

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6583267号
(P6583267)

(45) 発行日 令和1年10月2日 (2019. 10. 2)

(24) 登録日 令和1年9月13日 (2019. 9. 13)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M	10/0567	(2010. 01)	HO 1 M	10/0567
HO 1 M	10/0569	(2010. 01)	HO 1 M	10/0569
HO 1 M	10/0568	(2010. 01)	HO 1 M	10/0568
HO 1 M	10/052	(2010. 01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	4/505	(2010. 01)	HO 1 M	4/505

請求項の数 13 (全 75 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-519287 (P2016-519287)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月13日 (2015. 5. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/063770
 (87) 国際公開番号 W02015/174455
 (87) 国際公開日 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)
 審査請求日 平成30年3月8日 (2018. 3. 8)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-100961 (P2014-100961)
 (32) 優先日 平成26年5月14日 (2014. 5. 14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-155364 (P2014-155364)
 (32) 優先日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 安部 浩司
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社内
 (72) 発明者 敷田 庄司
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 宇部興産株式会社内

最終頁に続く

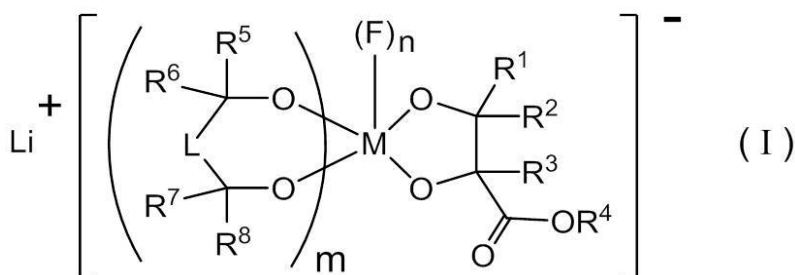
(54) 【発明の名称】 非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及びそれに用いるリチウム塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、下記一般式 (I)、(III) 又は (IV) で表されるリチウム塩から選ばれる一種以上を含有することを特徴とする蓄電デバイス用非水電解液。

【化 1】



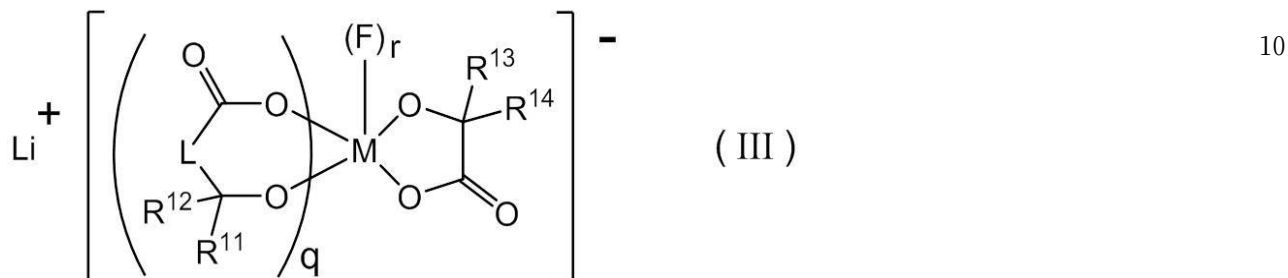
(式中、R¹、R⁵、及びR⁷はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は－C(＝O)－OR⁹基を示し、R²、R³、R⁶、及びR⁸はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、C(R⁵)(R⁶)及びC(R⁷)(R⁸)はそれぞれ独立してC(＝O)を示してもよい。R⁴及びR⁹はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数2～6のアル

ケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M はホウ素原子又はリン原子を示し、m は 0 又は 1 を示し、n は 0、2 又は 4 を示す。M がホウ素原子の場合、 $2m + n = 2$ であり、M がリン原子の場合、 $2m + n = 4$ である。）

【化 2】

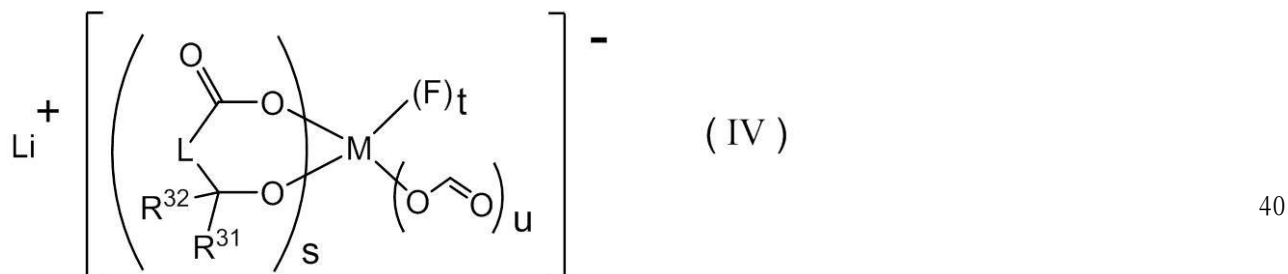


(式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 R^{14} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ は $\text{C}(=\text{O})$ であってもよい。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M はホウ素原子又はリン原子を示し、q は 0 又は 1 を示し、r は 0、2 又は 4 を示す。M がホウ素原子の場合、 $2q + r = 2$ であり、M がリン原子の場合、 $2q + r = 4$ である。）

【化 3】



(式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{31})(\text{R}^{32})$ は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、M はホウ素原子又はリン原子を示し、s は 0～2 の整数を示し、t は 0～5 の整数を示し、u は 1～6 の整数を示す。

前記アルキル基又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M がホウ素原子の場合、 $s = 1$ 、 $2s + t + u = 4$ であり、M がリン原子の場合、 $2s$

+ t + u = 6 である。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表されるリチウム塩が、リチウム ビス (ジメチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) ボレート、リチウム ビス (ジエチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) ボレート、リチウム (ジメチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ボレート、リチウム (ジエチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ボレート、リチウム ジフルオロ (ジメチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) ボレート、リチウム (ジエチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) ジフルオロボレート、リチウム ビス (ジメチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) ジフルオロホスフェート、リチウム ビス (ジエチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) ジフルオロホスフェート、リチウム ジフルオロ (ジメチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ホスフェート、リチウム ジフルオロ (ジエチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ホスフェート、リチウム (ジメチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) テトラフルオロホスフェート、及びリチウム (ジエチルー 2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) テトラフルオロホスフェートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

10

【請求項 3】

前記一般式 (III) で表されるリチウム塩が、リチウム ビス (1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) ボレート、リチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) ボレート、リチウム (1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ボレート、リチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ボレート、リチウム (1- (ジ (2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) ホスホリル) -2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ボレート、リチウム ジフルオロ (1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) ボレート、(1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) ジフルオロボレート、リチウム (1-メトキシカルボニル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ボレート、リチウム (1-エトキシカルボニル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ボレート、リチウム (1- ((2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) カルボニル) -2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ボレート、リチウム ビス (1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) ジフルオロホスフェート、リチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) ジフルオロホスフェート、リチウム ジフルオロ (1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ホスフェート、リチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ジフルオロホスフェート、リチウム ジフルオロ (1- (ジ (2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) ホスホリル) -2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ホスフェート、リチウム (1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) テトラフルオロホスフェート、(1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオラト) テトラフルオロホスフェート、リチウム (1-メトキシカルボニル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ジフルオロホスフェート、リチウム (1-エトキシカルボニル-2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ジフルオロホスフェート、及びリチウム (1- ((2, 2, 2-トリフルオロエトキシ) カルボニル) -2-オキソ-エタンジオラト) (オキサラト) ジフルオロホスフェートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

20

30

40

【請求項 4】

前記一般式 (IV) で表されるリチウム塩が、リチウム ビス (ホルミルオキシ) (オキサラト) ボレート、リチウム ビス (ホルミルオキシ) (マロナト) ボレート、又はリチウム ビス (ホルミルオキシ) (2, 2-ジフルオロマロナト) ボレート、リチウム ホ

50

ルミルオキシペンタフルオロホスフェート、リチウム テトラキス（ホルミルオキシ）（オキサラト）ホスフェート、リチウム ビス（ホルミルオキシ）ビス（オキサラト）ホスフェート、リチウム テトラキス（ホルミルオキシ）（マロナト）ホスフェート、及びリチウム ビス（ホルミルオキシ）ビス（マロナト）ホスフェートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項 1～3 のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 5】

前記一般式（I）、（III）又は（IV）で表されるリチウム塩から選ばれる一種以上を 0.001～10 質量%含む、請求項 1～4 のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 6】

非水溶媒が、環状カーボネート及び鎖状エステルを含む、請求項 1～5 のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 7】

環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、ビニレンカーボネート、及び4-エチニル-1,3-ジオキソラン-2-オンから選ばれる一種又は二種以上を含む、請求項 6 に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 8】

鎖状エステルとして対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方を含み、対称鎖状カーボネートが非対称鎖状カーボネートより多く含まれる、請求項 6 又は 7 に記載の蓄電デバイス用非水電解液。

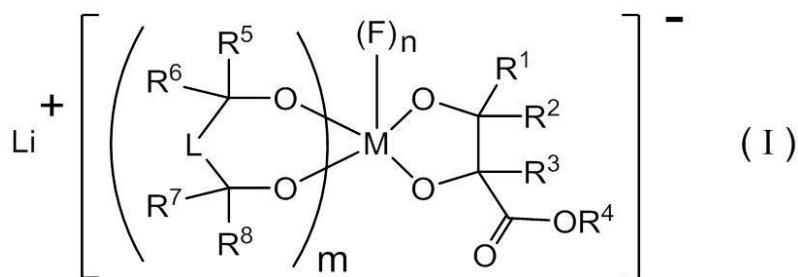
【請求項 9】

電解質塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる 1 種以上のリチウム塩を含む、請求項 1～8 のいずれかに記載の蓄電デバイス用非水電解液。

【請求項 10】

正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記非水電解液が、下記一般式（I）、（III）又は（IV）で表されるリチウム塩から選ばれる一種以上を含有する非水電解液であることを特徴とする蓄電デバイス。

【化 4】



（式中、 R^1 、 R^5 、及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^6 、及び R^8 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ 及び $\text{C}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ はそれぞれ独立して $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。 R^4 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、Lは、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

Mはホウ素原子又はリン原子を示し、mは 0 又は 1 を示し、nは 0、2 又は 4 を示す。Mがホウ素原子の場合、 $2m+n=2$ であり、Mがリン原子の場合、 $2m+n=4$ である

10

20

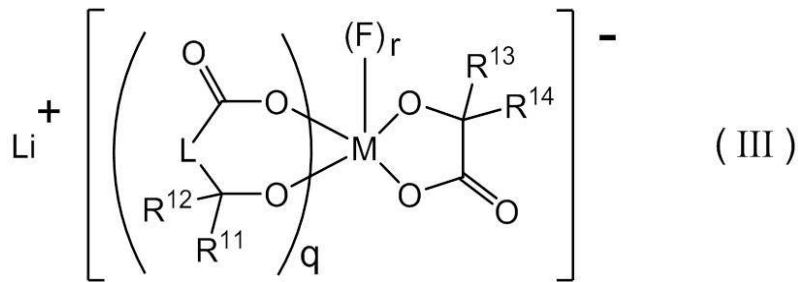
30

40

50

。)

【化 5】



10

(式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 R^{14} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ は $\text{C}(=\text{O})$ であってもよい。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、 L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

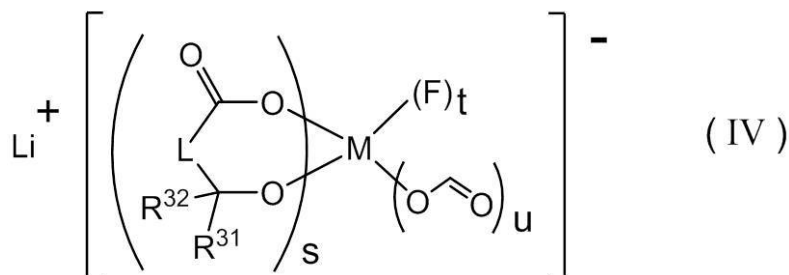
20

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M はホウ素原子又はリン原子を示し、 q は 0 又は 1 を示し、 r は 0、2 又は 4 を示す。 M がホウ素原子の場合、 $2q + r = 2$ であり、 M がリン原子の場合、 $2q + r = 4$ である。

。)

【化 6】



30

(式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{31})(\text{R}^{32})$ は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。 L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、 M はホウ素原子又はリン原子を示し、 s は 0～2 の整数を示し、 t は 0～5 の整数を示し、 u は 1～6 の整数を示す。

40

前記アルキル基又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M がホウ素原子の場合、 $s = 1$ 、 $2s + t + u = 4$ であり、 M がリン原子の場合、 $2s + t + u = 6$ である。

【請求項 11】

正極が正極活物質として、コバルト、マンガン、及びニッケルから選ばれる 1 種又は 2 種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物、又はリチウム含有オリビン型リン酸塩を含む、請求項 10 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 12】

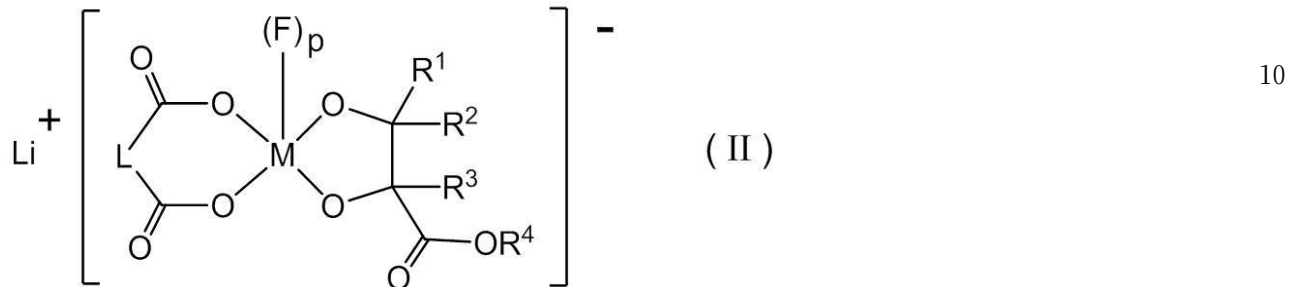
50

負極が負極活物質として、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料、スズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物、及びチタン酸リチウム化合物から選ばれる１種又は２種以上を含む、請求項 10 又は 11 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 13】

下記一般式 (II)、(III) 又は (IV) で表される蓄電デバイス用リチウム塩。

【化 7】

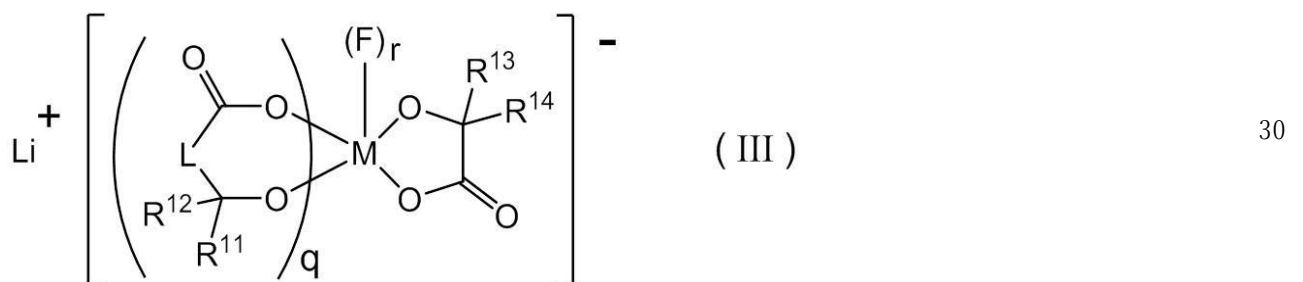


(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基を示し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^4 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M はホウ素原子又はリン原子を示し、p は 0 又は 2 を示し、M がホウ素原子の場合、p は 0 を示し、M がリン原子の場合、p は 2 を示す。)

【化 8】



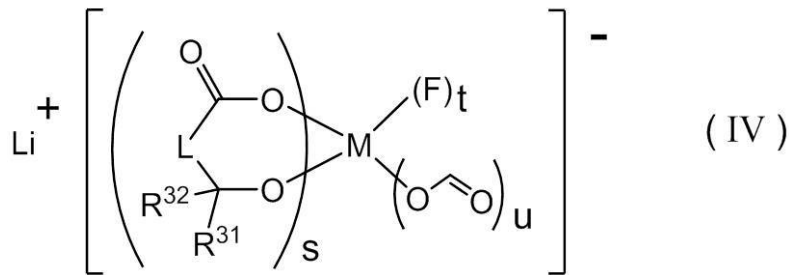
(式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 R^{14} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 $\text{C}(R^{11})(R^{12})$ は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M はホウ素原子又はリン原子を示し、q は 0 又は 1 を示し、r は 0、2 又は 4 を示す。M がホウ素原子の場合、 $2q + r = 2$ であり、M がリン原子の場合、 $2q + r = 4$ である

。)

【化 9】



10

(式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{31})$ (R^{32}) は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、M はホウ素原子又はリン原子を示し、s は 0～2 の整数を示し、t は 0～5 の整数を示し、u は 1～6 の整数を示す。

前記アルキル基又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M がホウ素原子の場合、 $s = 1$ 、 $2s + t + u = 4$ であり、M がリン原子の場合、 $2s + t + u = 6$ である。)

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイスを高電圧で使用した際に電気化学特性を向上できる非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及びそれに用いるリチウム塩に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、蓄電デバイス、特にリチウム二次電池は携帯電話やノート型パソコン等の小型電子機器の電源、電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。中でもタブレット端末やウルトラブック等の薄型電子機器では外装部材にアルミラミネートフィルム等のラミネートフィルムを使用するラミネート型電池や角型電池が用いられることが多いが、これらの電池は、薄型であるため少しの外装部材の膨張等により変形しやすいという問題が生じやすく、その変形が電子機器に与える影響が非常に大きいことが問題である。

30

これらの電子機器や自動車は、真夏の高温下や極寒の低温下等広い温度範囲で使用される可能性があるため、広い温度範囲でバランス良く電気化学特性を向上させることが求められている。

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

40

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

【0003】

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

また、リチウム二次電池の負極としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能

50

な金属化合物（金属単体、金属酸化物、リチウムとの合金等）、及び炭素材料が知られている。特に、炭素材料のうち、例えばコークス、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）等のリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を用いた非水系電解液二次電池が広く実用化されている。

上記の負極材料はリチウム金属と同等の極めて卑な電位でリチウムと電子を貯蔵・放出するために、多くの溶媒が還元分解を受ける可能性を有しており、負極材料の種類に拘らず負極上で電解液中の溶媒が一部還元分解してしまい、分解物の沈着、ガス発生、電極の膨れにより、リチウムイオンの移動が妨げられ、特に電池を高温、高電圧で使用した場合のサイクル特性等の電池特性を低下させる問題や電極の膨れにより電池が変形する等の問題があった。更に、リチウム金属やその合金、スズ又はケイ素等の金属単体や酸化物を負極材料として用いたリチウム二次電池は、初期の容量は高いもののサイクル中に微粉化が進むため、炭素材料の負極に比べて非水溶媒の還元分解が加速的に起こり、電池容量やサイクル特性のような電池性能が大きく低下することや電極の膨れにより電池が変形する等の問題が知られている。

10

【0004】

一方、正極材料として用いられる LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料は、リチウム基準で 3.5 V 以上の貴な電圧でリチウムと電子を貯蔵及び放出するために、特に電池を高温、高電圧で使用した場合において、多くの溶媒が酸化分解を受ける可能性を有しており、正極材料の種類に拘らず正極上で電解液中の溶媒が一部酸化分解してしまい、分解物の沈着により抵抗を増大させたり、溶媒の分解によりガスが発生して電池を膨れさせるという問題があった。

20

そのような状況下、リチウム二次電池が搭載されている電子機器では、電力消費量が増大し、高容量化の一途をたどっている。電子機器からの発熱による電池の温度上昇や、電池の充電設定電圧の高電圧化等、ますます電解液にとっては分解が起こり易くなる環境にあり、ガス発生により、電池が膨れたり、電流遮断等の安全機構が作動して電池が使用出来なくなる等の問題があった。

【0005】

以上のような状況にも関わらず、リチウム二次電池が搭載されている電子機器の多機能化が進み、電力消費量が増大する流れにある。そのため、リチウム二次電池の高容量化はますます進んでおり、電極の密度を高めたり、電池内の無駄な空間容積を減らす等、電池内の非水電解液の占める体積が小さくなっている。従って、少しの非水電解液の分解で、電池を高温、高電圧で使用した場合での電池性能が低下しやすい状況にある。

30

【0006】

特許文献 1 には、リチウムビス〔オキサレート（2-）O, O'〕ボレート等の有機アルカリ金属塩が開示されており、被覆層形成、サイクル性、安全性、導電性及び低温挙動のような性能を向上させる非水性二次リチウムバッテリー用の電解質としての用途が記載されている。

特許文献 2 には、リチウムテトラキス(アセテート)ボレートのような有機ホウ酸リチウム化合物は、双極子モーメントが小さく、誘電率の低いフッ素化溶媒を多量に含む混合溶媒に対しても良好に溶解し、且つ、従来知られている有機リチウム塩と比較して、より低濃度でより高い導電率を得られ、これを溶解してなる非水電解液と高温での保存特性の向上することが示されている。

