(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-216499
(P2012-216499A)
(43)公開日　平成24年11月8日(2012.11.8)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/0567	***(2010.01)***	H01M	10/00	112	5E078
H01M 10/0569	***(2010.01)***	H01M	10/00	114	5H029
H01M 10/0568	***(2010.01)***	H01M	10/00	113	
H01G 9/038	***(2006.01)***	H01G	9/00	301D	

審査請求 有　請求項の数 12　ＯＬ　（全 49 頁）

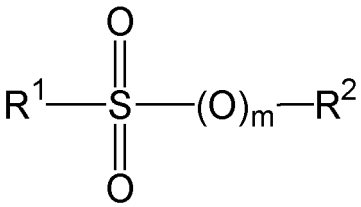
(21)出願番号　特願2012-22943(P2012-22943)
(22)出願日　平成24年2月6日(2012.2.6)
(62)分割の表示　特願2011-223781(P2011-223781)の分割
原出願日　平成23年10月11日(2011.10.11)
(31)優先権主張番号　特願2010-234974(P2010-234974)
(32)優先日　平成22年10月19日(2010.10.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2011-80300(P2011-80300)
(32)優先日　平成23年3月31日(2011.3.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号
梅田センタービル
(74)代理人　110000914
特許業務法人　安富国際特許事務所
(72)発明者　高　明天
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　坂田　英郎
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　中澤　瞳
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解液

(57)【要約】
【課題】フッ酸が発生しても非水電解液の分解が抑制され、二次電池に用いた場合には、電池の膨れや電池性能の低下が起こりにくい非水電解液を提供する。
【解決手段】（Ｉ）フッ素化鎖状スルホン、及び、フッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物、及び、（ＩＩ）電解質塩を含むことを特徴とする非水電解液である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ｉ）フッ素化鎖状スルホン、及び、フッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物、
（ＩＩ）電解質塩、並びに、
含フッ素カーボネート、含フッ素エーテル、含フッ素エステル、含フッ素ラクトン、フルオロアミド、非フッ素エーテル、及び、非フッ素エステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒
を含むことを特徴とする非水電解液。
【請求項２】
化合物（Ｉ）は、一般式（１）：
【化１】



（１）

（但し、ｍは０又は１であり、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は同じかまたは異なり、炭素数１～７のアルキル基又はフルオロアルキル基である。Ｒ^{1}及びＲ^{2}のうち、少なくとも一方はフルオロアルキル基である。）で表される化合物である請求項１記載の非水電解液。
【請求項３】
さらに、
（ＩＩＩ）非フッ素環状カーボネート、及び、
（ＩＶ）非フッ素鎖状カーボネート
を含む請求項１又は２記載の非水電解液。
【請求項４】
フッ素化鎖状スルホン及びフッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物（Ｉ）、非フッ素環状カーボネート（ＩＩＩ）、非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）、並びに、含フッ素カーボネート、含フッ素エーテル、含フッ素エステル、含フッ素ラクトン、フルオロアミド、非フッ素エーテル、及び、非フッ素エステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒を含み、（ＩＩＩ）と（ＩＶ）と（Ｉ）の合計を１００体積％としたときに、（ＩＩＩ）が５～５０体積％、（ＩＶ）が４４．９～９４．９体積％、及び、（Ｉ）が０．１～２０体積％である非水電解液用溶媒。
【請求項５】
請求項４記載の非水電解液用溶媒、及び、電解質塩（ＩＩ）を含む非水電解液。
【請求項６】
非フッ素環状カーボネート（ＩＩＩ）が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、ブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１種である請求項３、又は、５記載の非水電解液。
【請求項７】
非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）が、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、ジエチルカーボネートからなる群より選択される少なくとも１種である請求項３、５、又は、６記載の非水電解液。
【請求項８】
電解質塩（ＩＩ）は、ＬｉＰＦ$_{6}$、ＬｉＢＦ$_{4}$、ＬｉＣＦ$_{3}$ＳＯ$_{3}$、ＬｉＮ（ＣＦ$_{3}$ＳＯ$_{2}$）$_{2}$、ＬｉＮ（Ｃ$_{2}$Ｆ$_{5}$ＳＯ$_{2}$）$_{2}$、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート、リチウムビス（オキサレート）ボレート、及び、式：ＬｉＰＦ$_{a}$（Ｃ$_{n}$Ｆ$_{2n+1}$）$_{6-a}$（式中、ａは０～５の整数であり、ｎは１～６の整数である）で表される塩からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１、２、３、５、６、又は、７記載の非水電

解液。
【請求項９】
リチウムイオン二次電池用である請求項１、２、３、５、６、７、又は、８記載の非水電解液。
【請求項１０】
請求項１、２、３、５、６、７、８、又は、９記載の非水電解液を備えるリチウムイオン二次電池。
【請求項１１】
請求項１０記載のリチウムイオン二次電池を備えるモジュール。
【請求項１２】
請求項１、２、３、５、６、７、又は、８記載の非水電解液を備える電気二重層キャパシタ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解液に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン二次電池などの電気化学デバイス用の非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなど非水系溶媒に、$LiPF_6$、$LiBF_4$等の電解質塩を溶解させたものが一般に使用されている。
【０００３】
しかし、上記のようなフッ素を含む電解質塩を用いた場合、非水系溶媒や、各電極、セパレータ等の電気化学デバイス部材に僅かに含有されている微量の水分が、フッ素を含む溶質と反応してフッ酸が生じることがある。フッ酸が生じると、これが電解液中の溶媒を攻撃してガスが発生することによって、例えば、リチウムイオン二次電池の場合には、電池が膨れたり、電極間にガスが溜まりリチウムイオンの移動を阻害して電池性能を低下させたりする。
【０００４】
特許文献１には、初期の電池容量やサイクル特性に優れたリチウム二次電池用電解液とするために、少なくとも一つのフッ素原子とスルホン酸エステル構造を有したベンゼンスルホン酸エステルを非水電解液に添加することが開示されている。
【０００５】
特許文献２には、電解液の分解ガスによる電池の膨れが起り難く、電池の充放電性能に優れた電解液を提供することを目的として、分子構造中に少なくとも一つの炭素－炭素結合不飽和結合基を有する、炭素、フッ素及び水素からなる化合物であって、炭素に結合する水素のうち少なくとも一つがフッ素で置換されてなる、炭素数６～１６の不飽和炭化水素を使用することが開示されている。
【０００６】
また、特許文献１や２に記載されているスルホン酸エステルは、負極上で還元分解することにより皮膜を作るということが知られているが、正極側では耐酸化性が低いため分解されガス発生する可能性を有する。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００９－９３８３９号公報
【特許文献２】特開２００４－１７２１０１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】

本発明は、耐酸化性が高く、フッ酸が発生しても非水電解液の分解が抑制され、二次電池に用いた場合には、電池の膨れや電池性能の低下が起こりにくい非水電解液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】

【０００９】

すなわち、本発明は、（Ｉ）フッ素化鎖状スルホン、及び、フッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物、及び、（ＩＩ）電解質塩を含むことを特徴とする非水電解液である。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の非水電解液は、上記の構成よりなるため、非水電解液の分解が起こりにくい。従って、本発明の非水電解液を二次電池に使用すると、電池の膨れや電池性能の低下も起こりにくく、長期の使用に耐えうる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明の非水電解液は、（Ｉ）フッ素化鎖状スルホン、及び、フッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物、及び、（ＩＩ）電解質塩を含むことを特徴とする。

【００１２】

（ＩＩ）電解質塩

電解質塩（ＩＩ）としては、本発明の非水電解液を用いる用途に応じて適宜選択することができ、その使用量も適宜設定することができるが、本発明の効果が顕著に発揮されることになるという観点からは、後述するようなフッ素を含む電解質塩であることが好ましい。特に、本発明の非水電解液をリチウムイオン二次電池に使用する場合、使用可能な電解質塩（ＩＩ）としては、例えば、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$及び$LiBF_4$等の無機リチウム塩；$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート、リチウムビス（オキサレート）ボレート、及び、式：$LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}$（式中、ａは０～５の整数であり、ｎは１～６の整数である）で表される塩等の含フッ素有機酸リチウム塩等が挙げられる。これらは、単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００１３】

これらのなかでも、電解質塩（ＩＩ）としては、非水電解液を高温保存した後の劣化を抑制することができる点で、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート、リチウムビス（オキサレート）ボレート、及び、式：$LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}$（式中、ａは０～５の整数であり、ｎは１～６の整数である）で表される塩からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

【００１４】

式：$LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}$で表される塩としては、例えば、$LiPF_3(CF_3)_3$、$LiPF_3(C_2F_5)_3$、$LiPF_3(C_3F_7)_3$、$LiPF_3(C_4F_9)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(C_3F_7)_2$、$LiPF_4(C_4F_9)_2$（ただし、式中の$C_3F_7$、$C_4F_9$で表されるアルキル基は、直鎖、分岐構造のいずれであってもよい。）等が挙げられる。

【００１５】

非水電解液中の電解質塩（ＩＩ）の濃度は、０．５～３モル／リットルが好ましい。この範囲外では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下してしまう傾向がある。

上記電解質塩の濃度は、０．９モル／リットル以上がより好ましく、１．５モル／リットル以下がより好ましい。

【００１６】

また、本発明の非水電解液を電気二重層キャパシタに使用する場合、使用可能な電解質塩（ＩＩ）としては、従来公知のアンモニウム塩、金属塩のほか、液体状の塩（イオン性液体）、無機高分子型の塩、有機高分子型の塩などがあげられ、アンモニウム塩が好ましい。しかしながら、アンモニウム塩を含め、例示した具体例に限定されるものではない。

【００１７】

つぎにアンモニウム塩を例示する。

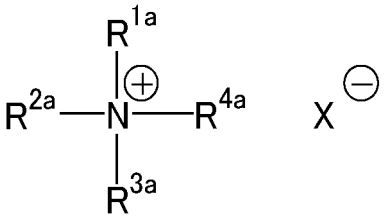
【００１８】

（ＩＩＡ）テトラアルキル４級アンモニウム塩

一般式（ＩＩＡ）：

【００１９】

【化１】



【００２０】

（式中、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}およびR^{4a}は同じかまたは異なり、いずれも炭素数１～６のエーテル結合を含んでいてもよいアルキル基；X^-はアニオン）で示されるテトラアルキル４級アンモニウム塩が好ましく例示できる。また、このアンモニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数１～４の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

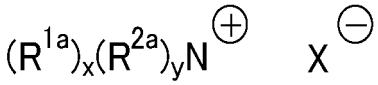
【００２１】

具体例としては、

一般式（ＩＩＡ－１）：

【００２２】

【化２】



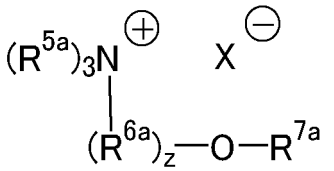
【００２３】

（式中、R^{1a}、R^{2a}およびX^-は前記と同じ；ｘおよびｙは同じかまたは異なり０～４の整数で、かつｘ＋ｙ＝４）で示されるテトラアルキル４級アンモニウム塩、

一般式（ＩＩＡ－２）：

【００２４】

【化３】

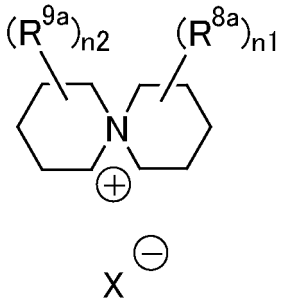


【００２５】

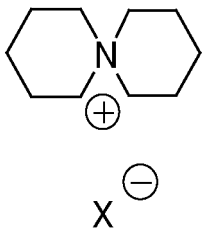
（式中、R^{5a}は炭素数１～６のアルキル基；R^{6a}は炭素数１～６の２価の炭化水素基；R^{7a}は炭素数１～４のアルキル基；ｚは１または２；X^-はアニオン）で示されるアルキルエーテル基含有トリアルキルアンモニウム塩、

などがあげられる。

【００２６】
アニオンＸ$^-$としては、無機アニオンでも有機アニオンでもよい。無機アニオンとしては、たとえば$AlCl_4^-$、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、TaF_6^-、I^-、SbF_6^-があげられる。有機アニオンとしては、たとえばCF_3COO^-、$CF_3SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(C_2F_5SO_2)_2N^-$などがあげられる。
【００２７】
これらのうち、耐酸化性やイオン解離性が良好な点から、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-が好ましい。
【００２８】
テトラアルキル４級アンモニウム塩の好適な具体例としては、Et_4NBF_4、Et_4NClO_4、Et_4NPF_6、Et_4NAsF_6、Et_4NSbF_6、$Et_4NCF_3SO_3$、$Et_4N(CF_3SO_2)_2N$、$Et_4NC_4F_9SO_3$、Et_3MeNBF_4、$Et_3MeNClO_4$、Et_3MeNPF_6、$Et_3MeNAsF_6$、$Et_3MeNSbF_6$、$Et_3MeNCF_3SO_3$、$Et_3MeN(CF_3SO_2)_2N$、$Et_3MeNC_4F_9SO_3$を用いればよく、特に、Et_4NBF_4、Et_4NPF_6、Et_4NSbF_6、Et_4NAsF_6、Et_3MeNBF_4、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）アンモニウム塩などがあげられる。
【００２９】
（ＩＩＢ）スピロビピリジニウム塩
一般式（ＩＩＢ）：
【００３０】
【化４】

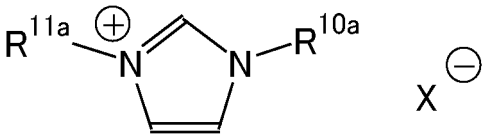


【００３１】
（式中、R^{8a}およびR^{9a}は同じかまたは異なり、いずれも炭素数１～４のアルキル基；Ｘ$^-$はアニオン；ｎ１は０～５の整数；ｎ２は０～５の整数）で示されるスピロビピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このスピロビピリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数１～４の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。
【００３２】
アニオンＸ$^-$の好ましい具体例は、（ＩＩＡ）と同じである。
【００３３】
好ましい具体例としては、たとえば
【００３４】
【化５】

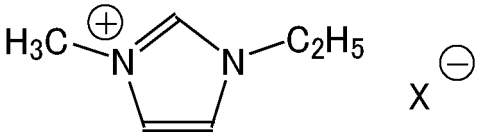


【００３５】

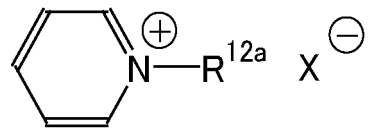
などがあげられる。
【００３６】
このスピロビピリジニウム塩は溶解性、耐酸化性、イオン伝導性の点で優れている。
【００３７】
（ＩＩＣ）イミダゾリウム塩
一般式（ＩＩＣ）：
【００３８】
【化６】



【００３９】
（式中、R^{10a}およびR^{11a}は同じかまたは異なり、いずれも炭素数１～６のアルキル基；X^-はアニオン）で示されるイミダゾリウム塩が好ましく例示できる。また、このイミダゾリウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数１～４の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。
【００４０】
アニオンX^-の好ましい具体例は、（ＩＩＡ）と同じである。
【００４１】
好ましい具体例としては、たとえば
【００４２】
【化７】

