルスズジメタクリレート、ジブチルスズジベンゾエートが更に好ましい。

[0068] （ｃ）有機スズアルコキシドとしては、ブチルスズトリメトキシド、ジブチルスズジメトキシド、トリブチルスズメトキシド、ジオクチルスズジメトキシド、ジフェニルスズジメトキシド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズジイソプロポキシド、の一価アルコールのアルコキサイド、ジブチルスズエチレングリコラート、ジビニルスズエチレングリコラート、ジアリルスズエチレングリコラート、ジブチルスズ（１－ヘキシル）エチレングリコラート、ジビニルスズ（１－ヘキシル）エチレングリコラート、ジブチルスズ（１－ビニルオキシメチル）エチレングリコラート、ジブチルスズ（１－アリロキシメチル）エチレングリコラート、ジブチルズ（１－ブトキシメチル）エチレングリコラート、ジブチルスズ－１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（２，２－ジメチル）－１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（１，１，３－トリメチル）－１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（２，２－ジフルオロ）－１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（２－ブテニレン）－１，４－グリコラート等の有機スズグリコラートが挙げられる。

これらの中でも、ジブチルスズジメトキシド、ジオクチルスズジメトキシド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズエチレングリコラート、ジビ

ニルスズエチレングリコラート、ジアリルスズエチレングリコラート、ジブチルスズ（１－ヘキシル）エチレングリコラート、ジブチルスズ（１－アリロキシメチル）エチレングリコラート、ジブチルスズ（１－ブトキシメチル）エチレングリコラート、ジブチルスズー１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（２，２－ジメチル）－１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（２，２－ジフルオロ）－１，３－プロピレングリコラート、ジブチルスズ（２－ブテニレン）－１，４－グリコラートが好ましく、ジブチルスズジメトキシド、ジオクチルスズジメトキシド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズエチレングリコラート、ジブチルスズー１，３－プロピレングリコラートが更に好ましい。

[0069] （ｄ）有機スズβ－ジカルボニル化合物としては、ジブチルスズビス（アセチルアセトネート）、ジフェニルスズビス（アセチルアセトネート）、トリブチルスズ（アセチルアセトネート）、ジブチルスズビス（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）、ジブチルスズビス（２，２，６，６－テトラメチルー３，５－ヘプタンジオネート）、ジブチルスズビス（２，２－ジメチルー３，５－ヘキサンジオネート）、ジブチルスズビス（メチルアセチルアセテート）、ジブチルスズビス(エチルアセチルアセテート)、ジブチルスズビス（ベンゾイルアセトネート）、ジブチルスズビス（ジベンゾイルメタネート）等の有機スズβ－ジケトネート及びβ－ケトエステル化合物が挙げられる。

これらの中でも、ジブチルスズビス（アセチルアセトネート）、ジブチルスズビス（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）、ジブチルスズビス（メチルアセチルアセテート）、ジブチルスズビス(エチルアセチルアセテート)、ジブチルスズビス（ベンゾイルアセトネート）が好ましく、ジブチルスズビス（アセチルアセトネート）、ジブチルスズビス（メチルアセチルアセテート）、ジブチルスズビス(エチルアセチルアセテート)が更に好ましい。

[0070] （ｅ）有機スズオキシド／サルファイドとしては、ジメチルスズオキシド、ジイゾプロピルスズオキシド、ジビニルスズオキシド、ジアリルスズオキシ

ド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジシクロヘキスルスズオキシド、ジメチルスズサルファイド、ジブチルスズサルファイド等のＳｎ＝Ｏ、Ｓｎ＝Ｓ結合を有するものが挙げられる。

これらの中でも、ジメチルスズオキシド、ジイソプロピルスズオキシド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、ジシクロヘキスルスズオキシドが好ましく、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシドが更に好ましい。

[0071] （ｆ）有機スズチオレート、メルカプトオキシド、メルカプトカルボキシレートとしては、モノブチルスズトリス（メタンチオレート）、ジブチルスズビス（メタンチオレート）〔$(C_4H_9)_2Sn(SCH_3)_2$〕、ジフェニルスズビス（メタンチオレート）、トリブチルスズメタンチオレート、モノブチルスズトリス（メタンチオレート）、ジブチルスズ（１，２－エタンジチオラート）、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－モノチオエチレングリコラート〔$(C_4H_9)_2Sn(-SCH_2CH_2O-)$〕等のＳｎ－Ｓ結合もしくは、Ｏ－Ｓｎ－Ｓ結合を含む化合物、モノメチルスズＳ，Ｓ，Ｓ－トリス（イソオクチルチオグリコレート）、モノブチルスズ－Ｓ，Ｓ，Ｓ－トリス（イソオクチルチオグリコレート）、モノオクチルスズ－Ｓ，Ｓ，Ｓ－トリス（イソオクチルチオグリコレート）、ジメチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジオクチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（ブチル－３－メルカプトプロピオネート）、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－チオグリコレート〔$(C_4H_9)_2Sn(-SCH_2CO_2-)$〕、ジビニルスズ－Ｏ，Ｓ－チオグリコラート、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－（３－メルカプトプロピオネート）、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（メチルチオグリコレート）〔$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CO_2CH_3)_2$〕、ジフェニルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（メチルチオグリコレート）等のＳｎ－Ｓ－Ｌ－Ｃ（Ｏ）Ｏ－結合を含むものが挙げられる。

これらの中でも、モノブチルスズトリス（メタンチオレート）、ジブチルスズビス（メタンチオレート）、ジブチルスズ－１，２－エタンジチオラート、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－モノチオエチレングリコラート、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジオクチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（イソオクチルチオグリコレート）、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（ブチル－３－メルカプトプロピオネート）、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－チオグリコレート、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－（３－メルカプトプロピオネート）、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（メチルチオグリコレート）が好ましく、ジブチルスズビス（メタンチオレート）、ジブチルスズ－１，２－エタンジチオラート、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－モノチオエチレングリコラート、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－チオグリコレート、ジブチルスズ－Ｏ，Ｓ－３－メルカプトプロピオネート、ジブチルスズ－Ｓ，Ｓ－ビス（メチルチオグリコレート）が更に好ましい。

上記有機スズ化合物の中でも（ａ）有機スズスルホネート、（ｂ）有機スズカルボキシレートがより好ましい。

[0072] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式（IV）で示される有機スズ化合物の含有量は、非水電解液中に０．００１～５質量％が好ましい。該含有量が５質量％以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また０．００１質量％以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に０．００８質量％以上が好ましく、０．０２質量％以上がより好ましい。また、その上限は、３質量％以下が好ましく、１質量％以下がより好ましい。

本発明の非水電解液において、前記一般式（IV）で示される有機スズ化合物を以下に述べる非水溶媒、電解質塩、更にその他の添加剤を組み合わせることにより、広い温度範囲での電気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。