40

【0007】

【特許文献 1】特開 2000-268863 号

【特許文献 2】特開 2002-193973 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合の電気化学特性を向上させ、更に高電圧、高温保存後の容量維持率を向上させることができるだけでなく、ガス発生を抑

50

制することができる非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及びそれに用いることができる新規なリチウム塩を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記従来技術の非水電解液の性能について詳細に検討した結果、前記特許文献1の非水電解質二次電池では、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合の充放電に伴うガス発生を抑制させるという課題に対してはほとんど効果を発揮できないというのが実情であった。

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物を添加することにより、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合の保存後の容量維持率を向上させることができ、かつガス発生を抑制させることができることを見出し、本発明を完成した。

10

【0010】

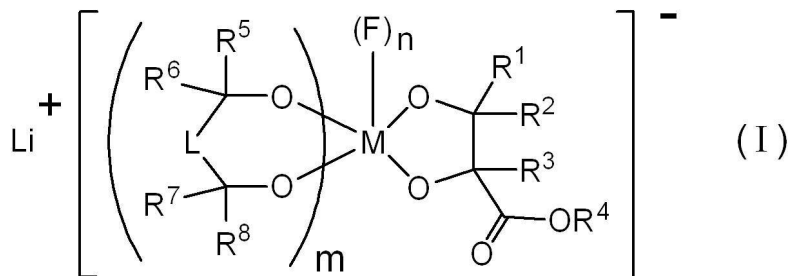
すなわち、本発明は、下記の(1)～(3)を提供するものである。

(1) 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、下記一般式(I)、(III)又は(IV)で表されるリチウム塩から選ばれる一種以上を含有することを特徴とする非水電解液。

【0011】

【化1】

20



【0012】

(式中、 R^1 、 R^5 、及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^6 、及び R^8 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ 及び $\text{C}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ はそれぞれ独立して $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。 R^4 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、Lは、単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示す。

30

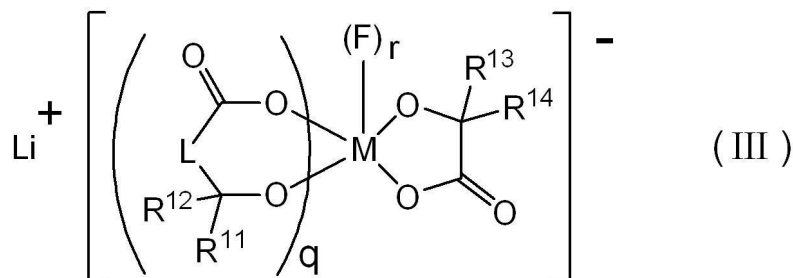
前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

Mはホウ素原子又はリン原子を示し、mは0又は1を示し、nは0、2又は4を示す。Mがホウ素原子の場合、 $2m+n=2$ であり、Mがリン原子の場合、 $2m+n=4$ である。

40

【0013】

【化 2】



10

【0014】

(式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 R^{14} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ は $\text{C}(=\text{O})$ であってもよい。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、 L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

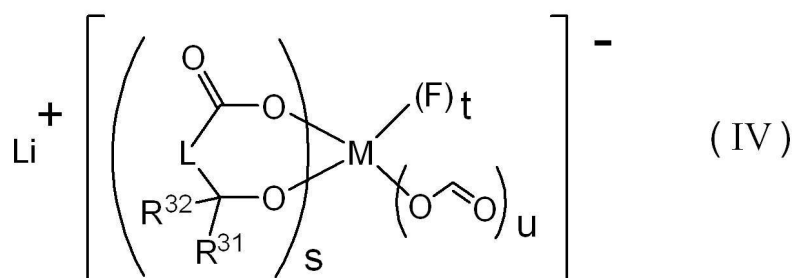
20

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M はホウ素原子又はリン原子を示し、 q は 0 又は 1 を示し、 r は 0、2 又は 4 を示す。 M がホウ素原子の場合、 $2q + r = 2$ であり、 M がリン原子の場合、 $2q + r = 4$ である。)

【0015】

【化 3】



30

【0016】

(式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{31})(\text{R}^{32})$ は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。 L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、 M はホウ素原子又はリン原子を示し、 s は 0～2 の整数を示し、 t は 0～5 の整数を示し、 u は 1～6 の整数を示す。

40

前記アルキル基又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

M がホウ素原子の場合、 $s = 1$ 、 $2s + t + u = 4$ であり、 M がリン原子の場合、 $2s + t + u = 6$ である。)

【0017】

(2) 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記非水電解液が、前記一般式 (I)、(III) 又は (IV) で表されるリ

50

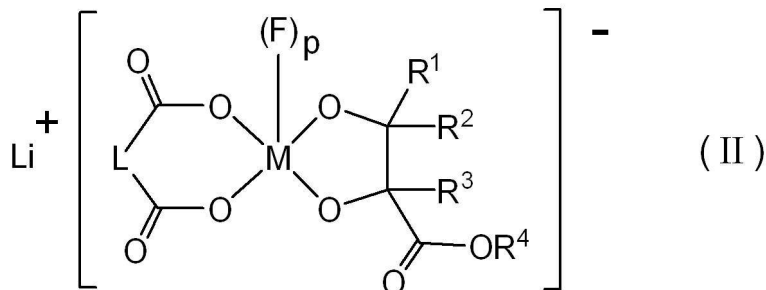
チウム塩から選ばれる一種以上を含有する非水電解液であることを特徴とする蓄電デバイス。

【0018】

(3) 下記一般式 (II)、前記一般式 (III) 又は前記一般式 (IV) で表されるリチウム塩。

【0019】

【化4】



10

【0020】

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基を示し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R^4 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアル

20

キル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、 L は、単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合の電気化学特性を向上させ、更に高電圧、高温保存後の容量維持率を向上させることができるだけでなく、ガス発生を抑制することができる非水電解液、それを用いた蓄電デバイス、及びそれに用いることができる新規なリチウム塩を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0022】

〔非水電解液〕

本発明の非水電解液は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記一般式 (I)、(III) 又は (IV) で表されるリチウム塩から選ばれる一種以上を非水電解液中に含有することを特徴とする。

【0023】

本発明の非水電解液が蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合の電気化学特性を大幅に改善できる理由は明らかではないが、以下のように考えられる。

40

本発明の非水電解液で使用される一般式 (I) で表されるリチウム塩は、 α 、 β -ジヒドロキシカルボン酸エステル構造を有し、更にホウ素原子やリン原子等の金属原子を有する錯体塩である。この α 、 β -ジヒドロキシカルボン酸エステル構造により、電極上の反応性が一段と高くなるため、正極と負極の両方の活性点に素早く反応する。更に、被膜にホウ素原子やリン原子等の金属原子が含まれることでより強固な被膜を形成するため高温、高電圧保存特性を向上させ、溶媒の分解によるガス発生を抑制するものと考えられる。

(以下、「第 1 発明の非水電解液」ともいう)

本発明の非水電解液で使用される一般式 (III) で表されるリチウム塩は、ホスホノヒドロキシカルボン酸構造又はアルコキシカルボニルヒドロキシカルボン酸構造を有し、更

50

にホウ素原子やリン原子等の金属原子を有する錯体塩である。このホスホノヒドロキシカルボン酸構造又はアルコキシカルボニルヒドロキシカルボン酸構造により、電極上の反応性が一段と高くなるため、正極と負極の両方の活性点に素早く反応する。更に、被膜にホウ素原子やリン原子などの金属原子が含まれることでより強固な被膜を形成するため高温、高電圧保存特性を向上させ、広い温度範囲において溶媒の分解によるガス発生を抑制するものと考えられる。(以下、「第2発明の非水電解液」ともいう)

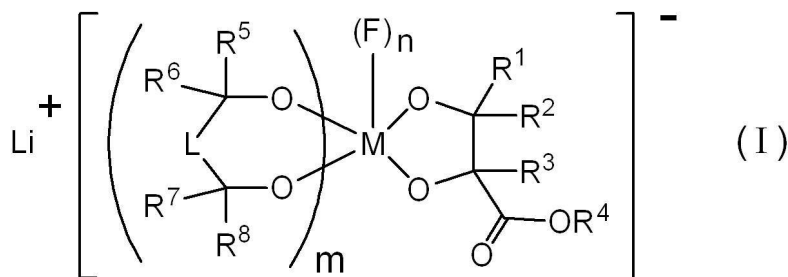
本発明の非水電解液で使用される一般式(IV)で表されるリチウム塩は、ホルミルオキシ基を有し、更にホウ素原子を有する錯体塩である。このホルミルオキシ基により、電極上の反応性が一段と高くなるため、正極と負極の両方の活性点に素早く反応する。更に、被膜にホウ素原子が含まれることでより強固な被膜を形成するため高温、高電圧保存特性を向上させ、溶媒の分解によるガス発生を抑制するものと考えられる。(以下、「第3発明の非水電解液」ともいう)

【0024】

第1発明の非水電解液に含まれるリチウム塩は、下記一般式(I)で表される。

【0025】

【化5】



【0026】

(式中、 R^1 、 R^5 、及び R^7 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^6 、及び R^8 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ 及び $\text{C}(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ はそれぞれ独立して $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。 R^4 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、Lは、単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

Mはホウ素原子又はリン原子を示し、mは0又は1を示し、nは0、2又は4を示す。

Mがホウ素原子の場合、 $2m+n=2$ であり、Mがリン原子の場合、 $2m+n=4$ である。)

【0027】

一般式(I)において、式中、 R^1 、 R^5 、及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基を示し、水素原子、炭素数1又は2のアルキル基、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基が好ましく、水素原子、又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^9$ 基が更に好ましい。

R^2 、 R^3 、 R^6 、及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、水素原子又は炭素数1又は2のアルキル基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

R^4 、及び R^9 は、それぞれ独立して、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～7のシクロアルキル基、少なくとも1つの水素原子

がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、又は少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 6～12 のアリール基を示す。これらの中では、少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキル基、少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 3～6 のシクロアルキル基、少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2～4 のアルケニル基、炭素数 3～5 のアルキニル基、又は少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 6～8 のアリール基が好ましく、少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 5～6 のシクロアルキル基、炭素数 2～3 のアルケニル基、炭素数 3～4 のアルキニル基、又は炭素数 6～8 のアリール基が更に好ましい。

10

L は、単結合、又は少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、単結合、又は少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン基が好ましく、単結合、又は少なくとも 1 つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 のアルキレン基が更に好ましい。

【0028】

前記、 R^1 、 R^5 、及び R^7 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の直鎖のアルキル基；イソプロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等の分枝鎖のアルキル基；フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基； $-C(=O)-OR^9$ 基等が好適に挙げられる。これらの中でも、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又は $-C(=O)-OR^9$ が好ましく、水素原子又は $-C(=O)-OR^9$ が更に好ましい。

20

R^2 、 R^3 、 R^6 、及び R^8 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の直鎖のアルキル基；イソプロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等の分枝鎖のアルキル基等が好適に挙げられ、中でも、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

30

【0029】

R^4 、及び R^9 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の直鎖のアルキル基；イソプロピル基、 sec -ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、 $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミル基等の分枝鎖のアルキル基；2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペン-1-イル基、2-プロペン-1-イル基、2-ブテン-1-イル基、3-ブテン-1-イル基、4-ペンテン-1-イル基、5-ヘキセン-1-イル基、1-プロペン-2-イル基、1-ブテン-2-イル基、2-メチル-2-プロペン-1-イル基等のアルケニル基；2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基等のアルキニル基；フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4- $tert$ -ブチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等のアリール基が好適に挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロ

40

50

ピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、2-プロペン-1-イル基、2-プロピニル基、又は1-メチル-2-プロピニル基が好ましく、メチル基、エチル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエチル基が更に好ましい。

Lの具体例としては、単結合、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基等のアルキレン基；フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-1, 2-ジイル基等のハロゲン化アルキレン基が好適に上げられ、中でも単結合、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基、又はジフルオロメチレン基が好ましく、単結合、メチレン基、又はジフルオロメチレン基が更に好ましい。

【0030】

10

また、 α , β -ジヒドロキシカルボン酸エステル構造は、2つの場合より、1つの場合が好ましく、更に、ホウ素原子又はリン原子上にフッ素原子や $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基のような電子吸引基が置換されていると α , β -ジヒドロキシカルボン酸エステル構造を有する本発明のリチウム塩の反応性が高まり、高温下で電気化学特性が向上するためより好ましい。

【0031】

一般式(I)においては、光学異性体が存在し得る。光学異性体については、R体、S体が存在し得るが、本発明においてはそのいずれも本発明の効果を奏する。また、前記光学異性体は任意の比率の混合物として用いることもでき、光学異性体の一方が過剰に存在する場合(光学活性体)又は光学異性体が同量で存在する場合(ラセミ体)のいずれの場合も本発明の効果を有する。

20

更に、一般式(I)において、 R^1 と R^2 が同一でない場合、又はmが1を示し、 R^5 と R^6 、又は R^7 と R^8 が同一でない場合には、不斉炭素を2つ以上有する場合があることから、上記光学異性体以外にも、ジアステレオマーが存在し得る。ジアステレオマーについては、その化学的、又は電気化学的性質は必ずしも同一ではないことから、ジアステレオマーの存在比によって、本発明の効果の程度が異なる場合があるが、それら光学異性体のいずれかを単独又は複数の混合物で用いた場合においても本発明の効果を有する。

【0032】

一般式(I)で表されるリチウム塩としては、具体的に以下のリチウム塩が好適に挙げられる。

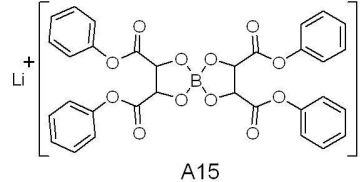
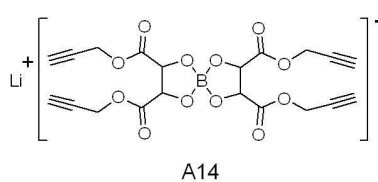
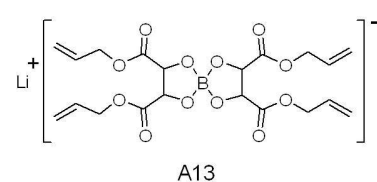
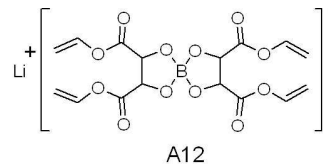
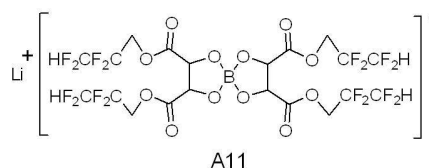
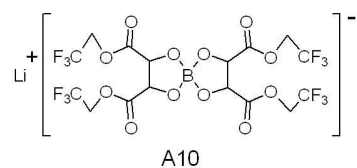
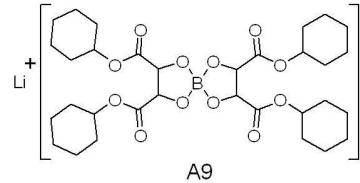
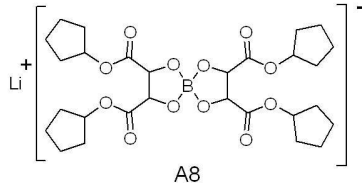
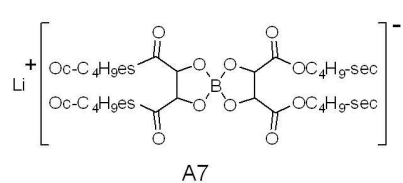
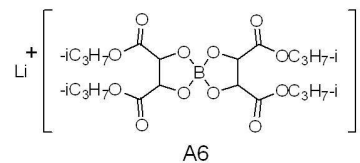
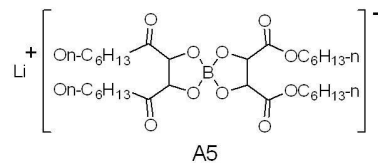
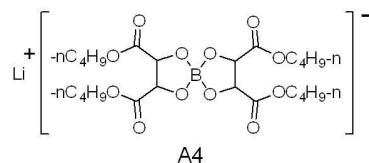
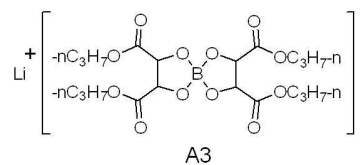
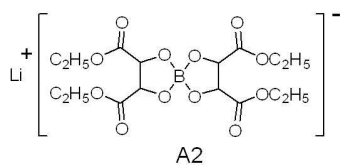
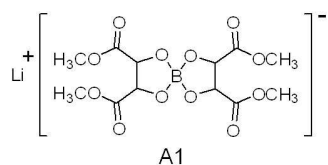
30

【0033】

(i) Mがホウ素原子の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

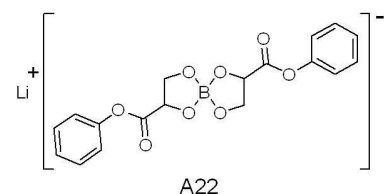
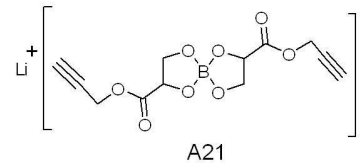
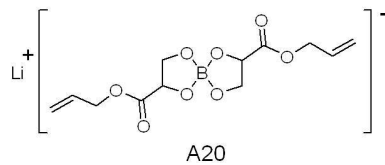
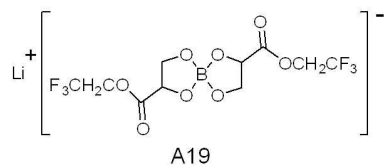
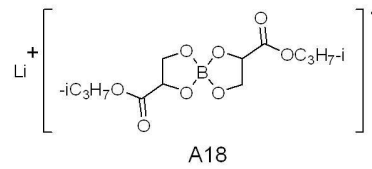
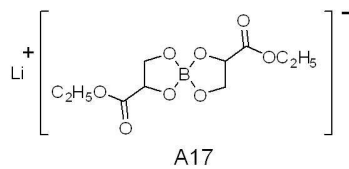
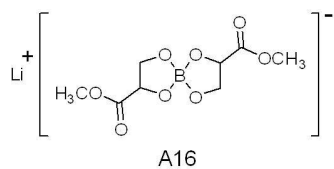
【0034】

【化 6】



【 0 0 3 5 】

【化 7】



【 0 0 3 6 】

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3))_2 \right]^-$$

A23

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5))_2 \right]^-$$

A24

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i}))_2 \right]^-$$

A25

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CF}_3))_2 \right]^-$$

A26

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2))_2 \right]^-$$

A27

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}))_2 \right]^-$$

A28

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5))_2 \right]^-$$

A29

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3))_2 \right]^-$$

A30

$$\text{Li}^+ \left[\text{B}(\text{O}=\text{C})_2(\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3))_2 \right]^-$$