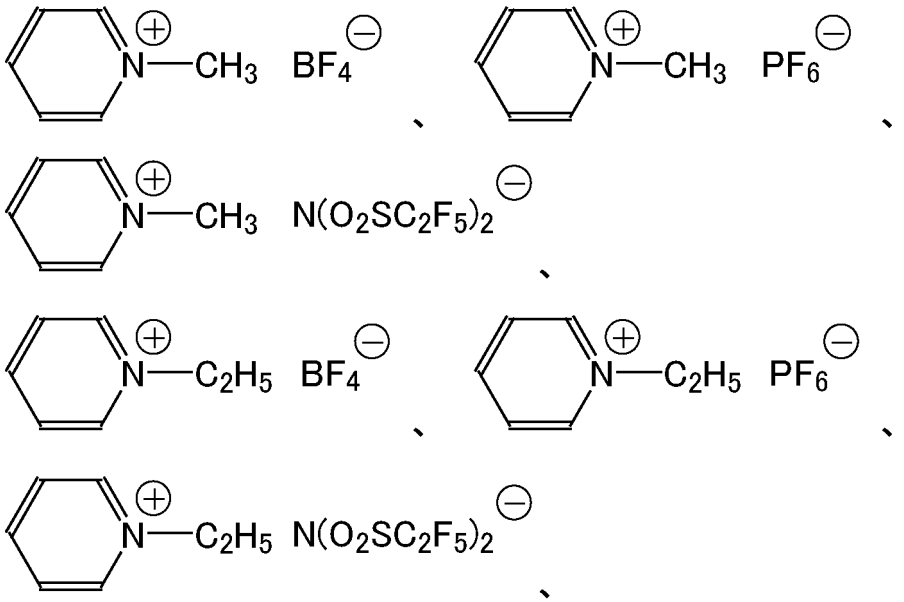


【００４３】
などがあげられる。
【００４４】
このイミダゾリウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。
【００４５】
（ＩＩＤ）Ｎ－アルキルピリジニウム塩
一般式（ＩＩＤ）：
【００４６】
【化８】



【００４７】
（式中、R^{12a}は炭素数１～６のアルキル基；X^-はアニオン）で示されるＮ－アルキルピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このＮ－アルキルピリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数１～４の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。
【００４８】
アニオンX^-の好ましい具体例は、（ＩＩＡ）と同じである。
【００４９】
好ましい具体例としては、たとえば
【００５０】

【化９】



【００５１】

などがあげられる。

【００５２】

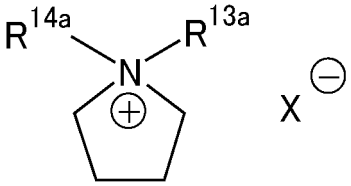
このＮ－アルキルピリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

【００５３】

（ＩＩＥ）Ｎ，Ｎ－ジアルキルピロリジニウム塩

【００５４】

【化１０】



【００５５】

（式中、Ｒ^{13a}およびＲ^{14a}は同じかまたは異なり、いずれも炭素数１～６のアルキル基；Ｘ$^{-}$はアニオン）で示されるＮ，Ｎ－ジアルキルピロリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このＮ，Ｎ－ジアルキルピロリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および／または炭素数１～４の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

【００５６】

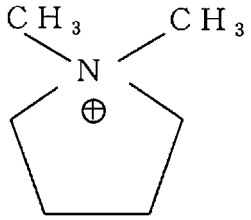
アニオンＸ$^{-}$の好ましい具体例は、（ＩＩＡ）と同じである。

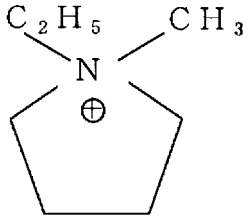
【００５７】

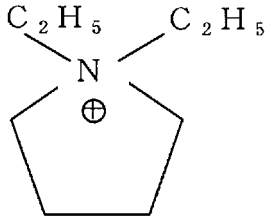
好ましい具体例としては、たとえば

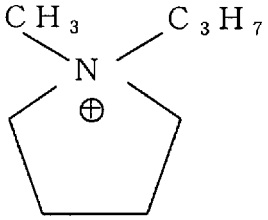
【００５８】

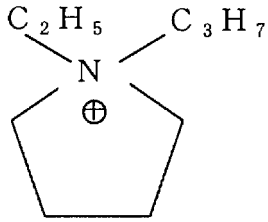
【化１１】

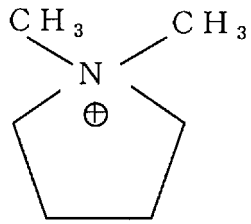

CH3
CH3
N
⊕
BF4
⊖
、

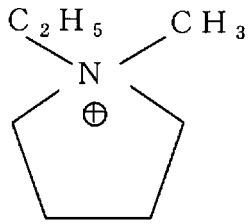

C2H5
CH3
N
⊕
BF4
⊖
、


C2H5
C2H5
N
⊕
BF4
⊖
、


CH3
C3H7
N
⊕
BF4
⊖
、

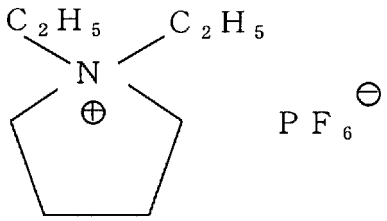

C2H5
C3H7
N
⊕
BF4
⊖
、

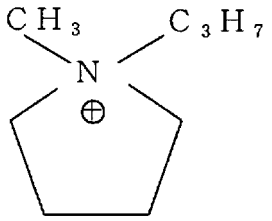

CH3
CH3
N
⊕
PF6
⊖
、


C2H5
CH3
N
⊕
PF6
⊖
、

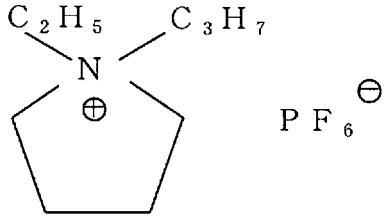
【００５９】

【化１２】

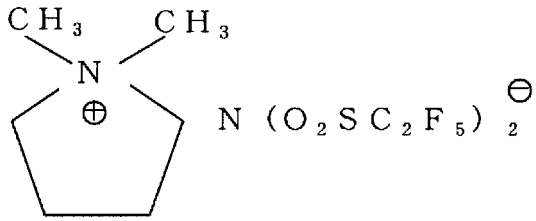


、


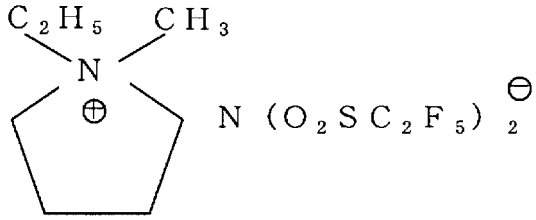
、



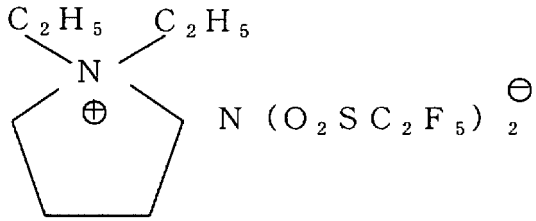
、



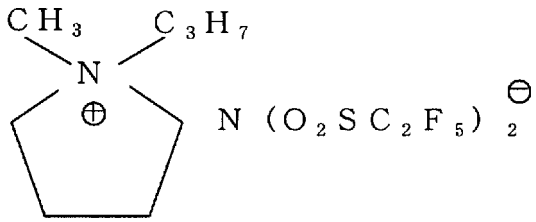
、



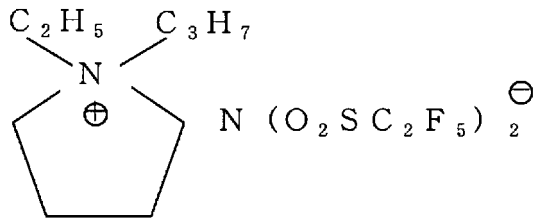
、



、



、



【００６０】

などがあげられる。

【００６１】

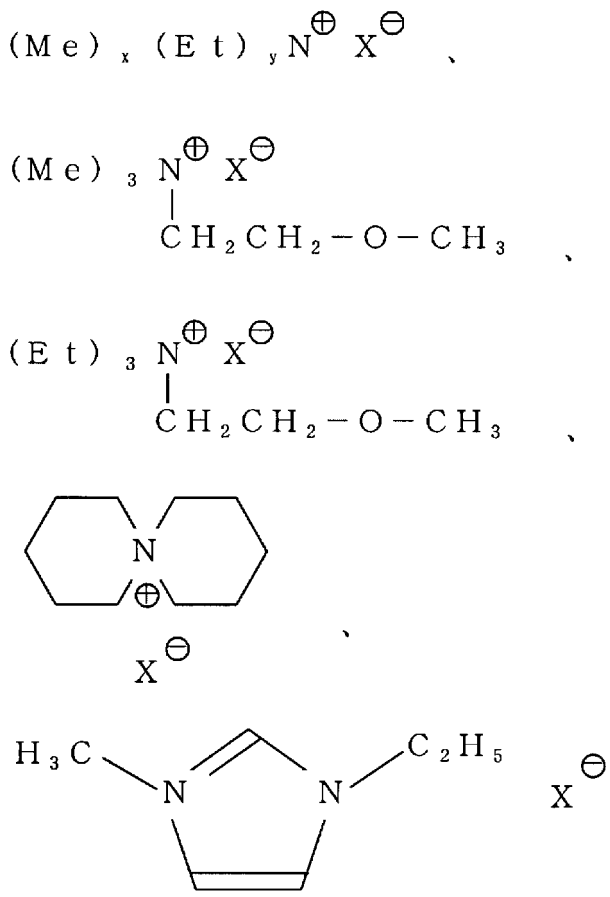
このＮ，Ｎ－ジアルキルピロリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

【００６２】

これらのアンモニウム塩のうち、（ＩＩＡ）、（ＩＩＢ）および（ＩＩＣ）が溶解性、耐酸化性、イオン伝導性が良好な点で好ましく、さらには

【００６３】

【化１３】



【００６４】

（式中、Ｍｅはメチル基；Ｅｔはエチル基；Ｘ$^-$は、一般式（ＩＩＡ）と同じ；ｘ、ｙは一般式（ＩＩＡ－１）と同じ）が好ましい。

【００６５】

また、電解質塩としてリチウム塩を用いてもよい。リチウム塩としては、たとえば$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiN(SO_2C_2H_5)_2$が好ましい。

【００６６】

さらに容量を向上させるためにマグネシウム塩を用いてもよい。マグネシウム塩としては、たとえば$Mg(ClO_4)_2$、$Mg(OOC_2H_5)_2$などが好ましい。

【００６７】

これらのなかでも、低温特性の維持の点から、スピロビピリジニウムテトラボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラボレートまたはテトラエチルアンモニウムテトラボレートが好ましい。

【００６８】

本発明の非水電解液を電気二重層キャパシタに使用する場合における、電解質塩（ＩＩ）の非水電解液中の濃度は要求される電流密度、用途、電解質塩の種類などによって異なるが、０．３モル／リットル以上、さらには０．５モル／リットル以上、特に０．８モル／リットル以上であることが好ましく、３．６モル／リットル以下、さらには２．０モル／

リットル以下、特に１．６モル／リットル以下とすることが好ましい。

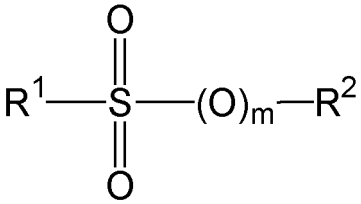
【００６９】

（Ｉ）化合物

化合物（Ｉ）は、フッ素化鎖状スルホン、及び、フッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物であり、非水電解液用溶媒成分として用いられる。化合物（Ｉ）としては、一般式（１）：

【００７０】

【化１４】



（１）

【００７１】

（式中、ｍは０又は１であり、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は同じかまたは異なり、炭素数１～７のアルキル基又はフルオロアルキル基である。Ｒ^{1}及びＲ^{2}のうち、少なくとも一方はフルオロアルキル基である。）で表される化合物であることが好ましい。

なお、一般式（１）において、ｍが１の場合とは、硫黄原子と、Ｒ^{2}とが酸素原子を介して結合していることを表し、ｍが０の場合とは、硫黄原子と、Ｒ^{2}とが直接結合していることを表す。

【００７２】

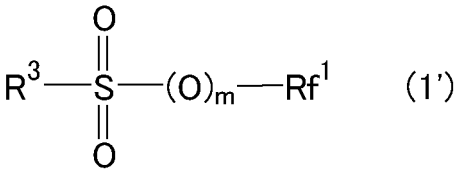
Ｒ^{1}及びＲ^{2}としては、炭素数１～６の鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数１～４の鎖状又は分岐鎖状フルオロアルキル基が好ましく、より好ましくは、－ＣＨ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－Ｃ$_{3}$Ｈ$_{7}$、－Ｃ$_{4}$Ｈ$_{9}$、－Ｃ$_{5}$Ｈ$_{11}$、－Ｃ$_{6}$Ｈ$_{13}$、－ＣＦ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｆ$_{5}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｈ、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｈ、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦＨ$_{2}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＨＦＣＦ$_{3}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｈ、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｈ、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦＨ$_{2}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＨ$_{3}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦＨＣＦ$_{2}$Ｈ、－ＣＨ$_{2}$ＣＦＨＣＦＨ$_{2}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦＨＣＨ$_{3}$である。更に好ましくは、－ＣＨ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－Ｃ$_{4}$Ｈ$_{9}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＨＦＣＦ$_{3}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、－ＣＨ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$Ｈである。

【００７３】

一般式（１）で表される化合物のうち、一般式（１’）：

【００７４】

【化１５】



（1’）

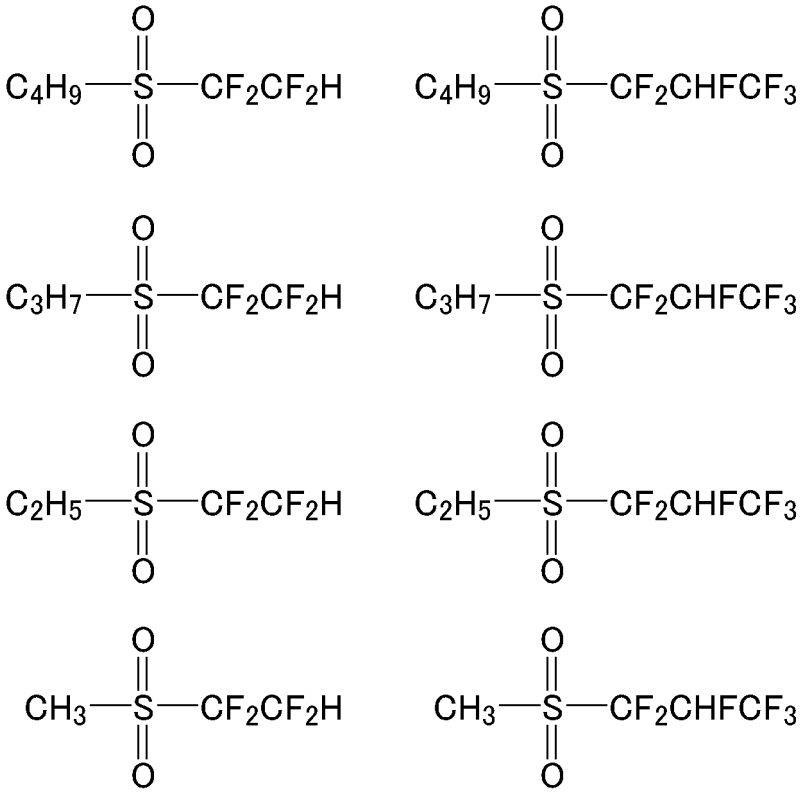
【００７５】

（式中、ｍは０又は１であり、Ｒ^{3}は炭素数１～７のアルキル基であり、Ｒｆ^{1}は炭素数１～７のフルオロアルキル基である。）で表される化合物が好ましい形態として挙げられる。

