

(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  
2019年6月6日(06.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/106947 A1

(51) 国際特許分類:  
H01M 10/0568 (2010.01) H01G 11/62 (2013.01)  
H01G 11/06 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036898

(22) 国際出願日: 2018年10月2日(02.10.2018)

(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 2017-231859 2017年12月1日(01.12.2017) JP

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

(72) 発明者: 木下 雅量 (KINOSHITA, Masakazu); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 鈴木 悠希 (SUZUKI, Yuuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山崎 稯輝 (YAMAZAKI, Shigeaki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋 謙三 (TAKAHASHI, Kenzou); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 日高 知哉 (HIDAKA, Tomoya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 桑嶋 佳子 (KUWAJIMA, Yoshiko); 〒5308323 大阪府大

阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山内 昭佳 (YAMAUCHI, Akiyoshi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 林 航太郎 (HAYASHI, Kotaro); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: ELECTROLYTE, ELECTROCHEMICAL DEVICE, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND MODULE

(54) 発明の名称: 電解液、電気化学デバイス、リチウムイオン二次電池及びモジュール

(57) Abstract: Provided is an electrolyte by which an electrochemical device having a high capacity retention rate and a low resistance is provided even after a high-temperature cycle. This electrolyte is characterized by containing:  $\text{LiFSO}_3$ ; and a compound (1) represented by general formula (1),  $\text{LiZ}$  (in the formula, Z is  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{N}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2$  or  $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), wherein the ratio,  $[\text{FSO}_3]/[\text{Z}]$ , of the molar amount  $[\text{FSO}_3]$  of  $\text{FSO}_3$  to the molar amount  $[\text{Z}]$  of Z in the electrolyte, is 3-1000.

(57) 要約: 高温サイクル後でも、容量維持率が高く抵抗が低い電気化学デバイスを与える電解液を提供する。 $\text{LiFSO}_3$ と、一般式(1):  $\text{LiZ}$  (式中、Zは、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{N}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2$ 又は $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ である。)で示される化合物(1)とを含む電解液であって、電解液中のZのモル含有量 $[\text{Z}]$ に対する $\text{FSO}_3$ のモル含有量 $[\text{FSO}_3]$ の比 $[\text{FSO}_3]/[\text{Z}]$ が3~1000であることを特徴とする電解液である。

WO 2019/106947 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

### 電解液、電気化学デバイス、リチウムイオン二次電池及びモジュール 技術分野

[0001] 本発明は、電解液、電気化学デバイス、リチウムイオン二次電池及びモジュールに関する。

### 背景技術

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

[0003] 特許文献1には、第1の電極(4)と対向電極(3)とこれら電極の少なくとも一方に組み込まれたアルカリ金属と有機溶媒を含んだ電解質とアルカリ金属の塩と電解質塩の一部と錯化可能な少なくとも1種の封鎖剤とを有してなり、第1の電極が0.40より大なる黒鉛化度の炭素からなる組成を有していることを特徴とする二次電池が記載されている。

[0004] 特許文献2には、リチウムを吸蔵放出する炭素材料を主材とする負極と、正極と、非水電解質とを備え、前記電解質はフルオロ硫酸リチウムを含有しているものであることを特徴とする非水電解質二次電池が記載されている。

[0005] 特許文献3には、非水溶媒、 $LiPF_6$ 及び式(1)：



[式(1)中、

Mは、金属原子、 $N(R)_4$ 又は $P(R)_4$ (ここで、Rは、炭素数1~12の有機基又は水素原子であり(ただし、4つのRの全部が水素原子であることはない)、複数のRは互いに同一であっても異なっていてもよく、4つのRの一部又は全部は、それらが結合している窒素原子又はリン原子と共に環

を形成してもよい) であり、

Mが金属原子の場合、 $x$ は金属原子Mの価数であって1以上の整数であり、  
Mが $N(R)_4$ 又は $P(R)_4$ の場合、 $x$ は1である]

で表されるフルオロスルホン酸塩を含有する非水系電解液であって、

非水電解液中の、 $PF_6$ のモル含有量 $[PF_6]$ に対する $F SO_3$ のモル含有量  
 $[F SO_3]$ の比が、 $0.001 \sim 1.2$ である非水系電解液が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平06-013110号公報  
特許文献2：特開平07-296849号公報  
特許文献3：特許第5353923号

## 発明の概要

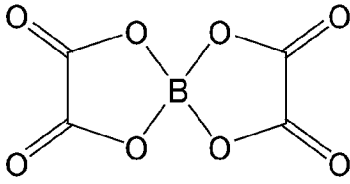
### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、更なる電池特性の向上が求められている。
- [0008] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高温サイクル後でも、容量維持率が高く抵抗が低い電気化学デバイスを与える電解液、及び、当該電解液を備える電気化学デバイス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] 本発明は、  
 $Li F SO_3$ と、一般式(1)：  
 $Li Z$   
(式中、 $Z$ は、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、 $N(F SO_2)_2$ 、 $N(CF_3 SO_2)_2$ 、 $N(C_2 F_5 SO_2)_2$ 、 $PO_2 F_2$ 、又は、

[化1]



である。)で示される化合物(1)とを含む電解液であって、  
電解液中のZのモル含有量[Z]に対する $\text{FSO}_3$ のモル含有量 $[\text{FSO}_3]$   
の比 $[\text{FSO}_3] / [\text{Z}]$ が3~1000である  
ことを特徴とする電解液である。

[0010] 上記電解液中の $\text{LiFSO}_3$ の濃度は、0.01~5.0mol/Lであることが好ましい。

[0011] 本発明は、上記電解液を備えることを特徴とする電気化学デバイスでもある。

[0012] 本発明は、上記電解液を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池でもある。

[0013] 本発明は、上記電気化学デバイス、又は、上記リチウムイオン二次電池を備えることを特徴とするモジュールでもある。

### 発明の効果

[0014] 本発明の電解液によれば、高温サイクル後でも、容量維持率が高く抵抗が低い電気化学デバイスが得られる。上記電解液を備える電気化学デバイスは、高温サイクル後でも、容量維持率が高く抵抗が低い。

### 発明を実施するための形態

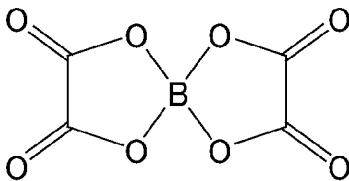
[0015] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0016] 本発明の電解液は、 $\text{LiFSO}_3$ と、一般式(1):  $\text{LiZ}$ で示される化合物(1)とを含み、電解液中のZのモル含有量[Z]に対する $\text{FSO}_3$ のモル含有量 $[\text{FSO}_3]$ の比 $[\text{FSO}_3] / [\text{Z}]$ が特定の範囲内にあることを特徴とする。この特徴により、本発明の電解液は、高温サイクル後でも、容量維持率が高く抵抗が低い電気化学デバイスを与えることができる。特に、80

℃以上における高温サイクル後でも容量維持率が高く抵抗が低い電気化学デバイスを与えることができる。高温サイクルにおける温度の上限としては、90℃であってよい。

[0017] 一般式(1)中、Zは、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、 $N(FSO_2)_2$ 、 $N(CF_3SO_2)_2$ 、 $N(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $PO_2F_2$ 又は、

[化2]



(BOB)である。高温サイクル後でも、容量維持率が一層高く抵抗が一層低い電気化学デバイスが得られることから、Zは、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 、 $PO_2F_2$ 、又はBOBであることが好ましく、 $PF_6$ 又は $BF_4$ であることがより好ましく、 $PF_6$ であることが更に好ましい。

[0018] 本発明の電解液においては、電解液中のZのモル含有量[Z]に対する $FSO_3$ のモル含有量 $[FSO_3]$ の比 $[FSO_3]/[Z]$ が3~1000である。高温サイクル後でも、容量維持率が一層高く抵抗が一層低い電気化学デバイスが得られることから、比 $[FSO_3]/[Z]$ は、4以上が好ましく、9以上がより好ましい。また、500以下が好ましく、100以下がより好ましく、50以下が更に好ましい。

[0019] 本発明の電解液においては、電解液中の $LiFSO_3$ の濃度が0.01~5.0mol/Lであることが好ましい。これにより、高温サイクル後でも、容量維持率が一層高く抵抗が一層低い電気化学デバイスが得られる。 $LiFSO_3$ の濃度は、0.50mol/L以上がより好ましく、0.70mol/L以上が更に好ましく、0.80mol/L以上が更に好ましく、0.90mol/L以上が特に好ましい。また、1.8mol/L以下がより好ましく、1.5mol/L以下が更に好ましく、1.2mol/L以下が特に好ましい。

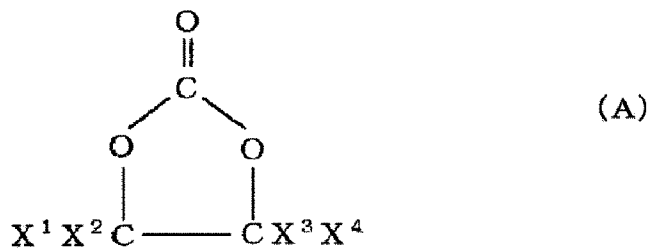
[0020] 本発明の電解液は、溶媒を含むことが好ましい。

- [0021] 上記溶媒は、カーボネート及びカルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。
- [0022] 上記カーボネートは、環状カーボネートであってもよいし、鎖状カーボネートであってもよい。
- [0023] 上記環状カーボネートは、非フッ素化環状カーボネートであってもよいし、フッ素化環状カーボネートであってもよい。
- [0024] 上記非フッ素化環状カーボネートとしては、非フッ素化飽和環状カーボネートが挙げられ、炭素数2～6のアルキレン基を有する非フッ素化飽和アルキレンカーボネートが好ましく、炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和アルキレンカーボネートがより好ましい。
- [0025] なかでも、上記非フッ素化飽和環状カーボネートとしては、誘電率が高く、粘度が好適となる点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、シス-2, 3-ペンチレンカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、2, 3-ペンチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0026] 上記非フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0027] 上記非フッ素化飽和環状カーボネートが含まれる場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して5～90体積%であることが好ましく、10～60体積%であることがより好ましく、15～45体積%であることが更に好ましい。
- [0028] 上記フッ素化環状カーボネートは、フッ素原子を有する環状カーボネートである。フッ素化環状カーボネートを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。
- なお、本明細書において「高電圧」とは、4.2V以上の電圧をいう。また、「高電圧」の上限は4.9Vが好ましい。
- [0029] 上記フッ素化環状カーボネートは、フッ素化飽和環状カーボネートであって

もよいし、フッ素化不飽和環状カーボネートであってもよい。

[0030] 上記フッ素化飽和環状カーボネートは、フッ素原子を有する飽和環状カーボネートであり、具体的には、下記一般式 (A) :

[0031] [化3]



(式中、 $X^1 \sim X^4$ は同じか又は異なり、それぞれ $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基を表す。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つは、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基である。)で示される化合物が挙げられる。上記フッ素化アルキル基とは、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CH_2F$ 等である。

[0032] 上記フッ素化飽和環状カーボネートを含むと、本発明の電解液を高電圧リチウムイオン二次電池等に適用した場合電解液の耐酸化性が向上し、安定で優れた充放電特性が得られる。

なお、本明細書中で「エーテル結合」は、 $-O-$ で表される結合である。

[0033] 誘電率、耐酸化性が良好な点から、 $X^1 \sim X^4$ の1つ又は2つが、 $-F$ 、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基であることが好ましい。

[0034] 低温での粘性の低下、引火点の上昇、更には電解質塩の溶解性の向上が期待できることから、 $X^1 \sim X^4$ は、 $-H$ 、 $-F$ 、フッ素化アルキル基 (a)、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b)、又は、フッ素化アルコキシ基 (c) であることが好ましい。

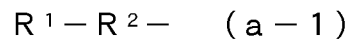
[0035] 上記フッ素化アルキル基 (a) は、アルキル基が有する水素原子の少なくと

も1つをフッ素原子で置換したものである。フッ素化アルキル基 (a) の炭素数は、1~20が好ましく、1~17がより好ましく、1~7が更に好ましく、1~5が特に好ましい。

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

[0036] 上記フッ素化アルキル基 (a) のうち、炭素数が1のものとしては、 $\text{CFH}_2-$ 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ 、 $\text{CF}_3-$ が挙げられる。特に、 $\text{CF}_2\text{H}-$ 又は $\text{CF}_3-$ が高温保存特性上好ましく、 $\text{CF}_3-$ が最も好ましい。

[0037] 上記フッ素化アルキル基 (a) のうち、炭素数が2以上のものとしては、下記一般式 (a-1) :



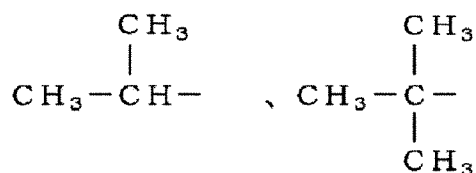
(式中、 $\text{R}^1$ はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基； $\text{R}^2$ はフッ素原子を有していてもよい炭素数1~3のアルキレン基；ただし、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ の少なくとも一方はフッ素原子を有している)で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

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

[0038]  $\text{R}^1$ は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。 $\text{R}^1$ としては、炭素数1~16の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。 $\text{R}^1$ の炭素数としては、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい。

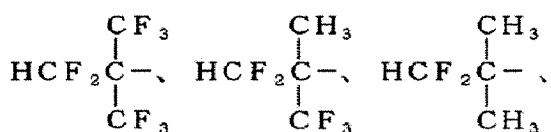
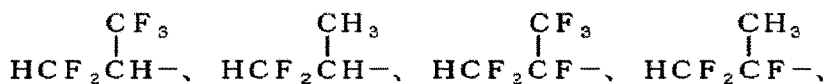
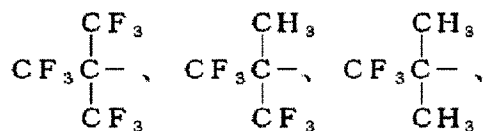
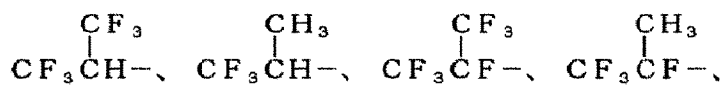
[0039]  $\text{R}^1$ として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、 $\text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

[0040] [化4]

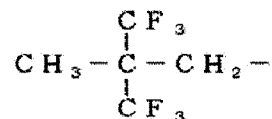
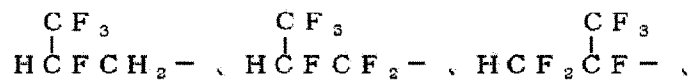
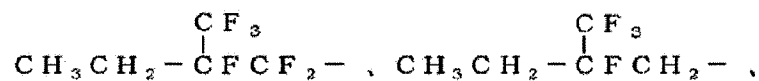
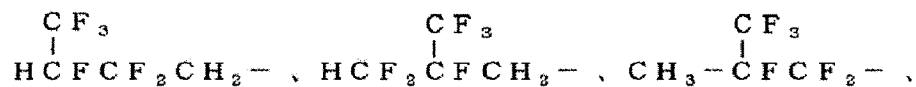
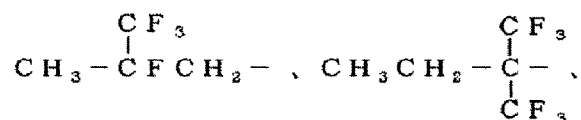




[化5]



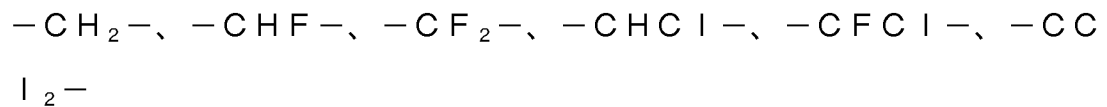
[0045] [化6]

[0046] 等が好ましく挙げられる。ただし、 $\text{CH}_3-$ や $\text{CF}_3-$ という分岐を有してい

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

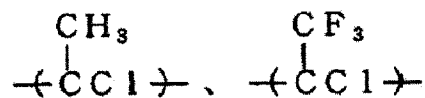
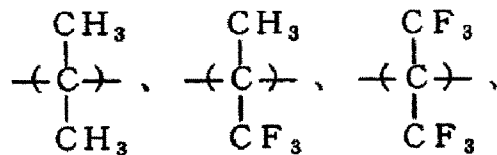
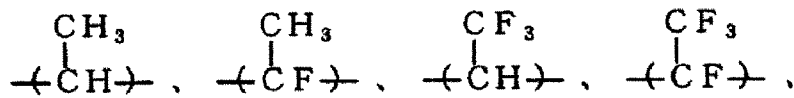
[0047]  $R^2$ はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基である。 $R^2$ は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一列を下記に示す。 $R^2$ はこれらの単独又は組合せで構成される。

[0048] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0049] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0050] [化7]



[0051] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

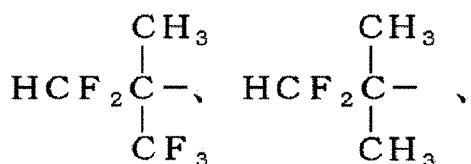
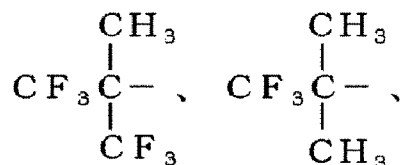
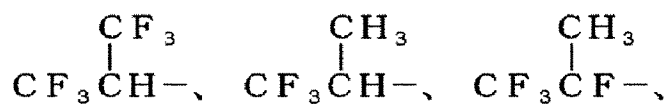
[0052]  $R^2$ は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構造単位のみからなるものであり、なかでも $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 又は $-CF_2-$ が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、 $-CH_2-$ 又は $-CH_2CH_2-$ がより好ましい。

[0053]  $R^2$ は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構造単位を少なくとも1つ含んでなるものであり、一般式 $-(CX^aX^b)-$  ( $X^a$ はH、F、C

H<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>；X<sup>b</sup>はCH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>。ただし、X<sup>b</sup>がCF<sub>3</sub>の場合、X<sup>a</sup>はH又はCH<sub>3</sub>である)で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

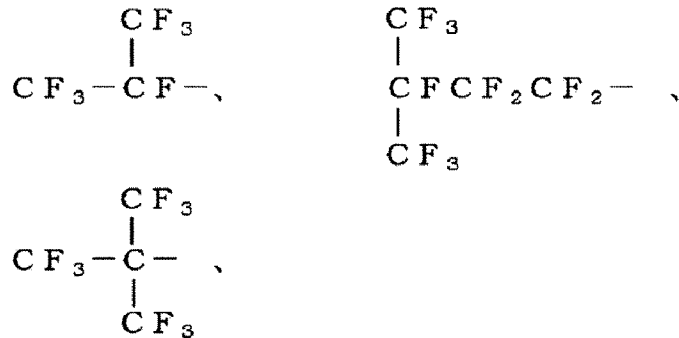
[0054] 好ましいフッ素化アルキル基 (a) としては、例えばCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、H<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CHF-、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、H<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、

[0055] [化8]



[0056]

[化9]

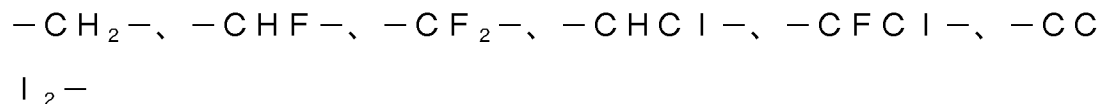


[0057] 等が挙げられる。

[0058] 上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) は、エーテル結合を有するアルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) は、炭素数が2～17であることが好ましい。炭素数が多過ぎると、上記フッ素化飽和環状カーボネートの粘性が高くなり、また、フッ素含有基が多くなることから、誘電率の低下による電解質塩の溶解性低下や、他の溶剤との相溶性の低下がみられることがある。この観点から上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) の炭素数は2～10がより好ましく、2～7が更に好ましい。

[0059] 上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b) のエーテル部分を構成するアルキレン基は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基でよい。そうした直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一列を下記に示す。

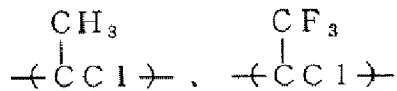
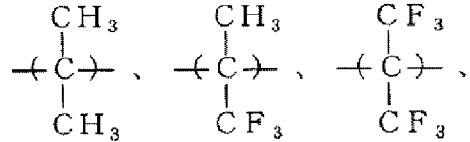
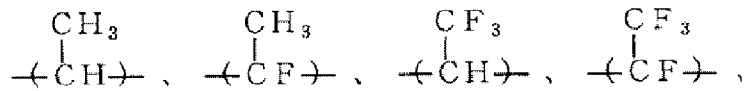
[0060] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0061] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0062]

[化10]



[0063] アルキレン基は、これらの最小構造単位単独で構成されてもよく、直鎖状（i）同士、分岐鎖状（i i）同士、又は、直鎖状（i）と分岐鎖状（i i）との組み合わせにより構成されてもよい。好ましい具体例は、後述する。

[0064] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

[0065] 更に好ましいエーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）としては、一般式（b-1）：



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

[0066] R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>としては以下のものが例示でき、これらを適宜組み合わせ、上記一般式（b-1）で表されるエーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）を構成することができるが、これらのみに限定されるものではない。

[0067] （1）R<sup>3</sup>としては、一般式：X<sup>o</sup><sub>3</sub>C - (R<sup>5</sup>)<sub>n2</sub> - （3つのX<sup>o</sup>は同じか又は異なりいずれもH又はF；R<sup>5</sup>は炭素数1～5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基；n2は0又は1）で表されるアルキル基が好ましい。

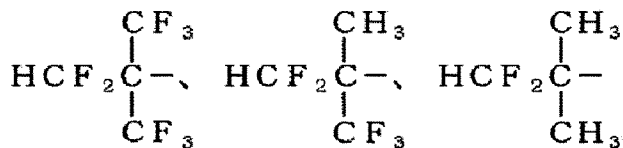
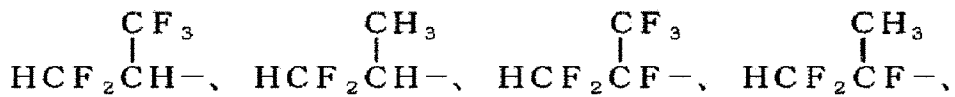
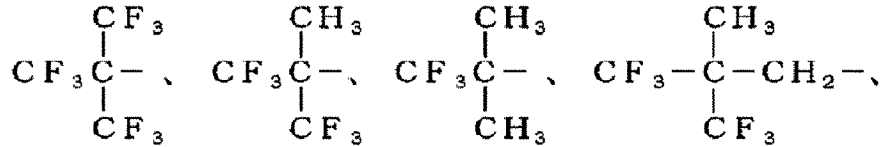
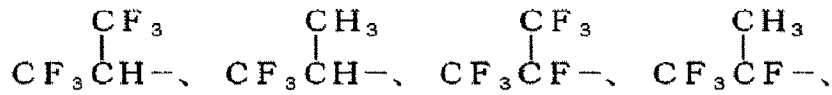
[0068]  $n_2$ が0の場合、 $R^3$ としては、 $CH_3-$ 、 $CF_3-$ 、 $HCF_2-$ 及び $H_2CF-$ が挙げられる。

[0069]  $n_2$ が1の場合の具体例としては、 $R^3$ が直鎖状のものとして、 $CF_3CH_2-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $FCH_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2-$ 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2-$ 、 $CH_3CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 等が例示できる。

[0070]  $n_2$ が1であり、かつ $R^3$ が分岐鎖状のものとしては、

[0071]

[化11]



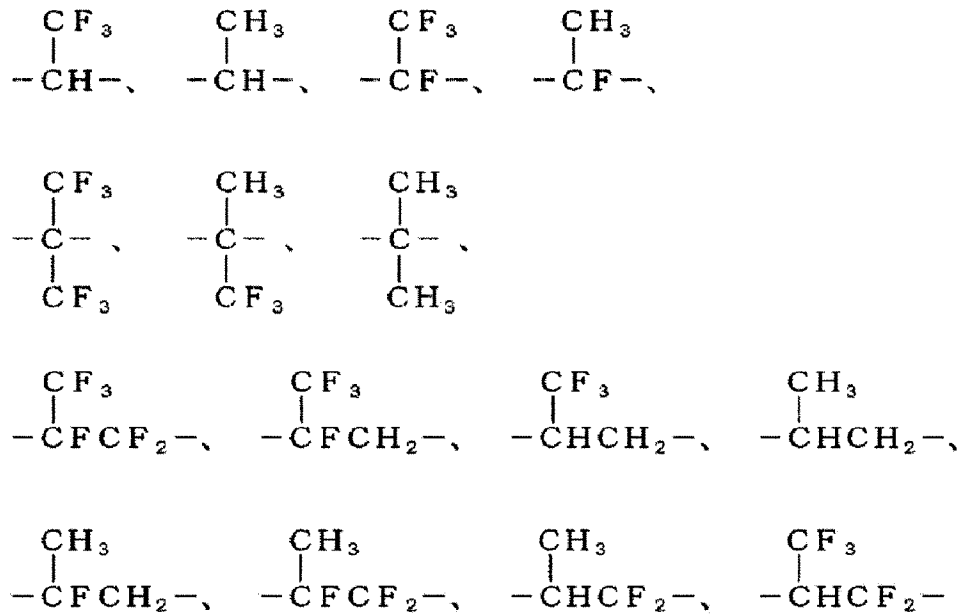
[0072] 等が挙げられる。

[0073] ただし、 $\text{CH}_3-$ や $\text{CF}_3-$ という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、 $\text{R}^3$ が直鎖状のものがより好ましい。[0074] (2) 上記一般式 (b-1) の $-(\text{OR}^4)_{n1}-$ において、 $n1$ は1~3の整数であり、好ましくは1又は2である。なお、 $n1=2$ 又は3のとき、 $\text{R}^4$ は同じでも異なってもよい。[0075]  $\text{R}^4$ の好ましい具体例としては、次の直鎖状又は分岐鎖状のものが例示できる。[0076] 直鎖状のものとしては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等が例示できる。

[0077] 分岐鎖状のものとしては、

[0078]

[化12]



[0079] 等が挙げられる。

[0080] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) は、アルコキシ基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記フッ素化アルコキシ基 (c) は、炭素数が1~17であることが好ましい。より好ましくは、炭素数1~6である。

[0081] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) としては、一般式： $X^d{}_3C - (R^6)_{n_3} - O -$  (3つの $X^d$ は同じか又は異なりいずれもH又はF； $R^6$ は好ましくは炭素数1~5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基； $n_3$ は0又は1；ただし3つの $X^d$ のいずれかはフッ素原子を含んでいる) で表されるフッ素化アルコキシ基が特に好ましい。

[0082] 上記フッ素化アルコキシ基 (c) の具体例としては、上記一般式 (a-1) における $R^1$ として例示したアルキル基の末端に酸素原子が結合したフッ素化アルコキシ基が挙げられる。

[0083] 上記フッ素化飽和環状カーボネートにおけるフッ素化アルキル基 (a)、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b)、及び、フッ素化アルコキシ基 (c) のフッ素含有率は10質量%以上が好ましい。フッ素含有率が低過

ぎると、低温での粘性低下効果や引火点の上昇効果が十分に得られないおそれがある。この観点から上記フッ素含有率は12質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。上限は通常76質量%である。