A31

10

20

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A32} \right]^-$$

A32

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A33} \right]^-$$

A33

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A34} \right]^-$$

A34

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A35} \right]^-$$

A35

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A36} \right]^-$$

A36

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A37} \right]^-$$

A37

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A38} \right]^-$$

A38

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A39} \right]^-$$

A39

$$\text{Li}^+ + \left[\text{A40} \right]^-$$

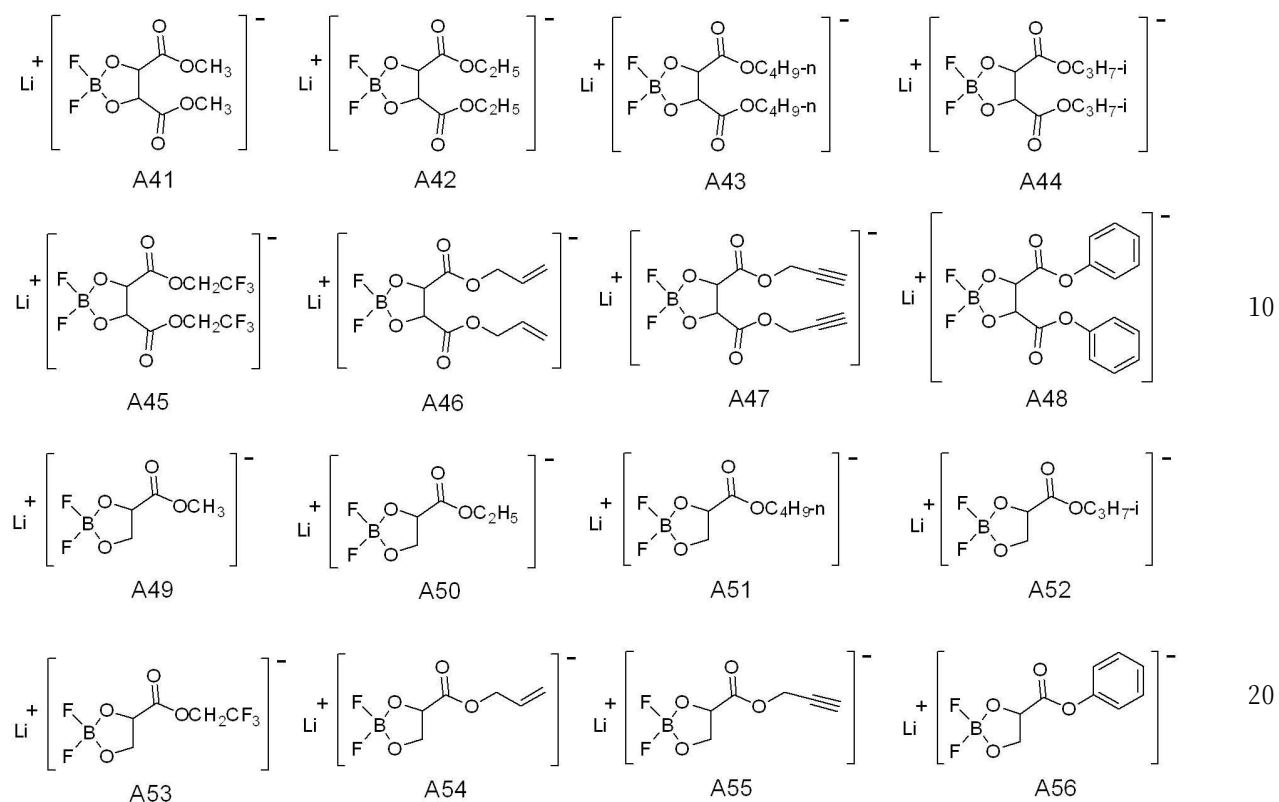
A40

30

40

【 0 0 3 8 】

【化 1 0】



【0039】

(i i) Mがリン素原子の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

【0040】

【 0 0 4 2 】

B23

B24

B25

B26

B27

B28

B29

B30

B31

10

20

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \right]^-$$

B32

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \right]^-$$

B33

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7\text{-i} \right]^-$$

B34

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CF}_3 \right]^-$$

B35

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH=CH}_2 \right]^-$$

B36

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \right]^-$$

B37

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5 \right]^-$$

B38

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \right]^-$$

B39

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \right]^-$$

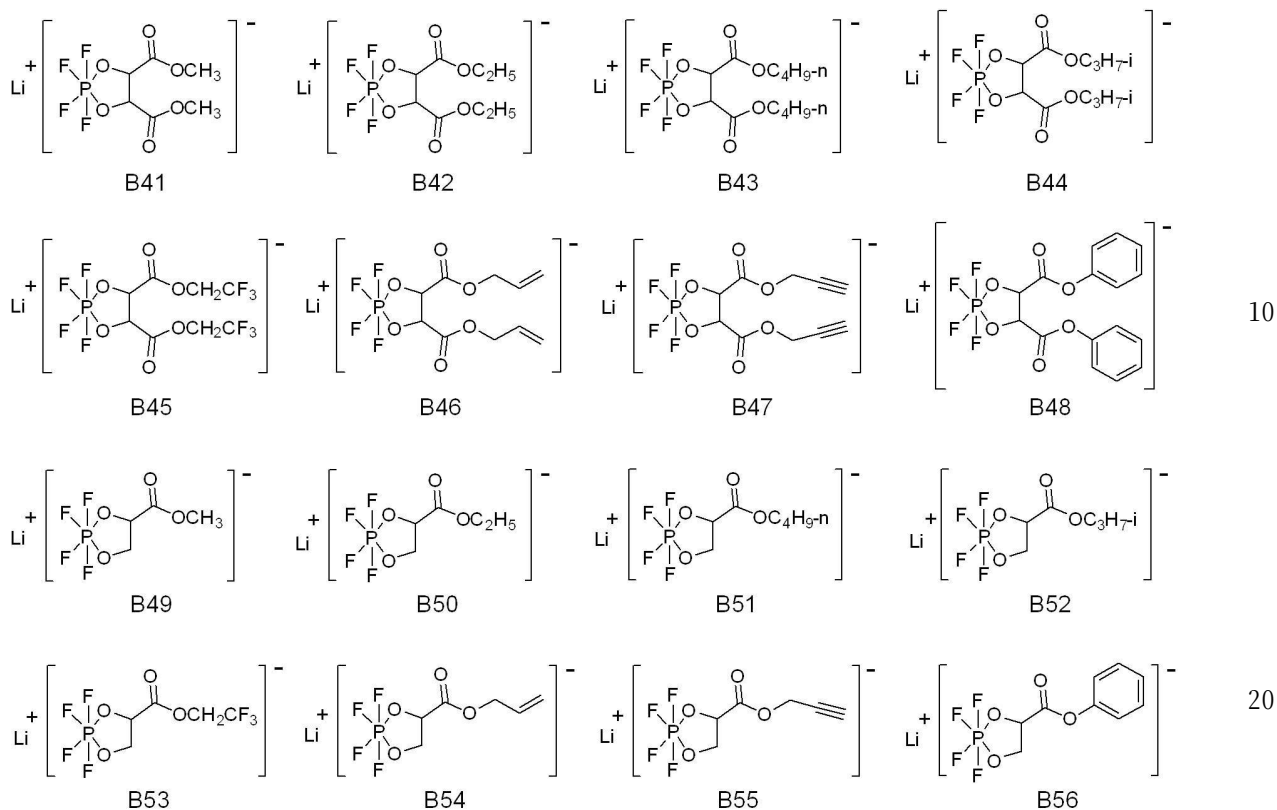
B40

30

40

【 0 0 4 4 】

【化 1 5】



【0045】

上記リチウム塩の中でも A 1、A 2、A 6、A 10、A 13、A 14、A 16～A 21、A 23～A 28、A 31～A 37、A 40～A 42、A 44～A 47、A 49、A 50、A 52～A 55、B 1、B 2、B 6、B 10、B 13、B 14、B 16～B 21、B 23～B 28、B 31～B 37、B 40～B 42、B 44～B 47、B 49、B 50、及び B 52～B 55 の構造式を有するリチウム塩がより好ましく、A 1、A 2、A 10、A 23、A 24、A 26、A 31、A 41、A 42、A 45、B 1、B 2、B 10、B 23、B 24、B 26、B 31、B 41、B 42、又は B 45 が更に好ましい。

【0046】

これらの中でも、特に好ましいリチウム塩は、リチウム ビス（ジメチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）ボレート（構造式 A 1）、リチウム ビス（ジエチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）ボレート（構造式 A 2）、リチウム（ジメチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）（オキサラト）ボレート（構造式 A 23）、リチウム（ジエチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）（オキサラト）ボレート（構造式 A 24）、リチウム ジフルオロ（ジメチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）ボレート（構造式 A 41）、リチウム（ジエチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）ジフルオロボレート（構造式 A 42）、リチウム ビス（ジメチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）ジフルオロホスフェート（構造式 B 1）、リチウム ビス（ジエチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）ジフルオロホスフェート（構造式 B 2）、リチウム ジフルオロ（ジメチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）（オキサラト）ホスフェート（構造式 B 23）、リチウム ジフルオロ（ジエチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）（オキサラト）ホスフェート（構造式 B 24）、リチウム（ジメチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）テトラフルオロホスフェート（構造式 B 41）、及びリチウム（ジエチルー 2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタン ジオエート）テトラフルオロホスフェート（構造式 B 42）から選ばれる一種又は二種以上である。

ただし、ここで「k0」は、金属がO（酸素）原子で配位していることを示す。

【0047】

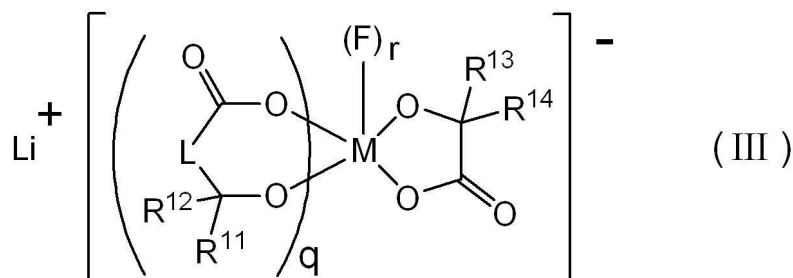
第1発明の非水電解液において、一般式（I）で表されるリチウム塩の含有量は、非水電解液中に0.001～10質量%が好ましい。該含有量が10質量%以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましい。また、その上限は、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

【0048】

第2発明の非水電解液に含まれるリチウム塩は、下記一般式（III）で表される。

【0049】

【化16】



【0050】

（式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 R^{12} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 R^{14} は $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ は $\text{C}(=\text{O})$ であってもよい。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、Lは、単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示す。

前記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアルキレン基の少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

Mはホウ素原子又はリン原子を示し、qは0又は1を示し、rは0、2又は4を示す。Mがホウ素原子の場合、 $2q + r = 2$ であり、Mがリン原子の場合、 $2q + r = 4$ である。）

【0051】

一般式（III）において、式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を示し、水素原子又は炭素数1又は2のアルキル基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

R^{12} は水素原子、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基を示し、水素原子、炭素数1又は2のアルキル基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^{15}$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基が好ましく、水素原子

又は $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基が更に好ましい。

R^{14} は $-C(=O)-OR^{15}$ 基、 $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基、 $-P(=O)(-R^{18})(-OR^{19})$ 基、又は $-P(=O)(-R^{20})(-R^{21})$ 基を示し、 $-C(=O)-OR^{15}$ 基、又は $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基が好ましく、 $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基が更に好ましい。

$C(R^{11})(R^{12})$ は $C(=O)$ を示してもよい。

【0052】

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} は、それぞれ独立して、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～7のシクロアルキル基、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基を示し、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～6のシクロアルキル基、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルケニル基、炭素数3～5のアルキニル基、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～8のアリール基が好ましく、少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、炭素数3～4のアルキニル基、又は炭素数6～8のアリール基が更に好ましい。

Lは、単結合、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基を示し、単結合、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1又は2のアルキレン基が好ましく、単結合、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1のアルキレン基（メチレン基）が更に好ましい。

Mはホウ素原子又はリン原子を示し、ホウ素原子が好ましい。

【0053】

前記 R^{11} 及び R^{13} の具体例としては、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ブチル基等の直鎖のアルキル基；イソプロピル基、*sec*-ブチル基、又は*tert*-ブチル基等の分枝鎖のアルキル基；フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、トリフルオロメチル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエチル基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

R^{12} の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ブチル基等の直鎖のアルキル基；イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の分枝鎖のアルキル基；フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基； $-C(=O)-OR^{15}$ 基、 $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基、 $-P(=O)(-R^{18})(-OR^{19})$ 基、又は $-P(=O)(-R^{20})(-R^{21})$ 基等が好適に挙げられる。これらの中でも、水素原子、メチル基、エチル基、 $-C(=O)-OR^{15}$ 基、 $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基、 $-P(=O)(-R^{18})(-OR^{19})$ 基、又は $-P(=O)(-R^{20})(-R^{21})$ 基が好ましく、水素原子、 $-C(=O)-OR^{15}$ 基、又は $-P(=O)(-OR^{16})(-OR^{17})$ 基が更に好ましい。

【0054】

R¹⁴の具体例としては、ジメトキシホスホリル基、ジエトキシホスホリル基、ジプロポキシホスホリル基、ジブトキシホスホリル基、ジ（イソプロポキシ）ホスホリル基、ジ（シクロヘキシルオキシ）ホスホリル基、ジ（2, 2, 2-トリフルオロエトキシ）ホスホリル基、ジ（2-プロペン-1-イルオキシ）ホスホリル基、ジ（2-プロピニルオキシ）ホスホリル基等のジアルコキシホスホリル基；ジフェノキシホスホリル基等のジアリールオキシホスホリル基；メトキシ（メチル）ホスホリル基、エトキシ（エチル）ホスホリル基、プロポキシ（プロピル）ホスホリル基等のアルコキシ（アルキル）ホスホリル基；フェノキシ（フェニル）ホスホリル基等のアリールオキシ（アリール）ホスホリル基；ジメチルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、ジプロピルホスホリル基等のジアルキルホスホリル基；ジフェニルホスホリル基等のジアリールホスホリル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル基、2-プロペン-1-イルオキシカルボニル基、2-プロピニルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基が好適に挙げられる。

10

これらの中でも、ジメトキシホスホリル基、ジエトキシホスホリル基、ジプロポキシホスホリル基、ジブトキシホスホリル基、ジ（イソプロポキシ）ホスホリル基、ジ（2, 2, 2-トリフルオロエトキシ）ホスホリル基、ジ（2-プロペン-1-イルオキシ）ホスホリル基、ジ（2-プロピニルオキシ）ホスホリル基、メトキシ（メチル）ホスホリル基、エトキシ（エチル）ホスホリル基、ジメチルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル基、2-プロペン-1-イルオキシカルボニル基、又は2-プロピニルオキシカルボニル基が好ましく、ジメトキシホスホリル基、ジエトキシホスホリル基、ジ（2, 2, 2-トリフルオロエトキシ）ホスホリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル基が更に好ましい。

20

【0055】

R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、及びR²¹の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の直鎖のアルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基等の分枝鎖のアルキル基；2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、1-プロペン-1-イル基、2-プロペン-1-イル基、2-ブテン-1-イル基、3-ブテン-1-イル基、4-ペンテン-1-イル基、5-ヘキセン-1-イル基、1-プロペン-2-イル基、1-ブテン-2-イル基、2-メチル-2-プロペン-1-イル基等のアルケニル基；エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、等のアルキニル基；フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基等のアリール基等が好適に挙げられる。

30

40

これらの中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、2-プロペン-1-イル基、2-プロピニル基、又は1-メチル-2-プロピニル基が好ましく、メチル基、エチル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエチル基が更に好ましい。

Lの具体例としては、単結合、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、1, 1, 2, 2-テトラ

50

【 0 0 5 6 】

【 0 0 5 7 】

【 0 0 5 8 】

【 0 0 5 9 】

【化 1 7】

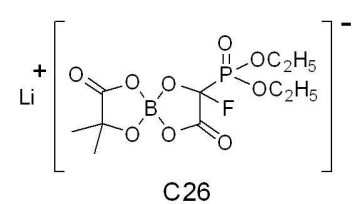
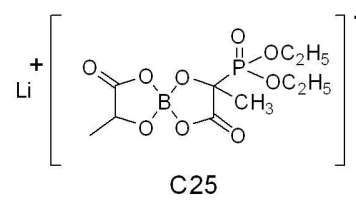
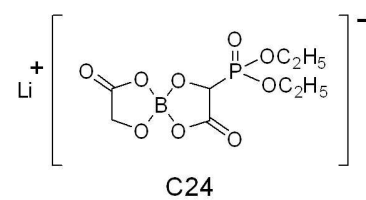
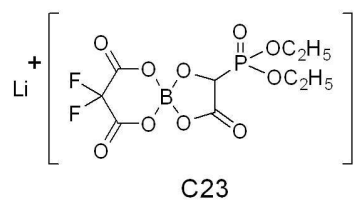
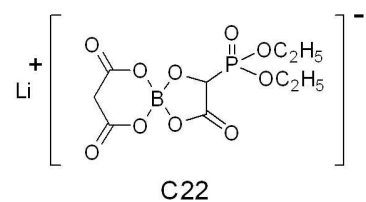
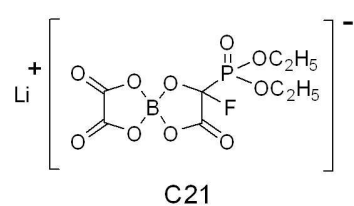
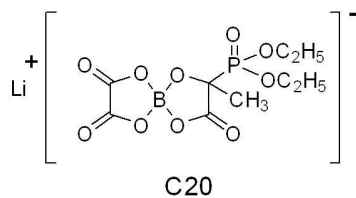
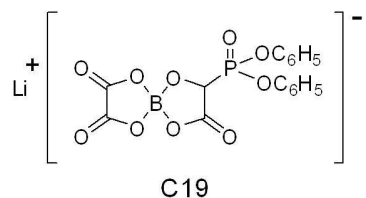
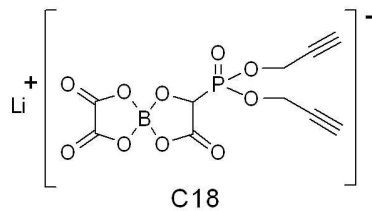
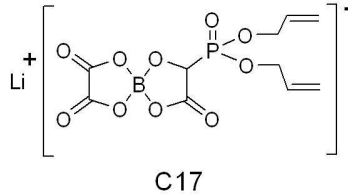
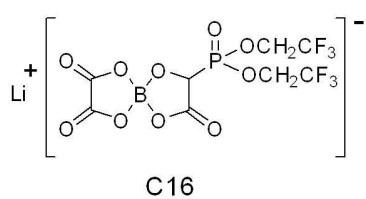
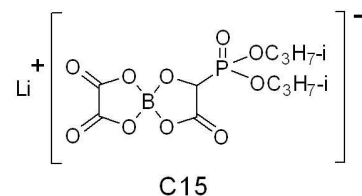


30

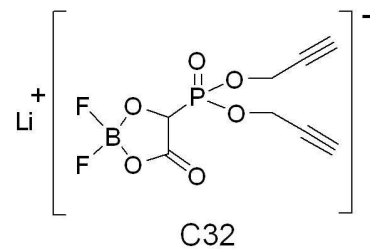
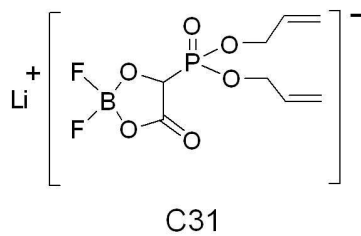
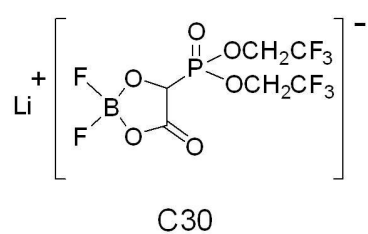
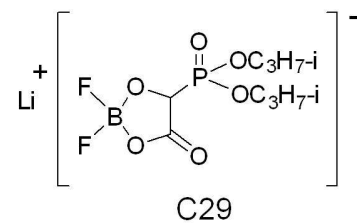
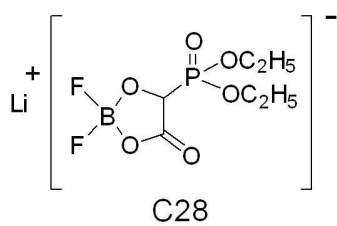
【 0 0 6 0 】

$$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{O}_4\text{B}(\text{OCH}_3)_2 \right]^-$$

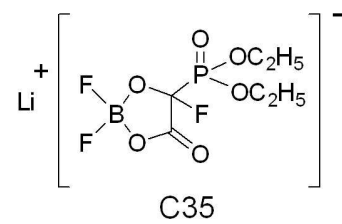
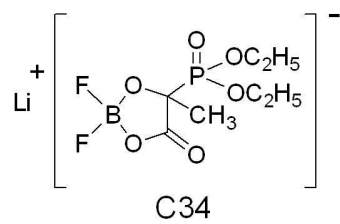
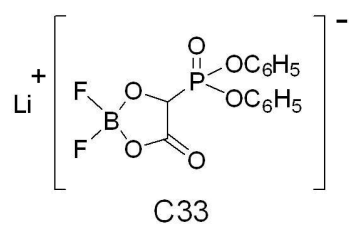
C13



【 0 0 6 1 】

$$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2 \right]^-$$


10



20

【 0 0 6 2 】

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2 \right]^-$$

C36

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2 \right]^-$$

C37

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \right]^-$$

C38

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3))_2 \right]^-$$

C39

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5))_2 \right]^-$$

C40

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5))_2 \right]^-$$

C41

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2 \right]^-$$

C42

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2 \right]^-$$

C43

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \right]^-$$

C44

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3))_2 \right]^-$$

C45

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5))_2 \right]^-$$

C46

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5))_2 \right]^-$$

C47

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2 \right]^-$$

C48

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2 \right]^-$$

C49

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \right]^-$$

C50

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3))_2 \right]^-$$

C51

$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5))_2 \right]^-$$

C52

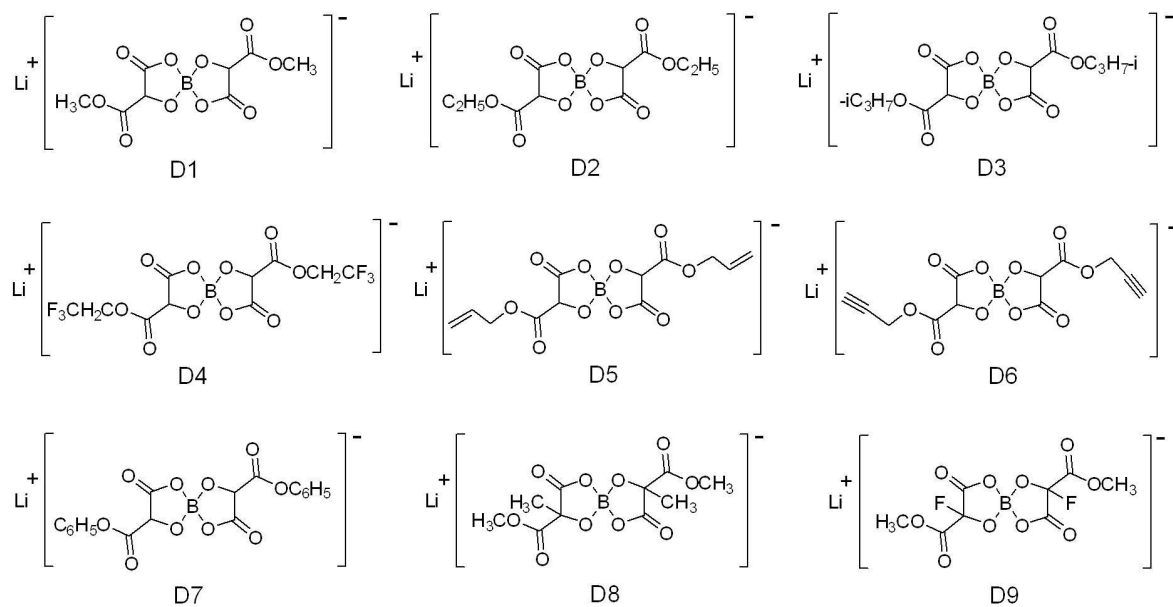
$$\text{Li}^+ + \left[\text{C}_3\text{H}_7\text{B}(\text{OCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5))_2 \right]^-$$

