

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/142121 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061114
 - (22) 国際出願日: 2007年5月31日 (31.05.2007)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願2006-155251 2006年6月2日 (02.06.2006) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝4丁目14番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田土稔 (KOTATO, Minoru) [JP/JP]; 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP). 木下信一 (KINOSHITA, Shinichi) [JP/JP]; 〒3000332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP).
 - (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系電解液及び非水系電解液電池

(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte solution which enables to obtain a battery having high capacity while being excellent in storage characteristics and cycle characteristics. Also disclosed is a nonaqueous electrolyte battery produced by using such a nonaqueous electrolyte solution. Specifically disclosed is a nonaqueous electrolyte solution characterized by: (1) containing a cyclic carbonate having an unsaturated bond and further containing a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms; (2) containing an aromatic compound having 7-18 carbon atoms in total and further containing a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms; (3) containing diethyl carbonate and further containing a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms; or (4) containing at least one compound selected from the group consisting of cyclic sulfonic acid ester compounds, disulfonic acid ester compounds, nitrile compounds and compounds represented by the general formula (1) and further containing a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms. Alternatively, (5) the nonaqueous electrolyte solution is characterized by being used in a high voltage battery whose charge end voltage is not less than 4.3 V, and containing a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms.

(57) 要約: 高容量で、保存特性及びサイクル特性に優れた電池を提供可能な非水系電解液および、それを用いて作製された非水系電解液電池を提供する。非水系電解液に、(1) 不飽和結合を有する環状カーボネート類を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有する、(2) 総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有する、(3) ジエチルカーボネートを含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有する、又は、(4) 環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有する。或いは、(5) 非水系電解液が、充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池に使用される電解液であって、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする。

WO 2007/142121 A1

明 細 書

非水系電解液及び非水系電解液電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液、及びそれを用いた非水系電解液電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコンなどのいわゆる民生用の電源から自動車用などの駆動用車載電源まで広範な用途に、リチウム二次電池などの非水系電解液電池が実用化されつつある。しかしながら、近年の非水系電解液電池に対する高性能化の要求はますます高くなっており、電池特性の改善が要望されている。

非水系電解液電池に用いる電解液は、通常、主として電解質と非水溶媒とから構成されている。非水溶媒の主成分としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステルなどが用いられている。

[0003] また、こうした非水系電解液電池の負荷特性、サイクル特性、保存特性等の電池特性を改良するために、非水溶媒や電解質について種々の検討がなされている。

特許文献1には、ジエチルカーボネートによるリチウムとの反応に起因する過充電特性の悪化や、高温環境下に放置した場合の劣化を抑制するために、エチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートを用いることが提案されている。

[0004] 特許文献2には、非水溶媒として、非対称鎖状カーボネートと二重結合を有する環状カーボネートの混合物を用いると、二重結合を有する環状カーボネートが負極と優先的に反応して負極表面に良質の被膜を形成し、これにより非対称鎖状カーボネートに起因する負極表面上での不導体被膜の形成が抑制されるので、保存特性とサイクル特性が向上することが提案されている。

[0005] 特許文献3には、電解液中に電池の最大動作電圧以上の電池電圧で重合する添加剤を混合することによって電池の内部抵抗を高くして電池を保護することが提案されており、特許文献4には、電解液中に電池の最大動作電圧以上の電池電圧で重

合することによって気体及び圧力を発生させる添加剤を混合することにより、過充電保護のために設けた内部電気切断装置を確実に動作させることが提案され、それらの添加剤としてビフェニル、チオフェン、フラン等の芳香族化合物が開示されている。

[0006] 特許文献5には、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン等のフッ素基を含むアルキレンカーボネートを含む電解液を用いることにより、高容量でサイクル特性が優れたリチウム二次電池が提供できることが記載されている。

特許文献1:特開平7-14607号公報

特許文献2:特開平11-185806号公報

特許文献3:特開平9-106835号公報

特許文献4:特開平9-171840号公報

特許文献5:特開2004-319317号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、近年の電池に対する高性能化への要求は、ますます高くなっており、高容量、高温保存特性、サイクル特性を高い次元で達成することが求められている。

高容量化する方法として、限られた電池体積の中にできるだけ多くの活物質を詰めることが検討されており、電極の活物質層を加圧して高密度化したり、電池内部の活物質以外の占める体積を極力少なくする設計が一般的となっている。しかし、電極の活物質層を加圧して高密度化したり、電解液量を少なくすることにより、活物質を均一に使用することができなくなり、不均一な反応により一部リチウムが析出したり、活物質の劣化が促進されたりして、十分な特性が得られないという問題が発生しやすく、特許文献1～5に記載されている電解液を用いた非水系電解液二次電池では、サイクル特性と高温保存特性とを両立するという点で、未だ満足しうるものではなかった。

また、エネルギー密度を高める目的から、4.2Vを超える高い電圧まで充電して、電池の動作電圧を高める試みが行われている。しかしながら充電電圧が高くなれば

なるほど、電池特性の劣化が顕著になる問題もあった。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の構造を有する化合物を、特定の電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の要旨を以下に示す。

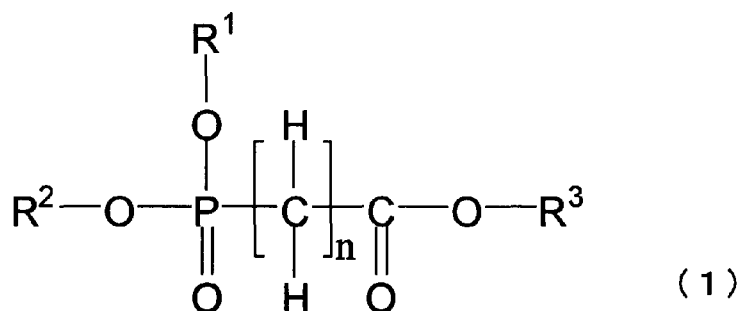
(1) 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート類を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。

(2) 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。

(3) 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水溶媒がジエチルカーボネートを含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。

(4) 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。

[0009] [化1]



[0010] (一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~12のアルキル基を示し、 n は0~6の整数を示す。)

(5) 不飽和結合を有する環状カーボネート類が、ビニレンカーボネート化合物、ビニルエチレンカーボネート化合物およびメチレンエチレンカーボネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする上記(1)記載の非水系電解液。

(6) 不飽和結合を有する環状カーボネート類が、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートのうち少なくとも1つであることを特徴とする上記(1)または(5)記載の非水系電解液。

(7) 非水系電解液中における不飽和結合を有する環状カーボネートの割合が、0.001重量%以上、8重量%以下であることを特徴とする上記(1)、(5)または(6)記載の非水系電解液。

(8) 芳香族化合物の総炭素数が、10以上18以下であることを特徴とする上記(2)記載の非水系電解液。

[0011] (9) 総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物が、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、及びジベンゾフランからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記(2)または(8)記載の非水系電解液。

(10) 非水系電解液中における総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物の割合が、0.001重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする上記(2)、(8)または(9)記載の非水系電解液。

(11) 全非水溶媒中に占めるジエチルカーボネートの割合が、10容量%以上、90容量%以下であることを特徴とする上記(3)記載の非水系電解液。

(12) 環状スルホン酸エステル化合物が、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、及び1, 4-ブテンスルトンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記(4)記載の非水系電解液。

[0012] (13) ジスルホン酸エステル化合物が、エタンジオールジスルホネート類、1, 2-プロパンジオールジスルホネート類、1, 3-プロパンジオールジスルホネート類、1, 2-ブタンジオールジスルホネート類、1, 3-ブタンジオールジスルホネート類、及び1, 4-ブタンジオールジスルホネート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記(4)記載の非水系電解液。

(14) ニトリル化合物が、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、及びフマロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記(4)記載の非水系電解液。

(15) 一般式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ の炭素数が、2以上、8以下であることを特徴とする上記(4)記載の非水系電解液。