[0073] 〔非水溶媒〕

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

なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念である。

[0074] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、１，２－ブチレンカーボネート、２，３－ブチレンカーボネート、４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン（ＦＥＣ）、トランス又はシス－４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン（以下、両者を総称して「ＤＦＥＣ」という）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）等が好適に挙げられる。

これらの中でも、環状カーボネートが、炭素－炭素二重結合を含まない環状カーボネートの二種類以上で構成される場合に広い温度範囲での電気化学特性が一段と向上するのでより好ましい。特に炭素－炭素二重結合を含まない環状カーボネートとしてプロピレンカーボネートが含まれていると好ましい。

上記の理由は必ずしも明らかではないが、環状カーボネートが炭素－炭素二重結合を含まない環状カーボネートの二種類以上で構成される場合には、有機スズ化合物と相俟って形成される被膜が過度に緻密化することなく耐熱性が向上するためであると考えられる。

環状カーボネート中にプロピレンカーボネートが占める体積の割合は、１体積％以上が好ましく、更に好ましくは５体積％以上、特に好ましくは１０体積％以上、また、上限としては、４５体積％以下が好ましく、更に好ましくは３５体積％以下、特に好ましくは２５体積％以下である。

環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、１０体積％～４０体積％の範囲で用いるのが好ましい。含有量が１０体積％未満であると非水電解液の伝導度が低下し、広い温度範囲での電気化学特性が低下する場

合があり、４０体積％を超えると非水電解液の粘性が高くなるため広い温度範囲での電気化学特性が低下する場合があるので上記範囲であることが好ましい。

これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、ＥＣとＰＣ、ＥＣとＦＥＣ、ＰＣとＦＥＣ、ＦＥＣとＤＦＥＣ、ＥＣとＤＦＥＣ、ＰＣとＤＦＥＣ、ＥＣとＰＣとＦＥＣ等が好ましい。

[0075] 本発明の非水電解液において、前記一般式（IV）で示される有機スズ化合物に組み合わせて使用する環状カーボネートとして、少なくともフッ素原子又は炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートを含む場合に、広い温度範囲での電気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。特にフッ素原子を有する環状カーボネートとして４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン（ＦＥＣ）又は４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン（ＤＦＥＣ）、炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートとしてビニレンカーボネート（ＶＣ）及び／又はビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）が含まれていると好ましい。

フッ素原子を有する環状カーボネートの場合、環状カーボネート中に占める体積の割合は、好ましくは０．１体積％以上、より好ましくは１体積％以上、更に好ましくは１０体積％以上、特に好ましくは３０体積％以上、最も好ましくは５５体積％以上である。また、その上限は、好ましくは９０体積％以下、より好ましくは８０体積％以下、更に好ましくは７０体積％以下である。

炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートの場合、環状カーボネート中に占める体積の割合は、好ましくは０．１体積％以上、より好ましくは０．５体積％以上、更に好ましくは１体積％以上、また、その上限は、好ましくは１０体積％以下、より好ましくは５体積％以下、更に好ましくは３体積％以下である。

[0076] 鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、メチルプロピルカーボネート（ＭＰＣ）、メチルイソプロピルカーボネート（ＭＩＰ

Ｃ）、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート等の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等の対称鎖状カーボネート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

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

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

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

鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、５０体積％以上であり、５５体積％以上がより好ましい。上限としては、９５体積％以下がより好ましく、８５体積％以下であると更に好ましく、対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートが含まれると特に好ましい。非水溶媒中のジエチルカーボネートの含有量としては、１体積％以上が好ましく、２体積％以上がより好ましく、上限としては、１０体積％以下が好ましく、６体積％以下である場合がより好ましい。

非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、ＭＥＣが特に好ましい。

上記の場合に一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好まし

い。

[0077] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は、広い温度範囲での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状カーボネート(体積比)が１０：９０～４５：５５が好ましく、１５：８５～４０：６０がより好ましく、２０：８０～３５：６５が特に好ましい。

[0078] 非水電解液中に、更に炭素数１～６の脂肪族炭化水素基が第３級炭素原子又は第４級炭素原子を介してベンゼン環に結合しているベンゼン化合物（第２の添加剤）を含むと、一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましい。理由は必ずしも明らかではないが、ベンゼン環が負極に吸着し、更にベンゼン環に分枝鎖のアルキル基を有しているので、前記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の１種以上に由来する被膜が過度に緻密化することなく耐熱性が向上するためであると考えられる。

非水電解液に含有される炭素数１～６の脂肪族炭化水素基が第３級炭素原子又は第４級炭素原子を介してベンゼン環に結合しているベンゼン化合物の含有量は、前記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の質量に対して１～５０倍の質量であることが好ましい。該含有量が前記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の質量に対して５０倍以下であれば、負極上に過度に吸着して低温特性が低下するおそれが少なく、また１倍以上であれば負極への吸着の効果が十分得られる。従って、１倍以上が好ましく、４倍以上が更に好ましく、１０倍以上が特に好ましい。上限としては、５０倍以下が好ましく、４０倍以下が更に好ましく、３０倍以下が特に好ましい。

炭素数１～６の脂肪族炭化水素基が第３級炭素原子又は第４級炭素原子を介してベンゼン環に結合しているベンゼン化合物としては、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン（１－フルオロ－２－シクロヘキシルベンゼン、１－フルオロ－３－シクロヘキシルベンゼン、１－フルオロ－４－シクロヘキシルベンゼン）、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、１,３－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－アミルベンゼン、１

ーフルオロー４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼンが好適に挙げられ、ビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－アミルベンゼンがより好ましく、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－アミルベンゼンが特に好ましい。

[0079] その他の非水溶媒としては、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸ヘキシル、ピバリン酸オクチル等の第３級カルボン酸エステル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸ジエチル等のシュウ酸エステル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン等の環状エーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジブトキシエタン等の鎖状エーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル等のリン酸エステル、スルホラン等のスルホン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、α－アンゲリカラクトン等のラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル等のニトリル、１，３－プロパンスルトン、１，３－ブタンスルトン、１，４－ブタンスルトン等のスルトン、エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ［１，３，２］ジオキサチオラン－２－オキシド（１，２－シクロヘキサンジオールサイクリックサルファイトともいう）、５－ビニル－ヘキサヒドロ－１，３，２－ベンゾジオキサチオール－２－オキシド、４－（メチルスルホニルメチル）－１，３，２－ジオキサチオラン－２－オキシド等の環状サルファイト、メタンスルホン酸２－プロピニル、ブタン－１，４－ジイル　ジメタンスルホネート、ペンタン－１，５－ジイル　ジメタンスルホネート、プロパン－１，２－ジイル　ジメタンスルホネート、ブタン－２，３－ジイル　ジメタンスルホネート、メチレンメタンジスルホネート等のスルホン酸エステル、ジビニルスルホン、１，２－ビス（ビニルスルホニル）エタン、ビス（２－ビニルスルホニルエチル）エーテル等のビニルスルホン等から選ばれるＳ＝Ｏ結合含有化合物、無水酢酸、無水プロピオン酸等の鎖状のカルボン

酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、３－スルホープロピオン酸無水物等の環状酸無水物、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等の環状ホスファゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン（１－フルオロ－２－シクロヘキシルベンゼン、１－フルオロ－３－シクロヘキシルベンゼン、１－フルオロ－４－シクロヘキシルベンゼン）、１－フルオロ－４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン等の分枝アルキル基を有する芳香族化合物や、ビフェニル、ターフェニル（ｏ－、ｍ－、ｐ－体）、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン（ｏ－、ｍ－、ｐ－体）、アニソール、２，４－ジフルオロアニソール、ターフェニルの部分水素化物（１，２－ジシクロヘキシルベンゼン、２－フェニルビシクロヘキシル、１，２－ジフェニルシクロヘキサン、ｏ－シクロヘキシルビフェニル）等の芳香族化合物が好適に挙げられる。

[0080] 上記の中でも、ニトリル、環状構造もしくは不飽和基を有するＳ＝Ｏ基含有化合物、及びスルホン酸エステルから選ばれる少なくとも一種（第３の添加剤）を含むと一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましい。

ニトリルの中では、ジニトリルが好ましく、中でも２つのシアノ基が炭素数２～６の脂肪族炭化水素基で連結されたものがより好ましく、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリルが更に好ましく、アジポニトリル、ピメロニトリルが特に好ましい。

環状構造もしくは不飽和基を有するＳ＝Ｏ基含有化合物の中でも、１，３－プロパンスルトン等のスルトン、エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ［１，３，２］ジオキサチオラン－２－オキシド、５－ビニル－ヘキサヒドロ－１，３，２－ベンゾジオキサチオール－２－オキシド、４－（メチルスルホニルメチル）－１，３，２－ジオキサチオラン－２－オキシド等の環状サルファイト、ジビニルスルホン、ビス（２－ビニルスルホニルエチル

）エーテル等のビニルスルホンが好ましく、ヘキサヒドロベンゾ［１，３，２］ジオキサチオラン－２－オキシド、５－ビニル－ヘキサヒドロ－１，３，２－ベンゾジオキサチオール－２－オキシド、４－（メチルスルホニルメチル）－１，３，２－ジオキサチオラン－２－オキシド、ビス（２－ビニルスルホニルエチル）エーテルが更に好ましく、分枝した構造を有する環状サルファイトであるヘキサヒドロベンゾ［１，３，２］ジオキサチオラン－２－オキシド、５－ビニル－ヘキサヒドロ－１，３，２－ベンゾジオキサチオール－２－オキシド、４－（メチルスルホニルメチル）－１，３，２－ジオキサチオラン－２－オキシドが特に好ましい。

また、スルホン酸エステルの中では、ジスルホン酸エステルが好ましく、中でも２つのスルホニルオキシ基が炭素数２～６の脂肪族炭化水素基で連結されたものがより好ましく、ブタン－１，４－ジイル　ジメタンスルホネート、ペンタン－１，５－ジイル　ジメタンスルホネート、プロパン－１，２－ジイル　ジメタンスルホネート、ブタン－２，３－ジイル　ジメタンスルホネートが更に好ましく、２つのスルホニルオキシ基が分枝アルキレン基で連結されたプロパン－１，２－ジイル　ジメタンスルホネート、ブタン－２，３－ジイル　ジメタンスルホネートが特に好ましい。

［0081］　ニトリル、環状構造もしくは不飽和基を有するＳ＝Ｏ基含有化合物、スルホン酸エステルの中では、環状構造もしくは不飽和基を有するＳ＝Ｏ基含有化合物及びスルホン酸エステルが特に好ましい。

ニトリル、環状構造もしくは不飽和基を有するＳ＝Ｏ基含有化合物、スルホン酸エステルの含有量は、非水電解液中に０．００１～５質量％が好ましい。該含有量が５質量％以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また０．００１質量％以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存後の低温特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に０．００５質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上が更に好ましく、０．２質量％以上が特に好ましく、その上限は、４質量％以下が好ましく、３質量％以下がより好ま

しく、２質量％以下が更に好ましく、１質量％以下が更に好ましく、０．４質量％以下が特に好ましい。

[0082] 上記の非水溶媒は通常、適切な物性を達成するために、混合して使用される。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとニトリルとの組み合わせ等が好適に挙げられる。

また、非水電解液中には、二酸化炭素を０．０１～０．５質量％含有させると広い温度範囲での電気化学特性が一段と向上するため好ましい。

[0083] ［電解質塩］

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

（リチウム塩）

リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiPO_2F_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$等の無機リチウム塩、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$、$LiPF_5(iso-C_3F_7)$等の鎖状のフッ化アルキル基を有するリチウム塩や、$(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$、$(CF_2)_3(SO_2)_2NLi$等の環状のフッ化アルキレン鎖を含有するリチウム塩、ビス［オキサレート－Ｏ，Ｏ’］ホウ酸リチウムやジフルオロ［オキサレート－Ｏ，Ｏ’］ホウ酸リチウム等のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩が好適に挙げられる。これらの中でも、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$及び$LiN(SO_2C_2F_5)_2$から選ばれる少なくとも１種が好ましく、$LiPF_6$、$LiBF_4$及び$LiN(SO_2CF_3)_2$から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0084] （オニウム塩）

また、オニウム塩としては、下記に示すオニウムカチオンとアニオンを組

み合わせた各種塩が好適に挙げられる。

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

アニオンの具体例としては、PF_6アニオン、BF_4アニオン、ClO_4アニオン、AsF_6アニオン、CF_3SO_3アニオン、$N(CF_3SO_2)_2$アニオン、$N(C_2F_5SO_2)_2$アニオン等が好適に挙げられる。

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

[0085] これら全電解質塩が溶解されて使用される濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常０．３Ｍ以上が好ましく、０．７Ｍ以上がより好ましく、１．１Ｍ以上が更に好ましい。またその上限は、２．５Ｍ以下が好ましく、２．０Ｍ以下がより好ましく、１．５Ｍ以下が更に好ましい。

[0086] 〔非水電解液の製造〕

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩及び該非水電解液に対して前記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の１種以上を添加することにより得ることができる。