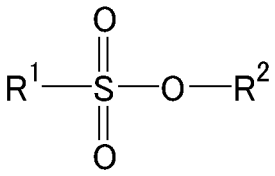
【００７６】

一般式（１’）における、Ｒ^{3}の好ましい形態としては、上述した一般式（１）におけるＲ^{1}及びＲ^{2}が炭素数１～７のアルキル基である場合の好ましい形態と同様である。また、Ｒｆ^{1}の好ましい形態としては、上述した一般式（１）におけるＲ^{1}及びＲ^{2}が炭素数１～７のフルオロアルキル基である場合の好ましい形態と同様である。

【００７７】
一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば、$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$、$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$、$CF_3CH_2OSO_2CH_3$、$CF_3CH_2OSO_2CH_2CH_3$、$CF_3CF_2CH_2OSO_2CH_3$、$CF_3CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$等を挙げることができる。
また、一般式（１）で表される化合物としては、
【００７８】
【化１６】



【００７９】
等も具体的に挙げることができる。
これら化合物（Ｉ）としては、１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。
【００８０】
一般式（１）で表される化合物のうちｍが１である化合物、すなわち、下記一般式（１－１）：
【００８１】
【化１７】



(1-1)

【００８２】
（式中、R^1及びR^2は一般式（１）におけるR^1及びR^2と同様である。）で表される化合物は、通常、下記一般式（２－１）：
R^2-OH　　（２－１）
（式中、R^2は、一般式（１）におけるR^2と同様である。）で表される水酸基含有化合物（化合物（Ａ））と、下記一般式（２－２）：
R^1SO_2Cl　　（２－２）
（式中、R^1は、一般式（１）におけるR^1と同様である。）で表される化合物との反応

により合成することができる。このように、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物と、一般式（２－２）で表される化合物とを反応させることにより一般式（１）で表される化合物を合成する工程を含む一般式（１）で表される化合物の製造方法もまた、本発明の１つである。
なお、上記合成工程において、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物、及び、一般式（２－２）で表される化合物はそれぞれ、１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。
【００８３】
上記合成工程において、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物と一般式（２－２）で表される化合物との配合割合は、それぞれの化合物の種類の組合せに応じて適宜設定することができるが、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物と一般式（２－２）で表される化合物とのモル比が、１／１～１．２／１であることが好ましい。より好ましくは、１／１～１．０６／１である。
【００８４】
上記合成工程において、反応温度は、０～２５℃であることが好ましい。反応温度が０℃より低いと、反応速度が遅くなる場合がある。一方、反応温度が２５℃より高いと、反応速度は速くなるが、安全性において危険性が増すおそれがある。
【００８５】
上記合成工程は、溶媒を用いて行ってもよいし、用いずに行ってもよいが、後述するように合成された一般式（１）で表される化合物を精製して用いる場合、当該精製工程を考慮して、溶媒を用いずに無溶媒系で行うことが好ましい。このように、本発明の一般式（１）で表される化合物の製造方法が、無溶媒系で行われることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。
ここで、本発明において、無溶媒系とは、溶媒としての機能を発揮することができる化合物（溶媒成分）が溶媒としての機能を発揮することができる程度の量反応系中に存在しない場合、すなわち、溶媒成分が実質的に存在しない場合だけでなく、溶媒としての機能を発揮することができる化合物であって、後述する中和剤のように、溶媒としての機能に加え、反応系中に存在する物質と反応する（反応系中において不活性でない）化合物が反応系中に含まれる場合も含むものである。すなわち、本発明において、無溶媒系とは、溶媒としての機能のみしか有さない（反応系中において不活性である）化合物が反応系中に実質的に含まれていないことを意味する。
具体的には、溶媒としての機能のみしか有さない化合物の含有量が、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物１００質量％に対して、１質量％以下であることを表している。更に本発明においては、後述するように、合成工程を中和剤を添加して行うこともまた、好適な実施形態の１つであるが、合成工程を中和剤を添加して無溶媒系で行う場合には、中和剤以外の溶媒成分の含有量が一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物１００質量％に対して、１質量％以下で行うことが好ましい。
【００８６】
上記溶媒としての機能のみしか有さない（反応系中において不活性である）化合物としては、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジオキサン、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどが挙げられる。
【００８７】
上記合成工程は、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物と、一般式（２－２）で表される化合物とを反応させるため、副生成物として塩酸等が発生することから、該塩酸等を中和するための中和剤を用いることが好ましい。中和剤を用いて反応系中の塩酸等を中和することにより、目的生成物や反応原料が分解してしまうのを防ぐことができる。
【００８８】
上記中和剤としては、副生する塩酸等を中和することができれば特に制限されず、１級アミン、２級アミン、３級アミンなどが挙げられる。これらの中でも、ピリジン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどが好ましい。

これら中和剤としては、１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。
【００８９】
上記中和剤の使用量としては、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物のモル数に対して、１～１．２当量であることが好ましい。中和剤の使用量がこのような範囲であると、目的生成物や反応原料の分解を充分に抑制することが可能である。より好ましくは、１～１．１６当量である。
【００９０】
上述したように、本発明の一般式（１）で表される化合物の製造方法は、一般式（２－１）で表される水酸基含有化合物と、一般式（２－２）で表される化合物とを反応させることにより一般式（１）で表される化合物を合成する工程を含むものである。そのため、精製の仕方によっては原料物質である化合物（Ａ）や、一般式（２－２）で表される化合物がプロトンと反応して生成される、下記一般式（２－３）：

R^1SO_3H　　（２－３）

（式中、R^1は、一般式（１）におけるR^1と同様である。）で表されるスルホ基含有化合物（化合物（Ｂ））が不純物として残る場合がある。
このように、化合物（Ａ）、（Ｂ）は、一般式（１－１）で表される化合物の合成の際に生じる不純物であるため、一般式（２－１）のR^2は一般式（１－１）のR^2と同じものになる。また、一般式（２－２）、（２－３）のR^1と一般式（１－１）のR^1も同じものになる。
【００９１】
例えば、一般式（１）で表される化合物の好ましい具体例である$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$は、$HCF_2CF_2CH_2OH$とCH_3SO_2Clとの反応により合成することができる。そのため、精製の仕方によっては原料物質である$HCF_2CF_2CH_2OH$（化合物（Ａ－１））やCH_3SO_2Clがプロトンと反応して生成されるCH_3SO_3H（化合物（Ｂ－１））が不純物として残る場合がある。
【００９２】
このように、化合物（Ａ）と（Ｂ）の構造は、一般式（１）で表される化合物の構造により決まるものである。従って、一般式（１）で表される化合物が以下のものである場合の不純物は以下のようになる。
【００９３】
（一般式（１）で表される化合物が$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$である場合）
化合物（Ａ－１）及び$CH_3CH_2SO_3H$（化合物（Ｂ－２））が不純物として残る場合がある。
【００９４】
（一般式（１）で表される化合物が$CF_3CH_2OSO_2CH_3$である場合）
CF_3CH_2OH（化合物（Ａ－２））及び化合物（Ｂ－１）が不純物として残る場合がある。
【００９５】
（一般式（１）で表される化合物が$CF_3CH_2OSO_2CH_2CH_3$である場合）
化合物（Ａ－２）及び化合物（Ｂ－２）が不純物として残る場合がある。
【００９６】
（一般式（１）で表される化合物が$CF_3CF_2CH_2OSO_2CH_3$である場合）
$CF_3CF_2CH_2OH$（化合物（Ａ－３））及び化合物（Ｂ－１）が不純物として残る場合がある。
【００９７】
（一般式（１）で表される化合物が$CF_3CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$である場合）
化合物（Ａ－３）及び化合物（Ｂ－２）が不純物として残る場合がある。
【００９８】

化合物（Ａ）、（Ｂ）は、一般式（１）で表される化合物を合成する際に残存し得る不純物であるが、それらの含有量としては、非水電解液中、一般式（１）で表される化合物に対して化合物（Ａ）及び（Ｂ）の合計で５０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。一般式（１）で表される化合物に対して化合物（Ａ）及び（Ｂ）の合計量が５０００ｐｐｍよりも多いと、高温保存後の放電特性が低下したり、高電圧化した場合にサイクル劣化が大きくなったりする傾向がある。特に化合物（Ａ）が残っている場合、化合物（Ａ）はＬｉと容易に反応してしまうため、容量が低下する傾向がある。また、化合物（Ｂ）は、強酸であるため電解液を分解してしまう。また、分子起動計算により求めた化合物（Ａ）、（Ｂ）のＨＯＭＯエネルギーは、一般式（１）で表される化合物よりも高いため耐酸化性が弱い。そのため、高電圧化した場合に分解してしまい、劣化の要因になると考えられる。これらのことから非水電解液中の化合物（Ａ）、（Ｂ）の含有量が少ないほど、電池の保存特性の低下は少ないと考えられる。

化合物（Ａ）、（Ｂ）の含有量としては、非水電解液中、一般式（１）で表される化合物に対して化合物（Ａ）及び（Ｂ）の合計で３５００ｐｐｍ以下であることがより好ましい。更に好ましくは、２５００ｐｐｍ以下である。

なお、一般式（１）で表される化合物を予め精製することにより、非水電解液中の化合物（Ａ）、（Ｂ）の含有量を上記範囲内とすることができる。

ここで、ｐｐｍは、重量基準であり、例えば、一般式（１）で表される化合物に対して５０００ｐｐｍ以下とは、一般式（１）で表される化合物１００重量部に対して、０．５重量部以下であることを表している。

【００９９】

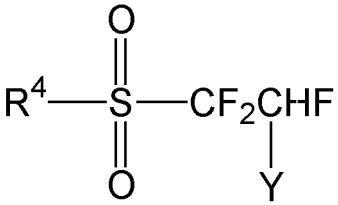
本発明の一般式（１）で表される化合物の製造方法は、一般式（１）で表される化合物を合成する合成工程の後、一般式（１）で表される化合物を精製する精製工程を含むことが好ましい。上記精製工程としては、分液、蒸留、分留、濾過等の通常化合物の精製工程として用いられるものを用いることができる。好ましい精製方法としては、例えば、分液した後、一般式（１）で表される化合物を含む層を理論段数５段以上の蒸留塔を用いて精留する方法が挙げられる。

【０１００】

また、一般式（１）で表される化合物のうち、下記一般式（３）：

【０１０１】

【化１８】



（３）

【０１０２】

（式中、R^4は炭素数１～７のアルキル基であり、Ｙは炭素数１～５のアルキル基あるいはフルオロアルキル基である。）で表される化合物は、新規化合物であり、以下の製造方法により製造することができる。

【０１０３】

下記一般式（３－１）：

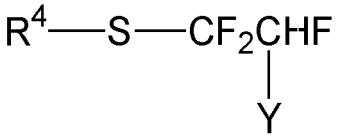
R^4-SH　　（３－１）

（式中、R^4は上記同様である。）で表されるチオールと、下記一般式：

$CF_2=CYF$

（式中、Ｙは上記同様である。）で表されるフルオロオレフィンとを塩基の存在下に反応させて、下記一般式（３－２）：

【化１９】



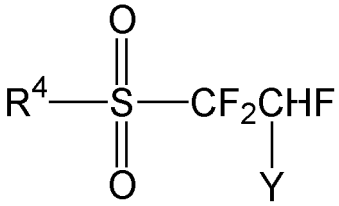
（３－２）

【０１０４】

（式中、Ｒ^{4}、Ｙは上記同様である。）で表される含フッ素チオエーテルを得る工程、及び、

前記含フッ素チオエーテルを酸化剤と反応させて、下記一般式（３－３）：

【化２０】



（３－３）

【０１０５】

（式中、Ｒ^{4}、Ｙは上記同様である。）で表される含フッ素スルホンを得る工程、を含む製造方法である。

【０１０６】

前記製造方法で使用する塩基は、水酸化アルカリ金属、及び、水酸化アルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、酸化剤は、有機過酸化物、過ハロゲン酸化物、過マンガン酸塩、クロム酸塩、トリフルオロ酢酸、及び、酢酸からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

【０１０７】

本発明の非水電解液は、化合物（Ｉ）、及び、電解質塩（ＩＩ）を含むものであるが、さらに、非水電解液用溶媒成分として、化合物（Ｉ）以外の溶媒を含んでいてもよい。本発明の非水電解液が非水電解液用溶媒成分として化合物（Ｉ）以外の溶媒を含む場合、非水電解液用溶媒（化合物（Ｉ）及び化合物（Ｉ）以外の溶媒）中、化合物（Ｉ）の配合量は、０．０１～２０体積％であることが好ましい。非水電解液用溶媒中の化合物（Ｉ）（成分（Ｉ））の配合量が多くなると放電容量が低下する傾向にあり、その許容できる上限が２０体積％である。成分（Ｉ）は比較的少ない量でその効果を発揮できる。より好ましくは１０体積％以下である。より好ましい下限値は、０．１体積％、更に好ましい下限値は０．５体積％である。

【０１０８】

また、化合物（Ｉ）、特にはＨＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＯＳＯ$_{2}$ＣＨ$_{3}$、は、特に負極に良質な被膜を形成し、その結果、抵抗を低減するものと考えられる。したがって、黒鉛などの炭素質材料を負極に用いた場合、化合物（Ｉ）の配合量は非水電解液用溶媒中特に５体積％以下が好ましい。また、合金系の材料を負極に用いた場合は、膨張、収縮が大きいため炭素質材料系よりも安定な被膜が必要なため、化合物（Ｉ）の配合量は非水電解液用溶媒中２０体積％以下が好ましい。化合物（Ｉ）の配合量が、非水電解液用溶媒中０．０１体積％未満であると、量が少なすぎるためガス発生を止める効果が見られない傾向がある。一方、２０体積％を超えると伝導度が悪くなり放電容量が低下する傾向にある。

【０１０９】

本発明の非水電解液としては中でも、上記化合物（Ｉ）以外の溶媒として、非フッ素環状カーボネート（ＩＩＩ）、及び、非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）を含むことが好ましい。

すなわち、後述する本発明の非水電解液用溶媒、及び、電解質塩（ＩＩ）を含む非水電解液もまた、本発明の好適な実施形態の１つである。

【０１１０】

（ＩＩＩ）非フッ素環状カーボネート
非フッ素環状カーボネートのなかでも、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）は誘電率が高く、また、電解質塩の溶解性に特に優れているため、本発明の非水電解液用溶媒成分として好ましい。また、黒鉛系材料を負極に用いる場合には、安定な被膜を負極に形成させることもできる。また、ブチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどを使用することもできる。これらの中でも、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、ブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１種であることが、誘電率、粘度の点からより好ましい。更に好ましくは、エチレンカーボネート、及び、プロピレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１種である。これら非フッ素環状カーボネートは、１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

【０１１１】
（ＩＶ）非フッ素鎖状カーボネート
非フッ素鎖状カーボネートとしては、たとえば、$CH_3CH_2OCOOCH_2CH_3$（ジエチルカーボネート：ＤＥＣ）、$CH_3CH_2OCOOCH_3$（エチルメチルカーボネート：ＥＭＣ）、$CH_3OCOOCH_3$（ジメチルカーボネート：ＤＭＣ）、$CH_3OCOOCH_2CH_2CH_3$（メチルプロピルカーボネート）、$CH_3CH_2CH_2OCOOCH_2CH_2CH_3$（ジ－ｎ－プロピルカーボネート）などの炭化水素系鎖状カーボネートなどの１種または２種以上があげられる。これらのうち沸点が高く、粘性が低く、かつ低温特性が良好なことから、ＤＥＣ、ＥＭＣ、ＤＭＣが好ましい。すなわち、非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）が、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及び、ジエチルカーボネートからなる群より選択される少なくとも１種であることもまた、本発明の好適な実施形態の１つである。これら非フッ素鎖状カーボネートは、１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