(16) 一般式(1)中、 n が0, 1または2であることを特徴とする上記(4)または(15)記載の非水系電解液。

[0013] (17) 非水系電解液中の、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物の含有割合が、合計で、0.001重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする上記(4)または(12)～(16)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(18) 2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートが、2以上のフッ素原子を有するフッ素化エチレンカーボネートであることを特徴とする上記(1)～(17)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(19) 2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートが、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキ

ソラン-2-オン、及び4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記(1)～(18)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(20) 非水系電解液に占める、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートの割合が、0.001～10重量%であることを特徴とする上記(1)～(19)の何れか一項に記載の非水系電解液。

(21) 非水系電解液に占める、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートの割合が、0.01～4重量%であることを特徴とする上記(1)～(20)の何れか一項に記載の非水系電解液。

[0014] (22) 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池に使用される電解液であって、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。

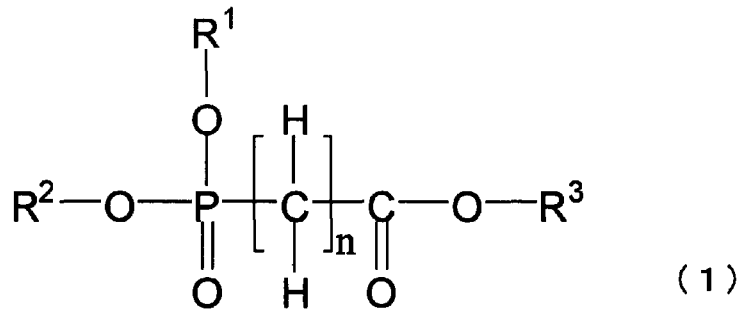
(23) 非水系電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート類を含有することを特徴とする上記(22)記載の非水系電解液。

(24) 非水系電解液が、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含有することを特徴とする上記(22)記載の非水系電解液。

(25) 非水系電解液が、ジエチルカーボネートを含有することを特徴とする上記(22)記載の非水系電解液。

(26) 非水系電解液が、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有することを特徴とする上記(22)記載の非水系電解液。

[0015] [化2]



[0016] (一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1～12のアルキル基を示し、 n は0～6の整数を示す。)

(27) リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が上記(1)～(26)の何れか一項に記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液電池。

(28) 負極が、炭素質材料、及びリチウムを吸蔵および放出可能な金属化合物のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする上記(27)に記載の非水系電解液二次電池。

(29) 正極が、リチウム遷移金属複合酸化物材料を含むことを特徴とする上記(27)に記載の非水系電解液二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、高容量で、保存特性及びサイクル特性に優れた非水系電解液電池を提供することができ、非水系電解液電池の小型化、高性能化を達成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明は、これらの内容に特定はされない。

<非水系電解液>

本発明の非水系電解液は、常用の非水系電解液と同じく、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有するものであり、通常、これらを主成分とするものである。

(電解質)

電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、この用途に用いることが知られているものであれば特に制限がなく、任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

例えば、 LiPF_6 及び LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩及びリチウムビス(オキサレート)ボレート等が挙げられる。

[0019] これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 又は $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が電池性能向上の点から好ましく、特に LiPF_6 又は LiBF_4 が好ましい。

これらのリチウム塩は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

2種以上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用であり、サイクル特性を向上させる効果がある。この場合には、両者の合計に占める LiBF_4 の割合は、好ましくは0.01重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。この下限を下回る場合には所望する効果が得づらい場合があり、上限を上回る場合は高温保存後の電池特性が低下する場合がある。

[0020] また、他の一例は、無機リチウム塩と含フッ素有機リチウム塩との併用であり、この場合には、両者の合計に占める無機リチウム塩の割合は、70重量%以上、99重量%以下であることが望ましい。含フッ素有機リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドのいずれかであるのが好ましい。この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。

[0021] また、非水溶媒がγ-ブチロラクトンを55容量%以上含むものである場合には、リチウム塩としては、 LiBF_4 又は LiBF_4 と他のものとの併用が好ましい。この場合 LiBF_4 は、リチウム塩の40モル%以上を占めるのが好ましい。特に好ましくは、リチウム塩に

占める LiBF_4 の割合が40モル%以上、95モル%以下であり、残りが LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれるものからなる組合せである。

[0022] 非水系電解液中のこれらの電解質の濃度は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.5モル/リットル以上、好ましくは0.6モル/リットル以上、より好ましくは0.7モル/リットル以上である。また、その上限は、通常3モル/リットル以下、好ましくは2モル/リットル以下、より好ましくは1.8モル/リットル以下、更に好ましくは1.5モル/リットル以下である。濃度が低すぎると、電解液の電気伝導度が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、電池性能が低下する場合がある。

[0023] (非水溶媒)

非水溶媒も、従来から非水系電解液の溶媒として公知のものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、不飽和結合をもたない環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、環状カルボン酸エステル類、鎖状カルボン酸エステル類、含燐有機溶媒等が挙げられる。

[0024] 炭素-炭素不飽和結合をもたない環状カーボネート類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の炭素数2~4のアルキレン基を有するアルキレンカーボネート類が挙げられ、これらの中では、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが電池特性向上の点から好ましく、特に、エチレンカーボネートが好ましい。

[0025] 鎖状カーボネート類としては、ジアルキルカーボネートが好ましく、構成するアルキル基の炭素数は、それぞれ、1~5が好ましく、特に好ましくは1~4である。具体的には例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート等の対称鎖状アルキルカーボネート類；エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等の非対称鎖状アルキルカーボネート類等のジアルキルカーボネートが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが電池特性向上(特に、高負荷放電特性)の点から好ましい。

[0026] 環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

鎖状エーテル類としては、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等が挙げられる。

環状カルボン酸エステル類としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

[0027] 鎖状カルボン酸エステル類としては、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル等が挙げられる。

含燐有機溶媒としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル等が挙げられる。

。

[0028] これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、2種以上の化合物を併用するのが好ましい。例えば、アルキレンカーボネート類や環状カルボン酸エステル類等の高誘電率溶媒と、ジアルキルカーボネート類や鎖状カルボン酸エステル類等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

非水溶媒の好ましい組合せの一つは、アルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類を主体とする組合せである。なかでも、非水溶媒に占めるアルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類との合計が、70容量%以上、好ましくは80容量%以上、より好ましくは90容量%以上であり、かつアルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類との合計に対するアルキレンカーボネートの割合が5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上であり、通常50%以下、好ましくは35%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは25%以下のものである。これらの非水溶媒の組み合わせを用いると、これを用いて作製された電池のサイクル特性と高温保存特性(特に、高温保存後の残存容量及び高負荷放電容量)のバランスが良くなるので好ましい。

[0029] アルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類の好ましい組み合わせの具体例としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートと

ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート等が挙げられる。

[0030] これらのエチレンカーボネートとジアルキルカーボネート類との組み合わせに、更にプロピレンカーボネートを加えた組み合わせも、好ましい組み合わせとして挙げられる。

プロピレンカーボネートを含有する場合には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比は、99:1~40:60が好ましく、特に好ましくは95:5~50:50である。更に、非水溶媒全体に占めるプロピレンカーボネートの割合は、通常0.1容量%以上、好ましくは1容量%以上、より好ましくは2容量%以上、また上限は、通常20容量%以下、好ましくは8容量%以下、より好ましくは5容量%以下である。この濃度範囲でプロピレンカーボネートを含有すると、エチレンカーボネートとジアルキルカーボネート類との組み合わせの特性を維持したまま、更に低温特性が優れるので好ましい。

[0031] エチレンカーボネートとジアルキルカーボネート類との組み合わせの中で、ジアルキルカーボネート類として非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが更に好ましく、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとエチルメチルカーボネートといったエチレンカーボネートと対称鎖状アルキルカーボネート類と非対称鎖状アルキルカーボネート類を含有するものが、サイクル特性と大電流放電特性のバランスが良いので好ましい。中でも、非対称鎖状アルキルカーボネート類がエチルメチルカーボネートであるのが好ましく、又、アルキルカーボネートのアルキル基は炭素数1~2が好ましい。

