



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111712961 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 22

(21) 申请号 201980013133.3

(22) 申请日 2019.01.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111712961 A

(43) 申请公布日 2020.09.25

(30) 优先权数据
2018-026215 2018.02.16 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.12(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/003473 2019.01.31(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/159703 JA 2019.08.22(73) 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本国大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号(72) 发明人 木下雅量 山田贵哉 山崎穰辉
铃木悠希 日高知哉 高桥谦三
下冈俊晴

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.
H01M 10/0567 (2006.01)
H01G 11/64 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)(56) 对比文件
CN 104247138 A, 2014.12.24
CN 107017432 A, 2017.08.04
EP 3203569 A4, 2017.08.09
CN 105047992 A, 2015.11.11
CN 105489937 A, 2016.04.13
KR 20050013717 A, 2005.02.05
CN 107017431 A, 2017.08.04
WO 2016115909 A1, 2016.07.28
CN 105226321 A, 2016.01.06
CN 105098245 A, 2015.11.25
WO 2017049471 A1, 2017.03.30
US 2018034011 A1, 2018.02.01

审查员 吕广珍

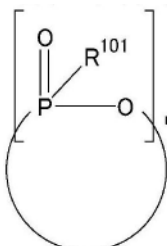
权利要求书2页 说明书89页

(54) 发明名称

电解液、电化学器件、锂离子二次电池和组件

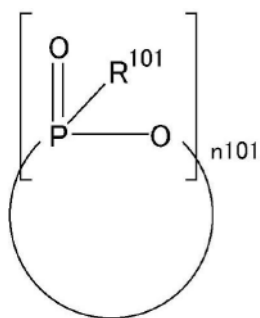
(57) 摘要

本发明提供一种能够制成低电阻、高温保存特性优异、且不易产生气体的电化学器件的电解液。所述电解液的特征在于,包含下述通式(1):

所示的化合物(1) (式中, R^{101} 相同或不同,是可具有不饱和键的碳原子数1~6的烷基; n_{101} 是2~5的整数)、以及选自(a)具有草

酸骨架的锂化合物、(b) 磷酸锂化合物、(c) 具有磺酸骨架的化合物和(d) (亚)磷酸酯化合物中的至少1种化合物(11)。

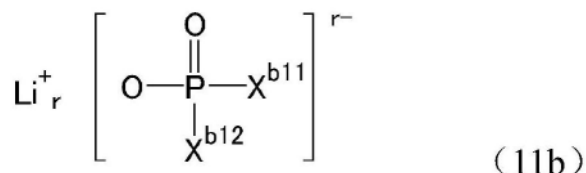
1.一种电解液,其特征在于,包含下述通式(1)所示的化合物(1):



式(1)中,R¹⁰¹相同或不同,是具有或不具有不饱和键的碳原子数1~6的烃基;n101是2~5的整数;以及

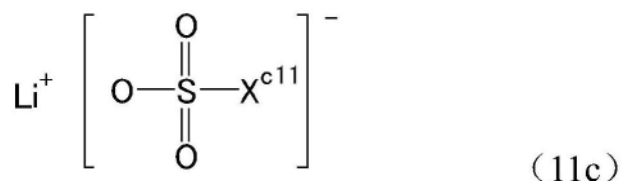
选自 (b) 磷酸锂化合物、(c) 具有磺酸骨架的化合物和 (d) (亚) 磷酸酯化合物中的至少 1 种化合物 (11) ,

所述磷酸锂化合物(b)是下述通式(11b)所示的化合物:



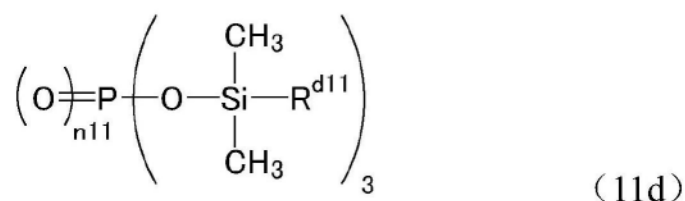
式(11b)中, X^{b11} 和 X^{b12} 相同或不同, 分别为-H、-F、-O、-OCN、具有或不具有醚键的烷基、具有或不具有醚键的氟代烷基、具有或不具有醚键的烷氧基、或者具有或不具有醚键的氟代烷氧基, X^{b11} 和 X^{b12} 彼此键合而形成环或不键合形成环, r 是1~3的整数;

所述具有磺酸骨架的化合物(c)是选自下述通式(11c)所示的化合物和环状磺酸酯中的至少1种:



式(11c)中, X^{c11} 是-H、-F、-Cl、具有或不具有醚键的烷基、具有或不具有醚键的氟代烷基、具有或不具有醚键的烷氧基、或者具有或不具有醚键的氟代烷氧基;

所述(亚)磷酸酯化合物(d)是下述通式(11d)所示的化合物:



式(11d)中, R^{d11} 是碳原子数1~6的烷基, $n11$ 是0或1。

2. 根据权利要求1所述的电解液, 其中, 相对于所述电解液, 所述电解液包含0.001~15质量%的化合物(1)、0.001~10质量%的化合物(11)。

3.一种电化学器件,其特征在于,具有权利要求1或2所述的电解液。

4.一种锂离子二次电池,其特征在于,具有权利要求1或2所述的电解液。

5.一种组件,其特征在于,具有权利要求3所述的电化学器件或者权利要求4所述的锂离子二次电池。

电解液、电化学器件、锂离子二次电池和组件

技术领域

[0001] 本发明涉及电解液、电化学器件、锂离子二次电池和组件。

背景技术

[0002] 随着近年的电子产品的轻量化、小型化,正在进行具有高能量密度的锂离子二次电池等电化学器件的开发。此外,随着锂离子二次电池等电化学器件的应用领域扩大,期望特性的改善。特别地,今后在车载用途中使用锂离子二次电池的情况下,电池特性的改善变得越来越重要。

[0003] 专利文献1中,记载了一种锂二次电池用电解液,其包含非水性有机溶剂、和具有特定结构的1-烷基膦酸环状酸酐(1-alkylphosphonic acid cyclic anhydride)。

[0004] 专利文献2中,记载了一种非水电解质组合物,其特征在于,含有电解质盐、非水溶剂、以及磷酸单酯的环状酸酐和/或芳基膦酸的环状酸酐。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第4153170号

[0008] 专利文献2:日本专利申请特开2008-130528号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

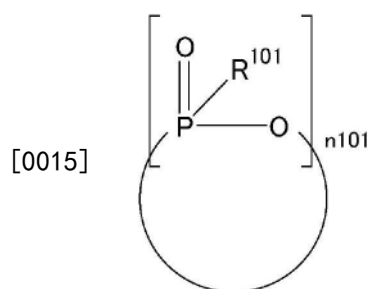
[0010] 本发明鉴于上述现状而进行,目的在于,提供一种能够制成低电阻、高温保存特性优异、且不易产生气体的电化学器件的电解液、和具有该电解液的电化学器件。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明涉及一种电解液,其特征在于,包含:

[0013] 下述通式(1)所示的化合物(1):

[0014] [化1]



(1)

[0016] (式中, R^{101} 相同或不同,是可具有不饱和键的碳原子数1~6的烃基; $n101$ 是2~5的整数);以及

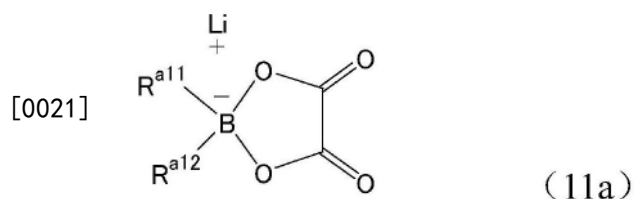
[0017] 选自(a)具有草酸骨架的锂化合物、(b)磷酸锂化合物、(c)具有磺酸骨架的化合物和(d)(亚)磷酸酯化合物中的至少1种化合物(11)。

[0018] 上述电解液优选相对于上述电解液包含0.001~15质量%的化合物(1)、0.001~

10质量%的化合物(11)。

[0019] 上述电解液中,优选上述具有草酸骨架的锂化合物(a)是下述通式(11a)所示的化合物:

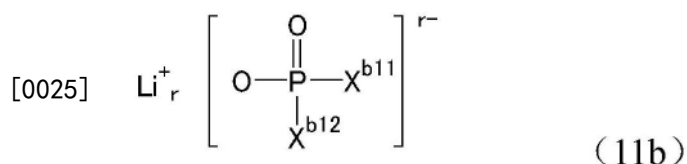
[0020] [化2]



[0022] (式中, R^{a11} 和 R^{a12} 独立地是卤素原子、或者可包含卤素原子、取代基或杂原子的碳原子数1~3的烷基、或者可包含卤素原子、取代基或杂原子且彼此键合而与硼原子一起形成环的碳原子数1~3的亚烷基),

[0023] 上述磷酸锂化合物(b)是下述通式(11b)所示的化合物:

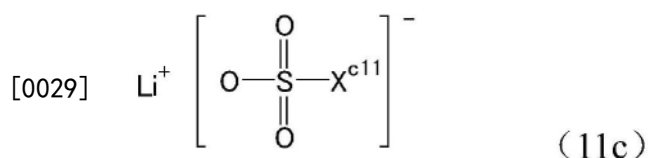
[0024] [化3]



[0026] (式中, X^{b11} 和 X^{b12} 相同或不同,分别是-H、-F、-O、-OCN、可具有醚键的烷基、可具有醚键的氟代烷基、可具有醚键的烷氧基、或者可具有醚键的氟代烷氧基, X^{b11} 和 X^{b12} 可彼此键合而形成环,r是1~3的整数),

[0027] 上述具有磺酸骨架的化合物(c)是选自下述通式(11c)所示的化合物和环状磺酸酯中的至少1种:

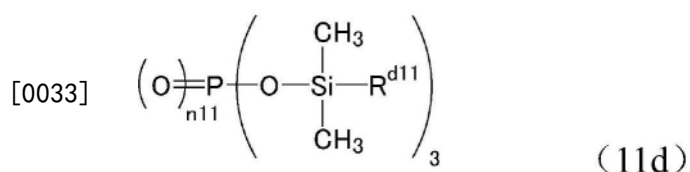
[0028] [化4]



[0030] (式中, X^{c11} 是-H、-F、-Cl、可具有醚键的烷基、可具有醚键的氟代烷基、可具有醚键的烷氧基、或者可具有醚键的氟代烷氧基),

[0031] 上述(亚)磷酸酯化合物(d)是下述通式(11d)所示的化合物:

[0032] [化5]



[0034] (式中, R^{d11} 是碳原子数1~6的烷基,n11是0或1)。

[0035] 本发明还涉及一种电化学器件,其特征在于,具有上述电解液。

[0036] 本发明进一步还涉及一种锂离子二次电池,其特征在于,具有上述电解液。

[0037] 本发明而且还涉及一种组件,其特征在于,具有上述电化学器件、或者上述锂离子

二次电池。

[0038] 发明效果

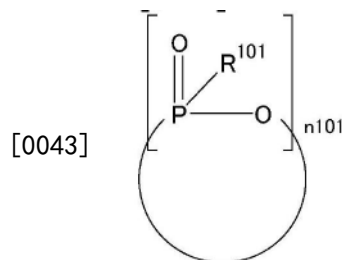
[0039] 根据本发明的电解液,能够得到低电阻、高温保存特性优异、且不易产生气体的电化学器件。本发明的电化学器件是低电阻的,高温保存特性优异,且不易产生气体。

具体实施方式

[0040] 以下,具体说明本发明。

[0041] 本发明的电解液包含下述通式(1)所示的化合物(1):

[0042] [化6]



(1)。

[0044] 通过该特征,由本发明的电解液能够制成低电阻、高温保存特性优异、且不易产生气体的电化学器件。

[0045] 通式(1)中, R^{101} 相同或不同,是可具有不饱和键的碳原子数1~6的烃基。

[0046] 上述不饱和键优选为碳-碳不饱和键、更优选为碳-碳双键。

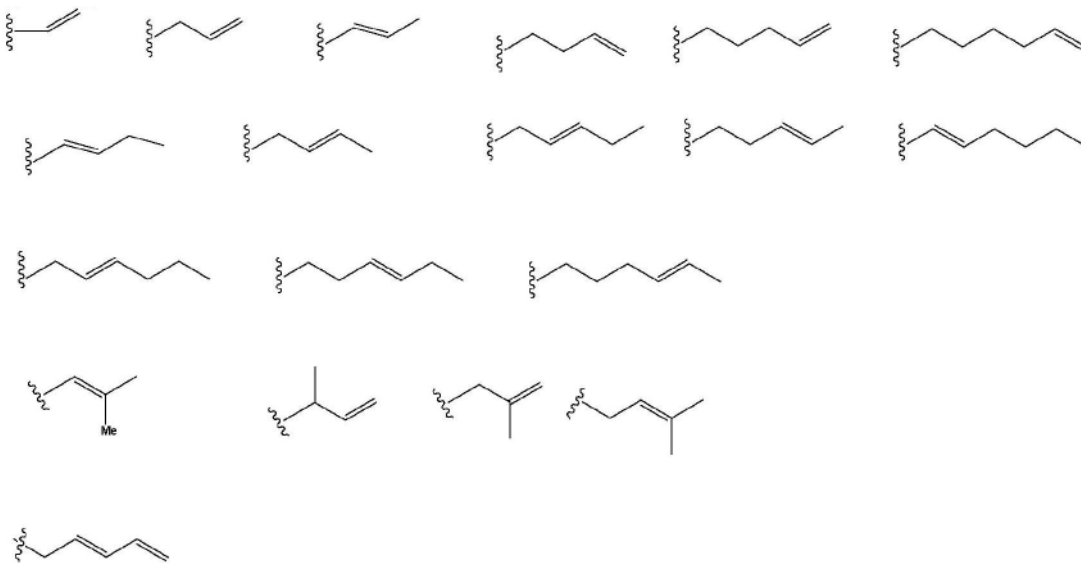
[0047] 上述烃基的碳原子数优选为2~6、更优选为3~6。

[0048] 作为上述烃基,可以举出碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烯基、苯基等。

[0049] 作为上述烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁(i-Bu)基、仲丁(s-Bu)基、叔丁(t-Bu)基、戊基、异戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基、叔戊基、己基、环己基等。其中,优选为丙基、叔丁(t-Bu)基、己基。

[0050] 作为上述烯基,可以举出:

[0051] [化7]



[0052]

[0053] 等。其中,优选为:

[0054] [化8]

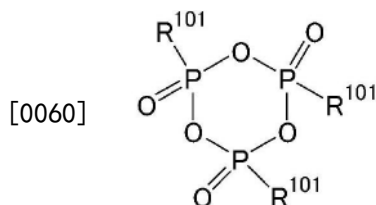


[0056] 作为 R^{101} , 优选为碳原子数1~6的烷基, 更优选为碳原子数2~6的烷基, 进一步优选为碳原子数3~6的烷基, 特别优选为丙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、叔丁(t-Bu)基($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、己基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。

[0057] 通式(1)中, n_{101} 是2~5的整数。 n_{101} 优选为2~4、更优选为3。

[0058] 化合物(1)优选为下述通式:

[0059] [化9]

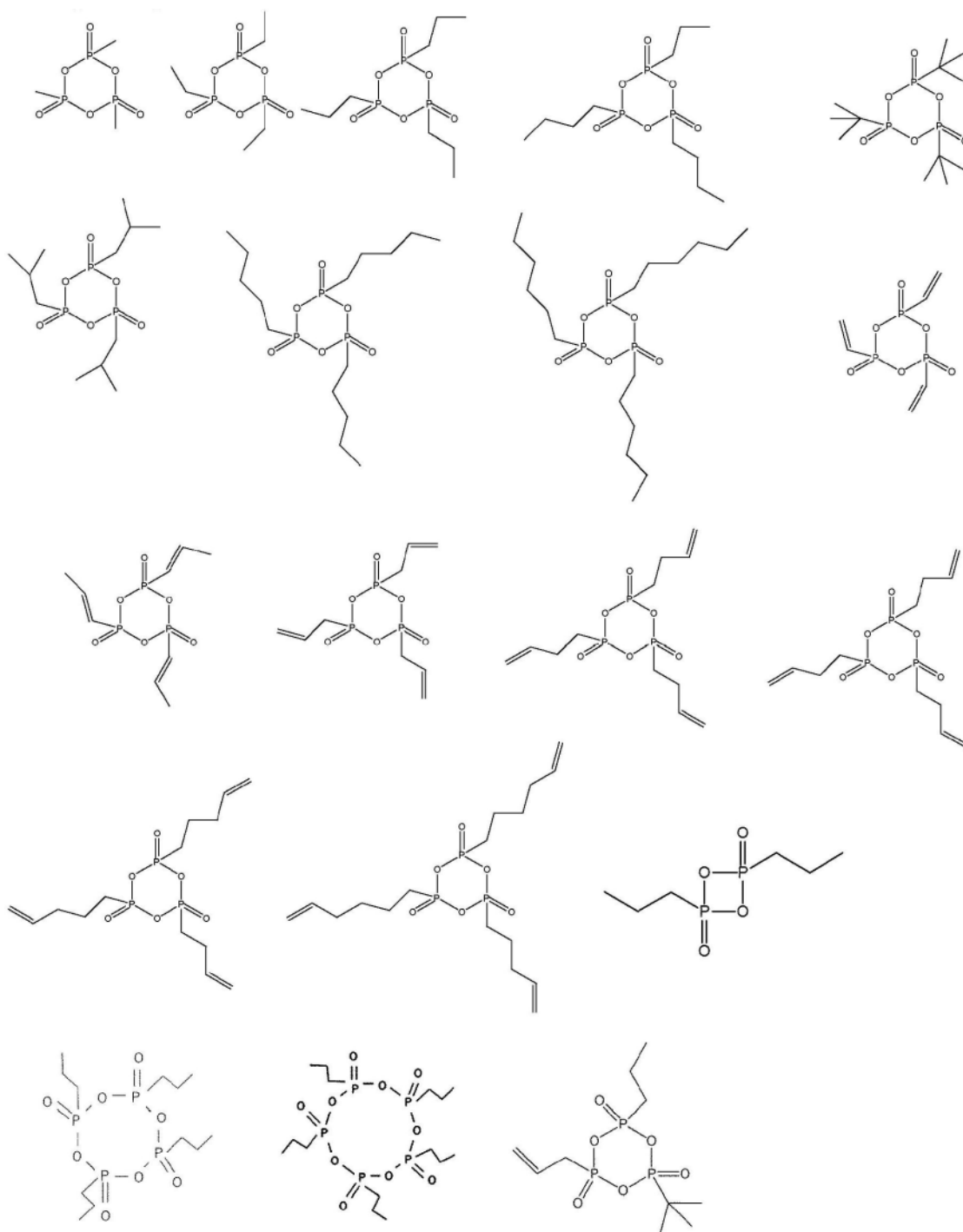


[0061] (式中, R^{101} 与上述相同)所示的化合物。

[0062] 作为化合物(1), 可以举出例如下述式所示的化合物。

[0063] [化10]

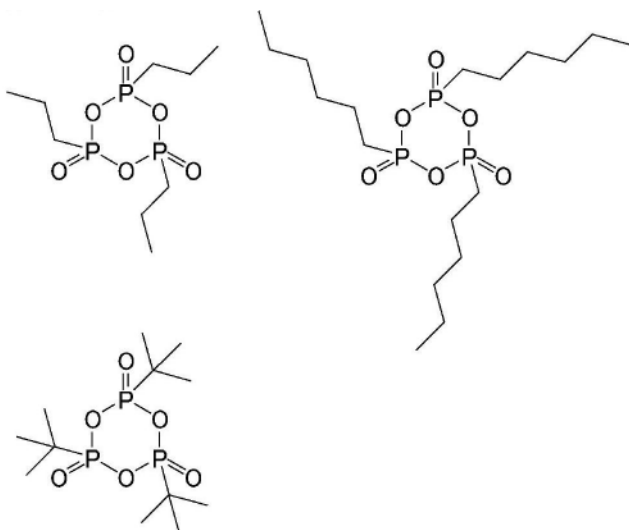
[0064]



[0065] 作为化合物(1), 其中, 优选为下述式所示的化合物。

[0066] [化11]

[0067]



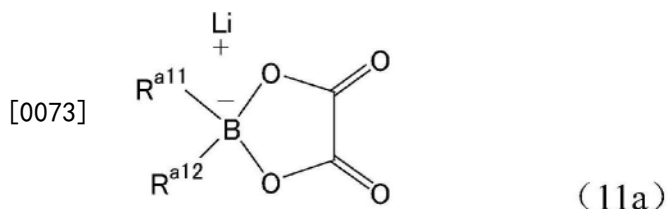
[0068] 化合物(1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0069] 本发明的电解液优选相对于上述电解液包含0.001~15质量%的化合物(1)。如果化合物(1)的含量处于上述范围内,则得到电阻更低、高温保存特性更优异、且更不易产生气体的电化学器件。作为化合物(1)的含量,更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.5质量%以上。此外,更优选为10质量%以下、进一步优选为5.0质量%以下。

[0070] 本发明的电解液包含选自(a)具有草酸骨架的锂化合物、(b)磷酸锂化合物、(c)具有磺酸骨架的化合物和(d)(亚)磷酸酯化合物中的至少1种化合物(11)。通过该特征,由本发明的电解液能够制成低电阻、高温保存特性优异、且不易产生气体的电化学器件。

[0071] 具有草酸骨架的锂化合物(a)优选为下述通式(11a)所示的化合物:

[0072] [化12]



[0074] (式中, R^{a11} 和 R^{a12} 独立地是卤素原子、或者可包含卤素原子、取代基或杂原子的碳原子数1~3的烷基、或者可包含卤素原子、取代基或杂原子且彼此键合而与硼原子一起形成环的碳原子数1~3的亚烷基)。

[0075] 作为当作 R^{a11} 和 R^{a12} 的卤素原子,优选为氟原子。

[0076] 作为当作 R^{a11} 和 R^{a12} 的烷基可包含的卤素原子,优选为氟原子。

[0077] 当作 R^{a11} 和 R^{a12} 的烷基可包含的杂原子可以插入碳-碳原子间,也可以与硼原子直接键合。作为上述杂原子,优选为氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。

[0078] 在 R^{a11} 和 R^{a12} 为亚烷基的情况下, R^{a11} 的亚烷基与 R^{a12} 的亚烷基彼此键合,与它们所键合的硼原子一起形成环(杂环)。上述环所包含的碳原子数是 R^{a11} 的碳原子数与 R^{a12} 的碳原子数的总计,可以为2~6。

[0079] 作为当作 R^{a11} 和 R^{a12} 的亚烷基可包含的卤素原子,优选为氟原子。

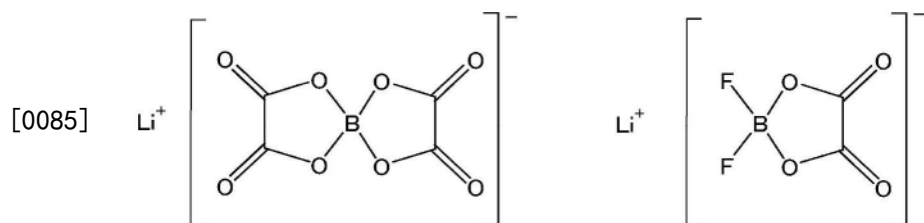
[0080] 作为当作 R^{a11} 和 R^{a12} 的亚烷基可包含的取代基,优选为亚甲基或亚乙基。

[0081] 当作 R^{a11} 和 R^{a12} 的亚烷基可包含的杂原子可以插入碳-碳原子间,也可以与硼原子直接键合。作为上述杂原子,优选为氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。

[0082] 优选地, R^{a11} 和 R^{a12} 均为卤素原子,或者为包含取代基和杂原子且彼此键合而与硼原子一起形成环的碳原子数1~3的亚烷基。

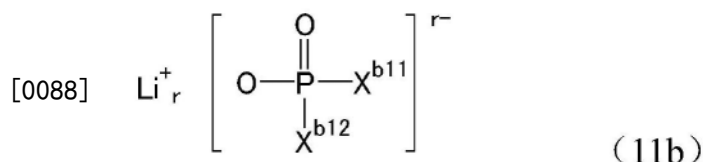
[0083] 作为上述具有草酸骨架的锂化合物(a),优选为选自下述化合物中的至少1种。

[0084] [化13]



[0086] 上述磷酸锂化合物(b)优选为下述通式(11b)所示的化合物:

[0087] [化14]



[0089] (式中, X^{b11} 和 X^{b12} 相同或不同,分别是-H、-F、-O、-OCN、可具有醚键的烷基、可具有醚键的氟代烷基、可具有醚键的烷氧基、或者可具有醚键的氟代烷氧基, X^{b11} 和 X^{b12} 可彼此键合而形成环,r是1~3的整数)。

[0090] 应予说明,本说明书中,“醚键”是-O-所示的键。

[0091] 上述烷基、上述氟代烷基、上述烷氧基和上述氟代烷氧基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~3。上述烷基、上述氟代烷基、上述烷氧基和上述氟代烷氧基优选不具有醚键。

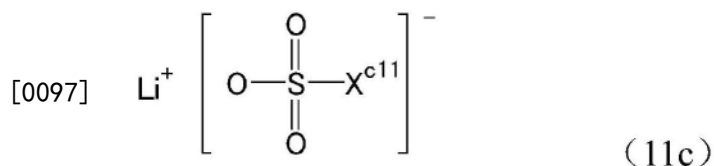
[0092] X^{b11} 和 X^{b12} 优选任一者或两者为-F、可具有醚键的氟代烷基或可具有醚键的氟代烷氧基,更优选两者为-F、不具有醚键的碳原子数1~3的氟代烷基、或者不具有醚键的碳原子数1~3的氟代烷氧基。

[0093] 上述烷基、上述氟代烷基、上述烷氧基和上述氟代烷氧基可以被 $-C\equiv N$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-OM$ (M为金属原子)等取代。作为M,可以举出碱金属原子,可以为Li。

[0094] 作为上述磷酸锂化合物(b),可以举出 $LiPO_2F_2$ 、 Li_2PO_3F 、 Li_3PO_4 、 $LiOP(O)(CH_3)F$ 、 $LiOP(O)(CF_3)F$ 、 $LiOP(O)(C_2H_5)F$ 、 $LiOP(O)(CH_2CF_3)F$ 、 $LiOP(O)(CF_2CF_3)F$ 、 $LiOP(O)(OCH_3)F$ 、 $LiOP(O)(OCF_3)F$ 、 $LiOP(O)(OC_2H_5)F$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_3)F$ 、 $LiOP(O)(OCF_2CF_3)F$ 、 $LiOP(O)(OCH_3)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_3)(OCF_3)$ 、 $LiOP(O)(OCF_3)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CH_3)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_3)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_3)(OCH_2CH_3)$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_2CF_3)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CH_2F)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CHF_2)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_3)(OCN)$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CHF_2)(OCN)$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CN)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_3)(OCH_2CN)$ 等。其中,优选为 $LiPO_2F_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CH_3)_2$ 、 $LiOP(O)(OCH_2CF_3)_2$ 。

[0095] 上述具有磺酸骨架的化合物(c)优选为选自下述通式(11c)所示的化合物和环状磺酸酯中的至少1种:

[0096] [化15]



[0098] (式中, X^{c11} 是 -H、-F、-Cl、可具有醚键的烷基、可具有醚键的氟代烷基、可具有醚键的烷氧基、或者可具有醚键的氟代烷氧基)。

[0099] 作为通式 (11c) 中的 X^{c11} 的上述烷基、上述氟代烷基、上述烷氧基和上述氟代烷氧基的碳原子数优选为 1~10、更优选为 1~3。上述烷基、上述氟代烷基、上述烷氧基和上述氟代烷氧基优选不具有醚键。

[0100] X^{c11} 优选为 -F、可具有醚键的烷基、可具有醚键的氟代烷基、可具有醚键的烷氧基、或者可具有醚键的氟代烷氧基, 更优选为 -F、不具有醚键的碳原子数 1~3 的烷基、或者不具有醚键的碳原子数 1~3 的氟代烷氧基。

[0101] 上述烷基、上述氟代烷基、上述烷氧基和上述氟代烷氧基可以被 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}$ 、 $-\text{OM}$ (M 为金属原子) 等取代。作为 M, 可以举出碱金属原子, 可以为 Li。

[0102] 作为通式 (11c) 所示的化合物, 可以举出 LiOSO_2F 、 $\text{LiOSO}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCF}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)$ 等。其中, 优选为 LiOSO_2F 、 $\text{LiOSO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 。

[0103] 作为上述环状磺酸酯, 没有特别限定, 可以使用任意的环状磺酸酯。作为环状磺酸酯的例子, 可以举出饱和环状磺酸酯、不饱和环状磺酸酯、饱和环状二磺酸酯、不饱和环状二磺酸酯等。

[0104] 作为饱和环状磺酸酯的具体例, 可以举出 1,3-丙烷磺内酯、1-氟-1,3-丙烷磺内酯、2-氟-1,3-丙烷磺内酯、3-氟-1,3-丙烷磺内酯、1-甲基-1,3-丙烷磺内酯、2-甲基-1,3-丙烷磺内酯、3-甲基-1,3-丙烷磺内酯、1,3-丁烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1-氟-1,4-丁烷磺内酯、2-氟-1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、1-甲基-1,4-丁烷磺内酯、2-甲基-1,4-丁烷磺内酯、3-甲基-1,4-丁烷磺内酯、4-甲基-1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯等。