【０１１２】
非フッ素鎖状カーボネートを含有させることにより、低温特性、粘性低下により負荷特性向上といった効果が得られる。

【０１１３】
前記非フッ素環状カーボネート（ＩＩＩ）を配合する場合は、その含有量が多くなりすぎると、他の成分との相溶性が低下し、特に冬季の外気温や冷凍庫の室温といった低温雰囲気下（たとえば－３０～－２０℃）において、他の成分と層分離を起こしてしまうことがある。この観点から、好ましい上限は、非水電解液用溶媒中５０体積％であり、より好ましくは４０体積％であり、更に好ましくは３５体積％、特に好ましくは３０体積％である。一方、少なすぎると溶媒全体の電解質塩の溶解性が低下し、所望の電解質濃度（０．８モル／リットル以上）が達成できない傾向があり、さらにリチウム二次電池の負荷特性、サイクル特性を向上させる点から、下限値としては、５体積％であることが好ましく、より好ましくは１０体積％である。

【０１１４】
また、前記非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）を配合する場合は、その配合量の好ましい上限は、非水電解液用溶媒中９４．９体積％であり、さらには８９．９体積％である。上記配合量にすることで、粘度、誘電率の点から好ましい。一方、下限値としては、４４．９体積％であることが好ましい。

【０１１５】
以上の観点から、本発明の非水電解液に用いる非水電解液用溶媒としては、成分（ＩＩＩ）、（ＩＶ）、及び、（Ｉ）を含み、成分（ＩＩＩ）と（ＩＶ）と（Ｉ）の合計を１００体積％としたときに、（ＩＩＩ）が５～５０体積％、（ＩＶ）が４４．９～９４．９体積％、及び、（Ｉ）が０．１～２０体積％である溶媒が好ましく、（ＩＩＩ）が５～４０体積％、（ＩＶ）が４４．９．９～８９．９体積％、及び、化合物（Ｉ）が０．１～１０体積％の溶媒がより好ましい。

【０１１６】

また、本発明は、上記非水電解液用溶媒に関するものでもある。すなわち、フッ素化鎖状スルホン及びフッ素化鎖状スルホン酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種の化合物（Ｉ）、非フッ素環状カーボネート（ＩＩＩ）、及び、非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）を含み、（ＩＩＩ）と（ＩＶ）と（Ｉ）の合計を１００体積％としたときに、（ＩＩＩ）が５～５０体積％、（ＩＶ）が４４．９～９４．９体積％、及び、（Ｉ）が０．１～２０体積％である非水電解液用溶媒もまた、本発明の１つである。

【０１１７】

前記非水電解液用溶媒は、成分（ＩＩＩ）と（ＩＶ）と（Ｉ）のみで本発明の課題を解決できるが、非水電解液用溶媒として周知の他の溶媒を成分（ＩＩＩ）と（ＩＶ）と（Ｉ）に加えて配合してもよい。その種類および配合量は本発明の課題の解決を損なわない範囲とする必要がある。

【０１１８】

前記他の溶媒としては、含フッ素カーボネート、含フッ素エーテル、含フッ素エステル、含フッ素ラクトン、フルオロアミド、非フッ素エーテル、及び、非フッ素エステルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の溶媒を挙げることができる。また、これらの中でも、耐酸化性の観点から含フッ素エーテル、及び、含フッ素カーボネートからなる群より選択される少なくとも１種の溶媒を含むことが好ましい。

【０１１９】

（含フッ素カーボネート）

含フッ素カーボネートとしては、含フッ素鎖状カーボネートと含フッ素環状カーボネートが例示できる。

【０１２０】

含フッ素鎖状カーボネートとしては、たとえば下記一般式（４）：

$Rf^2OCOOORf^3$　　（４）

（式中、Rf^2、Rf^3は同じかまたは異なり、炭素数１～４の含フッ素アルキル基）で示される含フッ素カーボネートが、難燃性が高く、かつレート特性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

【０１２１】

Rf^2およびRf^3としては、たとえば－CF_3、－CF_2CF_3、－$CH(CF_3)_2$、CF_3CH_2－、$C_2F_5CH_2$－、$HCF_2CF_2CH_2$－、$CF_2CFHCF_2CH_2$－などが例示でき、なかでもCF_3CH_2－、$C_2F_5CH_2$－が、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から特に好ましい。

【０１２２】

含フッ素鎖状カーボネートの具体例としては、たとえば$CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCOOCH_3$、$CF_3CH_2OCOOCH_3$などの含フッ素鎖状カーボネートの１種または２種以上が例示でき、なかでも$CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$が、粘性が適切で、難燃性、他溶媒との相溶性およびレート特性が良好な点から特に好ましい。また、たとえば特開平０６－２１９９２号公報、特開２０００－３２７６３４号公報、特開２００１－２５６９８３号公報などに記載された化合物も例示できる。

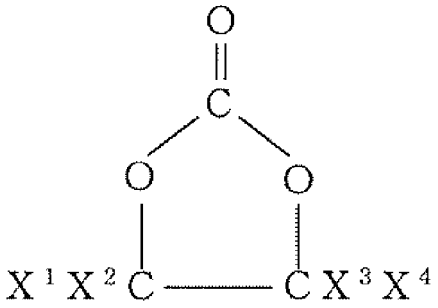
【０１２３】

含フッ素鎖状カーボネートを配合するときは、耐酸化性向上という効果が期待できる。

【０１２４】

含フッ素環状カーボネートは、たとえば下記一般式（５）：

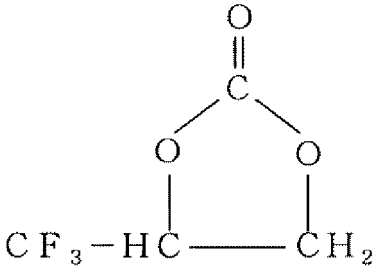
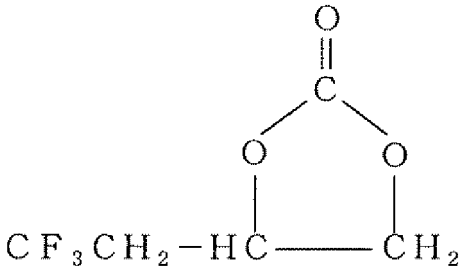
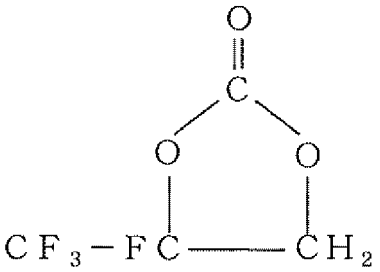
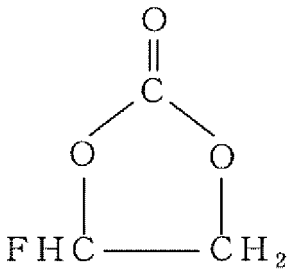
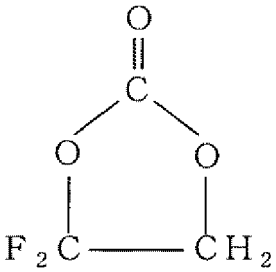
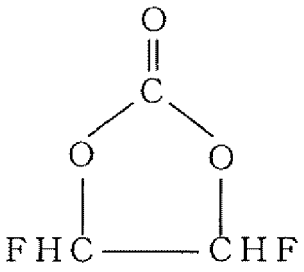
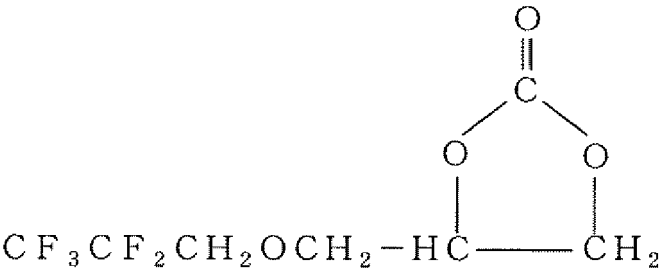
【化２１】



（５）

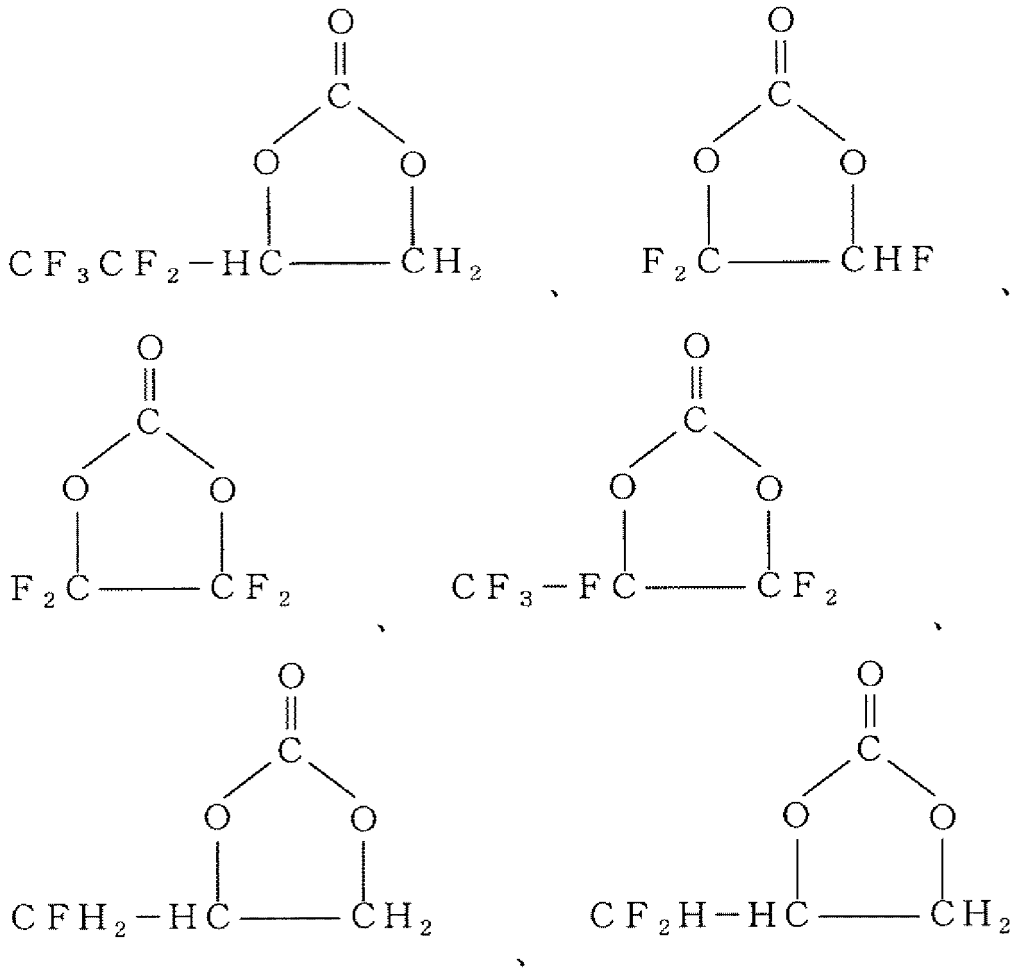
【０１２５】
（式中、X^1～X^4は同じかまたは異なり、いずれも－Ｈ、－Ｆ、－CF_3、－CF_2H、－CFH_2、－CF_2CF_3、－CH_2CF_3または－$CH_2OCH_2CF_2CF_3$；ただし、X^1～X^4の少なくとも１つは－Ｆ、－CF_3、－CF_2CF_3、－CH_2CF_3または－$CH_2OCH_2CF_2CF_3$である）で示されるものである。
【０１２６】
X^1～X^4は、－Ｈ、－Ｆ、－CF_3、－CF_2H、－CFH_2、－CF_2CF_3、－CH_2CF_3または－$CH_2OCH_2CF_2CF_3$であり、誘電率、粘性が良好で、他の溶媒との相溶性に優れる点から－Ｆ、－CF_3、－CH_2CF_3が好ましい。
【０１２７】
一般式（５）において、X^1～X^4の少なくとも１つが－Ｆ、－CF_3、－CF_2CF_3、－CH_2CF_3または－$CH_2OCH_2CF_2CF_3$であれば、－Ｈ、－Ｆ、－CF_3、－CF_2H、－CFH_2、－CF_2CF_3、－CH_2CF_3または－$CH_2OCH_2CF_2CF_3$は、X^1～X^4の１箇所のみに置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。なかでも、誘電率、耐酸化性が良好な点から、置換箇所は１～２個が好ましい。
【０１２８】
含フッ素環状カーボネートを配合する場合は、本発明の非水電解液中に４０体積％以下含ませることが好ましい。含フッ素環状カーボネートの含有量が４０体積％を超えると、粘度が悪くなるため、レート特性が悪くなる傾向にある。より好ましくはレート特性が良好な点から３０体積％以下、さらに好ましくは１０体積％以下である。下限は、耐酸化性が良好な点から３体積％、さらに好ましくは５体積％である。
【０１２９】
含フッ素環状カーボネートのなかでも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性がとくに発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本発明におけるリチウムイオン二次電池としての特性が向上する点から、次のものが好ましい。
【０１３０】
耐電圧が高く、電解質塩の溶解性も良好な含フッ素環状カーボネートとしては、たとえば、
【０１３１】

【化２２】


、

、

、

、

、

、


【０１３２】
などがあげられる。
【０１３３】
他にも、含フッ素環状カーボネートとしては、
【０１３４】

【化２３】



【０１３５】
なども使用できる。
【０１３６】
含フッ素環状カーボネートを含有させることにより、誘電率を上昇させる作用や耐酸化性、イオン伝導度の向上といった効果が得られる。
【０１３７】
（含フッ素エーテル）
含フッ素エーテルを含有させることにより、高温高電圧での安定性、安全性が向上する。
【０１３８】
含フッ素エーテルとしては、たとえば下記一般式（６）：
Rf^4-O-Rf^5　　（６）
（式中、Rf^4およびRf^5は同じかまたは異なり、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数１～１０のフルオロアルキル基；ただし、少なくとも一方はフルオロアルキル基）で示される化合物が例示できる。ただし、本発明の非水電解液用溶媒は、含フッ素エーテルを含む場合、当該含フッ素エーテルの不純物である、下記（Ａ’）、（Ｂ’）で示される化合物の含有量は、前記含フッ素エーテルに対して合計で５０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。
（Ａ’）含フッ素不飽和化合物（以下、化合物（Ａ’）ということもある。）
（Ｂ’）一般式（６－１）：
Rf^4OH　　（６－１）
（式中、Rf^4は一般式（６）と同様である。）で示される水酸基含有化合物（以下、化合物（Ｂ’）ということもある。）。
【０１３９】

含フッ素エーテルの具体例としては、たとえば、$HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$C_6F_{13}OCH_3$、$C_6F_{13}OC_2H_5$、$C_8F_{17}OCH_3$、$C_8F_{17}OC_2H_5$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、$HCF_2CF_2OCH(C_2H_5)_2$、$HCF_2CF_2OC_4H_9$、$HCF_2CF_2OCH_2CH(C_2H_5)_2$、$HCF_2CF_2OCH_2CH(CH_3)_2$などがあげられ、特に、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$が、相溶性が高く、電解液に用いた場合の抵抗が小さい点、及び、耐酸化性の点から好ましい。より好ましくは、$HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$である。

【０１４０】

また、本発明で用いる含フッ素エーテルのフッ素含有率は５０質量％以上であることが、耐酸化性、安全性が良好な点から好ましい。特に好ましいフッ素含有率は５５～６６質量％である。フッ素含有率は構造式から算出したものである。