[0032] また、全非水溶媒中に占めるジメチルカーボネートの割合が、通常10容量%以上、好ましくは20容量%以上、より好ましくは25容量%以上、更に好ましくは30容量%以上であり、また上限は、通常90容量%以下、好ましくは80容量%以下、より好ましくは75容量%以下、更に好ましくは、70容量%以下となる範囲で含有させると、電池

の負荷特性が向上するので好ましい。

また、全非水溶媒中に占めるエチルメチルカーボネートの割合が、通常10容量%以上、好ましくは20容量%以上、より好ましくは25容量%以上、更に好ましくは30容量%以上であり、また上限は、通常90容量%以下、好ましくは80容量%以下、より好ましくは75容量%以下、更に好ましくは、70容量%以下となる範囲で含有させると、電池のサイクル特性と保存特性とのバランスが良好となるので好ましい。

また、上記アルキレンカーボネート類とジアルキルカーボネート類を主体とする組合せにおいては、他の溶媒を混合してもよく、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、負荷特性を重視する場合には、環状カルボン酸エステル類を含有させない方が好ましい。

[0033] 好ましい非水溶媒の他の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトンよりなる群から選ばれた1種の有機溶媒、又は該群から選ばれた2以上の有機溶媒からなる混合溶媒を全体の60容量%以上を占めるものである。この混合溶媒を用いた非水系電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。なかでも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの合計が、好ましくは80容量%以上、より好ましくは90容量%以上であり、かつエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの容量比が5:95~45:55であるもの、又は非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの合計が、好ましくは80容量%以上、より好ましくは90容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比が30:70~60:40であるものを用いると、一般にサイクル特性と高温保存特性等のバランスがよくなる。

なお、本明細書において、非水溶媒の容量は25°Cでの測定値であるが、エチレンカーボネートのように25°Cで固体のものは融点での測定値を用いる。

[0034] (2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート)

本発明に係る非水系電解液は、上述の電解質と非水溶媒を含有するが、これに2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有する。

2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートのフッ素原子の数としては、特に制限されないが、フッ素化エチレンカーボネートの場合は、下限としては通常2

以上であり、上限としては通常4以下であり、3以下が好ましい。

フッ素化プロピレンカーボネートの場合は、下限としては通常2以上であり、上限としては通常6以下であり、5以下が好ましい。特に、環構造を形成する炭素に2以上のフッ素原子が結合しているものが、サイクル特性及び保存特性向上の点から好ましい。

[0035] 2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートの具体例としては、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、トリフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、テトラフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン等のフッ素化エチレンカーボネートや、4, 5-ジフルオロ-4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4, 5-トリフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン等のフッ素化プロピレンカーボネートが挙げられる。中でも2以上のフッ素原子を有するフッ素化エチレンカーボネートが、電池特性向上の点から好ましく、中でも、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンが特に好ましい。

[0036] 2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートは、単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。非水系電解液中の2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物の割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.001重量%以上、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは0.2重量%以上、最も好ましくは0.25重量%以上である。これより低濃度では本発明の効果が発現しづらい場合がある。逆に濃度が高すぎると高温保存時に電池のフクレが増大する場合があるので、上限は、通常10重量%以下、好ましくは4重量%以下、より好ましくは2重量%以下、特に好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下である。

[0037] 本発明の一つは、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート類を含有し、更に

、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする。

不飽和結合を有する環状カーボネート類としては、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、等のビニレンカーボネート化合物;ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物;4, 4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4, 4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のメチレンエチレンカーボネート化合物などが挙げられる。

これらのうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネートまたは4, 5-ジビニルエチレンカーボネートがサイクル特性向上の点から好ましく、なかでもビニレンカーボネートまたはビニルエチレンカーボネートがより好ましい。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0038] 2種類以上を併用する場合は、ビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートを併用するのが好ましい。

非水系電解液中における不飽和結合を有する環状カーボネートの割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.001重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは0.3重量%以上、最も好ましくは0.5重量%以上である。分子内に不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量が少なすぎると、電池のサイクル特性を向上させるという効果を十分に発揮できえない場合がある。しかし、不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量が多すぎると、高温保存時にガス発生量が増大したり、低温での放電特性が低下する傾向にあるので、その上限は、通常8重量%以下、好ましくは4重量%以下、特に好ましくは3重量%以下である。

[0039] 本発明に係る非水系電解液が、高温保存特性、サイクル特性を改善する理由は明

らかではなく、また、本発明は下記作用原理に限定されるものではないが、次のように推察される。

まず、ビニレンカーボネート等の不飽和結合を有する環状カーボネート類は、初期の充電時に還元されて、負極表面にポリマー成分を含む安定な被膜を形成して、保存特性、サイクル特性を向上することができる。しかし、不飽和結合を有する環状カーボネートは充電状態の正極材と反応しやすく、特に高温雰囲気下では、正極材との反応が進行し、正極活物質の劣化が促進して、電池特性が低下したり、ガス発生が増大する問題があった。これに対し、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物を含有する場合、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物と不飽和結合を有する環状カーボネート類とが、還元反応により負極表面に複合皮膜を形成するが、その際、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物の還元生成物の一部が正極表面に移動して、正極表面に被膜を形成し、不飽和結合を有する環状カーボネートと正極との接触を防ぎ、不飽和結合を有する環状カーボネートと正極材との副反応を抑制することができると思われる。

[0040] 更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物は、2未満のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物に比べて、還元反応性が高いため、負極における皮膜形成能および、正極保護能力が高く、電池内部で生じる副反応を抑制することができる。

また、不飽和結合を有する環状カーボネート類を含有しない場合は、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物の還元分解物を主体とする皮膜が負極表面に形成されるが、この皮膜に比べ、不飽和結合を有する環状カーボネートと、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物との複合皮膜がポリマー成分を多く含み、より安定性に優れ、負極材と他の電解液成分との副反応を抑制することができると思われる。

[0041] このように不飽和結合を有する環状カーボネートと2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物との相互作用により、高温保存特性とサイクル特性の向上を達成することができる。

本発明の一つは、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液にお

いて、該非水系電解液が、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする。

総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物の炭素数としては、下限としては通常7以上、好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上であり、上限としては通常18以下である。

この下限を上回る場合過充電防止特性が良い。また、この上限を下回る場合電解液への溶解性が良い。

[0042] 総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物としては、ビフェニル、2-メチルビフェニル等のアルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、3, 5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。

[0043] これらのうち、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物が好ましい。

これらは2種類以上併用して用いてもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンと*t*-ブチルベンゼンや*t*-アミルベンゼンとの組み合わせや、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれるものと、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれるものとを併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

[0044] 本発明に係る非水系電解液が、過充電時の安全性に優れ、高温保存特性、サイク

ル特性を改善する理由は明らかではなく、また、本発明は下記作用原理に限定されるものではないが、次のように推察される。

一般に、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物は、過充電時の安全性を向上させる効果を有するが、これらの化合物は、溶媒成分よりも正極および負極上で反応しやすいために、高温保存時においても電極の活性の高い部位で反応してしまい、これらの化合物が反応すると電池の内部抵抗が大きく上昇したり、ガス発生により、高温保存後の放電特性を著しく低下させる原因となっていた。2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含む電解液を用いることにより、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート由来の還元反応生成物の被膜が、初期の充電時から負極表面に効率よく生成し、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物と負極との反応を抑制すると考えられる。更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物の還元生成物の一部が正極表面に移動して、正極表面に被膜を形成し、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物と正極との接触を防ぎ、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物と正極材との副反応を抑制することができると思われる。

[0045] このように総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物と、負極および正極との副反応を抑制することにより、高温保存後の放電特性の著しい低下を抑制すると考えられる。

非水系電解液中における総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物の割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.001重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは0.3重量%以上、最も好ましくは0.5重量%以上であり、上限は、通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。この下限より低濃度では過充電時の安全性を向上する効果が発現しがたい場合がある。逆に濃度が高すぎると高温保存特性などの電池の特性が低下する場合がある。