C53

(ii) Mがホウ素原子、R¹⁻⁴が-C(=O)-OR¹⁻⁵基の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

40

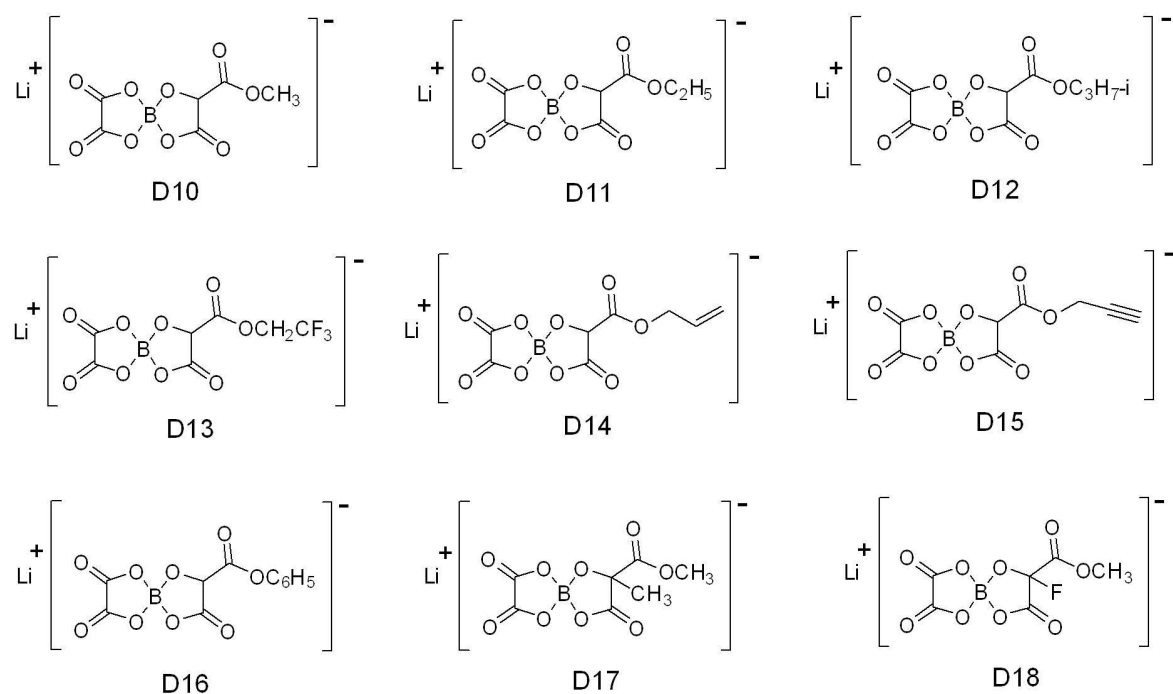
【化 2 1】



10

【0065】

【化 2 2】

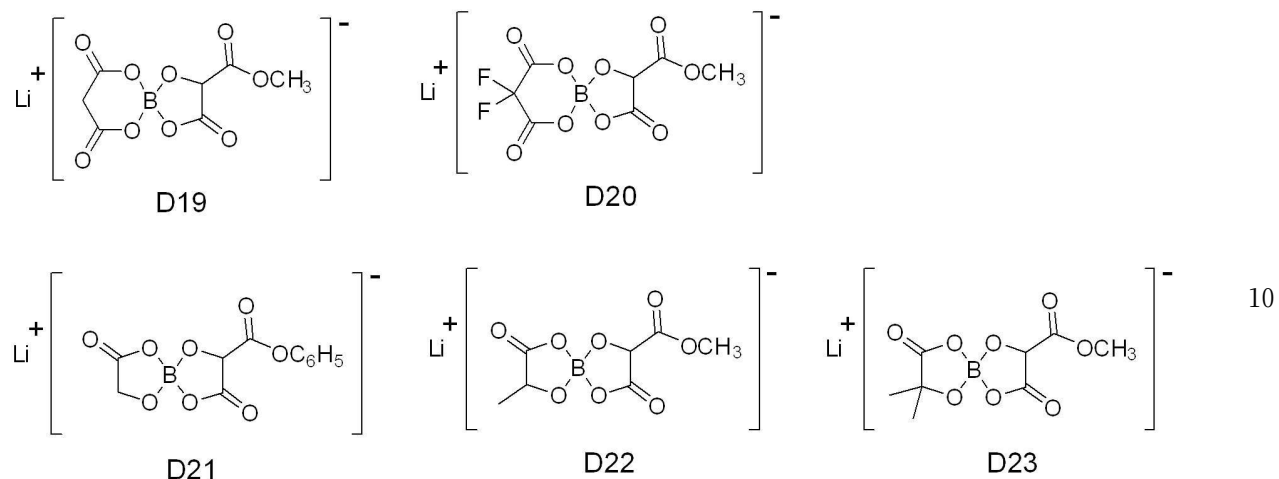


30

【0066】

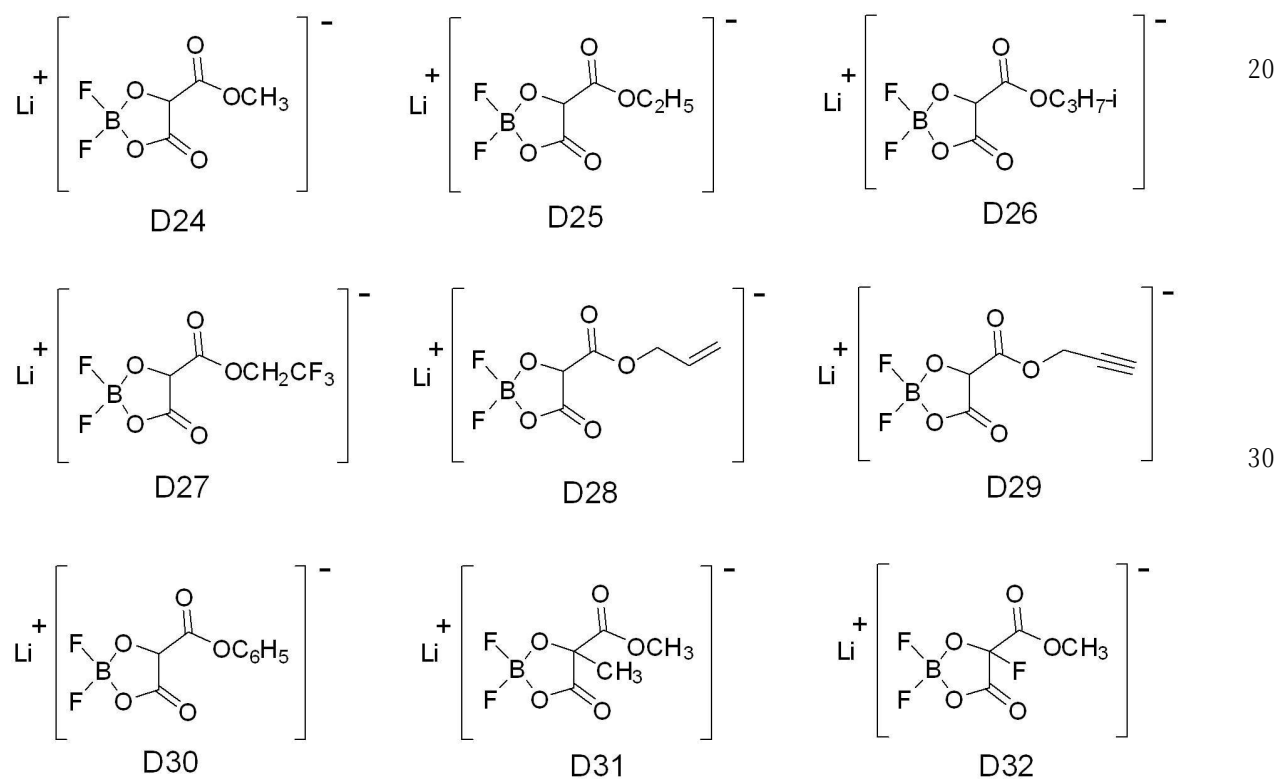
40

【化 2 3】



【0067】

【化 2 4】



30

【0068】

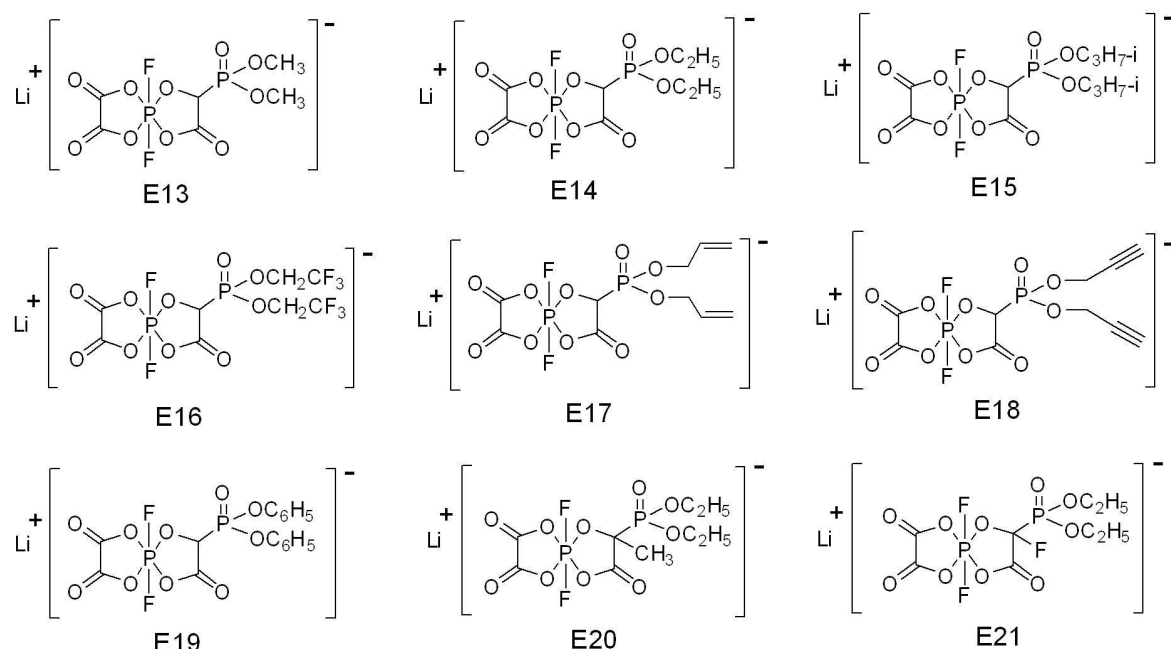
(iii) Mがリン原子、 R^{14} が $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OR}^{16})(-\text{OR}^{17})$ 基、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{18})(-\text{OR}^{19})$ 基、又は $-\text{P}(=\text{O})(-\text{R}^{20})(-\text{R}^{21})$ 基の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

【0069】

40

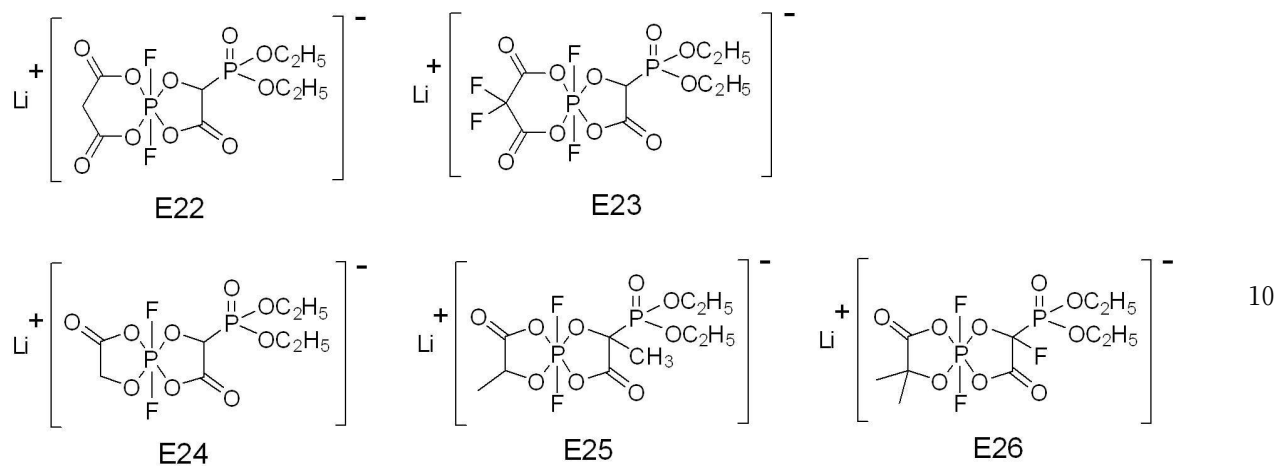
[illegible]

【化 2 6】



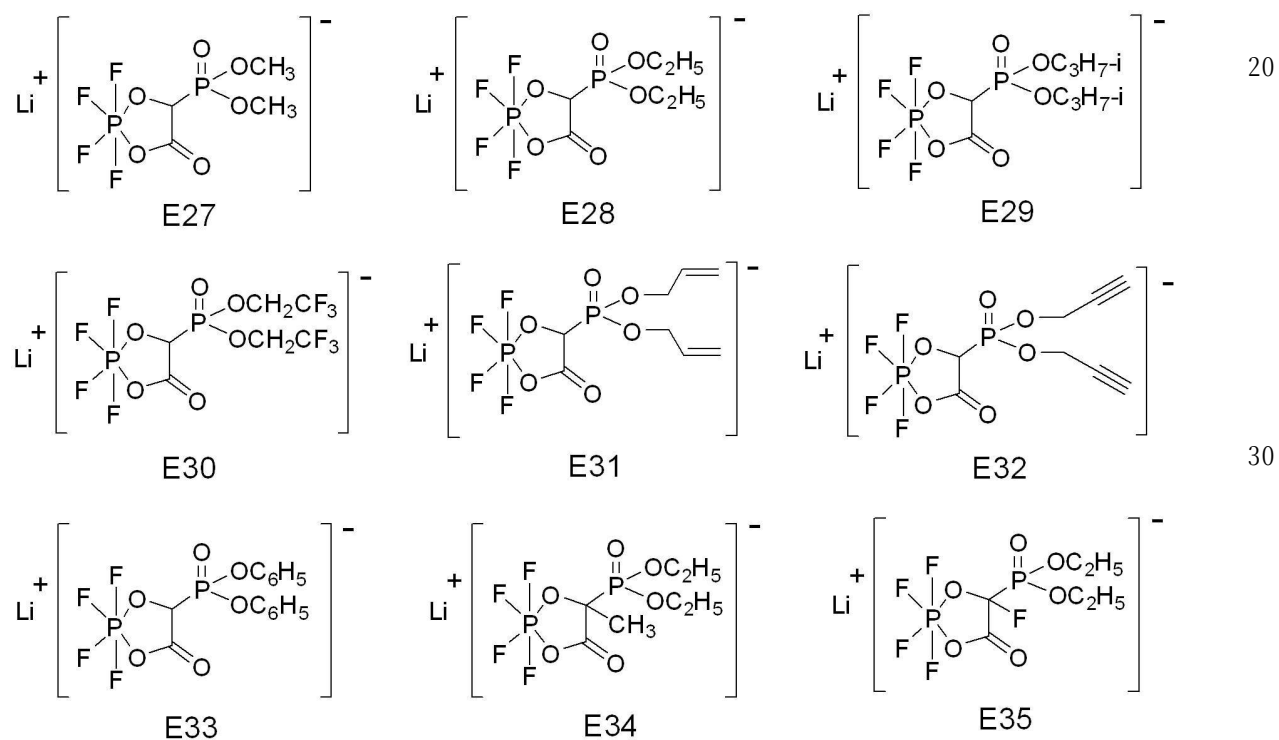
【 0 0 7 1 】

【化 2 7】



【0 0 7 2】

【化 2 8】



【0 0 7 3】

$\text{Li}^+ \left[\text{E36} \right]^-$ $\text{Li}^+ \left[\text{E37} \right]^-$ $\text{Li}^+ \left[\text{E38} \right]^-$

$\text{Li}^+ + \left[\text{E39} \right]^-$
 $\text{Li}^+ + \left[\text{E40} \right]^-$
 $\text{Li}^+ + \left[\text{E41} \right]^-$

E39
E40
E41

E42 **E43** **E44**

E45 **E46** **E47**

【化 3 0】

$$\begin{array}{ccc} \text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{P}(\text{F})_2-\text{O}-\text{P}(\text{F})(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)=\text{O} \end{array} \right]^- & \text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{P}(\text{F})_2-\text{O}-\text{P}(\text{F})(\text{O}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)=\text{O} \end{array} \right]^- & \text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{P}(\text{F})_2-\text{O}-\text{P}(\text{F})(\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)=\text{O} \end{array} \right]^- \\ \text{E48} & \text{E49} & \text{E50} \end{array}$$
$$\text{Li}^+ \left[\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2 \right]^- \quad \text{E51}$$

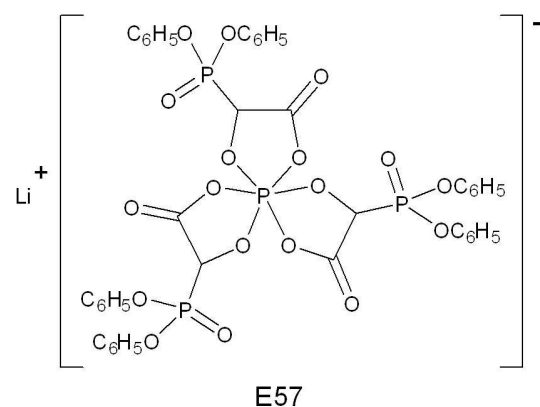
$$\text{Li}^+ \left[\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \right]^- \quad \text{E52}$$

$$\text{Li}^+ \left[\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]^- \quad \text{E53}$$

【 0 0 7 5 】

Li⁺ +

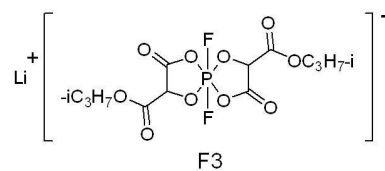
10



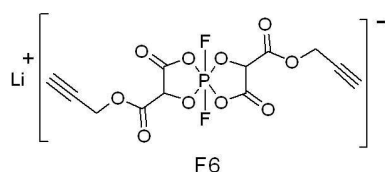
20

(iv) Mがリン原子、 R^{1-4} が $-C(=O)-OR^{1-5}$ 基の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

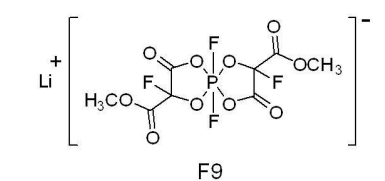
【化 3 2】



30



40



【 0 0 7 8 】

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_3 \right]^-$
F10

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \right]^-$
F11

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{i} \right]^-$
F12

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \right]^-$
F13

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \right]^-$
F14

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \right]^-$
F15

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \right]^-$
F16

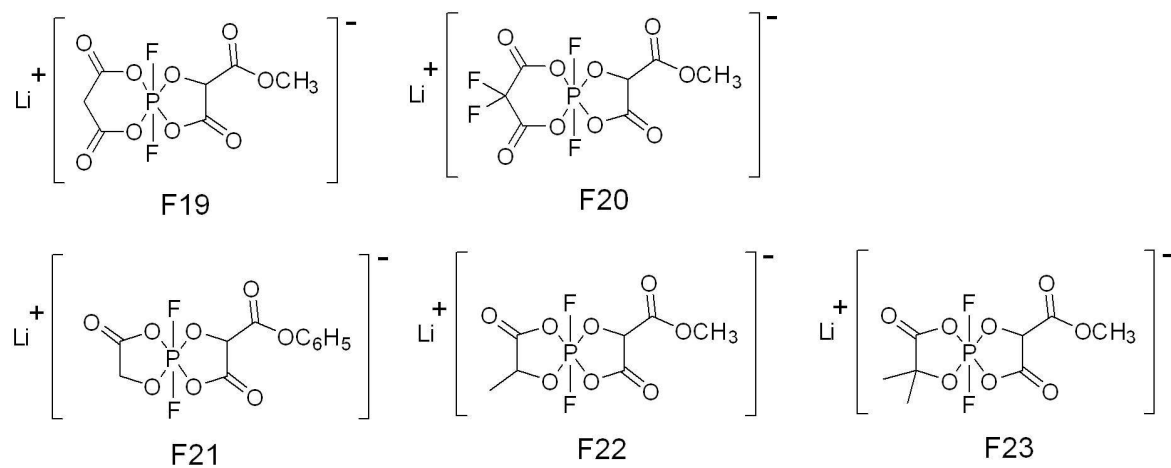
$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 \right]^-$
F17