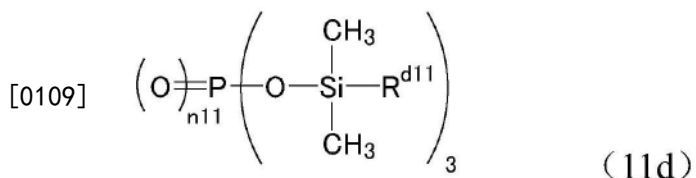
[0105] 作为不饱和环状磺酸酯的具体例, 可以举出 1-丙烯-1,3-磺内酯、2-丙烯-1,3-磺内酯、1-氟-1-丙烯-1,3-磺内酯、2-氟-1-丙烯-1,3-磺内酯、3-氟-1-丙烯-1,3-磺内酯、1-氟-2-丙烯-1,3-磺内酯、2-氟-2-丙烯-1,3-磺内酯、3-氟-2-丙烯-1,3-磺内酯、1-甲基-1-丙烯-1,3-磺内酯、2-甲基-1-丙烯-1,3-磺内酯、3-甲基-1-丙烯-1,3-磺内酯、1-甲基-2-丙烯-1,3-磺内酯、2-甲基-2-丙烯-1,3-磺内酯、3-甲基-2-丙烯-1,3-磺内酯、1-丁烯-1,4-磺内酯、2-丁烯-1,4-磺内酯、3-丁烯-1,4-磺内酯、1-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、2-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、3-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、4-氟-1-丁烯-1,4-磺内酯、1-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、2-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、3-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、4-氟-2-丁烯-1,4-磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、1-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、2-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、3-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、4-氟-3-丁烯-1,4-磺内酯、1-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、2-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、3-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、4-甲基-1-丁烯-1,4-磺内酯、1-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、2-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、3-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、4-甲基-2-丁烯-1,4-磺内酯、1-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯、2-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯、3-甲基-3-丁烯-1,4-磺内酯、4-甲

基-3-丁烯-1,4-磺内酯等。

[0106] 作为上述环状磺酸酯,其中,优选为1,3-丙烷磺内酯。

[0107] 上述(亚)磷酸酯化合物(d)优选为具有三烷基硅基的(亚)磷酸酯化合物,优选为例如下述通式(11d)所示的化合物:

[0108] [化16]

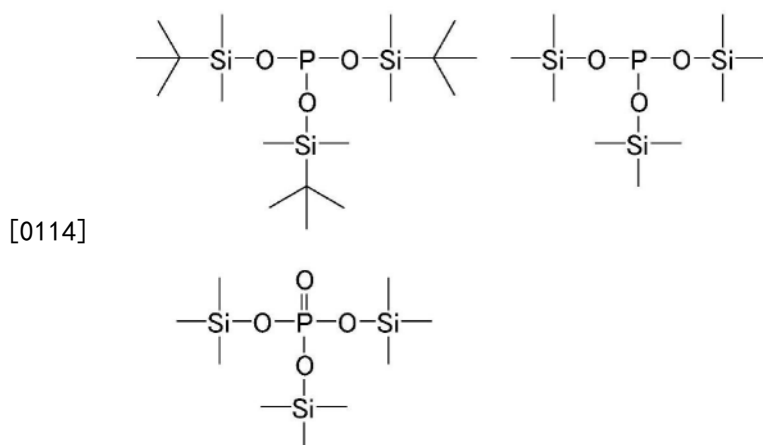


[0110] (式中, R^{d11} 是碳原子数1~6的烷基, $n11$ 是0或1)。

[0111] 作为 R^{d11} 的烷基可以为直链状或支链状。作为 R^{d11} 的烷基不含双键。作为 R^{d11} ,优选为叔丁基、正丁基、仲丁基、异丁基、异丙基、甲基或乙基。

[0112] 作为上述(亚)磷酸酯化合物(d),优选为选自下述化合物中的至少1种。

[0113] [化17]



[0115] 化合物(11)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0116] 本发明的电解液优选相对于上述电解液包含0.001~10质量%的化合物(11)。如果化合物(11)的含量处于上述范围内,则得到电阻更低、高温保存特性更优异、且更不易产生气体的电化学器件。作为化合物(11)的含量,更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上。此外,更优选为5.0质量%以下、进一步优选为3.0质量%以下。

[0117] 本发明的电解液优选包含溶剂。

[0118] 上述溶剂优选包含选自碳酸酯和羧酸酯中的至少1种。

[0119] 上述碳酸酯可以为环状碳酸酯,也可以为链状碳酸酯。

[0120] 上述环状碳酸酯可以为未氟代的环状碳酸酯,也可以为氟代环状碳酸酯。

[0121] 作为上述未氟代的环状碳酸酯,可以举出未氟代的饱和环状碳酸酯,优选为具有碳原子数2~6的亚烷基的未氟代的饱和碳酸亚烷基酯,更优选为具有碳原子数2~4的亚烷基的未氟代的饱和碳酸亚烷基酯。

[0122] 其中,作为上述未氟代的饱和环状碳酸酯,在介电常数高、粘度适合的方面,优选为选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、顺式-碳酸2,3-亚戊酯、顺式-碳酸2,3-亚丁酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸1,2-亚丁酯和碳酸亚丁酯中的至少1种。

[0123] 上述未氟代的饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0124] 在包含上述未氟代的饱和环状碳酸酯的情况下,上述未氟代的饱和环状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为5~90体积%、更优选为10~60体积%、进一步优选为15~45体积%。

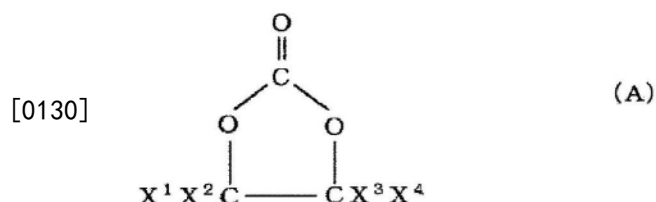
[0125] 上述氟代环状碳酸酯为具有氟原子的环状碳酸酯。包含氟代环状碳酸酯的溶剂即使在高电压下也能够适合使用。

[0126] 应予说明,本说明书中“高电压”是指4.2V以上的电压。此外,“高电压”的上限优选为4.9V。

[0127] 上述氟代环状碳酸酯可以为氟代饱和环状碳酸酯,也可以为氟代不饱和环状碳酸酯。

[0128] 上述氟代饱和环状碳酸酯为具有氟原子的饱和环状碳酸酯,具体而言,可以举出下述通式(A)所示的化合物:

[0129] [化18]



[0131] (式中, $X^1 \sim X^4$ 相同或不同,分别是表示-H、-CH₃、-C₂H₅、-F、可具有醚键的氟代烷基、或可具有醚键的氟代烷氧基;其中, $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为-F、可具有醚键的氟代烷基、或可具有醚键的氟代烷氧基)。上述氟代烷基是指-CF₃、-CF₂H、-CH₂F等。

[0132] 如果包含上述氟代饱和环状碳酸酯,则在将本发明的电解液应用于高电压锂离子二次电池等的情况下,电解液的耐氧化性提高,可得到稳定且优异的充放电特性。

[0133] 应予说明,本说明书中,“醚键”为-O-所示的键。

[0134] 从介电常数、耐氧化性良好的观点出发, $X^1 \sim X^4$ 中的1个或2个优选为-F、可具有醚键的氟代烷基、或可具有醚键的氟代烷氧基。

[0135] 为了能够期待低温下的粘性降低、闪点上升、乃至电解质盐的溶解性提高, $X^1 \sim X^4$ 优选为-H、-F、氟代烷基(a)、具有醚键的氟代烷基(b)、或氟代烷氧基(c)。

[0136] 上述氟代烷基(a)为烷基所具有的氢原子中的至少1个被氟原子取代而得到的基团。氟代烷基(a)的碳原子数优选为1~20、更优选为1~17、进一步优选为1~7、进一步更优选为1~5。

[0137] 如果碳原子数过大,则低温特性有可能降低,或者电解质盐的溶解性有可能降低,如果碳原子数过少,则有时观察到电解质盐的溶解性降低、放电效率降低、甚至粘性增大等。

[0138] 作为上述氟代烷基(a)之中碳原子数为1的基团,可以举出CFH₂-、CF₂H-、CF₃-。特别地,CF₂H-或CF₃-在高温保存特性方面是优选的,最优选为CF₃-。

[0139] 作为上述氟代烷基(a)之中碳原子数为2以上的基团,从电解质盐的溶解性良好的观点出发,可以优选地例示下述通式(a-1)所示的氟代烷基:

[0140] R^1-R^2- (a-1)

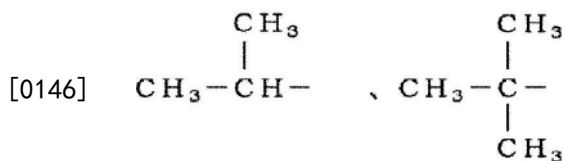
[0141] (式中, R^1 为可具有氟原子的碳原子数1以上的烷基; R^2 为可具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基;但是, R^1 和 R^2 中的至少一者具有氟原子)。

[0142] 应予说明, R^1 和 R^2 进一步可以具有除了碳原子、氢原子和氟原子之外的其他原子。

[0143] R^1 为可具有氟原子的碳原子数1以上的烷基。作为 R^1 , 优选为碳原子数1~16的直链状或支链状的烷基。作为 R^1 的碳原子数, 更优选为1~6、进一步优选为1~3。

[0144] 作为 R^1 , 具体而言, 作为直链状或支链状的烷基, 可以举出 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ 、

[0145] [化19]

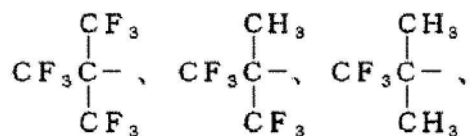
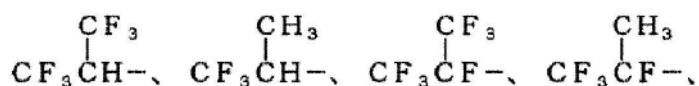


[0147] 等。

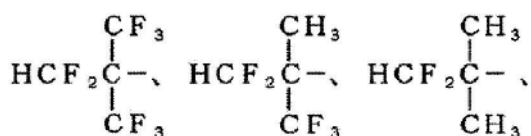
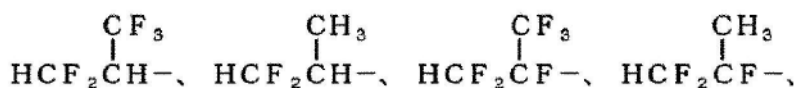
[0148] 此外, 在 R^1 为具有氟原子的直链状的烷基的情况下, 可以举出 CF_3- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 HCF_2- 、 HCF_2CH_2- 、 HCF_2CF_2- 、 $HCF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、 $HCF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 FCH_2- 、 FCH_2CH_2- 、 FCH_2CF_2- 、 $FCH_2CF_2CH_2-$ 、 $FCH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_3CF_2CH_2CF_2CH_2CH_2-$ 、 $HCFClCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CFC1CH_2-$ 、 $HCF_2CFC1CF_2CFC1CH_2-$ 、 $HCFClCF_2CFC1CF_2CH_2-$ 等。

[0149] 此外, 在 R^1 为具有氟原子的支链状的烷基的情况下, 可以优选地举出:

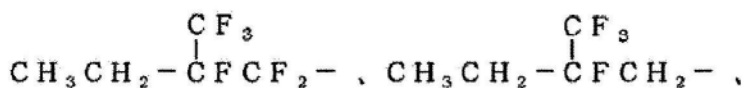
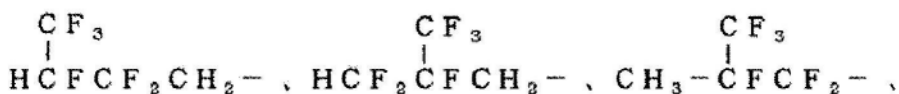
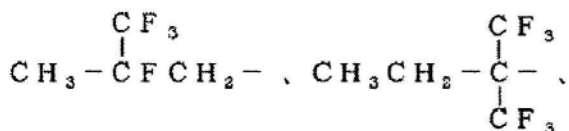
[0150] [化20]



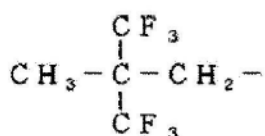
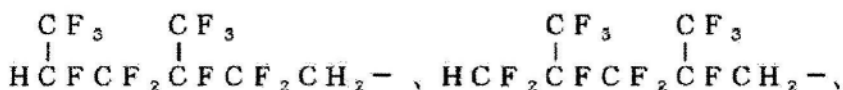
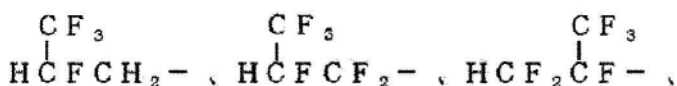
[0151]



[0152] [化21]



[0153]



[0154] 等。其中,如果具有 CH_3 -、 CF_3 -这样的支链,则粘性容易变高,因此其数量更优选为少(1个)或为零。

[0155] R^2 为可具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基。 R^2 可以为直链状,也可以为支链状。构成这样的直链状或支链状的亚烷基的最小结构单元的例子如下所示。 R^2 由它们单独或组

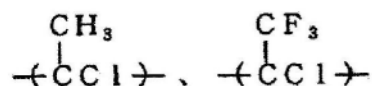
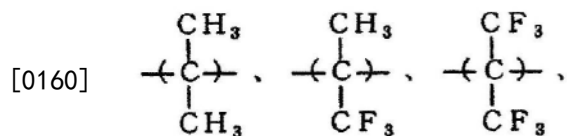
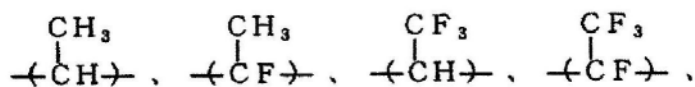
合构成。

[0156] (i) 直链状的最小结构单元：

[0157] $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CFCF}_2-$ 、 $-\text{CCl}_2-$

[0158] (ii) 支链状的最小结构单元：

[0159] [化22]



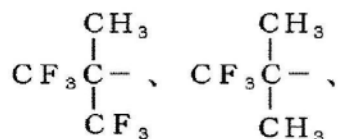
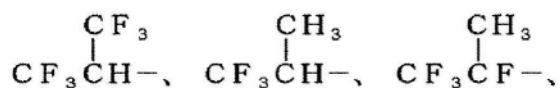
[0161] 应予说明，以上的例示之中，从不引起因碱而导致的脱HCl反应、更稳定的观点出发，优选由不含Cl的结构单元构成。

[0162] 在 R^2 为直链状的情况下，仅由上述直链状的最小结构单元组成，其中优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CF}_2-$ 。从能够更进一步提高电解质盐的溶解性的观点出发，更优选为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

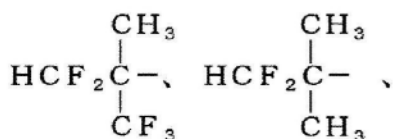
[0163] 在 R^2 为支链状的情况下，包含至少1个上述支链状的最小结构单元，可以优选例示通式 $-(\text{CX}^a\text{X}^b)-$ (X^a 为H、F、 CH_3 或 CF_3 ； X^b 为 CH_3 或 CF_3 ；其中，在 X^b 为 CF_3 的情况下， X^a 为H或 CH_3)所示的单元。它们特别地能够更进一步提高电解质盐的溶解性。

[0164] 作为优选的氟代烷基(a)，可以举出例如 CF_3CF_2- 、 HCF_2CF_2- 、 H_2CFCF_2- 、 CH_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CHF}-$ 、 CH_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、

[0165] [化23]



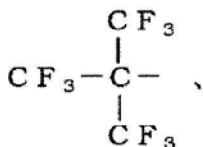
[0166]



[0167] [化24]



[0168]



[0169] 等。

[0170] 上述具有醚键的氟代烷基(b)为具有醚键的烷基所具有的氢原子中的至少1个被氟原子取代而得到的基团。上述具有醚键的氟代烷基(b)优选碳原子数为2~17。如果碳原子数过多,则上述氟代饱和环状碳酸酯的粘性变高,此外,由于含氟基团变多,有时观察到因介电常数的降低而导致的电解质盐的溶解性降低、与其他溶剂的相溶性的降低。从该观点出发,上述具有醚键的氟代烷基(b)的碳原子数更优选为2~10、进一步优选为2~7。

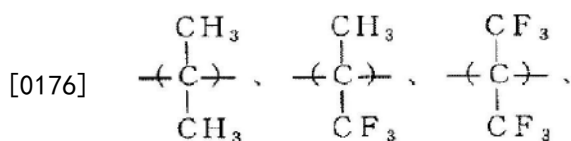
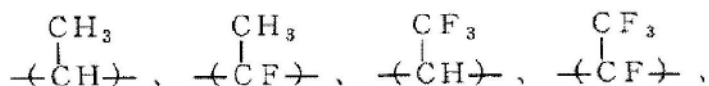
[0171] 构成上述具有醚键的氟代烷基(b)的醚部分的亚烷基可以为直链状或支链状的亚烷基。构成这样的直链状或支链状的亚烷基的最小结构单元的例子如下所示。

[0172] (i) 直链状的最小结构单元:

[0173] $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CFCl}-$ 、 $-\text{CCl}_2-$

[0174] (ii) 支链状的最小结构单元:

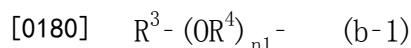
[0175] [化25]



[0177] 亚烷基可以由这些最小结构单元中的一种单独构成,也可以由多种直链状(i)、多种支链状(ii)、或直链状(i)与支链状(ii)的组合构成。优选的具体例如后所述。

[0178] 应予说明,以上的例示之中,从不引起因碱而导致的脱HCl反应、更稳定的观点出发,优选由不含Cl的结构单元构成。

[0179] 作为进一步优选的具有醚键的氟代烷基(b),可以举出通式(b-1)所示的基团:



[0181] (式中, R^3 为可具有氟原子的、优选碳原子数1~6的烷基; R^4 为可具有氟原子的、优选碳原子数1~4的亚烷基; $n1$ 为1~3的整数;其中, R^3 和 R^4 中的至少1个具有氟原子)。

[0182] 作为 R^3 和 R^4 ,可以例示出以下的基团,可以将它们适当组合而构成上述通式(b-1)所示的具有醚键的氟代烷基(b),但不仅限于这些。

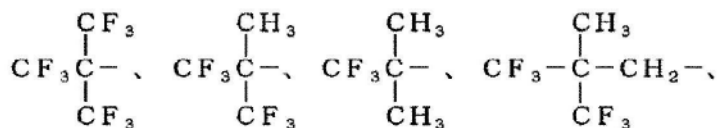
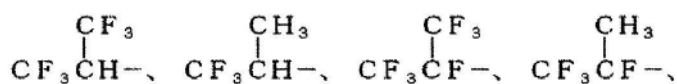
[0183] (1)作为 R^3 ,优选为通式: $\text{X}^c_3\text{C-(R}^5\text{)}_{n2}\text{-}$ (3个 X^c 相同或不同,均为H或F; R^5 为碳原子数1~5的可具有氟原子的亚烷基; $n2$ 为0或1)所示的烷基。

[0184] 在 $n2$ 为0的情况下,作为 R^3 ,可以举出 $\text{CH}_3\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{-}$ 和 $\text{H}_2\text{CF-}$ 。

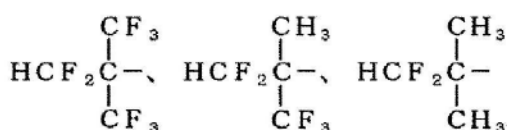
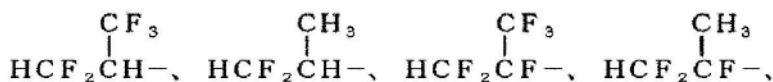
[0185] 作为 $n2$ 为1时的具体例,作为 R^3 为直链状的基团,可以例示出 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 等。

[0186] 作为 $n2$ 为1、且 R^3 为支链状的基团,可以举出:

[0187] [化26]



[0188]



[0189] 等。

[0190] 但是,如果具有 CH_3- 、 CF_3- 的支链,则粘性容易变高,因此 R^3 更优选为直链状的基团。

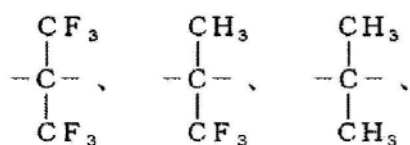
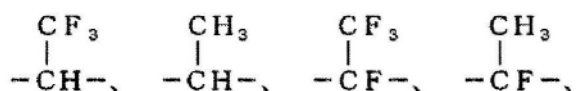
[0191] (2) 上述通式(b-1)的 $-(\text{OR}^4)_{n1}-$ 中, $n1$ 为1~3的整数,优选为1或2。应予说明,当 $n1=2$ 或3时, R^4 可以相同或不同。

[0192] 作为 R^4 的优选的具体例,可以例示出下述直链状或支链状的基团。

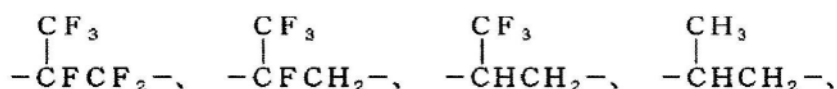
[0193] 作为直链状的基团,可以例示出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等。

[0194] 作为支链状的基团,可以举出

[0195] [化27]



[0196]



[0197] 等。

[0198] 上述氟代烷氧基(c)为烷氧基所具有的氢原子中的至少1个被氟原子取代而得到

的基团。上述氟代烷氧基(c)优选碳原子数为1~17。更优选碳原子数为1~6。

[0199] 作为上述氟代烷氧基(c),特别优选为通式: $X^d_3C-(R^6)_{n3}-O-$ (3个 X^d 相同或不同,均为H或F; R^6 优选为碳原子数1~5的可具有氟原子的亚烷基; $n3$ 为0或1;其中,3个 X^d 中的至少一个为氟原子)所示的氟代烷氧基。

[0200] 作为上述氟代烷氧基(c)的具体例,可以举出在作为上述通式(a-1)中的 R^1 而例示的烷基的末端上键合有氧原子而成的氟代烷氧基。

[0201] 上述氟代饱和环状碳酸酯中的氟代烷基(a)、具有醚键的氟代烷基(b)、和氟代烷氧基(c)的氟含有率优选为10质量%以上。如果氟含有率过低,则有可能无法充分得到低温下的粘性降低效果、闪点的上升效果。从该观点出发,上述氟含有率更优选为12质量%以上、进一步优选为15质量%以上。上限通常为76质量%。

[0202] 氟代烷基(a)、具有醚键的氟代烷基(b)、和氟代烷氧基(c)的氟含有率是基于各基团的结构式,通过 $\{(\text{氟原子的个数} \times 19) / \text{各基团的式量}\} \times 100(\%)$ 而算出的值。

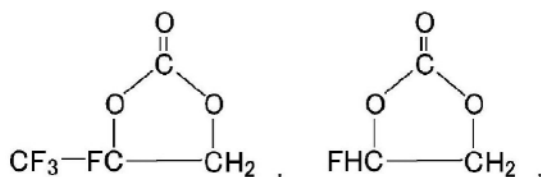
[0203] 此外,从介电常数、耐氧化性良好的观点出发,上述氟代饱和环状碳酸酯整体的氟含有率优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上。上限通常为76质量%。

[0204] 应予说明,上述氟代饱和环状碳酸酯的氟含有率是基于氟代饱和环状碳酸酯的结构式,通过 $\{(\text{氟原子的个数} \times 19) / \text{氟代饱和环状碳酸酯的分子量}\} \times 100(\%)$ 而算出的值。

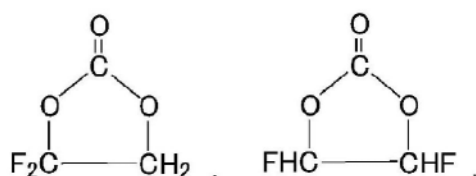
[0205] 作为上述氟代饱和环状碳酸酯,具体而言,可以举出例如以下物质。

[0206] 作为 $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为-F的氟代饱和环状碳酸酯的具体例,可以举出:

[0207] [化28]



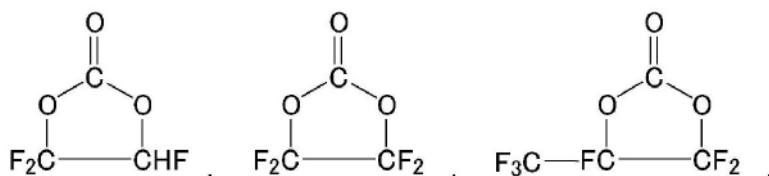
[0208]



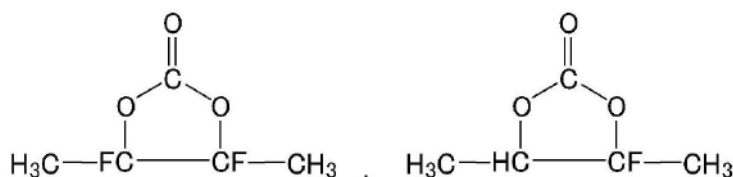
[0209] 等。这些化合物的耐电压高,电解质盐的溶解性也良好。

[0210] 除此之外,还可以使用

[0211] [化29]



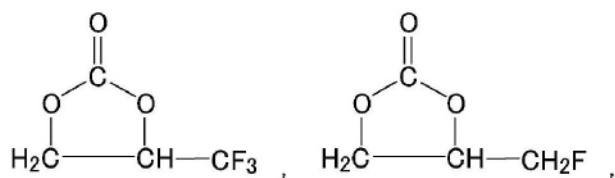
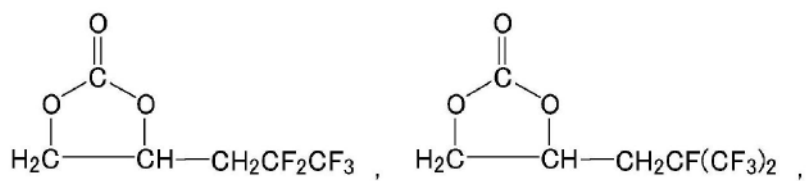
[0212]



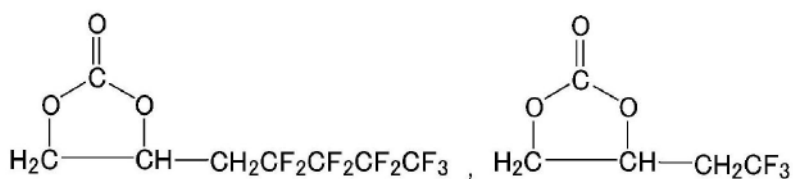
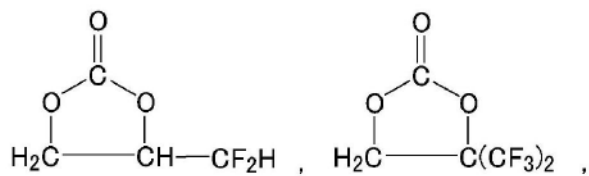
[0213] 等。

[0214] 作为 $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为氟代烷基(a)、且其余全部为-H的氟代饱和环状碳酸酯的具体例,可以举出:

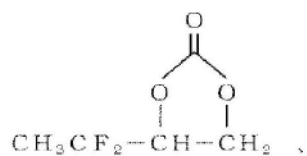
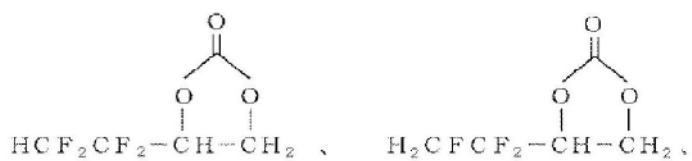
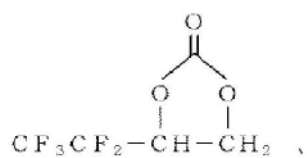
[0215] [化30]



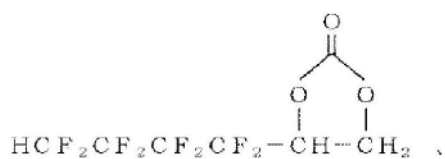
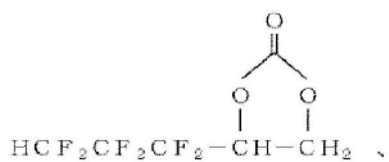
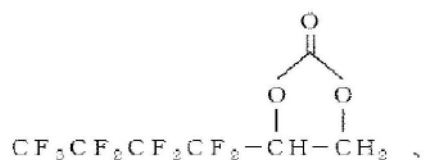
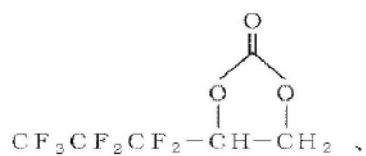
[0216]



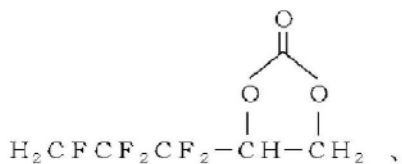
[0217] [化31]



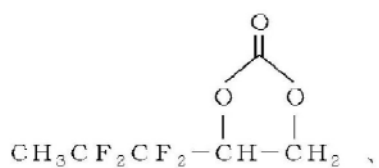
[0218]



[0219] [化32]



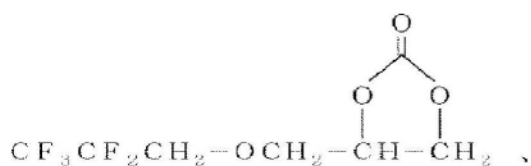
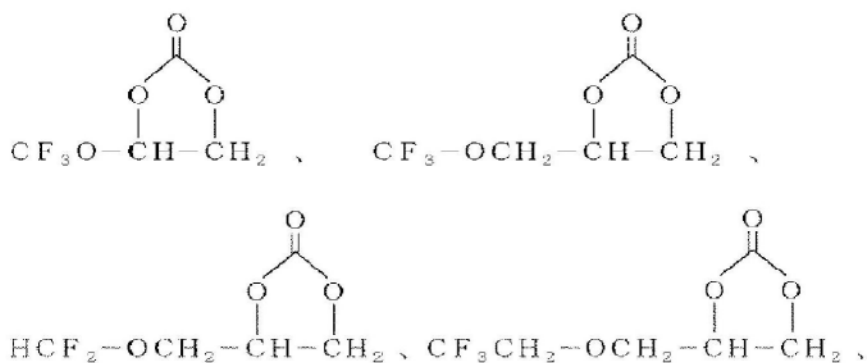
[0220]