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

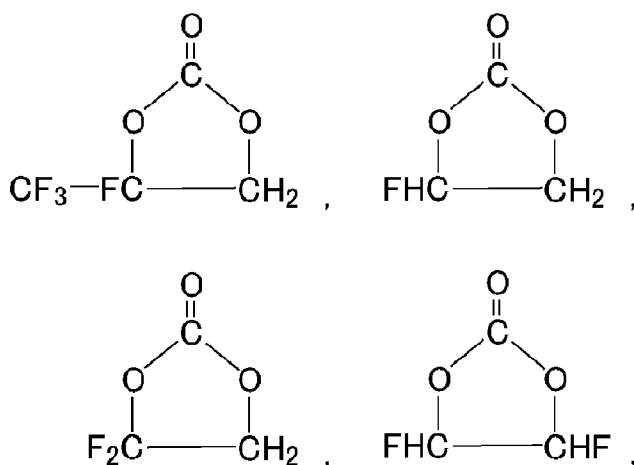
[0084] また、誘電率、耐酸化性が良好な点からは、上記フッ素化飽和環状カーボネート全体のフッ素含有率は10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。上限は通常76質量%である。

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

[0085] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、具体的には、例えば、以下が挙げられる。

[0086]  $X^1 \sim X^4$  の少なくとも1つが-Fであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例として、

[0087] [化13]

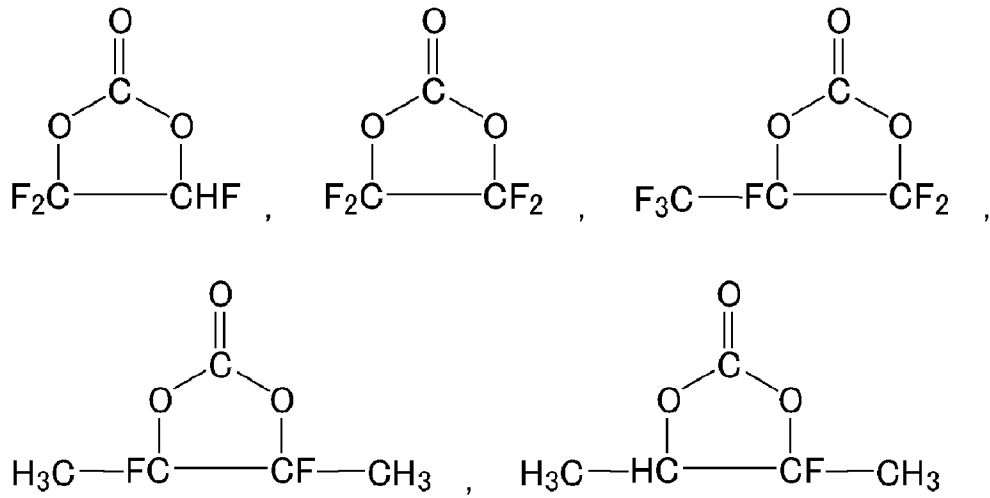


等が挙げられる。これらの化合物は、耐電圧が高く、電解質塩の溶解性も良

好である。

[0088] 他に、

[0089] [化14]

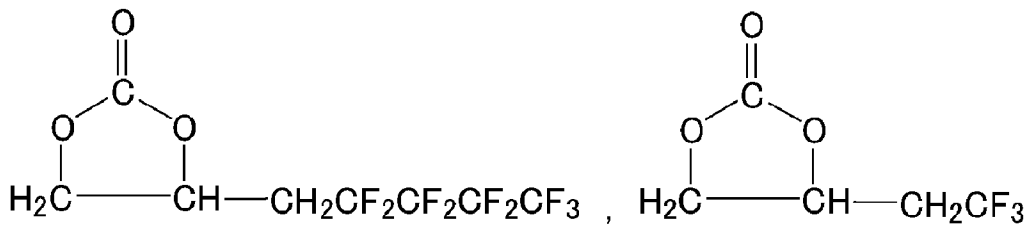
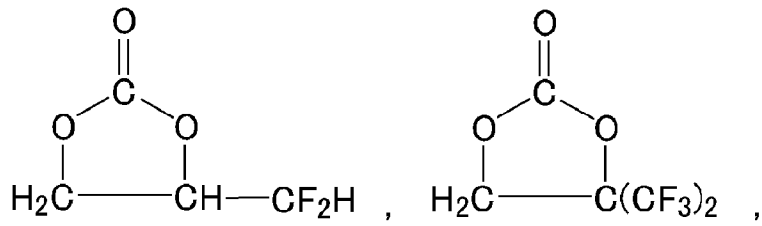
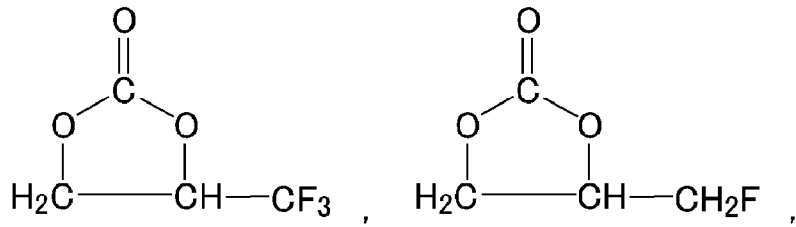
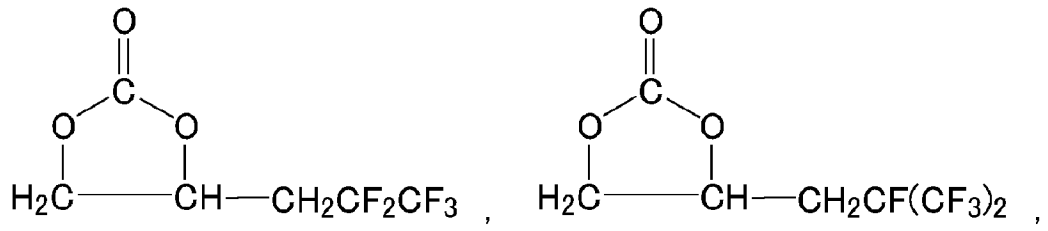


[0090] 等も使用できる。

[0091]  $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つがフッ素化アルキル基 (a) であり、かつ残りが全て-Hであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例としては、

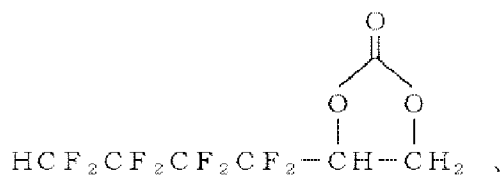
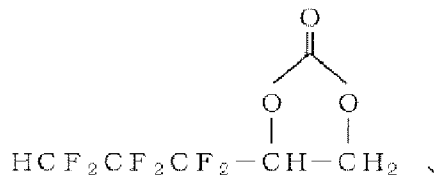
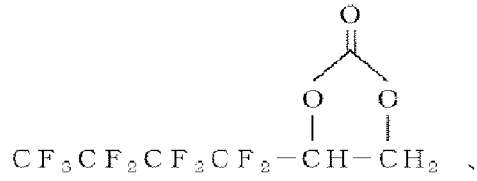
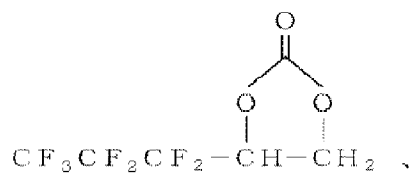
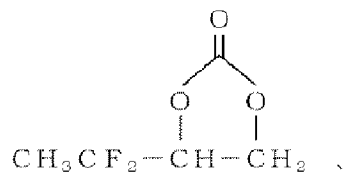
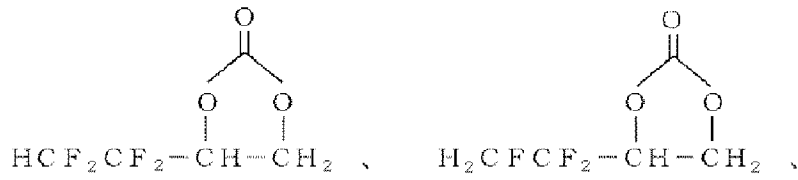
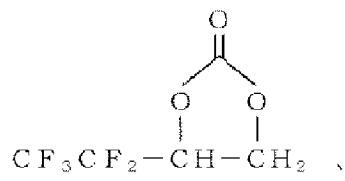
[0092]

[化15]



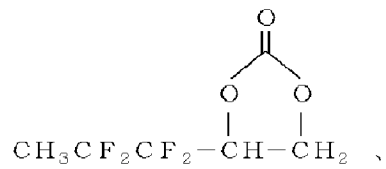
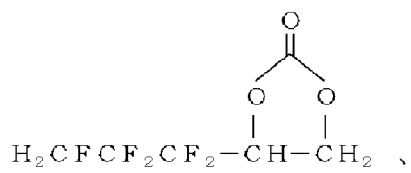
[0093]

[化16]



[0094]

[化17]

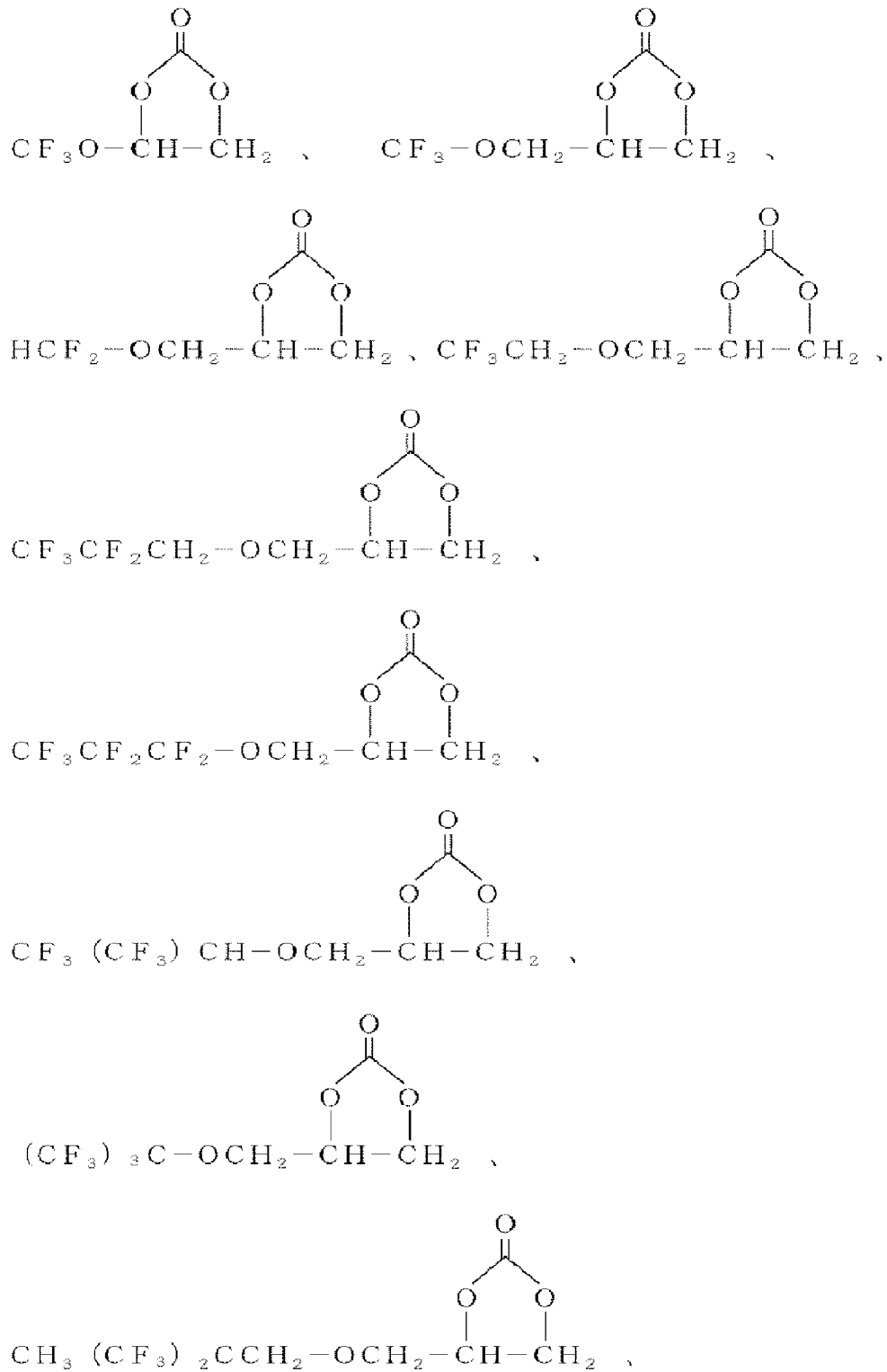


[0095] 等が挙げられる。

[0096] X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>の少なくとも1つが、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基 (b)、又は、フッ素化アルコキシ基 (c) であり、かつ残りが全て-Hであるフッ素化飽和環状カーボネートの具体例としては、

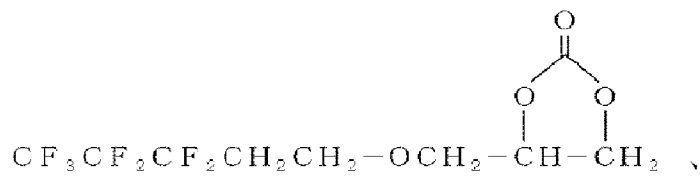
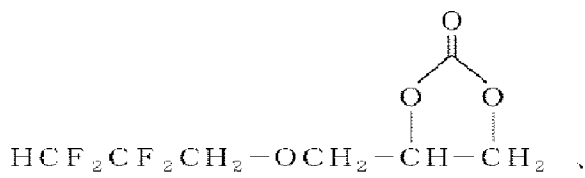
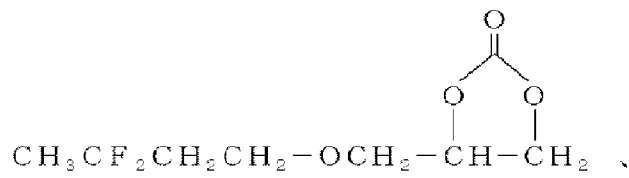
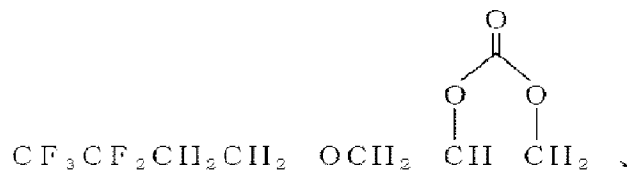
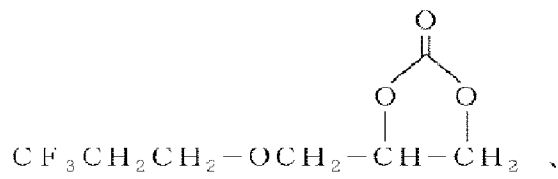
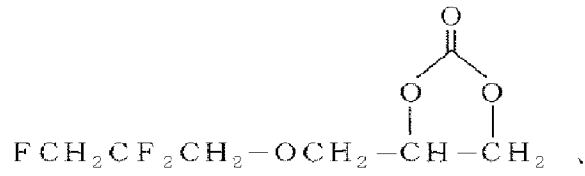
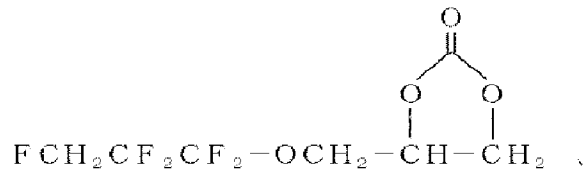
[0097]

[化18]



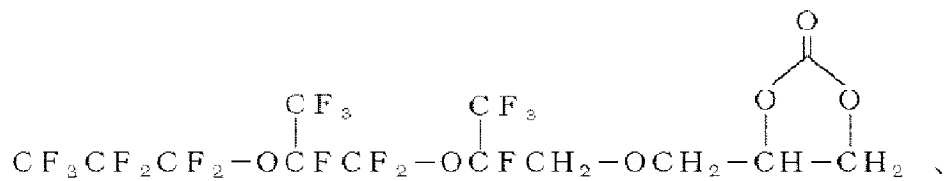
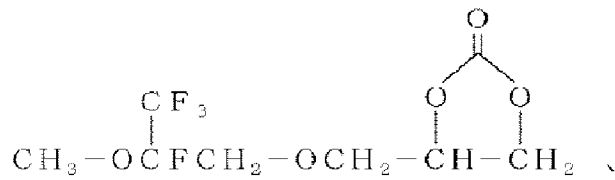
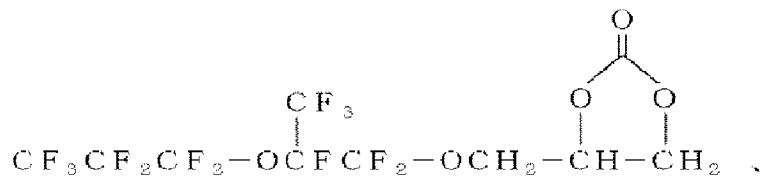
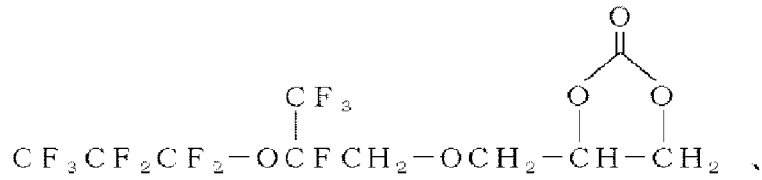
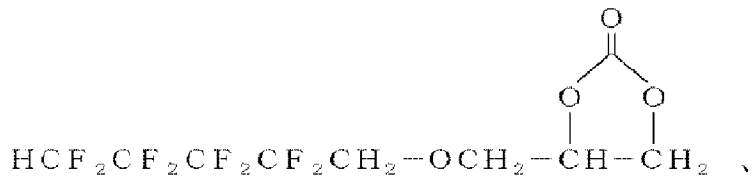
[0098]

[化19]



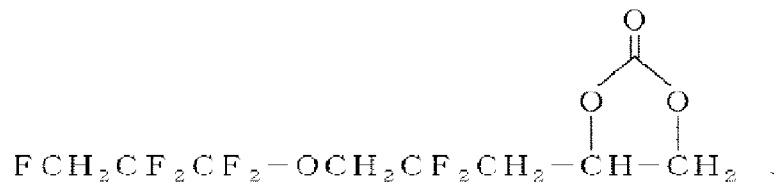
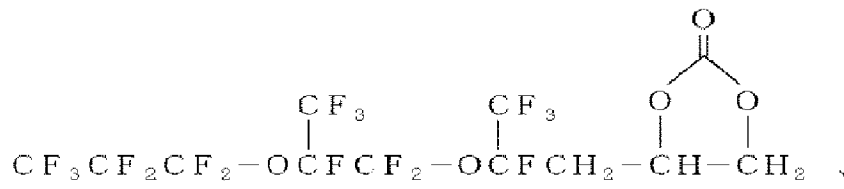
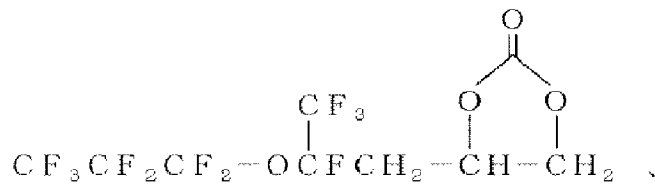
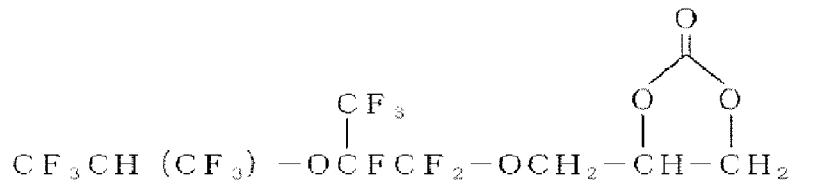
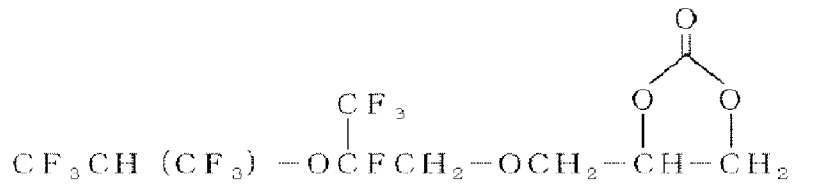
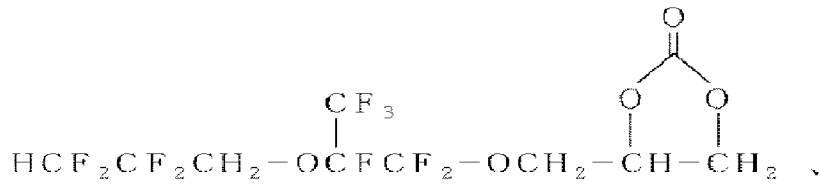
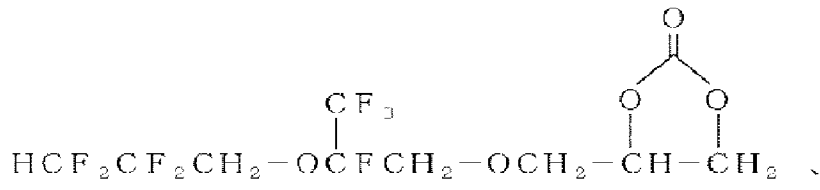
[0099]

[化20]



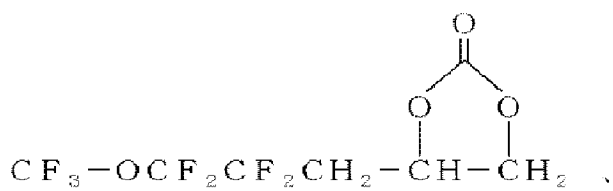
[0100]

[化21]



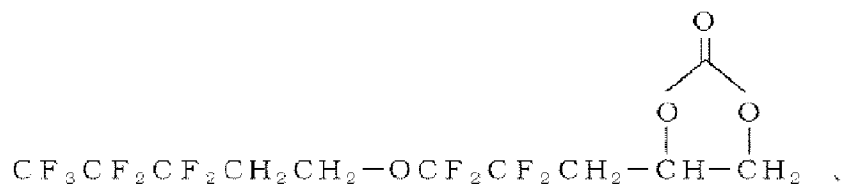
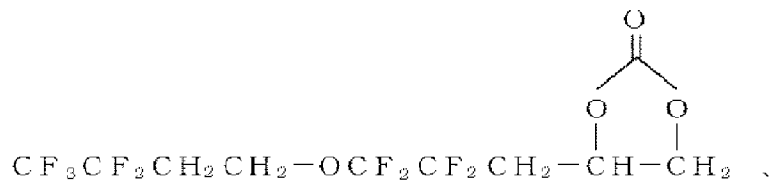
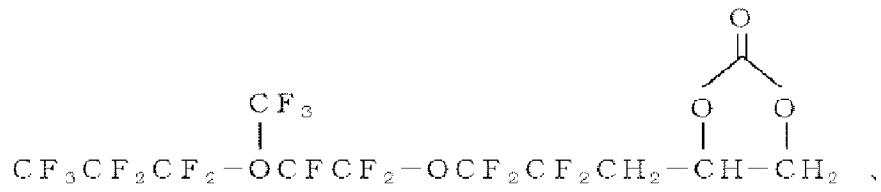
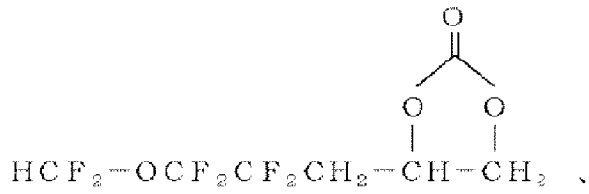
[0101]

[化22]



[0102]

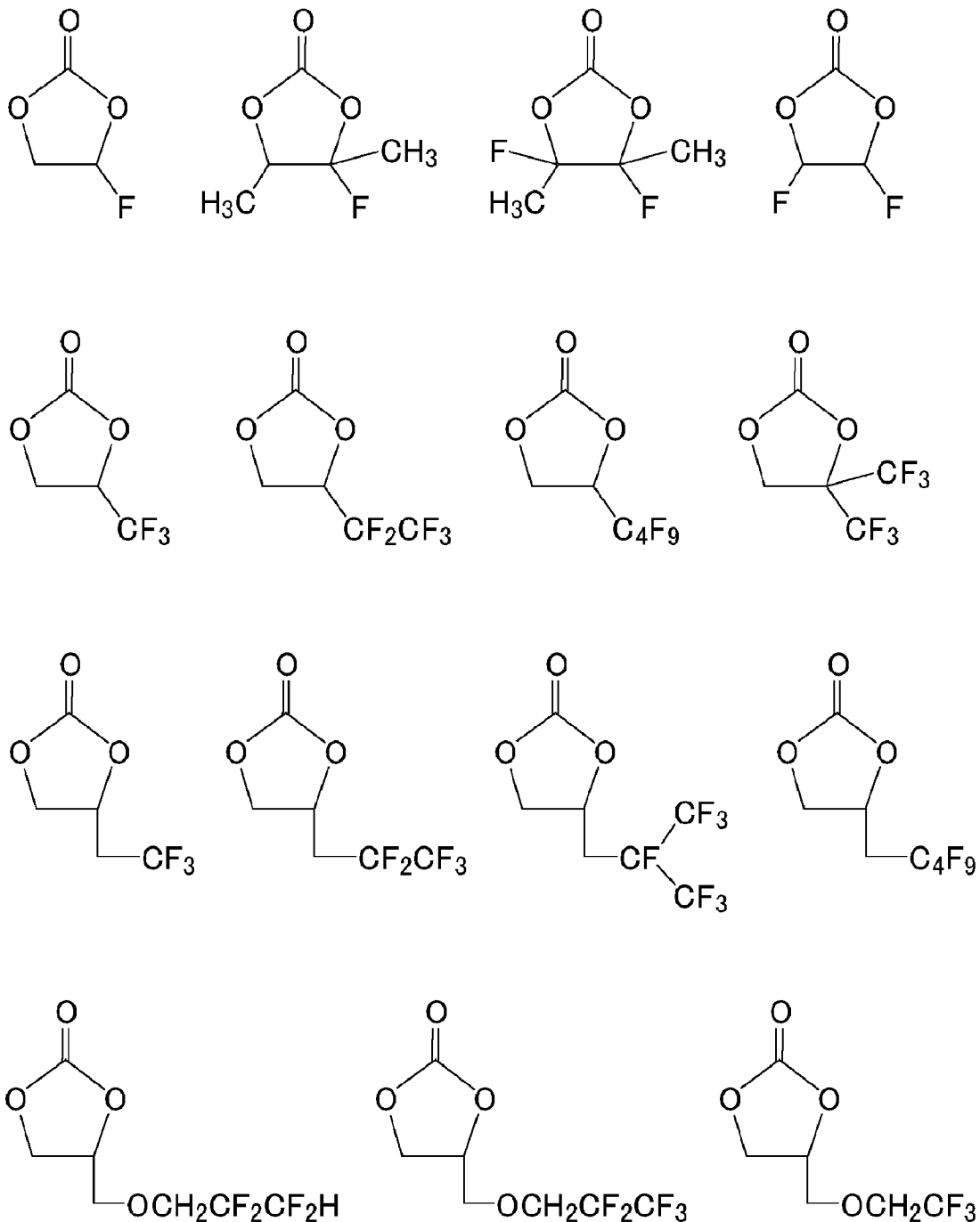
[化23]