$\text{Li}^+ \left[\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_5\text{P}(\text{O})_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 \right]^-$
F18

10

20

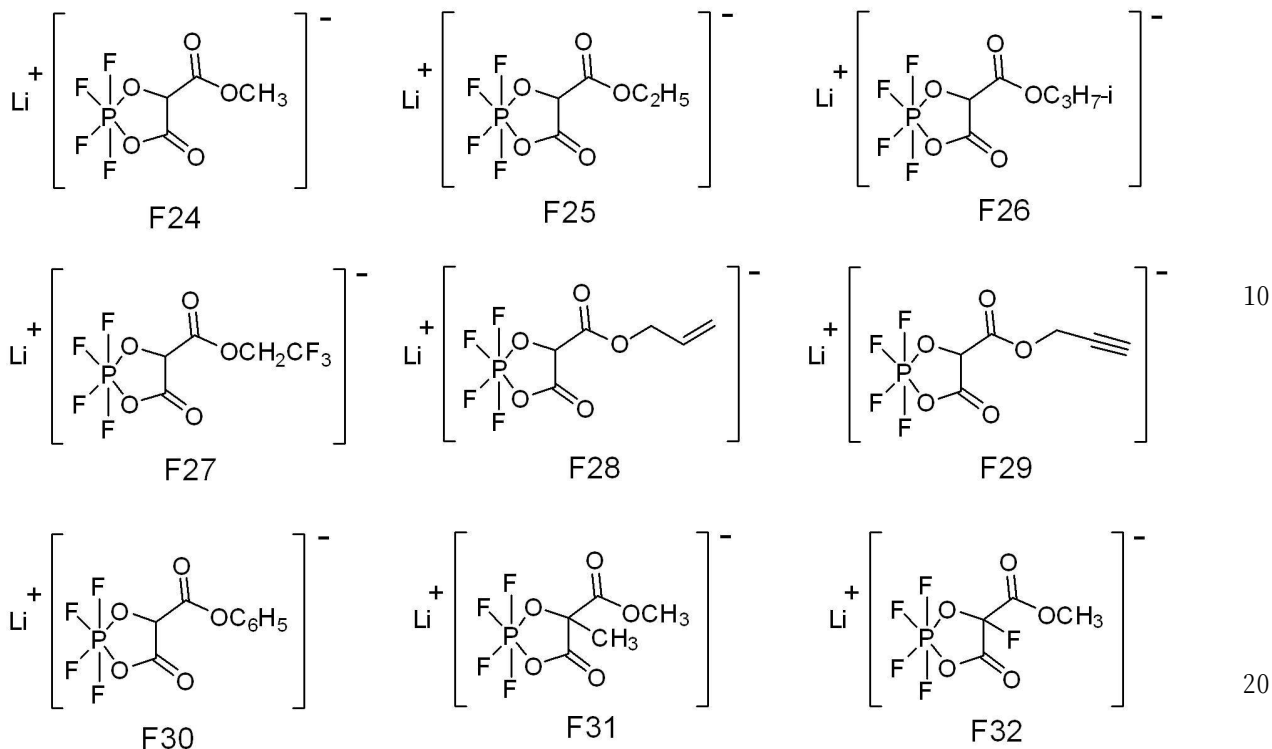
【化 3 4】



30

【 0 0 8 0 】

【化 3 5】



【0081】

上記リチウム塩の中でも C 1 ~ C 5、C 7 ~ C 9、C 11 ~ C 18、C 20 ~ C 23、C 27 ~ C 32、C 34 ~ C 37、C 39、C 40、C 42、C 43、C 45、C 46、C 48、C 49、C 51、C 52、D 1 ~ D 6、D 8 ~ D 15、D 17 ~ D 20、D 24 ~ D 29、D 31、D 32、E 1 ~ E 5、E 7 ~ E 9、E 11 ~ E 18、E 20 ~ E 23、E 27 ~ E 32、E 34 ~ E 37、E 39、E 40、E 42、E 43、E 45、E 46、E 48、E 49、E 51、E 52、E 54 ~ E 57、F 1 ~ 6、F 8 ~ F 15、F 17 ~ F 20、F 24 ~ F 29、F 31、又は F 32 の構造式を有するリチウム塩がより好ま

30

【0082】

これらの中でも、特に好ましいリチウム塩は、リチウム ビス（1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオリト）ボレート（構造式 C 1）、リチウム ビス（1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオリト）ボレート（構造式 C 2）、リチウム（1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオリト）（オキサラト）ボレート（構造式 C 13）、リチウム（1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオリト）（オキサラト）ボレート（構造式 C 14）、リチウム（1-（ジ（2、2、2-トリフルオロエトキシ）ホスホリル）-2-オキソ-エタンジオリト）（オキサラト）ボレート（構造式 C 16）、リチウム ジフルオロ（1-ジメトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオリト）ボレート（構造式 C 27）、（1-ジエトキシホスホリル-2-オキソ-エタンジオリト）ジフルオロボレート（構造式 C 28）、リチウム（1-メトキシカルボニル-2-オキソ-エタンジオリト）（オキサラト）ボレート（構造式 D 10）、リチウム（1-エトキシカルボニル-2-オキソ-エタンジオリト）（オキサラト）ボレート（構造式 D 11）、リチウム（1-（（2、2、2-トリフルオロエトキシ）カ

40

50

ルボニル) - 2 - オキソ - エタンジオリート) (オキサラト) ボレート (構造式 D 1 3)、
 リチウム ビス (1 - ジメトキシホスホリル - 2 - オキソ - エタンジオリート) ジフルオロ
 ホスフェート (構造式 E 1)、リチウム ビス (1 - ジエトキシホスホリル - 2 - オキソ
 - エタンジオリート) ジフルオロホスフェート (構造式 E 2)、リチウム ジフルオロ (1
 - ジメトキシホスホリル - 2 - オキソ - エタンジオリート) (オキサラト) ホスフェート (10
 構造式 E 1 3)、リチウム (1 - ジエトキシホスホリル - 2 - オキソ - エタンジオリート
) (オキサラト) ジフルオロホスフェート (構造式 E 1 4)、リチウム ジフルオロ (1
 - (ジ (2、2、2 - トリフルオロエトキシ) ホスホリル) - 2 - オキソ - エタンジオリ
 ト) (オキサラト) ホスフェート (構造式 E 1 6)、リチウム (1 - ジメトキシホスホ
 リル - 2 - オキソ - エタンジオリート) テトラフルオロホスフェート (構造式 E 2 7)、
 (1 - ジエトキシホスホリル - 2 - オキソ - エタンジオリート) テトラフルオロホスフェート
 (構造式 E 2 8)、リチウム トリス (1 - ジメトキシホスホリル - 2 - オキソ - エタン
 ジオリート) ホスフェート (構造式 E 5 4)、リチウム トリス (1 - ジエトキシホスホ
 リル - 2 - オキソ - エタンジオリート) ホスフェート (構造式 E 5 5)、リチウム (1 - メ
 トキシカルボニル - 2 - オキソ - エタンジオリート) (オキサラト) ジフルオロホスフェ
 ート (構造式 F 1 0)、リチウム (1 - エトキシカルボニル - 2 - オキソ - エタンジオリ
 ト) (オキサラト) ジフルオロホスフェート (構造式 F 1 1)、及びリチウム (1 - (2、2、2
 - トリフルオロエトキシ) カルボニル) - 2 - オキソ - エタンジオリート) (オキサラト) ジ
 フルオロホスフェート (構造式 F 1 3) から選ばれる一種又は二種以上である。

【0083】

第2発明の非水電解液において、一般式 (III) で表されるリチウム塩の含有量は、非
 水電解液中に 0.001 ~ 10 質量% が好ましい。該含有量が 10 質量% 以下であれば、
 電極上に過度に被膜が形成され電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性が低下する
 おそれが少なく、また 0.001 質量% 以上であれば被膜の形成が十分であり、電池を高
 温、高電圧で使用した場合の保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に
 0.01 質量% 以上が好ましく、0.3 質量% 以上がより好ましい。また、その上限は、
 5 質量% 以下が好ましく、3 質量% 以下がより好ましい。

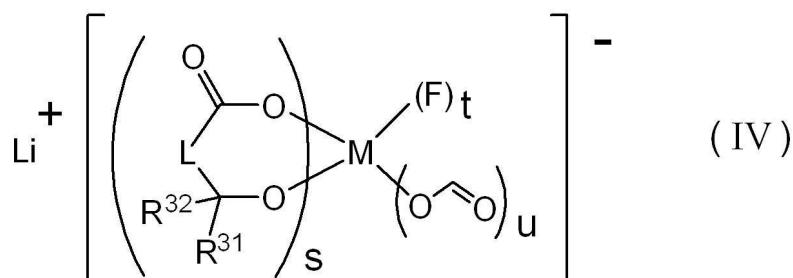
第2発明の非水電解液において、一般式 (III) で表されるリチウム塩を以下に述べる
 非水溶媒、電解質塩、更にその他の添加剤を組み合わせることにより、広い温度範囲で電
 気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。

【0084】

第3発明の非水電解液に含まれるリチウム塩は、下記一般式 (IV) で表される。

【0085】

【化36】



【0086】

(式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1
 ~ 6 のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{31})$ (R^{32}) は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。L は、
 単結合又は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し、M はホウ素原子又はリン原子を示し、s
 は 0 ~ 2 の整数を示し、t は 0 ~ 5 の整数を示し、u は 1 ~ 6 の整数を示す。

前記アルキル基又はアルキレン基の少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子で置換さ

10

20

30

40

50

れていてもよい。

Mがホウ素原子の場合、 $s = 1$ 、 $2s + t + u = 4$ であり、Mがリン原子の場合、 $2s + t + u = 6$ である。)

【0087】

一般式 (IV) において、式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル基を示し、水素原子又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1又は2のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1又は2のアルキル基が更に好ましい。

Lは、単結合又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基を示し、単結合又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1又は2のアルキレン基が好ましく、単結合又は少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1のアルキレン基（メチレン基）が更に好ましい。

【0088】

前記、 R^{31} 及び R^{32} の具体例としては、水素原子；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の直鎖のアルキル基；プロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等の分枝鎖のアルキル基；フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が好適に挙げられる。これらの中でも、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、トリフルオロメチル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエチル基が好ましく、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基が更に好ましい。

Lの具体例としては、単結合、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基、又はプロパン-1, 3-ジイル基等のアルキレン基；フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン-1, 2-ジイル基等のハロゲン化アルキレン基が好適に挙げられ、中でも単結合、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基、又はジフルオロメチレン基が好ましく、単結合、メチレン基、又はジフルオロメチレン基が更に好ましい。

【0089】

また、ホルミルオキシ基は、1つ又は2つの場合が好ましく、2つの場合がより好ましく、更に、ホウ素原子上にフッ素原子や $-O-C(=O)-C(=O)-O-$ 基のような電子吸引基が置換されているとホルミルオキシ基を有する本発明のリチウム塩の反応性が高まり、高温下で電気化学特性が向上するためより好ましい。

【0090】

一般式 (IV) で表されるリチウム塩としては、具体的に以下のリチウム塩が好適に挙げられる。

【0091】

(i) M＝ホウ素原子の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

【0092】

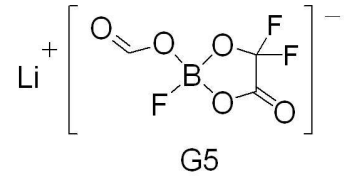
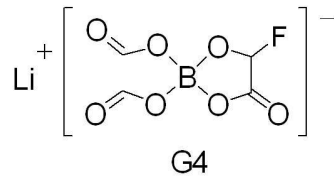
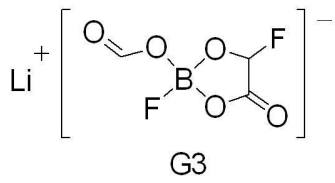
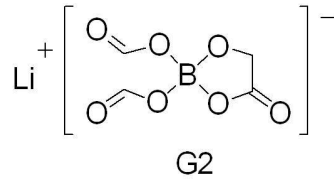
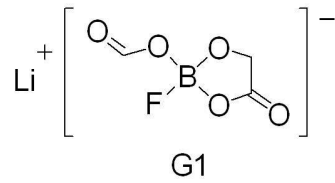
10

20

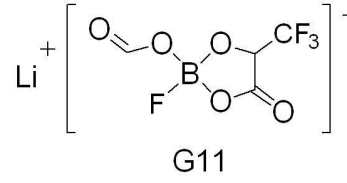
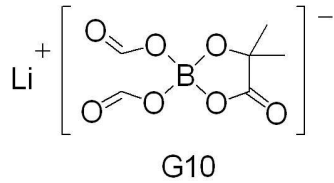
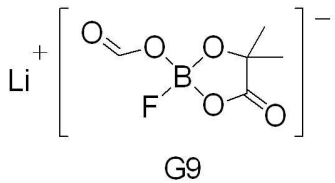
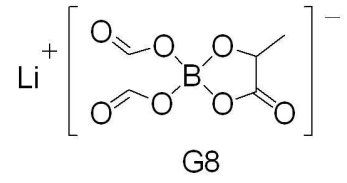
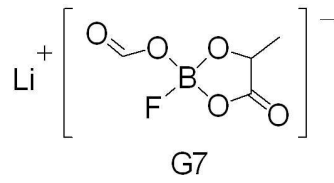
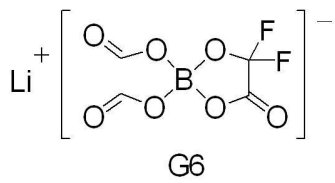
30

40

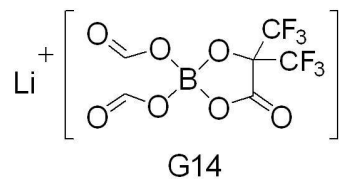
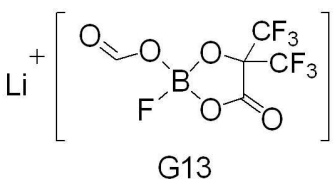
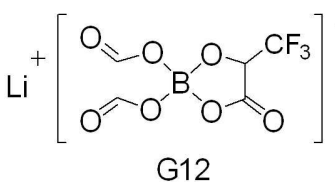
【化 3 7】



10



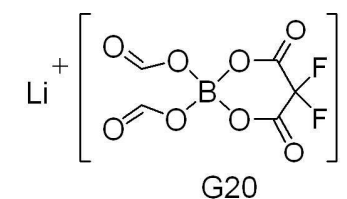
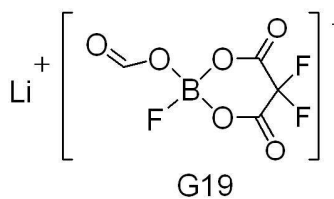
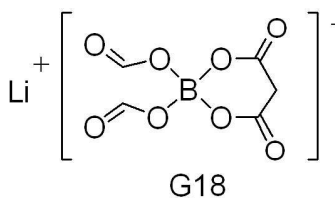
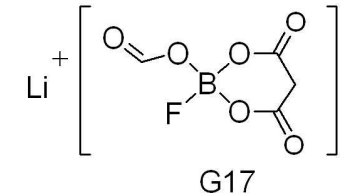
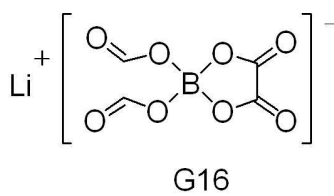
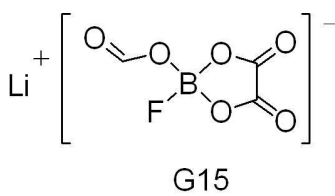
20



30

【0 0 9 3】

【化 3 8】



40

【0 0 9 4】

上記リチウム塩の中でも G 2, G 4, G 6, G 8, G 10, G 12 又は G 14 ~ G 20 の構造式を有するリチウム塩がより好ましく、リチウム ビス (ホルミルオキシ) (オキサラト) ボレート (構造式 G 16)、リチウム ビス (ホルミルオキシ) (マロナト) ボレート (構造式 G 18)、及びリチウム ビス (ホルミルオキシ) (2, 2-ジフルオロ

50

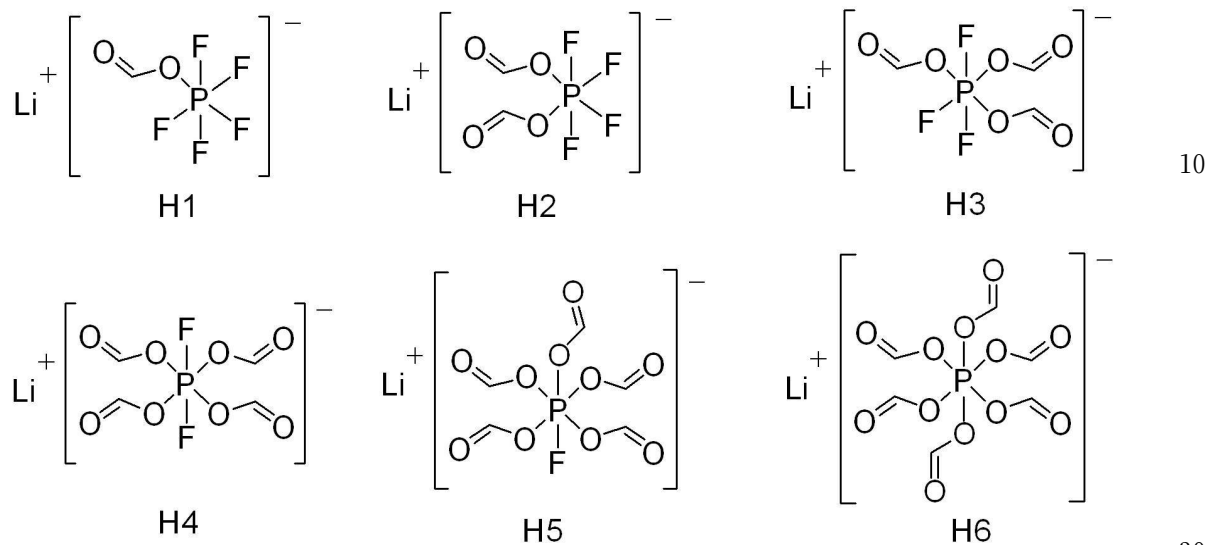
マロナト) ボレート (構造式 G 2 0) から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

【0095】

(ii) M=リン原子の場合は、以下の化合物が好適に挙げられる。

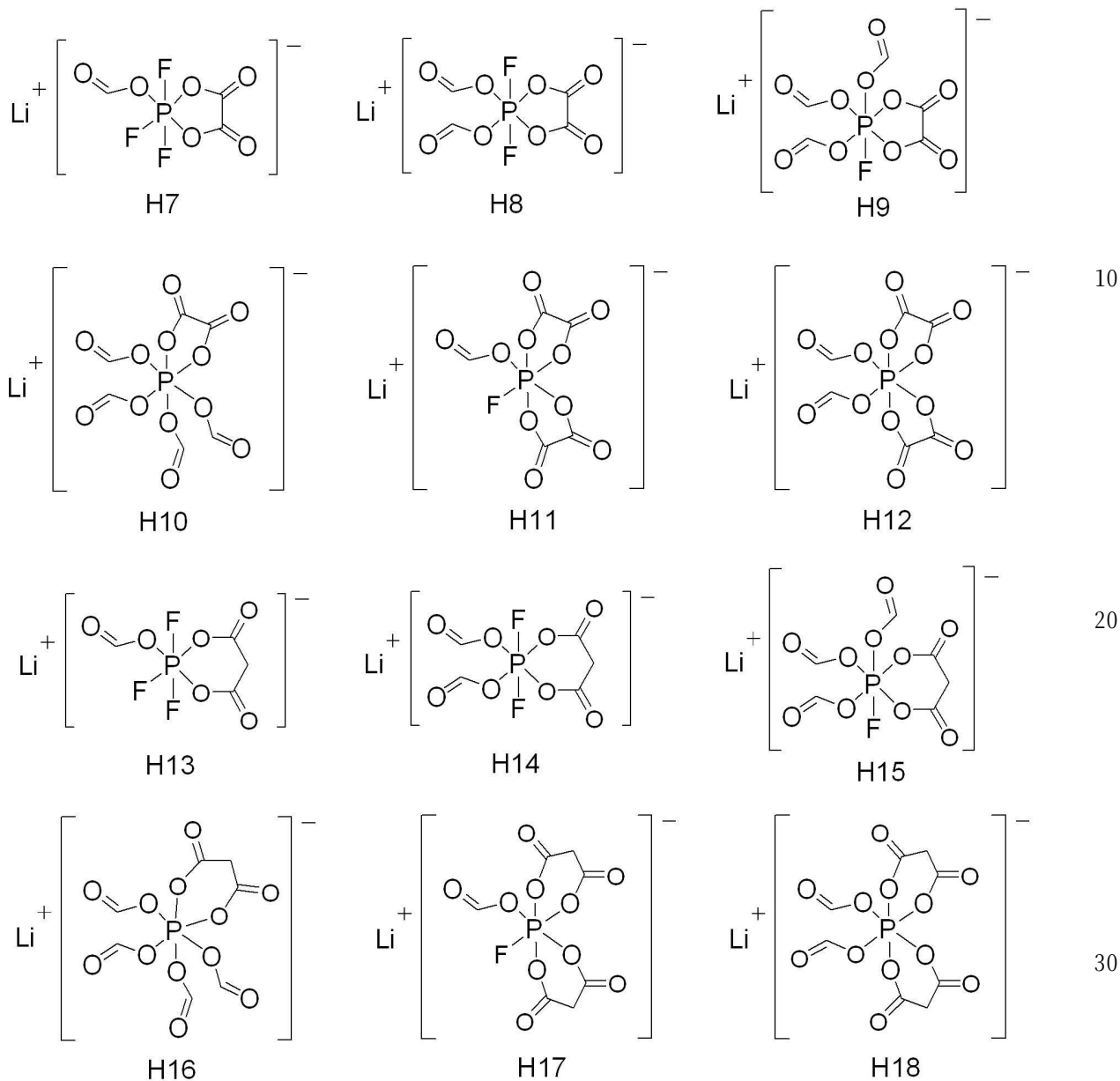
【0096】

【化39】



【0097】

【化 4 0】



【0098】

上記リチウム塩の中でもH1、H8、H10、H12、H14、H16、又はH18の構造式を有するリチウム塩がより好ましく、リチウム ホルミルオキシペンタフルオロホスフェート（構造式H1）、リチウム テトラキス（ホルミルオキシ）（オキサラト）ホスフェート（構造式H10）、リチウム ビス（ホルミルオキシ）ビス（オキサラト）ホスフェート（構造式H12）、リチウム テトラキス（ホルミルオキシ）（マロナト）ホスフェート（構造式H16）、及びリチウム ビス（ホルミルオキシ）ビス（マロナト）ホスフェート（構造式H18）から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