[0046] 本発明の一つは、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水溶媒がジエチルカーボネートを含むし、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含むことを特徴とする。

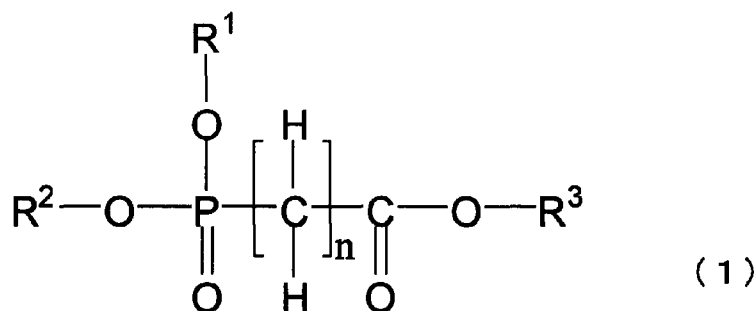
全非水溶媒中に占めるジエチルカーボネートの割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常10容量%以上、好ましくは20容量%以上、より好ましくは25容量%以上、更に好ましくは30容量%以上であり、また上限は、通常90容量%以下、好ましくは80容量%以下、より好ましくは75容量%以下、更に好ましくは、70容量%以下である。この範囲で含有させると、高温保存時の電池のフクレが抑制されるので好ましい。

[0047] 本発明に係る非水系電解液が、高温保存時の電池のフクレを抑制しながら、高温保存特性、サイクル特性を改善する理由は明らかではなく、また、本発明は下記作用原理に限定されるものではないが、次のように推察される。

ジエチルカーボネートは、ジメチルカーボネートや、エチルメチルカーボネートに比べて沸点が高く、また、分解してもメタンガスを発生しないので、高温保存時の電池のフクレ抑制の点では好ましい溶媒である。しかし、ジエチルカーボネートはジメチルカーボネートや、エチルメチルカーボネートに比べてリチウムと反応しやすい傾向があり、特に、高密度化によって、リチウムが析出しやすい電池では、析出したリチウムとの反応により、電池特性が低下する原因となっていた。2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有する電解液を用いることにより、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート由来の還元反応生成物の被膜が、初期の充電時から負極表面に効率よく生成すると共に、これらの化合物の還元生成物の一部が正極表面に移動して、正極表面に被膜を形成して、他の電解液成分と負極および正極との副反応を抑制することにより、活物質が均一に使用され、リチウムの析出を抑制することができるためと考えられる。更に、リチウムが析出した場合においても、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートが、リチウム表面に皮膜を形成して、ジエチルカーボネートとの反応を抑制するためと考えられる。

本発明の一つは、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする。

[0048] [化3]



(一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~12のアルキル基を示し、 n は0~6の整数を示す。)

[0049] [環状スルホン酸エステル化合物]

環状スルホン酸エステル化合物としては、環状構造の一部にスルホン酸エステル構造を有する化合物であれば特にその種類は限定されない。環状スルホン酸エステル化合物の具体例としては、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、3-メチル-1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン等が挙げられる。

これらのうち、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトンが保存特性向上の点から好ましく、なかでも1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトンがさらに好ましい。

[0050] [ジスルホン酸エステル化合物]

ジスルホン酸エステル化合物としては、分子内に2つのスルホン酸エステル構造を有している化合物であれば特にその種類は限定されない。ジスルホン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、エタンジオールジメタンスルホネート、エタンジオールジエタンスルホネート、エタンジオールジプロパンスルホネート、エタンジオールジブタンスルホネート、エタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、エタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、エタンジオールビス(ヘプタフルオロプロパンスルホネート)、エタンジオ

ールビス(パーフルオロブタンズルホネート)、エタンジオールジ(フルオロメタンズルホネート)、エタンジオールビス(ジフルオロメタンズルホネート)、エタンジオールジ(2-フルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(1, 1-ジフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(1, 2-ジフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(1, 1, 2-トリフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(1, 2, 2-トリフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート)、エタンジオールビス(1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート)、等のエタンジオールジズルホネート類;

[0051] 1, 2-プロパンジオールジメタンズルホネート、1, 2-プロパンジオールジエタンズルホネート、1, 2-プロパンジオールジプロパンズルホネート、1, 2-プロパンジオールジブタンズルホネート、1, 2-プロパンジオールビス(トリフルオロメタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(ペンタフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(ヘプタフルオロプロパンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(パーフルオロブタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールジ(フルオロメタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(ジフルオロメタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールジ(2-フルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(1, 1-ジフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(1, 2-ジフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(1, 1, 2-トリフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(1, 2, 2-トリフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート)、等の1, 2-プロパンジオールジズルホネート類;

[0052] 1, 3-プロパンジオールジメタンズルホネート、1, 3-プロパンジオールジエタンズルホネート、1, 3-プロパンジオールジプロパンズルホネート、1, 3-プロパンジオールジブタンズルホネート、1, 3-プロパンジオールビス(トリフルオロメタンズルホネ

ート)、1, 3-プロパンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(ヘプタフルオロプロパンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(パーフルオロブタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(1, 1-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(1, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(1, 1, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(1, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート)、等の1, 3-プロパンジオールジスルホネート類; 1, 2-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 2-ブタンジオールジエタンスルホネート、1, 2-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(ヘプタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(パーフルオロブタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、等の1, 2-ブタンジオールジスルホネート類;

[0053] 1, 3-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 3-ブタンジオールジエタンスルホネート、1, 3-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(ヘプタフルオロプロパンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(パーフルオロブタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)

、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、等の1, 3-ブタンジオールジスルホネート類;

[0054] 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジエタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジプロパンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジブタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(ヘプタフルオロプロパンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(パーフルオロブタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(1, 1-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(1, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(1, 1, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(1, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート)、等の1, 4-ブタンジオールジスルホネート類;
等が挙げられる。

[0055] これらのうち、
エタンジオールジメタンスルホネート、エタンジオールジエタンスルホネート、エタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、エタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、エタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、エタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、エタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等のエタンジオールジスルホネート類;
1, 2-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 2-プロパンジオールジエタンスルホネート、1, 2-プロパンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールジ

(フルオロメタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 2-プロパンジオールジスルホネート類;

[0056] 1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジエタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 3-プロパンジオールジスルホネート類;

[0057] 1, 2-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 2-ブタンジオールジエタンスルホネート、1, 2-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 2-ブタンジオールジスルホネート類;

[0058] 1, 3-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 3-ブタンジオールジエタンスルホネート、1, 3-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 3-ブタンジオールジスルホネート類;

[0059] 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジエタンスルホ

ネート、1, 4-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(ジフルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2-ジフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 4-ブタンジオールジスルホネート類；
等が保存特性向上の点から好ましい。

[0060] なかでも、

エタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、エタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、エタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、エタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等のエタンジオールジスルホネート類；

1, 2-プロパンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 2-プロパンジオールジスルホネート類；

[0061] 1, 3-プロパンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 3-プロパンジオールジスルホネート類；

1, 2-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 2-ブタンジオールジスルホネート類；

[0062] 1, 3-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオール

ビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 3-ブタンジオールジスルホネート類;

1, 4-ブタンジオールビス(トリフルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(ペンタフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールジ(フルオロメタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールジ(2-フルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)等の1, 4-ブタンジオールジスルホネート類;

等が特に好ましい。

[0063] [ニトリル化合物]

ニトリル化合物としては、分子内にニトリル基を有する化合物であれば特にその種類は限定されない。また、ニトリル基を1分子中に複数個有する化合物であってもよい。

ニトリル化合物の具体例としては、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、2-メチルブチロニトリル、トリメチルアセトニトリル、ヘキサニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-2-ペンテンニトリル、3-メチル-2-ペンテンニトリル、2-ヘキセンニトリル、フルオロアセトニトリル、ジフルオロアセトニトリル、トリフルオロアセトニトリル、2-フルオロプロピオニトリル、3-フルオロプロピオニトリル、2,2-ジフルオロプロピオニトリル、2,3-ジフルオロプロピオニトリル、3,3-ジフルオロプロピオニトリル、2,2,3-トリフルオロプロピオニトリル、3,3,3-トリフルオロプロピオニトリル、ペンタフルオロプロピオニトリル等のモノニトリル化合物;