[0103] 等が挙げられる。

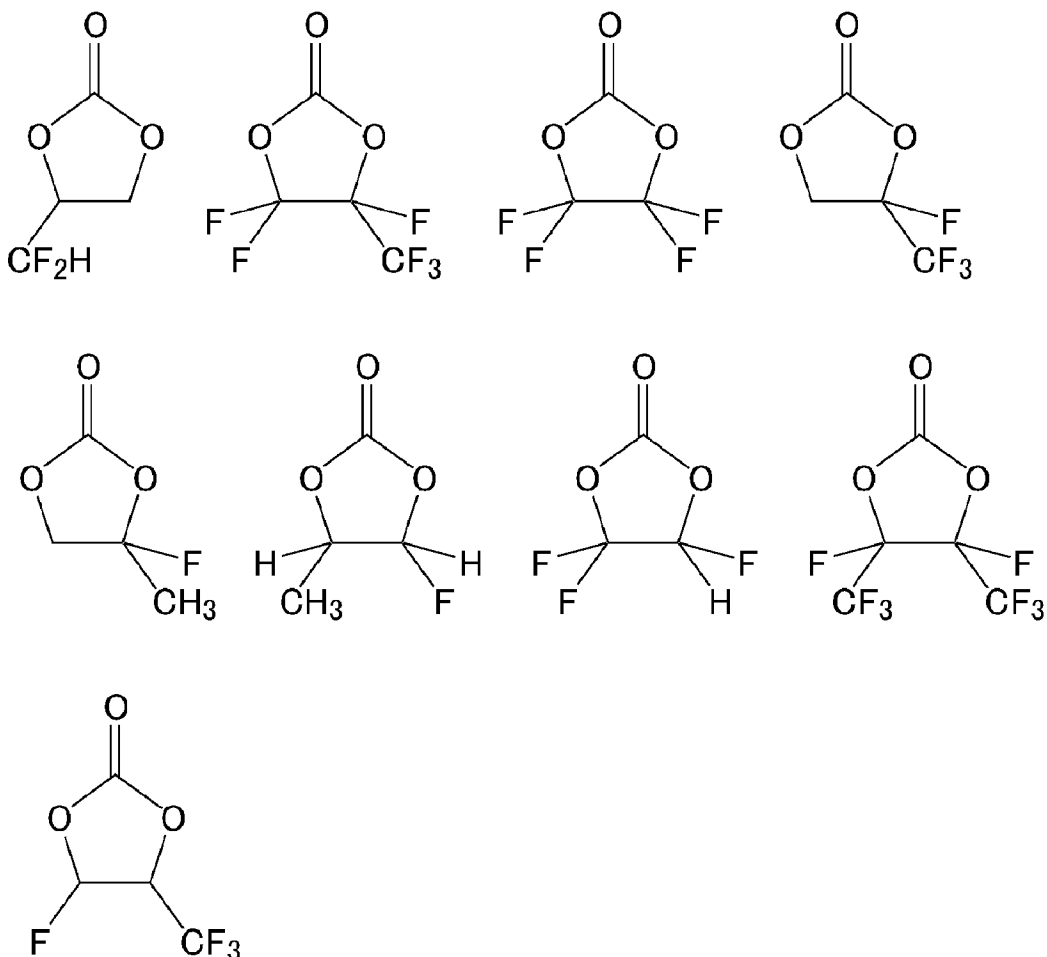
[0104] なかでも、上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0105] [化24]



[0106]

[化25]



[0107] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、その他にも、*trans*-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(1, 1-ジフルオロエチル)-4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-5, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン

等が挙げられる。

- [0108] 上記フッ素化飽和環状カーボネートとしては、なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート（3，3，3-トリフルオロプロピレンカーボネート）、2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピルエチレンカーボネートがより好ましい。
- [0109] 上記フッ素化不飽和環状カーボネートは、不飽和結合とフッ素原子とを有する環状カーボネートであり、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体が好ましい。具体的には、4，4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4，4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4，5-ジアリルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジビニルエチレンカーボネート、4，5-ジフルオロ-4，5-ジアリルエチレンカーボネート等が挙げられる。
- [0110] 上記フッ素化環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0111] 上記フッ素化環状カーボネートが含まれる場合、上記フッ素化環状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して5～90体積%であることが好ましく、10～60体積%であることがより好ましく、15～45体積%であることが更に好ましい。
- [0112] 上記鎖状カーボネートは、非フッ素化鎖状カーボネートであってもよいし、フッ素化鎖状カーボネートであってもよい。
- [0113] 上記非フッ素化鎖状カーボネートとしては、例えば、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ （

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

[0114] 上記非フッ素化鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0115] 上記非フッ素化鎖状カーボネートが含まれる場合、上記非フッ素化鎖状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。

[0116] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素原子を有する鎖状カーボネートである。フッ素化鎖状カーボネートを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

[0117] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、一般式（B）：



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

[0118]  $\text{R}^f$ は、炭素数1～7のフッ素化アルキル基であり、 $\text{R}^7$ は、炭素数1～7のフッ素原子を含んでもよいアルキル基である。

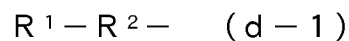
上記フッ素化アルキル基は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。R<sup>7</sup>がフッ素原子を含むアルキル基である場合、フッ素化アルキル基となる。

R<sup>f2</sup>及びR<sup>7</sup>は、低粘性である点で、炭素数が1～7であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

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

[0119] 炭素数が1のフッ素化アルキル基としては、CFH<sub>2</sub>-、CF<sub>2</sub>H-、CF<sub>3</sub>-等が挙げられる。特に、CFH<sub>2</sub>-又はCF<sub>3</sub>-が高温保存特性上好ましい。

[0120] 炭素数が2以上のフッ素化アルキル基としては、下記一般式(d-1)：



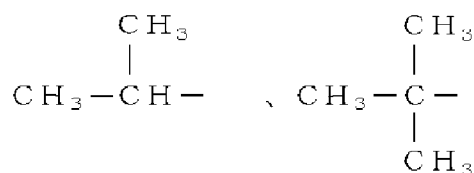
(式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基；R<sup>2</sup>はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の少なくとも一方はフッ素原子を有している)で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

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

[0121] R<sup>1</sup>は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。R<sup>1</sup>としては、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。R<sup>1</sup>の炭素数としては、1～3がより好ましい。

[0122] R<sup>1</sup>として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、CH<sub>3</sub>-、CF<sub>3</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、

[0123] [化26]



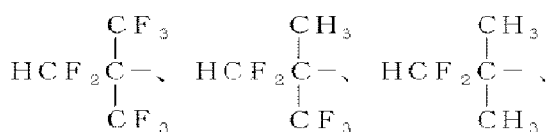
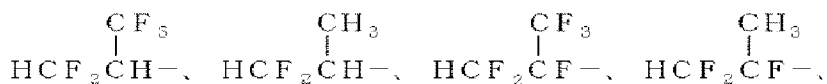
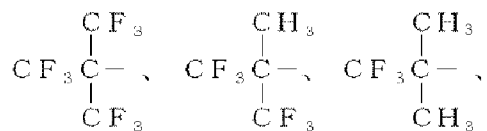
[0124] 等が挙げられる。

[0125] また、 $R^1$ がフッ素原子を有する直鎖状のアルキル基である場合、 $CF_3-$ 、 $CF_3CH_2-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2-$ 、 $HCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCFCICF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $FCH_2-$ 、 $FCH_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2-$ 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCFCICF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCFCICF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCFCICF_2CF_2CF_2CH_2-$ 等が挙げられる。

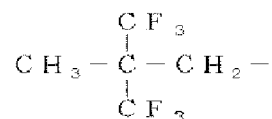
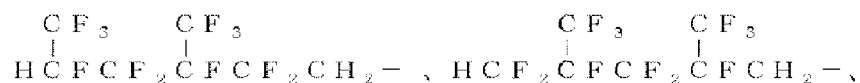
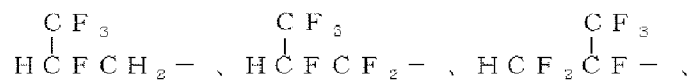
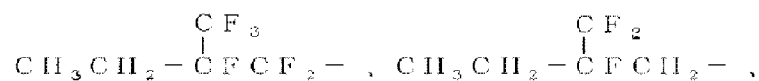
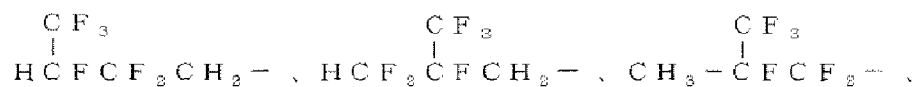
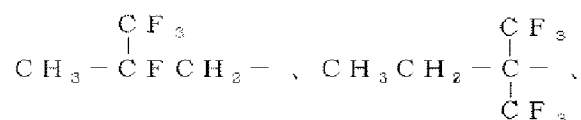
[0126] また、 $R^1$ がフッ素原子を有する分岐鎖状のアルキル基である場合、

[0127]

[化27]



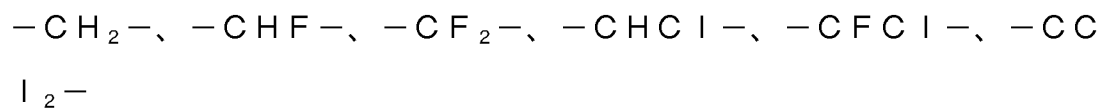
[0128] [化28]

[0129] 等が好ましく挙げられる。ただし、 $\text{CH}_3-$ や $\text{CF}_3-$ という分岐を有してい

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

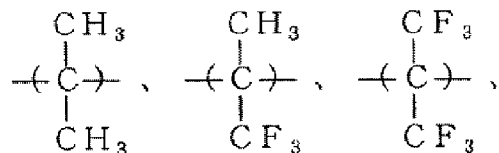
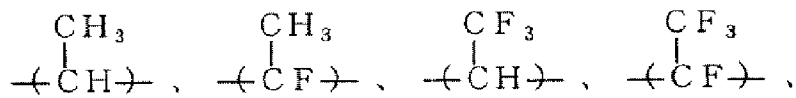
[0130] R<sup>2</sup>はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基である。R<sup>2</sup>は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一列を下記に示す。R<sup>2</sup>はこれらの単独又は組合せで構成される。

[0131] (i) 直鎖状の最小構造単位：



[0132] (ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

[0133] [化29]



[0134] なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

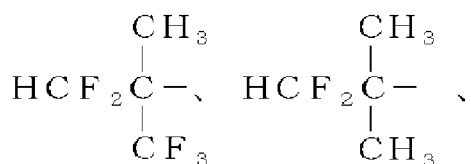
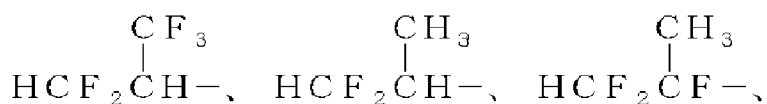
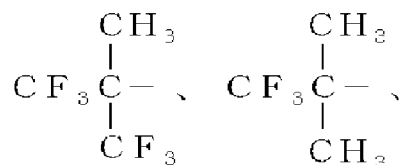
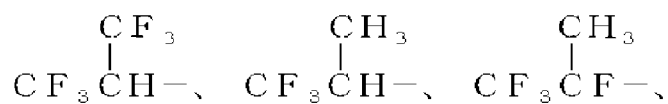
[0135] R<sup>2</sup>は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構造単位のみからなるものであり、なかでも-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は-CF<sub>2</sub>-が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、-CH<sub>2</sub>-又は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-がより好ましい。

[0136] R<sup>2</sup>は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構造単位を少なくとも1つ含んでなるものであり、一般式-(CX<sup>a</sup>X<sup>b</sup>)- (X<sup>a</sup>はH、F、C

H<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>；X<sup>b</sup>はCH<sub>3</sub>又はCF<sub>3</sub>。ただし、X<sup>b</sup>がCF<sub>3</sub>の場合、X<sup>a</sup>はH又はCH<sub>3</sub>である)で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

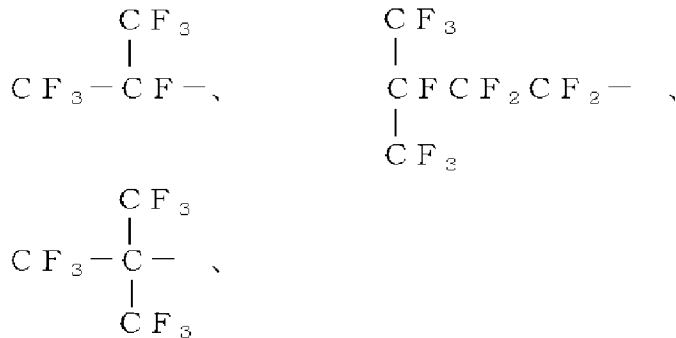
[0137] 好ましいフッ素化アルキル基としては、具体的には、例えば、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、H<sub>2</sub>CFCF<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、H<sub>2</sub>CFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、

[0138] [化30]



[0139]

[化31]



[0140] 等が挙げられる。

[0141] なかでも、 $R^f$ と $R^7$ のフッ素化アルキル基としては、 $\text{CF}_3-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CFH}_2-$ 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ が好ましく、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から、 $\text{CF}_3\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CFH}_2-$ 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ がより好ましい。

[0142]  $R^7$ がフッ素原子を含まないアルキル基の場合は炭素数1～7のアルキル基である。 $R^7$ は、低粘性である点で、炭素数が1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[0143] 上記フッ素原子を含まないアルキル基としては、例えば、 $\text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7-$ 等が挙げられる。なかでも、粘度が低く、レート特性が良好な点から、 $\text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ が好ましい。

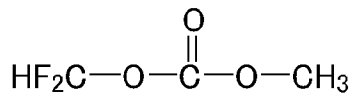
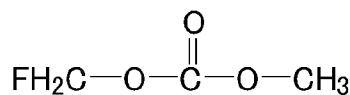
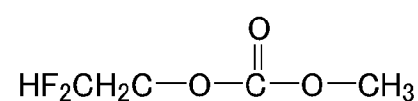
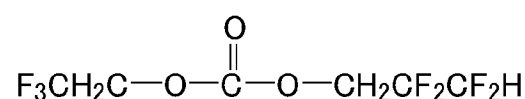
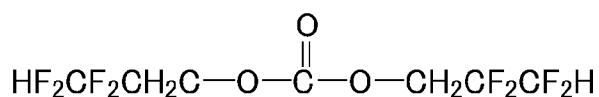
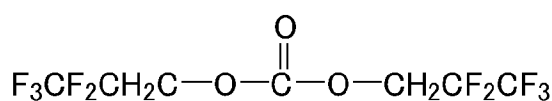
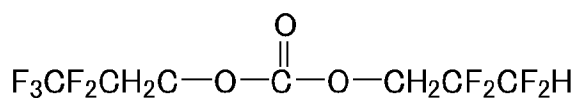
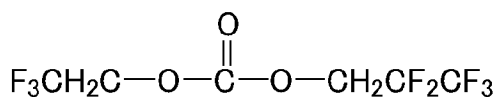
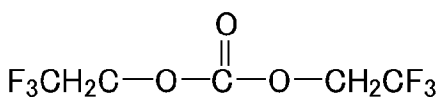
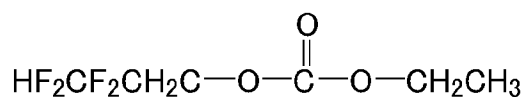
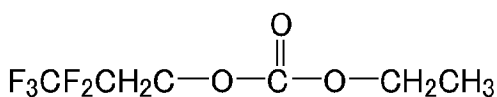
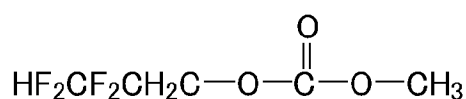
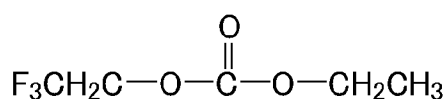
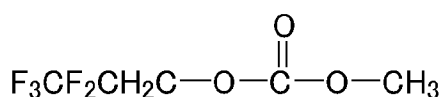
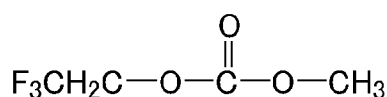
[0144] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素含有率が15～70質量%であることが好ましい。フッ素含有率が上述の範囲であると、溶剤との相溶性、塩の溶解性を維持することができる。上記フッ素含有率は、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、35質量%以上が特に好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。なお、本発明においてフッ素含有率は、上記フッ素化鎖状カーボネートの構造式に基づいて、

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

により算出した値である。

[0145] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、低粘性である点で、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0146] [化32]



[0147] 上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、メチル 2, 2, 2-トリフルオロ

エチルカーボネート、モノフルオロメチルメチルカーボネートが特に好ましい。

- [0148] 上記フッ素化鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0149] 上記フッ素化鎖状カーボネートが含まれる場合、上記フッ素化鎖状カーボネートの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。
- [0150] 上記カルボン酸エステルは、環状カルボン酸エステルであってもよいし、鎖状カルボン酸エステルであってもよい。
- [0151] 上記環状カルボン酸エステルは、非フッ素化環状カルボン酸エステルであってもよいし、フッ素化環状カルボン酸エステルであってもよい。
- [0152] 上記非フッ素化環状カルボン酸エステルとしては、非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが挙げられ、炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが好ましい。
- [0153] 炭素数2～4のアルキレン基を有する非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルの具体的な例としては、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが挙げられる。なかでも、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンがリチウムイオン解離度の向上及び負荷特性向上の点から特に好ましい。
- [0154] 上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0155] 上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記非フッ素化飽和環状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して0～90体積%であることが好ましく、0.001～90体積%であることがより好ましく、1～60体積%であることが更に好ましく、5～40体積%であることが特に好ましい。
- [0156] 上記鎖状カルボン酸エステルは、非フッ素化鎖状カルボン酸エステルであつ

てもよいし、フッ素化鎖状カルボン酸エステルであってもよい。

[0157] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、*tert*-ブチルプロピオネート、*tert*-ブチルブチレート、*sec*-ブチルプロピオネート、*sec*-ブチルブチレート、*n*-ブチルブチレート、ピロリン酸メチル、ピロリン酸エチル、*tert*-ブチルホルメート、*tert*-ブチルアセテート、*sec*-ブチルホルメート、*sec*-ブチルアセテート、*n*-ヘキシルピバレート、*n*-プロピルホルメート、*n*-プロピルアセテート、*n*-ブチルホルメート、*n*-ブチルピバレート、*n*-オクチルピバレート、エチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、イソプロピルプロピオネート、イソプロピルアセテート、エチルホルメート、エチル 2-プロピニルオギザレート、イソプロピルホルメート、イソプロピルブチレート、イソブチルホルメート、イソブチルプロピオネート、イソブチルブチレート、イソブチルアセテート等が挙げられる。

[0158] なかでも、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルが好ましく、特に好ましくはプロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルである。

[0159] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0160] 上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して0～90体積%であることが好ましく、0.001～90体積%であることがより好ましく、1～60体積%であることが更に好ましく、5～40体積%であることが特に好ましい。

[0161] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、フッ素原子を有する鎖状カルボン

酸エステルである。フッ素化鎖状カルボン酸エステルを含む溶媒は、高電圧下でも好適に使用することができる。

[0162] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルとしては、下記一般式：



(式中、 $R f^{31}$ は炭素数1～4のフッ素化アルキル基、 $R f^{32}$ は炭素数1～4のフッ素原子を含んでもよいアルキル基)で示されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルが、他溶媒との相溶性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

[0163]  $R f^{31}$ としては、例えば $H C F_2-$ 、 $C F_3-$ 、 $C F_3 C F_2-$ 、 $H C F_2 C F_2-$ 、 $C H_3 C F_2-$ 、 $C F_3 C H_2-$ 等が例示でき、なかでも $H C F_2-$ 、 $C F_3-$ 、 $C F_3 C F_2-$ 、 $C F_3 C H_2-$ が粘度、耐酸化性が良好な点から特に好ましい。

[0164]  $R f^{32}$ としては、例えば、 $C H_3-$ 、 $C_2 H_5-$ 、 $C F_3-$ 、 $C F_3 C F_2-$ 、 $(C F_3)_2 C H-$ 、 $C F_3 C H_2-$ 、 $C F_3 C H_2 C H_2-$ 、 $C F_3 C F H C F_2 C H_2-$ 、 $C_2 F_5 C H_2-$ 、 $C F_2 H C F_2 C H_2-$ 、 $C_2 F_5 C H_2 C H_2-$ 、 $C F_3 C F_2 C H_2-$ 、 $C F_3 C F_2 C F_2 C H_2-$ 等が例示でき、なかでも $C H_3-$ 、 $C_2 H_5-$ 、 $C F_3 C H_2-$ 、 $C F_3 C H_2 C H_2-$ が、他溶媒との相溶性が良好な点から特に好ましい。

[0165] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの具体例としては、例えば $C F_3 C H_2 C(=O) O C H_3$  (3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル)、 $H C F_2 C(=O) O C H_3$  (ジフルオロ酢酸メチル)、 $H C F_2 C(=O) O C_2 H_5$  (ジフルオロ酢酸エチル)、 $C F_3 C(=O) O C H_2 C H_2 C F_3$ 、 $C F_3 C(=O) O C H_2 C_2 F_5$ 、 $C F_3 C(=O) O C H_2 C F_2 C F_2 H$  (トリフルオロ酢酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)、 $C F_3 C(=O) O C H_2 C F_3$ 、 $C F_3 C(=O) O C H(C F_3)_2$ 、ペンタフルオロ酪酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、ペンタフルオロイソ酪酸メチル、トリフルオロ酪酸イソプロピル、トリフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸tert-ブチル、トリフルオロ酢酸

n-ブチル、テトラフルオロ-2-(メトキシ)プロピオン酸メチル、酢酸2,2-ジフルオロエチル、酢酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、酢酸2,2,2-トリフルオロエチル、酢酸1H,1H-ヘプタフルオロブチル、4,4,4-トリフルオロ酪酸メチル、4,4,4-トリフルオロ酪酸エチル、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸エチル、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸3,3,3-トリフルオロプロピル、3-(トリフルオロメチル)酪酸エチル、2,3,3,3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2,2-ジフルオロ酢酸ブチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピオン酸メチル、2-(トリフルオロメチル)-3,3,3-トリフルオロプロピオン酸メチル、ヘプタフルオロ酪酸メチル等の1種又は2種以上が例示できる。

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

好ましく、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{=O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(\text{=O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_5$ がより好ましく、 $\text{HCF}_2\text{C}(\text{=O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(\text{=O})\text{OC}_2\text{H}_5$ が特に好ましい。

[0166] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0167] 上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルが含まれる場合、上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルの含有量は、上記溶媒に対して10～90体積%であることが好ましく、40～85体積%であることがより好ましく、50～80体積%であることが更に好ましい。

[0168] 上記溶媒は、上記環状カーボネート、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記環状カーボネートは、飽和環状カーボネートであることが好ましい。

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

[0169] 上記溶媒が上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、10～100体積%含むことが好ましく、30～100体積%含むことがより好ましく、50～100体積%含むことが更に好ましい。

[0170] 上記溶媒が上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記環状カーボネートと、上記鎖状カーボネート及び上記鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以

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

[0171] 上記溶媒は、また、上記非フッ素化飽和環状カーボネート、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことも好ましく、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含むことがより好ましい。上記の組成の溶媒を含有する電解液は、比較的低電圧で使用される電気化学デバイスに好適に利用できる。

[0172] 上記溶媒が上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、5~100体積%含むことが好ましく、20~100体積%含むことがより好ましく、30~100体積%含むことが更に好ましい。

[0173] 上記電解液が上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記非フッ素化飽和環状カーボネートと、上記非フッ素化鎖状カーボネート及び上記非フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95~95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。

[0174] 上記溶媒は、また、上記フッ素化飽和環状カーボネート、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択

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

[0175] 上記溶媒が上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを合計で、5～100体積%含むことが好ましく、10～100体積%含むことがより好ましく、30～100体積%含むことが更に好ましい。

[0176] 上記溶媒が上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種とを含む場合、上記フッ素化飽和環状カーボネートと、上記フッ素化鎖状カーボネート及び上記フッ素化鎖状カルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種との体積比としては、5/95～95/5が好ましく、10/90以上がより好ましく、15/85以上が更に好ましく、20/80以上が特に好ましく、90/10以下がより好ましく、60/40以下が更に好ましく、50/50以下が特に好ましい。

[0177] また、上記溶媒として、イオン液体を用いることもできる。「イオン液体」とは、有機カチオンとアニオンとを組み合わせたイオンからなる液体である。

[0178] 有機カチオンとしては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムイオン；テトラアルキルアンモニウムイオン；アルキルピリジニウムイオン；ジアルキルピロリジニウムイオン；及びジアルキルペリジニウムイオン

が挙げられる。

[0179] これらの有機カチオンのカウンターとなるアニオンとしては、特に限定されないが、例えば、PF<sub>6</sub>アニオン、PF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>アニオン、PF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>アニオン、BF<sub>4</sub>アニオン、BF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>アニオン、BF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)アニオン、ビスオキサラトホウ酸アニオン、P(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>アニオン、Tf(トリフルオロメタンスルホニル)アニオン、Nf(ノナフルオロブタンスルホニル)アニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ジシアノアミンアニオン、ハロゲン化物アニオンを用いることができる。

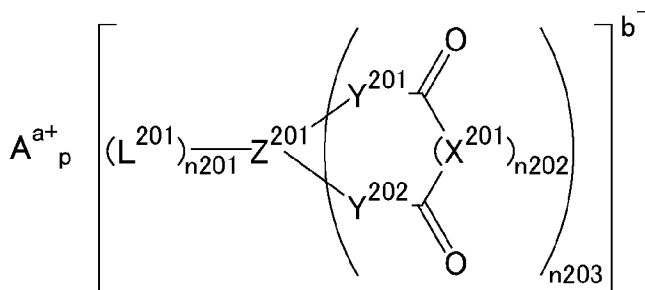
[0180] 上記溶媒は、フッ素原子を有さない化合物(非フッ素化溶媒)のみからなることが好ましい。

また、上記溶媒は、非水溶媒であることが好ましく、本発明の電解液は、非水電解液であることが好ましい。

[0181] 本発明の電解液は、更に、一般式(5)で示される化合物(5)(但し、化合物(1)を除く)を含んでもよい。

[0182] 一般式(5)：

[化33]



(式中、A<sup>a+</sup>は金属イオン、水素イオン又はオニウムイオン。aは1~3の整数、bは1~3の整数、pはb/a、n<sup>203</sup>は1~4の整数、n<sup>201</sup>は0~8の整数、n<sup>202</sup>は0又は1、Z<sup>201</sup>は遷移金属、周期律表のIII族、IV族又はV族の元素。

X<sup>201</sup>は、O、S、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のハロゲ

ン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基（アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、及び、ハロゲン化アリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持っていてもよく、また $n^{202}$ が1で $n^{203}$ が2～4のときには $n^{203}$ 個の $X^{201}$ はそれぞれが結合していてもよい）。

$L^{201}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基（アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基、及び、ハロゲン化アリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持っていてもよく、また $n^{201}$ が2～8のときには $n^{201}$ 個の $L^{201}$ はそれぞれが結合して環を形成してもよい）又は $-Z^{203}Y^{203}$ 。