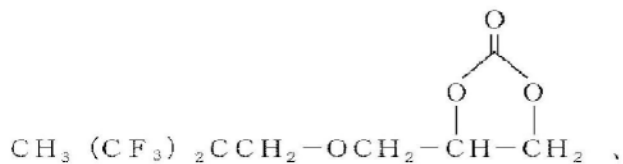
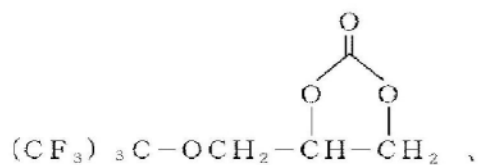
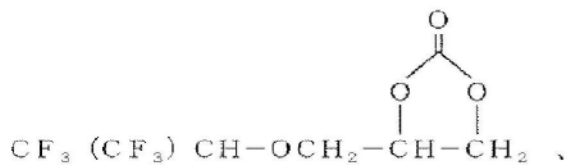
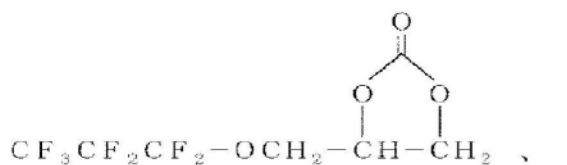
[0221] 等。

[0222] 作为 $X^1 \sim X^4$ 中的至少1个为具有醚键的氟代烷基(b)、或氟代烷氧基(c)、且其余全部为-H的氟代饱和环状碳酸酯的具体例,可以举出:

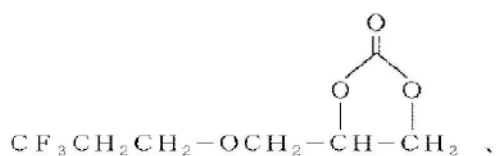
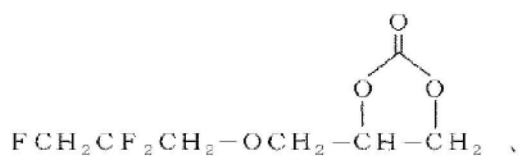
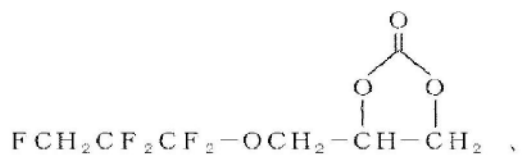
[0223] [化33]



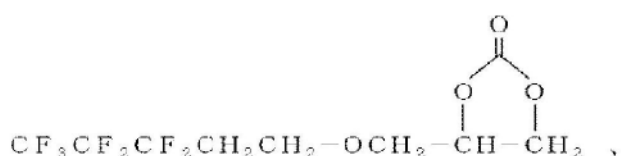
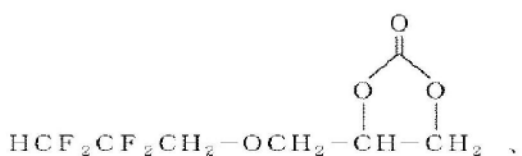
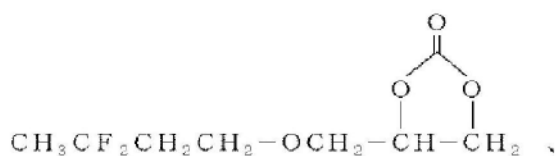
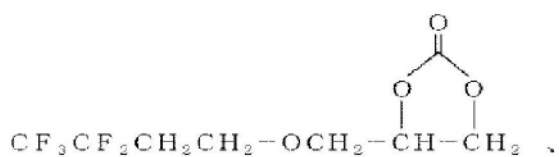
[0224]



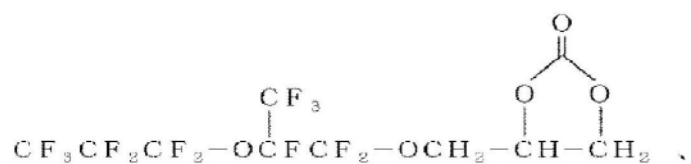
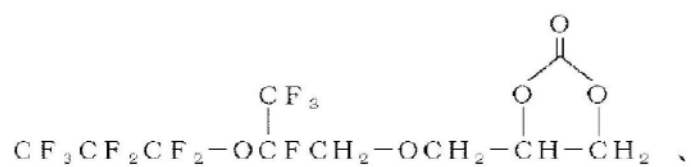
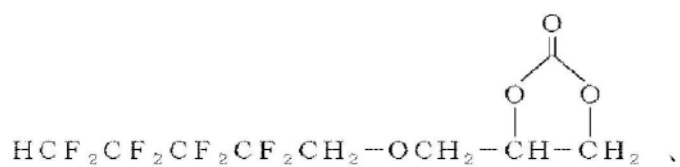
[0225] [化34]



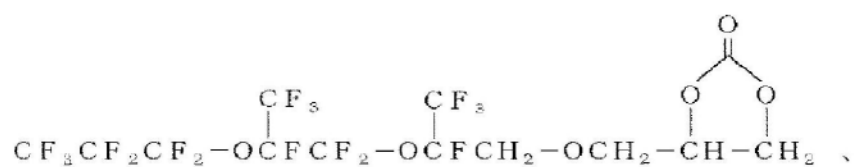
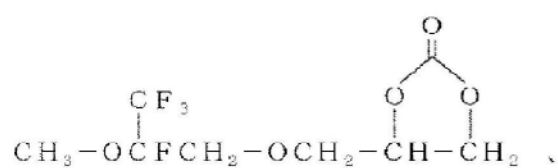
[0226]



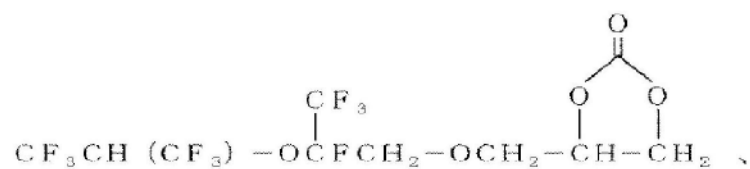
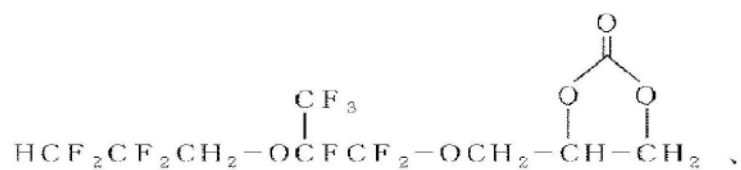
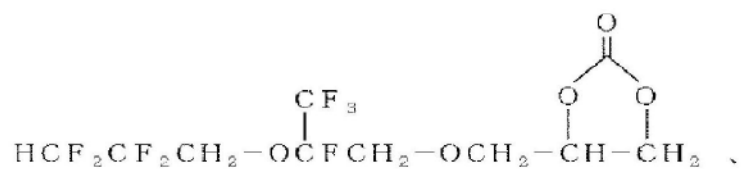
[0227] [化35]



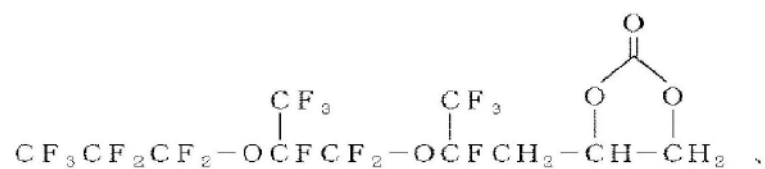
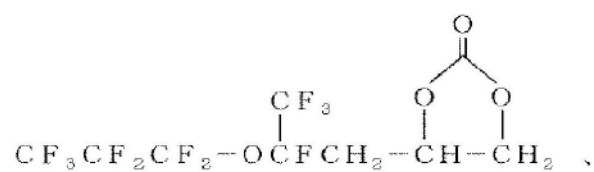
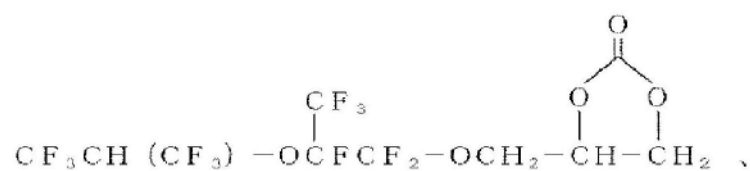
[0228]



[0229] [化36]



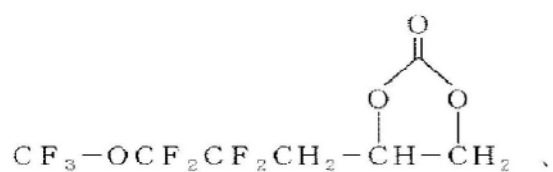
[0230]



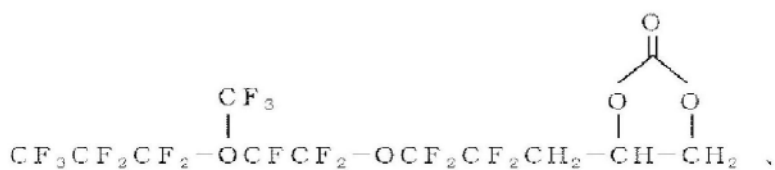
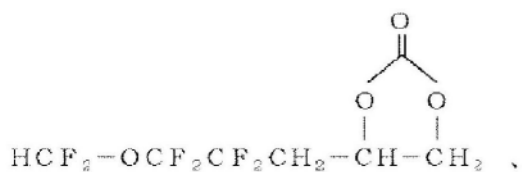
[0231] [化37]



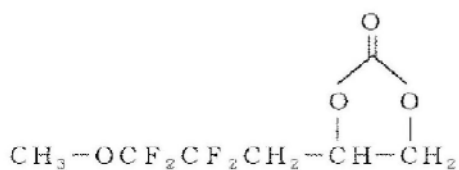
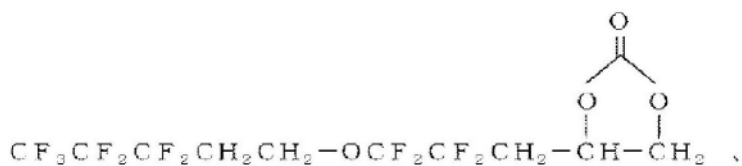
[0232]



[0233] [化38]



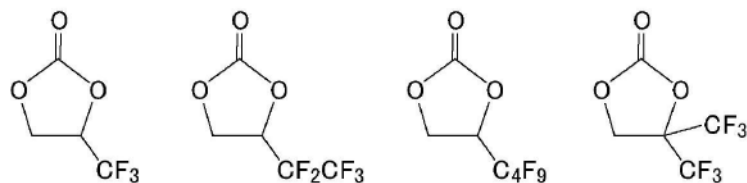
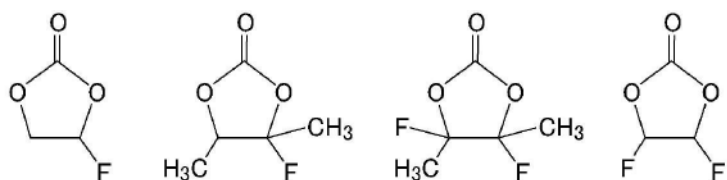
[0234]



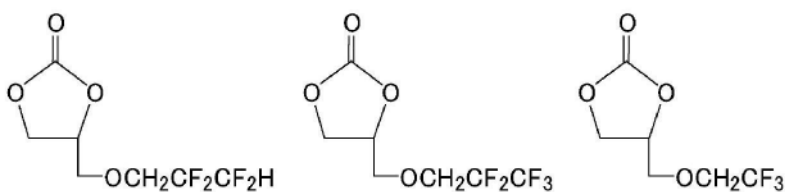
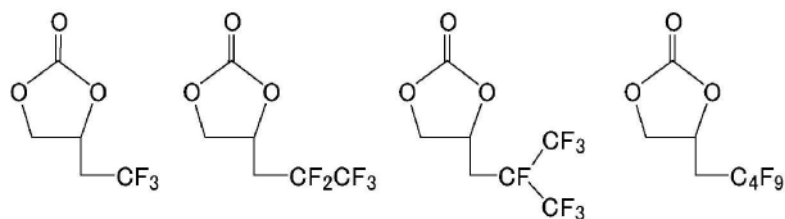
[0235] 等。

[0236] 其中,作为上述氟代饱和环状碳酸酯,优选为以下的化合物中任一者。

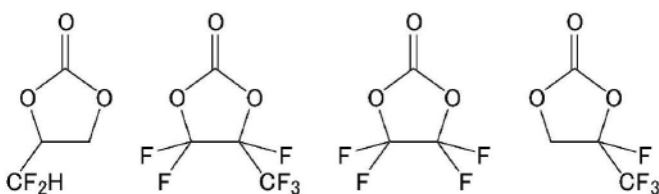
[0237] [化39]



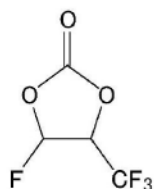
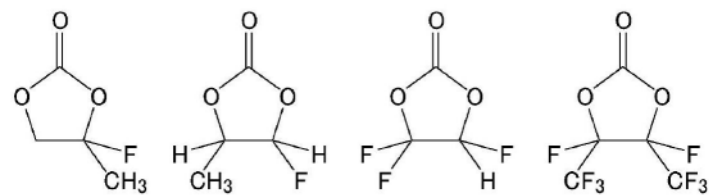
[0238]



[0239] [化40]



[0240]



[0241] 作为上述氟代饱和环状碳酸酯,除此之外,可以举出反式-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、5-(1,1-二氟乙基)-4,4-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-甲基-5-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-乙基-5-氟-1,3-二氧杂

环戊烷-2-酮、4-乙基-5,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-乙基-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-乙基-4,5,5-三氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,4-二氟-5-甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-氟-5-甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-氟-5-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,4-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮等。

[0242] 作为上述氟代饱和环状碳酸酯,其中,更优选为氟碳酸亚乙酯、二氟碳酸亚乙酯、三氟甲基碳酸亚乙酯(3,3,3-三氟碳酸丙烯酯)、2,2,3,3,3-五氟丙基碳酸亚乙酯。

[0243] 上述氟代不饱和环状碳酸酯为具有不饱和键和氟原子的环状碳酸酯,优选为被具有芳香环或碳-碳双键的取代基取代的氟代碳酸亚乙酯衍生物。具体而言,可以举出4,4-二氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-苯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙酯、4-氟-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4-苯基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙酯、4-氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯等。

[0244] 上述氟代环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0245] 在包含上述氟代环状碳酸酯的情况下,上述氟代环状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为5~90体积%、更优选为10~60体积%、进一步优选为15~45体积%。

[0246] 上述链状碳酸酯可以为未氟代的链状碳酸酯,也可以为氟代链状碳酸酯。

[0247] 作为上述未氟代的链状碳酸酯,可以举出例如 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (碳酸二甲酯:DMC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (碳酸二乙酯:DEC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (碳酸甲乙酯:EMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (碳酸甲丙酯)、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸甲基异丙基酯、甲基-2-苯基苯基碳酸酯、苯基-2-苯基苯基碳酸酯、反式-碳酸2,3-亚戊酯、反式-碳酸2,3-亚丁酯、苯碳酸乙酯等烃系链状碳酸酯。其中,优选为选自碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯中的至少1种。

[0248] 上述未氟代的链状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0249] 在包含上述未氟代的链状碳酸酯的情况下,上述未氟代的链状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为10~90体积%、更优选为40~85体积%、进一步优选为50~80体积%。

[0250] 上述氟代链状碳酸酯为具有氟原子的链状碳酸酯。包含氟代链状碳酸酯的溶剂即使在高电压下也能够适合使用。

[0251] 作为上述氟代链状碳酸酯,可以举出通式(B)所示的化合物:

[0252] $\text{Rf}^2\text{OCOO}\text{R}^7$ (B)

[0253] (式中, Rf^2 为碳原子数1~7的氟代烷基, R^7 为碳原子数1~7的可包含氟原子的烷基)。

[0254] Rf^2 为碳原子数1~7的氟代烷基, R^7 为碳原子数1~7的可包含氟原子的烷基。

[0255] 上述氟代烷基为烷基所具有的氢原子中的至少1个被氟原子取代而得到的基团。在 R^7 为包含氟原子的烷基的情况下,为氟代烷基。

[0256] 在低粘性方面, Rf^2 和 R^7 的碳原子数优选为1~7、更优选为1~2。

[0257] 如果碳原子数过大,则低温特性有可能降低,或者电解质盐的溶解性有可能降低,

如果碳原子数过少,则有时观察到电解质盐的溶解性降低、放电效率降低、甚至粘性增大等。

[0258] 作为碳原子数为1的氟代烷基,可以举出 CFH_2^- 、 CF_2H^- 、 CF_3^- 等。特别地,在高温保存特性方面,优选为 CFH_2^- 或 CF_3^- 。

[0259] 作为碳原子数为2以上的氟代烷基,从电解质盐的溶解性良好的观点出发,可以优选地例示出下述通式(d-1)所示的氟代烷基:

[0260] $\text{R}^1-\text{R}^2-(\text{d}-1)$

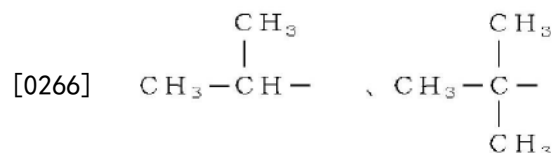
[0261] (式中, R^1 为可具有氟原子的碳原子数1以上的烷基; R^2 为可具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基;但是, R^1 和 R^2 中的至少一者具有氟原子)。

[0262] 应予说明, R^1 和 R^2 可以进一步具有除了碳原子、氢原子和氟原子之外的其他原子。

[0263] R^1 为可具有氟原子的碳原子数1以上的烷基。作为 R^1 ,优选为碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基。作为 R^1 的碳原子数,更优选为1~3。

[0264] 作为 R^1 ,具体而言,作为直链状或支链状的烷基,可以举出 CH_3^- 、 CF_3^- 、 CH_3CH_2^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、

[0265] [化41]

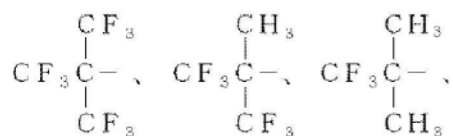
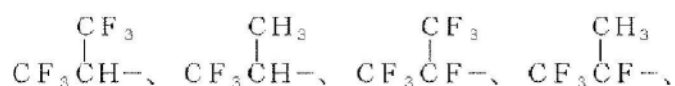


[0267] 等。

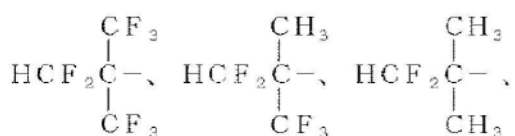
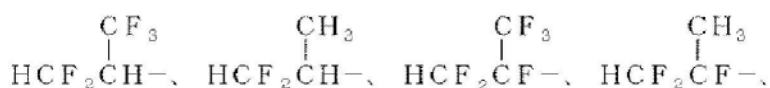
[0268] 此外,在 R^1 为具有氟原子的直链状的烷基的情况下,可以举出 CF_3^- 、 CF_3CH_2^- 、 CF_3CF_2^- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 HCF_2^- 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 FCH_2^- 、 $\text{FCH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCFC1CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFC1CH}_2^-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CFC1CH}_2^-$ 、 $\text{HCFC1CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CH}_2^-$ 等。

[0269] 此外,在 R^1 为具有氟原子的支链状的烷基的情况下,可以优选地举出:

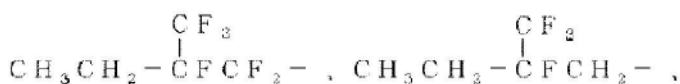
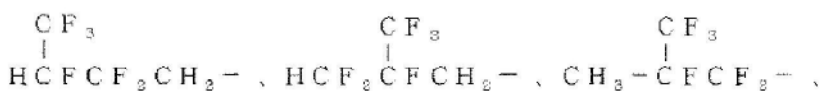
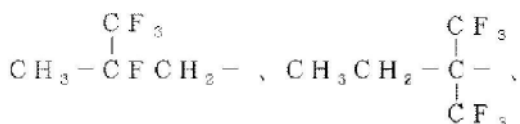
[0270] [化42]



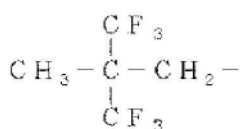
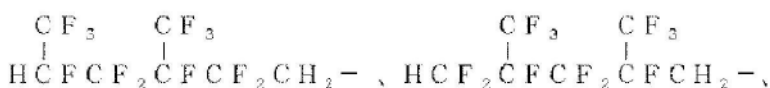
[0271]



[0272] [化43]



[0273]



[0274] 等。其中,如果具有 CH_3- 、 CF_3- 这样的支链,则粘性容易变高,因此其数量更优选为少(1个)或为零。

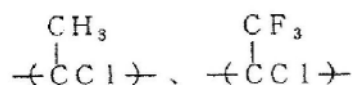
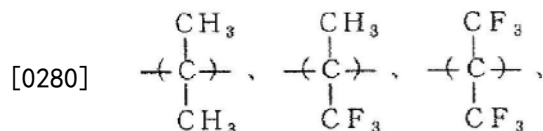
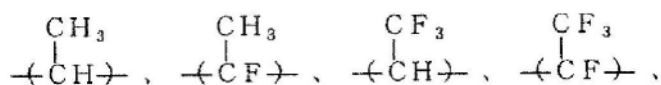
[0275] R^2 为可具有氟原子的碳原子数1~3的亚烷基。 R^2 可以为直链状,也可以为支链状。构成这样的直链状或支链状的亚烷基的最小结构单元的例子如下所示。 R^2 由它们单独或组合构成。

[0276] (i) 直链状的最小结构单元:

[0277] $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CFCF}_2-$ 、 $-\text{CCl}_2-$

[0278] (ii) 支链状的最小结构单元:

[0279] [化44]



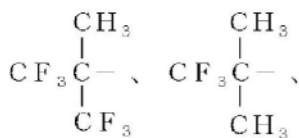
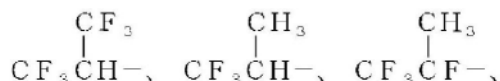
[0281] 应予说明,以上的例示之中,从不引起因碱而导致的脱HCl反应、更稳定的观点出发,优选由不含Cl的结构单元构成。

[0282] 在 R^2 为直链状的情况下,仅由上述直链状的最小结构单元组成,其中优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CF}_2-$ 。从能够更进一步提高电解质盐的溶解性的观点出发,更优选为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

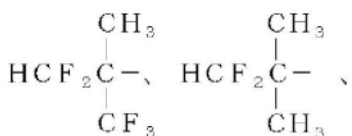
[0283] 在 R^2 为支链状的情况下,包含至少1个上述支链状的最小结构单元,可以优选例示通式 $-(\text{CX}^a\text{X}^b)-$ (X^a 为H、F、 CH_3 或 CF_3 ; X^b 为 CH_3 或 CF_3 ;其中,在 X^b 为 CF_3 的情况下, X^a 为H或 CH_3)所示的单元。它们特别地能够更进一步提高电解质盐的溶解性。

[0284] 作为优选的氟代烷基,具体而言,可以举出例如 CF_3CF_2- 、 HCF_2CF_2- 、 H_2CFCF_2- 、 CH_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、

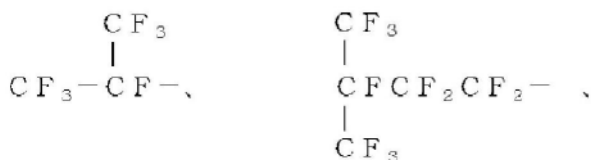
[0285] [化45]



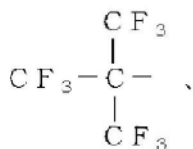
[0286]



[0287] [化46]



[0288]



[0289] 等。

[0290] 其中,作为 Rf^2 和 R^7 的氟代烷基,优选为 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ 、 CF_3CH_2- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2-$ 、 CFH_2- 、 $\text{CF}_2\text{H}-$,从阻燃性高、倍率特性、耐氧化性良好的观点出发,更优选为 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 CFH_2- 、 $\text{CF}_2\text{H}-$ 。

[0291] 在 R^7 为不含氟原子的烷基的情况下,为碳原子数1~7的烷基。在低粘性的方面, R^7 的碳原子数优选为1~4、更优选为1~3。

[0292] 作为上述不含氟原子的烷基,可以举出例如 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 C_3H_7- 等。其中,从粘度低、倍率特性良好的观点出发,优选为 CH_3- 、 CH_3CH_2- 。

[0293] 上述氟代链状碳酸酯的氟含有率优选为15~70质量%。如果氟含有率为上述范围,则能够维持与溶剂的相溶性、盐的溶解性。上述氟含有率更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、特别优选为35质量%以上,更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。

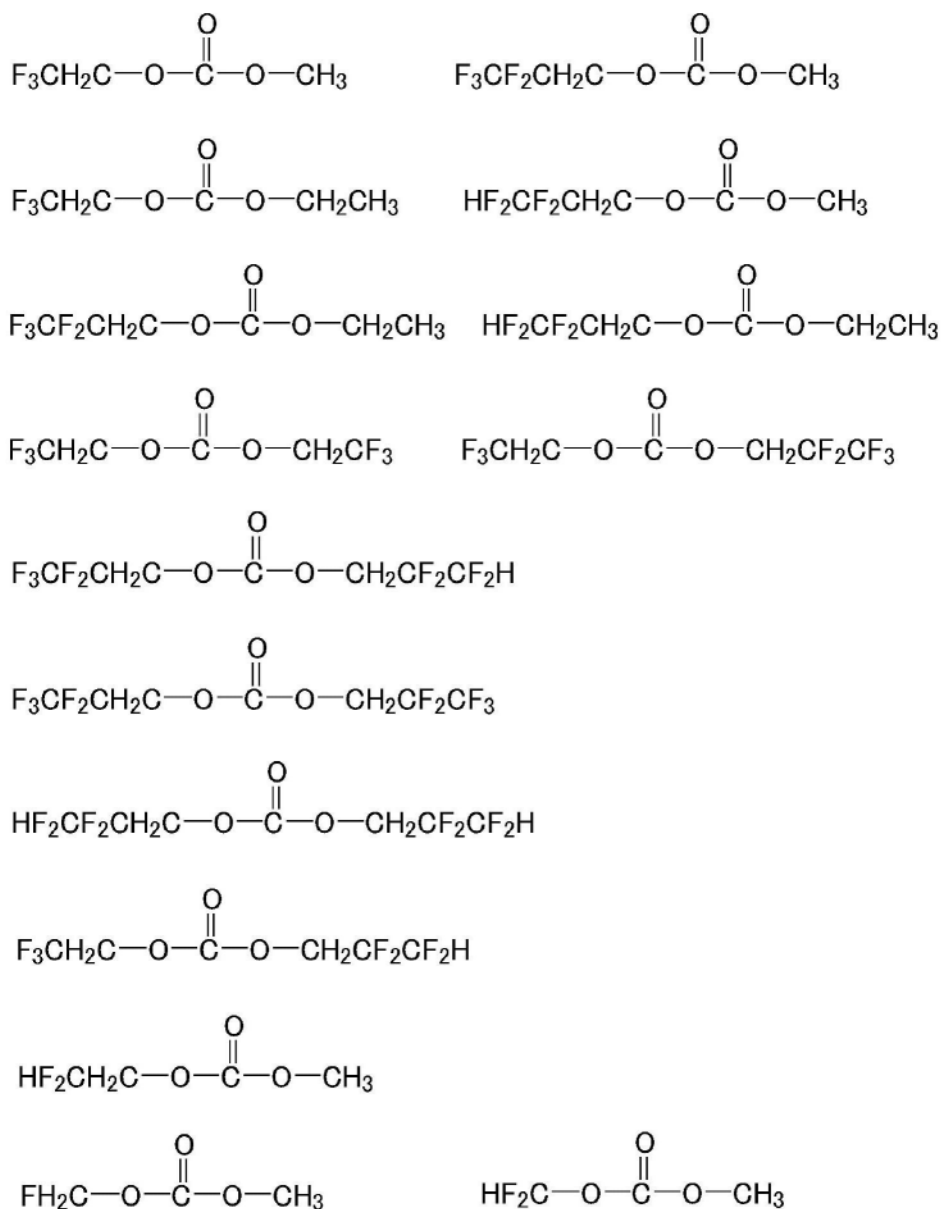
[0294] 应予说明,本发明中氟含有率是基于上述氟代链状碳酸酯的结构式,通过

[0295] $\{(\text{氟原子的个数} \times 19) / \text{氟代链状碳酸酯的分子量}\} \times 100 (\%)$

[0296] 而算出的值。

[0297] 作为上述氟代链状碳酸酯,在低粘性方面,优选为以下的化合物中任一者。

[0298] [化47]



[0299]

[0300] 作为上述氟代链状碳酸酯,特别优选为甲基2,2,2-三氟乙基碳酸酯($\text{F}_3\text{CH}_2\text{COC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)、氟甲基甲基碳酸酯($\text{FH}_2\text{COC}(=\text{O})\text{OCH}_3$)。

[0301] 上述氟代链状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0302] 在包含上述氟代链状碳酸酯的情况下,上述氟代链状碳酸酯的含量相对于上述溶剂优选为10~90体积%、更优选为40~85体积%、进一步优选为50~80体积%。