マロニトリル、スクシノニトリル、2-メチルスクシノニトリル、テトラメチルスクシノニトリル、グルタロニトリル、2-メチルグルタロニトリル、アジポニトリル、フマロニトリル、2-メチレングルタロニトリル等のジニトリル化合物;

テトラシアノエチレン等のテτραニトリル化合物等が挙げられる。

[0064] これらの中でも、

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、フマロニトリルが保存特性向上の点から好ましく、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、フマロニトリル等のジニトリル化合物がより好ましい。

[0065] [一般式(1)で表される化合物]

上記一般式(1)中、炭素数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐鎖状又は環状アルキル基が挙げられる。R¹~R³の炭素数は、下限としては、通常1以上、ガス発生抑制の点から、好ましくは2以上、上限としては、通常12以下、電解液への溶解性および電池特性の点から、好ましくは8以下、さらに好ましくは4以下である。

さらに、上記アルキル基はフッ素原子で置換されていてもよく、フッ素原子で置換されている基としては、例えばトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等の上記アルキル基の部分フッ化アルキル基およびパーフルオロアルキル基が挙げられる。

また、上記一般式中、*n*は0~6の整数を示す。

[0066] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、

トリメチルホスホノフォルメート、メチルジエチルホスホノフォルメート、メチルジプロピルホスホノフォルメート、メチルジブチルホスホノフォルメート、トリエチルホスホノフォルメート、エチルジメチルホスホノフォルメート、エチルジプロピルホスホノフォルメート、エチルジブチルホスホノフォルメート、トリプロピルホスホノフォルメート、プロピルジメチルホスホノフォルメート、プロピルジエチルホスホノフォルメート、プロピルジブチルホスホノフォルメート、トリブチルホスホノフォルメート、ブチルジメチルホスホノフォルメート、ブチルジエチルホスホノフォルメート、ブチルジプロピルホスホノフォルメート、メ

チルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、エチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、プロピルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート、ブチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノフォルメート等の $n=0$ の化合物;

[0067] トリメチルホスホノアセテート、メチルジエチルホスホノアセテート、メチルジプロピルホスホノアセテート、メチルジブチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート、エチルジメチルホスホノアセテート、エチルジプロピルホスホノアセテート、エチルジブチルホスホノアセテート、トリプロピルホスホノアセテート、プロピルジメチルホスホノアセテート、プロピルジエチルホスホノアセテート、プロピルジブチルホスホノアセテート、トリブチルホスホノアセテート、ブチルジメチルホスホノアセテート、ブチルジエチルホスホノアセテート、ブチルジプロピルホスホノアセテート、メチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、エチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、プロピルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート、ブチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ホスホノアセテート等の $n=1$ の化合物;

[0068] トリメチル-3-ホスホノプロピオネート、メチルジエチル-3-ホスホノプロピオネート、メチルジプロピル-3-ホスホノプロピオネート、メチルジブチル-3-ホスホノプロピオネート、トリエチル-3-ホスホノプロピオネート、エチルジメチル-3-ホスホノプロピオネート、エチルジプロピル-3-ホスホノプロピオネート、エチルジブチル-3-ホスホノプロピオネート、トリプロピル-3-ホスホノプロピオネート、プロピルジメチル-3-ホスホノプロピオネート、プロピルジエチル-3-ホスホノプロピオネート、プロピルジブチル-3-ホスホノプロピオネート、トリブチル-3-ホスホノプロピオネート、ブチルジメチル-3-ホスホノプロピオネート、ブチルジエチル-3-ホスホノプロピオネート、ブチルジプロピル-3-ホスホノプロピオネート、メチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-ホスホノプロピオネート、エチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-ホスホノプロピオネート、プロピルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-ホスホノプロピオネート、ブチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-3-ホスホノプロピオネート等の $n=2$ の化合物;

[0069] トリメチル-4-ホスホノブチレート、メチルジエチル-4-ホスホノブチレート、メチ

ルジプロピル-4-ホスホノブチレート、メチルジブチル-4-ホスホノブチレート、トリエチル-4-ホスホノブチレート、エチルジメチル-4-ホスホノブチレート、エチルジプロピル-4-ホスホノブチレート、エチルジブチル-4-ホスホノブチレート、トリプロピル-4-ホスホノブチレート、プロピルジメチル-4-ホスホノブチレート、プロピルジエチル-4-ホスホノブチレート、プロピルジブチル-4-ホスホノブチレート、トリブチル-4-ホスホノブチレート、ブチルジメチル-4-ホスホノブチレート、ブチルジエチル-4-ホスホノブチレート、ブチルジプロピル-4-ホスホノブチレート等の $n=3$ の化合物等が挙げられる。

[0070] これらの中で、高温保存後の電池特性向上の点から $n=0, 1, 2$ の化合物が保存特性向上の点から好ましく、 $n=1, 2$ の化合物が特に好ましい。

これらの環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物及び一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上の化合物を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0071] 非水系電解液中のこれらの化合物の含有割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、非水系電解液全体に対して、合計で、通常0.001重量%以上、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上である。また、上限は合計で、通常5重量%以下であり、4重量%以下が好ましく、より好ましくは3重量%以下である。これらの化合物の濃度が低すぎると改善効果が得られ難い場合があり、一方、濃度が高すぎると充放電効率の低下を招く場合がある。

本発明に係る非水系電解液が、高温保存特性を改善する理由は明らかではなく、また、本発明は下記作用原理に限定されるものではないが、次のように推察される。

環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物及び一般式(1)で表される化合物は、正極表面への吸着または保護皮膜形成により、高温保存時の正極側の劣化を抑制することができるが、負極側で還元分解されやすい傾向があり、負極側での副反応が多くなったり、負極側の抵抗を増大させて、電池特性が低下する傾向があった。2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物を含有する場合、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート

化合物が、これらの化合物が反応するより早い段階で、負極表面に皮膜を形成し、これらの化合物の過剰な反応を抑制できると考えられる。

[0072] 本発明の一つは、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池に使用される電解液であって、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする。

(充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池)

本発明に係る非水系電解液は、充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池に使用されることを特徴とする。

充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池の電圧の下限としては、通常4.3V以上、好ましくは4.35V以上である。上限としては、特に制限されないが6V以下、好ましくは5V以下、特に好ましくは4.8V以下である。この下限値を上回る場合、エネルギー密度の向上効果とサイクル特性が良好であるため好ましい。

[0073] 電池を高電圧とするためには、活物質の種類や正負極のバランスを適宜選択して電池を構成することで達成できる。

その構成についての詳細については後述する。

本発明の電池は、充電終止電圧を4.3V以上としていることから、4.3V以上の電圧を少なくとも一度経験していることとなる。通常、4.3V以上の電圧を少なくとも一度経験した電池は、正極と電解液との副反応に起因すると思われる電池特性の劣化が顕著になる問題もあった。

一方で、本願発明の電池は、高電圧下において、正極及び負極と電解液の分解が起こりづらいため、電池は高い電池特性を維持したまま充放電を繰り返すことができる。

[0074] 本発明に係る非水系電解液は、それぞれを組み合わせて用いてもよい。

例えば、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート類をおよび／又は総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物および／又は非水溶媒がジエチルカーボネートを含有し、および／又は環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合

物、ニトリル化合物、一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含む非水系電解液、または、それらの非水系電解液が充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池に使用される非水系電解液であってもよい。

[0075] (他の化合物)

本発明に係る非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲で、種々の他の化合物を助剤として含有していてもよい。