$Y^{201}$ 、 $Y^{202}$ 及び $Z^{203}$ は、それぞれ独立でO、S、 $NY^{204}$ 、炭化水素基又はフッ素化炭化水素基。 $Y^{203}$ 及び $Y^{204}$ は、それぞれ独立でH、F、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数6～20のハロゲン化アリール基（アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基及びハロゲン化アリール基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持っていてもよく、 $Y^{203}$ 又は $Y^{204}$ が複数個存在する場合にはそれぞれが結合して環を形成してもよい））。

[0183]  $A^{a+}$ としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、セシウムイオン、銀イオン、亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、チタンイオン、鉛イオン、クロムイオン、バナジウムイオン、ルテニウムイオン、イットリウムイオン、ランタノイドイオン、アクチノイドイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、水素イオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリフェ

ニルスルホニウムイオン、トリエチルスルホニウムイオン等が挙げられる。

- [0184] 電気化学的なデバイス等の用途に使用する場合、 $A^{a+}$ は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、水素イオンが好ましく、リチウムイオンが特に好ましい。 $A^{a+}$ のカチオンの価数 $a$ は、1～3の整数である。3より大きい場合、結晶格子エネルギーが大きくなるため、溶媒に溶解することが困難になるという問題が起こる。そのため溶解度を必要とする場合は1がより好ましい。アニオンの価数 $b$ も同様に1～3の整数であり、特に1が好ましい。カチオンとアニオンの比を表す定数 $p$ は、両者の価数の比 $b/a$ で必然的に決まる。
- [0185] 次に、一般式(5)の配位子の部分について説明する。本明細書において、一般式(5)における $Z^{201}$ に結合している有機又は無機の部分を配位子と呼ぶ。
- [0186]  $Z^{201}$ は、Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf又はSbであることが好ましく、Al、B又はPであることがより好ましい。
- [0187]  $X^{201}$ は、O、S、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基を表す。これらのアルキレン基及びアリーレン基はその構造中に置換基、ヘテロ原子を持っていてもよい。具体的には、アルキレン基及びアリーレン基上の水素の代わりに、ハロゲン原子、鎖状又は環状のアルキル基、アリアル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基を置換基として持っていてもよいし、アルキレン及びアリーレン上の炭素の代わりに、窒素、硫黄、酸素が導入された構造であってもよい。また $n^{202}$ が1で $n^{203}$ が2～4のときには、 $n^{203}$ 個の $X^{201}$ はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。
- [0188]  $L^{201}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1

～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基又は $-Z^{203}Y^{203}$  ( $Z^{203}$ 、 $Y^{203}$ については後述)を表す。ここでのアルキル基及びアリール基も、 $X^{201}$ と同様に、その構造中に置換基、ヘテロ原子を持っていてもよく、また $n^{201}$ が2～8のときには $n^{201}$ 個の $L^{201}$ はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。 $L^{201}$ としては、フッ素原子又はシアノ基が好ましい。フッ素原子の場合には、アニオン化合物の塩の溶解度や解離度が向上し、これに伴ってイオン伝導度が向上するからである。また、耐酸化性が向上し、これにより副反応の発生を抑制することができるからである。

[0189]  $Y^{201}$ 、 $Y^{202}$ 及び $Z^{203}$ は、それぞれ独立で、O、S、 $NY^{204}$ 、炭化水素基又はフッ素化炭化水素基を表す。 $Y^{201}$ 及び $Y^{202}$ は、O、S又は $NY^{204}$ であることが好ましく、Oであることがより好ましい。化合物(5)の特徴として、同一の配位子内に $Y^{201}$ 及び $Y^{202}$ による $Z^{201}$ との結合があるため、これらの配位子が $Z^{201}$ とキレート構造を構成している。このキレートの効果により、この化合物の耐熱性、化学的安定性、耐加水分解性が向上している。この配位子中の定数 $n^{202}$ は0又は1であるが、特に、0の場合はこのキレートリングが五員環になるため、キレート効果が最も強く発揮され安定性が増すため好ましい。

なお、本明細書において、フッ素化炭化水素基は、炭化水素基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された基である。

[0190]  $Y^{203}$ 及び $Y^{204}$ は、それぞれ独立で、H、F、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数6～20のハロゲン化アリール基であり、これらのアルキル基及びアリール基は、その構造中に置換基又はヘテロ原子を有してもよく、また $Y^{203}$ 又は $Y^{204}$ が複数個存在する場合には、それぞれが結合して環を形成してもよい。

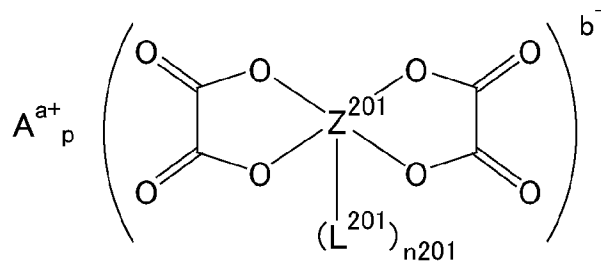
[0191] また、上述した配位子の数に関する定数 $n^{203}$ は、1～4の整数であり、好ましくは1又は2であり、より好ましくは2である。また、上述した配位子

の数に関する定数  $n^{201}$  は、0～8の整数であり、好ましくは0～4の整数であり、より好ましくは0、2又は4である。更に、 $n^{203}$ が1のとき  $n^{201}$  は2、 $n^{203}$ が2のとき  $n^{201}$ は0であることが好ましい。

[0192] 一般式(5)において、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基は、分岐や水酸基、エーテル結合等の他の官能基を持つものも含む。

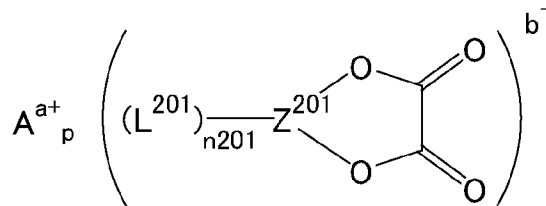
[0193] 化合物(5)としては、一般式：

[化34]



(式中、 $A^{a+}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $p$ 、 $n^{201}$ 、 $Z^{201}$ 及び $L^{201}$ は上述したとおり)で示される化合物、又は、一般式：

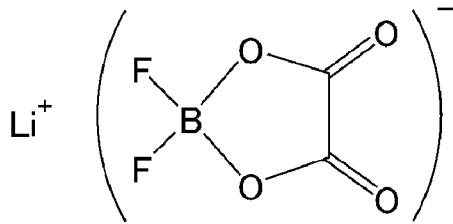
[化35]



(式中、 $A^{a+}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $p$ 、 $n^{201}$ 、 $Z^{201}$ 及び $L^{201}$ は上述したとおり)で示される化合物であることが好ましい。

[0194] 化合物(5)としては、リチウムオキサトボレート塩類(但し、化合物(1)を除く)が挙げられ、下記式：

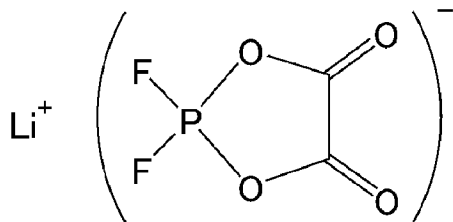
[化36]



で示されるリチウムジフルオロオキサトボレート (L I D F O B)、

[0195] 化合物 (5) としては、また、下記式：

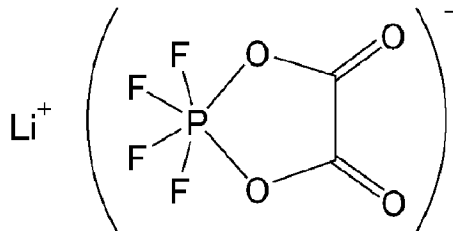
[化37]



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

、下記式：

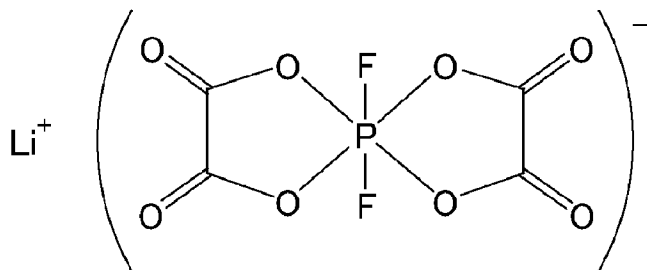
[化38]



で示されるリチウムテトラフルオロオキサトホスファナイト (L I T F O

P)、下記式：

[化39]



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

[0196] その他、錯体中心元素がホウ素であるジカルボン酸錯体塩の具体例としては、リチウムビス（マロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（マロナト）ボレート、リチウムビス（メチルマロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（メチルマロナト）ボレート、リチウムビス（ジメチルマロナト）ボレート、リチウムジフルオロ（ジメチルマロナト）ボレート等が挙げられる。

[0197] 錯体中心元素がリンであるジカルボン酸錯体塩の具体例としては、リチウムトリス（オキサラト）ホスフェート、リチウムトリス（マロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（マロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（マロナト）ホスフェート、リチウムトリス（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（メチルマロナト）ホスフェート、リチウムトリス（ジメチルマロナト）ホスフェート、リチウムジフルオロビス（ジメチルマロナト）ホスフェート、リチウムテトラフルオロ（ジメチルマロナト）ホスフェート等が挙げられる。

[0198] 錯体中心元素がアルミニウムであるジカルボン酸錯体塩の具体例としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiAlF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  等が挙げられる。

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

[0200] 化合物（5）の含有量としては、より一層の優れたサイクル特性が得られることから、上記溶媒に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.01質量%以上がより好ましく、10質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

[0201] 本発明の電解液は、更に、電解質塩（但し、 $\text{LiFSO}_3$ 、化合物（1）及び

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

[0202] リチウムイオン二次電池用電解液の電解質塩としては、リチウム塩（但し、 $\text{LiFSO}_3$ 、化合物（１）及び化合物（５）を除く）が好ましい。上記リチウム塩として任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiWF}_7$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{PFO}_3$ 等の無機リチウム塩； $\text{LiWOF}_5$ 等のタングステン酸リチウム類； $\text{HCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等のカルボン酸リチウム塩類； $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、リチウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、リチウム２，２，２-トリフルオロエチルサルフェート等の $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩類（但し、 $\text{LiFSO}_3$ を除く）； $\text{LiN}(\text{FCO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、リチウムビスパーフルオロエタンシルホニルイミド、リチウム環状１，２-パーフルオロエタンジシルホニルイミド、リチウム環状１，３-パーフルオロプロパンジシルホニルイミド、リチウム環状１，２-エタンジシルホニルイミド、リチウム環状１，３-プロパンジシルホニルイミド、リチウム環状１，４-パーフルオロブタンジシルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{POF}_2)_2$ 等のリチウムイミド塩

類（但し、化合物（1）を除く）；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  等のリチウムメチド塩類；

その他、式： $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ （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（例えば $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ （ $b$ は0～3の整数）等が挙げられる。

[0203] 中でも、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、リチウム環状1，2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1，3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等が出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から特に好ましい。

[0204] これらの電解質塩は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0205] また、他の一例は、無機リチウム塩と有機リチウム塩との併用であり、この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。有機リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、リチウム環状1，2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1，3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等であるのが好ましい。

この場合には、電解液全体100質量%に対する有機リチウム塩の割合は、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

[0206] 電解液中のこれらの電解質塩の濃度は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されない。電解液の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確保する点から、電解液中のリチウムの総モル濃度は、好ましくは0.3 mol/L以上、より好ましくは0.4 mol/L以上、更に好ましくは0.5 mol/L以上であり、また、好ましくは3 mol/L以下、より好ましくは2.5 mol/L以下、更に好ましくは2.0 mol/L以下である。

[0207] リチウムの総モル濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、電池性能が低下する場合がある。

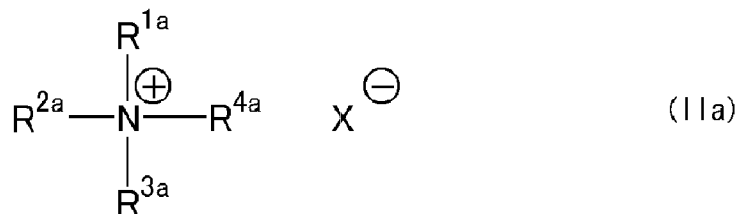
[0208] 電気二重層キャパシタ用電解液の電解質塩としては、アンモニウム塩が好ましい。

上記アンモニウム塩としては、以下(11a)～(11e)が挙げられる。

(11a) テトラアルキル4級アンモニウム塩

一般式(11a)：

[0209] [化40]

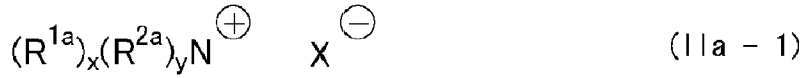


(式中、 $R^{1a}$ 、 $R^{2a}$ 、 $R^{3a}$ 及び $R^{4a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～6のエーテル結合を含んでもよいアルキル基； $X^-$ はアニオン)で示されるテトラアルキル4級アンモニウム塩が好ましく例示できる。また、このアンモニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上

する点から好ましい。

[0210] 具体例としては、一般式 (11a-1) :

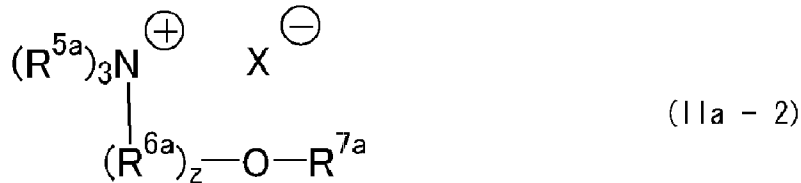
[0211] [化41]



(式中、 $R^{1a}$ 、 $R^{2a}$ 及び $X^-$ は前記と同じ； $x$ 及び $y$ は同じか又は異なり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 (11a-2) :

[0212] [化42]



(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又は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、等が挙げられる。アルキルエーテル基を導入することにより、粘性の低下を図ることができる。

[0213] アニオン $X^-$ 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、例えば $AlCl_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $TaF_6^-$ 、 $I^-$ 、 $SbF_6^-$ が挙げられる。有機アニオンとしては、例えばビスオキサトボレートアニオン、ジフルオロオキサトボレートアニオン、テトラフルオロオキサトホスフェートアニオン、ジフルオロビスオキサトホスフェートアニオン、 $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 等が挙げられる。

[0214] 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。

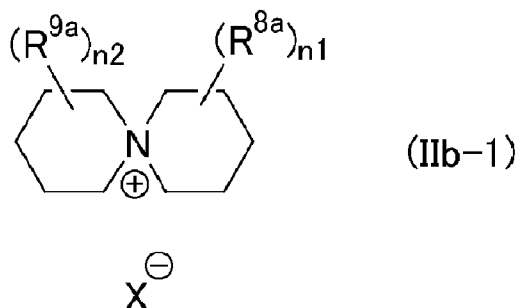
[0215] テトラアルキル4級アンモニウム塩の好適な具体例としては、 $Et_4NBF_4$

、 $\text{Et}_4\text{NCIO}_4$ 、 $\text{Et}_4\text{NPF}_6$ 、 $\text{Et}_4\text{NASF}_6$ 、 $\text{Et}_4\text{NSbF}_6$ 、 $\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_4\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_4\text{NC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNCIO}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNPF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNASF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNSbF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を用いればよく、特に、 $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{Et}_4\text{NPF}_6$ 、 $\text{Et}_4\text{NSbF}_6$ 、 $\text{Et}_4\text{NASF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ –ジエチル– $\text{N}$ –メチル– $\text{N}$ –(2–メトキシエチル)アンモニウム塩等が挙げられる。

[0216] (I I b) スピロ環ビピロリジニウム塩

一般式 (I I b-1) :

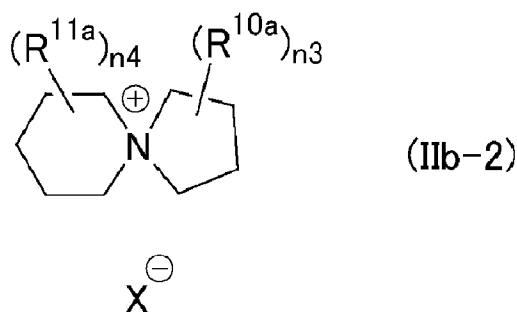
[0217] [化43]



(式中、 $\text{R}^{8a}$ 及び $\text{R}^{9a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1~4のアルキル基； $\text{X}^-$ はアニオン； $n_1$ は0~5の整数； $n_2$ は0~5の整数)

で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩、一般式 (I I b-2) :

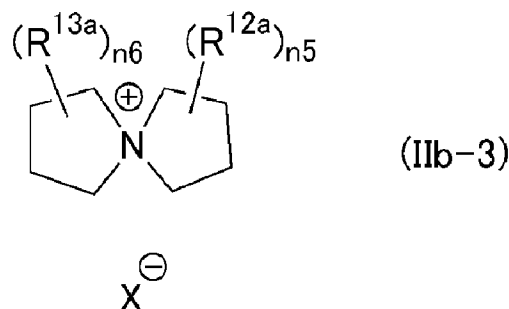
[0218] [化44]



(式中、 $\text{R}^{10a}$ 及び $\text{R}^{11a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1~4のアルキル基； $\text{X}^-$ はアニオン； $n_3$ は0~5の整数； $n_4$ は0~5の整数)

で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩、又は、一般式 (IIb-3) :

[0219] [化45]



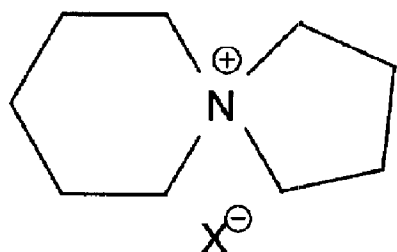
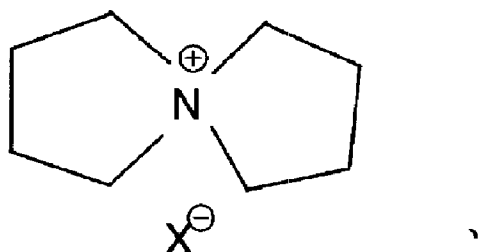
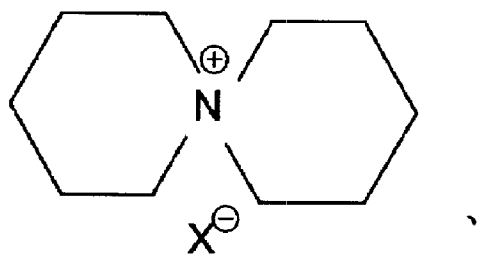
(式中、 $R^{12a}$ 及び $R^{13a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1~4のアルキル基； $X^-$ はアニオン； $n_5$ は0~5の整数； $n_6$ は0~5の整数)

で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩が好ましく挙げられる。また、このスピロ環ビピロリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数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。

[0220] アニオン $X^-$ の好ましい具体例は、(IIa)の場合と同じである。なかでも、解離性が高く、高電圧下での内部抵抗が低い点から、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 又は $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ が好ましい。

[0221] スピロ環ビピロリジニウム塩の好ましい具体例としては、例えば、

[化46]



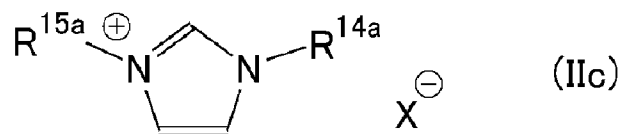
等が挙げられる。

[0222] このスピロ環ビピロリジニウム塩は溶媒への溶解性、耐酸化性、イオン伝導性の点で優れている。

[0223] (11c) イミダゾリウム塩

一般式 (11c) :

[0224] [化47]



(式中、 $R^{14a}$ 及び $R^{15a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1~6のアルキル基； $X^-$ はアニオン)

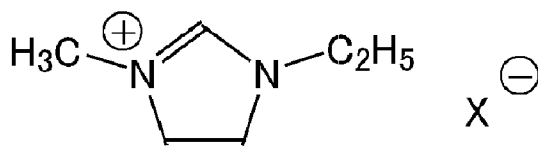
で示されるイミダゾリウム塩が好ましく例示できる。また、このイミダゾリ

ウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数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。

[0225] アニオンX<sup>-</sup>の好ましい具体例は、(I I a)と同じである。

[0226] 好ましい具体例としては、例えば

[0227] [化48]



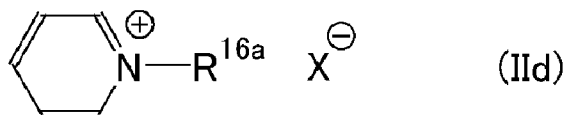
等が挙げられる。

[0228] 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。

[0229] (I I d) : N-アルキルピリジニウム塩

一般式 (I I d) :

[0230] [化49]



(式中、R<sup>16a</sup>は炭素数1～6のアルキル基；X<sup>-</sup>はアニオン)

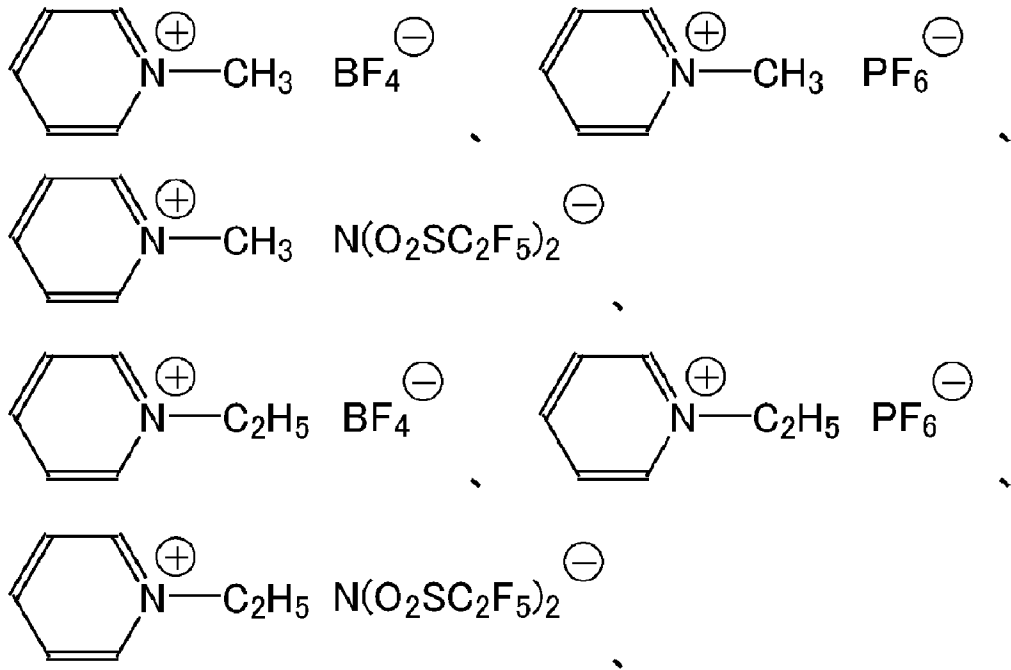
で示されるN-アルキルピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、このN-アルキルピリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

[0231] アニオンX<sup>-</sup>の好ましい具体例は、(I I a)と同じである。

[0232] 好ましい具体例としては、例えば

[0233]

[化50]

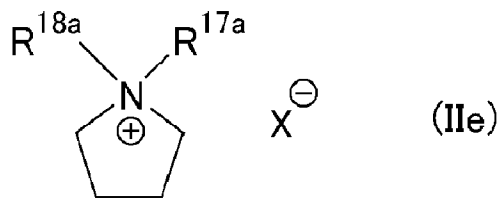


等が挙げられる。

[0234] 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。

[0235] (I I e) N, N-ジアルキルピロリジニウム塩  
一般式 (I I e) :

[0236] [化51]



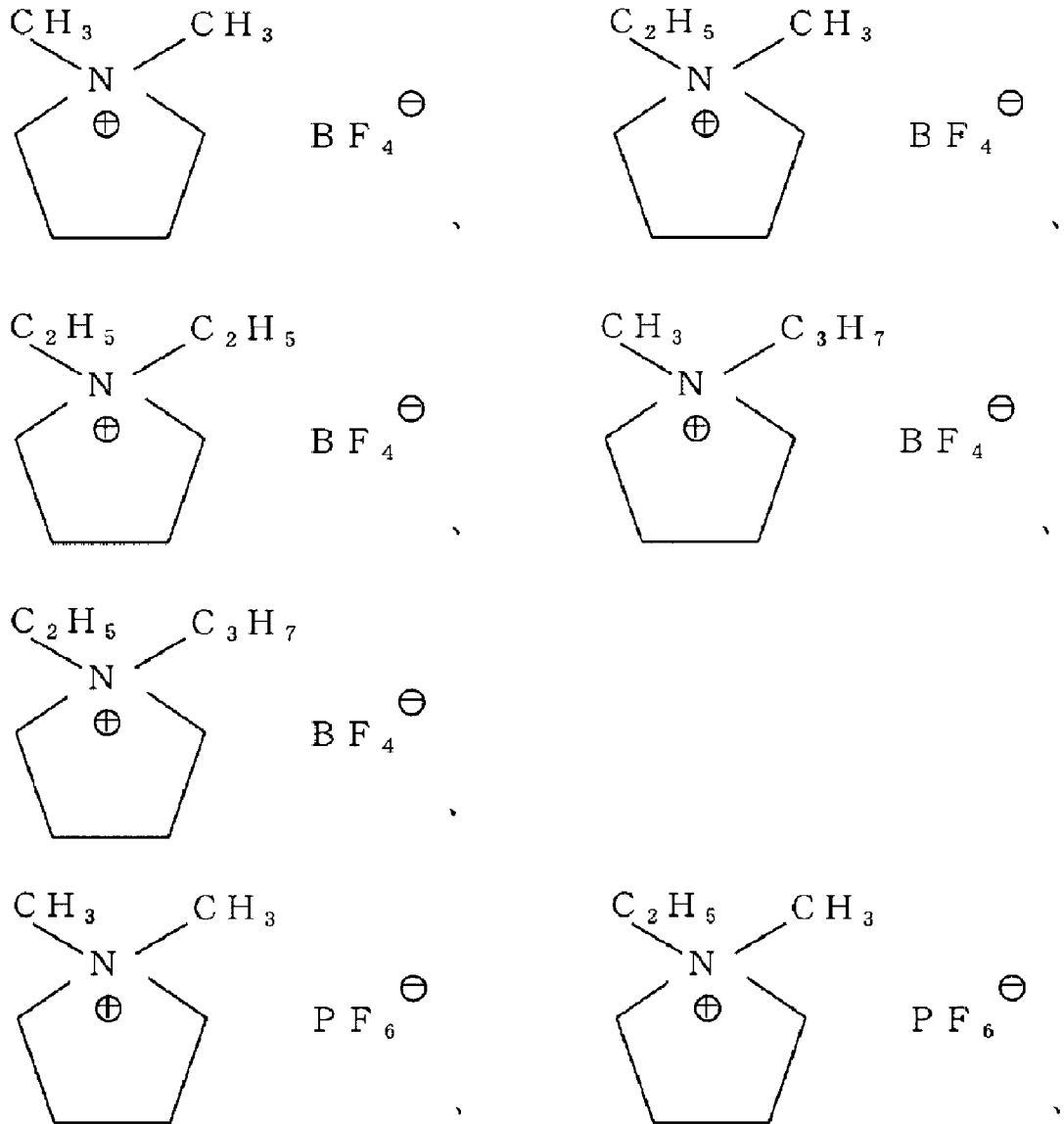
(式中、 $\text{R}^{17a}$ 及び $\text{R}^{18a}$ は同じか又は異なり、いずれも炭素数1~6のアルキル基； $\text{X}^-$ はアニオン)