[0303] 上述羧酸酯可以为环状羧酸酯,也可以为链状羧酸酯。

[0304] 上述环状羧酸酯可以为未氟代的环状羧酸酯,也可以为氟代环状羧酸酯。

[0305] 作为上述未氟代的环状羧酸酯,可以举出未氟代的饱和环状羧酸酯,优选为具有碳原子数2~4的亚烷基的未氟代的饱和环状羧酸酯。

[0306] 作为具有碳原子数2~4的亚烷基的未氟代的饱和环状羧酸酯的具体例,可以举出 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 α 甲基- γ -丁内酯。其中,从提高锂离子解离度和负载特性的观点出发,特别优选为 γ -丁内酯、 δ -戊内酯。

[0307] 上述未氟代的饱和环状羧酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0308] 在包含上述未氟代的饱和环状羧酸酯的情况下,上述未氟代的饱和环状羧酸酯的含量相对于上述溶剂优选为0~90体积%、更优选为0.001~90体积%、进一步优选为1~60体积%、特别优选为5~40体积%。

[0309] 上述链状羧酸酯可以为未氟代的链状羧酸酯,也可以为氟代链状羧酸酯。

[0310] 作为上述未氟代的链状羧酸酯,可以举出例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸叔丁酯、丁酸叔丁酯、丙酸仲丁酯、丁酸仲丁酯、丁酸正丁酯、焦磷酸甲酯、焦磷酸乙酯、甲酸叔丁酯、乙酸叔丁酯、甲酸仲丁酯、乙酸仲丁酯、特戊酸正己酯、甲酸正丙酯、乙酸正丙酯、甲酸正丁酯、特戊酸正丁酯、特戊酸正辛酯、2-(二甲氧基磷酰基)乙酸乙酯、2-(二甲基磷酰基)乙酸乙酯、2-(二乙氧基磷酰基)乙酸乙酯、2-(二乙基磷酰基)乙酸乙酯、丙酸异丙酯、乙酸异丙酯、甲酸乙酯、草酸单乙单2-丙炔酯、甲酸异丙酯、丁酸异丙酯、甲酸异丁酯、丙酸异丁酯、丁酸异丁酯、乙酸异丁酯等。

[0311] 其中,优选为乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯,特别优选为丙酸乙酯、丙酸丙酯。

[0312] 上述未氟代的链状羧酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0313] 在包含上述未氟代的链状羧酸酯的情况下,上述未氟代的链状羧酸酯的含量相对于上述溶剂优选为0~90体积%、更优选为0.001~90体积%、进一步优选为1~60体积%、特别优选为5~40体积%。

[0314] 上述氟代链状羧酸酯为具有氟原子的链状羧酸酯。包含氟代链状羧酸酯的溶剂即使在高电压下也能够适合使用。

[0315] 作为上述氟代链状羧酸酯,从与其他溶剂的相溶性、耐氧化性良好的观点出发,优选为下述通式:

[0316] $\text{Rf}^{31}\text{COORf}^{32}$

[0317] (式中, Rf^{31} 为碳原子数1~4的氟代烷基, Rf^{32} 为碳原子数1~4的可包含氟原子的烷基)所示的氟代链状羧酸酯。

[0318] 作为 Rf^{31} ,可以例示出例如 HCF_2^- 、 CF_3^- 、 CF_3CF_2^- 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2^-$ 、 CH_3CF_2^- 、 CF_3CH_2^- 等,其中从粘度、耐氧化性良好的观点出发,特别优选为 HCF_2^- 、 CF_3^- 、 CF_3CF_2^- 、 CF_3CH_2^- 。

[0319] 作为 Rf^{32} ,可以例示出例如 CH_3^- 、 C_2H_5^- 、 CF_3^- 、 CF_3CF_2^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH}^-$ 、 CF_3CH_2^- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2^-$ 等,其中从与其他溶剂的相溶性良好的观点出发,特别优选为 CH_3^- 、 C_2H_5^- 、 CF_3CH_2^- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ 。

[0320] 作为上述氟代链状羧酸酯的具体例,例如可举出以下物质中的1种或2种以上:
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (3,3,3-三氟丙酸甲酯)、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ (二氟乙酸甲酯)、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (二氟乙酸乙酯)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (三氟乙酸2,2,3,3-四氟丙酯)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、五氟丁酸乙酯、五氟丙酸甲酯、五氟丙酸乙酯、五氟异丁酸甲酯、三氟丁酸异丙酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸叔丁酯、三氟乙酸正丁酯、四氟-2-(甲氧基)丙酸甲酯、乙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,3,3-四氟丙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯、乙酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、4,4,4-三氟丁酸甲酯、4,4,4-三

氟丁酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸3,3,3-三氟丙酯、3-(三氟甲基)丁酸乙酯、2,3,3,3-四氟丙酸甲酯、2,2-二氟乙酸丁酯、2,2,3,3-四氟丙酸甲酯、2-(三氟甲基)-3,3,3-三氟丙酸甲酯、七氟丁酸甲酯等中的1种或2种以上。

[0321] 其中,从与其他溶剂的相容性和倍率特性良好的观点出发,优选为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、五氟丁酸乙酯、五氟丙酸甲酯、五氟丙酸乙酯、五氟异丁酸甲酯、三氟丁酸异丙酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸叔丁酯、三氟乙酸正丁酯、四氟-2-(甲基)丙酸甲酯、乙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,3,3-四氟丙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯、乙酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、4,4,4-三氟丁酸甲酯、4,4,4-三氟丁酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸3,3,3-三氟丙基、3-(三氟甲基)丁酸乙酯、2,3,3,3-四氟丙酸甲酯、2,2-二氟乙酸丁酯、2,2,3,3-四氟丙酸甲酯、2-(三氟甲基)-3,3,3-三氟丙酸甲酯、七氟丁酸甲酯,更优选为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$,特别优选为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0322] 上述氟代链状羧酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0323] 在包含上述氟代链状羧酸酯的情况下,上述氟代链状羧酸酯的含量相对于上述溶剂优选为10~90体积%、更优选为40~85体积%、进一步优选为50~80体积%。

[0324] 上述溶剂优选包含选自上述环状碳酸酯、上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯中的至少1种,更优选包含上述环状碳酸酯、以及选自上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯中的至少1种。上述环状碳酸酯优选为饱和环状碳酸酯。

[0325] 根据含有上述组成的溶剂的电解液,可得到电阻更低、循环特性更优异、且更不易产生气体的电化学器件。

[0326] 在上述溶剂包含上述环状碳酸酯、以及选自上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯中的至少1种的情况下,总计优选包含10~100体积%、更优选包含30~100体积%、进一步优选包含50~100体积%的上述环状碳酸酯、以及选自上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯中的至少1种。

[0327] 在上述溶剂包含上述环状碳酸酯、以及选自上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯中的至少1种的情况下,作为上述环状碳酸酯与选自上述链状碳酸酯和上述链状羧酸酯中的至少1种体积比,优选为5/95~95/5,更优选为10/90以上、进一步优选为15/85以上、特别优选为20/80以上,更优选为90/10以下、进一步优选为60/40以下、特别优选为50/50以下。

[0328] 上述溶剂此外还优选包含选自上述未氟代的饱和环状碳酸酯、上述未氟代的链状碳酸酯和上述未氟代的链状羧酸酯中的至少1种,更优选包含上述未氟代的饱和环状碳酸酯、以及选自上述未氟代的链状碳酸酯和上述未氟代的链状羧酸酯中的至少1种。含有上述的组成的溶剂的电解液能够适合地用于在较低电压下使用的电化学器件。

[0329] 在上述溶剂包含上述未氟代的饱和环状碳酸酯、以及选自上述未氟代的链状碳酸酯和上述未氟代的链状羧酸酯中的至少1种的情况下,总计优选包含5~100体积%、更优选包含20~100体积%、进一步优选包含30~100体积%的上述未氟代的饱和环状碳酸酯、以及选自上述未氟代的链状碳酸酯和上述未氟代的链状羧酸酯中的至少1种。

[0330] 在上述电解液包含上述未氟代的饱和环状碳酸酯、以及选自上述未氟代的链状碳

酸酯和上述未氟代的链状羧酸酯中的至少1种的情况下,作为上述未氟代的饱和环状碳酸酯与选自上述未氟代的链状碳酸酯和上述未氟代的链状羧酸酯中的至少1种体积比,优选为5/95~95/5,更优选为10/90以上、进一步优选为15/85以上、特别优选为20/80以上,更优选为90/10以下、进一步优选为60/40以下、特别优选为50/50以下。

[0331] 上述溶剂此外还优选包含选自上述氟代饱和环状碳酸酯、上述氟代链状碳酸酯和上述氟代链状羧酸酯中的至少1种,更优选包含上述氟代饱和环状碳酸酯、以及选自上述氟代链状碳酸酯和上述氟代链状羧酸酯中的至少1种。含有上述的组成的溶剂的电解液不仅可以适合用于在较低电压下使用的电化学器件,还可以适合用于在较高电压下使用的电化学器件。

[0332] 在上述溶剂包含上述氟代饱和环状碳酸酯、以及选自上述氟代链状碳酸酯和上述氟代链状羧酸酯中的至少1种的情况下,总计包含5~100体积%、更优选包含10~100体积%、进一步优选包含30~100体积%的上述氟代饱和环状碳酸酯、以及选自上述氟代链状碳酸酯和上述氟代链状羧酸酯中的至少1种。

[0333] 在上述溶剂包含上述氟代饱和环状碳酸酯、以及选自上述氟代链状碳酸酯和上述氟代链状羧酸酯中的至少1种的情况下,作为上述氟代饱和环状碳酸酯与选自上述氟代链状碳酸酯和上述氟代链状羧酸酯中的至少1种体积比,优选为5/95~95/5,更优选为10/90以上、进一步优选为15/85以上、特别优选为20/80以上,更优选为90/10以下、进一步优选为60/40以下、特别优选为50/50以下。

[0334] 此外,作为上述溶剂,还可以使用离子液体。“离子液体”是指包含将有机阳离子与阴离子组合而得到的离子的液体。

[0335] 作为有机阳离子,没有特别限定,可以举出例如二烷基咪唑鎓阳离子、三烷基咪唑鎓阳离子等咪唑鎓离子;四烷基铵离子;烷基吡啶鎓离子;二烷基吡咯烷鎓离子;和二烷基哌啶鎓离子。

[0336] 作为成为这些有机阳离子的抗衡的阴离子,没有特别限定,可以使用例如 PF_6^- 阴离子、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ 阴离子、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ 阴离子、 BF_4^- 阴离子、 $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$ 阴离子、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 阴离子、双草酸硼酸阴离子、 $\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2^-$ 阴离子、Tf(三氟甲磺酰基)阴离子、Nf(九氟丁烷磺酰基)阴离子、双(氟磺酰)亚胺阴离子、双(三氟甲磺酰)亚胺阴离子、双(五氟乙烷磺酰)亚胺阴离子、二氰胺阴离子、卤化物阴离子。

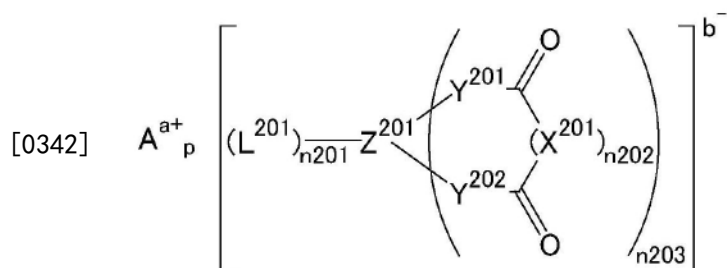
[0337] 上述溶剂优选为非水溶剂,本发明的电解液优选为非水电解液。

[0338] 上述溶剂的含量在电解液中优选为70~99.999质量%、更优选为80质量%以上,更优选为92质量%以下。

[0339] 本发明的电解液可以进一步包含通式(5)所示的化合物(5)(其中,化合物(11)除外)。

[0340] 通式(5):

[0341] [化48]



[0343] (式中, A^{a+} 为金属离子、氢离子或镧离子; a 为 1~3 的整数, b 为 1~3 的整数, p 为 b/a , n^{203} 为 1~4 的整数, n^{201} 为 0~8 的整数, n^{202} 为 0 或 1, Z^{201} 为过渡金属、周期表的 III 族、IV 族或 V 族的元素;

[0344] X^{201} 为 O、S、碳原子数 1~10 的亚烷基、碳原子数 1~10 的卤代亚烷基、碳原子数 6~20 的亚芳基或碳原子数 6~20 的卤代亚芳基(亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基、和卤代亚芳基在其结构中可以具有取代基、杂原子, 此外, 当 n^{202} 为 1 且 n^{203} 为 2~4 时, n^{203} 个 X^{201} 可以各自键合);

[0345] L^{201} 为卤素原子、氰基、碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的卤代烷基、碳原子数 6~20 的芳基、碳原子数 6~20 的卤代芳基(烷基、卤代烷基、芳基、和卤代芳基在其结构中可以具有取代基、杂原子, 此外, 当 n^{201} 为 2~8 时, n^{201} 个 L^{201} 可以各自键合而形成环)、或 $-Z^{203}Y^{203}$;

[0346] Y^{201} 、 Y^{202} 和 Z^{203} 各自独立地为 O、S、 NY^{204} 、烃基或氟代烃基; Y^{203} 和 Y^{204} 各自独立地为 H、F、碳原子数 1~10 的烷基、碳原子数 1~10 的卤代烷基、碳原子数 6~20 的芳基或碳原子数 6~20 的卤代芳基(烷基、卤代烷基、芳基、和卤代芳基在其结构中可以具有取代基、杂原子, 在存在多个 Y^{203} 或 Y^{204} 的情况下, 可以各自键合而形成环)。

[0347] 作为 A^{a+} , 可以举出锂离子、钠离子、钾离子、镁离子、钙离子、钡离子、铯离子、银离子、锌离子、铜离子、钴离子、铁离子、镍离子、锰离子、钛离子、铅离子、铬离子、钒离子、钨离子、钼离子、镧系元素离子、锕系元素离子、四丁基铵离子、四乙基铵离子、四甲基铵离子、三乙基甲基铵离子、三乙基铵离子、吡啶鎓离子、咪唑鎓离子、氢离子、四乙基磷离子、四甲基磷离子、四苯基磷离子、三苯基铈离子、三乙基铈离子等。

[0348] 在用于电化学器件等用途的情况下, A^{a+} 优选为锂离子、钠离子、镁离子、四烷基铵离子、氢离子, 特别优选为锂离子。 A^{a+} 的阳离子的价数 a 为 1~3 的整数。在大于 3 的情况下, 晶格能变大, 因此引起难以溶解在溶剂中的问题。因此, 在需要溶解度的情况下, 更优选为 1。阴离子的价数 b 也通常为 1~3 的整数, 特别优选为 1。表示阳离子与阴离子之比的常数 p 必然通过两者的价数之比 b/a 而决定。

[0349] 接着, 对通式 (5) 的配体的部分进行说明。本说明书中, 将通式 (5) 中的与 Z^{201} 键合的有机或无机的部分称为配体。

[0350] Z^{201} 优选为 Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf 或 Sb, 更优选为 Al、B 或 P。

[0351] X^{201} 表示 O、S、碳原子数 1~10 的亚烷基、碳原子数 1~10 的卤代亚烷基、碳原子数 6~20 的亚芳基或碳原子数 6~20 的卤代亚芳基。这些亚烷基和亚芳基在其结构中可以具有取代基、杂原子。具体而言, 替代亚烷基和亚芳基上的氢, 可以具有卤素原子、链状或环状的烷基、芳基、烯基、烷氧基、芳氧基、磺酰基、氨基、氰基、羰基、酰基、酰胺基、羟基作为取代

基,也可以为导入了氮、硫、氧来代替亚烷基和亚芳基上的碳而成的结构。此外,当 n^{202} 为1且 n^{203} 为2~4时, n^{203} 个 X^{201} 可以各自键合。作为这样的例子,可以举出乙二胺四乙酸那样的配体。

[0352] L^{201} 表示卤素原子、氰基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤代烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数6~20的卤代芳基或 $-Z^{203}Y^{203}$ (关于 Z^{203} 、 Y^{203} ,如后所述)。此处的烷基和芳基也可与 X^{201} 同样,在其结构中可以有取代基、杂原子,此外当 n^{201} 为2~8时, n^{201} 个 L^{201} 可以各自键合而形成环。作为 L^{201} ,优选为氟原子或氰基。这是因为,在氟原子的情况下,阴离子化合物的盐的溶解度、解离度提高,与此相伴地离子传导性提高。此外,还因为耐氧化性提高,由此能够抑制副反应的发生。

[0353] Y^{201} 、 Y^{202} 和 Z^{203} 各自独立地表示O、S、 NY^{204} 、烃基或氟代烃基。 Y^{201} 和 Y^{202} 优选为O、S或 NY^{204} ,更优选为O。作为化合物(5)的特征,在同一配体内存在通过 Y^{201} 和 Y^{202} 形成的与 Z^{201} 的键合,因此这些配体与 Z^{201} 构成螯合结构。通过该螯合的效果,该化合物的耐热性、化学稳定性、耐水解性提高。该配体中的常数 n^{202} 为0或1,特别地,在0的情况下,该螯合环为五元环,因此最强地发挥出螯合效果,稳定性增加,故而优选。

[0354] 应予说明,本说明书中,氟代烃基是指烃基的氢原子中的至少1个被氟原子取代而得到的基团。

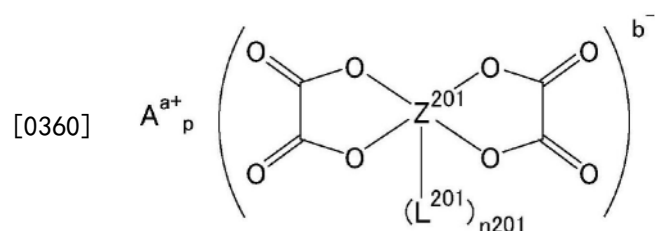
[0355] Y^{203} 和 Y^{204} 各自独立地为H、F、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤代烷基、碳原子数6~20的芳基或碳原子数6~20的卤代芳基,这些烷基和芳基在其结构中可以有取代基或杂原子,此外,在存在多个 Y^{203} 或 Y^{204} 的情况下,可以各自键合而形成环。

[0356] 此外,与上述配体的数量相关的常数 n^{203} 为1~4的整数、优选为1或2、更优选为2。此外,与上述配体的数量相关的常数 n^{201} 为0~8的整数、优选为0~4的整数、更优选为0、2或4。进一步,优选当 n^{203} 为1时 n^{201} 为2,当 n^{203} 为2时 n^{201} 为0。

[0357] 通式(5)中,烷基、卤代烷基、芳基、卤代芳基还包括具有支链、羟基、醚键等其他官能团的基团。

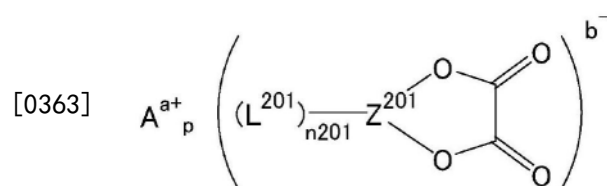
[0358] 作为化合物(5),优选为通式:

[0359] [化49]



[0361] (式中, A^{a+} 、 a 、 b 、 p 、 n^{201} 、 Z^{201} 和 L^{201} 如上所述)所示的化合物、或通式:

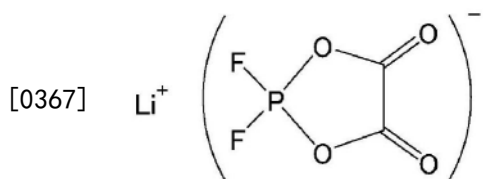
[0362] [化50]



[0364] (式中, A^{a+} 、 a 、 b 、 p 、 n^{201} 、 Z^{201} 和 L^{201} 如上所述)所示的化合物。

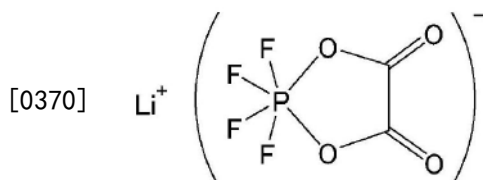
[0365] 作为化合物(5),可以举出下述式:

[0366] [化51]



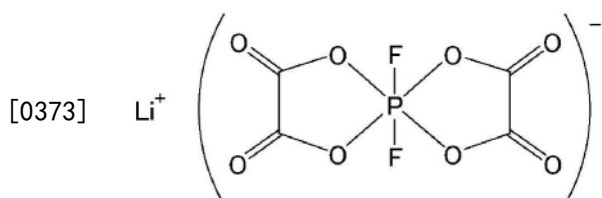
[0368] 所示的二氟草酸磷酸锂(LIDFOP)、下述式:

[0369] [化52]



[0371] 所示的四氟草酸磷酸锂(LITFOP)、下述式:

[0372] [化53]



[0374] 所示的双草酸二氟磷酸锂等。

[0375] 除此之外,作为络合物中心元素为硼的二羧酸络合物盐的具体例,可以举出双(丙二酸)硼酸锂、二氟(丙二酸)硼酸锂、双(甲基丙二酸)硼酸锂、二氟(甲基丙二酸)硼酸锂、双(二甲基丙二酸)硼酸锂、二氟(二甲基丙二酸)硼酸锂等。

[0376] 作为络合物中心元素为磷的二羧酸络合物盐的具体例,可以举出三(草酸)磷酸锂、三(丙二酸)磷酸锂、二氟双(丙二酸)磷酸锂、四氟(丙二酸)磷酸锂、三(甲基丙二酸)磷酸锂、二氟双(甲基丙二酸)磷酸锂、四氟(甲基丙二酸)磷酸锂、三(二甲基丙二酸)磷酸锂、二氟双(二甲基丙二酸)磷酸锂、四氟(二甲基丙二酸)磷酸锂等。

[0377] 作为络合物中心元素为铝的二羧酸络合物盐的具体例,可以举出 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiAlF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 等。

[0378] 其中,从获取的容易性、能够有助于形成稳定的覆膜状的结构物的观点出发,更适使用三(草酸)磷酸锂、二氟双(草酸)磷酸锂、四氟(草酸)磷酸锂。

[0379] 作为化合物(5)的含量,从得到更进一步优异的循环特性的观点出发,相对于上述溶剂优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上,优选为10质量%以下、更优选为3质量%以下。

[0380] 本发明的电解液优选进一步包含电解质盐(其中,化合物(11)和化合物(5)除外)。作为上述电解质盐,除了锂盐、铵盐、金属盐之外,还可以使用液体状盐(离子性液体)、无机高分子型盐、有机高分子型盐等能够用于电解液的任意的电解质盐。

[0381] 作为锂离子二次电池用电解液的电解质盐,优选为锂盐。

[0382] 作为上述锂盐,能够使用任意的锂盐,具体而言可以举出下述物质。例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiWF_7 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、

Li_2SiF_6 等无机锂盐;

[0383] LiWOF_5 等钨酸锂类;

[0384] HCO_2Li 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Li}$ 等羧酸锂盐类;

[0385] $\text{LiN}(\text{FCO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FCO})(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、双全氟乙烷磺酰亚胺锂、环状1,2-全氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,2-乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,4-全氟丁烷二磺酰亚胺锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{POF}_2)_2$ 等磺酰亚胺锂盐类;

[0386] $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等甲基锂盐类;

[0387] 以及,式: $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ (式中,a为0~5的整数,n为1~6的整数)所示的盐(例如 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐类、 LiSCN 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ (b为0~3的整数)等。

[0388] 其中, LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状1,2-全氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷二磺酰亚胺锂、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等从具有提高输出特性、高倍率充放电特性、高温保存特性、循环特性等的效果的观点出发是特别优选的,最优选为选自 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 和 LiBF_4 中的至少1种锂盐。

[0389] 这些电解质盐可以单独使用,也可以组合使用2种以上。组合使用2种以上时优选的一例为组合使用 LiPF_6 与 LiBF_4 、具有提高负载特性、循环特性的效果。

[0390] 在该情况下,相对于电解液总体100质量%, LiBF_4 的配合量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意,相对于本发明的电解液,通常为0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上,此外,通常为30质量%以下、优选为20质量%以下。

[0391] 此外,其他例子是无机锂盐与有机锂盐的组合使用,该两者的组合使用具有抑制因高温保存而导致的劣化的效果。作为有机锂盐,优选为 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状1,2-全氟乙烷二磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷二磺酰亚胺锂、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等。在该情况下,有机锂盐相对于电解液总体100质量%的比例优选为0.1质量%以上、特别优选为0.5质量%以上,此外,优选为30质量%以下、特别优选为20质量%以下。

[0392] 电解液中的这些电解质盐的浓度只要不损害本发明的效果则没有特别限制。从将电解液的电导率设为良好的范围、确保良好的电池性能的观点出发,电解液中的锂的总摩尔浓度优选为0.3mol/L以上、更优选为0.4mol/L以上、进一步优选为0.5mol/L以上,此外,优选为3mol/L以下、更优选为2.5mol/L以下、进一步优选为2.0mol/L以下。

[0393] 如果锂的总摩尔浓度过低,则电解液的电导率有时不充分,另一方面,如果浓度过高,则由于粘度上升而导致电导率有时降低,电池性能有时降低。

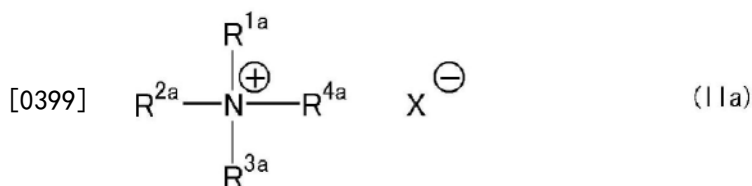
[0394] 作为双电层电容器用电解液的电解质盐,优选为铵盐。

[0395] 作为上述铵盐,可以举出以下(IIa)~(IIe)。

[0396] (IIa) 四烷基季铵盐

[0397] 可以优选例示出通式(IIa)：

[0398] [化54]

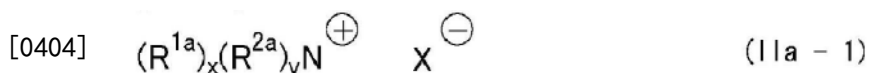


[0400] (式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 相同或不同,均为碳原子数1~6的可包含醚键的烷基; X^- 为阴离子)所示的四烷基季铵盐。

[0401] 此外,从耐氧化性提高的观点出发,优选为该铵盐的氢原子中的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数1~4的含氟烷基取代而得到的基团。

[0402] 作为具体例,可以举出通式(IIa-1)：

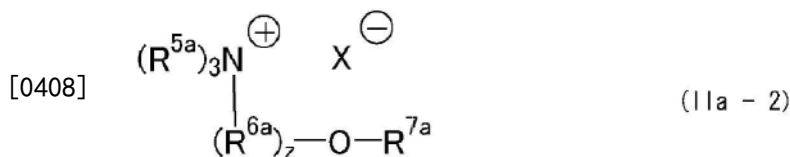
[0403] [化55]



[0405] (式中, R^{1a} 、 R^{2a} 和 X^- 与前述相同; x 和 y 相同或不同,为0~4的整数,且 $x+y=4$)所示的四烷基季铵盐、

[0406] 通式(IIa-2)：

[0407] [化56]



[0409] (式中, R^{5a} 为碳原子数1~6的烷基; R^{6a} 为碳原子数1~6的2价的烃基; R^{7a} 为碳原子数1~4的烷基; z 为1或2; X^- 为阴离子)所示的含烷基醚基的三烷基铵盐等。

[0410] 通过导入烷基醚基,能够实现粘性的降低。

[0411] 阴离子 X^- 可以为无机阴离子或有机阴离子。作为无机阴离子,可以举出例如 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 TaF_6^- 、 I^- 、 SbF_6^- 。作为有机阴离子,可以举出例如双草酸硼酸根阴离子、二氟草酸硼酸根阴离子、四氟草酸磷酸根阴离子、二氟双草酸磷酸根阴离子、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。

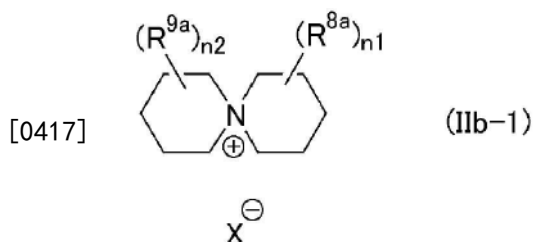
[0412] 这些之中,从耐氧化性、离子解离性良好的观点出发,优选为 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 。

[0413] 作为四烷基季铵盐的适合的具体例,使用 Et_4NBF_4 、 Et_4NClO_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_4NSbF_6 、 $\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_4\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_4\text{NC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNClO}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNPF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNAsF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNSbF}_6$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Et}_3\text{MeNC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 即可,特别地,可以举出 Et_4NBF_4 、 Et_4NPF_6 、 Et_4NSbF_6 、 Et_4NAsF_6 、 $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 、 N,N -二乙基- N -甲基- N -(2-甲氧基乙基)铵盐等。

[0414] (IIb) 螺环双吡咯烷鎓盐

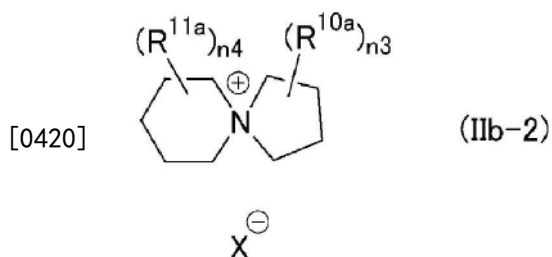
[0415] 可以优选举出通式(IIb-1)：

[0416] [化57]



[0418] (式中, R^{8a} 和 R^{9a} 相同或不同, 均为碳原子数 1~4 的烷基; X^- 为阴离子; n_1 为 0~5 的整数; n_2 为 0~5 的整数) 所示的螺环双吡咯烷鎓盐、通式 (IIb-2):