他の助剤としては、

フルオロエチレンカーボネート、エリスリタンカーボネート、スピロビスージメチレンカーボネート、メキシエチルメチルカーボネート等のカーボネート化合物；

無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；

2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、1, 9-ジビニル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等のスピロ化合物；

エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、メチルメタンスルホネート、エチルメタンスルホネート、メチル-メキシメタンスルホネート、メチル-2-メキシエタンスルホネート、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；

1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；

ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシル等の炭化水素化合物、

フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンのフッ化ベンゼン等

が挙げられる。

これらは2種類以上併用して用いてもよい。

[0076] 非水系電解液中におけるこれらの助剤の割合は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは0.2重量%以上であり、上限は、通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。この下限より低濃度では助剤の効果がほとんど発現しない場合がある。また、逆に濃度が高すぎると高負荷放電特性などの電池の特性が低下する場合がある。

[0077] (電解液の調製)

本発明に係る非水系電解液は、非水溶媒に、電解質、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種以上の化合物及び必要に応じて他の化合物を溶解することにより調製することができる。非水系電解液の調製に際しては、各原料は、電解液とした場合の水分を低減させるため予め脱水しておくのが好ましい。通常50ppm以下、好ましくは30ppm以下、特に好ましくは10ppm以下まで脱水するのがよい。また、電解液調製後に、脱水、脱酸処理等を実施してもよい。

本発明の非水系電解液は、非水電解液電池の中でも二次電池用、即ち非水系電解液二次電池、例えばリチウム二次電池用の電解液として用いるのに好適である。以下、本発明の電解液を用いた非水系電解液二次電池について説明する。

[0078] <非水系電解液二次電池>

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であって、該非水系電解液が上記した電解液であることを特徴とするものである。

(電池構成)

本発明に係る非水系電解液二次電池は、上記本発明の電解液を用いて作製される以外は従来公知の非水系電解液二次電池と同様、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水電解液を含む非水系電解液電池であり、通常、正

極と負極とを本発明に係る非水系電解液が含浸されている多孔膜を介してケースに収納することで得られる。従って、本発明に係る二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。

[0079] (負極)

負極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料や金属化合物、リチウム金属及びリチウム合金などを用いることができる。これらの負極活物質は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。なかでも好ましいものは炭素質材料、リチウムを吸蔵および放出可能な金属化合物である。

[0080] 炭素質材料のなかでは、特に、黒鉛や黒鉛の表面を黒鉛に比べて非晶質の炭素で被覆したものが好ましい。

黒鉛は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335~0.338nm、特に0.335~0.337nmであるものが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、通常30nm以上、好ましくは50nm以上、特に好ましくは100nm以上である。灰分は、通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下である。

[0081] 黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものとして好ましいのは、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.338nmである黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質材料との割合が重量比で99/1~80/20であるものである。これを用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

[0082] 炭素質材料の粒径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常1 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、より好ましくは5 μ m以上、最も好ましくは7 μ m以上であり、通常100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下、より好ましくは40 μ m以下、最も好ましくは30 μ m以下である。

炭素質材料のBET法による比表面積は、通常0.3m²/g以上、好ましくは0.5m²/g以上、より好ましくは0.7m²/g以上、最も好ましくは0.8m²/g以上であり、通常25.0m²/g以下、好ましくは20.0m²/g以下、より好ましくは15.0m²/g以下、最

も好ましくは $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0083] また、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析し、 $1570\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク P_A のピーク強度を I_A 、 $1300\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク P_B のピーク強度を I_B とした場合、 I_B と I_A の比で表されるR値($=I_B/I_A$)が、 $0.01\sim 0.7$ の範囲であるものが好ましい。また、 $1570\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの半値幅が、通常 26 cm^{-1} 以下、特に 25 cm^{-1} 以下であるものが好ましい。

[0084] リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属を含有する化合物が挙げられ、これらの金属は単体、酸化物、リチウムとの合金などとして用いられる。本発明においては、Si、Sn、Ge及びAlから選ばれる元素を含有するものが好ましく、Si、Sn及びAlから選ばれる金属の酸化物又はリチウム合金がより好ましい。また、これらは粉末のものでも薄膜状のものでもよく、結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

[0085] リチウムを吸蔵・放出可能な金属化合物あるいはこの酸化物やリチウムとの合金は、一般に黒鉛に代表される炭素質材料に比較し、単位重量あたりの容量が大きいので、より高エネルギー密度が求められるリチウム二次電池には好適である。

リチウムを吸蔵・放出可能な金属化合物あるいはこの酸化物やリチウムとの合金の平均粒系は、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上である。この上限を上回る場合、電極の膨張が大きくなり、サイクル特性が低下してしまう可能性がある。また、この下限を下回る場合、集電が取りにくくなり、容量が十分に発現しない可能性がある。

[0086] (正極)

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料が挙げられる。これらの化合物は、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_{x-1-y}\text{M}_y\text{O}$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}$ 等であり、ここでMは通常、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Tiから選ばれる少なくとも1種であり、 $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ であるものや、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (但し、 $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、

$a+b+c=1$)が挙げられる。

[0087] 特に $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ 等で表される、コバルト、ニッケル、マンガンの一部を他の金属で置き換えたものや、 $\text{Li}_x \text{Mn}_a \text{Ni}_b \text{Co}_c \text{O}_2$ (但し、 $0.4 \leq x \leq 1.2$ 、 $a+b+c=1$ 、 $|a-b| < 0.1$)で表されるものは、その構造を安定化させることができるので好ましい。

正極活物質は、単独で用いても、複数を併用しても良い。

[0088] また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0089] 表面付着物質の量としては、本願発明の効果を発現するためには、特に制限はないが、正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上、更に好ましくは10ppm以上、上限として好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する場合がある。

[0090] (電極)

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有するポリマー及びその共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー及びその共重合体などが挙げら

れる。

[0091] 電極中には、機械的強度や電気伝導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤などを含有させてもよい。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

[0092] 導電材としては、銅又はニッケル等の金属材料、グラファイト又はカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極又は正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した後に、プレスすることによって形成することができる。

[0093] また、活物質に結着剤や導電材などを加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成型によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に電極材料の薄膜を形成することもできる。

負極活物質に黒鉛を用いた場合、負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、好ましくは $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、特に好ましくは $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、である。

[0094] また、正極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、好ましくは $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。

集電体としては各種のものが用いることができるが、通常は金属や合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、好ましいのは銅である。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が挙げられ、好ましいのはアルミニウム又はその合金である。

[0095] (セパレータ、外装体)

正極と負極の間には、短絡を防止するために多孔膜(セパレータ)を介在させる。この場合、電解液は多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が好ましい。

本発明に係る電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン、ラミネートフィルム等が用いられる。

上記した本発明の非水系電解液二次電池の作動電圧は通常2V～6Vの範囲である。

実施例

[0096] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、下記実施例および比較例で得られた電池の各評価方法を以下に示す。

[容量評価]

非水系電解液二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において、0.2Cに相当する定電流で4.2Vまで充電した後、0.2Cの定電流で3Vまで放電した。これを3サイクル行って電池を安定させ、4サイクル目は、0.5Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を実施し、0.2Cの定電流で3Vまで放電して、初期放電容量を求めた。

ここで、1Cとは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、0.2Cとはその1/5の電流値を表す。

[0097] [サイクル特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、45℃において、0.5Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電し、1Cの定電流で3Vまで放電をするサイクル試験を実施した。1サイクル目の放電容量を100とした場合の300サイクル後の放電容量(%)を求めた。

[0098] [高電圧サイクル特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、45℃において、0.5Cの定電流で4.35Vまで充電後、4.35Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電し、1Cの定電流で3Vまで放電をするサイクル試験を実施した。1サイクル目の放電容量を100とした場合の50サイクル後の放電容量(%)を求めた。

[0099] [放電保存特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、60°Cで保存し、電圧の変化を測定した。電圧が3Vから2.5Vまでに変化するのに要する時間を、放電保存時間とした。放電保存時間が長いほど、保存時の劣化(電池内部の副反応、主に負極側での副反応に起因する劣化)が抑制され、電池が安定であることを示す。