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又は全部がフッ素原子及び／又は炭素数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。

[0237] アニオン $X^-$ の好ましい具体例は、(11a)と同じである。

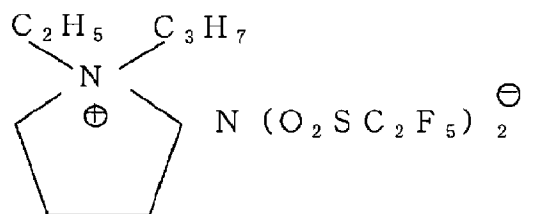
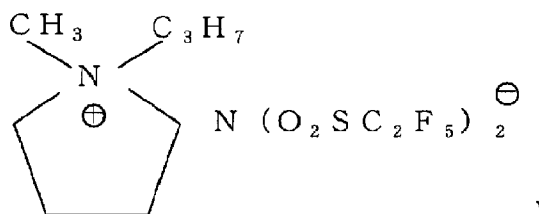
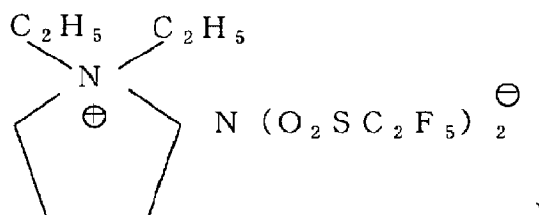
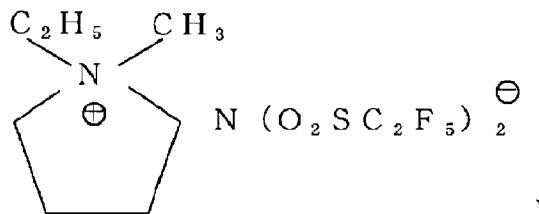
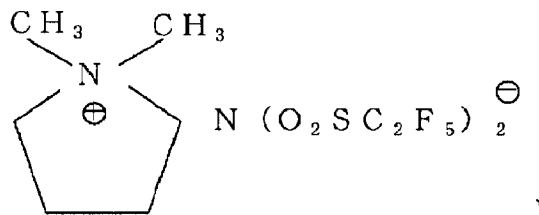
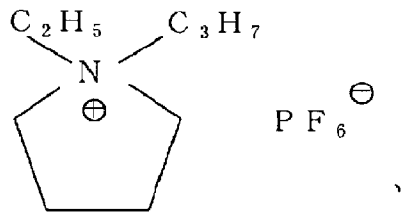
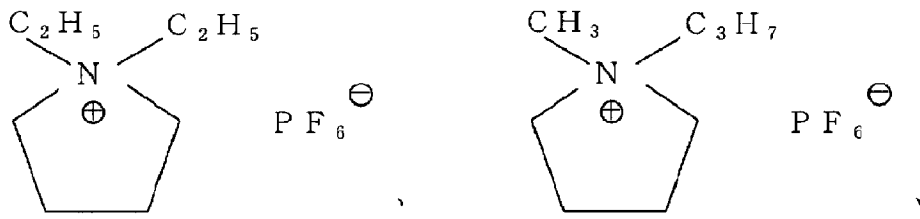
[0238] 好ましい具体例としては、例えば

[0239] [化52]



[0240]

[化53]

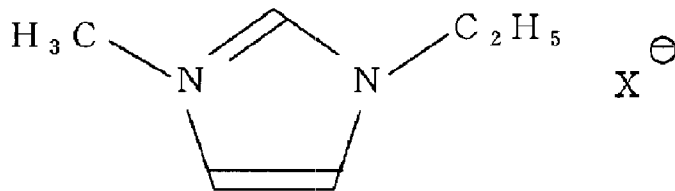
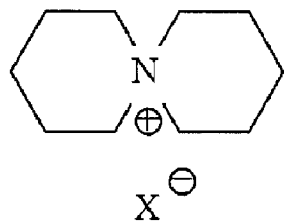
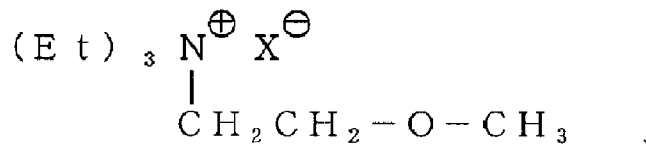
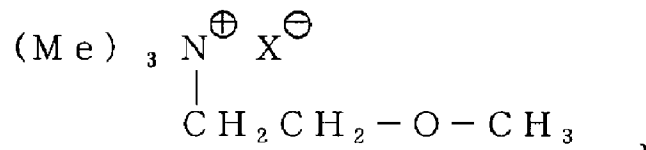
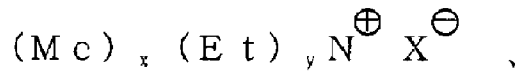


等が挙げられる。

[0241] 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。

[0242] これらのアンモニウム塩のうち、(11a)、(11b)及び(11c)が溶解性、耐酸化性、イオン伝導性が良好な点で好ましく、更には

[0243] [化54]



(式中、Meはメチル基；Etはエチル基；X<sup>-</sup>、x、yは式(11a-1)と同じ)

が好ましい。

[0244] また、電気二重層キャパシタ用電解質塩として、リチウム塩（但し、化合物(1)、化合物(5)及びLiFSO<sub>3</sub>を除く）を用いてもよい。リチウム塩

としては、例えば、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ が好ましい。

更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、例えば、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ 等が好ましい。

[0245] 電解質塩が上記アンモニウム塩である場合、濃度は、0.7モル／リットル以上であることが好ましい。0.7モル／リットル未満であると、低温特性が悪くなるだけでなく、初期内部抵抗が高くなってしまうおそれがある。上記電解質塩の濃度は、0.9モル／リットル以上であることがより好ましい。

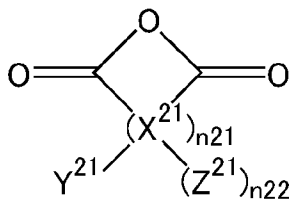
上記濃度の上限は、低温特性の点で、2.0モル／リットル以下であることが好ましく、1.5モル／リットル以下であることがより好ましい。

上記アンモニウム塩が、4フッ化ホウ酸トリエチルメチルアンモニウム ( $\text{TEMABF}_4$ ) の場合、その濃度は、低温特性に優れる点で、0.7～1.5モル／リットルであることが好ましい。

また、4フッ化ホウ酸スピロピロリジニウム ( $\text{SBPBF}_4$ ) の場合は、0.7～2.0モル／リットルであることが好ましい。

[0246] 本発明の電解液は、一般式(2)：

[化55]



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

の発生量が更に増加しにくい。

[0247]  $n^{21}$ が2又は3の場合、2つ又は3つの $X^{21}$ は同じであっても異なってもよい。

$Y^{21}$ 及び $Z^{21}$ が複数存在する場合、複数存在する $Y^{21}$ 及び $Z^{21}$ は同じであっても異なってもよい。

[0248]  $X^{21}$ としては、 $-CY^{21}Z^{21}-$ （式中、 $Y^{21}$ 及び $Z^{21}$ は上記のとおり）又は $-CY^{21}=CZ^{21}-$ （式中、 $Y^{21}$ 及び $Z^{21}$ は上記のとおり）で示される基が好ましい。

[0249]  $Y^{21}$ としては、 $H-$ 、 $F-$ 、 $CH_3-$ 、 $CH_3CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3-$ 、 $CF_3CF_2-$ 、 $CH_2FCH_2-$ 及び $CF_3CF_2CF_2-$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

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

[0250] 又は、 $Y^{21}$ 及び $Z^{21}$ は、お互いに結合して、不飽和結合を含んでもよく、芳香族性を有していてもよい炭素環又は複素環を形成することができる。環の炭素数は3～20が好ましい。

[0251] 次いで、化合物(2)の具体例について説明する。なお、以下の例示において「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本発明の趣旨に反しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すもので、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体等、又は、置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有する等構造異性のもの、置換基が酸無水物に結合する部位が異なるもの等が挙げられる。

[0252] 5員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物（4-メチルコハク酸無水物）、ジメチルコハク酸無水物（4,4-ジメチルコハク酸無水物、4,5-ジメチルコハク酸無水物等）、4,4,5-トリメチルコハク酸無水物、4,4,5,5-テトラメチルコハク酸無水物、4-ビニルコハク酸無水物、4,5-ジビニルコハク酸無

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

[0253] 6員環構造を形成している酸無水物の具体例としては、シクロヘキサンジカルボン酸無水物（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物等）、4-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、無水グルタル酸、無水グルタコン酸、2-フェニルグルタル酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0254] その他の環状構造を形成している酸無水物の具体例としては、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、無水ジグリコール酸等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

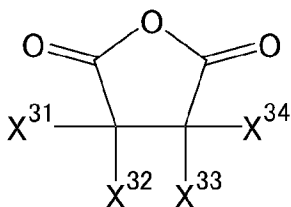
[0255] 環状構造を形成するとともに、ハロゲン原子で置換された酸無水物の具体例としては、モノフルオロコハク酸無水物（4-フルオロコハク酸無水物等）、4, 4-ジフルオロコハク酸無水物、4, 5-ジフルオロコハク酸無水物、4, 4, 5-トリフルオロコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物（4, 4, 5, 5-テトラフルオロコハク酸無水物）、4-フルオロマレイン酸無水物、4, 5-ジフルオロマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、5-フルオロイタコン酸無水物、5, 5-ジフルオロイタコン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0256] 化合物（2）としては、なかでも、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジ

カルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、フェニルコハク酸無水物、2-フェニルグルタル酸無水物、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物、ジメチルコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、モノフルオロコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物等が好ましく、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、トリフルオロメチルマレイン酸無水物、無水コハク酸、メチルコハク酸無水物、トリフルオロメチルコハク酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物がより好ましく、無水マレイン酸、無水コハク酸が更に好ましい。

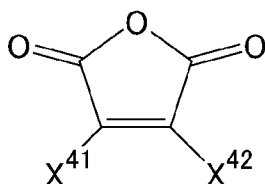
[0257] 化合物(2)は、一般式(3)：

[0258] [化56]



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

[0259] [化57]



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

[0260]  $X^{31} \sim X^{34}$ としては、同じか又は異なり、アルキル基、フッ素化アルキル基

、アルケニル基及びフッ素化アルケニル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。X<sup>31</sup>～X<sup>34</sup>の炭素数は、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

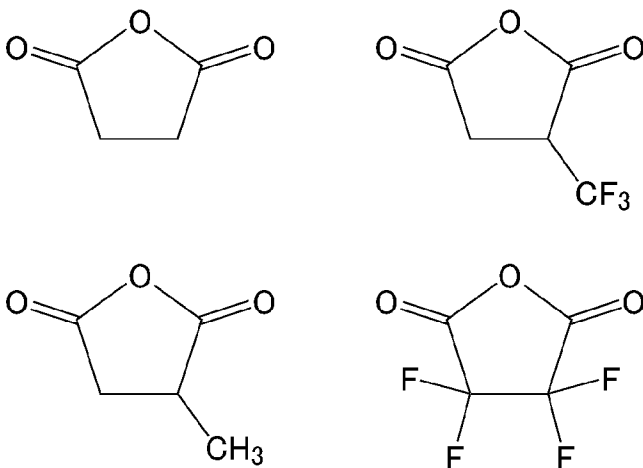
[0261] X<sup>31</sup>～X<sup>34</sup>としては、同じか又は異なり、H-、F-、CH<sub>3</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>-及びCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0262] X<sup>41</sup>及びX<sup>42</sup>としては、同じか又は異なり、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルケニル基及びフッ素化アルケニル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。X<sup>41</sup>及びX<sup>42</sup>の炭素数は、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

[0263] X<sup>41</sup>及びX<sup>42</sup>としては、同じか又は異なり、H-、F-、CH<sub>3</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>FCH<sub>2</sub>-及びCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0264] 化合物(3)としては、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

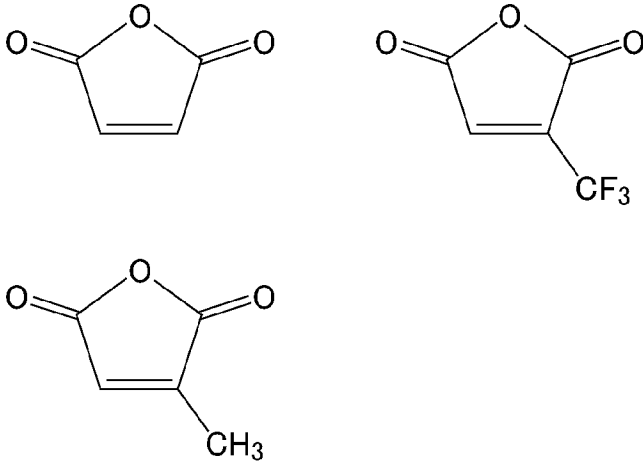
[0265] [化58]



[0266] 化合物(4)としては、以下の化合物のいずれかであることが好ましい。

[0267]

[化59]

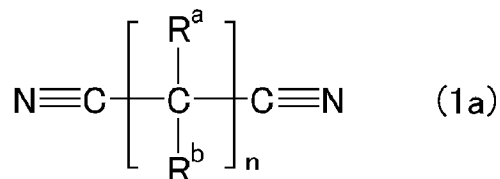


[0268] 上記電解液は、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくいことから、上記電解液に対して、0.0001～1.5質量%の化合物(2)を含むことが好ましい。化合物(2)の含有量としては、0.01～1.0質量%がより好ましく、0.1～3質量%が更に好ましく、0.1～1.0質量%が特に好ましい。

[0269] 上記電解液が化合物(3)及び(4)の両方を含む場合、高温で保管した場合でも、容量保持率が一層低下しにくく、ガスの発生量が更に増加しにくいことから、上記電解液は、上記電解液に対して、0.08～2.50質量%の化合物(3)及び0.02～1.50質量%の化合物(4)を含むことが好ましく、0.80～2.50質量%の化合物(3)及び0.08～1.50質量%の化合物(4)を含むことがより好ましい。

[0270] 本発明の電解液は、下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)で表されるニトリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。

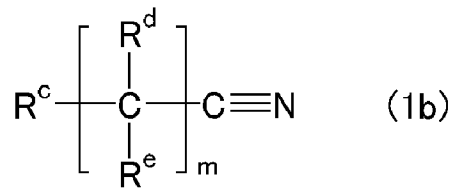
[化60]



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

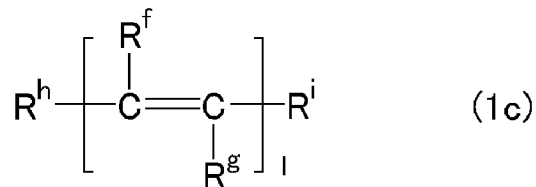
をハロゲン原子で置換した基を表す。nは1～10の整数を表す。)

[化61]



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

[化62]



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

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

[0271] 上記一般式(1a)において、 $R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基(CN)、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

原子が挙げられる。中でもフッ素原子が好ましい。

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

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

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

R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

[0272] 上記一般式(1a)において、nは1～10の整数である。nが2以上である場合、n個のR<sup>a</sup>は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。R<sup>b</sup>についても同様である。nは、1～7の整数が好ましく、2～5の整数がより好ましい。

[0273] 上記一般式(1a)で表されるニトリル化合物としては、ジニトリル及びトリカルボニトリルが好ましい。

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

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

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

[0274] 上記一般式(1b)において、 $R^{\circ}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基  
 、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基、又  
 は、 $NC-R^{\circ 1}-X^{\circ 1}-$ ( $R^{\circ 1}$ はアルキレン基、 $X^{\circ 1}$ は酸素原子又は硫黄原  
 子を表す。)で表される基であり、 $R^d$ 及び $R^e$ は、それぞれ独立して、水素  
 原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水

素原子をハロゲン原子で置換した基である。

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

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

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

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

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

[0275] 上記一般式（1 b）において、 $m$  は 1～10 の整数である。 $m$  が 2 以上である場合、 $m$  個の  $\text{R}^{\text{d}}$  は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。 $\text{R}^{\text{e}}$  についても同様である。 $m$  は、2～7 の整数が好ましく、2～5 の整数がより好ましい。

[0276] 上記一般式（1 b）で表されるニトリル化合物としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ラウロニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、2-メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサンニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2-フルオロプロピオニトリル、3-フルオロプロピオニトリル、2, 2-ジフルオロプロピオニトリル、2, 3-ジフルオロプロピオニトリル、

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

[0277] 上記一般式(1c)において、 $R^f$ 、 $R^g$ 、 $R^h$ 及び $R^i$ は、それぞれ独立して、シアノ基(CN)を含む基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又は、アルキル基の少なくとも一部の水素原子をハロゲン原子で置換した基である。

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

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

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

[0278] 上記一般式(1c)において、 $l$ は1~3の整数である。 $l$ が2以上である場合、 $l$ 個の $R^f$ は全て同じであってもよく、少なくとも一部が異なってもよい。 $R^g$ についても同様である。 $l$ は、1~2の整数が好ましい。

[0279] 上記一般式(1c)で表されるニトリル化合物としては、3-ヘキセンジニトリル、ムコノニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル

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

[0280] 上記ニトリル化合物の含有量は、電解液に対して0.2〜7質量%であることが好ましい。これにより、電気化学デバイスの高電圧での高温保存特性、安全性を一層向上させることができる。上記ニトリル化合物の含有量の合計の下限は0.3質量%がより好ましく、0.5質量%が更に好ましい。上限は5質量%がより好ましく、2質量%が更に好ましく、0.5質量%が特に好ましい。

[0281] 本発明の電解液は、イソシアナト基を有する化合物（以下、「イソシアネート」と略記する場合がある）を含んでもよい。上記イソシアネートとしては、特に限定されず、任意のイソシアネートを用いることができる。イソシアネートの例としては、モノイソシアネート類、ジイソシアネート類、トリイソシアネート類等が挙げられる。

[0282] モノイソシアネート類の具体例としては、イソシアナトメタン、イソシアナトエタン、1−イソシアナトプロパン、1−イソシアナトブタン、1−イソシアナトペンタン、1−イソシアナトヘキサン、1−イソシアナトヘプタン、1−イソシアナトオクタン、1−イソシアナトノナン、1−イソシアナトデカン、イソシアナトシクロヘキサン、メトキシカルボニルイソシアネート、エトキシカルボニルイソシアネート、プロポキシカルボニルイソシアネート、ブトキシカルボニルイソシアネート、メトキシスルホニルイソシアネート、エトキシスルホニルイソシアネート、プロポキシスルホニルイソシアネート、ブトキシスルホニルイソシアネート、フルオロスルホニルイソシアネート、メチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、2−イソシアナトエチルアクリレート、2−イソシアナトエチルメタクリレート、エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0283] ジイソシアネート類の具体例としては、1,4−ジイソシアナトブタン、1,5−ジイソシアナトペンタン、1,6−ジイソシアナトヘキサン、1,7

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

[0284] トリイソシアネート類の具体例としては、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン、1, 3, 5-トリリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、4-(イソシアナトメチル)オ

クタメチレン=ジイソシアネート等が挙げられる。

[0285] 中でも、1, 6-ジイソシアナトヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3, 5-トリス(6-イソシアナトヘキサ-1-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが、工業的に入手し易いものであり、電解液の製造コストが低く抑えられる点で好ましく、また技術的な観点からも安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができ、より好適に用いられる。

[0286] イソシアネートの含有量は、特に限定されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電解液に対して、好ましくは0.001質量%以上、1.0質量%以下である。イソシアネートの含有量がこの下限以上であると、非水系電解液二次電池に、十分なサイクル特性向上効果をもたらすことができる。また、この上限以下であると、非水系電解液二次電池の初期の抵抗増加を避けることができる。イソシアネートの含有量は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上、また、より好ましくは0.8質量%以下、更に好ましくは0.7質量%以下、特に好ましくは0.6質量%以下である。

[0287] 本発明の電解液は、環状スルホン酸エステルを含んでもよい。環状スルホン酸エステルとしては、特に限定されず、任意の環状スルホン酸エステルを用いることができる。環状スルホン酸エステルの例としては、飽和環状スルホン酸エステル、不飽和環状スルホン酸エステル、飽和環状ジスルホン酸エステル、不飽和環状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。

[0288] 飽和環状スルホン酸エステルの具体例としては、1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、2-メチル-1, 3-プロパンスルトン、3-メチル-1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、1, 4-ブタ

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

[0289] 不飽和環状スルホン酸エステルの具体例としては、1-プロペン-1, 3-ズルトン、2-プロペン-1, 3-ズルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-ズルトン、2-フルオロ-1-プロペン-1, 3-ズルトン、3-フルオロ-1-プロペン-1, 3-ズルトン、1-フルオロ-2-プロペン-1, 3-ズルトン、2-フルオロ-2-プロペン-1, 3-ズルトン、3-フルオロ-2-プロペン-1, 3-ズルトン、1-メチル-1-プロペン-1, 3-ズルトン、2-メチル-1-プロペン-1, 3-ズルトン、3-メチル-1-プロペン-1, 3-ズルトン、1-メチル-2-プロペン-1, 3-ズルトン、2-メチル-2-プロペン-1, 3-ズルトン、3-メチル-2-プロペン-1, 3-ズルトン、1-ブテン-1, 4-ズルトン、2-ブテン-1, 4-ズルトン、3-ブテン-1, 4-ズルトン、1-フルオロ-1-ブテン-1, 4-ズルトン、2-フルオロ-1-ブテン-1, 4-ズルトン、3-フルオロ-1-ブテン-1, 4-ズルトン、4-フルオロ-1-ブテン-1, 4-ズルトン、1-フルオロ-2-ブテン-1, 4-ズルトン、2-フルオロ-2-ブテン-1, 4-ズルトン、3-フルオロ-2-ブテン-1, 4-ズルトン、4-フルオロ-2-ブテン-1, 4-ズルトン、1, 3-プロペンズルトン、1-フルオロ-3-ブテン-1, 4-ズルトン、2-フルオロ-3-ブテン-1, 4-ズルトン、3-フルオロ-3-ブテン-1, 4-ズルトン、4-フルオロ-3-ブテン-1, 4-ズルトン、1-メチル-1-ブテン-1, 4-ズルトン、2-メチル-1-ブテン-1, 4-ズルトン、3-メチル-1-ブテン-1, 4-ズルトン、4-メチル-1-ブテン-1, 4-ズルトン、1-メチル-2-ブテン-1, 4-ズルトン、

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

[0290] 中でも、1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトンが、入手の容易さや安定な被膜状の構造物の形成に寄与することができる点から、より好適に用いられる。環状スルホン酸エステルの含有量は、特に限定されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電解液に対して、好ましくは0.001質量%以上、3.0質量%以下である。

[0291] 環状スルホン酸エステルの含有量がこの下限以上であると、非水系電解液二次電池に、十分なサイクル特性向上効果をもたらすことができる。また、この上限以下であると、非水系電解液二次電池の製造コストの増加を避けることができる。環状スルホン酸エステルの含有量は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.2質量%以上、また、より好ましくは2.5質量%以下、更に好ましくは2.0質量%以下、特に好ましくは1.8質量%以下である。

[0292] 本発明の電解液は、更に、重量平均分子量が2000~4000であり、末端に-OH、-COOH、又は、-COOHを有するポリエチレンオキシドを含有してもよい。

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

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

てもよいし、2種以上を併用してもよい。

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

[0293] 上記ポリエチレンオキシドの重量平均分子量が小さすぎると、酸化分解されやすくなるおそれがある。上記重量平均分子量は、3000～4000がより好ましい。

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

[0294] 上記ポリエチレンオキシドの含有量は、電解液中 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  mol/kgであることが好ましい。上記ポリエチレンオキシドの含有量が多すぎると、電気化学デバイスの特性を損なうおそれがある。

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

[0295] 本発明の電解液は、更に、フッ素化飽和環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、過充電防止剤、その他の公知の助剤等を含有していてもよい。これにより、電気化学デバイスの特性の低下を抑制することができる。

[0296] フッ素化飽和環状カーボネートとしては、上述した一般式（A）で示される化合物が挙げられる。なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、モノフルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエチレンカーボネートが好ましい。フッ素化飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0297] 上記フッ素化飽和環状カーボネートの含有量は、上記電解液に対して、0.001～10質量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることがより好ましく、0.1～3質量%であることが更に好ましい。

- [0298] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート類、芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類、フェニルカーボネート類、ビニルカーボネート類、アリルカーボネート類、カテコールカーボネート類等が挙げられる。
- [0299] ビニレンカーボネート類としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ジビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、エチルエチレンカーボネート、プロパルギルエチレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート等が挙げられる。
- [0300] 芳香環又は炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート類の具体例としては、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチルエチレンカーボネート、4, 5-ジエチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチルエチレンカーボネート、4-アリル-5-エチルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート、4-フェニル-5-ビニルエチレンカーボネート、4-アリル-5-フェニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジメチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート等が挙げられる。

- [0301] なかでも、不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、ビニルビニレンカーボネート、4, 5-ビニルビニレンカーボネート、アリルビニレンカーボネート、4, 5-ジアリルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-ビニルエチレンカーボネート、アリルエチレンカーボネート、4, 5-ジアリルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルエチレンカーボネート、4-アリル-5-ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネート、4, 5-ジエチニルエチレンカーボネート、4-メチル-5-エチニルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-エチニルエチレンカーボネートが好ましい。また、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチニルエチレンカーボネートは更に安定な界面保護被膜を形成するので、特に好ましく、ビニレンカーボネートが最も好ましい。
- [0302] 不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上、250以下である。この範囲であれば、電解液に対する不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネートの分子量は、より好ましくは80以上であり、また、より好ましくは150以下である。
- [0303] 不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。
- [0304] 不飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。
- [0305] 上記不飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。上記不飽和環状カーボネートの含有量は、本発明における電解液100質量%中0.001質量%以上が好ましく、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。また、上記含有量は、5質量%以下が好ましく、より好ましくは4質量

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

[0306] 不飽和環状カーボネートとしては、上述のような非フッ素化不飽和環状カーボネートの他、フッ素化不飽和環状カーボネートも好適に用いることができる。

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

[0307] フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、フッ素化ビニレンカーボネート誘導体、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体等が挙げられる。

[0308] フッ素化ビニレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネート、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0309] 芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化エチレンカーボネート誘導体としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-フルオロ-4,5-ジアリルエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロ

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

[0310] なかでも、フッ素化不飽和環状カーボネートとしては、４ーフルオロビニレンカーボネート、４ーフルオロー５ーメチルビニレンカーボネート、４ーフルオロー５ービニルビニレンカーボネート、４ーアリルー５ーフルオロビニレンカーボネート、４ーフルオロー４ービニルエチレンカーボネート、４ーフルオロー４ーアリルエチレンカーボネート、４ーフルオロー５ービニルエチレンカーボネート、４ーフルオロー５ーアリルエチレンカーボネート、４，４ージフルオロー４ービニルエチレンカーボネート、４，４ージフルオロー４ーアリルエチレンカーボネート、４，５ージフルオロー４ービニルエチレンカーボネート、４，５ージフルオロー４ーアリルエチレンカーボネート、４ーフルオロー４，５ージビニルエチレンカーボネート、４ーフルオロー４，５ージアリルエチレンカーボネート、４，５ージフルオロー４，５ージビニルエチレンカーボネート、４，５ージフルオロー４，５ージアリルエチレンカーボネートが、安定な界面保護被膜を形成するので、より好適に用いられる。

[0311] フッ素化不飽和環状カーボネートの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、５０以上であり、また、５００以下である。この範囲であれば、電解液に対するフッ素化不飽和環状カーボネートの溶解性を確保しやすい。

[0312] フッ素化不飽和環状カーボネートの製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。分子量は、より好ましくは１００以上であり、また、より好ましくは２００以下である。

[0313] フッ素化不飽和環状カーボネートは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、フッ素化不飽和環状

カーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。フッ素化不飽和環状カーボネートの含有量は、通常、電解液100質量%中、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。この範囲内であれば、電解液を用いた電気化学デバイスが十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性が低下し、ガス発生量が多くなり、放電容量維持率が低下するといった事態を回避しやすい。

[0314] 本発明の電解液は、三重結合を有する化合物を含んでいてもよい。分子内に三重結合を1つ以上有している化合物であれば特にその種類は限定されない。

三重結合を有する化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

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

[0315] 2-プロピニルメチルカーボネート、2-プロピニルエチルカーボネート、  
2-プロピニルプロピルカーボネート、2-プロピニルブチルカーボネート  
、2-プロピニルフェニルカーボネート、2-プロピニルシクロヘキシルカ  
ーボネート、ジ-2-プロピニルカーボネート、1-メチル-2-プロピニ

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

[0316] 酢酸2-プロピニル、プロピオン酸2-プロピニル、酪酸2-プロピニル、安息香酸2-プロピニル、シクロヘキシルカルボン酸2-プロピニル、酢酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、プロピオン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、酪酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、安息香酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、シクロヘキシルカルボン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、酢酸2-ブチニル、酢酸3-ブチニル、酢酸2-ペンチニル、酢酸3-ペンチニル、酢酸4-ペンチニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ビニル、アクリル酸2-プロペニル、アクリル酸2-ブテニル、アクリル酸3-ブテニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸2-プロペニル、メタクリル酸2-ブテニル、メタクリル酸3-ブテニル、2-プロピン酸メチル、2-プロピン酸エチル、2-プロピン酸プロピル、2-プロピン酸ビニル、2-プロピン酸2-プロペニル、2-プロピン酸2-ブテニル、2-プロピン酸3-ブテニル、2-ブチン酸メチル、2-ブチン酸エチル、2-ブチン酸プロピル、2-ブチン酸ビニル、2-ブチン酸2-プロペニル、2-ブチン酸2-ブテニル、2-ブチン酸3-ブテニル、3-ブチン酸メチル、3-ブチン酸エチル、3-ブチン酸プロピル、3-ブチン酸ビニル、3-ブチン酸2-プロペニル、3-ブチン酸2-

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

[0317] 2-ブチン-1, 4-ジオール ジアセテート、2-ブチン-1, 4-ジオール ジプロピオネート、2-ブチン-1, 4-ジオール ジブチレート、2-ブチン-1, 4-ジオール ジベンゾエート、2-ブチン-1, 4-ジオール ジシクロヘキサンカルボキシレート、ヘキサヒドロベンゾ [1, 3, 2] ジオキサチオラン-2-オキシド (1, 2-シクロヘキサジオール、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イルアセテート、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イルアセテート等のジカルボン酸エステル；

[0318] シュウ酸メチル 2-プロピニル、シュウ酸エチル 2-プロピニル、シュウ酸プロピル 2-プロピニル、シュウ酸2-プロピニル ビニル、シュウ酸アリル 2-プロピニル、シュウ酸ジ-2-プロピニル、シュウ酸2-ブチニル メチル、シュウ酸2-ブチニル エチル、シュウ酸2-ブチニルプロピル、シュウ酸2-ブチニル ビニル、シュウ酸アリル 2-ブチニル、シュウ酸 ジ-2-ブチニル、シュウ酸3-ブチニル メチル、シュウ酸3-ブチニル エチル、シュウ酸3-ブチニルプロピル、シュウ酸3-ブチニル ビニル、シュウ酸アリル 3-ブチニル、シュウ酸ジ-3-ブチニル等のシュウ酸ジエステル；

[0319] メチル (2-プロピニル) (ビニル) ホスフィンオキシド、ジビニル (2-

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

[0320] メチル(2-プロペニル)ホスフィン酸2-プロピニル、2-ブテニル(メチル)ホスフィン酸2-プロピニル、ジ(2-プロペニル)ホスフィン酸2-プロピニル、ジ(3-ブテニル)ホスフィン酸2-プロピニル、メチル(2-プロペニル)ホスフィン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、2-ブテニル(メチル)ホスフィン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、ジ(2-プロペニル)ホスフィン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、及びジ(3-ブテニル)ホスフィン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル、メチル(2-プロピニル)ホスフィン酸2-プロペニル、メチル(2-プロピニル)ホスフィン酸3-ブテニル、ジ(2-プロピニル)ホスフィン酸2-プロペニル、ジ(2-プロピニル)ホスフィン酸3-ブテニル、2-プロピニル(2-プロペニル)ホスフィン酸2-プロペニル、及び2-プロピニル(2-プロペニル)ホスフィン酸3-ブテニル等のホスフィン酸エステル；

[0321] 2-プロペニルホスホン酸メチル 2-プロピニル、2-ブテニルホスホン酸メチル(2-プロピニル)、2-プロペニルホスホン酸(2-プロピニル)(2-プロペニル)、3-ブテニルホスホン酸(3-ブテニル)(2-プロピニル)、2-プロペニルホスホン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(メチル)、2-ブテニルホスホン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(メチル)、2-プロペニルホスホン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(2-プロペニル)、及び3-ブテニルホスホン酸(3-ブテニル)(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)、メチルホスホン酸(2-プロピニル)(2-プロペニル)、メチルホスホン酸(3-ブテニル)(2-プロピニル)、メチルホスホン酸(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)(2-プロペニル)、メチルホスホン酸(3-ブテニル)(1, 1-ジメチル-

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

[0322] リン酸(メチル)(2-プロペニル)(2-プロピニル)、リン酸(エチル)(2-プロペニル)(2-プロピニル)、リン酸(2-ブテニル)(メチル)(2-プロピニル)、リン酸(2-ブテニル)(エチル)(2-プロピニル)、リン酸(1,1-ジメチル-2-プロピニル)(メチル)(2-プロペニル)、リン酸(1,1-ジメチル-2-プロピニル)(エチル)(2-プロペニル)、リン酸(2-ブテニル)(1,1-ジメチル-2-プロピニル)(メチル)、及びリン酸(2-ブテニル)(エチル)(1,1-ジメチル-2-プロピニル)等のリン酸エステル;

[0323] これらのうち、アルキニルオキシ基を有する化合物は、電解液中でより安定に負極被膜を形成するため好ましい。

[0324] 更に、2-プロピニルメチルカーボネート、ジ-2-プロピニルカーボネート、2-ブチン-1,4-ジオールジメチルジカーボネート、酢酸2-プロピニル、2-ブチン-1,4-ジオールジアセテート、シュウ酸メチル2-プロピニル、シュウ酸ジ-2-プロピニル等の化合物が保存特性向上の点から特に好ましい。

[0325] 上記三重結合を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。本発明の電解液全体に対する三重結合を有する化合物の配合量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下の濃度で含有させる。上記範囲を満たした場合は、出力特性、負荷特性、サイクル特性、高温保存特性等の効果がより向上する。

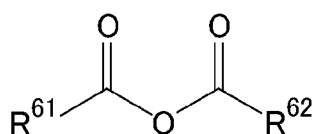
[0326] 本発明の電解液においては、電解液を用いた電気化学デバイスが過充電等の状態になった際に電池の破裂・発火を効果的に抑制するために、過充電防止剤を用いることができる。

[0327] 過充電防止剤としては、ビフェニル、*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル、*p*-ターフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体、無置換又はアルキル基で置換されたターフェニル誘導体の部分水素化物、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、*t*-ヘキシルベンゼン、アニソール等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼンフルオロベンゼン、フルオロトルエン、ベンゾトリフルオリド等の上記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、1, 6-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、3, 5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物；3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、フェネチルフェニルアセテート等の芳香族アセテート類；ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等の芳香族カーボネート類、トルエン、キシレン等のトルエン誘導体、2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、4-メチルビフェニル、*o*-シクロヘキシルビフェニル等の無置換又はアルキル基で置換されたビフェニル誘導体等が挙げられる。中でも、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の

芳香族化合物、ジフェニルシクロヘキサン、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン、3-プロピルフェニルアセテート、2-エチルフェニルアセテート、ベンジルフェニルアセテート、メチルフェニルアセテート、ベンジルアセテート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等が好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンと $t$ -ブチルベンゼン又は $t$ -アミルベンゼンとの組み合わせ、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、 $t$ -ブチルベンゼン、 $t$ -アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

[0328] 本発明に使用する電解液には、カルボン酸無水物（但し、化合物（2）を除く）を用いてもよい。下記一般式（6）で表される化合物が好ましい。カルボン酸無水物の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。

[0329] [化63]



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

[0330]  $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{62}$ は、一価の炭化水素基であれば、その種類は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合したものであってもよい。脂肪族炭化水素基は、飽和炭化水素基であってもよく、不飽和結合（炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合）を含んでいてもよい。また、脂肪族炭化水素基は、鎖状であっても環状であってもよく、鎖状の場合は、直鎖状であ

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

[0331] また、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ の炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基の種類は、本発明の趣旨に反するものでない限り特に制限されないが、例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。又はロゲン原子以外の置換基として、エステル基、シアノ基、カルボニル基、エーテル基等の官能基を有する置換基等も挙げられ、好ましくはシアノ基、カルボニル基である。 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ の炭化水素基は、これらの置換基を一つのみ有していてもよく、二つ以上有していてもよい。二つ以上の置換基を有する場合、それらの置換基は同じであってもよく、互いに異なってもよい。

[0332]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ の各々の炭化水素基の炭素数は、通常1以上であり、また通常15以下、好ましくは12以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは9以下である。 $R^{61}$ と $R^{62}$ とが互いに結合して二価の炭化水素基を形成している場合は、その二価の炭化水素基の炭素数が、通常1以上であり、また通常15以下、好ましくは13以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下である。尚、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ の炭化水素基が炭素原子を含有する置換基を有する場合は、その置換基も含めた $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 全体の炭素数が上記範囲を満たしていることが好ましい。

[0333] 次いで、上記一般式(6)で表わされる酸無水物の具体例について説明する。なお、以下の例示において「類縁体」とは、例示される酸無水物の構造の一部を、本発明の趣旨に反しない範囲で、別の構造に置き換えることにより得られる酸無水物を指すもので、例えば複数の酸無水物からなる二量体、三量体及び四量体等、又は、置換基の炭素数が同じではあるが分岐鎖を有する等構造異性のもの、置換基が酸無水物に結合する部位が異なるもの等が挙げられる。

[0334] まず、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ が同一である酸無水物の具体例を以下に挙げる。

- [0335] R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>が鎖状アルキル基である酸無水物の具体例としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、ブタン酸無水物、2-メチルプロピオン酸無水物、2,2-ジメチルプロピオン酸無水物、2-メチルブタン酸無水物、3-メチルブタン酸無水物、2,2-ジメチルブタン酸無水物、2,3-ジメチルブタン酸無水物、3,3-ジメチルブタン酸無水物、2,2,3-トリメチルブタン酸無水物、2,3,3-トリメチルブタン酸無水物、2,2,3,3-テトラメチルブタン酸無水物、2-エチルブタン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0336] R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>が環状アルキル基である酸無水物の具体例としては、シクロプロパンカルボン酸無水物、シクロペンタンカルボン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0337] R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>がアルケニル基である酸無水物の具体例としては、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、2,3-ジメチルアクリル酸無水物、3,3-ジメチルアクリル酸無水物、2,3,3-トリメチルアクリル酸無水物、2-フェニルアクリル酸無水物、3-フェニルアクリル酸無水物、2,3-ジフェニルアクリル酸無水物、3,3-ジフェニルアクリル酸無水物、3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-ブテン酸無水物、2,2-ジメチル-3-ブテン酸無水物、3-メチル-3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、2,2-ジメチル-3-メチル-3-ブテン酸無水物、3-ペンテン酸無水物、4-ペンテン酸無水物、2-シクロペンタンカルボン酸無水物、3-シクロペンタンカルボン酸無水物、4-シクロペンタンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0338] R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>がアルキニル基である酸無水物の具体例としては、プロピン酸無水物、3-フェニルプロピン酸無水物、2-ブチン酸無水物、2-ペンチン酸無水物、3-ブチン酸無水物、3-ペンチン酸無水物、4-ペンチン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。
- [0339] R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>がアリール基である酸無水物の具体例としては、安息香酸無水物

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

[0340] また、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がハロゲン原子で置換された酸無水物の例として、主にフッ素原子で置換された酸無水物の例を以下に挙げるが、これらのフッ素原子の一部又は全部を塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子に置換して得られる酸無水物も、例示化合物に含まれるものとする。

[0341]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がハロゲン原子で置換された鎖状アルキル基である酸無水物の例としては、フルオロ酢酸無水物、ジフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、2-フルオロプロピオン酸無水物、2,2-ジフルオロプロピオン酸無水物、2,3-ジフルオロプロピオン酸無水物、2,2,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2,3,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2,2,3,3-テトラプロピオン酸無水物、2,3,3,3-テトラプロピオン酸無水物、3-フルオロプロピオン酸無水物、3,3-ジフルオロプロピオン酸無水物、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、パーフルオロプロピオン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0342]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がハロゲン原子で置換された環状アルキル基である酸無水物の例としては、2-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、3-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物、4-フルオロシクロペンタンカルボン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0343]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がハロゲン原子で置換されたアルケニル基である酸無水物の例としては、2-フルオロアクリル酸無水物、3-フルオロアクリル酸無水物、2,3-ジフルオロアクリル酸無水物、3,3-ジフルオロアクリル酸無水物、2,3,3-トリフルオロアクリル酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、3-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2,3-ビス(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2,3,3-トリス(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2-(4-フルオロフェニル)

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

[0344]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がハロゲン原子で置換されたアルキニル基である酸無水物の例としては、3-フルオロ-2-プロピン酸無水物、3-(4-フルオロフェニル)-2-プロピン酸無水物、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-2-プロピン酸無水物、4-フルオロ-2-ブチン酸無水物、4, 4-ジフルオロ-2-ブチン酸無水物、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブチン酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0345]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がハロゲン原子で置換されたアリール基である酸無水物の例としては、4-フルオロ安息香酸無水物、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、4-トリフルオロメチル安息香酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0346]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ がエステル、ニトリル、ケトン、エーテル等の官能基を有する置換基を有している酸無水物の例としては、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、メチルシュウ酸無水物、エチルシュウ酸無水物、2-シアノ酢酸無水物、2-オキソプロピオン酸無水物、3-オキソブタン酸無水物、4-アセチル安息香酸無水物、メトキシ酢酸無水物、4-メトキシ安息香酸無水物等、及びそれらの類縁体等が挙げられる。

[0347] 続いて、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ が互いに異なる酸無水物の具体例を以下に挙げる。

[0348]  $R^{61}$ 、 $R^{62}$ としては上に挙げた例、及びそれらの類縁体の全ての組み合わせが考えられるが、以下に代表的な例を挙げる。

[0349] 鎖状アルキル基同士の組み合わせの例としては、酢酸プロピオン酸無水物、酢酸ブタン酸無水物、ブタン酸プロピオン酸無水物、酢酸2-メチルプロピ

オン酸無水物、等が挙げられる。

[0350] 鎖状アルキル基と環状アルキル基の組み合わせの例としては、酢酸シクロペンタン酸無水物、酢酸シクロヘキサン酸無水物、シクロペンタン酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0351] 鎖状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、酢酸アクリル酸無水物、酢酸3-メチルアクリル酸無水物、酢酸3-ブテン酸無水物、アクリル酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0352] 鎖状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、酢酸プロピン酸無水物、酢酸2-ブチン酸無水物、酢酸3-ブチン酸無水物、酢酸3-フェニルプロピン酸無水物プロピオン酸プロピン酸無水物、等が挙げられる。

[0353] 鎖状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、酢酸安息香酸無水物、酢酸4-メチル安息香酸無水物、酢酸1-ナフタレンカルボン酸無水物、安息香酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0354] 鎖状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、酢酸フルオロ酢酸無水物、酢酸トリフルオロ酢酸無水物、酢酸4-フルオロ安息香酸無水物、フルオロ酢酸プロピオン酸無水物、酢酸アルキルシュウ酸無水物、酢酸2-シアノ酢酸無水物、酢酸2-オキソプロピオン酸無水物、酢酸メトキシ酢酸無水物、メトキシ酢酸プロピオン酸無水物、等が挙げられる。

[0355] 環状アルキル基同士の組み合わせの例としては、シクロペンタン酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0356] 環状アルキル基とアルケニル基の組み合わせの例としては、アクリル酸シクロペンタン酸無水物、3-メチルアクリル酸シクロペンタン酸無水物、3-ブテン酸シクロペンタン酸無水物、アクリル酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

[0357] 環状アルキル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、プロピン酸シクロペンタン酸無水物、2-ブチン酸シクロペンタン酸無水物、プロピン酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。

- [0358] 環状アルキル基とアリール基の組み合わせの例としては、安息香酸シクロペンタン酸無水物、4-メチル安息香酸シクロペンタン酸無水物、安息香酸シクロヘキサン酸無水物、等が挙げられる。
- [0359] 環状アルキル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、フルオロ酢酸シクロペンタン酸無水物、シクロペンタン酸トリフルオロ酢酸無水物、シクロペンタン酸2-シアノ酢酸無水物、シクロペンタン酸メトキシ酢酸無水物、シクロヘキサン酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。
- [0360] アルケニル基同士の組み合わせの例としては、アクリル酸2-メチルアクリル酸無水物、アクリル酸3-メチルアクリル酸無水物、アクリル酸3-ブテン酸無水物、2-メチルアクリル酸3-メチルアクリル酸無水物、等が挙げられる。
- [0361] アルケニル基とアルキニル基の組み合わせの例としては、アクリル酸プロピン酸無水物、アクリル酸2-ブチン酸無水物、2-メチルアクリル酸プロピン酸無水物、等が挙げられる。
- [0362] アルケニル基とアリール基の組み合わせの例としては、アクリル酸安息香酸無水物、アクリル酸4-メチル安息香酸無水物、2-メチルアクリル酸安息香酸無水物、等が挙げられる。
- [0363] アルケニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、アクリル酸フルオロ酢酸無水物、アクリル酸トリフルオロ酢酸無水物、アクリル酸2-シアノ酢酸無水物、アクリル酸メトキシ酢酸無水物、2-メチルアクリル酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。
- [0364] アルキニル基同士の組み合わせの例としては、プロピン酸2-ブチン酸無水物、プロピン酸3-ブチン酸無水物、2-ブチン酸3-ブチン酸無水物、等が挙げられる。
- [0365] アルキニル基とアリール基の組み合わせの例としては、安息香酸プロピン酸無水物、4-メチル安息香酸プロピン酸無水物、安息香酸2-ブチン酸無水物、等が挙げられる。
- [0366] アルキニル基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、プロ

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

[0367] アリール基同士の組み合わせの例としては、安息香酸 4-メチル安息香酸無水物、安息香酸 1-ナフタレンカルボン酸無水物、4-メチル安息香酸 1-ナフタレンカルボン酸無水物、等が挙げられる。

[0368] アリール基と官能基を有する炭化水素基の組み合わせの例としては、安息香酸フルオロ酢酸無水物、安息香酸トリフルオロ酢酸無水物、安息香酸 2-シアノ酢酸無水物、安息香酸メトキシ酢酸無水物、4-メチル安息香酸フルオロ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0369] 官能基を有する炭化水素基同士の組み合わせの例としては、フルオロ酢酸トリフルオロ酢酸無水物、フルオロ酢酸 2-シアノ酢酸無水物、フルオロ酢酸メトキシ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸 2-シアノ酢酸無水物、等が挙げられる。

[0370] 上記の鎖状構造を形成している酸無水物のうち好ましくは、無水酢酸、プロピオン酸無水物、2-メチルプロピオン酸無水物、シクロペンタンカルボン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物等、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、2,3-ジメチルアクリル酸無水物、3,3-ジメチルアクリル酸無水物、3-ブテン酸無水物、2-メチル-3-ブテン酸無水物、プロピン酸無水物、2-ブチン酸無水物、安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無水物、4-tert-ブチル安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、3,3,3-トリフルオロプロピオン酸無水物、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸無水物、2-(4-フルオロフェニル)アクリル酸無水物、4-フルオロ安息香酸無水物、2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸無水物、メトキシギ酸無水物、エトキシギ酸無水物、であり、より好ましくは、アクリル酸無水物、2-メチルアクリル酸無水物、3-メチルアクリル酸無水物、安息香酸無水物、2-メチル安息香酸無水物、4-メチル安息香酸無

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

[0371] これらの化合物は、適切にリチウムオキサレート塩との結合を形成して耐久性に優れる皮膜を形成することで、特に耐久試験後の充放電レート特性、入出力特性、インピーダンス特性を向上させることができる観点で好ましい。

[0372] なお、上記カルボン酸無水物の分子量に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常90以上、好ましくは95以上であり、一方、通常300以下、好ましくは200以下である。カルボン酸無水物の分子量が上記範囲内であると、電解液の粘度上昇を抑制でき、かつ皮膜密度が適正化されるために耐久性を適切に向上することができる。

[0373] また、上記カルボン酸無水物の製造方法にも特に制限は無く、公知の方法を任意に選択して製造することが可能である。以上説明したカルボン酸無水物は、本発明の非水系電解液中に、何れか1種を単独で含有させてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有させてもよい。

[0374] また、本発明の電解液に対する上記カルボン酸無水物の含有量に特に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の電解液に対して、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下の濃度で含有させることが望ましい。カルボン酸無水物の含有量が上記範囲内であると、サイクル特性向上効果が発現しやすくなり、また反応性が好適であるため電池特性が向上しやすくなる。

[0375] 本発明の電解液には、公知のその他の助剤を用いることができる。その他の助剤としては、エリスリタンカーボネート、スピロビスージメチレンカーボネート、メトキシエチルメチルカーボネート等のカーボネート化合物；2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、3, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のスピロ化合物；エチレンサルファイト、フルオロスルホン酸メチル、フルオ

ロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、硫酸エチレン、硫酸ビニレン、ジフェニルスルホン、N，N-ジメチルメタンスルホンアミド、N，N-ジエチルメタンスルホンアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸アリル、ビニルスルホン酸プロパルギル、アリルスルホン酸メチル、アリルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル、1，2-ビス（ビニルスルホニロキシ）エタン、無水プロパンジスルホン酸、無水スルホ酪酸、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸、無水エタンジスルホン酸、メチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ペンテンサルファイト、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート、プロピレンサルファイト、プロピレンサルファイト、プロパンサルトン、ブチレンサルファイト、ブタン-2，3-ジイル ジメタンスルホネート、2-ブチン-1，4-ジイルジメタンスルホネート、2-フェニルビシクロヘキシル、2-ブチン-1，4-ジイルジホルメート、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、ビス（2-ビニルスルホニルエチル）エーテル、5-ビニル-ヘキサヒドロ-1，3，2-ベンゾジオキサチオール-2-オキシド、2-（メタンスルホニルオキシ）プロピオン酸2-プロピニル、5，5-ジメチル-1，2-オキサチオラン-4-オン 2，2-ジオキシド、3-スルホ-プロピオン酸無水物トリメチレンメタンジスルホネート2-メチルテトラヒドロフラン、トリメチレンメタンジスルホネート、テトラメチレンスルホキシド、ジメチレンメタンジスルホネート、ジフルオロエチルメチルスルホン、ジビニルスルホン、1，2-ビス（ビニルスルホニル）エタン、エチレンビスホスホン酸メチル、エチレンビスホスホン酸エチル、エチレンサルファイト等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシンイミド、ニトロメタン、ニトロエタン、チオ

フェン1-オキシド、エチレンジアミン等の含窒素化合物；亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル、ジメチルホスフィン酸メチル、ジエチルホスフィン酸エチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシド、リン酸ビス(2,2-ジフルオロエチル)2,2,2-トリフルオロエチル、リン酸ビス(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)2,2,2-トリフルオロエチル、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)メチル、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)エチル、リン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)2,2-ジフルオロエチルリン酸ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、リン酸トリオクチル、リン酸2-フェニルフェニルジメチル、リン酸2-フェニルフェニルジエチル、リン酸(2,2,2-トリフルオロエチル)(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)メチル、リン酸トリエステル、メチレンビスホスホン酸メチル、メチレンビスホスホン酸エチル、メチル2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、メチル2-(ジメチルホスホリル)アセテート、メチル2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、メチル2-(ジエチルホスホリル)アセテート、ブチレンビスホスホン酸メチル、ブチレンビスホスホン酸エチル、2-プロピニル2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、2-プロピニル2-(ジメチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、2-プロピニル2-(ジエチルホスホリル)アセテート、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト、トリス(トリエチルシリル)ホスフェート、トリス(トリエチルシリル)ホスファイト等の含燐化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デ

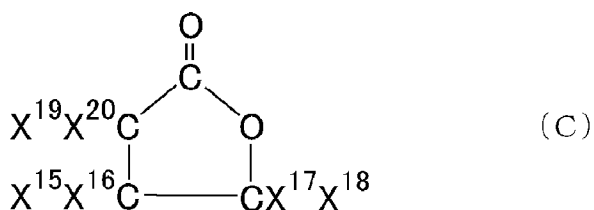
カン、シクロヘプタン、メチルホルメート、メチル 2-プロピニルオキサレート、メタクリル酸 2-プロピニル、マロン酸ジメチル、マロン酸エステル、ペンタン、ベンゼン、フラン、ナフタレン、2, 5, 8, 11-テトラオキサドデカン、2, 5, 8, 11, 14-ペンタオキサペンタデカン、3-ペンタノン、2-フェニルビスシクロヘキシル、3-アリル無水コハク酸、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、シクロヘキサンの炭化水素化合物、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、モノフルオロベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、フッ素化ビフェニル等の含フッ素芳香族化合物、ホウ酸トリス（トリメチルシリル）、ホウ酸トリス（トリメトキシシリル）、リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸トリス（トリメトキシシリル）、ジメトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジエトキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジプロポキシアルミノキシトリエトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリメトキシシラン、ジブトキシアルミノキシトリエトキシシラン、チタンテトラキス（トリメチルシロキシド）、チタンテトラキス（トリエチルシロキシド）1、亜リン酸トリス（トリメチルシリル）、ポリリン酸トリメチルシリル、テトラメチルシラン等のシラン化合物、ジメチルオキサレート、ジオキサラン、ジオキサン、ジメチルケトン、ジエチルケトン、ジエチルオキサレート、ジ（2-プロピニル）オキサレート、コハク酸ジメチル、グルタル酸 ジ（2-プロピニル）、ギ酸 2-プロピニル、ギ酸エチル、グライム、エチルモノグライム、エチルメチルオキサレート、エチルホルメート、等の含酸素化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