【0099】

第3発明の非水電解液において、一般式（IV）で表されるリチウム塩の含有量は、非水電解液中に0.001～10質量%が好ましい。該含有量が10質量%以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましい。また、その上限は、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

また、第3発明の非水電解液において、一般式(IV)で表されるMがホウ素原子であるリチウム塩と、一般式(IV)で表されるMがリン原子であるリチウム塩の両方を使用すると電池を高温、高電圧で使用した場合の保存特性の改善効果がそれぞれ単独で使った場合と比べて高まるので好ましい。

【0100】

〔非水溶媒〕

本発明の非水電解液に使用される非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状エステル、ラクトン、エーテル、及びアミドから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。高温下で、また広い温度範囲で電気化学特性が相乗的に向上するため、鎖状エステルが含まれることが好ましく、鎖状カーボネートが含まれることが更に好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートの両方が含まれることがもっとも好ましい。

10

なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

【0101】

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)、トランス又はシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(以下、両者を総称して「DFEC」という)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、及び4-エチニル-1,3-ジオキソラン-2-オン(EEC)から選ばれる一種又は二種以上が挙げられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、ビニレンカーボネート、及び4-エチニル-1,3-ジオキソラン-2-オン(EEC)から選ばれる一種又は二種以上がより好適である。

20

【0102】

また、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合又はフッ素原子を有する環状カーボネートのうち少なくとも一種を使用すると高温下での電気化学特性、また広い温度範囲での電気化学特性が一段と向上するので好ましく、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を含む環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートを両方含むことがより好ましい。炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、VC、VEC、又はEECが更に好ましく、フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、FEC又はDFECが更に好ましい。

30

【0103】

炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは0.2体積%以上、更に好ましくは0.7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは7体積%以下、より好ましくは4体積%以下、更に好ましくは2.5体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を向上させることができ、また広い温度範囲での電気化学特性を向上させることができるので好ましい。

40

フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは4体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは35体積%以下、より好ましくは25体積%以下、更に15体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を向上させることができ、また広い温度範囲での電気化学特性を向上させることができるので好ましい。

【0104】

非水溶媒が炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートの両方を含む場合、フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量に対する炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不

50

飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、好ましくは0.2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、その上限としては、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下、更に15体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を向上させることができ、また広い温度範囲での電気化学特性を向上させることができるので特に好ましい。

【0105】

また、非水溶媒がエチレンカーボネートと炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの両方を含むと電極上に形成される被膜の高温下での安定性が向上し、また広い温度範囲での電気化学特性を向上するので好ましく、エチレンカーボネート及び炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは3体積%以上、より好ましくは5体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは45体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは25体積%以下である。

【0106】

これらの溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上を組み合わせ使用した場合は、高温下での電気化学特性が更に向上し、また広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が更に向上するので好ましく、3種類以上を組み合わせ使用することが特に好ましい。これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、ECとPC、ECとVC、PCとVC、VCとFEC、ECとFEC、PCとFEC、FECとDFEC、ECとDFEC、PCとDFEC、VCとDFEC、VECとDFEC、VCとEEC、ECとEEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとVEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、ECとVCとDFEC、PCとVCとDFEC、ECとPCとVCとFEC、又はECとPCとVCとDFEC等が好ましい。前記の組合せのうち、ECとVC、ECとFEC、PCとFEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、又はECとPCとVCとFEC等の組合せがより好ましい。

【0107】

鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート(MEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルイソプロピルカーボネート(MIPC)、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジブチルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル(MPiv)、ピバリン酸エチル(EPiv)、ピバリン酸プロピル(PPiv)、プロピオン酸メチル(MP)、プロピオン酸エチル(EP)、プロピオン酸プロピル(PP)、酢酸メチル(MA)、酢酸エチル(EA)、及び酢酸プロピル(PA)から選ばれる一種又は二種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルイソプロピルカーボネート(MIPC)、メチルブチルカーボネート、ピバリン酸メチル(MPiv)、プロピオン酸メチル(MP)、酢酸メチル(MA)、及び酢酸エチル(EA)から選ばれるメチル基を有する鎖状エステルが好ましく、特にメチル基を有する鎖状カーボネートが好ましい。

【0108】

また、鎖状カーボネートを用いる場合には、二種以上を用いることが好ましい。更に対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く含まれると更に好ましい。

鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60~90体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が60体積%以上であれば非水電解液の

粘度が高くなりすぎず、90体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して高温下での電気化学特性が低下するおそれが少なく、また広い温度範囲での電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、51体積%以上が好ましく、55体積%以上がより好ましい。その上限としては、95体積%以下がより好ましく、85体積%以下であると更に好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。上記の場合に一段と高温下での電気化学特性が向上し、また広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が更に向上するので好ましい。

10

【0109】

環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、高温下での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

【0110】

その他の非水溶媒としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等の鎖状エーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、スルホラン等のスルホン、及びγ-ブチロラクトン(GBL)、γ-バレロラクトン、α-アングリカラクトン等のラクトンから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

20

その他の非水溶媒は通常、適切な物性を達成するために、混合して使用される。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルとの組合せ、又は環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組み合わせ等が好適に挙げられる。

環状カーボネートと鎖状エステルとラクトンとの組合せは好ましく、ラクトンの中でもγ-ブチロラクトン(GBL)を用いるとより好ましい。

その他の非水溶媒の含有量は、非水溶媒の総体積に対して、通常1%以上、好ましくは2%以上であり、また通常40%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下である。

30

【0111】

一段と高温下の被膜の安定性を向上させる目的で、また一段と広い温度範囲での電気化学特性を向上させる目的で、非水電解液中に更にその他の添加剤を加えることが好ましい。その他の添加剤の具体例としては、以下の(A)～(I)の化合物が挙げられる。

【0112】

(A) アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、及びセバコニトリルから選ばれる一種又は二種以上のニトリル。

(B) シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物(1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン)、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン等の分枝アルキル基を有する芳香族化合物や、ビフェニル、ターフェニル(o-, m-, p-体)、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o-, m-, p-体)、アニソール、2,4-ジフルオロアニソール、ターフェニルの部分水素化物(1,2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビスシクロヘキシル、1,2-ジフェニルシクロヘキサン、o-シクロヘキシルビスフェニル)等の芳香族化合物。

40

【0113】

(C) メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニル

50

イソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチ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、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートから選ばれる一種又は二種以上のイソシアネート化合物。

(D) 2-プロピニル メチル カーボネート、酢酸 2-プロピニル、ギ酸 2-プロピニル、メタクリル酸 2-プロピニル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ) プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル) オギザレート、メチル 2-プロピニルオギザレート、エチル 2-プロピニルオギザレート、グルタル酸 ジ(2-プロピニル)、2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジホルメート、及び 2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上の三重結合含有化合物。

【0114】

(E) 1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド等のスルトン；エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ [1, 3, 2] ジオキサチオラン-2-オキシド (1, 2-シクロヘキサンジオールサイクリックサルファイトともいう)、5-ビニル-ヘキサヒドロ-1, 3, 2-ベンゾジオキサチオール-2-オキシド、4-(メチルスルホニルメチル)-1, 3, 2-ジオキサチオラン 2-オキシド等の環状サルファイト；ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ブタン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、メチレンメタンジスルホネート、ジメチル メタンジスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート等のスルホン酸エステル；ジビニルスルホン、1, 2-ビス(ビニルスルホニル) エタン、又はビス(2-ビニルスルホニルエチル) エーテル等のビニルスルホン化合物から選ばれる一種又は二種以上の環状又は鎖状のS=O基含有化合物。

(F) 1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン等の環状アセタール化合物。

【0115】

(G) リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、及びリン酸トリオクチル、リン酸トリス(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及びリン酸(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、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、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、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、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、メチル 2-(ジメチルホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジメチルホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジエチルホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジエチルホスホリル) アセテート、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-(ジエチルホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテート、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル) 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、及びピロリン酸メチル、ピロリン酸エチルから選ばれる一種又は二種以上のリン含有化合物。

【0116】

(H) 無水酢酸、無水プロピオン酸等の鎖状のカルボン酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、3-アリル無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、又は3-スルホプロピオン酸無水物等の環状酸無水物。

(I) メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はエトキシヘptaフルオロシクロテトラホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物。

【0117】

上記の中でも、(A) ニトリル、(B) 芳香族化合物、及び(C) イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種以上を含むと一段と高温、高電圧での電気化学特性が向上するので好ましい。

10

(A) ニトリルの中では、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、及びピメロニトリルから選ばれる一種又は二種以上がより好ましい。

(B) 芳香族化合物の中では、ビフェニル、ターフェニル(o-, m-, p-体)、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、及びtert-アミルベンゼンから選ばれる一種又は二種以上がより好ましく、ビフェニル、o-ターフェニル、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、及びtert-アミルベンゼンから選ばれる一種又は二種以上が特に好ましい。

(C) イソシアネート化合物の中では、ヘキサメチ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、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートから選ばれる一種又は二種以上がより好ましい。

20

【0118】

前記(A)～(C)の添加剤の含有量は、非水電解液中に0.01～7質量%が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まり、また一段と広い温度範囲での電気化学特性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、その上限は、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

【0119】

また、(D) 三重結合含有化合物、(E) スルトン、環状サルファイト、スルホン酸エステル、ビニルスルホンから選ばれる環状又は鎖状のS=O基含有化合物、(F) 環状アセタール化合物、(G) リン含有化合物、(H) 環状酸無水物、及び(I) 環状ホスファゼン化合物を含むと一段と高温下の被膜の安定性が向上するので好ましい。

30

【0120】

(D) 三重結合含有化合物としては、2-プロピニル メチル カーボネート、メタクリル酸 2-プロピニル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、メチル 2-プロピニル オギザレート、エチル 2-プロピニル オギザレート、及び2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上が好ましく、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、及び2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

40

(E) スルトン、環状サルファイト、スルホン酸エステル、及びビニルスルホンから選ばれる環状又は鎖状のS=O基含有化合物(但し、三重結合含有化合物は含まない)を用いることが好ましい。

【0121】

前記環状のS=O基含有化合物としては、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、2, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド等のスルトン、メチレン メタンジスルホネート等のスルホン酸エステル、エチレンサルファイト、及び4-

50

メチルスルホニルメチル) - 1, 3, 2-ジオキサチオラン 2-オキシド等の環状サルファイトから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

また、鎖状のS=O基含有化合物としては、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ブタン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、ジメチル メタンジスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、ジビニルスルホン、及びビス(2-ビニルスルホニルエチル) エーテルから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

前記環状又は鎖状のS=O基含有化合物の中でも、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、及び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、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、及びジビニルスルホンから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

【0122】

(F) 環状アセタール化合物としては、1, 3-ジオキサソラン、又は1, 3-ジオキサンが好ましく、1, 3-ジオキサンが更に好ましい。

(G) リン含有化合物としては、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)、メチル 2-(ジメチルホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジメチルホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジエチルホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジエチルホスホリル) アセテート、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-(ジエチルホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、メチル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテート、エチル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテート、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテートが好ましく、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)、エチル 2-(ジエチルホスホリル) 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、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル) アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル) アセテートが更に好ましい。

【0123】

(H) 環状酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、又は3-アリル無水コハク酸が好ましく、無水コハク酸又は3-アリル無水コハク酸が更に好ましい。

(I) 環状ホスファゼン化合物としては、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はフェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物が好ましく、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はエトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンが更に好ましい。

【0124】

前記(D) ~ (I) の添加剤の含有量は、非水電解液中に0.001~5質量%が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まり、また一段と広い温度範囲での電気化学特性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、その上限は、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

【0125】

また、一段と高温下の被膜の安定性を向上させる目的で、また一段と広い温度範囲での電気化学特性を向上させる目的で、非水電解液中に更に、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩及びS=O基を有するリチウム塩の中から選ばれる一

10

20

30

40

50

種以上のリチウム塩を含むことが好ましい。

リチウム塩の具体例としては、リチウム ビス（オキサト）ボレート（ LiBOB ）、リチウム ジフルオロ（オキサト）ボレート（ LiDFOB ）、リチウム テトラフルオロ（オキサト）ホスフェート（ LiTFOP ）、及びリチウム ジフルオロビス（オキサト）ホスフェート（ LiDFOP ）から選ばれる少なくとも一種のシュウ酸骨格を有するリチウム塩、 LiPO_2F_2 や $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 等のリン酸骨格を有するリチウム塩、リチウム トリフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ボレート（ LiTFMSB ）、リチウム ペンタフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ホスフェート（ LiPFMSB ）、リチウム メチルサルフェート（ LMS ）、リチウムエチルサルフェート（ LES ）、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート（ LFES ）、及び FSO_3Li から選ばれる一種以上の $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩が好適に挙げられる。

10

これらの中でも、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiTFOP 、 LiDFOP 、 LiPO_2F_2 、 LiTFMSB 、 LMS 、 LES 、 LFES 、及び FSO_3Li から選ばれるリチウム塩を含むことがより好ましい。

【0126】

前記のシュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩の中から選ばれる一種以上のリチウム塩の総含有量は、非水電解液中に0.001～10質量%が好ましい。該含有量が10質量%以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され保存特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、高温、高電圧で使用した場合の特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上が更に好ましく、その上限は、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

20

【0127】

（電解質塩）

本発明に使用される電解質塩としては、下記のリチウム塩が好適に挙げられる。

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等の無機リチウム塩、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 〔略して FSI と称す。〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 〔略して TFSI と称す。〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 等の鎖状のフッ化アルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等の環状のフッ化アルキレン鎖を有するリチウム塩等が好適に挙げられ、これらの中から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が好適に挙げられ、これらの一種又は二種以上を混合して使用することができる。

30

これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （ FSI ）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ （ TFSI ）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれる一種又は二種以上が好ましく、 LiPF_6 を用いることがもっとも好ましい。リチウム塩の濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3M以上が好ましく、0.7M以上がより好ましく、1.1M以上が更に好ましい。またその上限は、2.5M以下が好ましく、2.0M以下がより好ましく、1.6M以下が更に好ましい。

40

また、これらのリチウム塩の好適な組み合わせとしては、 LiPF_6 を含み、更に LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ （ TFSI ）、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （ FSI ）から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が非水電解液中に含まれている場合が好ましい。

LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、0.001M以上であると、電池を高温で使用した場合の電気化学特性の向上効果が発揮されやすく、また広い温度範囲での電気化学特性を向上効果が発揮されやすく、1.0M以下、特に0.8M以下、更には0.6M以下であると広い温度範囲での電気化学特性の向上効果が低下する懸念が少ないので好ましい。好ましくは0.01M以上、特に好ましくは0.03M以上、最も

50

好ましくは0.04M以上である。その上限は、好ましくは0.8M以下、より好ましくは0.6M以下、更に好ましくは0.4M以下、特に好ましくは0.2M以下である。

【0128】

〔非水電解液の製造〕

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩及び該非水電解液に対して一般式（I）、（III）又は（IV）で表されるリチウム塩を添加することにより得ることができる。

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

【0129】

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

【0130】

〔第1の蓄電デバイス（リチウム電池）〕

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

例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン、及びニッケルから選ばれる一種又は二種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、及び $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

【0131】

また、過充電時の安全性やサイクル特性を向上したり、4.3V以上の充電電位での使用を可能にするために、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、又はLaの少なくとも一種以上の元素で置換したり、Oの一部をSやFで置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物を被覆することもできる。

これらの中では、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のような満充電状態における正極の充電電位がLi基準で4.3V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、及びCuから選ばれる一種又は二種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ ）、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体のような4.4V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。高充電電圧で動作するリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電時における電解液との反応により特に広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすいが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができる。特にMnを含む正極の場合に正極からのMnイオンの溶出に伴い電池の抵抗が増加しやすい傾向

にあるため、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすい傾向にあるが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができるので好ましい。

【0132】

更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル、及びマンガンから選ばれる一種又は二種以上を含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、及び LiMnPO_4 から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよく、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W、及びZr等から選ばれる一種又は二種以上の元素で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの中では、 LiFePO_4 又は LiMnPO_4 が好ましい。また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

10

【0133】

リチウム一次電池用正極としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、又は CoO 等の、一種又は二種以上の金属元素の酸化物又はカルコゲン化合物、 SO_2 、 SOCl_2 等の硫黄化合物、一般式 $(\text{CF}_x)_n$ で表されるフッ化炭素（フッ化黒鉛）等が挙げられる。これらの中でも、 MnO_2 、 V_2O_5 、フッ化黒鉛等が好ましい。

20

【0134】

上記の正極活物質10gを蒸留水100mlに分散させた時の上澄み液のpHとしては10.0～12.5である場合、一段と広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が得られやすいので好ましく、更に10.5～12.0である場合が好ましい。

また、正極中に元素としてNiが含まれる場合、正極活物質中の LiOH 等の不純物が増える傾向があるため、一段と広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が得られやすいので好ましく、正極活物質中のNiの原子濃度が5～25atomic%である場合が更に好ましく、8～21atomic%である場合が特に好ましい。

30

【0135】

正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、及びサーマルブラックから選ばれる一種又は二種以上のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックを適宜混合して用いてもよい。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10質量%が好ましく、特に2～5質量%が好ましい。

【0136】

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

40

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.5g/cm³以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは2g/cm³以上であり、より好ましくは、3g/cm³以上であり、更に好ましくは、3.6g/cm³以上である。なお、その上限としては、4

50

g/cm^3 以下が好ましい。

【0137】

リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛等〕、スズ(単体)、スズ化合物、ケイ素(単体)、ケイ素化合物、及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のチタン酸リチウム化合物から選ばれる一種又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

前記負極活物質の中では、リチウムイオンの吸蔵及び放出能力において、人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性の炭素材料を使用することがより好ましく、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340nm(ナノメートル)以下、特に0.335~0.337nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが更に好ましい。特に複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合又は結合した塊状構造を有する人造黒鉛粒子や、圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し与え、鱗片状天然黒鉛を球形化処理した粒子、を用いることが好ましい。

負極の集電体を除く部分の密度を $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の密度に加圧成形したときの負極シートのX線回折測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 $I(110)$ と(004)面のピーク強度 $I(004)$ の比 $I(110)/I(004)$ が0.01以上となると一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましく、0.05以上となることがより好ましく、0.1以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合があるので、ピーク強度の比 $I(110)/I(004)$ の上限は0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。

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

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

【0138】

負極活物質としてのリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、又はBa等の金属元素を少なくとも一種含有する化合物が好適に挙げられる。これらの金属化合物は単体、合金、酸化物、窒化物、硫化物、硼化物、又はリチウムとの合金等、何れの形態で用いてもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金の何れかが高容量化できるので好ましい。中でも、Si、Ge、及びSnから選ばれる少なくとも一種の元素を含有するものが好ましく、Si及びSnから選ばれる少なくとも一種の元素を含むものが電池を高容量化できるのでより好ましい。

【0139】

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

負極の集電体を除く部分の密度は、通常は $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、より好ましくは $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。なお、その上限としては、 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましい。