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

[0087] 本発明の非水電解液は、下記の第１～第４の電気化学素子に使用することができ、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。更に本発明の非水電解液は固体高分子電解質用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第１の電気化学素子用（即ち、リチウム電池用）又は第４の電気化学素子用（即ち、リチウムイオンキャパシタ用）として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることが更に好ましく、リチウム二次電池用として用いることが最も適している。

[0088] 〔第１の電気化学素子（リチウム電池）〕

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

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

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiCo_{1-x}Ni_xO_2$（０．０１＜ｘ＜１）、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$、$LiCo_{0.98}Mg_{0.02}O_2$等が挙げられる。また、$LiCoO_2$と$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$と$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$と$LiNiO_2$のように併用してもよい。

[0089] また、過充電時の安全性やサイクル特性を向上したり、４．３Ｖ以上の充電電位での使用を可能にするために、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をＳｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｃｒ、Ｖ、Ｇａ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｂｉ、Ｍ

ｏ、Ｌａ等の少なくとも１種以上の元素で置換したり、Ｏの一部をＳやＦで置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物を被覆することもできる。

これらの中では、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$のような満充電状態における正極の充電電位がＬｉ基準で４．３Ｖ以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、$LiCo_{1-x}M_xO_2$（但し、ＭはＳｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｃｒ、Ｖ、Ｇａ、Ｚｎ、Ｃｕから表される少なくとも１種類以上の元素、０．００１≦ｘ≦０．０５）、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$、$Li_2MnO_3$と$LiMO_2$（Ｍは、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅ等の遷移金属）との固溶体のような４．４Ｖ以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。高充電電圧のリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電時における電解液との反応により特に広い温度範囲での電気化学特性が低下しやすいが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができる。

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

[0090] 更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも１種以上含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiNiPO_4$、$LiMnPO_4$等が挙げられる。

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

又は$LiMnPO_4$が好ましい。

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

[0091] また、リチウム一次電池用正極としては、CuO、Cu_2O、Ag_2O、Ag_2CrO_4、CuS、$CuSO_4$、TiO_2、TiS_2、SiO_2、SnO、V_2O_5、V_6O_{12}、VO_x、Nb_2O_5、Bi_2O_3、$Bi_2Pb_2O_5$，Sb_2O_3、CrO_3、Cr_2O_3、MoO_3、WO_3、SeO_2、MnO_2、Mn_2O_3、Fe_2O_3、FeO、Fe_3O_4、Ni_2O_3、NiO、CoO_3、CoO等の、一種もしくは二種以上の金属元素の酸化物あるいはカルコゲン化合物、SO_2、$SOCl_2$等の硫黄化合物、一般式$(CF_x)_n$で表されるフッ化炭素（フッ化黒鉛）等が挙げられる。中でも、MnO_2、V_2O_5、フッ化黒鉛等が好ましい。

[0092] 正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックを適宜混合して用いてもよい。導電剤の正極合剤への添加量は、１～１０質量％が好ましく、特に２～５質量％が好ましい。

[0093] 正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、スチレンとブタジエンの共重合体（ＳＢＲ）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、エチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、５０℃～２５０℃程度の温度で２時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、電

池の容量を更に高めるため、好ましくは２ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、より好ましくは、３ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは、３．６ｇ／ｃｍ^{3}以上である。なお、上限としては、４ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。

[0094] リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、（００２）面の面間隔が０．３７ｎｍ以上の難黒鉛化炭素や、（００２）面の面間隔が０．３４ｎｍ以下の黒鉛等〕、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物等を１種単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中では、リチウムイオンの吸蔵及び放出能力において、人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性の炭素材料を使用することが更に好ましく、格子面（００２）の面間隔（d_{002}）が０．３４０ｎｍ（ナノメータ）以下、特に０．３３５～０．３３７ｎｍである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが特に好ましい。

複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合或いは結合した塊状構造を有する人造黒鉛粒子や、例えば鱗片状天然黒鉛粒子に圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し与え、球形化処理を施した黒鉛粒子を用いることにより、負極の集電体を除く部分の密度を１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上の密度に加圧成形したときの負極シートのＸ線回折測定から得られる黒鉛結晶の（１１０）面のピーク強度Ｉ（１１０）と（００４）面のピーク強度Ｉ（００４）の比Ｉ（１１０）／Ｉ（００４）が０．０１以上となると一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましく、０．０５以上となることがより好ましく、０．１以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合があるので、上限は０．５以下が好ましく、０．３以下がより好ましい。

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

ができる。

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

[0095] また、負極活物質としてのリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｐ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｇ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｂａ等の金属元素を少なくとも１種含有する化合物が挙げられる。これらの金属化合物は単体、合金、酸化物、窒化物、硫化物、硼化物、リチウムとの合金等、何れの形態で用いてもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金の何れかが高容量化できるので好ましい。中でも、Ｓｉ、Ｇｅ及びＳｎから選ばれる少なくとも１種の元素を含有するものが好ましく、Ｓｉ及びＳｎから選ばれる少なくとも１種の元素を含むものが電池を高容量化できるので特に好ましい。

[0096] 負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、５０℃～２５０℃程度の温度で２時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

負極の集電体を除く部分の密度は、通常は１．１ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、特に好ましくは１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上である。なお、上限としては、２ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。

[0097] また、リチウム一次電池用の負極活物質としては、リチウム金属又はリチウム合金が挙げられる。

[0098] リチウム電池の構造には特に限定はなく、単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート電池等を適用できる。

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

[0099] 本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が４．２Ｖ以上、特に４．３Ｖ以上の場合にも広い温度範囲での電気化学特性に優れ、更に、４．４Ｖ以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常２．８Ｖ以上、更には２．５Ｖ以上とすることができるが、本願発明におけるリチウム二次電池は、２．０Ｖ以上とすることができる。電流値については特に限定されないが、通常０．１～３０Ｃの範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、－４０～１００℃、好ましくは－１０～８０℃で充放電することができる。

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

[0100] 〔第２の電気化学素子（電気二重層キャパシタ）〕

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

[0101] 〔第３の電気化学素子〕

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

[0102] 〔第４の電気化学素子（リチウムイオンキャパシタ）〕

負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する電気化学素子である。リチウムイオンキャパシタ（ＬＩＣ）と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、π共役高分子電極のドープ／脱ドープ反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくともＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩が含まれる。

実施例

[0103] 以下、本発明の有機スズ化合物用いた電解液の実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0104] 実施例I-１～I-１６、比較例I-１～I-３

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

ＬｉＮｉ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｃｏ$_{1/3}$Ｏ$_2$；９４質量％、アセチレンブラック（導電剤）；３質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；３質量％を１－メチルー２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は３．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。また、コア材よりも低結晶質の炭素で被覆した人造黒鉛（ｄ$_{002}$＝０．３３５ｎｍ、ＴＥＭによりコア材よりも低結晶性の炭素が被覆していることが確認されたもの、負極活物質）９５質量％を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量％を１－メチルー２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は１．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。また、この電極シートを用いてＸ線回折測定した結果、黒鉛結晶の（１１０）面のピーク強度Ｉ（１１０）と（００４）面のピーク強度Ｉ（００４）の比〔Ｉ（１１０）／Ｉ（００４）〕は０．１であった。そして、正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、負極シートの順に積層し、