[0100] [連続充電特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、エタノール浴中に浸して体積を測定した後、60°Cにおいて、0.5Cの定電流で定電流充電を行い、4.25Vに到達した後、定電圧充電に切り替え、1週間連続充電を行った。

電池を冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、連続充電の前後の体積変化から発生したガス量を求めた。

発生ガス量の測定後、25°Cにおいて0.2Cの定電流で3Vまで放電させ、連続充電試験後の残存容量を測定し、初期放電容量に対する連続充電試験後の放電容量の割合を求め、これを連続充電後の残存容量(%)とした。

[0101] (実施例1)

[負極の製造]

X線回折における格子面(002面)のd値が0.336nm、結晶子サイズ(Lc)が652nm、灰分が0.07重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が12 μ m、BET法による比表面積が7.5m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析から求めたR値(=I_B/I_A)が0.12、1570~1620cm⁻¹の範囲にあるピークの半値幅が19.9cm⁻¹である天然黒鉛粉末94重量部とポリフッ化ビニリデン6重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー状にした。このスラリーを厚さ12 μ mの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、負極活物質層の密度が1.65g/cm³になるようにプレスして負極とした。

[0102] [正極の製造]

LiCoO₂ 90重量部、カーボンブラック4重量部及びポリフッ化ビニリデン(呉羽化学社製、商品名「KF-1000」)6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリーし、これを厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活物質層の密度が3.0g/cm³になるようにプレスして正極とした。

[0103] [電解液の製造]

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部及びシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン1重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

[0104] [リチウム二次電池の製造]

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレータを、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム(厚さ40 μm)の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極負極の端子を突設させながら挿入した後、上記電解液を袋内に注入し、真空封止を行い、シート状電池を作製し、サイクル特性および放電保存特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0105] (実施例2)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97.5重量部に、ビニレンカーボネート2重量部及びシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性および放電保存特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0106] (実施例3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97.5重量部に、ビニレンカーボネート1.5重量部、ビニルエチレンカーボネート0.5重量部及びシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0107] (実施例4)

実施例1の電解液において、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-

オンに代えて、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンを使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0108] (実施例5)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(容量比2:4:4)97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部及びシス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン1重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0109] (比較例1)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)98重量部に、ビニレンカーボネート2重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性および放電保存特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0110] (比較例2)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)98重量部に、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン2重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性および放電保存特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0111] (比較例3)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)に十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性および放電保存特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0112] (比較例4)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物(容量比3:7)97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部及び4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン1量部を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、サイクル特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0113] [表1]

表1: サイクル特性および放電保存特性

	サイクル特性 (%)	放電保存特性評価 (時間)
実施例 1	86	294
実施例 2	85	345
実施例 3	87	-
実施例 4	84	-
実施例 5	88	-
比較例 1	54	379
比較例 2	77	90
比較例 3	52	155
比較例 4	69	-

[0114] 表1から明らかなように、本発明に係る電池は、サイクル特性、保存特性に優れていることがわかる。

(実施例6)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(容量比2:4:4)96.5重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン0.5重量部及び、シクロヘキシルベンゼン1重量部を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、連続充電特性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0115] (実施例7)

実施例6の電解液において、シクロヘキシルベンゼン代えて、2,4-ジフルオロア

ニオールを使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、連続充電特性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0116] (比較例5)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物(容量比2:4:4)97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部及び、シクロヘキシルベンゼン1重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、連続充電特性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0117] (比較例6)

比較例5の電解液において、シクロヘキシルベンゼン代えて、2,4-ジフルオロアニオールを使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、連続充電特性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0118] [表2]

表2：連続充電特性

	連続充電後 発生ガス量 (ml)	連続充電後 残存容量 (%)
実施例6	0.87	89
実施例7	0.74	91
比較例5	1.76	74
比較例6	1.34	82

[0119] 表2から明らかなように、本発明に係る電池は、電解液中に総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含有するにもかかわらず、高温保存後(連続充電試験後)ガス発生が増大及び放電特性の著しい低下を抑制することができる。

[0120] (実施例8)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)99.5重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットル

の割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0121] (比較例7)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート(容量比3:7)に、十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0122] (比較例8)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)に、十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0123] (実施例9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)99重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部及び1,3-プロパンスルトン0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0124] (実施例10)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)99重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部及び1,4-ブタンジオールビス(2,2,2-トリフルオロエタン)スルホネート)0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価

を行った。評価結果を表3に示す。

[0125] (実施例11)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)99重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部及びスクシノニトリル0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0126] (実施例12)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)99重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部及びトリエチルホスホノアセテート0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0127] (実施例13)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)98.5重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部、ビニレンカーボネート0.5重量部及びトリエチルホスホノアセテート0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0128] (実施例14)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物(容量比3:7)99重量部に、シス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン0.5重量部及びトリエチルホスホノアセテート0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例

1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0129] (比較例9)

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物(容量比3:1:6)99.5重量部に、スクシノニトリル0.5重量部を混合し、次いで十分に乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの割合となるように溶解して調製した電解液を使用した以外、実施例1と同様にしてシート状リチウム二次電池を作製し、高電圧サイクル特性及び連続充電特性の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0130] [表3]

表3：高電圧サイクル特性及び連続充電特性

	高電圧 サイクル特性 (%)	連続充電後 発生ガス量 (ml)	連続充電後 残存容量 (%)
実施例8	88	0.38	92
比較例7	70	0.39	87
比較例8	64	0.29	86
実施例9	88	0.33	94
実施例10	89	0.33	94
実施例11	88	0.30	93
実施例12	90	0.28	96
実施例13	90	0.31	98
実施例14	91	0.34	97
比較例9	61	0.28	79

表3から明らかなように、本発明に係る電池は、サイクル特性に優れ、高温保存後(連続充電試験後)ガス発生を抑制し、放電特性を向上することができる。

[0131] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2006年6月2日出願の日本特許出願(特願2006-155251号)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

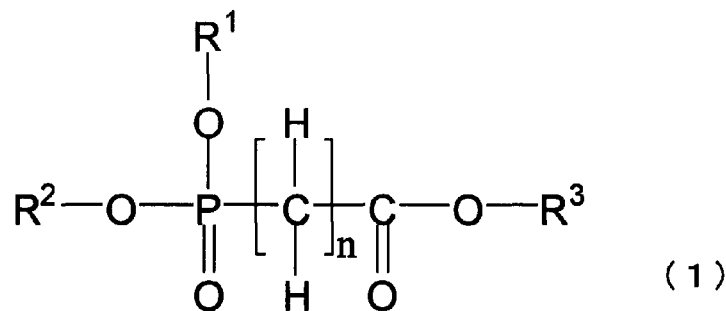
[0132] 高容量で、保存特性及びサイクル特性に優れた電池を提供可能な非水系電解液

および、それを用いて作製された非水系電解液電池を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート類を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。
- [2] 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。
- [3] 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水溶媒がジエチルカーボネートを含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。
- [4] 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有し、更に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含有することを特徴とする非水系電解液。

[化1]



(一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~12のアルキル基を示し、 n は0~6の整数を示す。)

- [5] 不飽和結合を有する環状カーボネート類が、ビニレンカーボネート化合物、ビニルエチレンカーボネート化合物およびメチレンエチレンカーボネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水系