【0140】

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

【0141】

リチウム電池の構造には特に限定はなく、単層又は複層のセパレータを有するコイン型

10

20

30

40

50

電池、円筒型電池、角型電池、又はラミネート型電池等を適用できる。

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

【0142】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2 V以上、特に4.3 V以上の場合にも広い温度範囲での電気化学特性に優れ、更に、4.4 V以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常2.8 V以上、更には2.5 V以上とすることが出来るが、本発明におけるリチウム二次電池は、2.0 V以上とすることが出来る。電流値については特に限定されないが、通常0.1～30 Cの範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、-40～100℃、好ましくは-10～80℃で充放電することができる。

10

【0143】

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

【0144】

〔第2の蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）〕

本発明の第2の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、電解液と電極界面の電気二重層容量を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。本発明の一例は、電気二重層キャパシタである。この蓄電デバイスに用いられる最も典型的な電極活物質は、活性炭である。二重層容量は概ね表面積に比例して増加する。

20

【0145】

〔第3の蓄電デバイス〕

本発明の第3の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、電極のドーブ／脱ドーブ反応を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。この蓄電デバイスに用いられる電極活物質として、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅等の金属酸化物や、ポリアセン、ポリチオフェン誘導体等のπ共役高分子が挙げられる。これらの電極活物質を用いたキャパシタは、電極のドーブ／脱ドーブ反応に伴うエネルギー貯蔵が可能である。

30

【0146】

〔第4の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）〕

本発明の第4の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。リチウムイオンキャパシタ（LIC）と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、π共役高分子電極のドーブ／脱ドーブ反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくともLiPF₆等のリチウム塩が含まれる。

【0147】

上記の蓄電デバイスの構成例では、一般式（I）、（III）又は（IV）で表されるリチウム塩を電解液に含有する例について説明したが、前記リチウム塩を電解液以外の他の蓄電デバイス構成要素に含有してもよい。

40

前記リチウム塩を電解液以外の他の構成要素に添加する態様としては、前記リチウム塩を正極活物質又は負極活物質と、導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して正極合剤スラリー又は負極合剤スラリーとした後、この正極合剤スラリー又は負極合剤スラリーを集電体に塗布して、乾燥、加圧成型、加熱処理することにより正極又は負極に前記リチウム塩を添加する態様が挙げられる。また、前記リチウム塩を有機溶媒や水に溶解した溶液に、セパレータを浸して含浸させた後、乾燥したり、又は前記リチウム塩を有機溶媒や水に分散させた塗工液を調製し、セパレータの表面全体に塗工液を塗布して、前記リチウム塩をセパレータに添加する態様が挙げられる。

50

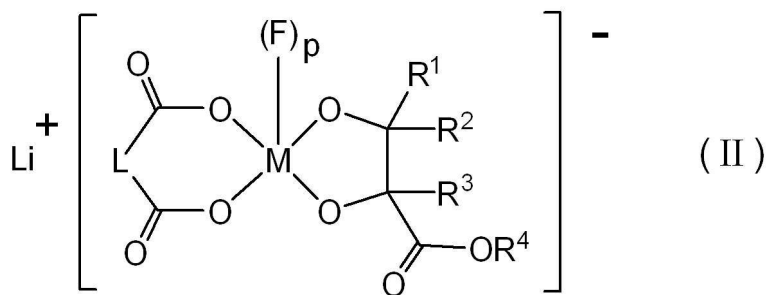
〔新規化合物〕

本発明のリチウム塩は、蓄電デバイスに添加すると、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合の電気化学特性を向上させ、更に高電圧、高温保存後の容量維持率を向上させることができるだけでなく、ガス発生を抑制することができる。

また、本発明のリチウム塩は、蓄電デバイス用の添加剤として特に有用であるが、その特殊な構造から、化学一般、特に有機化学、電気化学、生化学及び高分子化学の分野において、電解質用途、耐熱用途等の材料として、医薬、農薬、電子材料、高分子材料等の中間原料としても有用である。

【 0 1 4 9 】

【化 4 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L 、及び M は前記一般式(II)と同義であり、 p は0又は2を示し、 M がホウ素原子の場合、 p は0を示し、 M がリン原子の場合、 p は2を示す。)

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L 、及び M の具体例は、前記一般式 (I) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L 、及び M の具体例と同じである。

【 0 1 5 1 】

また、一般式(II)で表される化合物については、具体的には、A23～A40の構造式を有する化合物が好ましく、A23、A24、A26、A31の構造式を有する化合物がより好ましく、リチウム（ジメチルー2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタンジオエート）（オキサラト）ボレート（構造式A23）、リチウム（ジエチルー2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタンジオエート）（オキサラト）ボレート（構造式A24）、リチウムジフルオロ（ジメチルー2，3－ジ（ヒドロキシ－k0）ブタンジオエート）ボレート（構造式A31）が更に好ましい。

一般式 (II) で表される化合物は、下記の (P 1)、(P 2) の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

(P1)の方法は、リチウム ジフルオロ（オキサラト）ボレートと α ， β -ジヒドロキシカルボン酸エステル化合物を、四塩化ケイ素存在下反応させる方法である。なお、リチウム ジフルオロ（オキサラト）ボレートはJournal of Fluorine Chemistry, 2007, vol. 128, No. 6 p. 612-618記載の方法により得ることできる。

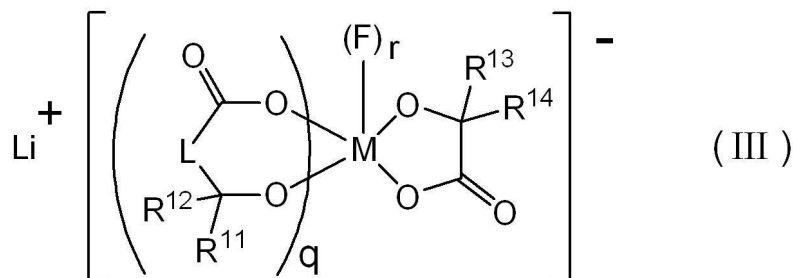
(P2)の方法は、リチウム テトラフルオロ（オキサラト）ホスフェートと α ， β -ジヒドロキシカルボン酸エステル化合物を、四塩化ケイ素存在下反応させる方法である。なお、リチウム テトラフルオロ（オキサラト）ホスフェートは特開2013-249261号公報記載の方法により得ることできる。

【 0 1 5 2 】

第2発明関連の新規化合物であるリチウム塩は、下記一般式(III)で表される。

【 0 1 5 3 】

【化 4 2】



10

【0154】

(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ 、L、M、q、rは一般式(III)と同義である。)

一般式(III)で表される化合物の具体例としては、一般式(III)で表される化合物の説明に記載されている化合物が好適に挙げられる。

一般式(III)で表される化合物は、下記の(P3)、(P2)の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0155】

(P3)の方法は、リチウム テトラフルオロボレート又はリチウム ジフルオロ(オキサラト)ボレートと、(ホスホリル)ヒドロキシ酢酸化合物又は(アルコキシカルボニル)ヒドロキシ酢酸化合物を四塩化ケイ素存在下反応させる方法である。なお、(ホスホリル)ヒドロキシ酢酸化合物は、Journal of American Chemical Society, 1998, 120, 4345-4353記載の方法で、リチウム ジフルオロ(オキサラト)ボレートはJournal of Fluorine Chemistry, 2007, Vol.128, (6) p.612-618記載の方法で得ることができる。

20

(P2)の方法は、リチウム テトラフルオロ(オキサラト)ホスフェートと α 、 β -ジヒドロキシカルボン酸エステル化合物を、四塩化ケイ素存在下反応させる方法である。なお、リチウム テトラフルオロ(オキサラト)ホスフェートは特開2013-249261号公報記載の方法で得ることができる。

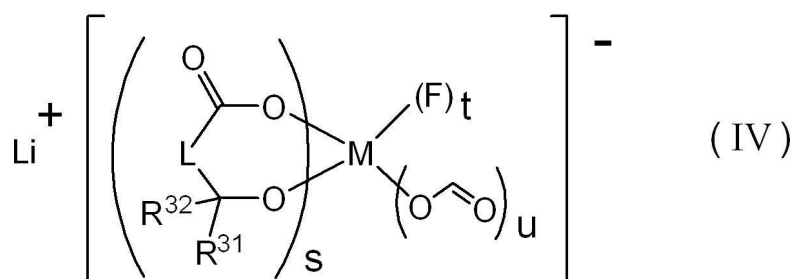
【0156】

第3発明関連の新規化合物であるリチウム塩は、下記一般式(IV)で表される。

【0157】

30

【化 4 3】



40

【0158】

(式中、 R^{31} 及び R^{32} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $\text{C}(\text{R}^{31})(\text{R}^{32})$ は $\text{C}(=\text{O})$ を示してもよい。Lは、単結合又は炭素数1～4のアルキレン基を示し、Mはホウ素原子又はリン原子を示し、sは0～2の整数を示し、tは0～5の整数を示し、uは1～6の整数を示す。

前記アルキル基又はアルキレン基の少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

Mがホウ素原子の場合、 $s=1$ 、 $2s+t+u=4$ であり、Mがリン原子の場合、 $2s+t+u=6$ である。)

前記 R^{31} 、 R^{32} 、L、M、s、t、及びuの具体例は、前記一般式(IV)における

50

R^{31} 、 R^{32} 、L、M、s、t、及びuの具体例と同じである。

また、一般式(IV)で表されるリチウム塩については、具体的には、G1～G20及びH1～H18の構造式を有する化合物が好適に挙げられる。

【0159】

一般式(IV)で表されるリチウム塩は、リチウム テトラフルオロボレート(LiBF₄)又はリチウム ジフルオロ(オキサラト)ボレート(LiDFOB)とギ酸を、四塩化ケイ素存在下反応させる方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

なお、リチウム ジフルオロ(オキサラト)ボレートは、Journal of Fluorine Chemistry, 2007, vol.128, No.6 p.612-618記載の方法により得ることができる。

10

上記反応において、ギ酸の使用量は、LiBF₄、又はLiDFOBに対して理論量の0.80当量～1.20当量が好ましく、0.90当量～1.10当量がより好ましく、0.95当量～1.05当量が更に好ましい。四塩化ケイ素の使用量はギ酸1モルに対して、好ましくは0.15～0.50モル、より好ましくは0.20～0.40モル、更に好ましくは0.24～0.40モルである。

【0160】

上記反応においては、無溶媒で反応は進行するが、反応に不活性であれば、溶媒を使用することができる。使用される溶媒は、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロベンゼン、フルオロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のエステル、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド、又はこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、酢酸エチル、ジメチルカーボネート等のエステルが好ましい。

20

前記溶媒の使用量は、LiBF₄又はLiDFOB1質量部に対して、好ましくは0～30質量部、より好ましくは1～10質量部である。

上記反応において、反応温度の下限は、反応性を低下させない観点から-20℃以上が好ましく、-10℃以上がより好ましい。また副反応や生成物の分解を抑制する観点から、反応温度の上限は60℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましい。

30

また、反応時間は前記反応温度やスケールにより適宜変更しうるが、反応時間が短すぎると未反応物が残り、逆に反応時間が長すぎると反応生成物の分解や副反応の恐れが生じるため、好ましくは1～36時間、より好ましくは6～18時間である。

【0161】

一般式(II)、(III)又は(IV)で表されるリチウム塩は、例えば、下記実施例で示される蓄電デバイス用の添加剤として用いると、高温下での電気化学特性を向上させ、また広い温度範囲での電気化学特性の改善効果を向上させることができるという優れた効果が得られるが、それだけには限定されるわけではない。

一般式(II)、(III)又は(IV)で表されるリチウム塩は新規な化合物であり、その特殊な構造から、化学一般、特に有機化学、電気化学、生化学及び高分子化学の分野において、電解質としての用途があり、その他にも耐熱用途等の材料としても用いることができる。

40

したがって、一般式(II)、(III)又は(IV)で表される化合物は、医薬、農薬、電子材料、高分子材料等の中間原料、又は電池材料として有用な化合物である。

【実施例】

【0162】

以下、本発明で用いるリチウム塩の合成例、及び本発明の電解液の実施例を示すが、本発明はこれらの合成例及び実施例に限定されるものではない。

【0163】

50

[第1発明関連]

合成例 I-1 [リチウム (ジメチル-2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ボレーットの合成 (合成化合物 I-1)]

アルゴン雰囲気下、100ml 反応器に、L-酒石酸ジメチル 4.96g (27.8mmol)、炭酸ジメチル 32ml, ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム 4.0g (27.8mmol)を仕込んだ。室温で攪拌しながら、四塩化ケイ素 2.63g (15.5mmol)を滴下した。滴下中、酸性ガスが発生し白色固体が析出した。室温で3時間攪拌した後、反応器を減圧して溶存する酸性ガスを除去した。得られた反応液をろ過し、炭酸ジメチルでろ物を洗浄した。ろ物を減圧乾燥し、白色固体である目的の化合物 5.47g (収率70%)を得た。

10

得られたリチウム (ジメチル-2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ボレーットについて、 $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ = 4.50 (s, 2H), 3.67 (s, 6H)。

【0164】

合成例 I-2 [リチウム (ジエチル-2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ボレーットの合成 (合成化合物 I-2)]

L-酒石酸ジメチルの代わりにL-酒石酸ジエチルを用いて合成例 I-1と同様の方法で、白色固体である目的の化合物を5.42g (収率61%)得た。

20

得られたリチウム リチウム (ジエチル-2, 3-ジ (ヒドロキシ-k0) ブタン ジオエート) (オキサラト) ボレーットについて、 $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ = 4.42 (s, 2H), 4.0 - 4.2 (m, 4H), 1.1 - 1.3 (m, 6H)。

【0165】

実施例 I-1 ~ I-18、比較例 I-1 ~ I-2

[リチウムイオン二次電池の作製]

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; 94質量%、アセチレンブラック (導電剤) 3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶かせておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

30

また、ケイ素 (単体) 10質量%、人造黒鉛 ($d_{002} = 0.335\text{nm}$ 、負極活物質) 80質量%、アセチレンブラック (導電剤) 5質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の (110) 面のピーク強度 $I(110)$ と (004) 面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

40

そして、上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表1及び表2に記載の組成の非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

【0166】

[高温充電保存後の放電容量維持率]

<初期の放電容量>

上記の方法で作製したラミネート型電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.35Vまで3時間充電し、1Cの定電流下終止電圧2.75V

50

まで放電して、初期の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このラミネート型電池を 55℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧 4.35Vまで3時間充電し、4.35Vに保持した状態で7日間保存を行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

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

<高温充電保存後の放電容量維持率>

高温充電保存後の放電容量維持率(%)を下記の式により求めた。

10

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

〔高温充電保存後のガス発生量の評価〕

高温充電保存後のガス発生量はアルキメデス法により測定した。ガス発生量は、比較例 I-1 のガス発生量を100%としたときを基準とし、相対的なガス発生量を調べた。

また、電池の作製条件及び電池特性を表1～表2に示す。

【0167】

【表 1】

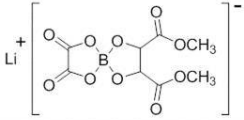
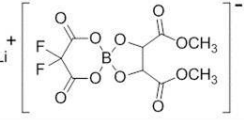
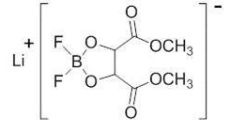
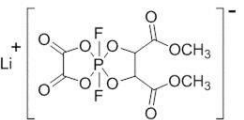
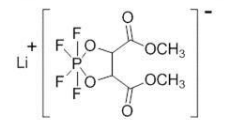
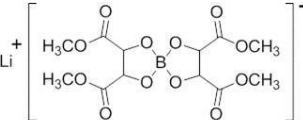
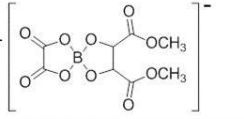
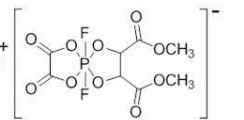
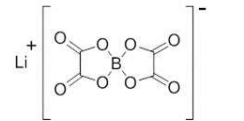
表 1

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(I)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 I-1	1.15M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{B} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \right]^-$	1	71	72
実施例 I-2	1.15M LiPF ₆ EC/MEC (30/70)		1	68	75
実施例 I-3	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.05	64	76
実施例 I-4	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	75	60
実施例 I-5	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		4	67	65
実施例 I-6	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{B} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right]^-$	1	74	58
実施例 I-7	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{F}_3\text{CH}_2\text{CO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{B} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ \text{F}_3\text{CH}_2\text{CO} \end{array} \right]^-$	1	72	59
実施例 I-8	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{B} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \text{H}_3\text{CO} \end{array} \right]^-$	1	70	65

【 0 1 6 8 】

【表 2】

表 2

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩 (I)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 I-9	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	81	70
実施例 I-10	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	77	62
実施例 I-11	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	79	56
実施例 I-12	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	80	68
実施例 I-13	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	78	56
実施例 I-14	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LiFOP EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		1	78	65
実施例 I-15	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/VC/DMC/MEC/GBL (29/1/42/25/3)		1	79	55
実施例 I-16	0.7M LiPF ₆ + 0.45M LiFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	81	52
実施例 I-17	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LES EC/VC/DMC/MEC/EA (29/1/40/25/5)		1	83	68
実施例 I-18	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LMS EC/VC/DMC/MEC/MPiv (29/1/40/25/5)		1	82	66
比較例 I-1	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	なし	—	53	100
比較例 I-2	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	60	145

【0169】

実施例 I-19 及び比較例 I-3

実施例 I-1 及び比較例 I-1 で用いた正極活物質に変えて、ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$: 正極活物質) を用いて、正極シートを作製した。

ニッケルマンガン酸リチウム 94 質量%、アセチレンブラック (導電剤) 3 質量%を混

10

20

30

40

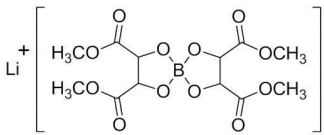
50

合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を4.9V、放電終止電圧を2.7Vとしたことの他は、実施例I-1及び比較例I-1と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表3に示す。

【0170】

【表3】

表3

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	リチウム塩（I）		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 （質量%）		
実施例 I-19	1.1M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DEC (20/10/45/25)		1	75	67
比較例 I-3		なし	—	45	100

【0171】

実施例I-20及び比較例I-4

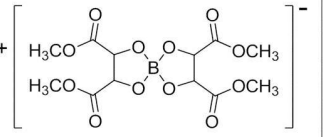
実施例I-1及び比較例I-1で用いた負極活物質に代えて、チタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂：負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。

チタン酸リチウム80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を2.8V、放電終止電圧を1.2Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例I-1及び比較例I-1と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表4に示す。

【0172】

【表4】

表4

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	リチウム塩（I）		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 （質量%）		
実施例 I-20	1.1M LiPF ₆ PC/DEC (30/70)		1	85	57
比較例 I-4		なし	—	75	100

【0173】

実施例I-21

一般式（I）で表される化合物を、正極活物質の全質量を100として所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例I-1と同様にリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。結果を表5に示す。

実施例I-22

一般式（I）で表される化合物を正極には添加せず、負極活物質の全質量を100として所定量を添加して作製した負極を用いた以外は、比較例I-1と同様にリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。結果を表5に示す。

【0174】

【表5】

表5

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	一般式(I)の化合物			高温充電 保存後の 放電容量 維持率 （%）	高温充電 保存後の ガス発生量 （%）
		種 類	添加部位	電極の 活物質中 の含有量 （質量%）		
実施例 I-21	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{B}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3 \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{B}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3 \end{array} \right]^-$	正極	0.3	72	66
実施例 I-22			負極	0.3	67	72

【0175】

上記第1発明関連の実施例I-1～I-18のリチウム二次電池は何れも、一般式（I）で表されるリチウム塩を添加しない場合の比較例I-1、特許文献1に記載の化合物を添加した場合の比較例I-2のリチウム二次電池に比べ、高温、高電圧保存特性を向上させるとともにガス発生量を抑制している。以上より、本発明の蓄電デバイスを高電圧で使用した場合の効果は、非水電解液中に、一般式（I）で表されるリチウム塩を含有する場合に特有の効果であることが判明した。

また、実施例I-19と比較例I-3の対比から、正極にニッケルマンガン酸リチウム（ $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ ）を用いた場合や実施例I-20と比較例I-4の対比から、負極にチタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

実施例I-21、I-22と比較例I-1の対比から、一般式（I）で表されるリチウム塩を電解液以外の部位に含む場合においても、本発明の効果があることが判明した。

更に、第1発明の非水電解液は、リチウム一次電池を高電圧で使用した場合の放電特性を改善する効果も有する。

【0176】

[第2発明関連]

合成例II-1〔リチウム（1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオリト）（オキサラト）ボレーートの合成（合成化合物II-1）〕

窒素雰囲気下、100mlの反応器にジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム3.02g（21.0mmol）と2-（ジエトキシホスホリル）-2-ヒドロキシ酢酸の炭酸ジメチル溶液8.60g（含量51wt%、20.7mmol）と炭酸ジメチル20mlを加えた。この溶液に、四塩化ケイ素2.00g（11.8mmol）を、内温30℃以下で20分かけて滴下した。滴下終了後、白色固体が析出、室温で4時間攪拌後、反応器を減圧して溶存する酸性ガスを除去した。得られた反応液をろ過し、炭酸ジメチルでろ物を洗浄、減圧乾燥し、目的のリチウム（1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオリト）（オキサラト）ボレーートを白色固体として5.21g（含量68wt%、収率54%）得た。