[0376] 上記その他の助剤としては、なかでも、含燐化合物が好ましく、トリス（トリメチルシリル）ホスフェートが好ましい。

- [0377] その他の助剤の配合量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。その他の助剤は、電解液100質量%中、好ましくは、0.01質量%以上であり、また、5質量%以下である。この範囲であれば、その他助剤の効果が十分に発現させやすく、高負荷放電特性等の電池の特性が低下するといった事態も回避しやすい。その他の助剤の配合量は、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。
- [0378] 本発明の電解液は、本発明の効果を損なわない範囲で、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、窒素含有化合物、ホウ素含有化合物、有機ケイ素含有化合物、不燃（難燃）化剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性及びレート特性改善剤、スルホン系化合物等を添加剤として更に含有してもよい。
- [0379] 上記環状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素原子数が3～12のものが挙げられる。具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イプシロンカプロラクトン、3-メチルγ-ブチロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンがリチウムイオン解離度の向上に由来する電気化学デバイスの特性向上の点から特に好ましい。
- [0380] 添加剤としての環状カルボン酸エステルの配合量は、通常、溶媒100質量%中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上である。この範囲であると、電解液の電気伝導率を改善し、電気化学デバイスの大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの配合量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。このように上限を設定することにより、電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、電気化学デバイスの大電流放電特性を良好な範囲としやすくする。
- [0381] また、上記環状カルボン酸エステルとしては、フッ素化環状カルボン酸エステル（含フッ素ラクトン）も好適に用いることができる。含フッ素ラクトン

としては、例えば、下記式 (C) :

[0382] [化64]



[0383] (式中、 $X^{15} \sim X^{20}$ は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 又はフッ素化アルキル基；ただし、 $X^{15} \sim X^{20}$ の少なくとも1つはフッ素化アルキル基である)

で示される含フッ素ラクトンが挙げられる。

[0384]  $X^{15} \sim X^{20}$ におけるフッ素化アルキル基としては、例えば、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 等が挙げられ、耐酸化性が高く、安全性向上効果がある点から $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ が好ましい。

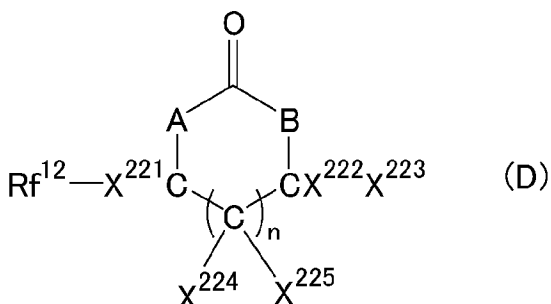
[0385]  $X^{15} \sim X^{20}$ の少なくとも1つがフッ素化アルキル基であれば、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 又はフッ素化アルキル基は、 $X^{15} \sim X^{20}$ の1箇所のみで置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。好ましくは、電解質塩の溶解性が良好な点から1～3箇所、更に好ましくは1～2箇所である。

[0386] フッ素化アルキル基の置換位置は特に限定されないが、合成収率が良好なことから、 $X^{17}$ 及び/又は $X^{18}$ が、特に $X^{17}$ 又は $X^{18}$ がフッ素化アルキル基、なかでも $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ であることが好ましい。フッ素化アルキル基以外の $X^{15} \sim X^{20}$ は、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 又は $CH_3$ であり、特に電解質塩の溶解性が良好な点から $-H$ が好ましい。

[0387] 含フッ素ラクトンとしては、上記式で示されるもの以外にも、例えば、下記式 (D) :

[0388]

[化65]

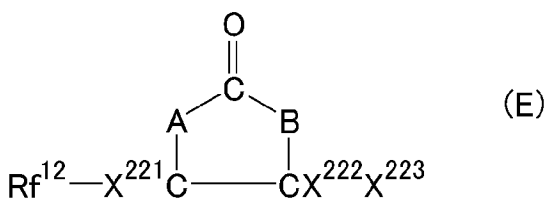


[0389] (式中、A及びBはいずれか一方が $\text{C X}^{226} \text{X}^{227}$  ( $\text{X}^{226}$ 及び $\text{X}^{227}$ は同じか又は異なり、いずれも $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキレン基)であり、他方は酸素原子； $\text{Rf}^{12}$ はエーテル結合を有していてもよいフッ素化アルキル基又はフッ素化アルコキシ基； $\text{X}^{221}$ 及び $\text{X}^{222}$ は同じか又は異なり、いずれも $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 又は $\text{CH}_3$ ； $\text{X}^{223} \sim \text{X}^{225}$ は同じか又は異なり、いずれも $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基； $n=0$ 又は1)

で示される含フッ素ラクトン等も挙げられる。

[0390] 式(D)で示される含フッ素ラクトンとしては、下記式(E)：

[0391] [化66]

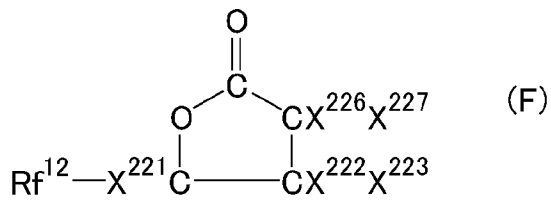


[0392] (式中、A、B、 $\text{Rf}^{12}$ 、 $\text{X}^{221}$ 、 $\text{X}^{222}$ 及び $\text{X}^{223}$ は式(D)と同じである)

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

[0393]

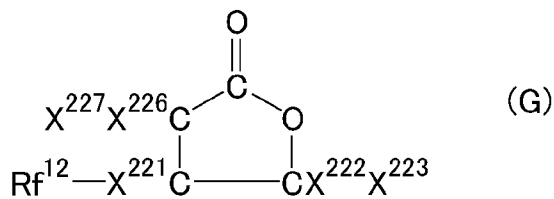
[化67]



[0394] (式中、 $\text{Rf}^{12}$ 、 $\text{X}^{221}$ 、 $\text{X}^{222}$ 、 $\text{X}^{223}$ 、 $\text{X}^{226}$ 及び $\text{X}^{227}$ は式(D)と同じである)

で示される含フッ素ラクトンと、下記式(G)：

[0395] [化68]



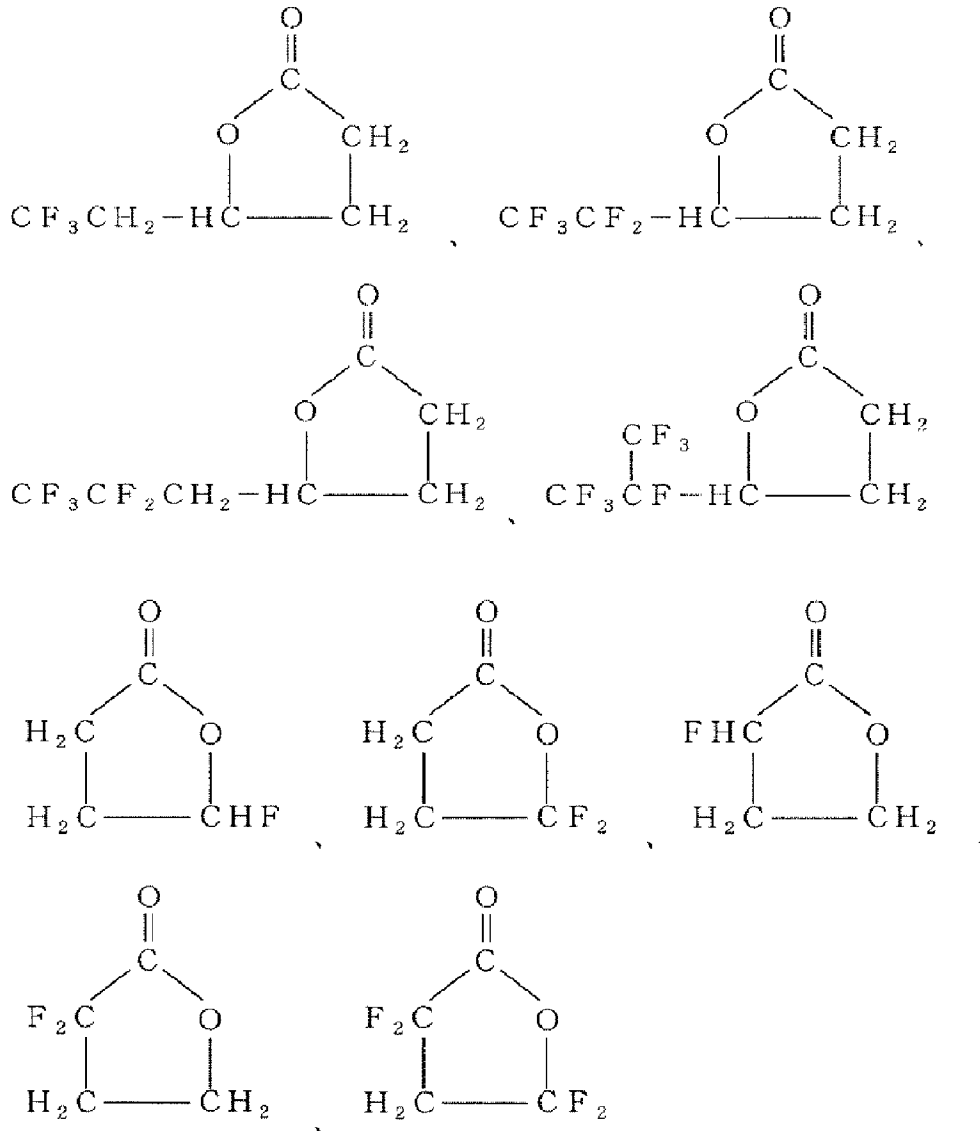
[0396] (式中、 $\text{Rf}^{12}$ 、 $\text{X}^{221}$ 、 $\text{X}^{222}$ 、 $\text{X}^{223}$ 、 $\text{X}^{226}$ 及び $\text{X}^{227}$ は式(D)と同じである)

で示される含フッ素ラクトンがある。

[0397] 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、

[0398]

[化69]



等が挙げられる。

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

[0399] 上記鎖状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素数が3～7のものが挙げられる。具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-n-ブチル、メチルブチレート、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチル、酪酸メチル

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

[0400] 中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

[0401] 上記エーテル化合物としては、炭素数2~10の鎖状エーテル、及び炭素数3~6の環状エーテルが好ましい。

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

[0402] また、上記エーテル化合物としては、フッ素化エーテルも好適に用いることができる。

上記フッ素化エーテルとしては、下記一般式(1)：



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

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

- [0403] 上記一般式 (1) においては、 $Rf^3$  及び  $Rf^4$  の少なくとも一方が炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基であればよいが、電解液の難燃性及び高温高電圧での安定性、安全性を一層向上させる観点から、 $Rf^3$  及び  $Rf^4$  が、ともに炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基であることが好ましい。この場合、 $Rf^3$  及び  $Rf^4$  は同じであってもよく、互いに異なってもよい。
- なかでも、 $Rf^3$  及び  $Rf^4$  が、同じか又は異なり、 $Rf^3$  が炭素数 3 ~ 6 のフッ素化アルキル基であり、かつ、 $Rf^4$  が炭素数 2 ~ 6 のフッ素化アルキル基であることがより好ましい。
- [0404]  $Rf^3$  及び  $Rf^4$  の合計炭素数が少な過ぎるとフッ素化エーテルの沸点が低くなりすぎ、また、 $Rf^3$  又は  $Rf^4$  の炭素数が多過ぎると、電解質塩の溶解性が低下し、他の溶媒との相溶性にも悪影響が出始め、また粘度が上昇するためレート特性が低減する。 $Rf^3$  の炭素数が 3 又は 4、 $Rf^4$  の炭素数が 2 又は 3 のとき、沸点及びレート特性に優れる点で有利である。
- [0405] 上記フッ素化エーテル (1) は、フッ素含有率が 40 ~ 75 質量%であることが好ましい。この範囲のフッ素含有率を有するとき、不燃性と相溶性のバランスに特に優れたものになる。また、耐酸化性、安全性が良好な点からも好ましい。
- 上記フッ素含有率の下限は、45 質量%がより好ましく、50 質量%が更に好ましく、55 質量%が特に好ましい。上限は 70 質量%がより好ましく、66 質量%が更に好ましい。
- なお、フッ素化エーテル (1) のフッ素含有率は、フッ素化エーテル (1) の構造式に基づいて、 $\{ (\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化エーテル (1) の分子量} \} \times 100 (\%)$  により算出した値である。
- [0406]  $Rf^3$  としては、例えば、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$  等が挙げられる。また、 $Rf^4$  としては、例えば、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CFHCF$

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

[0407] 上記フッ素化エーテル(1)の具体例としては、例えば $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等が挙げられる。

[0408] なかでも、片末端又は両末端に $\text{HCF}_2-$ 又は $\text{CF}_3\text{CFH}-$ を含むものが分極性に優れ、沸点の高いフッ素化エーテル(1)を与えることができる。フッ素化エーテル(1)の沸点は、 $67\sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましい。より好ましくは $80^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $90^\circ\text{C}$ 以上である。

[0409] このようなフッ素化エーテル(1)としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等の1種又は2種以上が挙げられる。

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

[0410] 炭素数3～6の環状エーテルとしては、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、2-メチル-1, 3-ジオキサン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、メタホルムアルデヒド、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-(トリフルオロエチル)ジオキソラン2, 2,-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン等、及びこれらのフッ素化合物が挙げられる。中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クラウンエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離度を向上させる点で好ましく、特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

[0411] 上記窒素含有化合物としては、ニトリル、含フッ素ニトリル、カルボン酸アミド、含フッ素カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び含フッ素スルホン酸アミド、アセトアミド、ホルムアミド等が挙げられる。また、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサジリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシンイミド等も使用できる。ただし、上記一般式(1a)、(1b)及び(1c)で表されるニトリル化合物は上記窒素含有化合物に含めないものとする。

[0412] 上記ホウ素含有化合物としては、例えば、トリメチルボレート、トリエチルボレート等のホウ酸エステル、ホウ酸エーテル、及び、ホウ酸アルキル等が挙げられる。

[0413] 上記有機ケイ素含有化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ 、シリコンオイル等が挙げられる。

[0414] 上記不燃(難燃)化剤としては、リン酸エステルやホスファゼン系化合物が挙げられる。上記リン酸エステルとしては、例えば、含フッ素アルキルリン

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

[0415] 上記ホスファゼン系化合物は例えば、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジメチルアミノペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジエチルアミノペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等が挙げられる。

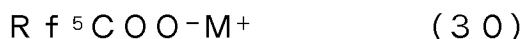
[0416] 上記含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、具体的には、特開平11-233141号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平11-283669号公報に記載された環状のアルキルリン酸エステル、又は、含フッ素トリアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

[0417] 上記不燃（難燃）化剤としては、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ 等が好ましい。

[0418] 上記界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよいが、サイクル特性、レート特性が良好となる点から、フッ素原子を含むものであることが好ましい。

[0419] このようなフッ素原子を含む界面活性剤としては、例えば、下記式(30)

:



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

で表される含フッ素カルボン酸塩や、下記式(40) :



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

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

で表される含フッ素スルホン酸塩等が好ましい。

[0420] 上記界面活性剤の含有量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させることができる点から、電解液中0.01～2質量%であることが好ましい。

[0421] 上記高誘電化添加剤としては、例えば、スルホラン、メチルスルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等が挙げられる。

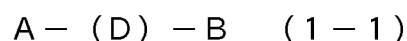
[0422] 上記サイクル特性及びレート特性改善剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

[0423] また、本発明の電解液は、更に高分子材料と組み合わせてゲル状（可塑化された）のゲル電解液としてもよい。

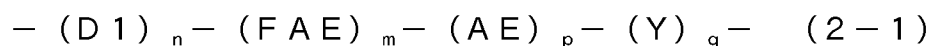
[0424] かかる高分子材料としては、従来公知のポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、それらの変性体（特開平8-22270号公報、特開2002-100405号公報）；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂（特表平4-506726号公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報）；それらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体（特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報）等が挙げられる。特には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解質用高分子材料として用いることが望ましい。

[0425] そのほか、本発明の電解液は、特願2004-301934号明細書に記載されているイオン伝導性化合物も含んでいてもよい。

[0426] このイオン伝導性化合物は、式（1-1）：

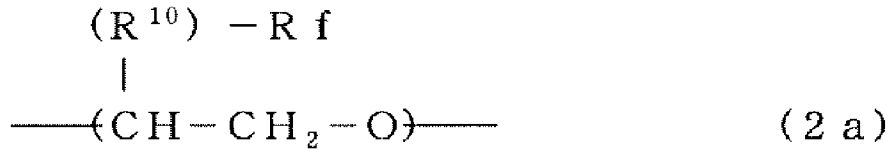


[式中、Dは式（2-1）：



(式中、D 1 は、式 (2 a) :

[0427] [化70]

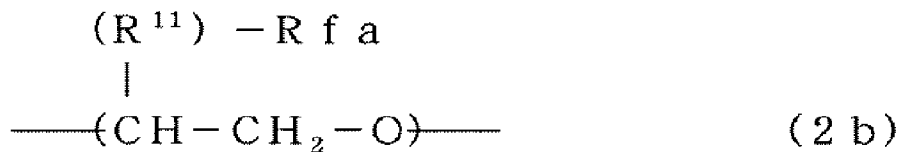


[0428] (式中、R f は架橋性官能基を有していてもよい含フッ素エーテル基 ; R<sup>10</sup> は R f と主鎖を結合する基又は結合手)

で示される側鎖に含フッ素エーテル基を有するエーテル単位 ;

FAE は、式 (2 b) :

[0429] [化71]

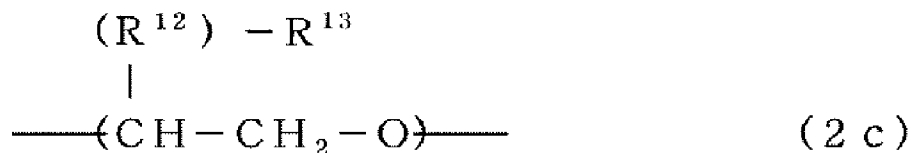


[0430] (式中、R f a は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいフッ素化アルキル基 ; R<sup>11</sup> は R f a と主鎖を結合する基又は結合手)

で示される側鎖にフッ素化アルキル基を有するエーテル単位 ;

AE は、式 (2 c) :

[0431] [化72]



[0432] (式中、R<sup>13</sup> は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいアルキル基、架橋性官能基を有していてもよい脂肪族環式炭化水素基又は架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基 ; R<sup>12</sup> は R<sup>13</sup> と主鎖を結合する基又は結合手)

で示されるエーテル単位 ;

Y は、式 (2 d - 1) ~ (2 d - 3) :

[0433]

[化73]



[0434] の少なくとも1種を含む単位；

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

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

で表される側鎖に含フッ素基を有する非晶性含フッ素ポリエーテル化合物である。

[0435] 本発明の電解液は、スルホン系化合物を含んでもよい。スルホン系化合物としては、炭素数3～6の環状スルホン、及び炭素数2～6の鎖状スルホンが好ましい。1分子中のスルホニル基の数は、1又は2であることが好ましい

。

[0436] 環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

[0437] スルホラン類としては、スルホラン及び／又はスルホラン誘導体（以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある。）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

[0438] 中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2, 2-ジフルオロスルホラン、2, 3-ジフルオロスルホラン、2, 4-ジフルオロスルホラン、2, 5-ジフルオロスルホラン、3, 4-ジフルオロスルホラン、2-フルオロ-3-メチルスルホラン、2-フルオロ-2-メチルスルホラン、3-フルオロ-3-メチルスルホラン、3-フルオロ-2-メチルスルホラン、4-フルオロ-3-メチルスルホラン、4-フルオロ-2-メチルスルホラン、5-フルオロ-3-メチルスルホラン、5-フルオロ-2-メチルスルホラン、2-フルオロメチルスルホラン、3-フルオロメチルスルホラン、2-ジフルオロメチルスルホラン、3-ジフルオロメチルスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン、2-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、3-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、4-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン、3-スルホレン、5-フルオロ-3-（トリフルオロメチル）スルホラン等がイオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0439] また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、

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

[0440] 中でも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、*n*-プロピルメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、*n*-ブチルメチルスルホン、*t*-ブチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、モノフルオロエチルメチルスルホン、ジフルオロエチルメチルスルホン、トリフルオロエチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン、エチルモノフルオロメチルスルホン、エチルジフルオロメチルスルホン、

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

[0441] スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、上記溶媒100体積%中、通常0.3体積%以上、好ましくは0.5体積%以上、より好ましくは1体積%以上であり、また、通常40体積%以下、好ましくは35体積%以下、より好ましくは30体積%以下である。スルホン系化合物の含有量が上記範囲内であれば、サイクル特性や保存特性等の耐久性の向上効果が得られやすく、また、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避することができ、非水系電解液二次電池の入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

[0442] 本発明の電解液には必要に応じて、更に他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、例えば、金属酸化物、ガラス等が挙げられる。

[0443] 本発明の電解液は、フッ化水素(HF)の含有量が5~200ppmであることが好ましい。HFを含有することにより、上述した添加剤の被膜形成を促進させることができる。HFの含有量が少なすぎると、負極上での被膜形成能力が下がり、電気化学デバイスの特性が低下する傾向がある。また、HF含有量が多すぎると、HFの影響により電解液の耐酸化性が低下する傾向がある。本発明の電解液は、上記範囲のHFを含有しても、電気化学デバイスの高温保存性回復容量率を低下させることがない。

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

HFの含有量は、中和滴定法により測定することができる。

[0444] 本発明の電解液は、上述した成分を用いて、任意の方法で調製するとよい。

[0445] 本発明の電解液は、例えば、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスに好適に適用することができる。以下、本発明の電解液を用いた非水系電解液電池について説明する。

上記非水系電解液電池は、公知の構造を採ることができ、典型的には、イオン（例えばリチウムイオン）を吸蔵・放出可能な正極及び正極と、上記本発明の電解液とを備える。このような本発明の電解液を備える電気化学デバイスもまた、本発明の一つである。

[0446] 電気化学デバイスとしては、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、キャパシタ（ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタ）、ラジカル電池、太陽電池（特に色素増感型太陽電池）、リチウムイオン一次電池、燃料電池、各種電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等が挙げられ、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタが好適である。

上記電気化学デバイスを備えるモジュールも本発明の一つである。

[0447] 本発明はまた、本発明の電解液を備えるリチウムイオン二次電池でもある。

上記リチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、上述の電解液を備えていてよい。

[0448] <正極>

正極は、正極活物質を含む正極活物質層と、集電体とから構成される。

[0449] 上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、硫化物、導電性高分子等が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。

[0450] リチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をNa、K、B、F、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0451] なかでも、上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、高電圧にした場合でもエネルギー密度が高い $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい。

[0452] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ 等のリン酸鉄類、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の元素で置換したもの等が挙げられる。

[0453] 上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、  
式： $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_4$ （式中、 $0.9 \leq a$ ； $0 \leq b \leq 1.5$ ； $\text{M}^1$ はFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、  
式： $\text{LiNi}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_2$ （式中、 $0 \leq c \leq 0.5$ ； $\text{M}^2$ 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、 $0 \leq d \leq 0.5$ ； $M^3$ はFe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及びGeよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属)で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が挙げられる。

[0454] なかでも、エネルギー密度が高く、高出力なりチウムイオン二次電池を提供できる点から、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、又は $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ が好ましい。

[0455] その他の上記正極活物質として、 $LiFePO_4$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $Li_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiV_3O_6$ 等が挙げられる。

[0456] 硫化物としては、 $TiS_2$ や $MoS_2$ 等の二次元層状構造をもつ化合物や、一般式 $Me_xMo_6S_8$  ( $Me$ はPb、Ag、Cuをはじめとする各種遷移金属)で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物等が挙げられる。また、硫黄単体や $LiS_x$ で表される有機リチウム硫化物等も挙げられる。

[0457] 導電性高分子としては、p-ドーピング型の導電性高分子やn-ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

[0458] また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウムの合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは

8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

- [0459] また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。
- [0460] これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。
- [0461] 表面付着物質の量としては、上記正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。
- [0462] 正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。
- [0463] 正極活物質のタップ密度は、好ましくは $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上、より好ましくは $0.8 \text{ g/cm}^3$ 以上、更に好ましくは $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な

分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、正極活物質層内における電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは $4.0 \text{ g/cm}^3$ 以下、より好ましくは $3.7 \text{ g/cm}^3$ 以下、更に好ましくは $3.5 \text{ g/cm}^3$ 以下である。

なお、本発明では、タップ密度は、正極活物質粉体 $5 \sim 10 \text{ g}$ を $10 \text{ ml}$ のガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約 $20 \text{ mm}$ で $200$ 回タップした時の粉体充填密度（タップ密度） $\text{g/cm}^3$ として求める。

[0464] 正極活物質の粒子のメジアン径 $d_{50}$ （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $22 \mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 $d_{50}$ をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることができる。

[0465] なお、本発明では、メジアン径 $d_{50}$ は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてHORIABA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、 $0.1$ 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率 $1.24$ を設定して測定される。

[0466] 一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平

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

[0467] なお、本発明では、一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、 $10000$ 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の $50$ 個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

[0468] 正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、上限は好ましくは $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極活物質層形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

[0469] なお、本発明では、BET比表面積は、表面積計（例えば、大倉理研社製全自動表面積測定装置）を用い、試料に対して窒素流通下 $150^\circ\text{C}$ で $30$ 分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が $0.3$ となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

[0470] 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 $40\ \mu\text{m}$ 以下で、かつ、平均一次粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子を、 $0.5\sim 7.0$ 体積%含むもので

あることが好ましい。平均一次粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。

- [0471] 正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。
- [0472] 正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の2種以上を、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、 $\text{LiCoO}_2$ 若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせが挙げられる。
- [0473] 上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤の50～99.5質量%が好ましく、80～99質量%がより好ましい。また、正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。
- [0474] 上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、キトサン、アルギン酸、ポリアクリル酸、ポリイミド、

セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子；SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレングム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレングム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物；EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0475] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0476] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、ポリビニルピロリドン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0477] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%

以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0478] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス、カーボンナノチューブ、フラーレン、VGCF等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0479] スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系溶媒としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホル

ムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

[0480] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

[0481] 集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $1\ \text{mm}$ 以下、好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

[0482] また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電気接触抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

[0483] 集電体と正極活物質層の厚さの比は特には限定されないが、（電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ）／（集電体の厚さ）の値が20以下であることが好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下であり、また、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、最も好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

[0484] 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。

[0485] 上記高密度化は、ハンドプレス、ローラープレス等により行うことができる。正極活物質層の密度は、好ましくは $1.5 \text{ g/cm}^3$ 以上、より好ましくは $2 \text{ g/cm}^3$ 以上、更に好ましくは $2.2 \text{ g/cm}^3$ 以上であり、また、好ましくは $5 \text{ g/cm}^3$ 以下、より好ましくは $4.5 \text{ g/cm}^3$ 以下、更に好ましくは $4 \text{ g/cm}^3$ 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体/活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