【０１４１】

含フッ素エーテルを配合する場合は、本発明の非水電解液中に６０体積％以下含ませることが好ましい。含フッ素エーテルの含有量が６０体積％を超えると、相溶性が低くなるほか、レート特性が悪くなる傾向にある。より好ましくは相溶性、レート特性が良好な点から４５体積％以下、さらに好ましくは４０体積％以下である。下限は、耐酸化性、安全性が良好な点から５体積％、さらに好ましくは１０体積％である。

【０１４２】

上記含フッ素不飽和化合物（Ａ’）は、一般式（６）で示される含フッ素エーテルを合成する際に発生する副生成物に由来するものである。具体的には、一般式（６）で示される含フッ素エーテルからフッ化水素（ＨＦ）が脱離して不飽和結合が生じたものである。さらに具体的には、例えば、（Ａ’－１）$CF_2=CFCH_2OCF_2CF_2H$、（Ａ’－２）$HCF_2CF=CHOCF_2CF_2H$、（Ａ’－３）$CF_2=CFCH_2OCF_2CFHCF_3$、（Ａ’－４）$HCF_2CF_2CH_2OCF=CFCF_3$、（Ａ’－５）$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF=CF_2$、（Ａ’－６）$HCF_2CF=CHOCF_2CFHCF_3$を挙げることができる。

【０１４３】

また、水酸基含有化合物（Ｂ’）は、一般式（６）で示される含フッ素エーテルを合成する際の原料に由来するものであり、一般式（６－１）：

Rf^4OH　　（６－１）

で示されるものである。ここで、Rf^4としては、一般式（６）と同様のものを挙げることができ、水酸基含有化合物（Ｂ’）としては、具体的には、（Ｂ’－１）$HCF_2CF_2CH_2OH$を挙げることができる。

【０１４４】

具体的には、一般式（６）で示される含フッ素エーテルが、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$であり、

含フッ素不飽和化合物（Ａ’）が、

（Ａ’－１）$CF_2=CFCH_2OCF_2CF_2H$、及び、

（Ａ’－２）$HCF_2CF=CHOCF_2CF_2H$

であり、

水酸基含有化合物（Ｂ’）が、

（Ｂ’－１）$HCF_2CF_2CH_2OH$

である組み合わせ、又は、

一般式（６）で示される含フッ素エーテルが、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$であり、

含フッ素不飽和化合物（Ａ’）が、

（Ａ’－３）$CF_2=CFCH_2OCF_2CFHCF_3$、
（Ａ’－４）$HCF_2CF_2CH_2OCF=CFCF_3$、
（Ａ’－５）$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF=CF_2$、及び、
（Ａ’－６）$HCF_2CF=CHOCF_2CFHCF_3$
であり、
水酸基含有化合物（Ｂ’）が、
（Ｂ’－１）$HCF_2CF_2CH_2OH$
である組み合わせが好ましい。

【０１４５】

化合物（Ａ’）、（Ｂ’）は、含フッ素エーテルに含まれる不純物である。従って、一般式（６）で示される含フッ素エーテルを用いる場合は、当該含フッ素エーテルを予め精製して用いることにより、非水電解液中の化合物（Ａ’）、（Ｂ’）の含有量を前記範囲内（含フッ素エーテルに対して合計で５０００ｐｐｍ以下）とすることができる。
ここで、ｐｐｍは、重量基準であり、含フッ素エーテルに対して５０００ｐｐｍ以下とは、含フッ素エーテル１００重量部に対して、０．５重量部以下であることを示す。

【０１４６】

化合物（Ａ’）、（Ｂ’）の含有量の上限値としては、前記含フッ素エーテルに対して合計で３５００ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０００ｐｐｍ以下であることが更に好ましい。化合物（Ａ’）、（Ｂ’）の合計量が５０００ｐｐｍより多いと、高温保存後の放電特性が低下や高電圧化した場合、サイクル劣化が大きくなる傾向がある。化合物（Ａ’）、（Ｂ’）の中でも、化合物（Ｂ’）はＬｉと容易に反応をしてしまうため、これが残っている場合、容量が落ちてしまう傾向がある。また、含フッ素不飽和化合物（Ａ’）は二重結合を有するため、これらが多く残っている場合、容易に電解液中の水分等と反応し分解してしまう傾向がある。

【０１４７】

本発明においては、一般式（１）で示される化合物と一般式（６）で示される化合物を含む非水電解液を用いることで、さらに耐酸化性が高く安全性の高い電池を作製することが可能であるため好ましい。

【０１４８】

（含フッ素エステル）
含フッ素エステルとしては、下記一般式（７）：
Rf^6COORf^7　　（７）
（式中、Rf^6は炭素数１～２の含フッ素アルキル基、Rf^7は炭素数１～４の含フッ素アルキル基）で示される含フッ素エステルが、難燃性が高く、かつ他溶媒との相溶性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

【０１４９】

Rf^6としては、たとえばCF_3-、CF_3CF_2-、HCF_2CF_2-、HCF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-などが例示でき、なかでもCF_3-、CF_3CF_2-が、レート特性が良好な点から特に好ましい。

【０１５０】

Rf^7としては、たとえば$-CF_3$、$-CF_2CF_3$、$-CH(CF_3)_2$、$-CH_2CF_3$、$-CH_2CH_2CF_3$、$-CH_2CF_2CFHCF_3$、$-CH_2C_2F_5$、$-CH_2CF_2CF_2H$、$-CH_2CH_2C_2F_5$、$-CH_2CF_2CF_3$、$-CH_2CF_2CF_2CF_3$などが例示でき、なかでも$-CH_2CF_3$、$-CH(CF_3)_2$ $-CH_2C_2F_5$、$-CH_2CF_2CF_2H$が、他溶媒との相溶性が良好な点から特に好ましい。

【０１５１】

含フッ素エステルの具体例としては、たとえば$CF_3C(=O)OCH_2CF_3$、$CF_3C(=O)OCH_2CH_2CF_3$、$CF_3C(=O)OCH_2C_2F_5$、$CF_3C(=O)OCH_2CF_2CF_2H$、$CF_3C(=O)OCH(CF_3)_2$などの１種または２種以上が例示でき、なかでも$CF_3C(=O)OCH_2C_2F_5$、$CF_3C(=O)OCH$

$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｈ、ＣＦ$_3$Ｃ（＝Ｏ）ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_3$、ＣＦ$_3$Ｃ（＝Ｏ）ＯＣＨ（ＣＦ$_3$）$_2$が、他溶媒との相溶性およびレート特性が良好な点から特に好ましい。

【０１５２】

含フッ素エステルを配合するときは、耐酸化性向上という効果が期待できる。

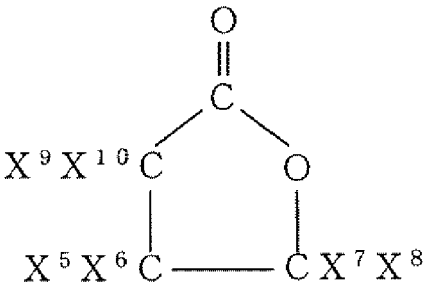
【０１５３】

（含フッ素ラクトン）

含フッ素ラクトンとしては、たとえば、下記一般式（８）：

【０１５４】

【化２４】



（８）

【０１５５】

（式中、Ｘ^5～Ｘ^{10}は同じかまたは異なり、いずれも－Ｈ、－Ｆ、－Ｃｌ、－ＣＨ$_3$または含フッ素アルキル基；ただし、Ｘ^5～Ｘ^{10}の少なくとも１つは含フッ素アルキル基である）で示される含フッ素ラクトンがあげられる。

【０１５６】

Ｘ^5～Ｘ^{10}における含フッ素アルキル基としては、たとえば、－ＣＦＨ$_2$、－ＣＦ$_2$Ｈ、－ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＦ（ＣＦ$_3$）$_2$などがあげられ、耐酸化性が高く、安全性向上効果がある点から－ＣＨ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$が好ましい。

【０１５７】

Ｘ^5～Ｘ^{10}の少なくとも１つが含フッ素アルキル基であれば、－Ｈ、－Ｆ、－Ｃｌ、－ＣＨ$_3$または含フッ素アルキル基は、Ｘ^5～Ｘ^{10}の１箇所のみに置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。好ましくは、電解質塩の溶解性が良好な点から１～３箇所、さらには１～２箇所である。

【０１５８】

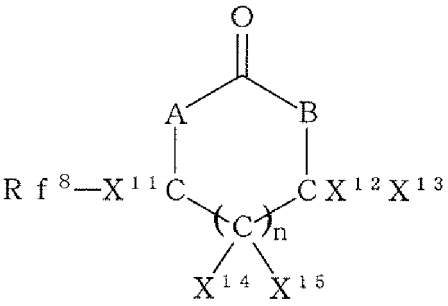
含フッ素アルキル基の置換位置はとくに限定されないが、合成収率が良好なことから、Ｘ^{7}および／またはＸ^{8}が、特にＸ^{7}またはＸ^{8}が含フッ素アルキル基、なかでも－ＣＨ$_2$ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$であることが好ましい。含フッ素アルキル基以外のＸ^5～Ｘ^{10}は、－Ｈ、－Ｆ、－Ｃｌまたは－ＣＨ$_3$であり、とくに電解質塩の溶解性が良好な点から－Ｈが好ましい。

【０１５９】

含フッ素ラクトンとしては、前記一般式（８）で示されるもの以外にも、たとえば、下記一般式（９）：

【０１６０】

【化２５】



（９）

【０１６１】

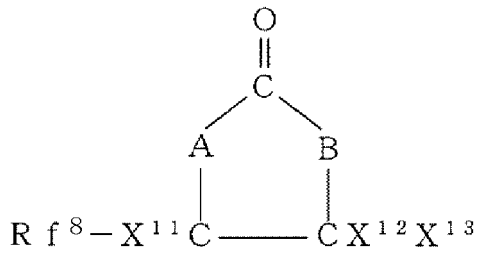
（式中、ＡおよびＢはいずれか一方がＣＸ^{16}Ｘ^{17}（Ｘ^{16}およびＸ^{17}は同じかまたは異なり、いずれも－Ｈ、－Ｆ、－Ｃｌ、－ＣＦ$_3$、－ＣＨ$_3$または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキレン基）であり、他方は酸素原子；Ｒｆ^{8}はエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基または含フッ素アルコキシ基；Ｘ^{11}およびＸ^{12}は同じかまたは異なり、いずれも－Ｈ、－Ｆ、－Ｃｌ、－ＣＦ$_3$または－ＣＨ$_3$；Ｘ^{13}～Ｘ^{15}は同じかまたは異なり、いずれも－Ｈ、－Ｆ、－Ｃｌまたは水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基；ｎ＝０または１）で示される含フッ素ラクトンなどもあげられる。

【０１６２】

一般式（９）で示される含フッ素ラクトンとしては、下記一般式（１０）：

【０１６３】

【化２６】

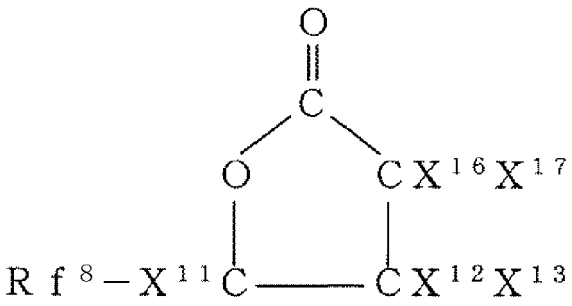


（１０）

【０１６４】

（式中、Ａ、Ｂ、Ｒｆ^8、Ｘ^{11}、Ｘ^{12}およびＸ^{13}は一般式（９）と同じである）で示される５員環構造が、合成が容易である点、化学的安定性が良好な点から好ましくあげられ、さらには、ＡとＢの組合せにより、下記一般式（１１）：

【化２７】



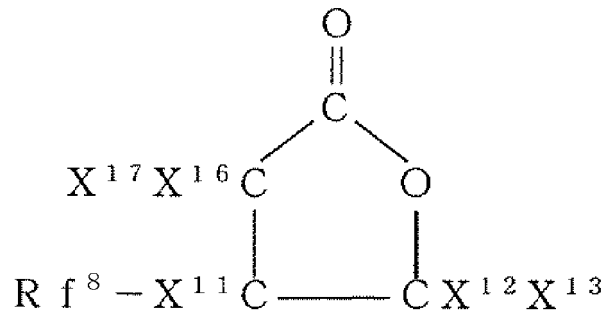
（１１）

【０１６５】

（式中、Ｒｆ^8、Ｘ^{11}、Ｘ^{12}、Ｘ^{13}、Ｘ^{16}およびＸ^{17}は一般式（９）と同じである）で示される含フッ素ラクトンと、下記一般式（１２）：

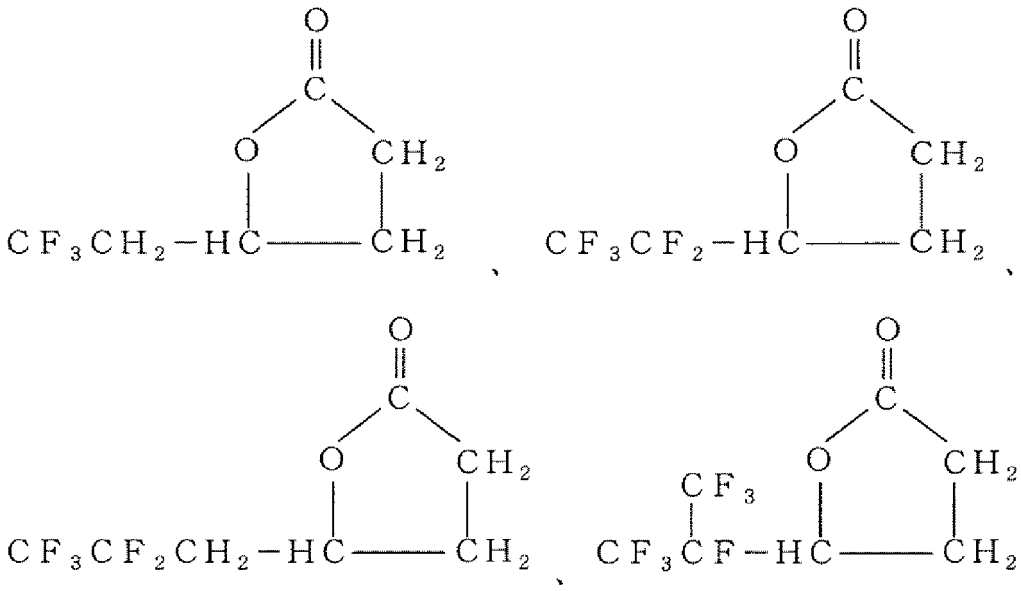
【０１６６】

【化２８】



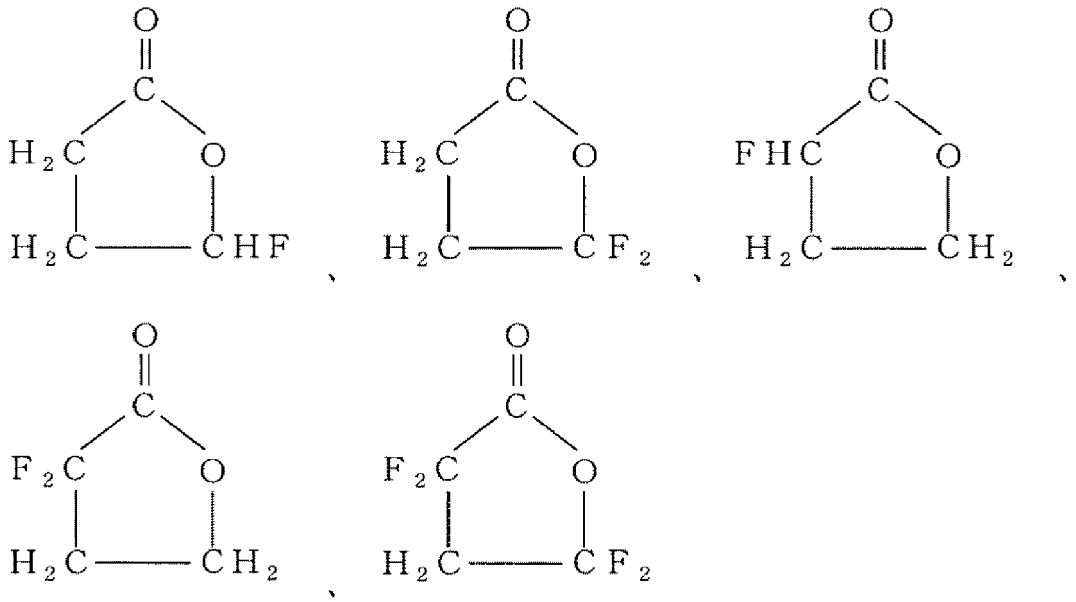
（１２）

【０１６７】
（式中、Ｒｆ[8]、Ｘ[11]、Ｘ[12]、Ｘ[13]、Ｘ[16]およびＸ[17]は一般式（９）と同じである）で示される含フッ素ラクトンがある。
【０１６８】
これらのなかでも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性が特に発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本発明における電解液としての特性が向上する点から、
【０１６９】
【化２９】