表１に記載の組成の非水電解液を加えて、２０３２型コイン電池を作製した。

[0105] 〔低温サイクル特性の評価〕

上記の方法で作製したコイン電池を用いて２５℃の恒温槽中、１Ｃの定電流及び定電圧で終止電圧４．２Ｖまで３時間充電し、次に１Ｃの定電流下終止電圧２．７５Ｖまで放電することでプレサイクルを行った。次に、０℃の恒温槽中、１Ｃの定電流及び定電圧で終止電圧４．２Ｖまで３時間充電し、次に１Ｃの定電流下終止電圧２．７５Ｖまで放電した。これを５０サイクルに達するまで繰り返した。そして、以下の式により０℃での５０サイクル後の放電容量維持率を求めた。

０℃５０サイクル後の放電容量維持率（％）＝（０℃５０サイクル後の放電容量／０℃１サイクル後の放電容量）×１００

電池の作製条件及び電池特性を表１に示す。

〔高温充電保存後の低温特性の評価〕

初期の放電容量

上記の方法で作製したコイン電池を用いて、２５℃の恒温槽中、１Ｃの定電流及び定電圧で、終止電圧４．２Ｖまで３時間充電し、０℃に恒温槽の温度を下げ、１Ｃの定電流下終止電圧２．７５Ｖまで放電して、初期の０℃の放電容量を求めた。

高温充電保存試験

次に、このコイン電池を８５℃の恒温槽中、１Ｃの定電流及び定電圧で終止電圧４．２Ｖまで３時間充電し、４．２Ｖに保持した状態で３日間保存を行った。その後、２５℃の恒温槽に入れ、一旦１Ｃの定電流下終止電圧２．７５Ｖまで放電した。

高温充電保存後の放電容量

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

高温充電保存後の低温特性

高温充電保存後の低温特性を下記の０℃放電容量の維持率より求めた。

高温充電保存後の０℃放電容量維持率（％）＝（高温充電保存後の０℃の放電容量／初期の０℃の放電容量）×１００

また、電池の作製条件及び電池特性を表１に示す。

[0106] [表1]

表１

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	有機スズ化合物	添加量 *1	第2の 添加剤	添加量 *1	第3の 添加剤	添加量 *1	0℃50サイクル後の 放電容量 維持率(%)	85℃高温 充電保存後 の0℃ 放電容量 維持率(%)
実施例 I-1	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.01	なし	－	なし	－	72	74
実施例 I-2	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	なし	－	なし	－	76	78
実施例 I-3	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.4	なし	－	なし	－	70	69
実施例 I-4	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/60/5/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	なし	－	なし	－	74	73
実施例 I-5	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/35/30/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	なし	－	なし	－	72	71
実施例 I-6	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	テトラブチル スズ	0.08	なし	－	なし	－	74	75
実施例 I-7	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	テトラペンチル スズ	0.08	なし	－	なし	－	75	77
実施例 I-8	1.2M LiPF6 EC/PC/FEC/DMC/MEC (20/5/5/50/20)	テトラブチル スズ	0.08	なし	－	なし	－	79	79
実施例 I-9	1.2M LiPF6 EC/PC/FEC/DMC/MEC (5/5/20/50/20)	テトラブチル スズ	0.08	なし	－	なし	－	77	78
実施例 I-10	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	1.6	なし	－	79	80
実施例 I-11	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	0.8	なし	－	77	79
実施例 I-12	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	0.4	なし	－	76	76
実施例 I-13	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.4	t-アミル ベンゼン	0.4	なし	－	73	69
実施例 I-14	1.2M LiPF6 + 0.02M LiPO2F2 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	1.6	アジポ ニトリル	0.4	81	83
実施例 I-15	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	1.6	*2	0.2	80	82
実施例 I-16	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	1.6	*3	1	82	84
比較例 I-1	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	なし	－	なし	－	なし	－	63	62
比較例 I-2	1M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/30/40)	ジブチルスズ (1－アリロキシメチル) エチレングリコラート	0.6	なし	－	なし	－	64	53
比較例 I-3	1M LiPF6 EC/VC/DEC (29/1/70)	テトラブチル スズ	0.08	なし	－	なし	－	60	55

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)

*2: 4－(メチルスルホニルメチル)－1, 3, 2－ジオキサチオラン－2－オキシド

*3: ブタン－2, 3－ジイル ジメタンスルホネート

[0107] 実施例I－１７～I－１８、比較例I－４

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

[0108] [表2]

表２

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	有機スズ化合物	添加量 *1	第2の 添加剤	添加量 *1	第3の 添加剤	添加量 *1	0℃50サイクル後の 放電容量 維持率(%)	85℃高温 充電保存後 の0℃ 放電容量 維持率(%)
実施例 I-17	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	なし	－	なし	－	63	62
実施例 I-18	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2－プロペン－1－イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	1.6	*3	1	66	65
比較例 I-4	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	なし	－	なし	－	なし	－	45	41

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)
*3: ブタン－2, 3－ジイル ジメタンスルホネート

[0109] 実施例I-１９～I－２０、比較例I－５

実施例I－２、比較例I－１で用いた正極活物質に変えて、非晶質炭素で被覆されたＬｉＦｅＰＯ$_4$（正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆されたＬｉＦｅＰＯ$_4$；９０質量%、アセチレンブラック（導電剤）；５質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；５質量%を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を３．６Ｖ、放電終止電圧を２．０Ｖとしたことの他は、実施例I－２、比較例I－１と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表３に示す。

[0110] [表3]

表3

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	第2の 添加剤	添加量 *1	第3の 添加剤	添加量 *1	0℃50サイクル後の 放電容量 維持率(%)	85℃高温 充電保存後 の0℃ 放電容量 維持率(%)
実施例 I-19	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2-プロペン-1-イル) スズ	0.08	なし	-	なし	-	75	74
実施例 I-20	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル (2-プロペン-1-イル) スズ	0.08	t-アミル ベンゼン	1.6	*3	1	79	77
比較例 I-5	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC/DEC (25/5/50/15/5)	なし	-	なし	-	なし	-	65	60

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)
*3: ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート

[0111] 上記実施例I－１～I－１６のリチウム二次電池は何れも、本願発明の非水溶媒の構成を有する非水電解液において有機スズ化合物を添加しない場合の比較例I－１、特許文献１の実施例３に記載されている有機スズ化合物であるジブチルスズ（１－アリロキシメチル）エチレングリコラートを添加した非水電解液である比較例I-２、特許文献２の実施例１等に使用されている非水電解液（ただし有機スズ化合物を除く、溶媒組成；ＥＣ／ＶＣ／ＤＥＣ＝２９/１/７０）にテトラブチルスズを添加した比較例I－３のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含み、該鎖状カーボネートが少なくとも対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方を含み、該対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く、更に、非水電解液中に本願発明の特定の有機スズ化合物を０．００１～１質量%含有させた場合に特有の効果であることが判明した。

また、実施例I－１７～I－１８と比較例I－４の対比、実施例I－１９～I－２０と比較例I－５の対比から、負極にＳｉを用いた場合や、正極にリチウム含有オリビン型リン酸鉄塩を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電

特性を改善する効果も有する。

[0112] 実施例II－１～II－１２、比較例II－１～II－２

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

ＬｉＣｏO_2；９４質量％、アセチレンブラック（導電剤）；３質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；３質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は３．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。また、人造黒鉛（d_{002}＝０．３３５ｎｍ、負極活物質）９５質量％を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は１．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。また、この電極シートを用いてＸ線回折測定した結果、黒鉛結晶の（１１０）面のピーク強度Ｉ（１１０）と（００４）面のピーク強度Ｉ（００４）の比〔Ｉ（１１０）／Ｉ（００４）〕は０．１であった。そして、正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、負極シートの順に積層し、表４に記載の組成の非水電解液を加えて、２０３２型コイン電池を作製した。

低温サイクル特性の評価、高温充電保存後の低温特性の評価（初期の放電容量、高温充電保存試験、高温充電保存後の放電容量、高温充電保存後の低温特性）は、前記と同じ方法で行った。

電池の作製条件及び電池特性を表４に示す。

[0113]

[表4]

表 4

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	第2の 添加剤	添加量 *1	第3の 添加剤	添加量 *1	0℃50サイクル後の 放電容量 維持率(%)	85℃高温 充電保存後 の0℃ 放電容量 維持率(%)
実施例 II-1	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1, 1−ジブチル −1−スタンナ シクロヘプタン	0.01	なし	−	なし	−	72	78
実施例 II-2	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1, 1−ジブチル −1−スタンナ シクロヘプタン	0.08	なし	−	なし	−	74	82
実施例 II-3	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1, 1−ジブチル −1−スタンナ シクロヘプタン	2	なし	−	なし	−	69	73
実施例 II-4	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1, 1−ジブチル −1−スタンナ シクロペンタン	0.08	なし	−	なし	−	71	80
実施例 II-5	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1, 1−ジペンチル −1−スタンナ シクロヘプタン	0.08	なし	−	なし	−	76	83
実施例 II-6	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1, 1−ジ(2−プロペン −1−イル) −1−スタンナ シクロヘプタン	0.08	なし	−	なし	−	77	85
実施例 II-7	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	6−スタンナ スピロ[5, 5]ウンデカン	0.08	なし	−	なし	−	75	84
実施例 II-8	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	ジブチル ジイソプロピルスズ	0.08	なし	−	なし	−	72	77
実施例 II-9	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	トリブチル シクロペンチルスズ	0.08	なし	−	なし	−	74	78
実施例 II-10	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	テトラシクロペンチル スズ	0.08	なし	−	なし	−	77	81
実施例 II-11	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC /DEC (25/5/50/15/5)	1, 1−ジブチル −1−スタンナ シクロヘプタン	0.08	t−アミル ベンゼン	1.6	*2	1	79	86
実施例 II-12	1.2M LiPF6 EC/PC/DMC/MEC /DEC (25/5/50/15/5)	トリブチル シクロペンチルスズ	0.08	t−アミル ベンゼン	1.6	*2	1	78	83
比較例 II-1	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	なし	−	なし	−	なし	−	64	61
比較例 II-2	1M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/30/40)	ジブチルスズ (1−アリロキシメチル) エチレングリコラート	0.6	なし	−	なし	−	66	52

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)
*2: ペンタン−1, 5−ジイル ジメタンスルホネート

[0114] 実施例II－１３～II－１４、比較例II－３

実施例II－２、実施例II－９、比較例II－１で用いた負極活物質に変えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）；８０質量%、アセチレンブラック（導電剤）；１５質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；５質量%を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理

して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したことの他は、実施例II－２、実施例II－９、比較例II－１と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表５に示す。

[0115] [表5]

表５

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	0℃50サイクル後の放電容量維持率(%)	85℃高温充電保存後の0℃放電容量維持率(%)
実施例 II-13	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1，1－ジブチル －1－スタンナ シクロヘプタン	0.08	65	63
実施例 II-14	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	トリブチル シクロペンチルスズ	0.08	61	65
比較例 II-3	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	なし	-	44	39

*1：非水電解液中の含有量(wt%)

[0116] 実施例II－１５～II－１６、比較例II－４

実施例II－２、実施例II－９、比較例II－１で用いた正極活物質に変えて、非晶質炭素で被覆されたＬｉＦｅＰＯ$_4$（正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆されたＬｉＦｅＰＯ$_4$；９０質量%、アセチレンブラック（導電剤）；５質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；５質量%を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を３．６Ｖ、放電終止電圧を２．０Ｖとしたことの他は、実施例II－２、実施例II－９、比較例II－１と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表６に示す。

[0117]

[表6]

表 6

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	0℃50サイクル後の放電容量維持率(%)	85℃高温充電保存後の0℃放電容量維持率(%)
実施例 II-15	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	1,1ージブチル ー1ースタンナ シクロヘプタン	0.08	80	79
実施例 II-16	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	トリブチル シクロペンチルスズ	0.08	76	75
比較例 II-4	1.2M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/50/20)	なし	-	66	58

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)

[0118] 上記実施例II－１～II－１２のリチウム二次電池は何れも、本願発明の非水電解液において有機スズ化合物を添加しない場合の比較例II－１、特許文献１の実施例３に記載されている有機スズ化合物であるジブチルスズ（１－アリロキシメチル）エチレングリコラートを添加した非水電解液である比較例II－２のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、本願発明の特定の有機スズ化合物を０．００１～５質量%含有させた場合に特有の効果であることが判明した。

また、実施例II－１３～II－１４と比較例II－３の対比、実施例II－１５～II－１６と比較例II－４の対比から、負極にケイ素（単体）を用いた場合や、正極にリチウム含有オリビン型リン酸鉄塩を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

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

[0119] 実施例III－１～III－２５、比較例III－１～III－２

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

$LiCoO_2$；９４質量%、アセチレンブラック（導電剤）；３質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；３質量%を１－メチル－２－

ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は３．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。また、人造黒鉛（d_{002}＝０．３３５ｎｍ、負極活物質）９５質量％を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は１．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。また、この電極シートを用いてＸ線回折測定した結果、黒鉛結晶の（１１０）面のピーク強度Ｉ（１１０）と（００４）面のピーク強度Ｉ（００４）の比〔Ｉ（１１０）／Ｉ（００４）〕は０．１であった。そして、正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、負極シートの順に積層し、表７に記載の組成の非水電解液を加えて、２０３２型コイン電池を作製した。

低温サイクル特性の評価、高温充電保存後の低温特性の評価（初期の放電容量、高温充電保存試験、高温充電保存後の放電容量、高温充電保存後の低温特性）は、前記と同じ方法で行った。

電池の作製条件及び電池特性を表７及び表８に示す。

[0120]

[表7]

表 7

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	0℃50サイクル後の放電容量維持率(%)	85℃高温充電保存後の0℃放電容量維持率(%)
実施例 III-1	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.01	73	75
実施例 III-2	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	77	79
実施例 III-3	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.4	71	73
実施例 III-4	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	2	70	71
実施例 III-5	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	6, 6－ジブチル－1, 5, 2, 4, 6 －ジオキサジチアスズ 2, 2, 4, 4－テトラオキシド	0.08	78	80
実施例 III-6	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ブチルスズ トリメタンスルホネート	0.08	70	73
実施例 III-7	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジアセテート	0.08	74	75
実施例 III-8	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズオキシド	0.08	71	74
実施例 III-9	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ －O, S－チオグリコレート	0.08	72	74
実施例 III-10	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ －O, S－ モノチオエチレングリコラート	0.08	70	72
実施例 III-11	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメチルメルカプタイド	0.08	68	71
実施例 III-12	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ －S, S－ビス(メチルチオ グリコレート)	0.08	69	72
実施例 III-13	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29.8/0.2/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	74	76
実施例 III-14	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (27/3/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	76	78
比較例 III-1	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	なし	－	63	62

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)

[0121]

[表8]

表 8

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	0℃50サイクル後の放電容量維持率(%)	85℃高温充電保存後の0℃放電容量維持率(%)
実施例III-15	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	82	83
実施例III-16	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ ジアセテート	0.08	80	82
実施例III-17	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズオキシド	0.08	79	80
実施例III-18	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ －O, S－チオグリコレート	0.08	77	79
実施例III-19	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ －O, S－ モノチオエチレングリコラート	0.08	76	77
実施例III-20	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ ジメチルメルカプタイド	0.08	75	75
実施例III-21	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ －S, S－ビス(メチルチオグリコレート)	0.08	74	76
実施例III-22	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ ジメトキシド	0.08	73	74
実施例III-23	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (10/20/50/20)	ジブチルスズ ビス(アセチルアセトナート)	0.08	73	73
実施例III-24	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (5/25/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	80	82
実施例III-25	1.2M LiPF6 EC/FEC/DMC/MEC (25/5/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	72	71
比較例III-2	1M LiPF6 EC/DMC/MEC (30/30/40)	ジブチルスズ ビス(アセチルアセトナート)	0.5	64	53

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)

[0122] 実施例III－２６、比較例III－３

実施例III－２、比較例III－１で用いた負極活物質に変えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）；８０質量%、アセチレンブラック（導電剤）；１５質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；５質量%を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大

きさに打ち抜き、負極シートを作製したことの他は、実施例III－２、比較例III－１と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表９に示す。

[0123] [表9]

表９

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	0℃50サイクル後の放電容量維持率(%)	85℃高温充電保存後の0℃放電容量維持率(%)
実施例 III-26	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	67	65
比較例 III-3	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	なし	-	45	41

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)

[0124] 実施例III－２７、比較例III－４

実施例III－２、比較例III－１で用いた正極活物質に変えて、非晶質炭素で被覆されたＬｉＦｅＰＯ$_4$（正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆されたＬｉＦｅＰＯ$_4$；９０質量%、アセチレンブラック（導電剤）；５質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）；５質量%を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を３．６Ｖ、放電終止電圧を２．０Ｖとしたことの他は、実施例III－２、実施例III－９、比較例III－１と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表１０に示す。

[0125]

[表10]

表 10

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	有機スズ化合物	添加量 *1	0℃50サイクル後の放電容量維持率(%)	85℃高温充電保存後の0℃放電容量維持率(%)
実施例 III-27	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	ジブチルスズ ジメタンスルホネート	0.08	79	76
比較例 III-4	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/50/20)	なし	-	65	60

*1: 非水電解液中の含有量(wt%)

[0126] 上記実施例III－１～III－１４のリチウム二次電池は何れも、本願発明の非水電解液において有機スズ化合物を添加しない場合の比較例III－１のリチウム二次電池に比べ広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。

また、上記実施例III－１５～III－２５のリチウム二次電池は何れも、特許文献１の実施例１－１３に記載されている有機スズ化合物であるジブチルスズビス（アセチルアセテート）のみを添加した非水電解液である比較例III－２のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、環状カーボネートと鎖状エステルを含み、環状カーボネートが少なくともフッ素原子又は炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートを含み、更に、本願発明の特定の有機スズ化合物を０．００１～５質量％含有させた場合に特有の効果であることが判明した。

また、実施例III－２６と比較例III－３の対比、実施例III－２７と比較例III－４の対比から、負極にケイ素（単体）を用いた場合や、正極にリチウム含有オリビン型リン酸鉄塩を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

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

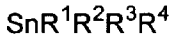
産業上の利用可能性

[0127] 本発明の非水電解液を使用すれば、広い温度範囲での電気化学特性に優れた電気化学素子を得ることができる。特にハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、バッテリー電気自動車等に搭載される電気化学素子用の非水電解液として使用される場合、広い温度範囲での電気化学特性が低下しにくい電気化学素子を得ることができる。

請求の範囲

［請求項1］ 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、非水電解液中に下記一般式（Ｉ）～（IV）のいずれかで表される有機スズ化合物の１種以上が０．００１～５質量％含有されていることを特徴とする非水電解液。

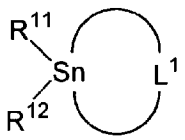
［化1］



（Ⅰ）

（式中、R^1は、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、又は炭素数２～８のアルキニル基を示し、R^2～R^4は、それぞれ独立に、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６～１２のアリール基を示す。R^1～R^4の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

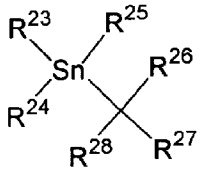
［化2］



（Ⅱ）

（式中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ独立に、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６～１２のアリール基を示し、L^1は、炭素数２～１０のアルキレン基、又は炭素数４～１０のアルケニレン基を示す。R^{11}及びR^{12}は互いに結合して環を形成してもよい。R^{11}、R^{12}、L^1の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