[0486] 本発明の電解液を用いる場合、高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で15倍以上とすることが好ましく、更に40倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合剤層に対向する正極合剤層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合剤層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

[0487] 正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上で、また、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450 \mu\text{m}$ 以下である。

[0488] また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウ

ム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、炭素等が挙げられる。

[0489] <負極>

負極は、負極活物質を含む負極活物質層と、集電体とから構成される。

[0490] 負極材料としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料、導電性高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0491] 上記負極活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金；リチウム含有金属複合酸化物材料等を挙げることができる。これらの負極活物質は、2種以上を混合して用いてもよい。

[0492] リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0493] 上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200℃の範囲で

1回以上熱処理した炭素質材料としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらを一歩黒鉛化した炭素質、ファーンブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、*n*-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

[0494] 上記負極活物質として用いられる金属材料（但し、リチウムチタン複合酸化物を除く）としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ（以下、「特定金属元素」と略記）の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0495] 特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

[0496] また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることがで

きる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

[0497] 具体的には、Si単体、SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、Ni<sub>2</sub>Si、TiSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub>、NiSi<sub>2</sub>、CaSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>、Cu<sub>6</sub>Si、FeSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>2</sub>、NbSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>、VSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、ZnSi<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、SiO<sub>v</sub> (0<v≤2)、LiSiOあるいはスズ単体、SnSiO<sub>3</sub>、LiSnO、Mg<sub>2</sub>Sn、SnO<sub>w</sub> (0<w≤2) が挙げられる。

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

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

[0498] 負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記）が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

[0499] 上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式：



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

で表される化合物であることが好ましい。

上記組成の中でも、

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

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

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

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

[0500] 上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、(ii)では $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、(iii)では $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ である。また、 $Z \neq 0$ の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

[0501] 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。

[0502] 上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する結着剤の割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上が更に好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、また、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対する結着剤の割合が、上記範囲を上回ると、結着剤量が電池容量に寄与しない結着剤割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

[0503] 特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。ま

た、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上が更に好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が更に好ましい。

[0504] 上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上が更に好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下が更に好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

[0505] 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。

[0506] スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、結着剤、並びに必要なに応じて使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

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

[0507] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅箔が好

ましい。

- [0508] 集電体の厚さは、通常  $1\ \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $5\ \mu\text{m}$  以上であり、通常  $100\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $50\ \mu\text{m}$  以下である。負極集電体の厚さが厚すぎると、電池全体の容量が低下し過ぎることがあり、逆に薄すぎると取扱いが困難になることがある。
- [0509] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。また、合金材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層（負極活物質層）を形成する方法も用いられる。
- [0510] 負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上が好ましく、 $1.2\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上が更に好ましく、 $1.3\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以上が特に好ましく、また、 $2.2\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下が好ましく、 $2.1\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下がより好ましく、 $2.0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下が更に好ましく、 $1.9\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体／負極活物質界面付近への電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。
- [0511] 負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合剤層の厚さは通常  $15\ \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $20\ \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $30\ \mu\text{m}$  以上、また、通常  $300\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $280\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $250\ \mu\text{m}$  以下が望ましい。
- [0512] また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素

、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0513] <セパレータ>

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、本発明の電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

[0514] 樹脂、ガラス繊維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。ポリプロピレン／ポリエチレン2層フィルム、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン3層フィルム等、これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも、上記セパレータは、電解液の浸透性やシャットダウン効果が良好である点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等であることが好ましい。

[0515] セパレータの厚さは任意であるが、通常1  $\mu\text{m}$ 以上であり、5  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、8  $\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、また、通常50  $\mu\text{m}$ 以下であり、40  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、30  $\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する可能性があるばかりでなく、電解液電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

[0516] 更に、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場

合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上が更に好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下が更に好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなってレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

[0517] また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常0.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、0.2  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常0.05  $\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

[0518] 一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状若しくは繊維形状のものが用いられる。

[0519] 形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が0.01~1  $\mu\text{m}$ 、厚さが5~50  $\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着剤を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を結着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

[0520] <電池設計>

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

[0521] 電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材

が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなったりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高温保存等の諸特性を低下させたり、更には、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

[0522] 集電構造は、特に制限されないが、本発明の電解液による高電流密度の充放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、本発明の電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

[0523] 電極群が上記の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

[0524] 外装ケースの材質は用いられる電解液に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

[0525] 金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させてもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

- [0526] 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。
- [0527] また、本発明のリチウムイオン二次電池を備えるモジュールも本発明の一つである。
- [0528] また、正極、負極、及び、上述の電解液を備え、上記正極は、正極集電体及び正極活物質を含む正極活物質層を備えており、上記正極活物質は、Mnを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池も、好適な態様の一つである。Mnを含む正極活物質を含む正極活物質層を備えることから、上記リチウムイオン二次電池は、高温保存特性により一層優れる。
- [0529] 上記Mnを含む正極活物質としては、エネルギー密度が高く、高出力なりチウムイオン二次電池を提供できる点から、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい。
- [0530] 上記正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。
- [0531] 上記正極活物質層は、更に、導電材、増粘剤及び結着剤を含んでもよい。
- [0532] 上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレン・ブタジエ

ン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0533] 結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

[0534] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0535] 活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

[0536] 上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例と

しては、銅、ニッケル等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

[0537] 上記正極集電体は、高温保存特性がより一層改善することから、弁金属又はその合金で構成されていることが好ましい。上記弁金属としては、アルミニウム、チタン、タンタル、クロム等が挙げられる。上記正極集電体は、アルミニウム又はアルミニウムの合金で構成されていることがより好ましい。

[0538] 上記リチウムイオン二次電池は、高温保存特性がより一層改善することから、上記正極集電体と電氣的に接続されている部分のうち電解液と接触する部分についても、弁金属又はその合金で構成されていることが好ましい。特に、電池外装ケース、及び、上記電池外装ケースに収容されるリード線や安全弁等のうち正極集電体と電氣的に接続されていて、かつ非水電解液と接触する部分は、弁金属又はその合金で構成することが好ましい。弁金属又はその合金により被覆したステンレスを使用してもよい。

[0539] 上記正極の製造方法は、上述したとおりであり、例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを上記正極集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0540] 上記負極の構成は上述したとおりである。

[0541] 上記電気二重層キャパシタは、正極、負極、及び、上述の電解液を備えていてよい。

上記電気二重層キャパシタでは、正極及び負極の少なくとも一方は分極性電極であり、分極性電極及び非分極性電極としては特開平 9-7896 号公報に詳しく記載されている以下の電極が使用できる。

- [0542] 本発明で用いる活性炭を主体とする分極性電極は、好ましくは大比表面積の不活性炭と電子伝導性を付与するカーボンブラック等の導電材とを含むものである。分極性電極は種々の方法で形成することができる。例えば、活性炭粉末とカーボンブラックとフェノール系樹脂を混合し、プレス成形後不活性ガス雰囲気中及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、活性炭とカーボンブラックからなる分極性電極を形成できる。好ましくは、この分極性電極は集電体と導電性接着剤等で接合する。
- [0543] また、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合剤をアルコールの存在下で混練してシート状に成形し、乾燥して分極性電極とすることもできる。この結合剤には、例えばポリテトラフルオロエチレンが用いられる。また、活性炭粉末、カーボンブラック、結合剤及び溶媒を混合してスラリーとし、このスラリーを集電体の金属箔にコートし、乾燥して集電体と一体化された分極性電極とすることもできる。
- [0544] 活性炭を主体とする分極性電極を両極に用いて電気二重層キャパシタとしてもよいが、片側に非分極性電極を用いる構成、例えば、金属酸化物等の電池活物質を主体とする正極と、活性炭を主体とする分極性電極の負極とを組合せた構成、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする負極、又はリチウム金属やリチウム合金の負極と、活性炭を主体とする分極性の正極とを組合せた構成も可能である。
- [0545] また、活性炭に代えて又は併用して、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛、ポーラスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、ケッチェンブラック等の炭素質材料を用いてもよい。
- [0546] 非分極性電極としては、好ましくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とするものとし、この炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させたものを電極に使用する。この場合、電解質にはリチウム塩が使用され

る。この構成の電気二重層キャパシタによれば、更に高い4 Vを超える耐電圧が得られる。

[0547] 電極の作製におけるスラリーの調製に用いる溶媒は結合剤を溶解するものが好ましく、結合剤の種類に合わせ、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール又は水が適宜選択される。

[0548] 分極性電極に用いる活性炭としては、フェノール樹脂系活性炭、やしがら系活性炭、石油コークス系活性炭等がある。これらのうち大きい容量を得られる点で石油コークス系活性炭又はフェノール樹脂系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理法等があり、より大きな容量が得られる点で熔融KOH賦活処理法による活性炭を使用するのが好ましい。

[0549] 分極性電極に用いる好ましい導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、導電性酸化チタン、酸化ルテニウムが挙げられる。分極性電極に使用するカーボンブラック等の導電材の混合量は、良好な導電性（低い内部抵抗）を得るように、また多すぎると製品の容量が減るため、活性炭との合計量中1～50質量%とするのが好ましい。

[0550] また、分極性電極に用いる活性炭としては、大容量で低内部抵抗の電気二重層キャパシタが得られるように、平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下で比表面積が $1500\sim 3000\ \text{m}^2/\text{g}$ の活性炭を使用するのが好ましい。また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極を構成するための好ましい炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウイスカ、気層成長炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の焼成品又はノボラック樹脂の焼成品が挙げられる。

[0551] 集電体は化学的、電気化学的に耐食性のあるものであればよい。活性炭を主体とする分極性電極の集電体としては、ステンレス、アルミニウム、チタン

又はタンタルが好ましく使用できる。これらのうち、ステンレス又はアルミニウムが、得られる電気二重層キャパシタの特性と価格の両面において特に好ましい材料である。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極の集電体としては、好ましくはステンレス、銅又はニッケルが使用される。

[0552] また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させるには、(1) 粉末状のリチウムを、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料に混ぜておく方法、(2) リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極上にリチウム箔を載せ、電極と電氣的に接触させた状態で、この電極をリチウム塩を溶かした電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、リチウムイオンを炭素材料中に取り込ませる方法、(3) リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極をマイナス側に置き、リチウム金属をプラス側に置いてリチウム塩を電解質とする非水系電解液中に浸漬し、電流を流して電気化学的に炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる方法がある。

[0553] 電気二重層キャパシタとしては、巻回型電気二重層キャパシタ、ラミネート型電気二重層キャパシタ、コイン型電気二重層キャパシタ等が一般に知られており、上記電気二重層キャパシタもこれらの形式とすることができる。

[0554] 例えば巻回型電気二重層キャパシタは、集電体と電極層の積層体(電極)からなる正極及び負極を、セパレータを介して巻回して巻回素子を作製し、この巻回素子をアルミニウム製等のケースに入れ、電解液、好ましくは非水系電解液を満たしたのち、ゴム製の封口体で封止して密封することにより組み立てられる。

[0555] セパレータとしては、従来公知の材料と構成のものが使用できる。例えば、ポリエチレン多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン繊維やガラス繊維、セルロース繊維の不織布等が挙げられる。

[0556] また、公知の方法により、電解液とセパレータを介してシート状の正極及び

負極を積層したラミネート型電気二重層キャパシタや、ガスケットで固定して電解液とセパレータを介して正極及び負極をコイン型に構成したコイン型電気二重層キャパシタとすることもできる。

[0557] 本発明の電解液は、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池用や、電気二重層キャパシタ用の電解液として有用である。

### 実施例

[0558] 次に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0559] 実施例及び比較例

(電解液の調製)

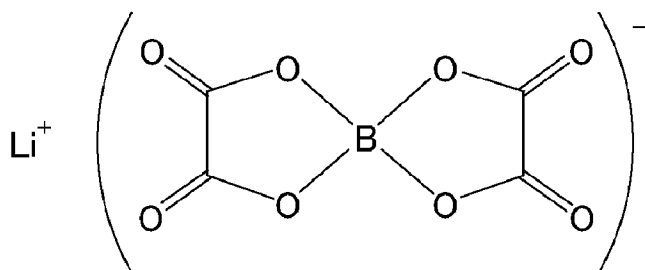
エチレンカーボネート (EC) 及びエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比が30/70となるように混合し、これに、表1~5に記載の組成になるように各成分を混合して、非水電解液を得た。また、溶媒(1-1)又は(1-2)と、溶媒(2-1)、(2-2)、(2-3)又は(2-4)とを体積比が30/70となるように混合し、これに、表6~10に記載の組成になるように各成分を混合して、非水電解液を得た。

[0560] 表に記載の略号は以下のとおりである。

LiFSI :  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$

LiBOB :

[化74]



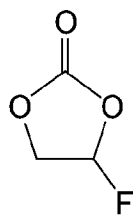
VC : ビニレンカーボネート

LNMC :  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

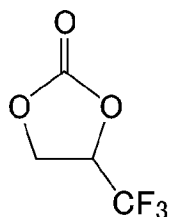
LNMO :  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$

[0561] 表に記載の溶媒は以下のとおりである。

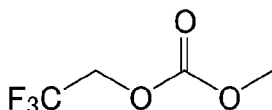
[化75]



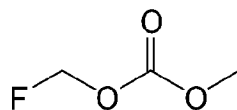
(1-1)



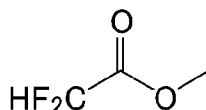
(1-2)



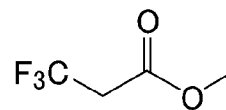
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

[0562] [表1]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例1	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.001	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1000.000
実施例2	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.010	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	100.000
実施例3	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.100	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	10.000
実施例4	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPF <sub>6</sub>	0.100	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	9.000
実施例5	LiFSO <sub>3</sub>	0.80	LiPF <sub>6</sub>	0.200	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	4.000
実施例6	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	3.000
実施例7	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	EC:EMC (30:70)	無	LNMC (4.1V)	3.000
比較例1	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
比較例2	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	2.333
比較例3	LiFSO <sub>3</sub>	0.45	LiPF <sub>6</sub>	0.550	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.818
比較例4	LiFSO <sub>3</sub>	0.30	LiPF <sub>6</sub>	0.700	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.429
比較例5	LiFSO <sub>3</sub>	0.00	LiPF <sub>6</sub>	1.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.000
比較例6	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	EC:EMC (30:70)	無	LNMC (4.1V)	∞

[0563]

[表2]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例8	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiBF <sub>4</sub>	0.001	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1000.000
実施例9	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiBF <sub>4</sub>	0.010	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	100.000
実施例10	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiBF <sub>4</sub>	0.100	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	9.000
実施例11	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiBF <sub>4</sub>	0.250	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	3.000
比較例7	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiBF <sub>4</sub>	0.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
比較例8	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiBF <sub>4</sub>	0.300	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	2.333
比較例9	LiFSO <sub>3</sub>	0.30	LiBF <sub>4</sub>	0.700	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.429
比較例10	LiFSO <sub>3</sub>	0.00	LiBF <sub>4</sub>	1.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.000

[0564] [表3]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例12	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiFSI	0.001	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1000.000
実施例13	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiFSI	0.010	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	100.000
実施例14	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiFSI	0.100	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	9.000
実施例15	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiFSI	0.250	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	3.000
比較例11	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiFSI	0.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
比較例12	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiFSI	0.300	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	2.333
比較例13	LiFSO <sub>3</sub>	0.30	LiFSI	0.700	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.429
比較例14	LiFSO <sub>3</sub>	0.00	LiFSI	1.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	0.000

[0565] [表4]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例16	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiBOB	0.001	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1000.000
実施例17	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiBOB	0.010	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	100.000
実施例18	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiBOB	0.100	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	9.000
実施例19	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiBOB	0.250	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	3.000
比較例15	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiBOB	0.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
比較例16	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiBOB	0.300	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	2.333

[0566]

[表5]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例20	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.001	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	1000.000
実施例21	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.010	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	100.000
実施例22	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.100	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	9.000
実施例23	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.250	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	3.000
比較例17	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.000	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	∞
比較例18	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.300	EC:EMC (30:70)	VC (0.5)	LNMC (4.1V)	2.333

[0567] [表6]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例24	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.001	(1-1):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	1000.000
実施例25	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPF <sub>6</sub>	0.100	(1-1):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	9.000
実施例26	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	(1-1):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	3.000
実施例27	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	(1-1):(2-1) (30:70)	無	LNMO (4.85V)	3.000
比較例19	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	(1-1):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	∞
比較例20	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	(1-1):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	2.333
比較例21	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	(1-1):(2-1) (30:70)	無	LNMO (4.85V)	2.333

[0568] [表7]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例28	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.001	(1-2):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	1000.000
実施例29	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPF <sub>6</sub>	0.100	(1-2):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	9.000
実施例30	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	(1-2):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	3.000
比較例22	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	(1-2):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	∞
比較例23	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	(1-2):(2-1) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	2.333

[0569]

[表8]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例31	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.001	(1-1):(2-2) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	1000.000
実施例32	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPF <sub>6</sub>	0.100	(1-1):(2-2) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	9.000
実施例33	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	(1-1):(2-2) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	3.000
比較例24	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	(1-1):(2-2) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	∞
比較例25	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	(1-1):(2-2) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	2.333

[0570] [表9]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例34	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.001	(1-1):(2-3) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	1000.000
実施例35	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPF <sub>6</sub>	0.100	(1-1):(2-3) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	9.000
実施例36	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	(1-1):(2-3) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	3.000
比較例26	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	(1-1):(2-3) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	∞
比較例27	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	(1-1):(2-3) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	2.333

[0571] [表10]

	電解質(濃度)				溶媒 (体積比)	添加剤 (質量部)	正極活物質 (評価電圧)	[FSO <sub>3</sub> ] /[Z]
	電解質①	M	電解質②	M				
実施例37	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.001	(1-1):(2-4) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	1000.000
実施例38	LiFSO <sub>3</sub>	0.90	LiPF <sub>6</sub>	0.100	(1-1):(2-4) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	9.000
実施例39	LiFSO <sub>3</sub>	0.75	LiPF <sub>6</sub>	0.250	(1-1):(2-4) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	3.000
比較例28	LiFSO <sub>3</sub>	1.00	LiPF <sub>6</sub>	0.000	(1-1):(2-4) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	∞
比較例29	LiFSO <sub>3</sub>	0.70	LiPF <sub>6</sub>	0.300	(1-1):(2-4) (30:70)	VC (0.5)	LNMO (4.85V)	2.333

[0572] (アルミラミネート型リチウムイオン二次電池の作製)

## [正極の作製]

実施例1～23及び比較例1～18では、正極活物質としてのLi(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>(NMC)93質量%と、導電材としてのアセチレンブラック3質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)4質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ15μmのアルミ箔の片面

に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、活物質層のサイズとして幅50mm、長さ30mm、及び幅5mm、長さ9mmの未塗工部を有する形状に切り出して正極とした。また、実施例24～39及び比較例19～29では、正極活物質としての $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (NMO)を用いる以外は上記と同様にして、正極を作製した。

[0573] [負極の作製]

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

[0574] [アルミラミネートセルの作製]

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

[0575] (電池特性の測定)

[高温サイクル特性試験]

上記で製造したリチウムイオン二次電池を、板で挟み加圧した状態で、60 $^{\circ}\text{C}$ 又は80 $^{\circ}\text{C}$ において、1Cに相当する電流で表1～表5の実施例及び比較例に対応する電池は4.1V、表6～10の実施例及び比較例に対応する電池は4.85Vまで定電流一定電圧充電（以下、CC/CV充電と表記する。）（0.1Cカット）した後、1Cの定電流で3Vまで放電し、これを1サイクルとして、3サイクル目の放電容量から初期放電容量を求めた。再度サイクルを行い、500サイクル後の放電容量をサイクル後の容量とした。

初期放電容量に対する500サイクル後の放電容量の割合を求め、これをサイクル容量維持率(%)とした。

$$(500 \text{ サイクル後の放電容量}) \div (\text{初期放電容量}) \times 100 = \text{容量維持率} (\%)$$

結果を表11~20に示す。

[0576] [インピーダンスの評価]

60℃又は80℃における500サイクル後の放電容量の評価が終了した電池を、25℃にて、1Cの定電流で初期放電容量の半分の容量となるよう充電した。これを25℃において、10mVの交流電圧振幅を印加することで電池のインピーダンスを測定し、0.1Hzの実軸抵抗を求めた。

結果を表11~12に示す。

[0577] [1V抵抗の評価]

60℃又は80℃における500サイクル後の放電容量の評価が終了した電池を、25℃にて、1Cの定電流で初期放電容量の半分の容量となるよう充電した。これを2.0Cで放電させ、その10秒時の電圧を測定した。放電時の電圧の降下から抵抗を算出し、1V抵抗とした。

結果を表13~20に示す。

[0578]

[表11]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°Cインピーダンス (比較例2を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°Cインピーダンス (比較例2を1としたときの相対値)
実施例1	77.0	1.22	69.0	0.60
実施例2	77.2	1.24	69.9	0.50
実施例3	77.3	1.25	70.2	0.47
実施例4	77.0	1.24	70.2	0.41
実施例5	76.8	1.22	69.2	0.45
実施例6	76.8	1.21	69.0	0.55
実施例7	74.0	1.19	67.6	0.57
比較例1	80.0	1.07	24.0	1.10
比較例2	81.0	1.00	24.5	1.00
比較例3	85.2	0.98	20.0	1.23
比較例4	84.2	0.98	19.0	1.24
比較例5	80.0	1.00	23.0	1.24
比較例6	77.0	1.05	23.0	0.95

[0579]

[表12]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°Cインピーダンス (比較例8を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°Cインピーダンス (比較例8を1としたときの相対値)
実施例8	76.5	1.26	68.5	0.66
実施例9	76.7	1.29	69.4	0.56
実施例10	76.8	1.28	69.7	0.53
実施例11	76.3	1.25	68.7	0.54
比較例7	80	1.07	24	1.1
比較例8	80.5	1.00	24.0	1.00
比較例9	84.7	0.99	19.5	1.18
比較例10	83.7	1.01	18.5	1.19

[0580]

[表13]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例12を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例12を1としたときの相対値)
実施例12	75.5	1.31	62.5	0.64
実施例13	75.7	1.34	63.4	0.63
実施例14	75.8	1.33	63.7	0.60
実施例15	75.3	1.3	62.7	0.61
比較例11	80	1.07	24	1.1
比較例12	79.5	1.00	24.0	1.00
比較例13	83.7	0.99	19.5	1.16
比較例14	82.7	1.01	18.5	1.19

[0581]

[表14]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例16を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例16を1としたときの相対値)
実施例16	75.7	1.29	63.0	0.62
実施例17	75.9	1.32	63.9	0.61
実施例18	76.0	1.31	64.2	0.58
実施例19	75.5	1.28	63.2	0.59
比較例15	80	1.07	24	1.10
比較例16	79.7	1	24.0	1.00

[0582]

[表15]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例18を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例18を1としたときの相対値)
実施例20	75.8	1.28	67.0	0.59
実施例21	76.0	1.31	67.9	0.58
実施例22	76.1	1.3	68.2	0.55
実施例23	75.8	1.27	67.2	0.56
比較例17	80	1.07	24	1.10
比較例18	79.7	1	24.0	1.00

[0583]

[表16]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例20を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例20を1としたときの相対値)
実施例24	67	1.31	55.0	0.66
実施例25	67.3	1.32	56.2	0.62
実施例26	67	1.3	55.2	0.61
実施例27	66.2	1.35	53	0.66
比較例19	72.2	1.05	15	1.11
比較例20	71.9	1	14.7	1.00
比較例21	71.2	1.1	14.0	1.08

[0584]

[表17]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例23を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例23を1としたときの相対値)
実施例28	68	1.33	56.0	0.64
実施例29	68.2	1.34	57.2	0.6
実施例30	67.5	1.32	56.2	0.6
比較例22	72	1.06	14.5	1.10
比較例23	70.9	1	14.0	1.00

[0585]

[表18]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例25を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例25を1としたときの相対値)
実施例31	67.1	1.31	55.0	0.65
実施例32	67.2	1.32	56	0.61
実施例33	67	1.3	55.3	0.6
比較例24	72.2	1.05	14.8	1.10
比較例25	71.9	1	14.7	1.00

[0586] [表19]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例27を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例27を1としたときの相対値)
実施例34	64.1	1.34	53.0	0.62
実施例35	64.2	1.35	54.0	0.58
実施例36	64	1.32	53.3	0.57
比較例26	69.2	1.04	12.8	1.10
比較例27	68.9	1	12.7	1.00

[0587] [表20]

	60°C500cyc時の容量維持率	60°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例29を1としたときの相対値)	80°C500cyc時の容量維持率	80°C500cyc後25°CIV抵抗 (比較例29を1としたときの相対値)
実施例37	64.8	1.34	54.0	0.64
実施例38	65	1.35	55.1	0.61
実施例39	64.7	1.32	54.2	0.6
比較例28	70	1.03	13	1.08
比較例29	70.1	1	13.1	1.00

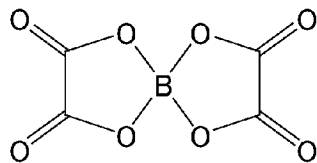
## 請求の範囲

[請求項1]  $\text{LiFSO}_3$ と、一般式(1)：

$\text{LiZ}$

(式中、Zは、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{N}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{PO}_2\text{F}_2$ 、又は、

[化1]



である。)で示される化合物(1)とを含む電解液であって、電解液中のZのモル含有量[Z]に対する $\text{FSO}_3$ のモル含有量[ $\text{FSO}_3$ ]の比[ $\text{FSO}_3$ ]/[Z]が3~1000であることを特徴とする電解液。

[請求項2] 電解液中の $\text{LiFSO}_3$ の濃度が0.01~5.0mol/Lである請求項1記載の電解液。

[請求項3] 請求項1又は2記載の電解液を備えることを特徴とする電気化学デバイス。

[請求項4] 請求項1又は2記載の電解液を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 請求項3記載の電気化学デバイス、又は、請求項4記載のリチウムイオン二次電池を備えることを特徴とするモジュール。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/036898

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01M10/0568 (2010.01) i, H01G11/06 (2013.01) i, H01G11/62 (2013.01) i, H01M10/052 (2010.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0568, H01G11/06, H01G11/62, H01M10/052

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/009994 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 21 January 2016 & US 2017/0222268 A1 & EP 3171445 A1	1-5
A	JP 2015-37012 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 23 February 2015 (Family: none)	1-5

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  
06.11.2018

Date of mailing of the international search report  
20.11.2018

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/036898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-125857 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 06 July 2015 & US 2015/0188196 A1	1-5
A	JP 2011-187440 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 22 September 2011 & US 2012/0308881 A1 & WO 2011/099585 A1 & EP 2535976 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M10/052(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0568, H01G11/06, H01G11/62, H01M10/052			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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) CPlus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	WO 2016/009994 A1(宇部興産株式会社) 2016.01.21 &US 2017/0222268 A1 &EP 3171445 A1	1-5	
A	JP 2015-37012 A(トヨタ自動車株式会社) 2015.02.23 (ファミリーなし)	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>			
* 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 06.11.2018		国際調査報告の発送日 20.11.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政克	4 X 9734
		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
A	JP 2015-125857 A(三洋電機株式会社) 2015.07.06 &US 2015/0188196 A1	1 - 5
A	JP 2011-187440 A(三菱化学株式会社) 2011.09.22 &US 2012/0308881 A1 &WO 2011/099585 A1 &EP 2535976 A1	1 - 5