得られたリチウム（1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオリト）（オ

キサラト) ボレートについて、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 4.80 (d, J = 12.3 Hz, 1H), 4.13–4.03 (m, 4H), 1.24 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 3H)

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) : δ = 171.2, 159.2, 159.1, 72.8 (d, J = 160 Hz), 62.7 (d, J = 6.52 Hz), 62.6 (d, J = 6.52 Hz), 16.3 (d, J = 5.34 Hz), 16.2 (d, J = 5.53 Hz)

【0177】

合成例II-2 [リチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) テトラフルオロホスフェートの合成 (合成化合物II-2)]

窒素雰囲気下、100 ml 反応器にヘキサフルオロリン酸リチウム 3.00 g (19.7 mmol) と 2-(ジエトキシホスホリル)-2-ヒドロキシ酢酸の炭酸ジメチル溶液 7.52 g (含量 50 wt %, 17.7 mmol) と炭酸ジメチル 20 ml を加えた。この溶液に、四塩化ケイ素 1.50 g (8.83 mmol) を、内温 30 °C 以下で 25 分かけて滴下した。滴下終了後、室温 (20 ~ 30 °C) で 4 時間攪拌、反応器を減圧して溶存する酸性ガスを除去し、得られた反応液を減圧濃縮した。さらに炭酸ジメチルで 20 ml 加えた後、減圧濃縮を行った。この操作を 2 回繰り返し、溶存する酸性ガスをほぼ完全に除去し、目的のリチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) テトラフルオロホスフェートの炭酸ジメチル溶液を透明液体として 10.87 g (純度 21 wt %, 収率 39 %) 得た。

得られたリチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) テトラフルオロホスフェートについて、 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

^1H -NMR (400 MHz, $\text{CH}_3\text{CN}-d_3$) : δ = 4.85–4.55 (m, 1H), 4.30–4.05 (m, 4H), 1.40–1.10 (m, 6H)

^{19}F -NMR (376.5 Hz, $\text{CH}_3\text{CN}-d_3$) : δ = -56.9 (ddt, J = 734, 41 Hz, 1F), -62.5 (dddd, J = 771, 52, 45, 7 Hz, 1F), -70.7 (dddd, J = 730, 80, 45, 35 Hz, 1F), -78.7 (dddd, J = 745, 90, 50, 40 Hz, 1F)

【0178】

合成例II-3 [リチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ボレート (合成化合物II-3)] の合成

窒素雰囲気下、200 ml 反応器に、水酸化リチウム一水和物 0.93 g (22.26 mmol)、ホウ酸 1.37 g (22.26 mmol)、水 35 ml、2-(ジエトキシホスホリル)-2-ヒドロキシ酢酸 9.5 g (42.0 mmol) とを加えた。浴温 60 °C で減圧脱水した後、炭酸ジメチル 80 ml を添加し、Dean-Starkを用いて脱水を行った。炭酸ジメチル 60 ml を追加して減圧濃縮し、100 °C で真空乾燥を行い、リチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ボレート 9.48 g を白色固体として得た (収率 100 %)。

得られたリチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ボレートについて、 ^1H -NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : δ = 4.4–4.6 (2H, m), 4–4.2 (8H, m), 1.2–1.4 (12H, m)

【0179】

合成例II-4 [リチウム トリス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ホスフェートの合成 (合成化合物II-4)] の合成

窒素雰囲気下、500 ml 反応器にヘキサフルオロリン酸リチウム 13.02 g (85.7 mmol)、2-(ジエトキシホスホリル)-2-ヒドロキシ酢酸 49.04 g (2

10

20

30

40

50

31 mmol)、炭酸ジメチル 260 ml を加えた。この溶液にクロロトリメチルシラン 55.86 g (514 mmol) を、内温 30℃以下で滴下した。滴下終了後、室温で 4 時間攪拌した。減圧により溶存する酸性ガスを除去し、得られた反応液を減圧濃縮した。濃縮物に炭酸ジメチル 100 ml を加えた後、再度減圧濃縮を行い、リチウム トリス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ホスフェートを含み炭酸ジメチル溶液 174.0 g を透明液体として得た。

NMR 分析から、リチウム トリス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ホスフェート 74%、リチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ジフルオロホスフェート 24%、リチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) テトラフルオロホスフェート 2% (モル比) の混合物であった。

10

リチウム トリス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ホスフェートについて、 ^1H -NMR の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

^1H -NMR (400 MHz, $\text{CH}_3\text{CN}-d_3$): $\delta = 4.85 - 4.55$ (m, 1 H), $4.35 - 4.05$ (m, 4 H), $1.45 - 1.10$ (m, 6 H)

リチウム ビス (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) ジフルオロホスフェートについて、 LiPF_6 のケミカルシフトを -75.9 ppm とする ^{19}F -NMR の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

^{19}F -NMR (376.5 MHz, 炭酸ジメチル): $\delta = -52.0 - -70.0$ (m, 2 F)

20

リチウム (1-ジエトキシホスホリル-2-オキソエタンジオラト) テトラフルオロホスフェートについて、 LiPF_6 のケミカルシフトを -75.9 ppm とする ^{19}F -NMR の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

^{19}F -NMR (376.5 MHz, 炭酸ジメチル): $\delta = qq - 56.5 - -59.0$ (m, 1 F), $-62.0 - -65.0$ (m, 1 F), $-70.5 - -73.0$ (m, 1 F), $-78.5 - -81.0$ (m, 1 F)

【0180】

〔実施例〕

実施例 II-1 ~ II-17、比較例 II-1 ~ II-2

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

30

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; 94 質量%、アセチレンブラック (導電剤) 3 質量% を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 3 質量% を 1-メチル-2-ピロリドンに溶かしておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。

また、ケイ素 (単体) 10 質量%、人造黒鉛 ($d_{002} = 0.335 \text{ nm}$ 、負極活物質) 80 質量%、アセチレンブラック (導電剤) 5 質量% を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 5 質量% を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解しておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。また、この電極シートを用いて X 線回折測定した結果、黒鉛結晶の (110) 面のピーク強度 $I(110)$ と (004) 面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は 0.1 であった。

40

そして、上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表 6 及び表 7 に記載の組成の非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

【0181】

〔高温充電保存後の放電容量維持率〕

<初期の放電容量>

50

上記の方法で作製したラミネート型電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.4Vまで3時間充電し、1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電して、初期の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このラミネート型電池を50℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧4.4Vまで3時間充電し、4.4Vに保持した状態で5日間保存を行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

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

10

<高温充電保存後の放電容量維持率>

高温充電保存後の放電容量維持率(%)を下記の式により求めた。

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

〔高温充電保存後のガス発生量の評価〕

高温充電保存後のガス発生量はアルキメデス法により測定した。ガス発生量は、比較例II-1のガス発生量を100%としたときを基準とし、相対的なガス発生量を調べた。

また、電池の作製条件及び電池特性を表6及び表7に示す。

【0182】

【表 6】

表 6

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(III)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 II-1	1.2M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	69	62
実施例 II-2	1.2M LiPF ₆ EC/MEC (30/70)		1	66	65
実施例 II-3	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.05	63	68
実施例 II-4	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	74	57
実施例 II-5	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		4	68	59
実施例 II-6	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	72	55
実施例 II-7	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	73	53
実施例 II-8	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	68	54
実施例 II-9	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	70	64
実施例 II-10	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	71	61
実施例 II-11	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	72	60
実施例 II-12	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	72	60

【0183】

【表 7】

表 7

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(III)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 II-13	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiFOP EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{O} - \text{B} - \text{O} - \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	77	55
実施例 II-14	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/VC/DMC/MEC/GBL (29/1/37/30/3)		1	79	52
実施例 II-15	0.7M LiPF ₆ + 0.5M LiFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	80	48
実施例 II-16	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LES EC/VC/DMC/MEC/EA (29/1/40/25/5)		1	82	50
実施例 II-17	1.2M LiPF ₆ + 0.05M LiFOP EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/40/30)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]^-$	1	76	49
比較例 II-1	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	なし	—	50	100
比較例 II-2	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{O} - \text{B} - \text{O} - \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	57	150

【0184】

実施例II-18～II-19、比較例II-3

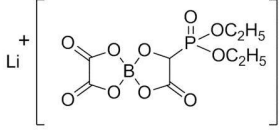
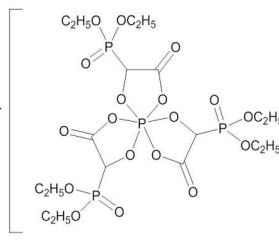
実施例II-1で用いた正極活物質に変えて、ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$: 正極活物質) を用いて、正極シートを作製した。

非晶質炭素で被覆されたニッケルマンガン酸リチウム94質量%、アセチレンブラック (導電剤) 3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を4.9V、放電終止電圧を2.7Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことその他は、実施例II-1と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表8に示す。

【0185】

【表 8】

表 8

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩 (III)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 II-18	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DEC (20/10/30/40)		1	71	61
実施例 II-19			1	67	55
比較例 II-3		なし	—	42	100

10

20

【0186】

実施例II-20～II-21、比較例II-4

実施例II-1で用いた負極活物質に変えて、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 負極活物質) を用いて、負極シートを作製した。

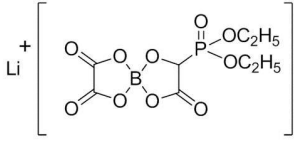
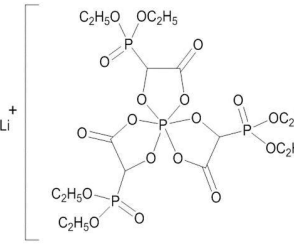
チタン酸リチウム80質量%、アセチレンブラック (導電剤) 15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を2.8V、放電終止電圧を1.2Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例II-1と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表9に示す。

30

【0187】

【表 9】

表 9

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(III)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 II-20	1.2M LiPF ₆ PC/MEC/DEC (30/30/40)		1	88	53
実施例 II-21			1	84	48
比較例 II-4		なし	—	72	100

10

20

【0188】

実施例II-22

一般式(III)で表される化合物を、正極活物質の全質量を100として、所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例II-1と同様にリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。結果を表10に示す。

実施例II-23

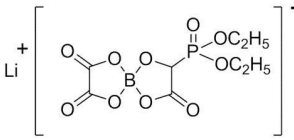
一般式(III)で表される化合物を正極には添加せず、負極活物質の全質量を100として所定量を添加して作製した負極を用いた以外は、比較例II-1と同様にリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。結果を表10に示す。

30

【0189】

【表10】

表 10

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	一般式(III)の化合物			高温充電 保存後の 放電容量 維持率 (%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	添加部位	電極の 活物質中 の含有量 (質量%)		
実施例 II-22	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		正極	0.3	72	55
実施例 II-23			負極	0.3	65	68

40

【0190】

上記第2発明関連の実施例II-1～II-17のリチウム二次電池は何れも、一般式(II I)で表されるリチウム塩を添加しなかった場合の比較例II-1、リチウムビスオキサラトボレートを追加した場合の比較例II-2のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、一般式(III)で表されるリチウム塩を含有させた場合に特有の効果であることが判明した。

50

また、実施例II-18~II-19と比較例II-3の対比、実施例II-20~II-21と比較例II-4の対比から正極にニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$) を用いた場合や、負極にチタン酸リチウムを用いた場合にも同様な効果がみられることから、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

実施例II-22、II-23と比較例II-1の対比から、一般式(III)で表されるリチウム塩を電解液以外の部位に含む場合においても、本発明の効果が判明した。

更に、第2発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電特性を改善する効果も有する。

【0191】

[第3発明関連]

合成例III-1〔リチウム テトラキス(ホルミルオキシ) ボレート の合成(合成化合物III-1)〕

アルゴン雰囲気下、100ml反応器で、ギ酸 12.08g(262.4mmol)と炭酸ジメチル 40mlとを加え、この溶液に室温で四塩化ケイ素 16.31g(96.0mmol)を添加し、混合溶液を調製した。

アルゴン雰囲気下、200ml反応器にテトラフルオロホウ酸リチウム 6.0g(64.0mmol)、炭酸ジメチル 50mlを加えた。この溶液に室温で攪拌しながら調製した混合溶液を滴下した。滴下中、ガスが発生し白色固体が析出した。室温で20時間攪拌した後、反応器を減圧して溶存するガスを除去した。析出した白色固体をろ過し、炭酸ジメチルでろ物を洗浄した。ろ物を減圧乾燥し、白色固体である目的のリチウム塩 11.2g(収率89%)を得た。

得られたリチウム テトラキス(ホルミルオキシ) ボレートについて、 $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : $\delta = 8.28$ (m, 4H)

【0192】

合成例III-2〔リチウム ビス(ホルミルオキシ) (オキサラト) ボレート の合成(合成化合物III-2)〕

アルゴン雰囲気下、100ml反応器に、ギ酸 3.29g(73.0mmol)と炭酸ジメチル 30mlとを加え、この溶液に室温で四塩化ケイ素 4.00g(23.5mmol)を添加し、混合溶液を調製した。

アルゴン雰囲気下、100ml反応器にジフルオロ(オキサラト) ホウ酸リチウム 5.0g(34.8mmol)、炭酸ジメチル 30mlを加えた。室温で攪拌しながら調製した混合溶液を滴下した。滴下中、ガスが発生し白色固体が析出した。この溶液に室温で27時間攪拌した後、反応器を減圧して溶存する酸性ガスを除去した。析出した白色固体をろ過し、炭酸ジメチルでろ物を洗浄した。ろ物を減圧乾燥し、白色固体である目的のリチウム塩 4.66g(収率68%)を得た。

得られたリチウム ビス(ホルミルオキシ) (オキサラト) ボレートについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : $\delta = 8.15$ (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, DMSO-d_6) : $\delta = 162.3, 159.4$

【0193】

実施例III-1~III-14、比較例III-1~III-3

[リチウムイオン二次電池の作製]

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; 94質量%、アセチレンブラック(導電剤) 3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン(結着剤) 3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶かしておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔(集電体)上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は3.6g/cm³であった。

また、ケイ素(単体) 10質量%、人造黒鉛($d_{002} = 0.335\text{nm}$ 、負極活物質

10

20

30

40

50

） 80 質量％、アセチレンブラック（導電剤） 5 質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤） 5 質量％を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。また、この電極シートを用いて X 線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度 $I(110)$ と（004）面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は 0.1 であった。

そして、上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表 11～表 13 に記載の組成の非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

10

【0194】

〔高温充電保存後の放電容量維持率〕

<初期の放電容量>

上記の方法で作製したラミネート型電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧 4.35V まで 3 時間充電し、1Cの定電流下終止電圧 2.75V まで放電して、初期の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このラミネート型電池を 60℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧 4.35V まで 3 時間充電し、4.35V に保持した状態で 10 日間保存を行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦 1Cの定電流下終止電圧 2.75V まで放電した。

20

<高温充電保存後の放電容量>

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

。

<高温充電保存後の放電容量維持率>

高温充電保存後の放電容量維持率を下記の式により求めた。

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

〔高温充電保存後のガス発生量の評価〕

高温充電保存後のガス発生量はアルキメデス法により測定した。ガス発生量は、比較例 III-1 のガス発生量を 100％としたときを基準とし、相対的なガス発生量を調べた。

30

また、電池の作製条件及び電池特性を表 11～表 13 に示す。

【0195】

【表 1 1】

表 11

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(IV)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-1	1.15M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	72	81
実施例 III-2	1.15M LiPF ₆ EC/MEC (30/70)		1	70	82
実施例 III-3	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.05	69	85
実施例 III-4	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	77	74
実施例 III-5	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		4	71	78
実施例 III-6	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	71	69
実施例 III-7	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^-$	1	74	72

10

20

【0 1 9 6】

30

【表 1 2】

表 12

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(IV)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-8	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LiFOP EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	1	78	81
実施例 III-9	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/VC/DMC/MEC/GBL (29/1/42/25/3)		1	79	70
実施例 III-10	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LES EC/VC/DMC/MEC/GBL (29/1/42/25/3)		1	84	68
実施例 III-11	0.7M LiPF ₆ + 0.45M LiFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	82	73
比較例 III-1	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	なし	—	53	100
比較例 III-2	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	1	65	149
比較例 III-3	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	1	59	94

【0 1 9 7】

10

20

【表 1 3】

表 13

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(IV)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-12	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{B}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$ $+$ $\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{P}(\text{F})_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \end{array} \right]^-$	1.0 + 1.0	88	78
実施例 III-13	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LiDFOB EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{B}(\text{F})-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$ $+$ $\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{P}(\text{F})_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{F} \end{array} \right]^-$	0.5 + 1.5	86	75
実施例 III-14	1.15M LiPF ₆ + 0.05M LMS EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{B}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$ $+$ $\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{P}(\text{O})_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	1.5 + 0.5	89	81

【0198】

実施例III-15及び比較例III-4

実施例III-1及び比較例III-1で用いた正極活物質に変えて、ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$: 正極活物質) を用いて、正極シートを作製した。

ニッケルマンガン酸リチウム94質量%、アセチレンブラック(導電剤)3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン(結着剤)3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔(集電体)上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を4.9V、放電終止電圧を2.7Vとしたこと以外は、実施例III-1及び比較例III-1と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表14に示す。

【0199】

【表 1 4】

表 14

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(IV)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-15	1.15M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DEC (20/10/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O}=\text{O} \\ \text{O}=\text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	1	67	78
比較例 III-4		なし	—	45	100

10

【0200】

実施例III-16及び比較例III-5

実施例III-1及び比較例III-1で用いた負極活物質に代えて、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 負極活物質) を用いて、負極シートを作製した。

チタン酸リチウム80質量%、アセチレンブラック(導電剤)15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン(結着剤)5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔(集電体)上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を2.8V、放電終止電圧を1.2Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたこと他は、実施例III-1及び比較例III-1と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表15に示す。

20

【0201】

【表 1 5】

表 15

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	リチウム塩(IV)		高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-16	1.15M LiPF ₆ PC/DEC (30/70)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O}=\text{O} \\ \text{O}=\text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	1	86	69
比較例 III-5		なし	—	75	100

30

40

【0202】

実施例III-17

一般式(IV)で表される化合物を、正極活物質の全質量を100として所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例III-1と同様にリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。結果を表16に示す。

実施例III-18

一般式(IV)で表される化合物を正極には添加せず、負極活物質の全質量を100として所定量を添加して作製した負極を用いた以外は、比較例III-1と同様にリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。結果を表16に示す。

【0203】

50

【表 16】

表 16

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	一般式(IV)の化合物			高温充電 保存後の 放電容量 維持率 (%)	高温充電 保存後の ガス発生量 (%)
		種 類	添加部位	電極の 活物質中 の含有量 (質量%)		
実施例 III-17	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{Li}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{B}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \right]^-$	正極	0.3	71	78
実施例 III-18			負極	0.3	64	85

10

【0204】

上記第3発明関連の実施例III-1～III-14のリチウム二次電池は何れも、一般式(IV)で表されるリチウム塩を添加しない場合の比較例III-1、特許文献1に記載の化合物を添加した場合の比較例III-2、及び特許文献2に記載の化合物を添加した場合の比較例III-3のリチウム二次電池に比べ、高温、高電圧保存特性を向上させるとともにガス発のリチウム二次電池に比べ、高温、高電圧保存特性を向上させるとともにガス発生量を抑制している。以上より、本発明の蓄電デバイスを高電圧で使用した場合の効果は、非水電解液中に、リチウム塩(IV)を含有する場合に特有の効果であることが判明した。

20

また、実施例III-15と比較例III-4の対比から、正極にニッケルマンガン酸リチウム($\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$)を用いた場合や実施例III-16と比較例III-5の対比から、負極にチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

実施例III-17、III-18と比較例III-1の対比から、一般式(III)で表されるリチウム塩を電解液以外の部位に含む場合においても、本発明の効果があることが判明した。

更に、第3発明の非水電解液は、リチウム一次電池を高電圧で使用した場合の放電特性を改善する効果も有する。

30

【産業上の利用可能性】

【0205】

本発明の非水電解液を用いた蓄電デバイスは、電池を高電圧で使用した場合の電気化学特性に優れたリチウム二次電池等の蓄電デバイスとして有用である。

本発明の非水電解液を、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、バッテリー電気自動車等に搭載されるリチウム二次電池等の蓄電デバイス用の非水電解液として使用すると、広い温度範囲で電気化学特性が低下しにくい蓄電デバイスを得ることができる。

また、本発明の新規なリチウム塩は、その特殊な構造から、化学一般、特に有機化学、電気化学、生化学及び高分子化学の分野において、電解質用途、耐熱用途等の材料として、医薬、農薬、電子材料、高分子材料等の中間原料、又は電池材料として有用である。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/525</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/525</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/485</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/485</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>6/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>6/16</i>	A
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/64</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/64</i>	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/60</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/60</i>	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/62</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/62</i>	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/06</i>	<i>(2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/06</i>	

(31)優先権主張番号 特願2014-204651(P2014-204651)

(32)優先日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2015-21922(P2015-21922)

(32)優先日 平成27年2月6日(2015.2.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 親 潤一

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

(72)発明者 島本 圭

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

(72)発明者 佐藤 洋輔

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 特表2011-525173(JP, A)

特開2004-134184(JP, A)

特開2013-239307(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/05-10/0587

H 0 1 M 4/00-4/62

H 0 1 G 11/00-11/86

H 0 1 M 6/16