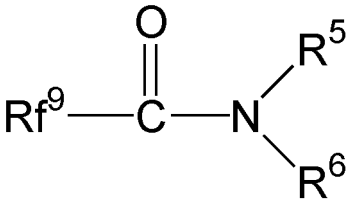


【０１７０】
が好ましい。
【０１７１】
その他、
【０１７２】

【化３０】



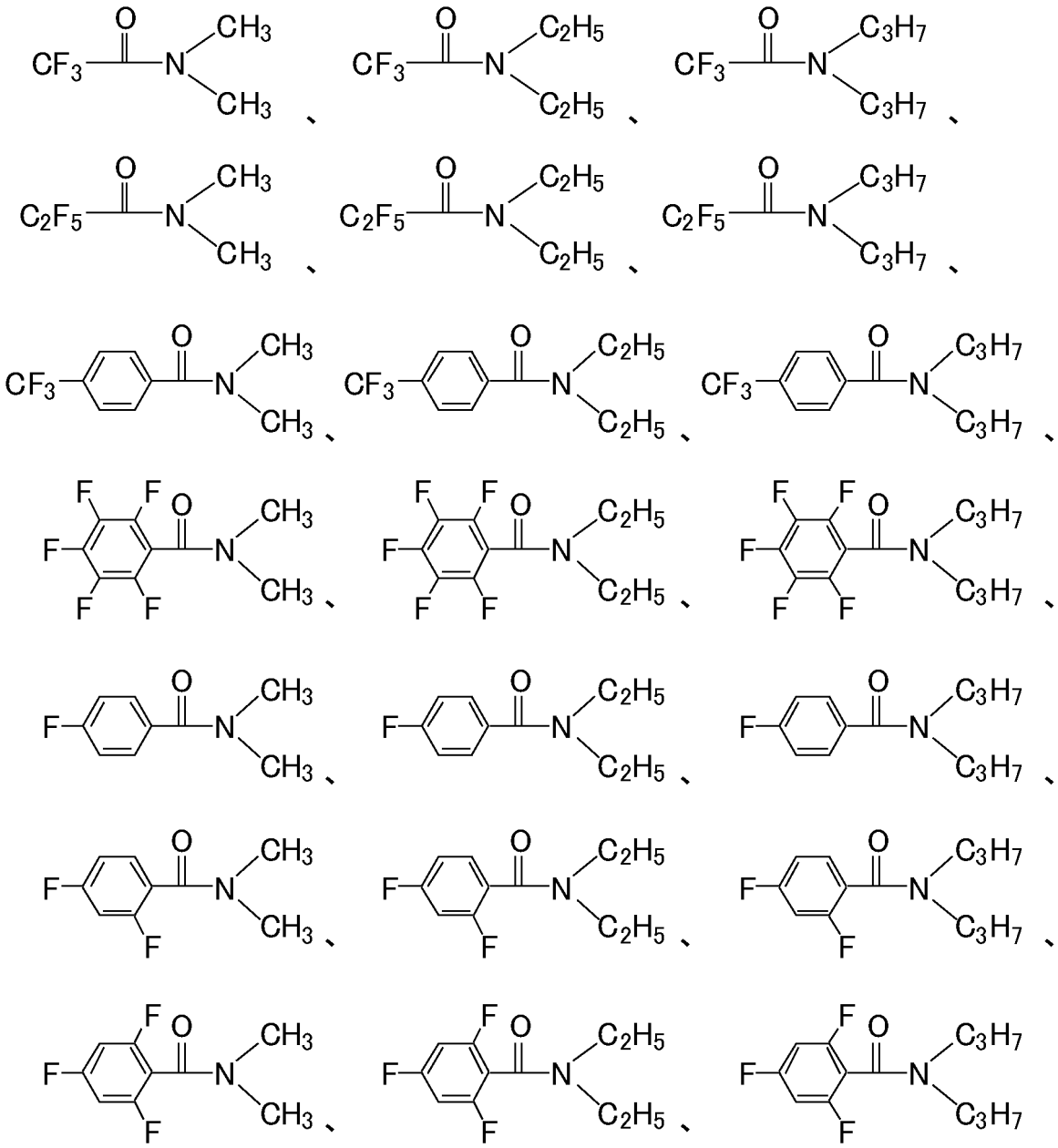
【０１７３】
なども使用できる。
【０１７４】
含フッ素ラクトンを含有させることにより、イオン伝導度の向上、安全性の向上、高温時の安定性向上といった効果が得られる。
【０１７５】
（フルオロアミド）
フルオロアミドは、一般式（１３）：
【０１７６】
【化３１】



(13)

【０１７７】
（式中、Ｒｆ^{9}は、－ＣＦ$_{3}$、－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$、フルオロフェニル基またはフルオロアルキルフェニル基である。Ｒ^{5}およびＲ^{6}は同じかまたは異なり、炭素数１～８のアルキル基である。）で示される化合物である。
【０１７８】
フルオロフェニル基としてはフッ素原子を１～５個含むものが好ましく、耐酸化性が良好な点から特に３～５個含むものがさらに好ましい。また、フルオロアルキルフェニル基のフルオロアルキル基としては、たとえば－ＣＦ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｆ$_{5}$、－ＨＣ（ＣＦ$_{3}$）$_{2}$などがあげられ、相溶性が良好な点、粘性が低くできる点から－ＣＦ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｆ$_{5}$が好ましい。
【０１７９】
Ｒ^{5}およびＲ^{6}としては、具体的には、－ＣＨ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$、－Ｃ$_{3}$Ｈ$_{7}$、－Ｃ$_{4}$Ｈ$_{9}$などが例示でき、なかでも粘性が低い点から－ＣＨ$_{3}$、－Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$が好ましい。
【０１８０】
フルオロアミドとして特に好ましい化合物は、つぎの化合物である。
【０１８１】

【化３２】



【０１８２】

フルオロアミドは本発明の非水電解液中に１０体積％以下含ませてもよい。フルオロアミドの含有量が１０体積％を超えると、粘度が高くなりイオン伝導性が低くなる傾向にある。好ましくは粘度を下げても高温高電圧での安定性が良好な点から６体積％以下、さらに好ましくは高温高電圧での安定性が特に良好な点から３体積％以下である。好ましい下限は、高温高電圧での安定性の点から０．０１体積％、さらには０．０５体積％である。

【０１８３】

（非フッ素エーテル）

非フッ素エーテルとしては、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテルなどが好ましい。

【０１８４】

（非フッ素エステル）

非フッ素エステルはレート特性を向上させる効果がある。非フッ素エステルとしては、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル化合物；酢酸エステル、プロピオン酸エステル、ブチル酸エステル等の鎖状カルボン酸エステル化合物などが好ましい。添加量としては、３０体積％以下、さらには２０体積％以下が電解質塩との相

溶性を担保するうえで好ましい。レート特性の向上の点から下限は１体積％、さらには３体積％である。

【０１８５】

上記化合物（Ｉ）以外の溶媒の好ましい形態の１つとして、非フッ素環状カーボネート（ＩＩＩ）を２０～４５体積％、及び、非フッ素鎖状カーボネート（ＩＶ）を５５～８０体積％含む形態が挙げられる。上記化合物（Ｉ）以外の溶媒としてこのような形態の溶媒を用いた場合、電解液の電気伝導率が高くなり、サイクル特性と大電流放電特性が高くなるため好ましい。

【０１８６】

上記化合物（Ｉ）以外の溶媒の好ましい形態の他の１つとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ－ブチロラクトン及びγ－バレロラクトンから選ばれる有機溶媒を６０体積％以上含有する形態が挙げられる。好ましくは８５体積％以上含有するものである。上記化合物（Ｉ）以外の溶媒としてこのような形態の溶媒を用い、電解質塩としてリチウム塩を用いた電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少ない。なかでも、エチレンカーボネート５～４５体積％とγ－ブチロラクトン５５～９５体積％を含む形態、またはエチレンカーボネート３０～６０体積％とプロピレンカーボネート４０～７０体積％を含む形態が、サイクル特性と大電流放電特性等のバランスがよいため、好ましい。

【０１８７】

その他、上記化合物（Ｉ）以外の溶媒の好ましい形態の１つとして、含燐有機溶媒１０体積％以上含む形態が挙げられる。含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル及びリン酸エチレンエチル等が挙げられる。このような形態の溶媒を用いることで、電解液の燃焼性を低下させることができる。特に含燐有機溶媒の含有率が１０～８０体積％で、他の成分が主として、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、非フッ素環状カーボネート及び非フッ素鎖状カーボネートから選ばれる溶媒を用い、電解質塩としてリチウム塩を用いて電解液とすると、サイクル特性と大電流放電特性とのバランスがよくなるため、好ましい。

【０１８８】

また、上記化合物（Ｉ）以外の溶媒の好ましい形態の１つとして、分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを８体積％以下含有する形態が挙げられる。好ましくは０．０１～８体積％含有するものである。このような範囲で分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有させると、化合物（Ｉ）の負極での副反応を抑制し、保存特性及び電池のサイクル特性をさらに向上させることができるため、好ましい。環状炭酸エステルの添加量が８体積％を超えると、保存後の電池特性が低下したり、ガス発生により電池の内圧が上昇する場合がある。下限値としては０．１体積％以上、上限値としては３体積％以下がより好ましい。

【０１８９】

分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、４，５－ジメチルビニレンカーボネート、４，５－ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；４－ビニルエチレンカーボネート、４－メチル－４－ビニルエチレンカーボネート、４－エチル－４－ビニルエチレンカーボネート、４－ｎ－プロピル－４－ビニレンエチレンカーボネート、５－メチル－４－ビニルエチレンカーボネート、４，４－ジビニルエチレンカーボネート、４，５－ジビニルエチレンカーボネート、４，４－ジメチル－５－メチレンエチレンカーボネート、４，４－ジエチル－５－メチレンエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物などが挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、４－ビニルエチレンカーボネート、４－メチル－４－ビニルエチレンカーボネートまたは４，５－ジビニルエチレンカーボネート、特にビニレンカーボネートまたは４－ビニルエチレ

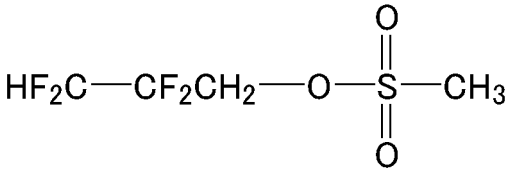
ンカーボネートが好ましい。これらの２種類以上を併用してもよい。
【０１９０】
さらに、本発明の非水電解液には、本発明の効果を損なわない範囲で、不燃（難燃）化剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性およびレート特性改善剤や過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤などの他の添加剤を配合してもよい。
【０１９１】
不燃性や難燃性の向上のため配合する不燃（難燃）化剤としてはリン酸エステルがあげられる。
【０１９２】
リン酸エステルとしては、含フッ素アルキルリン酸エステル、非フッ素系アルキルリン酸エステル、アリールリン酸エステルなどがあげられるが、含フッ素アルキルリン酸エステルが電解液の不燃化に寄与する程度が高く、少量で不燃効果をあげることから好ましい。
【０１９３】
含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、特開平１１－２３３１４１号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平１１－２８３６６９号公報に記載された環状のアルキルリン酸エステルのほか、含フッ素トリアルキルリン酸エステルがあげられる。
【０１９４】
難燃性を向上させることを目的として、$(CH_3O)_3P=O$、$(CF_3CH_2O)_3P=O$などの難燃化剤も添加することができる。
【０１９５】
また、界面活性剤は、容量特性、レート特性の改善を図るために配合してもよい。
【０１９６】
界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよいが、含フッ素界面活性剤が、サイクル特性、レート特性が良好な点から好ましい。
【０１９７】
たとえば、下記一般式（１４）：
$Rf^{10}COO^-M^+$　　（１４）
（式中、Rf^{10}は炭素数３～１０のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基；M^+はLi^+、Na^+、K^+または$NHR'_3{}^+$（Ｒ’は同じかまたは異なり、いずれもＨまたは炭素数が１～３のアルキル基）である）で示される含フッ素カルボン酸塩や、下記一般式（１５）：
$Rf^{11}SO_3{}^-M^+$　　（１５）
（式中、Rf^{11}は炭素数３～１０のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基；M^+はLi^+、Na^+、K^+または$NHR'_3{}^+$（Ｒ’は同じかまたは異なり、いずれもＨまたは炭素数が１～３のアルキル基）である）で示される含フッ素スルホン酸塩などが好ましく例示される。
【０１９８】
界面活性剤の配合量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させるという点から、本発明の非水電解液の０．０１～２質量％が好ましい。
【０１９９】
高誘電化添加剤としては、たとえばスルホラン、メチルスルホラン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが例示できる。
【０２００】
過充電防止剤としては、たとえば、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化物、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン及びジベンゾフラン等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン、フルオロベンゼン等の芳香族化合物の部分又は完全フッ素化物；２，４－ジフルオロアニソール、２，５－ジフルオロアニソー

ル及び２，６－ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物；ジクロロアニリン、トルエンなどが挙げられる。
これら過充電防止剤を非水電解液中に０．１～５体積％含有させると、過充電等のときに電池の破裂・発火を抑制することができる。
【０２０１】
サイクル特性およびレート特性改善剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどが例示できる。
【０２０２】
その他、添加剤として、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン及びテトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；１－メチル－２－ピロリジノン、１－メチル－２－ピペリドン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン及びＮ－メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などを用いることもできる。
これら添加剤を非水電解液中に０．１～５体積％含有させると、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性が良好となる。
【０２０３】
以上に説明した本発明の非水電解液は、たとえば、電解コンデンサー、電気二重層キャパシタ、イオンの電荷移動により充電／放電される電池、エレクトロルミネッセンスなどの固体表示素子、電流センサーやガスセンサーなどのセンサーなどに使用することができる。これらの中でも、リチウムイオン二次電池用として用いることが好ましい。このように、本発明の非水電解液を備えるリチウムイオン二次電池もまた、本発明の１つである。また、本発明は、本発明の非水電解液を備える電気二重層キャパシタでもある。
【０２０４】
本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、本発明の非水電解液を備える。正極は、正極の材料である正極活物質を含む正極合剤と、集電体とから構成される。
【０２０５】
上記正極活物質としては、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。
上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、
式：$Li_aMn_{2-b}M^1{}_bO_4$（式中、０．９≦ａ；０≦ｂ≦１．５；M^1はＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ及びＧｅよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属）で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、
式：$LiNi_{1-c}M^2{}_cO_2$（式中、０≦ｃ≦０．５；M^2はＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ及びＧｅよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属）で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、又は、
式：$LiCo_{1-d}M^3{}_dO_2$（式中、０≦ｄ≦０．５；M^3はＦｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ及びＧｅよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属）で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が挙げられる。
【０２０６】
なかでも、エネルギー密度が高く、高出力なリチウムイオン二次電池を提供できる点から、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.8}Co_0$