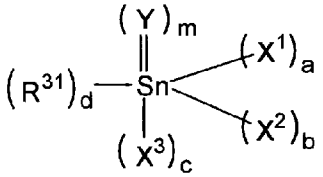
[化3]



(III)

（式中、R^{23}～R^{25}は、それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、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６～１２のアリール基を示し、R^{26}及びR^{27}は、それぞれ独立に、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、又は炭素数２～６のアルキニル基を示す。R^{26}及びR^{27}は互いに結合して環を形成してもよい。R^{28}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～６のアルケニル基、又は炭素数２～６のアルキニル基を示す。R^{23}～R^{28}の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[化4]



(IV)

（式中、X^1、X^2及びX^3は、それぞれ独立に酸素原子又は硫黄原子を含む下記の置換基を示し、

[化5]

$-OSO_2R^{32}$ $-OC(O)R^{32}$ $-OR^{32}$ $-SR^{32}$ $-S-L^3-OC(O)OR^{32}$

$-OC(R^{32})=CHC(O)R^{32}$ $-OC(R^{33})=CHC(O)R^{32}$

また、X^1及びX^2は互いに結合し、下記の置換基であってもよい。

[化6]

$-O-L^3-O-$ $-S-L^3-S-$ $-S-L^3-O-$ $-S-L^3-C(O)O-$

R^{31}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６～１２のアリール基を示し、R^{32}及びR^{33}は、炭素数１～８のアルキル基、又は炭素数６～１２のアリール基を示し、Ｙは、酸素原子又は硫黄原子を示し、Ｌはエーテル結合又は炭素－炭素不飽和結合を有してもよい炭素数１～８のアルキレン基を示す。R^{31}、R^{32}、R^{33}及びL^{3}の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ａ、ｂ及びｃは０又は１を示し、ｄは１～３の整数を示し、ｍは０又は１を示す。ｍ＝０場合、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝４であり、ｍ＝１の場合、ａ＝ｂ＝ｃ＝０、ｄ＝２である。）

［請求項2］ 非水溶媒が、環状カーボネートと鎖状エステルを含む請求項１に記載の非水電解液。

［請求項3］ 鎖状エステルが鎖状カーボネートである請求項２に記載の非水電解液。

［請求項4］ 鎖状カーボネートが少なくとも対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方を含み、該対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多い請求項３に記載の非水電解液。

［請求項5］ 非水溶媒中の対称鎖状カーボネートの含有量が４０～６０体積％である請求項４に記載の非水電解液。

［請求項6］ 環状カーボネートを少なくとも２種以上含む請求項２に記載の非水電解液。

［請求項7］ 環状カーボネートが少なくともフッ素原子又は炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートを含む請求項６に記載の非水電解液。

［請求項8］ フッ素原子を有する環状カーボネートが、４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン又は４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オンであり、炭素－炭素二重結合を有する環状カーボネートが、ビニレンカーボネート及び／又はビニルエチレンカーボネートである請求項７に記載の非水電解液。

［請求項9］ 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を

備えた電気化学素子において、非水電解液が請求項１に記載した非水電解液であることを特徴とする電気化学素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, *H01G9/038*(2006.01)i, *H01M6/16*(2006.01)i, *H01M10/0569*(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, H01G9/038, H01M6/16, H01M10/0569

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y	JP 2006-107815 A (Sony Corp.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims 1, 3, 4; paragraphs [0002], [0026], [0057], [0083] (Family: none)	1,9 2-8
X Y	JP 2003-173816 A (Denso Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), claims 1, 2; tables 1, 2; paragraph [0114] & US 2002/0076619 A1 & EP 1202373 A2	1,9 2-8
X Y	WO 2007/023700 A1 (Ube Industries, Ltd.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims 1, 4, 5, 6; paragraph [0016] & US 2009/0280404 A1	1,9 2-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
20 October, 2011 (20.10.11)	01 November, 2011 (01.11.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-165292 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0001], [0027], [0028] & JP 2010-62164 A & US 2010/0015514 A1 & EP 1939971 A1 & WO 2007/055087 A1	2-5 1,6-9
Y A	WO 2005/074067 A1 (Ube Industries, Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), claim 1; paragraphs [0019] to [0022] & US 2007/0148554 A1	2,6-8 1,3-5,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066755

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

In order that a group of inventions set forth in claims comply with the requirement of unity, it is required that a special technical feature for so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept is present, but the inventions set forth in claims 1-9 are considered to be linked with one another by only the matter set forth in claim 1.

However, it is obvious that the matter set forth in claim 1 cannot be a special technical feature, since the matter is described in the prior-art documents, for example, JP 2006-107815 A (Sony Corp.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims 1, 3, 4, paragraphs [0002], [0026], [0057], [0083].

Consequently, the group of inventions set forth in claims 1-9 have no special technical feature for so linking the inventions as to form a single general inventive concept, and therefore do not comply with the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６６７５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567(2010.01)i, H01G9/038(2006.01)i, H01M6/16(2006.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567, H01G9/038, H01M6/16, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 Y	JP 2006-107815 A（ソニー株式会社）2006.04.20, 請求項１，３，４，段落【０００２】，【００２６】，【００５７】，【００８３】（ファミリーなし）	１，９ ２－８
X Y	JP 2003-173816 A（株式会社デンソー）2003.06.20, 請求項１，２，【表１】，【表２】，段落【０１１４】 & US 2002/0076619 A1 & EP 1202373 A2	１，９ ２－８

☑　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 ２０．１０．２０１１	国際調査報告の発送日 ０１．１１．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４４２８ 守安　太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ Ｙ	WO 2007/023700 A1 (宇部興産株式会社) 2007.03.01, 請求項１，４，５，６,段落[００１６] & US 2009/0280404 A1	１，９ ２－８
Ｙ Ａ	JP 2007-165292 A (三菱化学株式会社) 2007.06.28, 段落【０００１】，【００２７】，【００２８】 & JP 2010-62164 A & US 2010/0015514 A1 & EP 1939971 A1 & WO 2007/055087 A1	２－５ １，６－９
Ｙ Ａ	WO 2005/074067 A1 (宇部興産株式会社) 2005.08.11, 請求項１, 段落[００１９]－[００２２] & US 2007/0148554 A1	２，６－８ １，３－５，９

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６６７５５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（特別ページ）に続く。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求項１－９に記載されている発明は、請求項１に記載されている事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、請求項１に記載されている事項は、例えば、先行技術文献 JP 2006-107815 A (ソニー株式会社) 2006.04.20, 請求項１,３,４,段落【０００２】,【００２６】,【００５７】,【００８３】に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ないことは明かである。

そうすると、請求項１－９に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないから、請求項１－９に記載されている一群の発明は発明の単一性の要件を満たしていない。