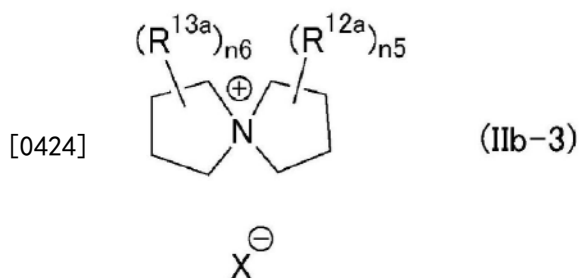
[0419] [化58]



[0421] (式中, R^{10a} 和 R^{11a} 相同或不同, 均为碳原子数 1~4 的烷基; X^- 为阴离子; n_3 为 0~5 的整数; n_4 为 0~5 的整数) 所示的螺环双吡咯烷鎓盐、或

[0422] 通式 (IIb-3):

[0423] [化59]



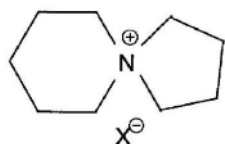
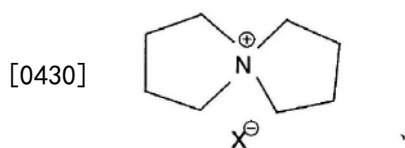
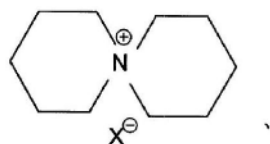
[0425] (式中, R^{12a} 和 R^{13a} 相同或不同, 均为碳原子数 1~4 的烷基; X^- 为阴离子; n_5 为 0~5 的整数; n_6 为 0~5 的整数) 所示的螺环双吡咯烷鎓盐。

[0426] 此外, 从耐氧化性提高的观点出发, 优选为该螺环双吡咯烷鎓盐的氢原子中的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数 1~4 的含氟烷基取代而得到的物质。

[0427] 阴离子 X^- 的优选的具体例与 (IIa) 的情况相同。其中, 从解离性高、高电压下的内部电阻低的观点出发, 优选为 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 或 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 。

[0428] 作为螺环双吡咯烷鎓盐的优选的具体例, 可以举出例如

[0429] [化60]



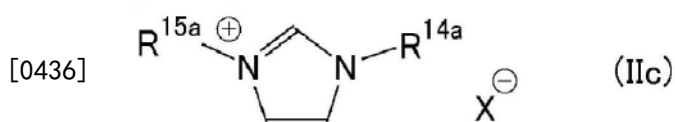
[0431] 等。

[0432] 该螺环双吡咯烷鎓盐在溶剂中的溶解性、耐氧化性、离子传导性的方面是优异的。

[0433] (IIc) 咪唑鎓盐

[0434] 可以优选例示出通式(IIc)：

[0435] [化61]



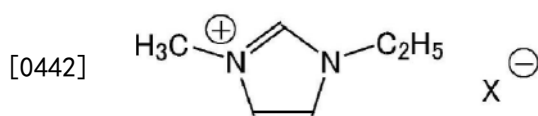
[0437] (式中, R^{14a} 和 R^{15a} 相同或不同, 均为碳原子数1~6的烷基; X^- 为阴离子) 所示的咪唑鎓盐。

[0438] 此外, 从耐氧化性提高的观点出发, 优选为该咪唑鎓盐的氢原子中的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数1~4的含氟烷基替代而得到的物质。

[0439] 阴离子 X^- 的优选的具体例与(IIa) 相同。

[0440] 作为优选的具体例, 可以举出例如

[0441] [化62]



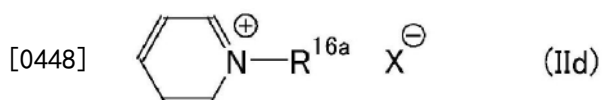
[0443] 等。

[0444] 该咪唑鎓盐在粘性低、且溶解性良好的方面是优异的。

[0445] (IIId) : N-烷基吡啶鎓盐

[0446] 可以优选例示出通式(IIId)：

[0447] [化63]



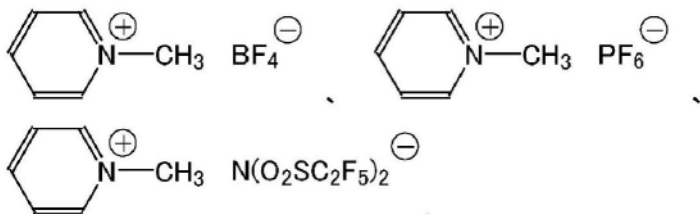
[0449] (式中, R^{16a} 为碳原子数1~6的烷基; X^- 为阴离子) 所示的N-烷基吡啶鎓盐。

[0450] 此外, 从耐氧化性提高的观点出发, 优选为该N-烷基吡啶鎓盐的氢原子中的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数1~4的含氟烷基替代而得到的物质。

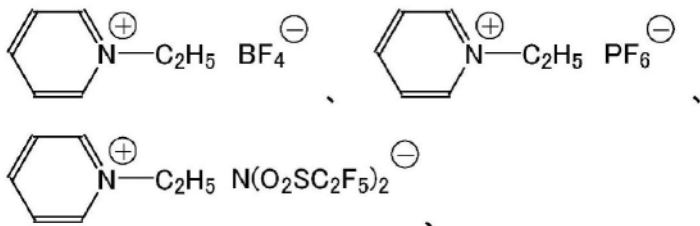
[0451] 阴离子 X^- 的优选的具体例与(IIa)相同。

[0452] 作为优选的具体例,可以举出例如

[0453] [化64]



[0454]



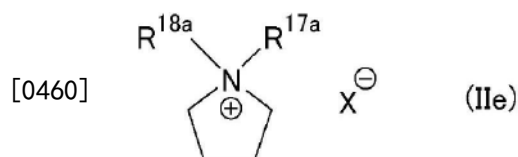
[0455] 等。

[0456] 该N-烷基吡啶鎓盐在粘性低、且溶解性良好的方面是优异的。

[0457] (IIe)N,N-二烷基吡咯烷鎓盐

[0458] 可以优选例示出通式(IIe)：

[0459] [化65]



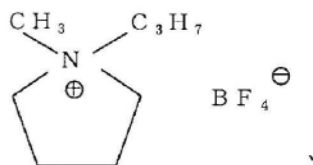
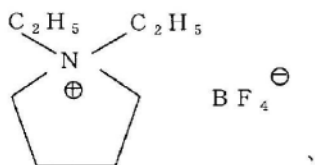
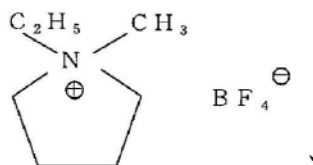
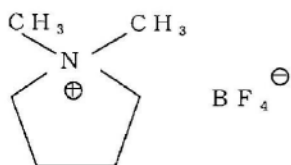
[0461] (式中, R^{17a} 和 R^{18a} 相同或不同,均为碳原子数1~6的烷基; X^- 为阴离子)所示的N,N-二烷基吡咯烷鎓盐。

[0462] 此外,从耐氧化性提高的观点出发,优选为该N,N-二烷基吡咯烷鎓盐的氢原子中的一部分或全部被氟原子和/或碳原子数1~4的含氟烷基取代而得到的物质。

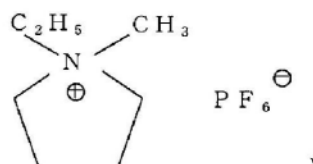
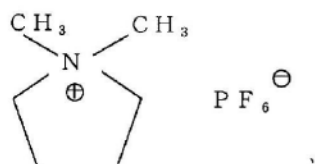
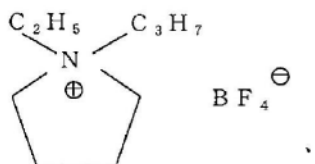
[0463] 阴离子 X^- 的优选的具体例与(IIa)相同。

[0464] 作为优选的具体例,可以举出例如

[0465] [化66]

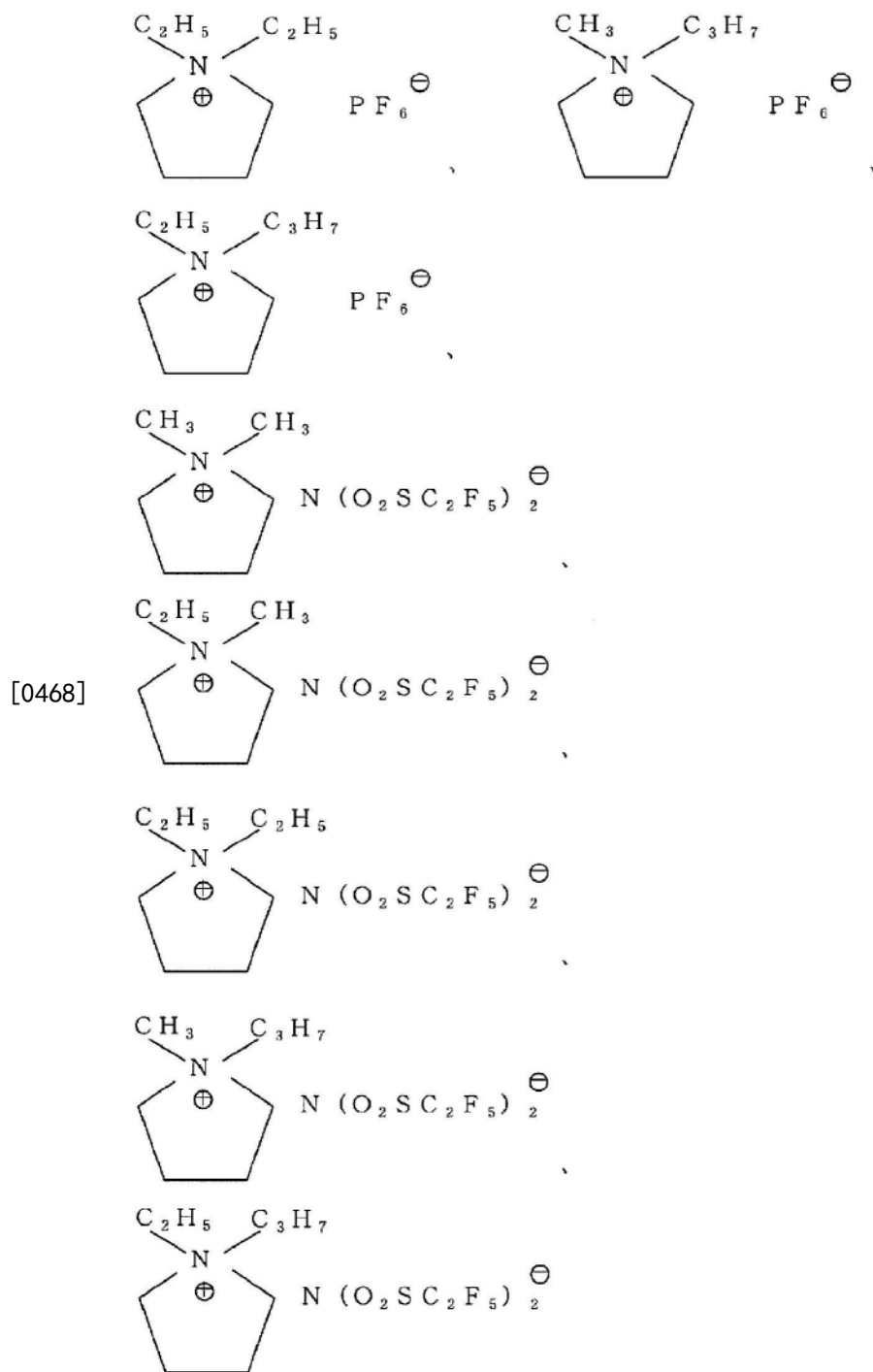


[0466]



[0467]

[化67]

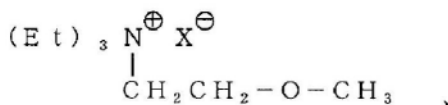
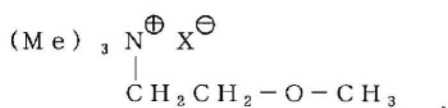
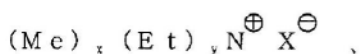


[0469] 等。

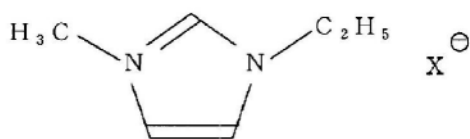
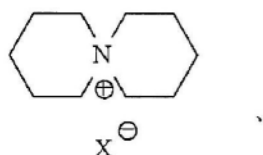
[0470] 该N,N-二烷基吡咯烷鎓盐在粘性低、且溶解性良好的方面是优异的。

[0471] 这些铵盐之中,在溶解性、耐氧化性、离子传导性良好的方面,优选为(IIa)、(IIb)和(IIc),进一步优选为

[0472] [化68]



[0473]



[0474] (式中, Me为甲基; Et为乙基; X^- , x, y与式(IIa-1)相同)。

[0475] 此外, 作为双电层电容器用电解质盐, 可以使用锂盐。作为锂盐, 优选为例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。

[0476] 为了进一步提高容量, 也可以使用镁盐。作为镁盐, 优选为例如 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ 等。

[0477] 在电解质盐为上述铵盐的情况下, 浓度优选为0.7摩尔/升以上。如果低于0.7摩尔/升, 则存在不仅低温特性变差, 而且初期内部电阻变高的风险。上述电解质盐的浓度更优选为0.9摩尔/升以上。

[0478] 从低温特性的方面出发, 上述浓度的上限优选为2.0摩尔/升以下、更优选为1.5摩尔/升以下。

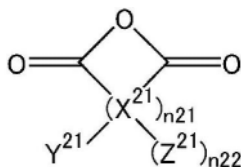
[0479] 在上述铵盐为三乙基甲基铵四氟硼酸盐(TEMABF_4)的情况下, 从低温特性优异的方面出发, 其浓度优选为0.7~1.5摩尔/升。

[0480] 此外, 在为螺双吡咯烷鎓四氟硼酸盐(SBPBF_4)的情况下, 优选为0.7~2.0摩尔/升。

[0481] 本发明的电解液优选进一步包含通式(2):

[0482] [化69]

[0483]



[0484] (式中, X^{21} 为至少包含H或C的基团, n^{21} 为1~3的整数, Y^{21} 和 Z^{21} 相同或不同, 为至少包含H、C、O或F的基团, n^{22} 为0或1, Y^{21} 和 Z^{21} 可以彼此键合而形成环)所示的化合物(2)。如果上述电解液包含化合物(2), 则即使在高温下保管的情况下, 容量保持率也更不易降低, 气体的产生量更不易增加。

[0485] 在 n^{21} 为2或3的情况下,2个或3个 X^{21} 可以相同或不同。

[0486] 在存在多个 Y^{21} 和 Z^{21} 的情况下,存在多个的 Y^{21} 和 Z^{21} 可以相同或不同。

[0487] 作为 X^{21} ,优选为 $-CY^{21}Z^{21}-$ (式中, Y^{21} 和 Z^{21} 如上所述)或 $-CY^{21}=CZ^{21}-$ (式中, Y^{21} 和 Z^{21} 如上所述)所示的基团。

[0488] 作为 Y^{21} ,优选为选自 $H-$ 、 $F-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 和 $CF_3CF_2CF_2-$ 中的至少1种。

[0489] 作为 Z^{21} ,优选为选自 $H-$ 、 $F-$ 、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $CH_3CH_2CH_2-$ 、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 CH_2FCH_2- 和 $CF_3CF_2CF_2-$ 中的至少1种。

[0490] 或者, Y^{21} 和 Z^{21} 可以彼此键合而形成可包含不饱和键、也可具有芳香性的碳环或杂环。环的碳原子数优选为3~20。

[0491] 接着,针对化合物(2)的具体例进行说明。应予说明,以下的例示中“类似物”是指在不违反本发明的主旨的范围内通过将所例示的酸酐的结构中的一部分替换为另外的结构而得到的酸酐,可以举出例如包含多个酸酐的二聚体、三聚体和四聚体等,或取代基的碳原子数相同但例如具有支链等的结构异构体、取代基与酸酐键合的部位不同的物质等。

[0492] 作为形成五元环结构的酸酐的具体例,可以举出丁二酸酐、甲基丁二酸酐(4-甲基丁二酸酐)、二甲基丁二酸酐(4,4-二甲基丁二酸酐、4,5-二甲基丁二酸酐等)、4,4,5-三甲基丁二酸酐、4,4,5,5-四甲基丁二酸酐、4-乙烯基丁二酸酐、4,5-二乙烯基丁二酸酐、苯基丁二酸酐(4-苯基丁二酸酐)、4,5-二苯基丁二酸酐、4,4-二苯基丁二酸酐、柠康酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐(4-甲基马来酸酐)、4,5-二甲基马来酸酐、苯基马来酸酐(4-苯基马来酸酐)、4,5-二苯基马来酸酐、衣康酸酐、5-甲基衣康酸酐、5,5-二甲基衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0493] 作为形成六元环结构的酸酐的具体例,可以举出环己烷二羧酸酐(环己烷-1,2-二羧酸酐等)、4-环己烯-1,2-二羧酸酐、戊二酸酐、戊烯二酸酐、2-苯基戊二酸酐等、和它们的类似物等。

[0494] 作为其他形成环状结构的酸酐的具体例,可以举出5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、均苯四酸酐、二甘醇酸酐等、和它们的类似物等。

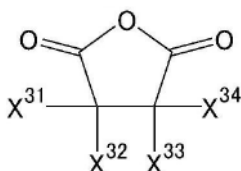
[0495] 作为在形成环状结构的同时被卤素原子取代的酸酐的具体例,可以举出单氟丁二酸酐(4-氟丁二酸酐等)、4,4-二氟丁二酸酐、4,5-二氟丁二酸酐、4,4,5-三氟丁二酸酐、三氟甲基丁二酸酐、四氟丁二酸酐(4,4,5,5-四氟丁二酸酐)、4-氟马来酸酐、4,5-二氟马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、5-氟衣康酸酐、5,5-二氟衣康酸酐等、和它们的类似物等。

[0496] 作为化合物(2),其中,优选为戊二酸酐、柠康酸酐、戊烯二酸酐、衣康酸酐、二甘醇酸酐、环己烷二羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、4-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、苯基丁二酸酐、2-苯基戊二酸酐、马来酸酐、甲基马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、苯基马来酸酐、丁二酸酐、甲基丁二酸酐、二甲基丁二酸酐、三氟甲基丁二酸酐、单氟丁二酸酐、四氟丁二酸酐等,更优选为马来酸酐、甲基马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、丁二酸酐、甲基丁二酸酐、三氟甲基丁二酸酐、四氟丁二酸酐,进一步优选为马来酸酐、丁二酸酐。

[0497] 化合物(2)优选为选自通式(3):

[0498] [化70]

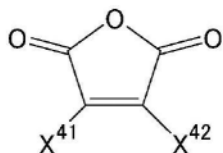
[0499]



[0500] (式中, $X^{31} \sim X^{34}$ 相同或不同, 为至少包含 H、C、O 或 F 的基团) 所示的化合物 (3)、和通式 (4) :

[0501] [化71]

[0502]



[0503] (式中, X^{41} 和 X^{42} 相同或不同, 为至少包含 H、C、O 或 F 的基团) 所示的化合物 (4) 中的至少 1 种。

[0504] 作为 $X^{31} \sim X^{34}$, 相同或不同, 优选为选自烷基、氟代烷基、烯基和氟代烯基中的至少 1 种。 $X^{31} \sim X^{34}$ 的碳原子数优选为 1~10、更优选为 1~3。

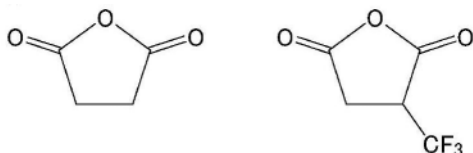
[0505] 作为 $X^{31} \sim X^{34}$, 相同或不同, 更优选为选自 H-、F-、 CH_3 -、 CH_3CH_2 -、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 CH_2FCH_2 - 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ - 中的至少 1 种。

[0506] 作为 X^{41} 和 X^{42} , 相同或不同, 优选为选自烷基、氟代烷基、烯基和氟代烯基中的至少 1 种。 X^{41} 和 X^{42} 的碳原子数优选为 1~10、更优选为 1~3。

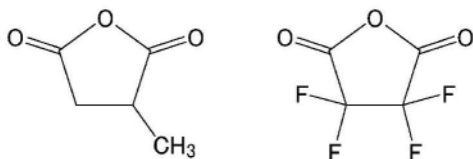
[0507] 作为 X^{41} 和 X^{42} , 相同或不同, 更优选为选自 H-、F-、 CH_3 -、 CH_3CH_2 -、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 CH_2FCH_2 - 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ - 中的至少 1 种。

[0508] 化合物 (3) 优选为以下的化合物中任一者。

[0509] [化72]

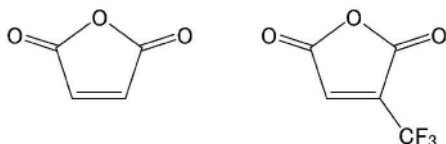


[0510]

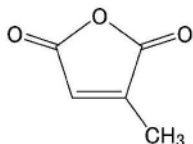


[0511] 化合物 (4) 优选为以下的化合物中任一者。

[0512] [化73]



[0513]

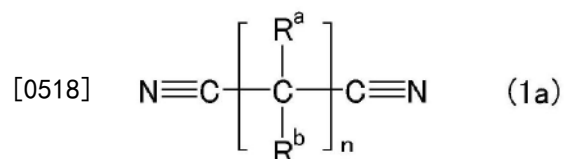


[0514] 为了使上述电解液即使在高温下保管的情况下,容量保持率也更不易降低、气体的产生量也更不易增加,相对于上述电解液,优选包含0.0001~15质量%的化合物(2)。作为化合物(2)的含量,更优选为0.01~10质量%、进一步优选为0.1~3质量%、特别优选为0.1~1.0质量%。

[0515] 在上述电解液包含化合物(3)和(4)两者的情况下,从即使在高温下保管的情况下容量保持率也更不易降低,气体的产生量更不易增加的观点出发,上述电解液中,相对于上述电解液优选包含0.08~2.50质量%的化合物(3)和0.02~1.50质量%的化合物(4),更优选包含0.80~2.50质量%的化合物(3)和0.08~1.50质量%的化合物(4)。

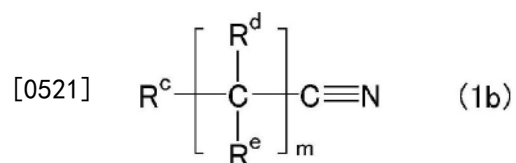
[0516] 本发明的电解液可以包含选自下述通式(1a)、(1b)和(1c)所示的腈化合物中的至少1种。

[0517] [化74]



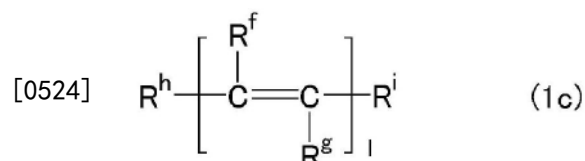
[0519] (式中, R^a 和 R^b 各自独立地表示氢原子、氰基(CN)、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团; n 表示1~10的整数)

[0520] [化75]



[0522] (式中, R^c 表示氢原子、卤素原子、烷基、烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团、或 $\text{NC}-\text{R}^{c1}-\text{X}^{c1}$ (R^{c1} 表示亚烷基, X^{c1} 表示氧原子或硫原子)所示的基团; R^d 和 R^e 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团; m 表示1~10的整数)

[0523] [化76]



[0525] (式中, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 各自独立地表示包含氰基(CN)的基团、氢原子(H)、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团;其中, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 之中至少1个为包含氰基的基团; l 表示1~3的整数)。

[0526] 由此,能够提高电化学器件的高温保存特性。上述腈化合物可以单独使用,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0527] 上述通式(1a)中, R^a 和 R^b 各自独立地为氢原子、氰基(CN)、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团。

[0528] 作为卤素原子,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。其中,优选为氟原子。

[0529] 作为烷基,优选碳原子数1~5。作为烷基的具体例,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。

[0530] 作为烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团,可以举出上述烷基中的至少一部分氢原子被上述卤素原子取代而得到的基团。

[0531] 在 R^a 和 R^b 为烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团的情况下, R^a 和 R^b 可以彼此键合而形成环结构(例如环己烷环)。

[0532] R^a 和 R^b 优选为氢原子或烷基。

[0533] 上述通式(1a)中, n 为1~10的整数。在 n 为2以上的情况下, n 个 R^a 可以全部相同,也可以至少一部分不同。对于 R^b ,也同样如此。 n 优选为1~7的整数,更优选为2~5的整数。

[0534] 作为上述通式(1a)所示的腈化合物,优选为二腈和三腈。

[0535] 作为二腈的具体例,可以例示出丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈、甲基丙二腈、乙基丙二腈、异丙基丙二腈、叔丁基丙二腈、甲基丁二腈、2,2-二甲基丁二腈、2,3-二甲基丁二腈、2,3,3-三甲基丁二腈、2,2,3,3-四甲基丁二腈、2,3-二乙基-2,3-二甲基丁二腈、2,2-二乙基-3,3-二甲基丁二腈、联环己烷-1,1-二甲腈、联环己烷-2,2-二甲腈、联环己烷-3,3-二甲腈、2,5-二甲基-2,5-己烷二甲腈、2,3-二异丁基-2,3-二甲基丁二腈、2,2-二异丁基-3,3-二甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,3-二甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,3,3-四甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、2,2,3,4-四甲基戊二腈、2,3,3,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,3'-(亚乙基二氧基)二丙腈、3,3'-(亚乙基二硫基)二丙腈、3,9-双(2-氰乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、丁腈、邻苯二甲腈等。这些之中,特别优选为丁二腈、戊二腈、己二腈。

[0536] 此外,作为三腈的具体例,可以举出戊三甲腈、丙三甲腈、1,3,5-己三甲腈、1,3,6-己三甲腈、庚三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈、环己烷三甲腈、三氰乙基胺、三氰基乙氧基丙烷、三氰基乙烯、三(2-氰乙基)胺等,特别优选为1,3,6-己三甲腈、环己烷三甲腈,最优选为环己烷三甲腈。

[0537] 上述通式(1b)中, R^c 为氢原子、卤素原子、烷基、烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团、或 $NC-R^{c1}-X^{c1}$ (R^{c1} 表示亚烷基, X^{c1} 表示氧原子或硫原子)所示的基团, R^d 和 R^e 各自独立地为氢原子、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团。

[0538] 对于卤素原子、烷基、和烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团,可以举出针对上述通式(1a)而例示的基团。

[0539] 上述 $NC-R^{c1}-X^{c1}$ 中的 R^{c1} 为亚烷基。作为亚烷基,优选为碳原子数1~3的亚烷基。

[0540] R^c 、 R^d 和 R^e 各自独立地优选为氢原子、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团。

[0541] R^c 、 R^d 和 R^e 中的至少1个优选为卤素原子、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团,更优选为氟原子、或烷基中的至少一部分氢原子被氟原子取代而得到的基团。

[0542] 在 R^d 和 R^e 为烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团的

情况下, R^d 和 R^e 可以彼此键合而形成环结构(例如环己烷环)。

[0543] 上述通式(1b)中, m 为1~10的整数。在 m 为2以上的情况下, m 个 R^d 可以全部相同,也可以至少一部分不同。对于 R^e 也同样如此。 m 优选为2~7的整数、更优选为2~5的整数。

[0544] 作为上述通式(1b)所示的腈化合物,可以例示出乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、月桂腈、3-甲氧基丙腈、2-甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊甲腈、环己甲腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2-氟丙腈、3-氟丙腈、2,2-二氟丙腈、2,3-二氟丙腈、3,3-二氟丙腈、2,2,3-三氟丙腈、3,3,3-三氟丙腈、3,3'-氧二丙腈、3,3'-硫二丙腈、五氟丙腈、甲氧基乙腈、苯甲腈等。这些之中,特别优选为3,3,3-三氟丙腈。

[0545] 上述通式(1c)中, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 各自独立地为包含氰基(CN)的基团、氢原子、卤素原子、烷基、或烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团。

[0546] 对于卤素原子、烷基、和烷基中的至少一部分氢原子被卤素原子取代而得到的基团,可以举出对于上述通式(1a)而例示的基团。

[0547] 作为包含氰基的基团,除了氰基之外,可以举出烷基中的至少一部分氢原子被氰基取代而得到的基团。作为该情况的烷基,可以举出对于上述通式(1a)所例示的烷基。

[0548] R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 之中至少1个是包含氰基的基团。优选地, R^f 、 R^g 、 R^h 和 R^i 之中至少2个为包含氰基的基团,更优选地, R^h 和 R^i 为包含氰基的基团。在 R^h 和 R^i 为包含氰基的基团的情况下, R^f 和 R^g 优选为氢原子。

[0549] 上述通式(1c)中, l 为1~3的整数。在 l 为2以上的情况下, l 个 R^f 可以全部相同,也可以至少一部分不同。对于 R^g 也同样如此。 l 优选为1~2的整数。

[0550] 作为上述通式(1c)所示的腈化合物,可以例示出3-己烯二腈、己二烯二腈(Mucononitrile)、马来腈、富马酸腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、巴豆腈、3-甲基巴豆腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-2-戊烯腈、3-甲基-2-戊烯腈、2-己烯腈等,优选为3-己烯二腈、己二烯二腈,特别优选为3-己烯二腈。

[0551] 上述腈化合物的含量相对于电解液优选为0.2~7质量%。由此,能够进一步提高电化学器件的高电压下的高温保存特性、安全性。上述腈化合物的含量的总计的下限更优选为0.3质量%、进一步优选为0.5质量%。上限更优选为5质量%、进一步优选为2质量%、特别优选为0.5质量%。

[0552] 本发明的电解液可以包含具有异氰酸根合基的化合物(以下有时简称为“异氰酸酯”)。作为上述异氰酸酯,没有特别限定,可以使用任意的异氰酸酯。作为异氰酸酯的例子,可以举出单异氰酸酯类、二异氰酸酯类、三异氰酸酯类等。