$_{.15}Al_{0.05}O_2$、または$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$が好ましい。
【０２０７】
その他の上記正極活物質として、$LiFeO_2$、$LiFePO_4$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$、$Li_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiV_3O_6$、$V_2O_5$等が挙げられる。
【０２０８】
本発明のリチウムイオン二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。
上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が４０μｍ以下で、かつ、平均一次粒子径が１μｍ以下の微粒子を、０．５～７．０体積％含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が１μｍ以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。
【０２０９】
上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤の５０～９９質量％が好ましく、８０～９９質量％がより好ましい。
【０２１０】
上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。
上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体等が挙げられる。
【０２１１】
上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。
【０２１２】
上記導電材としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。
【０２１３】
正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタンもしくはタンタル等の金属、又は、その合金が挙げられる。なかでも、アルミニウム又はその合金が好ましい。
【０２１４】
正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。
【０２１５】
負極は、負極材料を含む負極合剤と、集電体とから構成される。
【０２１６】
上記負極材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛、コークス類、メソカーボンマイクロビーズ、炭素ファイバー、活性炭、ピッチ被覆黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；$Li_{2.6}Co_{0.4}N$等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属窒化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金等を挙げることができる。これらの負極材料は、２種以上を混合して用いてもよい。
【０２１７】
リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。

【０２１８】
上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。
上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。
上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。
【０２１９】
負極の導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。
【０２２０】
負極用集電体の材質としては、銅、ニッケルまたはステンレス等が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅箔が好ましい。
【０２２１】
負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。
【０２２２】
本発明のリチウムイオン二次電池は、更に、セパレータを備えることが好ましい。
上記セパレータの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ、保液性に優れていれば特に限定されず、公知のものを使用することができる。
なかでも、上記セパレータは、電解液の浸透性やシャットダウン効果が良好である点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等であることが好ましい。そのようなセパレータとしては、例えば、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレン－プロピレンコポリマーフィルム、微孔性ポリプロピレン／ポリエチレン２層フィルム、微孔性ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン３層フィルムなどがあげられる。
【０２２３】
本発明のリチウムイオン二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。
【０２２４】
なお、本発明の非水電解液は不燃性であることから、上記のハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池用の電解液として特に有用であるが、そのほか小型のリチウムイオン二次電池などの非水系電解液としても有用である。
【０２２５】
また、本発明のリチウムイオン二次電池を備えたモジュールも本発明の一つである。
【０２２６】
このように本発明の非水電解液を用いれば、高温での保存特性、及び、高電圧サイクル特性に優れた電池や、その電池を用いたモジュールを好適に得ることができる。
【実施例】
【０２２７】
つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。
【０２２８】
なお、以下の実施例および比較例で使用した各化合物は以下のとおりである。
【０２２９】
成分（Ｉ）
（ＩＡ）：
【０２３０】

【化３３】

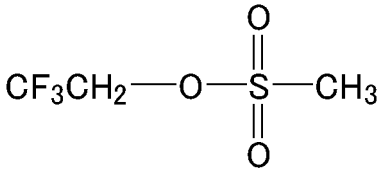


【０２３１】

（ＩＢ）：

【０２３２】

【化３４】

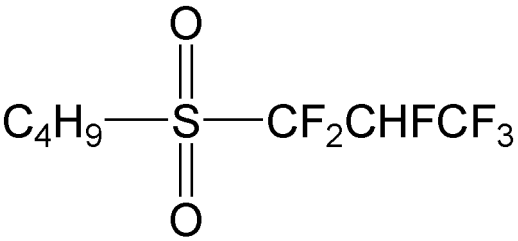


【０２３３】

（ＩＣ）：

【０２３４】

【化３５】



【０２３５】

成分（ＩＩ）

（ＩＩＡ）：$LiPF_6$

（ＩＩＢ）：$LiN(CF_3SO_2)_2$

（ＩＩＣ）：$LiN(C_2F_5SO_2)_2$

（ＩＩＤ）：$LiBF_4$

【０２３６】

成分（ＩＩＩ）

（ＩＩＩＡ）：エチレンカーボネート

（ＩＩＩＢ）：プロピレンカーボネート

【０２３７】

成分（ＩＶ）

（ＩＶＡ）：ジメチルカーボネート

（ＩＶＢ）：エチルメチルカーボネート

（ＩＶＣ）：ジエチルカーボネート

【０２３８】

成分（Ｖ）

（ＶＡ）：メタンスルホン酸プロピル

（ＶＢ）：ブタンスルホン酸ブチル

（ＶＣ）：プロピルスルホニルブタン

（ＶＤ）：スルホラン

【０２３９】

実施例１

成分（ＩＩＩ）としてエチレンカーボネート（ＩＩＩＡ）、成分（ＩＶ）としてジメチル

カーボネート（ＩＶＡ）、成分（Ｉ）として（ＩＡ）を、３０／６７／３（体積％）となるように混合し、この非水電解液用溶媒にさらに電解質塩（ＩＩ）として$LiPF_6$（ＩＡ）を１．０モル／リットルの濃度となるように加え、２５℃にて充分に撹拌し本発明の非水電解液を調製した。

【０２４０】

実施例２～９

成分（ＩＩ）、成分（ＩＩＩ）、成分（ＩＶ）、成分（Ｉ）として表１に示す種類と量を用いた以外は、実施例１と同様の方法により非水電解液を調製した。

【０２４１】

実施例１０～１４

成分（ＩＩ）、成分（ＩＩＩ）、成分（ＩＶ）、成分（Ｉ）として表２に示す種類と量を用いた以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

【０２４２】

比較例１

成分（ＩＩ）、成分（ＩＶ）、成分（ＩＩＩ）として表３に示す種類と量を用い、かつ、成分（Ｉ）を配合しなかった以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

【０２４３】

比較例２～５

成分（ＩＩ）、成分（ＩＶ）、成分（ＩＩＩ）、成分（Ｖ）として表３に示す種類と量を用い、かつ、成分（Ｉ）を配合しなかった以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

【０２４４】

これらの非水電解液について、以下の試験１を行った。

【０２４５】

試験１（電池特性の測定）

以下の方法で円筒型二次電池を作製した。

【０２４６】

$LiCoO_2$とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製、商品名：ＫＦ－１０００）を９０／３／７（質量％）で混合した正極活物質を、Ｎ－メチル－２－ピロリドンに分散してスラリー状としたものを正極集電体（厚さ１５μｍのアルミニウム箔）上に均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した。その後、ローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【０２４７】

別途、人造黒鉛粉末に、蒸留水で分散させたスチレン－ブタジエンゴムを固形分で６質量％となるように加え、ディスパーザーで混合してスラリー状としたものを負極集電体（厚さ１０μｍの銅箔）上に均一に塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成した。その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、乾燥し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【０２４８】

帯状の正極を厚さ２０μｍの微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して帯状の負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状巻回構造の積層電極体とした。その際、正極集電材の粗面側が外周側になるようにして巻回した。その後、この電極体を外径１８ｍｍの有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。

【０２４９】

ついで、実施例１～１４および比較例１～５で調製した電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに充分に浸透した後、封口し、予備充電、エージングを行い、筒形のリチウム二次電池を作製した。

【０２５０】

このリチウム二次電池について、以下の手順で放電容量、負荷特性（高温貯蔵特性）およびサイクル特性を調べた。結果を表１～３に示す。

【０２５１】
（放電容量）
充放電電流をＣで表示した場合、１８００ｍＡを１Ｃとして以下の充放電測定条件で測定を行った。評価は、比較例１の放電容量の結果を１００とした指数で行う。
【０２５２】
充放電条件
充電：１．０Ｃ、４．５Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまでを保持（ＣＣ・ＣＶ充電）
放電：１Ｃ　３．０Ｖｃｕｔ（ＣＣ放電）
【０２５３】
（高温貯蔵特性）
充電については、１．０Ｃで４．５Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し０．２Ｃ相当の電流で３．０Ｖまで放電し、放電容量を求めた。その後、１．０Ｃで４．５Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し８５℃の恒温槽に二日間入れた。二日後、室温に冷えるまで十分に置き、０．２相当の電流で３．０Ｖになるまで放電した。その後、１．０Ｃで４．５Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し、０．２相当の電流で３．０Ｖになるまで放電し貯蔵後の放電容量を求めた。貯蔵前の放電容量と、貯蔵後充電し０．２Ｃで放電させた放電容量を、つぎの計算式に代入して高温貯蔵特性を求めた。
【０２５４】
【数１】

$$\text{高温貯蔵特性}(\%) = \frac{\text{貯蔵前の放電容量（ｍＡｈ）}}{\text{貯蔵後充電し放電させた放電容量（ｍＡｈ）}} \times １００$$

【０２５５】
（サイクル特性）
サイクル特性については、上記の充放電条件（１．０Ｃで４．５Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し１Ｃ相当の電流で３．０Ｖまで放電する）で行う充放電サイクルを１サイクルとし、最初のサイクル後の放電容量と１００サイクル後の放電容量を測定した。サイクル特性は、つぎの計算式で求められた値をサイクル維持率の値とした。
【０２５６】
【数２】

$$\text{サイクル維持率（％）} = \frac{\text{１００サイクル放電容量（ｍＡｈ）}}{\text{１サイクル放電容量（ｍＡｈ）}} \times １００$$

【０２５７】

【表１】

	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
溶媒成分									
成分（Ⅲ）	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA＋ⅢB	ⅢA	ⅢA	ⅢA
割合（体積%）	30	30	30	30	30	20+10	30	30	30
成分（Ⅳ）	ⅣA	ⅣA	ⅣA	ⅣB	ⅣC	ⅣA	ⅣA+ⅣB	ⅣA+ⅣC	ⅣB+ⅣC
割合（体積%）	67	67	67	67	67	67	30+37	30+37	30+37
成分（Ⅰ）	ⅠA	ⅠB	ⅠC	ⅠA	ⅠA	ⅠA	ⅠA	ⅠA	ⅠA
割合（体積%）	3	3	3	3	3	3	3	3	3
計（体積%）	100	100	100	100	100	100	100	100	100
電解質塩									
成分(ⅡA) $LiPF_6$（モル／リットル）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果									
放電容量	106.9	104.5	106.9	106.0	103.0	106.0	103.0	102.1	102.0
高温貯蔵特性（%）	90.1	88.9	90.1	89.5	88.9	89.7	89.8	89.4	89.2
サイクル特性（%）	85.2	82.9	85.2	86.1	86.6	84.7	85.6	86.3	86.2

【０２５８】

【表２】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
溶媒組成					
成分（Ⅲ）	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA
割合（体積%）	30	30	30	30	30
成分（Ⅳ）	ⅣA	ⅣA	ⅣA	ⅣA	ⅣA
割合（体積%）	67	67	67	69.9	50
成分（Ｉ）	ＩA	ＩA	ＩA	ＩA	ＩA
割合（体積%）	3	3	3	0.1	20
計（体積%）	100	100	100	100	100
電解質塩					
成分（Ⅱ）	ⅡB	ⅡC	ⅡD	ⅡA	ⅡA
濃度（モル／リットル）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果					
放電容量	103.8	102.8	101.0	103.3	101.0
高温貯蔵特性（%）	87.9	88.1	88.0	83.5	89.0
サイクル特性（%）	82.6	82.8	82.7	83.5	83.6

【０２５９】

【表３】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
溶媒組成					
成分（Ⅲ）	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA	ⅢA
割合（体積%）	30	30	30	30	30
成分（Ⅳ）	ⅣC	ⅣA	ⅣA	ⅣA	ⅣA
割合（体積%）	70	67	67	67	67
成分（Ⅴ）	—	ⅤA	ⅤB	ⅤC	ⅤD
割合（体積%）	—	3	3	3	3
計（体積%）	100	100	100	100	100
電解質塩					
成分(ⅡA) $LiPF_6$（モル／リットル）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果					
放電容量	100.0	99.7	99.1	99.4	98.9
高温貯蔵特性（%）	81.2	81.5	81.9	82.1	80.3
サイクル特性（%）	77.5	73.1	74.3	74.1	72.8

【０２６０】

表１～３に示す結果より、化合物（Ｉ）を添加したものはこれらを加えていない比較例１よりも放電容量、高温貯蔵特性、サイクル特性が向上していることが分かる。また、構造式のフッ素の部分をすべて水素にした場合の比較例２～５よりも放電容量、高温貯蔵特性、サイクル特性ともに効果が大きいということが分かる。

【０２６１】

また、電解質塩を変更しても（実施例１０～１２）、放電容量、高温貯蔵特性、サイクル特性ともに効果が大きいということが分かる。さらに、化合物（Ｉ）の配合量を０．１体積％と少なくしたとき（実施例１３）、および２０体積％と大きくしたとき（実施例１４）は、いずれにおいても放電容量、高温貯蔵特性、サイクル特性はともに低下するが、比較例１との比較からは向上していることが分かる。

【０２６２】

合成例１　$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$の合成

１０Ｌの四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置し反応装置を準備した。その後、氷

浴下で$HCF_2CF_2CH_2OH$（４４５．３５ｇ；３．３７モル）とピリジン（３０６．３１ｇ；３．８８モル）を加え攪拌した。その後、滴下ロートを用いてメタンスルホン酸クロリド（３６４．１５ｇ；３．２０モル）を発熱に注意して滴下した。反応溶液が次第にピリジン塩酸塩の生成とともに乳白色へと変化した。終了後、反応溶液を１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で洗浄した。洗浄後分液した有機層を採取した。

【０２６３】

有機層を１０段の蒸留精製塔により蒸留精製した。初留の約５％を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、$HCF_2CF_2CH_2OH$（化合物（Ａ－１））、CH_3SO_3H（化合物（Ｂ－１））の含有量の異なる精留Ａ、Ｂ、Ｃを得た。

【０２６４】

精留Ａ～Ｃをガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、ＧＣ－１７Ａ；カラム：ＤＢ６２４（Ｌｅｎｇｔｈ６０、Ｉ.Ｄ ０.３２、Ｆｉｌｍ１.８μｍ）；５０℃から１０℃／分で２５０℃まで昇温；インジェクション、ディテクター（ＦＩＤ）共に２５０℃）で測定することにより、$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$の純度、及び、化合物（Ａ－１）、（Ｂ－１）の$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$に対する含有量を求めた。結果を表４に示す。

【０２６５】

【表４】

	純度(%)	含有量(ppm) 化合物 (A-1)	含有量(ppm) 化合物 (B-1)	化合物(A-1)、(B-1)の総含有量 (ppm)
精留A	99.13	4500	3600	8100
精留B	99.43	2600	2100	4700
精留C	99.70	1300	1000	2300

【０２６６】

合成例２　$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$の合成

１０Ｌの四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置し反応装置を準備した。その後、氷浴下で$HCF_2CF_2CH_2OH$（４４５．３５ｇ；３．３７モル）とピリジン（３０６．３１ｇ；３．８８モル）を加え攪拌した。その後、滴下ロートを用いてエタンスルホン酸クロリド（４１１．４ｇ；３．２０モル）を発熱に注意して滴下した。反応溶液が次第にピリジン塩酸塩の生成とともに乳白色へと変化した。終了後、反応溶液を１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で洗浄した。洗浄後分液した有機層を採取した。