電解液。

- [6] 不飽和結合を有する環状カーボネート類が、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項1または5記載の非水系電解液。
- [7] 非水系電解液中における不飽和結合を有する環状カーボネートの割合が、0.001重量%以上、8重量%以下であることを特徴とする請求項1、5または6記載の非水系電解液。
- [8] 芳香族化合物の総炭素数が、10以上18以下であることを特徴とする請求項2記載の非水系電解液。
- [9] 総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物が、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、及びジベンゾフランからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項2または8記載の非水系電解液。
- [10] 非水系電解液中における総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物の割合が、0.001重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする請求項2、8または9記載の非水系電解液。
- [11] 全非水溶媒中に占めるジエチルカーボネートの割合が、10容量%以上、90容量%以下であることを特徴とする請求項3記載の非水系電解液。
- [12] 環状スルホン酸エステル化合物が、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-プロペンスルトン、及び1,4-ブテンスルトンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項4記載の非水系電解液。
- [13] ジスルホン酸エステル化合物が、エタンジオールジスルホネート類、1,2-プロパンジオールジスルホネート類、1,3-プロパンジオールジスルホネート類、1,2-ブタンジオールジスルホネート類、1,3-ブタンジオールジスルホネート類、及び1,4-ブタンジオールジスルホネート類からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項4記載の非水系電解液。
- [14] ニトリル化合物が、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、

クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、及びフマロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項4記載の非水系電解液。

- [15] 一般式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ の炭素数が、2以上、8以下であることを特徴とする請求項4記載の非水系電解液。
- [16] 一般式(1)中、 n が0、1または2であることを特徴とする請求項4または15記載の非水系電解液。
- [17] 非水系電解液中の、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物の含有割合が、合計で、0.001重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする請求項4または請求項12~16の何れか一項に記載の非水系電解液。
- [18] 2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートが、2以上のフッ素原子を有するフッ素化エチレンカーボネートであることを特徴とする請求項1~17の何れか一項に記載の非水系電解液。
- [19] 2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートが、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、及び4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1~18の何れか一項に記載の非水系電解液。
- [20] 非水系電解液に占める、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートの割合が、0.001~10重量%であることを特徴とする請求項1~19の何れか一項に記載の非水系電解液。
- [21] 非水系電解液に占める、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートの割合が、0.01~4重量%であることを特徴とする請求項1~20の何れか一項に記載の非水系電解液。
- [22] 電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含む非水系電解液において、該非水系電解液が、充電終止電圧が4.3V以上の高電圧電池に使用される電解液であって、2

以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含むことを特徴とする非水系電解液。

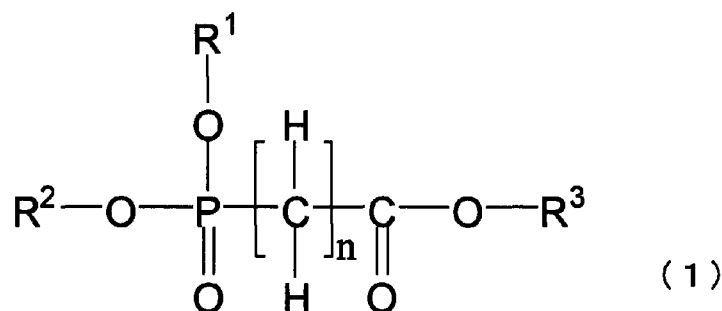
[23] 非水系電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート類を含むことを特徴とする請求項22記載の非水系電解液。

[24] 非水系電解液が、総炭素数が7以上18以下の芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項22記載の非水系電解液。

[25] 非水系電解液が、ジエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項22記載の非水系電解液。

[26] 非水系電解液が、環状スルホン酸エステル化合物、ジスルホン酸エステル化合物、ニトリル化合物、及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含むことを特徴とする請求項22記載の非水系電解液。

[化2]



(一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~12のアルキル基を示し、 n は0~6の整数を示す。)

[27] リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極及び正極、並びに非水系電解液を含む非水系電解液電池であつて、該非水系電解液が請求項1~26の何れか一項に記載の非水系電解液であることを特徴とする非水系電解液電池。

[28] 負極が、炭素質材料、及びリチウムを吸蔵および放出可能な金属化合物のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項27に記載の非水系電解液二次電池。

[29] 正極が、リチウム遷移金属複合酸化物材料を含むことを特徴とする請求項27に記載の非水系電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/030681 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), Claims 1, 4 to 6 & EP 1806806 A1	1-29
Y	JP 2004-319317 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claim 1 (Family: none)	1-29
Y	JP 2005-32701 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 February, 2005 (03.02.05), Claims 1, 6, 8; Par. Nos. [0023], [0029] & EP 1598895 A1	1-3, 5-11, 18-25, 27-29

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2007 (14.08.07)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2007 (21.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-31259 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims 1, 2, 4 & EP 1276165 A1	1, 3, 5-7, 11, 18-21, 23, 25, 27-29
Y	JP 2001-43895 A (Ube Industries, Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims 2 to 4, 10, 12 to 14, 20 & US 6927001 B1	1, 3-7, 11-21, 23, 25-29
Y	JP 2002-313415 A (GS Melcotec Co., Ltd.), 25 October, 2002 (25.10.02), Claims 1, 2 (Family: none)	2, 8-10, 18-21, 24, 27-29
Y	JP 2004-134261 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), Claims 1, 2, 7 (Family: none)	2, 3, 8-11, 18-21, 24, 25, 27-29
Y	JP 2004-179146 A (Ube Industries, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims 1 to 8 & US 2004/0013946 A1	4, 12-21, 26-29
Y	JP 10-189039 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claims 1, 2; Par. No. [0020] & US 2004/0013946 A1	4, 12-21, 26-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061114

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

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

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

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

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

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to claims 1-29 is in that a nonaqueous electrolyte solution contains a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms. The international search, however, has revealed that the technical feature is not novel since it is disclosed in WO 2006/030681 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), claims 1, 4-6 and JP 2004-319317 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), claim 1. Consequently, the technical feature cannot be a special technical feature.

Further, there is no other feature which can be considered as a special technical feature. (Continued to extra sheet)

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

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

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061114

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

This international application therefore does not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2006/030681 A1 (三洋電機株式会社) 2006.03.23, 請求の範囲 1,4-6 & EP 1806806 A1	1-29
Y	JP 2004-319317 A (日立マクセル株式会社) 2004.11.11, [請求項 1] (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2005-32701 A (三菱化学株式会社) 2005.02.03, [請求項 1], [請求項 6], [請求項 8], [0023], [0029] & EP 1598895 A1	1-3, 5-11, 18-25, 27-29

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.08.2007	国際調査報告の発送日 21.08.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 正博 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X	9541
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-31259 A (日本電池株式会社) 2003. 01. 31, [請求項 1], [請求項 2], [請求項 4] & EP 1276165 A1	1, 3, 5-7, 11, 18-21, 23, 25, 27-29
Y	JP 2001-43895 A (宇部興産株式会社) 2001. 02. 16, [請求項 2]-[請求項 4], [請求項 10], [請求項 12]-[請求項 14], [請求項 20] & US 6927001 B1	1, 3-7, 11-21, 23, 25-29
Y	JP 2002-313415 A (ジーエス・メルコテック株式会社) 2002. 10. 25, [請求項 1], [請求項 2] (ファミリーなし)	2, 8-10, 18-21, 24, 27-29
Y	JP 2004-134261 A (松下電器産業株式会社) 2004. 04. 30, [請求項 1], [請求項 2], [請求項 7] (ファミリーなし)	2, 3, 8-11, 18-21, 24, 25, 27-29
Y	JP 2004-179146 A (宇部興産株式会社) 2004. 06. 24, [請求項 1]-[請求項 8] & US 2004/0013946 A1	4, 12-21, 26-29
Y	JP 10-189039 A (三井化学株式会社) 1998. 07. 21, [請求項 1], [請求項 2], [0020] & US 2004/0013946 A1	4, 12-21, 26-29

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

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

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

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

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

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

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

請求の範囲1-29に共通する事項は、非水系電解液に、2以上のフッ素原子を有するフッ素化環状カーボネートを含むという事項である。しかしながら、調査の結果、上記の事項は、WO 2006/030681 A1 (三洋電機株式会社) 2006.03.23, 請求の範囲1,4-6, JP 2004-319317 A (日立マクセル株式会社) 2004.11.11, [請求項1]に開示されており、新規でないことが明らかとなった。よって、上記の事項は特別な技術的事項とはなり得ない。

また、他に特別な技術的事項となり得る事項を見出し得ない。

したがって、この国際出願は発明の単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。