[0553] 作为单异氰酸酯类的具体例,可以举出异氰酸基甲烷、异氰酸基乙烷、1-异氰酸基丙烷、1-异氰酸基丁烷、1-异氰酸基戊烷、1-异氰酸基己烷、1-异氰酸基庚烷、1-异氰酸基辛烷、1-异氰酸基壬烷、1-异氰酸基癸烷、异氰酸基环己烷、甲氧羰基异氰酸酯、乙氧羰基异氰酸酯、丙氧羰基异氰酸酯、丁氧羰基异氰酸酯、甲氧磺酰基异氰酸酯、乙氧磺酰基异氰酸酯、丙氧磺酰基异氰酸酯、丁氧磺酰基异氰酸酯、氟磺酰基异氰酸酯、异氰酸甲酯、异氰酸丁酯、异氰酸苯酯、丙烯酸2-异氰酸乙酯、甲基丙烯酸2-异氰酸乙酯、异氰酸乙酯等。

[0554] 作为二异氰酸酯类的具体例,可以举出1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合戊烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,7-二异氰酸根合庚烷、1,8-二异氰酸根合辛烷、1,9-二异氰酸根合壬烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-二异氰酸根合丙烯、1,4-二异氰酸根合-2-

丁烯、1,4-二异氰酸根合-2-氟丁烷、1,4-二异氰酸根合-2,3-二氟丁烷、1,5-二异氰酸根合-2-戊烯、1,5-二异氰酸根合-2-甲基戊烷、1,6-二异氰酸根合-2-己烯、1,6-二异氰酸根合-3-己烯、1,6-二异氰酸根合-3-氟己烷、1,6-二异氰酸根合-3,4-二氟己烷、甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,2-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,2-二异氰酸根合环己烷、1,3-二异氰酸根合环己烷、1,4-二异氰酸根合环己烷、二环己基甲烷-1,1'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-2,2'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、2,5-双(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷、2,6-双(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯等。

[0555] 作为三异氰酸酯类的具体例,可以举出1,6,11-三异氰酸根合十一烷、4-异氰酸根合甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸根合甲基苯、1,3,5-三(6-异氰酸根合己烷-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、4-(异氰酸根合甲基)八亚甲基二异氰酸酯等。

[0556] 其中,1,6-二异氰酸根合己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3,5-三(6-异氰酸根合己烷-1-基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯,工业上容易获取、且可将电解液的制造成本抑制得低,因此是优选的,此外从技术观点出发也能够有助于形成稳定的覆膜状的结构物,更适合使用。

[0557] 异氰酸酯的含量没有特别限定、只要不显著损害本发明的效果则为任意,相对于电解液优选为0.001质量%以上且1.0质量%以下。如果异氰酸酯的含量为该下限以上,则能够使非水系电解液二次电池具有充分的循环特性提高效果。此外,如果为该上限以下,则能够避免非水系电解液二次电池的初期的电阻增加。异氰酸酯的含量更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.2质量%以上,此外,更优选为0.8质量%以下、进一步优选为0.7质量%以下、特别优选为0.6质量%以下。

[0558] 本发明的电解液可以进一步含有重均分子量为2000~4000、且在末端具有-OH、-OCOOH、或-COOH的聚氧乙烯。

[0559] 通过含有这样的化合物,电极界面的稳定性提高,能够提高电化学器件的特性。

[0560] 作为上述聚氧乙烯,可以举出例如聚氧乙烯单醇、聚氧乙烯羧酸、聚氧乙烯二醇、聚氧乙烯二羧酸、聚氧乙烯三醇、聚氧乙烯三羧酸等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0561] 其中,在电化学器件的特性变得更良好的方面,优选为聚氧乙烯单醇与聚氧乙烯二醇的混合物、和聚氧乙烯羧酸与聚氧乙烯二羧酸的混合物。

[0562] 如果上述聚氧乙烯的重均分子量过小,则有可能容易被氧化分解。上述重均分子量更优选为3000~4000。

[0563] 上述重均分子量可以通过利用凝胶渗透色谱(GPC)法的聚苯乙烯换算而测定。

[0564] 上述聚氧乙烯的含量在电解液中优选为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 。如果上述聚氧乙烯的含量过多,则有可能损害电化学器件的特性。

[0565] 上述聚氧乙烯的含量更优选为 5×10^{-6} mol/kg以上。

[0566] 本发明的电解液可以进一步含有氟代饱和环状碳酸酯、不饱和环状碳酸酯、防过充剂、其他公知的助剂等作为添加剂。由此,能够抑制电化学器件的特性降低。

[0567] 作为氟代饱和环状碳酸酯,可以举出上述通式(A)所示的化合物。其中,优选为氟碳酸亚乙酯、二氟碳酸亚乙酯、单氟甲基碳酸亚乙酯、三氟甲基碳酸亚乙酯。氟代饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0568] 上述氟代饱和环状碳酸酯的含量相对于上述电解液,优选为0.001~10质量%、更优选为0.01~5质量%、进一步优选为0.1~3质量%。

[0569] 作为不饱和环状碳酸酯,可以举出碳酸亚乙烯酯类、被具有芳香环或碳-碳双键或碳-碳三键的取代基取代的碳酸亚乙酯类、苯基碳酸酯类、乙烯基碳酸酯类、烯丙基碳酸酯类、邻苯二酚碳酸酯类等。

[0570] 作为碳酸亚乙烯酯类,可以举出碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二苯基碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二乙烯基碳酸亚乙烯酯、烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙烯基碳酸亚乙烯酯、4-烯丙基-5-氟碳酸亚乙烯酯、乙炔基碳酸亚乙烯酯、炔丙基碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙酯、二甲基碳酸亚乙酯等。

[0571] 作为被具有芳香环或碳-碳双键或碳-碳三键的取代基取代的碳酸亚乙酯类的具体例,可以举出乙烯基碳酸亚乙酯、4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-乙烯基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、苯基碳酸亚乙酯、4,5-二苯基碳酸亚乙酯、4-苯基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-苯基碳酸亚乙酯、烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-烯丙基碳酸亚乙酯、4-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,5-二亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-甲基-5-烯丙基碳酸亚乙酯等。

[0572] 其中,作为不饱和环状碳酸酯,优选为碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙烯酯、4,5-乙基碳酸亚乙烯酯、烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、烯丙基碳酸亚乙酯、4,5-二烯丙基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-烯丙基碳酸亚乙酯、4-烯丙基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、乙炔基碳酸亚乙酯、4,5-二乙炔基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙炔基碳酸亚乙酯、4-乙烯基-5-乙炔基碳酸亚乙酯。此外,碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、乙炔基碳酸亚乙酯由于形成进一步稳定的界面保护膜,因此是特别优选的,最优选为碳酸亚乙烯酯。

[0573] 不饱和环状碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意。分子量优选为50以上且250以下。若为该范围,则容易确保不饱和环状碳酸酯对电解液的溶解性,容易充分表达本发明的效果。不饱和环状碳酸酯的分子量更优选为80以上,此外,更优选为150以下。

[0574] 不饱和环状碳酸酯的制造方法没有特别限制,可以任意选择公知的方法而制造。

[0575] 不饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以

上。

[0576] 上述不饱和环状碳酸酯的含量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意。上述不饱和环状碳酸酯的含量在电解液100质量%中优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上。此外,上述含量优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。如果为上述范围内,则使用电解液的电化学器件容易显现充分的循环特性提高效果,此外,容易避免高温保存特性降低、气体产生量变多、放电容量维持率降低之类的情况。

[0577] 作为不饱和环状碳酸酯,除了上述那样的未氟代的饱和环状碳酸酯之外,还可以适合使用氟代饱和环状碳酸酯。

[0578] 氟代饱和环状碳酸酯是具有饱和键和氟原子的环状碳酸酯。氟代饱和环状碳酸酯所具有的氟原子的数量只要为1以上,就没有特别限制。其中,氟原子通常为6以下、优选为4以下、最优选为1个或2个。

[0579] 作为氟代饱和环状碳酸酯,可以举出氟代碳酸亚乙烯酯衍生物、被具有芳香环或碳-碳双键的取代基取代的氟代碳酸亚乙烯酯衍生物等。

[0580] 作为氟代碳酸亚乙烯酯衍生物,可以举出4-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、4-烯丙基-5-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙基碳酸亚乙烯酯等。

[0581] 作为被具有芳香环或碳-碳双键的取代基取代的氟代碳酸亚乙烯酯衍生物,可以举出4-氟-4-乙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,4-二氟-4-乙基碳酸亚乙烯酯、4,4-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4-乙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4-苯基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、4,4-二氟-5-苯基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4-苯基碳酸亚乙烯酯等。

[0582] 其中,作为氟代饱和环状碳酸酯,4-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙基碳酸亚乙烯酯、4-烯丙基-5-氟碳酸亚乙烯酯、4-氟-4-乙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-乙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-5-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,4-二氟-4-乙基碳酸亚乙烯酯、4,4-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4-乙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4-烯丙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯、4-氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二氟-4,5-二烯丙基碳酸亚乙烯酯由于形成稳定的界面保护膜,因此更适合使用。

[0583] 氟代饱和环状碳酸酯的分子量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意。分子量优选为50以上,此外为500以下。如果为该范围,则容易确保氟代饱和环状碳酸酯对电解液的溶解性。

[0584] 氟代饱和环状碳酸酯的制造方法没有特别限制,可以任意选择公知的方法而制造。分子量更优选为100以上,此外,更优选为200以下。

[0585] 氟代饱和环状碳酸酯可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。此外,氟代饱和环状碳酸酯的含量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意。氟代饱和环状碳酸酯的含量通常在电解液100质量%中,优选为0.001质量%

以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上,此外,优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。如果为该范围内,则使用电解液的电化学器件容易显现充分的循环特性提高效果,此外,容易避免高温保存特性降低、气体产生量变多、放电容量维持率降低之类的情况。

[0586] 本发明的电解液也可以包含具有三键的化合物。只要是在分子内具有1个以上的三键的化合物,则不特别限定其种类。

[0587] 作为具有三键的化合物的具体例,可以举出例如以下的化合物。

[0588] 1-戊炔、2-戊炔、1-己炔、2-己炔、3-己炔、1-庚炔、2-庚炔、3-庚炔、1-辛炔、2-辛炔、3-辛炔、4-辛炔、1-壬炔、2-壬炔、3-壬炔、4-壬炔、1-十二炔、2-十二炔、3-十二炔、4-十二炔、5-十二炔、苯基乙炔、1-苯基-1-丙炔、1-苯基-2-丙炔、1-苯基-1-丁炔、4-苯基-1-丁炔、4-苯基-1-丁炔、1-苯基-1-戊炔、5-苯基-1-戊炔、1-苯基-1-己炔、6-苯基-1-己炔、二苯基乙炔、4-乙炔基甲苯、二环己基乙炔等炔化合物;

[0589] 2-丙炔基甲基碳酸酯、2-丙炔基乙基碳酸酯、2-丙炔基丙基碳酸酯、2-丙炔基丁基碳酸酯、2-丙炔基苯基碳酸酯、2-丙炔基环己基碳酸酯、碳酸二-2-丙炔基酯、1-甲基-2-丙炔基甲基碳酸酯、1,1-二甲基-2-丙炔基甲基碳酸酯、2-丁炔基甲基碳酸酯、3-丁炔基甲基碳酸酯、2-戊炔基甲基碳酸酯、3-戊炔基甲基碳酸酯、4-戊炔基甲基碳酸酯等单碳酸酯;2-丁炔-1,4-二醇二甲基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二乙基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丙基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丁基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二苯基二碳酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二环己基二碳酸酯等二碳酸酯;

[0590] 乙酸2-丙炔酯、丙酸2-丙炔酯、丁酸2-丙炔酯、苯甲酸2-丙炔酯、环己甲酸2-丙炔酯、乙酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、丙酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、丁酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、苯甲酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、环己甲酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、乙酸2-丁炔酯、乙酸3-丁炔酯、乙酸2-戊炔酯、乙酸3-戊炔酯、乙酸4-戊炔酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-丙炔酯、丙烯酸2-丁炔酯、丙烯酸3-丁炔酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-丙炔酯、甲基丙烯酸2-丁炔酯、甲基丙烯酸3-丁炔酯、2-丙炔酸甲酯、2-丙炔酸乙酯、2-丙炔酸丙酯、2-丙炔酸丁酯、2-丙炔酸2-丙炔酯、2-丙炔酸2-丁炔酯、2-丙炔酸3-丁炔酯、2-丁炔酸甲酯、2-丁炔酸乙酯、2-丁炔酸丙酯、2-丁炔酸丁酯、2-丁炔酸2-丙炔酯、2-丁炔酸2-丁炔酯、2-丁炔酸3-丁炔酯、3-丁炔酸甲酯、3-丁炔酸乙酯、3-丁炔酸丙酯、3-丁炔酸丁酯、3-丁炔酸2-丙炔酯、3-丁炔酸2-丁炔酯、3-丁炔酸3-丁炔酯、2-戊炔酸甲酯、2-戊炔酸乙酯、2-戊炔酸丙酯、2-戊炔酸丁酯、2-戊炔酸2-丙炔酯、2-戊炔酸2-丁炔酯、2-戊炔酸3-丁炔酯、3-戊炔酸甲酯、3-戊炔酸乙酯、3-戊炔酸丙酯、3-戊炔酸丁酯、3-戊炔酸2-丙炔酯、3-戊炔酸2-丁炔酯、3-戊炔酸3-丁炔酯、4-戊炔酸甲酯、4-戊炔酸乙酯、4-戊炔酸丙酯、4-戊炔酸丁酯、4-戊炔酸2-丙炔酯、4-戊炔酸2-丁炔酯、4-戊炔酸3-丁炔酯等单羧酸酯、富马酸酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯;

[0591] 2-丁炔-1,4-二醇二乙酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丙酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二丁酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二苯甲酸酯、2-丁炔-1,4-二醇二环己甲酸酯、六氢苯并[1,3,2]二氧杂硫杂环戊烷-2-氧化物(1,2-环己二醇、2,2-二氧化-1,2-氧杂硫杂环戊烷-4-基乙酸酯、2,2-二氧化-1,2-氧杂硫杂环戊烷-4-基乙酸酯等二羧酸酯;

[0592] 草酸单甲单2-丙炔酯、草酸单乙单2-丙炔酯、草酸单丙单2-丙炔酯、草酸单2-丙炔单乙烯酯、草酸单烯丙单2-丙炔酯、草酸二(2-丙炔酯)、草酸单2-丁炔单甲酯、草酸单2-丁炔单乙酯、草酸单2-丁炔单丙酯、草酸单2-丁炔单乙烯酯、草酸单烯丙单2-丁炔酯、草酸二(2-丁炔酯)、草酸单3-丁炔单甲酯、草酸单3-丁炔单乙酯、草酸单3-丁炔单丙酯、草酸单3-丁炔单乙烯酯、草酸单烯丙单3-丁炔酯、草酸二(3-丁炔酯)等草酸二酯；

[0593] 甲基(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦、二乙烯基(2-丙炔基)氧化膦、二(2-丙炔基)(乙烯基)氧化膦、二(2-丙炔基)2-(丙炔基)氧化膦、二(2-丙炔基)(2-丙炔基)氧化膦、二(3-丁炔基)(2-丙炔基)氧化膦和二(2-丙炔基)(3-丁炔基)氧化膦等氧化膦；

[0594] 甲基(2-丙炔基)次膦酸2-丙炔酯、2-丁炔基(甲基)次膦酸2-丙炔酯、二(2-丙炔基)次膦酸2-丙炔酯、二(3-丁炔基)次膦酸2-丙炔酯、甲基(2-丙炔基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、2-丁炔基(甲基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、二(2-丙炔基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、和二(3-丁炔基)次膦酸1,1-二甲基-2-丙炔酯、甲基(2-丙炔基)次膦酸2-丙炔酯、甲基(2-丙炔基)次膦酸3-丁炔酯、二(2-丙炔基)次膦酸2-丙炔酯、二(2-丙炔基)次膦酸3-丁炔酯、2-丙炔基(2-丙炔基)次膦酸2-丙炔酯和2-丙炔基(2-丙炔基)次膦酸3-丁炔酯等次膦酸酯；

[0595] 2-丙炔基膦酸(甲基)(2-丙炔基)酯、2-丁炔基膦酸(甲基)(2-丙炔基)酯、2-丙炔基膦酸(2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、3-丁炔基膦酸(3-丁炔基)(2-丙炔基)酯、2-丙炔基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)酯、2-丁炔基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)酯、2-丙炔基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、3-丁炔基膦酸(3-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯、甲基膦酸(2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、甲基膦酸(3-丁炔基)(2-丙炔基)酯、甲基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、甲基膦酸(3-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯、乙基膦酸(2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、乙基膦酸(3-丁炔基)(2-丙炔基)酯、乙基膦酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、和乙基膦酸(3-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯等膦酸酯；

[0596] 磷酸(甲基)(2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、磷酸(乙基)(2-丙炔基)(2-丙炔基)酯、磷酸(2-丁炔基)(甲基)(2-丙炔基)酯、磷酸(2-丁炔基)(乙基)(2-丙炔基)酯、磷酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)(2-丙炔基)酯、磷酸(1,1-二甲基-2-丙炔基)(乙基)(2-丙炔基)酯、磷酸(2-丁炔基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)(甲基)酯、和磷酸(2-丁炔基)(乙基)(1,1-二甲基-2-丙炔基)酯等磷酸酯；

[0597] 这些之中，具有炔氧基的化合物由于在电解液中更稳定地形成负极覆膜，故而优选。

[0598] 进一步，从保存特性提高的观点出发，特别优选为2-丙炔基甲基碳酸酯、碳酸二(2-丙炔酯)、2-丁炔-1,4-二醇二甲基二碳酸酯、乙酸2-丙炔酯、2-丁炔-1,4-二醇二乙酸酯、草酸单甲单2-丙炔酯、草酸二(2-丙炔酯)等化合物。

[0599] 上述具有三键的化合物可以单独使用1种，也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。具有三键的化合物相对于本发明的电解液总体的配合量没有限制，只要不显著损害本发明的效果则为任意，相对于本发明的电解液，以通常为0.01质量%以上、优选为0.05质量%以上、更优选为0.1质量%以上、此外通常为5质量%以下、优选为3质量%以下、更优选为1质量%以下的浓度含有。在满足上述范围的情况下，输出特性、负载特性、循环特性、

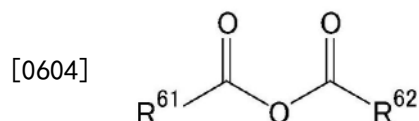
高温保存特性等效果进一步提高。

[0600] 本发明的电解液中,为了在使用电解液的电化学器件达到过充电等状态时有效地抑制电池的破裂・起火,可以使用防过充剂。

[0601] 作为防过充剂,可以举出联苯、邻三联苯、间三联苯、对三联苯等未取代或被烷基取代的三联苯衍生物、未取代或被烷基取代的三联苯衍生物的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃、二苯基环己烷、1,1,3-三甲基-3-苯基茚满、环戊基苯、环己基苯、异丙苯、1,3-二异丙基苯、1,4-二异丙基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、叔己基苯、苯甲醚等芳香族化合物;2-氟联苯、4-氟联苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯氟苯、氟甲苯、三氟甲苯等上述芳香族化合物的部分氟代物;2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、1,6-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、3,5-二氟苯甲醚等含氟苯甲醚化合物;3-丙基苯基乙酸酯、2-乙基苯基乙酸酯、苄基苯基乙酸酯、甲基苯基乙酸酯、乙酸苄酯、苄乙基苯基乙酸酯等芳香族乙酸酯类;碳酸二苯酯、苯碳酸甲酯等芳香族碳酸酯类;甲苯、二甲苯等甲苯衍生物;2-甲基联苯、3-甲基联苯、4-甲基联苯、邻环己基联苯等未取代或被烷基取代的联苯衍生物等。其中,优选为联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物、二苯基环己烷、1,1,3-三甲基-3-苯基茚满、3-丙基苯基乙酸酯、2-乙基苯基乙酸酯、苄基苯基乙酸酯、甲基苯基乙酸酯、乙酸苄酯、碳酸二苯酯、苯碳酸甲酯等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在组合使用2种以上的情况下,特别地,从防过充特性和高温保存特性的平衡的观点出发,优选环己基苯与叔丁基苯或叔戊基苯的组合、组合使用选自联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯等不含氧的芳香族化合物中的至少1种与选自二苯醚、二苯并呋喃等含氧芳香族化合物中的至少1种。

[0602] 本发明中使用的电解液中,也可以使用羧酸酐(其中,化合物(2)除外)。优选为下述通式(6)所示的化合物。羧酸酐的制造方法没有特别限制,可以任意选择公知的方法而制造。

[0603] [化77]



[0605] (通式(6)中, R^{61} 、 R^{62} 各自独立地表示可具有取代基的碳原子数1以上、15以下的烃基)

[0606] R^{61} 、 R^{62} 只要是一价的烃基,则其种类没有特别限制。例如,可以为脂肪族烃基或芳香族烃基,也可以为脂肪族烃基和芳香族烃基键合得到的基团。脂肪族烃基可以为饱和烃基,也可以包含不饱和键(碳-碳双键或碳-碳三键)。此外,脂肪族烃基可以为链状或环状,在链状的情况下,可以为直链状或支链状。进一步,可以为链状与环状键合而得到的基团。应予说明, R^{61} 和 R^{62} 可以彼此相同,也可以不同。

[0607] 此外,在 R^{61} 、 R^{62} 的烃基具有取代基的情况下,其取代基的种类只要不违反本发明的主旨,则没有特别限制,作为例子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子,优选为氟原子。或者,作为除了卤素原子之外的取代基,还可以举出酯基、氰基、羰基、醚基等具有官能团的取代基等,优选为氰基、羰基。 R^{61} 、 R^{62} 的烃基可以仅具有一个这些取代基,

也可以具有二个以上。在具有二个以上的取代基的情况下,这些取代基可以相同,也可以彼此不同。

[0608] R^{61} 、 R^{62} 各自烃基的碳原子数通常为1以上,此外通常为15以下、优选为12以下、更优选为10以下、进一步优选为9以下。在 R^{61} 和 R^{62} 彼此键合而形成二价烃基的情况下,该二价烃基的碳原子数通常为1以上,此外通常为15以下、优选为13以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。应予说明,在 R^{61} 、 R^{62} 的烃基具有含有碳原子的取代基的情况下,包括其取代基在内的 R^{61} 、 R^{62} 总体的碳原子数优选满足上述范围。

[0609] 接着,对上述通式(6)所示的酸酐的具体例进行说明。应予说明,以下的例示中“类似物”是指在不违反本发明的主旨的范围内通过将所例示的酸酐结构的一部分替换为另外的结构而得到的酸酐,可以举出例如包含多个酸酐的二聚体、三聚体和四聚体等、或取代基的碳原子数相同但例如具有支链等的结构异构体、取代基与酸酐键合的部位不同的物质等。

[0610] 首先,以下举出 R^{61} 、 R^{62} 相同的酸酐的具体例。

[0611] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为链状烷基的酸酐的具体例,可以举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、2-甲基丙酸酐、2,2-二甲基丙酸酐、2-甲基丁酸酐、3-甲基丁酸酐、2,2-二甲基丁酸酐、2,3-二甲基丁酸酐、3,3-二甲基丁酸酐、2,2,3-三甲基丁酸酐、2,3,3-三甲基丁酸酐、2,2,3,3-四甲基丁酸酐、2-乙基丁酸酐等、和它们的类似物等。

[0612] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为环状烷基的酸酐的具体例,可以举出环丙甲酸酐、环戊甲酸酐、环己甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0613] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为烯基的酸酐的具体例,可以举出丙烯酸酐、2-甲基丙烯酸酐、3-甲基丙烯酸酐、2,3-二甲基丙烯酸酐、3,3-二甲基丙烯酸酐、2,3,3-三甲基丙烯酸酐、2-苯基丙烯酸酐、3-苯基丙烯酸酐、2,3-二苯基丙烯酸酐、3,3-二苯基丙烯酸酐、3-丁烯酸酐、2-甲基-3-丁烯酸酐、2,2-二甲基-3-丁烯酸酐、3-甲基-3-丁烯酸酐、2-甲基-3-甲基-3-丁烯酸酐、2,2-二甲基-3-甲基-3-丁烯酸酐、3-戊烯酸酐、4-戊烯酸酐、2-环戊烯甲酸酐、3-环戊烯甲酸酐、4-环戊烯甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0614] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为炔基的酸酐的具体例,可以举出丙炔酸酐、3-苯基丙炔酸酐、2-丁炔酸酐、2-戊炔酸酐、3-丁炔酸酐、3-戊炔酸酐、4-戊炔酸酐等、和它们的类似物等。

[0615] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为芳基的酸酐的具体例,可以举出苯甲酸酐、4-甲基苯甲酸酐、4-乙基苯甲酸酐、4-叔丁基苯甲酸酐、2-甲基苯甲酸酐、2,4,6-三甲基苯甲酸酐、1-萘甲酸酐、2-萘甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0616] 此外,作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的酸酐的例子,以下主要举出被氟原子取代的酸酐的例子,但这些氟原子中的一部分或全部被氯原子、溴原子、碘原子替代而得到的酸酐也包括在例示化合物中。

[0617] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的链状烷基的酸酐的例子,可以举出氟乙酸酐、二氟乙酸酐、三氟乙酸酐、2-氟丙酸酐、2,2-二氟丙酸酐、2,3-二氟丙酸酐、2,2,3-三氟丙酸酐、2,3,3-三氟丙酸酐、2,2,3,3-四氟丙酸酐、2,3,3,3-四氟丙酸酐、3-氟丙酸酐、3,3-二氟丙酸酐、3,3,3-三氟丙酸酐、全氟丙酸酐等、和它们的类似物等。

[0618] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的环状烷基的酸酐的例子,可以举出2-氟环戊甲酸酐、3-氟环戊甲酸酐、4-氟环戊甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0619] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的烯基的酸酐的例子,可以举出2-氟丙烯酸酐、3-氟丙烯酸酐、2,3-二氟丙烯酸酐、3,3-二氟丙烯酸酐、2,3,3-三氟丙烯酸酐、2-(三氟甲基)丙烯酸酐、3-(三氟甲基)丙烯酸酐、2,3-双(三氟甲基)丙烯酸酐、2,3,3-三(三氟甲基)丙烯酸酐、2-(4-氟苯基)丙烯酸酐、3-(4-氟苯基)丙烯酸酐、2,3-双(4-氟苯基)丙烯酸酐、3,3-双(4-氟苯基)丙烯酸酐、2-氟-3-丁烯酸酐、2,2-二氟-3-丁烯酸酐、3-氟-2-丁烯酸酐、4-氟-3-丁烯酸酐、3,4-二氟-3-丁烯酸酐、3,3,4-三氟-3-丁烯酸酐等、和它们的类似物等。

[0620] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的炔基的酸酐的例子,可以举出3-氟-2-丙炔酸酐、3-(4-氟苯基)-2-丙炔酸酐、3-(2,3,4,5,6-五氟苯基)-2-丙炔酸酐、4-氟-2-丁炔酸酐、4,4-二氟-2-丁炔酸酐、4,4,4-三氟-2-丁炔酸酐等、和它们的类似物等。

[0621] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为被卤素原子取代的芳基的酸酐的例子,可以举出4-氟苯甲酸酐、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸酐、4-三氟甲基苯甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0622] 作为 R^{61} 、 R^{62} 为具有酯、腈、酮、醚等官能团的取代基的酸酐的例子,可以举出甲氧基甲酸酐、乙氧基甲酸酐、甲基草酸酐、乙基草酸酐、2-氰基乙酸酐、2-氧代丙酸酐、3-氧代丁酸酐、4-乙酰基苯甲酸酐、甲氧基乙酸酐、4-甲氧基苯甲酸酐等、和它们的类似物等。

[0623] 接着,以下举出 R^{61} 、 R^{62} 彼此不同的酸酐的具体例。

[0624] 作为 R^{61} 、 R^{62} ,可以考虑上述举出的例子、和它们的类似物的全部的组合,以下举出代表例。

[0625] 作为链状烷基彼此的组合的例子,可以举出乙酸丙酸酐、乙酸丁酸酐、丁酸丙酸酐、乙酸2-甲基丙酸酐等。

[0626] 作为链状烷基与环状烷基的组合的例子,可以举出乙酸环戊甲酸酐、乙酸环己甲酸酐、环戊甲酸丙酸酐等。

[0627] 作为链状烷基与烯基的组合的例子,可以举出乙酸丙烯酸酐、乙酸3-甲基丙烯酸酐、乙酸3-丁烯酸酐、丙烯酸丙酸酐等。

[0628] 作为链状烷基与炔基的组合的例子,可以举出乙酸丙炔酸酐、乙酸2-丁炔酸酐、乙酸3-丁炔酸酐、乙酸3-苯基丙炔酸酐、丙酸丙炔酸酐等。

[0629] 作为链状烷基与芳基的组合的例子,可以举出乙酸苯甲酸酐、乙酸4-甲基苯甲酸酐、乙酸1-萘甲酸酐、苯甲酸丙酸酐等。

[0630] 作为链状烷基与具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出乙酸氟乙酸酐、乙酸三氟乙酸酐、乙酸4-氟苯甲酸酐、氟乙酸丙酸酐、乙酸烷基草酸酐、乙酸2-氰基乙酸酐、乙酸2-氧代丙酸酐、乙酸甲氧基乙酸酐、甲氧基乙酸丙酸酐等。