【０２６７】

有機層を１０段の蒸留精製塔により蒸留精製した。初留の約５％を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、$HCF_2CF_2CH_2OH$（化合物（Ａ－１））、$CH_3CH_2SO_3H$（化合物（Ｂ－２））の含有量の異なる精留Ｄ、Ｅ、Ｆを得た。

【０２６８】

精留Ｄ～Ｆをガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、ＧＣ－１７Ａ；カラム：ＤＢ６２４（Ｌｅｎｇｔｈ６０、Ｉ.Ｄ ０.３２、Ｆｉｌｍ１.８μｍ）；５０℃から１０℃／分で２５０℃まで昇温；インジェクション、ディテクター（ＦＩＤ）共に２５０℃）で測定することにより、$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$の純度、及び、化合物（Ａ－１）、（Ｂ－２）の$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$に対する含有量を求めた。結果を表５に示す。

【０２６９】

【表５】

	純度(%)	含有量(ppm) 化合物 (A-1)	含有量(ppm) 化合物 (B-2)	化合物(A-1)、(B-2)の総含有量 (ppm)
精留Ｄ	99.08	3600	4800	8400
精留Ｅ	99.46	1800	3000	4800
精留Ｆ	99.68	800	1600	2400

【０２７０】

合成例３　$CF_3CH_2OSO_2CH_3$の合成

１０Ｌの四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置し反応装置を準備した。その後、氷浴下でCF_3CH_2OH（３３７．１ｇ；３．３７モル）とピリジン（３０６．３１ｇ；３．８８モル）を加え攪拌した。その後、滴下ロートを用いてメタンスルホン酸クロリド（３６４．１５ｇ；３．２０モル）を発熱に注意して滴下した。反応溶液が次第にピリジン塩酸塩の生成とともに乳白色へと変化した。終了後、反応溶液を１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で洗浄した。洗浄後分液した有機層を採取した。

【０２７１】

有機層を１０段の蒸留精製塔により蒸留精製した。初留の約５％を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、CF_3CH_2OH（化合物（Ａ－２））、CH_3SO_3H（化合物（Ｂ－１））の含有量の異なる精留Ｇ、Ｈ、Ｉを得た。

【０２７２】

精留Ｇ～Ｉをガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、ＧＣ－１７Ａ；カラム：ＤＢ６２４（Ｌｅｎｇｔｈ６０、Ｉ.Ｄ ０．３２、Ｆｉｌｍ１．８μｍ）；５０℃から１０℃／分で２５０℃まで昇温；インジェクション、ディテクター（ＦＩＤ）共に２５０℃）で測定することにより、$CF_3CH_2OSO_2CH_3$の純度、及び、化合物（Ａ－２）、（Ｂ－１）の$CF_3CH_2OSO_2CH_3$に対する含有量を求めた。結果を表６に示す。

【０２７３】

【表６】

	純度(%)	含有量(ppm) 化合物 (A-2)	含有量(ppm) 化合物 (B-1)	化合物(A-2)、(B-1)の総含有量 (ppm)
精留Ｇ	99.01	4800	4500	9300
精留Ｈ	99.48	2600	2200	4800
精留Ｉ	99.75	1200	1000	2200

【０２７４】

合成例４　$CF_3CH_2OSO_2CH_2CH_3$の合成

１０Ｌの四つ口フラスコに還流管と滴下ロートを設置し反応装置を準備した。その後、氷浴下でCF_3CH_2OH（３３７．１ｇ；３．３７モル）とピリジン（３０６．３１ｇ；３．８８モル）を加え攪拌した。その後、滴下ロートを用いてエタンスルホン酸クロリド（３６４．１５ｇ；３．２０モル）を発熱に注意して滴下した。反応溶液が次第にピリジン塩酸塩の生成とともに乳白色へと変化した。終了後、反応溶液を１Ｎ　ＨＣｌ水溶液で洗浄した。洗浄後分液した有機層を採取した。

【０２７５】

有機層を１０段の蒸留精製塔により蒸留精製した。初留の約５％を廃棄し、留出順にほぼ等量をサンプリングすることにより、CF_3CH_2OH（化合物（Ａ－２））、$CH_3CH_2SO_3H$（化合物（Ｂ－２））の含有量の異なる精留Ｊ、Ｋ、Ｌを得た。

【０２７６】

精留Ｊ～Ｌをガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製、ＧＣ－１７Ａ；カラム：ＤＢ６２４（Ｌｅｎｇｔｈ６０、Ｉ.Ｄ ０.３２、Ｆｉｌｍ１.８μｍ）；５０℃から１０℃／分で２５０℃まで昇温；インジェクション、ディテクター（ＦＩＤ）共に２５０℃）で測定することにより、$CF_3CH_2OSO_2CH_2CH_3$の純度、及び、化合物（Ａ－２）、（Ｂ－２）の$CF_3CH_2OSO_2CH_2CH_3$に対する含有量を求めた。結果を表７に示す。

【０２７７】

【表７】

	純度(%)	含有量(ppm) 化合物 (A-2)	含有量(ppm) 化合物 (B-2)	化合物(A-2)、(B-2)の総含有量 (ppm)
精留Ｊ	99.05	3800	5400	9200
精留Ｋ	99.50	1400	3500	4900
精留Ｌ	99.73	800	1700	2500

【０２７８】

実施例１５

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートの混合物（容量比３：７）９７重量部に、精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$　３重量部を添加し、次いで十分に乾燥した$LiPF_6$を１モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

【０２７９】

（コイン型電池の作製）

$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製、商品名ＫＦ－７２００）を９２／３／５（質量％）で混合した正極活物質をＮ－メチル－２－ピロリドンに分散してスラリー状とした正極合剤スラリーを準備した。アルミ集電体上に、得られた正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥して正極合剤層（厚さ５０μｍ）を形成した。その後、ローラプレス機により圧縮成形して、正極積層体を製造した。

【０２８０】

正極積層体を打ち抜き機で直径１．６ｍｍの大きさに打ち抜き、円状の正極を作製した。

【０２８１】

別途、人造黒鉛粉末に、蒸留水で分散させたスチレン－ブタジエンゴムを固形分で６質量％となるように加え、ディスパーザーで混合してスラリー状としたものを負極集電体（厚さ１０μｍの銅箔）上に均一に塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成した。その後、ローラプレス機により圧縮成形し、打ち抜き機で直径１．６ｍｍの大きさに打ち抜き円状の負極を作製した。

【０２８２】

上記の円状の正極を厚さ２０μｍの微孔性ポリエチレンフィルム（セパレータ）を介して正極と負極を対向させ、電解液を注入し、電解液がセパレータなどに充分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【０２８３】

（電池特性の測定）

コイン型リチウムイオン二次電池について、つぎの要領で高電圧でのサイクル特性と高温保存特性を調べた。

【０２８４】

充放電条件

充電：０．５Ｃ、４．３Ｖにて充電電流が１／１０Ｃになるまでを保持（ＣＣ・ＣＶ充電）

放電：０．５Ｃ　３．０Ｖｃｕｔ（ＣＣ放電）

【０２８５】

（高電圧サイクル特性）

サイクル特性については、上記の充放電条件（１．０Ｃで所定の電圧にて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し１Ｃ相当の電流で３．０Ｖまで放電する）で行う充放電サイクルを１サイクルとし、５サイクル後の放電容量と１００サイクル後の放電容量を測定する。サイクル特性は、つぎの計算式で求められた値を容量維持率の値とする。

【０２８６】

【数３】

$$\text{容量維持率（\%）} = \frac{\text{１００サイクル放電容量(mAh)}}{\text{５サイクル放電容量(mAh)}} \times １００$$

【０２８７】

（高温保存特性）

高温保存特性については上記の充放電条件（１．０Ｃで所定の電圧にて充電電流が１／１０Ｃになるまで充電し１Ｃ相当の電流で３．０Ｖまで放電する）により充放電を行い、放電容量を調べた。その後、再度上記の充電条件で充電をし、８５℃の恒温槽の中に１日保存した。保存後の電池を２５℃において、上記の放電条件で放電終止電圧３Ｖまで放電させて残存容量を測定し、さらに上記の充電条件で充電した後、上記の放電条件での定電流で、放電終止電圧３Ｖまで放電を行って回復容量を測定した。保存前の放電容量を１００とした場合の回復容量を表８に示す。

【０２８８】

実施例１６

精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$を精留Ｂの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２８９】

実施例１７

精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$を精留Ｆの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９０】

実施例１８

精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$を精留Ｅの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_2CH_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９１】

実施例１９

精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$を精留Ｉの$CF_3CH_2OSO_2CH_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９２】

実施例２０

精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$を精留Ｈの$CF_3CH_2OSO_2CH_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９３】

実施例２１

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＬのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９４】

実施例２２

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＫのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９５】

実施例２３

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＡのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９６】

実施例２４

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を、精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ（化合物（Ａ－１））を１００００ｐｐｍの割合で添加したものにした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９７】

実施例２５

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を、精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にＣＨ$_3$ＳＯ$_3$Ｈ（化合物（Ｂ－１））を１００００ｐｐｍの割合で添加したものにした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９８】

比較例２６

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＤのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０２９９】

実施例２７

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を、精留ＦのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にＣＨ$_3$ＣＨ$_2$ＳＯ$_3$Ｈ（化合物（Ｂ－２））を１００００ｐｐｍの割合で添加したものにした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０３００】

実施例２８

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＧのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０３０１】

実施例２９

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を、精留ＩのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＨ（化合物（Ａ－２））を１００００ｐｐｍの割合で添加したものにした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０３０２】

実施例３０

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＪのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例１５と同様にして電池を作製し試験を行った。

【０３０３】

【表８】

	高電圧サイクル特性 容量維持率(%)	高温保存特性 回復容量
実施例 15	94.0	91.1
実施例 16	92.9	89.5
実施例 17	92.5	90.8
実施例 18	91.3	88.3
実施例 19	93.1	90.6
実施例 20	92.1	90.1
実施例 21	90.8	88.3
実施例 22	89.8	86.5
実施例 23	85.1	80.6
実施例 24	84.3	79.3
実施例 25	81.4	76.1
実施例 26	83.8	77.5
実施例 27	83.1	75.8
実施例 28	82.5	74.3
実施例 29	80.6	73.8
実施例 30	81.8	72.5

【０３０４】
実施例１５～２２と実施例２３～３０との比較より、非水電解液用溶媒中の化合物（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ｂ－１）、（Ｂ－２）の合計含有量を５０００ｐｐｍ以下にすることで、高温での保存特性、高電圧サイクル特性をより向上させることが可能であることがわかる。特に、実施例１５、１７、１９、２１と、実施例１６、１８、２０、２２との比較より、非水電解液用溶媒中の上記（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ｂ－１）、（Ｂ－２）で示される化合物の合計含有量を２５００ｐｐｍ以下にすることで、さらに特性が向上することがわかる。
【０３０５】
実施例３１
攪拌翼の付いた縦型の混合槽を用いて、これにまずエチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比がＥＣ／ＥＭＣ＝３／７となるよう混合し、これに、$LiPF_6$が１．０モル／リットル、精留Ｃの$HCF_2CF_2CH_2OSO_2CH_3$が1×10^{-5}ｍｏｌ／ｋｇ、及び、添加剤として、ポリエチレンオキシドモノオー

ルとポリエチレンオキシドジオールとの混合物（混合比１：１（モル比）、重量平均分子量２０００）が２．５×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇとなるようにそれぞれ添加して混合し、非水電解液を得た。得られた非水電解液を用いる以外は、実施例１５と同様に、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製し、高電圧でのサイクル特性及び高温保存特性を評価した。容量維持率は９２．５％であり、回復容量は９１．０であった。

【０３０６】

実施例３２

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＦのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例３１と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９１．０％であり、回復容量は９１．５であった。

【０３０７】

実施例３３

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＩのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例３１と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９２．４％であり、回復容量は９３．３であった。

【０３０８】

実施例３４

攪拌翼の付いた縦型の混合槽を用いて、これにまずエチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比がＥＣ／ＤＥＣ＝３／７となるよう混合し、これに、ＬｉＰＦ$_6$が１．０モル／リットル、精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$が１×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇ、及び、添加剤として、ポリエチレンオキシドモノオールとポリエチレンオキシドジオールとの混合物（混合比１：１（モル比）、重量平均分子量２０００）が２．５×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇとなるようにそれぞれ添加して混合し、非水電解液を得た。得られた非水電解液を用いる以外は、実施例１５と同様に、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製し、高電圧でのサイクル特性及び高温保存特性を評価した。容量維持率は９０．５％であり、回復容量は９１．４であった。

【０３０９】

実施例３５

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＦのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例３４と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９３．１％であり、回復容量は９２．５であった。

【０３１０】

実施例３６

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＩのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例３４と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９１．７％であり、回復容量は９２．３であった。

【０３１１】

実施例３７

攪拌翼の付いた縦型の混合槽を用いて、これにまずエチレンカーボネート（ＥＣ）とプロピレンカーボネート（ＰＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比がＥＣ／ＰＣ／ＥＭＣ＝２／１／７となるよう混合し、これに、ＬｉＰＦ$_6$が１．０モル／リットル、精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$が１×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇ、及び、添加剤として、ポリエチレンオキシドモノオールとポリエチレンオキシドジオールとの混合物（混合比１：１（モル比）、重量平均分子量２０００）が２．５×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇとなるようにそれぞれ添加して混合し、非水電解液を得た。得られた非水電解液を用いる以外は、実施例１５と同様に、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製し、高電圧でのサイクル特性及び高温保存特性を評価した。容量維持率は９２．４％であり、回復容量は９１．５であった。

【０３１２】

実施例３８

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＦのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例３７と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９３．４％であり、回復容量は９１．５であった。

【０３１３】

実施例３９

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＩのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例３７と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９０．７％であり、回復容量は９０．４であった。

【０３１４】

実施例４０

攪拌翼の付いた縦型の混合槽を用いて、これにまずエチレンカーボネート（ＥＣ）とプロピレンカーボネート（ＰＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを体積比がＥＣ／ＰＣ／ＤＥＣ＝２／１／７となるよう混合し、これに、ＬｉＰＦ$_6$が１．０モル／リットル、精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$が１×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇ、及び、添加剤として、ポリエチレンオキシドモノオールとポリエチレンオキシドジオールとの混合物（混合比１：１（モル比）、重量平均分子量２０００）が２．５×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｋｇとなるようにそれぞれ添加して混合し、非水電解液を得た。得られた非水電解液を用いる以外は、実施例１５と同様に、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製し、高電圧でのサイクル特性及び高温保存特性を評価した。容量維持率は９１．２％であり、回復容量は９２．４であった。

【０３１５】

実施例４１

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＦのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例４０と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９３．５％であり、回復容量は９２．０であった。

【０３１６】

実施例４２

精留ＣのＨＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$を精留ＩのＣＦ$_3$ＣＨ$_2$ＯＳＯ$_2$ＣＨ$_3$にした以外は実施例４０と同様にして電池を作製し評価試験を行った。容量維持率は９１．０％であり、回復容量は９０．７であった。

フロントページの続き

(72)発明者　澤木　恭平
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　佐薙　知世
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　山内　昭佳
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　中園　葵
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　谷　明範
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　冨田　真裕
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者　足立　有希
大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社淀川製作所内

Ｆターム(参考) 5E078 AA07 AA11 AB02 DA04 DA05 DA06 DA14
5H029 AJ02 AJ05 AJ07 AK01 AK03 AL01 AL06 AL07 AL08 AL12
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ02 HJ07