[0631] 作为环状烷基彼此的组合的例子,可以举出环戊甲酸环己甲酸酐等。

[0632] 作为环状烷基与烯基的组合的例子,可以举出丙烯酸环戊甲酸酐、3-甲基丙烯酸环戊甲酸酐、3-丁烯酸环戊甲酸酐、丙烯酸环己甲酸酐等。

[0633] 作为环状烷基与炔基的组合的例子,可以举出丙炔酸环戊甲酸酐、2-丁炔酸环戊甲酸酐、丙炔酸环己甲酸酐等。

[0634] 作为环状烷基与芳基的组合的例子,可以举出苯甲酸环戊甲酸酐、4-甲基苯甲酸环戊甲酸酐、苯甲酸环己甲酸酐等。

[0635] 作为环状烷基与具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出氟乙酸环戊甲酸酐、环戊甲酸三氟乙酸酐、环戊甲酸2-氰基乙酸酐、环戊甲酸甲氧基乙酸酐、环己甲酸氟乙酸酐

等。

[0636] 作为烯基彼此的组合的例子,可以举出丙烯酸2-甲基丙烯酸酐、丙烯酸3-甲基丙烯酸酐、丙烯酸3-丁烯酸酐、2-甲基丙烯酸3-甲基丙烯酸酐等。

[0637] 作为烯基与炔基的组合的例子,可以举出丙烯酸丙炔酸酐、丙烯酸2-丁炔酸酐、2-甲基丙烯酸丙炔酸酐等。

[0638] 作为烯基与芳基的组合的例子,可以举出丙烯酸苯甲酸酐、丙烯酸4-甲基苯甲酸酐、2-甲基丙烯酸苯甲酸酐等。

[0639] 作为烯基与具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出丙烯酸氟乙酸酐、丙烯酸三氟乙酸酐、丙烯酸2-氰基乙酸酐、丙烯酸甲氧基乙酸酐、2-甲基丙烯酸氟乙酸酐等。

[0640] 作为炔基彼此的组合的例子,可以举出丙炔酸2-丁炔酸酐、丙炔酸3-丁炔酸酐、2-丁炔酸3-丁炔酸酐等。

[0641] 作为炔基与芳基的组合的例子,可以举出苯甲酸丙炔酸酐、4-甲基苯甲酸丙炔酸酐、苯甲酸2-丁炔酸酐等。

[0642] 作为炔基与具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出丙炔酸氟乙酸酐、丙炔酸三氟乙酸酐、丙炔酸2-氰基乙酸酐、丙炔酸甲氧基乙酸酐、2-丁炔酸氟乙酸酐等。

[0643] 作为芳基彼此的组合的例子,可以举出苯甲酸4-甲基苯甲酸酐、苯甲酸1-萘甲酸酐、4-甲基苯甲酸1-萘甲酸酐等。

[0644] 作为芳基与具有官能团的烃基的组合的例子,可以举出苯甲酸氟乙酸酐、苯甲酸三氟乙酸酐、苯甲酸2-氰基乙酸酐、苯甲酸甲氧基乙酸酐、4-甲基苯甲酸氟乙酸酐等。

[0645] 作为具有官能团的烃基彼此的组合的例子,可以举出氟乙酸三氟乙酸酐、氟乙酸2-氰基乙酸酐、氟乙酸甲氧基乙酸酐、三氟乙酸2-氰基乙酸酐等。

[0646] 在构成上述的链状结构的酸酐之中,优选为乙酸酐、丙酸酐、2-甲基丙酸酐、环戊甲酸酐、环己甲酸酐等、丙烯酸酐、2-甲基丙烯酸酐、3-甲基丙烯酸酐、2,3-二甲基丙烯酸酐、3,3-二甲基丙烯酸酐、3-丁烯酸酐、2-甲基-3-丁烯酸酐、丙炔酸酐、2-丁炔酸酐、苯甲酸酐、2-甲基苯甲酸酐、4-甲基苯甲酸酐、4-叔丁基苯甲酸酐、三氟乙酸酐、3,3,3-三氟丙酸酐、2-(三氟甲基)丙烯酸酐、2-(4-氟苯基)丙烯酸酐、4-氟苯甲酸酐、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸酐、甲氧基甲酸酐、乙氧基甲酸酐,更优选为丙烯酸酐、2-甲基丙烯酸酐、3-甲基丙烯酸酐、苯甲酸酐、2-甲基苯甲酸酐、4-甲基苯甲酸酐、4-叔丁基苯甲酸酐、4-氟苯甲酸酐、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸酐、甲氧基甲酸酐、乙氧基甲酸酐。

[0647] 这些化合物通过适当地形成与草酸锂盐的键合而形成耐久性优异的覆膜,从而能够特别地提高耐久试验后的充放电倍率特性、输入输出特性、阻抗谱特性,因此是优选的。

[0648] 应予说明,上述羧酸酐的分子量没有限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意,通常为90以上、优选为95以上,另一方面,通常为300以下、优选为200以下。如果羧酸酐的分子量为上述范围内,则能够抑制电解液的粘度上升,且可使覆膜密度适当化,因此能够适当提高耐久性。

[0649] 此外,上述羧酸酐的制造方法也没有特别限制,可以任意选择公知的方法而制造。以上说明的羧酸酐在本发明的非水系电解液中可以单独含有任意1种,也可以以任意的组合和比率组合具有2种以上。

[0650] 此外,上述羧酸酐相对于本发明的电解液的含量没有特别限制,只要不显著损害

本发明的效果则为任意,相对于本发明的电解液,期望以通常为0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上、此外通常为5质量%以下、优选为3质量%以下的浓度含有。如果羧酸酐的含量在上述范围内,则容易显现循环特性提高效果,此外反应性良好,因此电池特性容易提高。

[0651] 本发明的电解液中,可以使用公知的其他助剂。作为其他助剂,可以举出1,4-酞赤藓糖醇碳酸酯(erythritan carbonate)、螺-双-二亚甲基碳酸酯、甲氧基乙基-甲基碳酸酯等碳酸酯化合物;2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷等螺化合物;亚硫酸亚乙酯、氟磺酸甲酯、氟磺酸乙酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、白消安、环丁烯砜、硫酸亚乙酯、硫酸亚乙烯酯、二苯砜、N,N-二甲基甲磺酰胺、N,N-二乙基甲磺酰胺、乙酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙烯基磺酸甲酯、乙烯基磺酸乙酯、乙烯基磺酸烯丙酯、乙烯基磺酸炔丙酯、烯丙基磺酸甲酯、烯丙基磺酸乙酯、烯丙基磺酸烯丙酯、烯丙基磺酸炔丙酯、1,2-双(乙烯基磺酰氧基)乙烷、丙二磺酸酐、磺基丁酸酐、磺基苯甲酸酐、磺基丙酸酐、乙二磺酸酐、甲烷二磺酸亚甲酯、甲磺酸-2-丙炔-1-醇、亚硫酸亚戊酯、甲磺酸五氟苯酯、硫酸亚丙酯、亚硫酸亚丙酯、丙烷磺内酯、亚硫酸亚丁酯、丁烷-2,3-二基二甲烷磺酸酯、2-丁炔-1,4-二基二甲烷磺酸酯、2-苯基联二环己烷、2-丁炔-1,4-二基二甲酸酯、乙烯基磺酸2-丙炔酯、双(2-乙烯基磺酰基乙基)醚、5-乙烯基-六氢-1,3,2-苯并二氧杂硫杂环戊烷-2-氧化物、2-(甲磺酰氧基)丙酸2-丙炔酯、5,5-二甲基-1,2-氧杂硫杂环戊烷-4-酮2,2-二氧化物、3-磺基-丙酸酐甲烷二磺酸三亚甲基酯2-甲基四氢呋喃、甲烷二磺酸三亚甲基酯、四亚甲基亚砷、甲烷二磺酸二亚甲基酯、二氟乙基甲基砷、二乙烯基砷、1,2-双(乙烯基磺酰基)乙烷、亚乙基双膦酸甲酯、亚乙基双膦酸乙酯、硫酸亚乙酯等含硫化合物;1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-哌啶酮、3-甲基-2-恶唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和N-甲基丁二酰亚胺、硝基甲烷、硝基乙烷、噻吩1-氧化物、乙二胺等含氮化合物;亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二乙酯、乙烯基膦酸二甲酯、乙烯基膦酸二乙酯、二乙基膦酰基乙酸乙酯、二甲基次膦酸甲酯、二乙基次膦酸乙酯、三甲基氧化膦、三乙基氧化膦、磷酸双(2,2-二氟乙基)2,2,2-三氟乙基酯、磷酸双(2,2,3,3-四氟丙基)2,2,2-三氟乙基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)甲基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)乙基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)2,2-二氟乙基酯、磷酸双(2,2,2-三氟乙基)2,2,3,3-四氟丙基酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、磷酸三(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基)酯、磷酸三辛酯、磷酸2-苯基苯基二甲基酯、磷酸2-苯基苯基二乙基酯、磷酸(2,2,2-三氟乙基)(2,2,3,3-四氟丙基)甲基酯、磷酸三酯、亚甲基双膦酸甲酯、亚甲基双膦酸乙酯、2-(二甲氧基磷酰基)乙酸甲酯、2-(二甲基磷酰基)乙酸甲酯、2-(二乙氧基磷酰基)乙酸甲酯、2-(二乙基磷酰基)乙酸甲酯、亚丁基双膦酸甲酯、亚丁基双膦酸乙酯、2-(二甲氧基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、2-(二甲基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、2-(二乙氧基磷酰基)乙酸2-丙炔酯、2-(二乙基磷酰基)乙酸2-丙炔酯等含磷化合物;庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环庚烷、甲酸甲酯、草酸单甲单2-丙炔酯、甲基丙烯酸2-丙炔酯、丙二酸二甲酯、丙二酸酯、戊烷、苯、呋喃、萘、2,5,8,11-四氧杂十二烷、2,5,8,11,14-五氧杂十五烷、3-戊酮、2-苯基联二环己烷、3-烯丙基丁二酸酐、乙氧基甲氧基乙烷、三甲氧基甲烷、环己烷等烃化合物;氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲苯、单氟苯、1-氟-2-环己基苯、1-氟-4-叔丁基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-2-环己基苯、氟代联苯等含氟芳香族化合

物;硼酸三(三甲基硅基)酯、硼酸三(三甲氧基硅基)酯、磷酸三(三甲氧基硅基)酯、双甲醇三甲基正硅酸铝盐、双乙醇三乙基正硅酸铝盐、双丙醇三乙基正硅酸铝盐、双丁醇三甲基正硅酸铝盐、双丁醇三乙基正硅酸铝盐、四(三甲基硅氧基)钛、四(三乙基硅氧基)钛、多聚磷酸三甲基硅基酯、四甲基硅烷等硅烷化合物;草酸二甲酯、二氧杂环戊烷、二氧杂环己烷、二甲基酮、二乙基酮、草酸二乙酯、草酸二(2-丙炔酯)、丁二酸二甲酯、戊二酸二(2-丙炔酯)、甲酸2-丙炔酯、甲酸乙酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚(ethyl monoglyme)、草酸甲乙酯、甲酸乙酯等含氧化合物等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。通过添加这些助剂,能够提高高温保存后的容量维持特性、循环特性。

[0652] 其他助剂的配合量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意。其他助剂在电解液100质量%中,优选为0.01质量%以上,此外为5质量%以下。如果为该范围,则容易充分显现其他助剂的效果,还容易避免高负载放电特性等电池的特性降低之类的情况。其他助剂的配合量更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.2质量%以上,此外,更优选为3质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

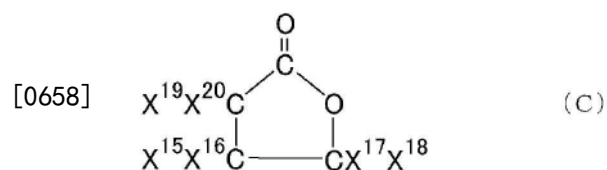
[0653] 本发明的电解液在不损害本发明的效果范围内,可以进一步含有环状和链状羧酸酯、醚化合物、含氮化合物、含硼化合物、有机含硅化合物、不燃(阻燃)化剂、表面活性剂、高介电常数化添加剂、循环特性和倍率特性改善剂、矾类化合物等作为添加剂。

[0654] 作为上述环状羧酸酯,可以举出其结构式中的全部碳原子数为3~12的环状羧酸酯。具体而言,可以举出 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯、3-甲基- γ -丁内酯等。其中, γ -丁内酯能够提高锂离子解离度从而提高电化学器件的特性,因此是特别优选的。

[0655] 作为添加剂的环状羧酸酯的配合量通常在溶剂100质量%中,优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上。如果为该范围,则可以改善电解液的电导率,容易提高电化学器件的大电流放电特性。此外,环状羧酸酯的配合量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。通过像这样设定上限,使电解液的粘度为适当的范围,避免电导率的降低,抑制负极电阻的增大,容易使电化学器件的大电流放电特性处于良好的范围。

[0656] 此外,作为上述环状羧酸酯,也可优选使用氟代环状羧酸酯(含氟内酯)。作为含氟内酯,可以举出例如下述式(C):

[0657] [化78]



[0659] (式中, $X^{15} \sim X^{20}$ 相同或不同,均为-H、-F、-Cl、-CH₃或氟代烷基;其中, $X^{15} \sim X^{20}$ 中的至少1个为氟代烷基)所示的含氟内酯。

[0660] 作为 $X^{15} \sim X^{20}$ 中的氟代烷基,可以举出例如-CFH₂、-CF₂H、-CF₃、-CH₂CF₃、-CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂等,从耐氧化性高、具有安全性提高效果的观点出发,优选为-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃。

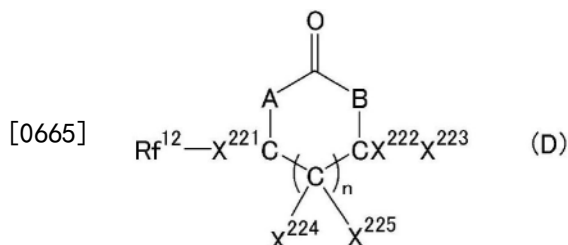
[0661] 如果 $X^{15} \sim X^{20}$ 中的至少1个为氟代烷基,则-H、-F、-Cl、-CH₃或氟代烷基可以仅在 $X^{15} \sim X^{20}$ 中的1个位置取代,也可以在多个部位取代。从电解质盐的溶解性良好的观点出发,优

选为1~3个位置、进一步优选为1~2个位置。

[0662] 氟代烷基的取代位置没有特别限定,从合成收率良好的观点出发, X^{17} 和/或 X^{18} 、特别是 X^{17} 或 X^{18} 为氟代烷基,其中优选为 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。除了氟代烷基之外的 $X^{15} \sim X^{20}$ 为-H、-F、-Cl或 CH_3 ,特别地从电解质盐的溶解性良好的观点出发,优选为-H。

[0663] 作为含氟内酯,除了上述式所示的化合物之外,还可以举出例如下述式(D)所示的含氟内酯等:

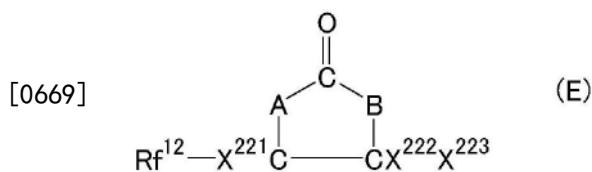
[0664] [化79]



[0666] (式中,A和B中任一者为 $\text{CX}^{226}\text{X}^{227}$ (X^{226} 和 X^{227} 相同或不同,均为-H、-F、-Cl、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 或氢原子可被卤素原子取代且在链中可包含杂原子的烷基),另一者为氧原子; Rf^{12} 为可具有醚键的氟代烷基或氟代烷氧基; X^{221} 和 X^{222} 相同或不同,均为-H、-F、-Cl、 $-\text{CF}_3$ 或 CH_3 ; $X^{223} \sim X^{225}$ 相同或不同,均为-H、-F、-Cl或可氢原子被卤素原子替代且在链中可包含杂原子的烷基; $n=0$ 或1)。

[0667] 作为式(D)所示的含氟内酯,从合成容易的观点、化学稳定性良好的观点出发,可以优选举出下述式(E):

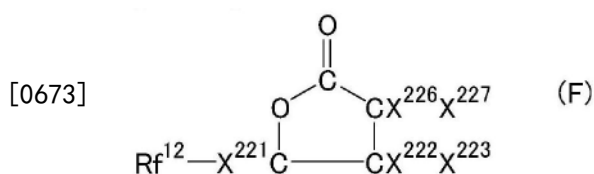
[0668] [化80]



[0670] (式中,A、B、 Rf^{12} , X^{221} , X^{222} 和 X^{223} 与式(D)相同)

[0671] 所示的五元环结构,进一步地,根据A和B的组合,包括下述式(F):

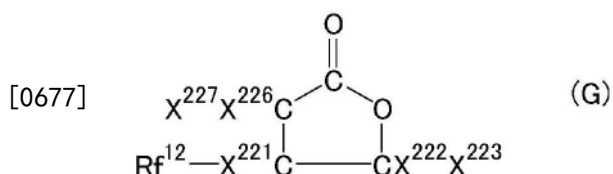
[0672] [化81]



[0674] (式中, Rf^{12} , X^{221} , X^{222} , X^{223} , X^{226} 和 X^{227} 与式(D)相同)

[0675] 所示的含氟内酯、和下述式(G):

[0676] [化82]

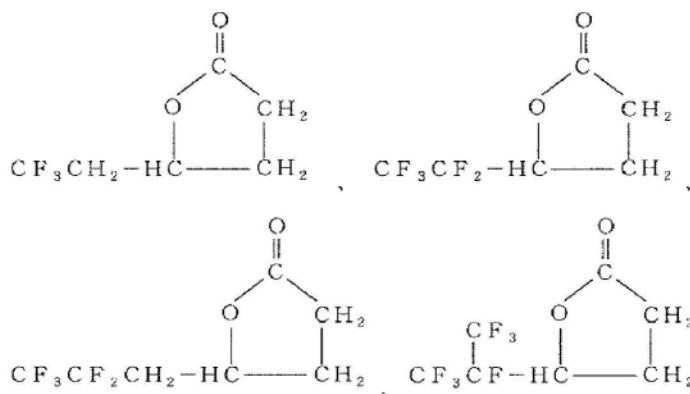


[0678] (式中, Rf^{12} , X^{221} , X^{222} , X^{223} , X^{226} 和 X^{227} 与式(D)相同)

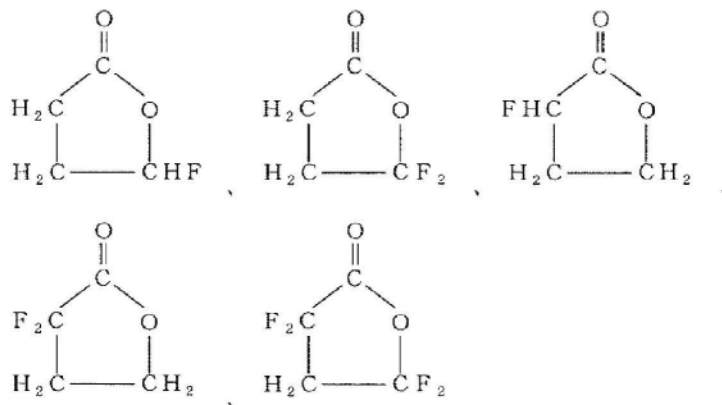
[0679] 所示的含氟内酯。

[0680] 这些之中,在可特别发挥出高介电常数、高耐电压之类的优异的特性的方面、以及从电解质盐的溶解性、内部电阻的降低良好的方面提高作为本发明中的电解液的特性的观点出发,可以举出

[0681] [化83]



[0682]



[0683] 等。

[0684] 通过含有氟代环状羧酸酯,可得到离子传导性提高、安全性提高、高温时的稳定性提高之类的效果。

[0685] 作为上述链状羧酸酯,可以举出其结构式中的全部碳原子数为3~7的链状羧酸酯。具体而言,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丁酯、丙酸正丁酯、丁酸甲酯、丙酸异丁酯、丙酸叔丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、异丁酸正丙酯、异丁酸异丙酯等。

[0686] 其中,从通过粘度降低来提高离子传导率的观点出发,优选为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸正丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯等。

[0687] 作为上述醚化合物,优选为碳原子数2~10的链状醚、和碳原子数3~6的环状醚。

[0688] 作为碳原子数2~10的链状醚,可以举出二甲醚、二乙醚、二正丁醚、二甲氧基甲烷、甲氧基乙氧基甲烷、二乙氧基甲烷、二甲氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙二醇二正丙基醚、乙二醇二正丁基醚、二乙二醇、二乙二醇二甲醚、五乙二醇、三乙二醇二甲醚、三乙二醇、四乙二醇、四乙二醇二甲醚、二异丙基醚等。

[0689] 此外,作为上述醚化合物,还可以适合地使用氟代醚。

[0690] 作为上述氟代醚,可以举出下述通式(I):

[0691] $\text{Rf}^3\text{-O-Rf}^4$ (I)

[0692] (式中, Rf^3 和 Rf^4 相同或不同,为碳原子数1~10的烷基或碳原子数1~10的氟代烷基;其中, Rf^3 和 Rf^4 中的至少一者为氟代烷基)所示的氟代醚(I)。

[0693] 通过含有氟代醚(I),电解液的阻燃性提高,同时高温高电压下的稳定性、安全性提高。

[0694] 上述通式(I)中, Rf^3 和 Rf^4 中的至少一者为碳原子数1~10的氟代烷基即可,从进一步提高电解液的阻燃性和高温高电压下的稳定性、安全性的观点出发, Rf^3 和 Rf^4 优选均为碳原子数1~10的氟代烷基。在该情况下, Rf^3 和 Rf^4 可以相同,也可以彼此不同。

[0695] 其中,更优选地, Rf^3 和 Rf^4 相同或不同, Rf^3 为碳原子数3~6的氟代烷基、且 Rf^4 为碳原子数2~6的氟代烷基。

[0696] 如果 Rf^3 和 Rf^4 的总计碳原子数过少,则氟代醚的沸点过低,此外,如果 Rf^3 或 Rf^4 的碳原子数过多,则电解质盐的溶解性降低,对其与其他溶剂的相溶性也开始产生负面影响,此外由于粘度上升,因此倍率特性降低。当 Rf^3 的碳原子数为3或4、 Rf^4 的碳原子数为2或3时,在沸点和倍率特性优异的方面是有利的。

[0697] 上述氟代醚(I)优选氟含有率为40~75质量%。当具有该范围的氟含有率时,不燃性和相溶性的平衡特别优异。此外,从耐氧化性、安全性良好的观点出发,也是优选的。

[0698] 上述氟含有率的下限更优选为45质量%、进一步优选为50质量%、特别优选为55质量%。上限更优选为70质量%、进一步优选为66质量%。

[0699] 应予说明,氟代醚(I)的氟含有率是基于氟代醚(I)的结构式,通过{(氟原子的个数 $\times$ 19)/氟代醚(I)的分子量} $\times$ 100(%)而算出的值。

[0700] 作为 Rf^3 ,可以举出例如 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{-}$ 等。此外,作为 Rf^4 ,可以举出例如 $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{-CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{-CF}_2\text{CH}_3$ 等。

[0701] 作为上述氟代醚(I)的具体例,可以举出例如 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等。

[0702] 其中,在单末端或两末端包含 $\text{HCF}_2\text{-}$ 或 $\text{CF}_3\text{CFH-}$ 的物质极化性优异,能够形成沸点高的氟代醚(I)。氟代醚(I)的沸点优选为67~120℃。更优选为80℃以上、进一步优选为90℃以上。

[0703] 作为这样的氟代醚(I),可以举出例如 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等中的1种或2种以上。

[0704] 其中,从在高沸点、与其他溶剂的相溶性、电解质盐的溶解性良好的方面有利的观点出发,优选为选自 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点106℃)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ (沸点82℃)、

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H (沸点92℃) 和CF₃CF₂CH₂OCF₂CF₂H (沸点68℃) 中的至少1种,更优选为选自HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃ (沸点106℃) 和HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H (沸点92℃) 中的至少1种。

[0705] 作为碳原子数3~6的环状醚,可以举出1,2-二氧杂环己烷、1,3-二氧杂环己烷、2-甲基-1,3-二氧杂环己烷、4-甲基-1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、三聚甲醛、2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、2-(三氟乙基)二氧杂环戊烷2,2,-双(三氟甲基)-1,3-二氧杂环戊烷等、和它们的氟代化合物。其中,从对锂离子的溶剂化能力高、提高离子解离度方面出发,优选为二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙氧基甲氧基甲烷、乙二醇正丙醚、乙二醇二正丁醚、二乙二醇二甲醚、冠醚;从粘性低、可赋予高离子传导率的方面出发,特别优选为二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙氧基甲氧基甲烷。

[0706] 作为上述含氮化合物,可以举出腈、含氟腈、羧酸酰胺、含氟羧酸酰胺、磺酸酰胺和含氟磺酸酰胺、乙酰胺、甲酰胺等。此外,还可以使用1-甲基-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-哌啶酮、3-甲基-2-恶唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和N-甲基丁二酰亚胺等。其中,上述通式(1a)、(1b)和(1c)所示的腈化合物不包括在上述含氮化合物中。

[0707] 作为上述含硼化合物,可以举出例如硼酸三甲酯、硼酸三乙酯等硼酸酯、硼酸醚、和烷基硼烷等。

[0708] 作为上述有机含硅化合物,可以举出例如(CH₃)₄-Si、(CH₃)₃-Si-Si(CH₃)₃、硅油等。

[0709] 作为上述不燃(阻燃)化剂,可以举出磷酸酯、磷腈类化合物。作为上述磷酸酯,可以举出例如含氟烷基磷酸酯、非氟系烷基磷酸酯、芳基磷酸酯等。其中,从少量即能够发挥不燃效果的方面出发,优选为含氟烷基磷酸酯。

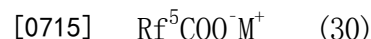
[0710] 上述磷腈类化合物可以举出例如甲氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈、二甲氨基五氟环三磷腈、二乙氨基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、乙氧基七氟环四磷腈等。

[0711] 作为上述含氟烷基磷酸酯,具体而言,可以举出日本专利申请特开平11-233141号公报中记载的含氟二烷基磷酸酯、日本专利申请特开平11-283669号公报中记载的环状烷基磷酸酯、或含氟三烷基磷酸酯等。

[0712] 作为上述不燃(阻燃)化剂,优选为(CH₃O)₃P=O、(CF₃CH₂O)₃P=O、(HCF₂CH₂O)₃P=O、(CF₃CF₂CH₂)₃P=O、(HCF₂CF₂CH₂)₃P=O等。

[0713] 作为上述表面活性剂,可以为阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、两性表面活性剂中任一者;从循环特性、倍率特性变得良好的观点出发,优选为包含氟原子的表面活性剂。

[0714] 作为这样的包含氟原子的表面活性剂,优选为例如下述式(30):



[0716] (式中,Rf⁵为碳原子数3~10的可包含醚键的含氟烷基;M⁺为Li⁺、Na⁺、K⁺或NHR'₃⁺(R'相同或不同,均为H或碳原子数为1~3的烷基))所示的含氟羧酸盐、

[0717] 下述式(40):



[0719] (式中,Rf⁶为碳原子数3~10的可包含醚键的含氟烷基;M⁺为Li⁺、Na⁺、K⁺或NHR'₃⁺(R'相同或不同,均为H或碳原子数为1~3的烷基))所示的含氟磺酸盐等。

[0720] 从不降低充放电循环特性而能够降低电解液的表面张力的观点出发,上述表面活

性剂的含量在电解液中优选为0.01~2质量%。

[0721] 作为上述高介电常数化添加剂,可以举出例如环丁砜、甲基环丁砜、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等。

[0722] 作为上述循环特性和倍率特性改善剂,可以举出例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、四氢呋喃、1,4-二氧杂环己烷等。

[0723] 此外,本发明的电解液可以进一步与高分子材料组合而制成凝胶状(塑化)的凝胶电解液。

[0724] 作为上述的高分子材料,可以举出以往公知的聚氧乙烯、聚氧丙烯、它们的改性体(日本专利申请特开平8-222270号公报、日本专利申请特开2002-100405号公报);聚丙烯酸酯系聚合物、聚丙烯腈;聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等氟树脂(日本专利申请特表平4-506726号公报、日本专利申请特表平8-507407号公报、日本专利申请特开平10-294131号公报);这些氟树脂与烃系树脂的复合物(日本专利申请特开平11-35765号公报、日本专利申请特开平11-86630号公报)等。特别地,期望将聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物用作凝胶电解质用高分子材料。

[0725] 除此之外,本发明的电解液还可以包含在日本专利申请特愿2004-301934号说明书中记载的离子传导性化合物。

[0726] 该离子传导性化合物为由式(1-1)所示的在侧链上具有含氟基团的非晶态含氟聚醚化合物:

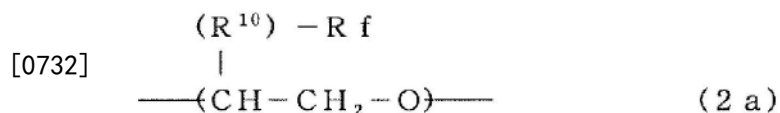
[0727] A-(D)-B (1-1)

[0728] [式中,D为式(2-1):

[0729] $-(D1)_n-(FAE)_m-(AE)_p-(Y)_q-(2-1)$

[0730] (式中,D1为由式(2a)所示的在侧链上具有含氟醚基的醚单元:

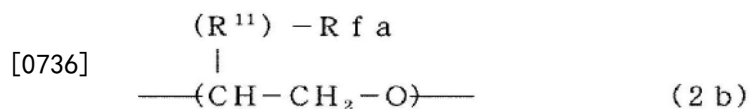
[0731] [化84]



[0733] (式中,Rf为可具有交联性官能团的含氟醚基; R^{10} 为将Rf与主链键合的基团或结合键);

[0734] FAE为由式(2b)所示的在侧链上具有氟代烷基的醚单元:

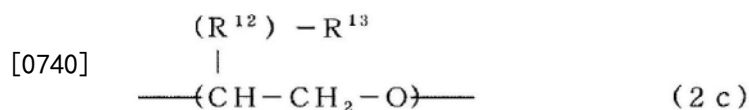
[0735] [化85]



[0737] (式中,Rfa为氢原子、可具有交联性官能团的氟代烷基; R^{11} 为将Rfa与主链键合的基团或结合键);

[0738] AE为由式(2c)所示的醚单元:

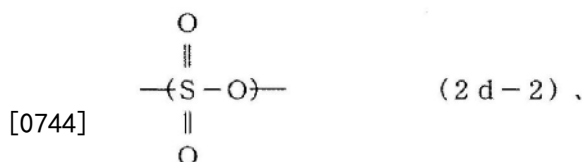
[0739] [化86]



[0741] (式中, R^{13} 为氢原子、可具有交联性官能团的烷基、可具有交联性官能团的脂肪族环式烃基或可具有交联性官能团的芳香族烃基; R^{12} 为将 R^{13} 与主链键合的基团或结合键);

[0742] Y 为包含式 (2d-1) ~ (2d-3) 中的至少 1 种的单元:

[0743] [化87]



[0745] n 为 0~200 的整数; m 为 0~200 的整数; p 为 0~10000 的整数; q 为 1~100 的整数; 其中, n+m 不为 0, D1、FAE、AE 和 Y 的键合顺序不特定);

[0746] A 和 B 相同或不同, 为氢原子、可含有氟原子和/或交联性官能团的烷基、可含有氟原子和/或交联性官能团的苯基、-COOH 基、-OR (R 为氢原子或可含有氟原子和/或交联性官能团的烷基)、酯基或碳酸酯基 (其中, 在 D 的末端为氧原子的情况下, 不为 -COOH 基、-OR、酯基和碳酸酯基)]。

[0747] 本发明的电解液可以包含砷类化合物。作为砷类化合物, 优选为碳原子数 3~6 的环状砷、和碳原子数 2~6 的链状砷。1 分子中的磺酰基的数量优选为 1 或 2。

[0748] 作为环状砷, 可以举出作为单砷化合物的三亚甲基砷类、四亚甲基砷类、六亚甲基砷类; 作为二砷化合物的三亚甲基二砷类、四亚甲基二砷类、六亚甲基二砷类等。其中, 从介电常数和粘性的观点出发, 更优选为四亚甲基砷类、四亚甲基二砷类、六亚甲基砷类、六亚甲基二砷类, 特别优选为四亚甲基砷类 (环丁砷类)。

[0749] 作为环丁砷类, 优选为环丁砷和/或环丁砷衍生物 (以下, 包括环丁砷在内, 有时简称为“环丁砷类”)。作为环丁砷衍生物, 优选为在构成环丁砷环的碳原子上键合的氢原子中的 1 个以上被氟原子、烷基取代而得到的物质。

[0750] 其中, 在离子传导性高且输入输出高的方面, 优选为 2-甲基环丁砷、3-甲基环丁砷、2-氟环丁砷、3-氟环丁砷、2,2-二氟环丁砷、2,3-二氟环丁砷、2,4-二氟环丁砷、2,5-二氟环丁砷、3,4-二氟环丁砷、2-氟-3-甲基环丁砷、2-氟-2-甲基环丁砷、3-氟-3-甲基环丁砷、3-氟-2-甲基环丁砷、4-氟-3-甲基环丁砷、4-氟-2-甲基环丁砷、5-氟-3-甲基环丁砷、5-氟-2-甲基环丁砷、2-氟甲基环丁砷、3-氟甲基环丁砷、2-二氟甲基环丁砷、3-二氟甲基环丁砷、2-三氟甲基环丁砷、3-三氟甲基环丁砷、2-氟-3-(三氟甲基)环丁砷、3-氟-3-(三氟甲基)环丁砷、4-氟-3-(三氟甲基)环丁砷、3-环丁烯砷、5-氟-3-(三氟甲基)环丁砷等。

[0751] 此外, 作为链状砷, 可以举出二甲基砷、乙基甲基砷、二乙基砷、正丙基甲基砷、正丙基乙基砷、二正丙基砷、异丙基甲基砷、异丙基乙基砷、二异丙基砷、正丁基甲基砷、正丁

基乙基砷、叔丁基甲基砷、叔丁基乙基砷、单氟甲基甲基砷、二氟甲基甲基砷、三氟甲基甲基砷、单氟乙基甲基砷、二氟乙基甲基砷、三氟乙基甲基砷、五氟乙基甲基砷、乙基单氟甲基砷、乙基二氟甲基砷、乙基三氟甲基砷、全氟乙基甲基砷、乙基三氟乙基砷、乙基五氟乙基砷、二(三氟乙基)砷、全氟二乙基砷、氟甲基正丙基砷、二氟甲基正丙基砷、三氟甲基正丙基砷、氟甲基异丙基砷、二氟甲基异丙基砷、三氟甲基异丙基砷、三氟乙基正丙基砷、三氟乙基异丙基砷、五氟乙基正丙基砷、五氟乙基异丙基砷、三氟乙基正丁基砷、三氟乙基叔丁基砷、五氟乙基正丁基砷、五氟乙基叔丁基砷等。

[0752] 其中,在离子传导性高且输入输出高方面,优选为二甲基砷、乙基甲基砷、二乙基砷、正丙基甲基砷、异丙基甲基砷、正丁基甲基砷、叔丁基甲基砷、单氟甲基甲基砷、二氟甲基甲基砷、三氟甲基甲基砷、单氟乙基甲基砷、二氟乙基甲基砷、三氟乙基甲基砷、五氟乙基甲基砷、乙基单氟甲基砷、乙基二氟甲基砷、乙基三氟甲基砷、乙基三氟乙基砷、乙基五氟乙基砷、三氟甲基正丙基砷、三氟甲基异丙基砷、三氟乙基正丁基砷、三氟乙基-叔丁基砷、三氟甲基正丁基砷、三氟甲基-叔丁基砷等。

[0753] 砷类化合物的含量没有特别限制,只要不显著损害本发明的效果则为任意,在上述溶剂100体积%中,通常为0.3体积%以上、优选为0.5体积%以上、更优选为1体积%以上,此外,通常为40体积%以下、优选为35体积%以下、更优选为30体积%以下。如果砷类化合物的含量为上述范围内,则容易得到循环特性、保存特性等耐久性的提高效果,此外,使非水系电解液的粘度在适当的范围,能够避免电导率的降低,能够使非水系电解液二次电池的输入输出特性、充放电倍率特性处于适当范围。

[0754] 本发明的电解液中,根据需要,可以进一步配合其他添加剂。作为其他添加剂,可以举出例如金属氧化物、玻璃等。

[0755] 本发明的电解液优选氟化氢(HF)的含量为5~200ppm。通过含有HF,能够促进上述添加剂的覆膜形成。如果HF的含量过少,则存在负极上的覆膜形成能力降低、电化学器件的特性降低的倾向。此外,如果HF含量过多,则存在因HF的影响而导致电解液的耐氧化性降低的倾向。本发明的电解液即使含有上述范围的HF,也不会降低电化学器件的高温保存性和恢复容量率。

[0756] HF的含量更优选为10ppm以上、进一步优选为20ppm以上。HF的含量此外更优选为100ppm以下、进一步优选为80ppm以下、特别优选为50ppm以下。

[0757] HF的含量可以通过中和滴定法而测定。

[0758] 本发明的电解液可以使用上述成分,通过任意的的方法制备。

[0759] 本发明的电解液能够适合地用于例如锂离子二次电池、锂离子电容器、混合型电容器、双电层电容器等电化学器件。以下,对使用本发明的电解液的非水系电解液电池进行说明。

[0760] 上述非水系电解液电池能够采用公知的结构,典型地,具有能够吸纳·释放离子(例如锂离子)的正极和负极、以及上述本发明的电解液。这样的具有本发明的电解液的电化学器件也是本发明之一。

[0761] 作为电化学器件,可以举出锂离子二次电池、锂离子电容器、电容器(混合型电容器、双电层电容器)、自由基电池、太阳能电池(特别是色素敏化型太阳能电池)、锂离子一次电池、燃料电池、各种电化学传感器、电致变色元件、电化学开关元件、铝电解电容器、钽电

解电容器等,适合为锂离子二次电池、锂离子电容器、双电层电容器。

[0762] 具有上述电化学器件的组件也为本发明之一。

[0763] 本发明此外还涉及具有本发明的电解液的锂离子二次电池。

[0764] 上述锂离子二次电池优选具有正极、负极和上述的电解液。

[0765] <正极>

[0766] 正极由包含正极活性物质的正极活性物质层和集流体构成。

[0767] 作为上述正极活性物质,只要能够电化学吸纳·释放锂离子,则没有特别限制,可以举出例如含锂的过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物、硫化物、导电性高分子等。其中,作为正极活性物质,优选为含锂的过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物,特别优选为产出高电压的含锂的过渡金属复合氧化物。

[0768] 作为含锂的过渡金属复合氧化物的过渡金属,优选为V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为具体例,可以举出 LiCoO_2 等锂·钴复合氧化物、 LiNiO_2 等锂·镍复合氧化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_4 等锂·锰复合氧化物、这些锂过渡金属复合氧化物中作为主体的过渡金属原子中的一部分被Na、K、B、F、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Nb、Mo、Sn、W等其他元素替代而得到的物质等。作为被替代而得到的物质的具体例,可以举出例如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.45}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

[0769] 其中,作为上述含锂的过渡金属复合氧化物,优选为即使在达到高电压的情况下能量密度也高的 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0770] 作为含锂的过渡金属磷酸化合物的过渡金属,优选为V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为具体例,可以举出例如 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等磷酸铁类、 LiCoPO_4 等磷酸钴类、这些锂过渡金属磷酸化合物中作为主体的过渡金属原子中的一部分被Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他元素替代而得到的物质等。

[0771] 作为上述含锂的过渡金属复合氧化物,可以举出例如

[0772] 式: $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_4$ (式中, $0.9 \leq a$; $0 \leq b \leq 1.5$; M^1 为选自Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge中的至少1种金属)所示的锂·锰尖晶石复合氧化物、

[0773] 式: $\text{LiNi}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_2$ (式中, $0 \leq c \leq 0.5$; M^2 为选自Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge中的至少1种金属)所示的锂·镍复合氧化物、或

[0774] 式: $\text{LiCo}_{1-d}\text{M}^3_d\text{O}_2$ (式中, $0 \leq d \leq 0.5$; M^3 为选自Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si和Ge中的至少1种金属)所示的锂·钴复合氧化物。

[0775] 其中,从能够提供能量密度高且高输出的锂离子二次电池的观点出发,优选为 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、或 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0776] 作为其他上述正极活性物质,可以举出 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiV_3O_6 等。

[0777] 作为硫化物,可以举出 TiS_2 、 MoS_2 等具有二维层状结构的化合物;通式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me为以Pb、Ag、Cu为代表的各种过渡金属)所示的具有牢固的三维骨架结构的Chevrel化合物等。此外,还可以举出硫单质、 LiS_x 所示的有机锂硫化物等。

[0778] 作为导电性高分子,可以举出P掺杂型导电性高分子、N掺杂型导电性高分子。作为导电性高分子,可以举出聚乙炔系、聚苯撑系、杂环聚合物、离子性聚合物、梯形和网状聚合

物等。

[0779] 此外,如果正极活性物质中包含磷酸锂,则连续充电特性提高,故而优选。对磷酸锂的使用没有限制,优选将前述的正极活性物质和磷酸锂混合使用。相对于上述正极活性物质和磷酸锂的总计,所使用的磷酸锂的量下限优选为0.1质量%以上、更优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,上限优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0780] 此外,也可以使用在上述正极活性物质的表面附着有与其不同的组成的物质而成的材料。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物、硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐、碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐、碳等。

[0781] 这些表面附着物质可以通过例如下述方法等而附着在该正极活性物质表面上:在溶剂中溶解或悬浮表面附着物质并对该正极活性物质浸渗添加、干燥的方法;使表面附着物质前体在溶剂中溶解或悬浮并对该正极活性物质中浸渗添加后,通过加热等使其反应的方法;向正极活性物质前体中添加同时烧成的方法等。应予说明,在使碳附着的情况下,也可以使用例如以活性炭等形式随后使碳质机械附着的方法。

[0782] 作为表面附着物质的量,相对于上述正极活性物质,以质量计作为下限优选使用0.1ppm以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上,作为上限优选使用20%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下。通过表面附着物质,能够抑制正极活性物质表面中的电解液的氧化反应,能够提高电池寿命,在其附着量过少的情况下,其效果无法充分表达,在过多的情况下,有时会阻碍锂离子的出入,因此电阻增加。

[0783] 正极活性物质的颗粒的形状可以举出以往使用那样的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等。此外,一次颗粒也可以凝聚形成二次颗粒。

[0784] 正极活性物质的振实密度优选为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。如果该正极活性物质的振实密度低于上述下限,则在正极活性物质层形成时,所需的分散介质质量增加,同时导电材料、粘结剂的必要量增加,有时正极活性物质在正极活性物质层中的填充率受限,电池容量受限。通过使用振实密度高的复合氧化物粉体,能够形成高密度的正极活性物质层。振实密度一般而言越大则越优选,没有特别上限,但如果过大,则有时以正极活性物质层内中的电解液为介质的锂离子的扩散成为决速步,从而使负载特性容易降低,因此上限优选为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0785] 应予说明,本发明中,对于振实密度,将正极活性物质粉体5~10g装入10ml的玻璃制量筒,作为以约20mm的幅度进行200次振实时的粉体填充密度(振实密度) g/cm^3 而求出。

[0786] 正极活性物质的颗粒的中值粒径 d_{50} (在一次颗粒凝聚而形成二次颗粒的情况下为二次粒径)优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,此外,优选为 $30\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $27\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $25\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $22\mu\text{m}$ 以下。如果低于上述下限,则有时无法得到高振实密度品,如果高于上限,则颗粒内的锂的扩散要耗费时间,因此有时导致电池性能的降低,或在电池的正极制作时,即在将活性物质和导电材料、粘接剂等用溶剂浆料化并涂布成薄膜状时,发生拉出条纹等问题。在此,通过混合2种以上的具有不同中值粒径 d_{50} 的上述正极活性物质,能够进一步提高正极制作

时的填充性。

[0787] 应予说明,本发明中,中值粒径 d_{50} 通过公知的激光衍射/散射式粒度分布测定装置而测定。在使用HORIBA公司制LA-920作为粒度分布计的情况下,作为测定时使用的分散介质,使用0.1质量%六偏磷酸钠水溶液,在5分钟的超声分散后设定测定折射率1.24而测定。

[0788] 在一次颗粒凝聚而形成二次颗粒的情况下,作为上述正极活性物质的平均一次粒径,优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,上限优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。如果大于上述上限,则难以形成球状的二次颗粒,有时对粉体填充性造成负面影响,或者由于比表面积大幅降低,因此输出特性等电池性能降低的可能性变高。相反,如果低于上述下限,则通常可能会由于晶体不发达而产生充放电的可逆性变差等问题。

[0789] 应予说明,本发明中,平均一次粒径通过使用扫描电子显微镜(SEM)的观察而测定。具体而言,在10000倍倍率的照片中,针对任意的50个一次颗粒求出一次颗粒的左右边界线对水平方向的直线的截距的最长值,通过取平均值而求出。

[0790] 正极活性物质的BET比表面积优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,上限优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。如果BET比表面积小于该范围,则电池性能容易降低,如果大于该范围,则振实密度难以提高,有时在正极活性物质层形成时的涂布性方面容易产生问题。

[0791] 应予说明,本发明中,BET比表面积是用下述值而定义的:使用表面积计(例如大仓理研公司制全自动表面积测定装置),对试样在氮气流通过下、 150°C 下进行30分钟预干燥后,使用经过准确调整以使氮气相对于大气压的相对压的值达到0.3的氮气/氦气混合气体,通过利用气体流动法的氮气吸附BET一点法而测定的值。

[0792] 本发明的锂离子二次电池在用作混合动力汽车用、分布式电源用的大型锂离子二次电池的情况下,要求高输出,因此上述正极活性物质的颗粒优选以二次颗粒为主体。

[0793] 上述正极活性物质的颗粒优选为二次颗粒的平均粒径为 $40\mu\text{m}$ 以下且包含0.5~7.0体积%的一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒。通过含有一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒,与电解液的接触面积变大,能够进一步加快锂离子在电极与电解液之间的扩散,其结果是,能够提高电池的输出性能。

[0794] 作为正极活性物质的制造法,使用作为无机化合物的制造法的常规方法。特别是在制作球状或椭圆球状的活性物质的情况下,可以想到各种各样的方法,可以举出例如:将过渡金属的原料物质在水等溶剂中溶解或粉碎分散,在进行搅拌的同时调节pH而制作回收球状的前体,根据需要将其干燥后,添加 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源而在高温下烧成,从而得到活性物质的方法等。

[0795] 为了制造正极,前述的正极活性物质可以单独使用,也可以以任意的组合或比率组合使用不同组成的2种以上。作为该情况的优选的组合,可以举出 LiCoO_2 、和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等 LiMn_2O_4 或者其中Mn中的一部分被其他过渡金属等替代而得到的物质的组合;或者和 LiCoO_2 或者其中Co中的一部分被其他过渡金属等替代而得到的物质的组合。

[0796] 从电池容量高的方面出发,上述正极活性物质的含量优选为正极合剂的50~99.5

质量%、更优选为80~99质量%。此外,正极活性物质在正极活性物质层中的含量优选为80质量%以上、更优选为82质量%以上、特别优选为84质量%以上。此外,上限优选为99质量%以下、更优选为98质量%以下。如果正极活性物质层中的正极活性物质的含量低,则有时电池容量变得不充分。相反,如果含量过高,则有时正极的强度不足。

[0797] 上述正极合剂优选进一步包含粘结剂、增稠剂、导电材料。

[0798] 作为上述粘结剂,只要是对在电极制造时使用的溶剂、电解液安全的材料,就能够使用任意的粘结剂,可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、芳香族聚酰胺、壳聚糖、海藻酸、聚丙烯酸、聚酰亚胺、纤维素、硝基纤维素等树脂系高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、乙烯-丙烯橡胶等橡胶状高分子;苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物;EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物等热塑性弹性体状高分子;间规-1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物等软质树脂状高分子;聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0799] 粘结剂的含量以正极活性物质层中的粘结剂的比例计,通常为0.1质量%以上、优选为1质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上,此外,通常为80质量%以下、优选为60质量%以下、进一步优选为40质量%以下、最优选为10质量%以下。如果粘结剂的比例过低,则有时正极的机械的强度不足,无法充分保持正极活性物质,使循环特性等电池性能恶化。另一方面,如果过高,则有时导致电池容量、导电性的降低。

[0800] 作为上述增稠剂,可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白、聚乙烯吡咯烷酮和它们的盐等。可以单独使用1种、也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0801] 增稠剂相对于活性物质的比例通常为0.1质量%以上、优选为0.2质量%以上、更优选为0.3质量%以上,此外,通常为5质量%以下、优选为3质量%以下、更优选为2质量%以下的范围。如果低于该范围,则有时涂布性显著降低。如果大于该范围,则活性物质在正极活性物质层中所占的比例降低,有时产生电池的容量降低的问题、正极活性物质间的电阻增大的问题。

[0802] 作为上述导电材料,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例,可以举出铜、镍等金属材料;天然石墨、人造石墨等石墨(graphite)、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯法炭黑、热裂黑等炭黑,针状焦、碳纳米管、富勒烯、VGCF等无定形碳等碳材料等。应予说明,它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。导电材料在正极活性物质层中,以通常0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上的含量使用,此外,以通常50质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为15质量%以下的含量使用。如果含量低于该范围,则有时导电性变得不充分。相反,如果含量高于该范围,则有时电池容量降低。

[0803] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是能够溶解或分散正极活性物质、导电材料、粘结剂、以及根据需要使用的增稠剂的溶剂,则其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机

系溶剂中任一者。作为水系溶剂,可以举出例如水、醇和水的混合溶剂等。作为有机系溶剂,可以举出例如己烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、甲基萘等芳香族烃类;喹啉、吡啶等杂环化合物;丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类;乙酸甲酯、丙烯酸甲酯等酯类;二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基丙胺等胺类;二乙醚、环氧丙烷、四氢呋喃(THF)等醚类;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类;六甲基磷酰胺、二甲基亚砷等非质子性极性溶剂等。

[0804] 作为正极用集流体的材质,可以举出铝、钛、钽、不锈钢、镍等金属、或其合金等金属材料;碳布、碳纸等碳材料。其中,优选为金属材料、特别是铝或其合金。

[0805] 作为集流体的形状,在金属材料的情况下,可以举出金属箔、金属圆柱、金属线圈、金属板、金属薄膜、多孔金属网(expanded metal)、冲孔金属、发泡金属等,在碳材料的情况下,可以举出碳板、碳薄膜、碳圆柱等。这些之中,优选为金属薄膜。应予说明,薄膜可以适当形成网状。薄膜的厚度为任意,但通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $3\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,此外,通常为 1mm 以下、优选为 $100\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。如果薄膜比该范围更薄,则有时作为集流体所需的强度不足。相反,如果薄膜比该范围更厚,则有时处理性受损。

[0806] 此外,从降低集流体和正极活性物质层的接触电阻的观点出发,优选在集流体的表面上涂布导电助剂。作为导电助剂,可以举出:碳;金、铂、银等贵金属类。

[0807] 集流体与正极活性物质层的厚度之比没有特别限定,(即将注入电解液前的单面的正极活性物质层的厚度)/(集流体的厚度)的值优选为20以下、更优选为15以下、最优选为10以下的范围,此外,优选为0.5以上、更优选为0.8以上、最优选为1以上的范围。如果大于该范围,则有时在高电流密度充放电时集流体产生因焦耳热而导致的发热。如果低于该范围,集流体相对于正极活性物质的体积比增加,有时电池的容量减少。

[0808] 正极的制造只要根据常规方法即可。例如,可以举出:向上述正极活性物质中添加上述粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等,制成浆料状的正极合剂,将其涂布在集流体上,干燥后压制而使其高密度化的方法。

[0809] 上述高密度化可以通过手压、辊压等而进行。正极活性物质层的密度优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,此外,优选为 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的范围。如果大于该范围,则有时电解液向集流体/活性物质界面附近的渗透性降低,特别是在高电流密度下的充放电特性降低,有时无法得到高输出。此外,如果低于该范围,则有时活性物质间的导电性降低,电池电阻增大,无法得到高输出。

[0810] 在使用本发明的电解液的情况下,从高输出且提高高温时的稳定性的观点出发,优选正极活性物质层的面积相对于电池外装壳体的外表面积增大。具体而言,正极的电极面积的总和相对于二次电池的外装的表面积以面积比计优选为15倍以上、进一步更优选为40倍以上。关于电池外装壳体的外表面积,在有底方型形状的情况下,是指由除了端子的突起部分之外的填充有发电元件的壳体部分的纵、横和厚度的尺寸计算求出的总面积。在有底圆筒形状的情况下,是指将除了端子的突起部分之外的填充有发电元件的壳体部分近似为圆筒时的几何表面积。正极的电极面积的总和是指与包含负极活性物质的合剂层相对的正极合剂层的几何表面积;在隔着集流体箔而在两面形成有正极合剂层的结构中,是指分别算出各个面的面积的总和。

[0811] 正极板的厚度没有特别限定,从大容量且高输出的观点出发,减去芯材的金属箔厚度而得到的合剂层的厚度,对于集流体的单面,作为下限,优选为10 μm 以上、更优选为20 μm 以上,此外,优选为500 μm 以下、更优选为450 μm 以下。

[0812] 此外,也可以使用在上述正极板的表面附着有与其不同的组成的物质而成的材料。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物,硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐,碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐,碳等。

[0813] <负极>

[0814] 负极由包含负极活性物质的负极活性物质层和集流体构成。

[0815] 作为负极材料,只要是能够电化学吸纳·释放锂离子的材料,则没有特别限制。作为具体例,可以举出碳材料、合金系材料、含锂的金属复合氧化物材料、导电性高分子等。它们可以单独使用1种,此外可以以任意组合而组合使用2种以上。

[0816] 作为上述负极活性物质,可以举出各种各样的热分解条件下的有机物的热分解物、人造石墨、天然石墨等能够吸纳·释放锂的碳质材料;氧化锡、氧化硅等能够吸纳·释放锂的金属氧化物材料;锂金属;各种各样的锂合金;含锂的金属复合氧化物材料等。这些负极活性物质可以混合使用2种以上。

[0817] 作为能够吸纳·释放锂的碳质材料,优选为通过对由各种各样的原料得到的易石墨化性沥青进行高温处理而制造的人造石墨或者精制天然石墨,或者,利用沥青等有机物对这些石墨实施表面处理后碳化而得到的物质;从初期不可逆容量、高电流密度充放电特性的平衡良好的观点出发,更优选选自以下材料:天然石墨;人造石墨;将人造碳质物质以及人造石墨质物质在400~3200 $^{\circ}\text{C}$ 的范围的温度下进行1次以上热处理而得到的碳质材料;使负极活性物质层包含至少2种以上的具有不同结晶性的碳质、且/或具有所述不同结晶性的碳质的接触界面的碳质材料;使负极活性物质层具有至少2种以上的不同取向性的碳质的接触界面的碳质材料。此外,这些碳材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0818] 作为上述的将人造碳质物质以及人造石墨质物质在400~3200 $^{\circ}\text{C}$ 的范围的温度下进行1次以上热处理而得到的碳质材料,可以举出煤系焦炭、石油系焦炭、煤系沥青、石油系沥青和将这些沥青进行氧化处理而得到的碳质材料、针状焦、沥青焦和将它们部分石墨化而得到的碳剂、炉法炭黑、乙炔黑、沥青系碳纤维等有机物的热分解物、可碳化的有机物和它们的碳化物、或将可碳化的有机物溶解在苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有机溶剂中而得到的溶液和它们的碳化物等。

[0819] 作为用作上述负极活性物质的金属材料(其中,锂钛复合氧化物除外),只要能够吸纳·释放锂,就可以为锂单质、形成锂合金的单质金属和合金、或它们的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物或者磷化物等化合物中任一者,没有特别限制。作为形成锂合金的单质金属和合金,优选为包含13族和14族的金属·半金属元素的材料,更优选为铝、硅和锡(以下简称为“特定金属元素”)的单质金属和包含这些原子的合金或化合物。它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0820] 作为具有选自特定金属元素中的至少1种原子的负极活性物质,可以举出任意1种特定金属元素的金属单质、包含2种以上的特定金属元素的合金、包含1种或2种以上的特定

金属元素和其他1种或2种以上的金属元素的合金、以及含有1种或2种以上的特定金属元素的化合物、和该化合物的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物或者磷化物等复合化合物。通过使用这些金属单质、合金或金属化合物作为负极活性物质,能够实现电池的高容量化。

[0821] 此外,还可以举出这些复合化合物与金属单质、合金或非金属元素等多种元素进行复杂键合而得到的化合物。具体而言,例如在硅、锡的情况下,可以使用这些元素与不作为负极工作的金属的合金。例如,在为锡的情况下,也可以使用锡与除硅之外作为负极发挥作用的金属、以及进一步的不作为负极工作的金属与非金属元素的组合,这样包含5~6种的元素的复杂的化合物。

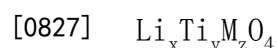
[0822] 具体而言,可以举出Si单质、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_6Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 LiSiO ,或者锡单质、 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)。

[0823] 此外,可以举出以Si或Sn作为第1构成元素、除此之外还包含第2、第3构成元素的复合材料。第2构成元素为例如钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓和锆之中至少1种。第3构成元素为例如硼、碳、铝和磷之中至少1种。

[0824] 特别地,从得到高电池容量和优异的电池特性的观点出发,作为上述金属材料,优选为硅或锡的单质(可以包含微量的杂质)、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 \leq w \leq 2$)、Si-Co-C复合材料、Si-Ni-C复合材料、Sn-Co-C复合材料、Sn-Ni-C复合材料。

[0825] 作为用作负极活性物质的含锂的金属复合氧化物材料,只要能够吸纳·释放锂,则没有特别限制,从高电流密度充放电特性的观点出发,优选为含有钛和锂的材料,更优选为包含钛的含锂的复合金属氧化物材料,进一步优选为锂与钛的复合氧化物(以下简称为“锂钛复合氧化物”)。即,如果在电解液电池用负极活性物质中含有、使用具有尖晶石结构的锂钛复合氧化物,则输出电阻大幅降低,故而是特别优选的。

[0826] 作为上述锂钛复合氧化物,优选为通式:



[0828] [式中,M表示选自Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn和Nb中的至少1种元素]所示的化合物。

[0829] 上述组成之中,

[0830] (i) $1.2 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.5 \leq y \leq 1.7$ 、 $z = 0$

[0831] (ii) $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ 、 $z = 0$

[0832] (iii) $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.1 \leq y \leq 2.3$ 、 $z = 0$

[0833] 的结构,的电池性能的平衡良好,故而特别优选。

[0834] 关于上述化合物的特别优选的代表性组成,在(i)中为 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、在(ii)中为 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、在(iii)中为 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 。此外,对于 $z \neq 0$ 的结构,可以举出例如 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 作为优选的结构。

[0835] 上述负极合剂优选进一步包含粘结剂、增稠剂、导电材料。

[0836] 作为上述粘结剂,可以举出与上述能够在正极中使用的粘结剂相同的物质。粘结剂相对于负极活性物质的比例优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、特别优选为0.6质量%以上,此外优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质

量%以下、特别优选为8质量%以下。如果粘结剂相对于负极活性物质的比例大于上述范围,则由于粘结剂量对电池容量没有帮助,因此粘结剂比例增加,有时导致电池容量的降低。此外,如果低于上述范围,则有时导致负极电极的强度降低。

[0837] 特别地,在主要成分中含有以SBR为代表的橡胶状高分子的情况下,粘结剂相对于负极活性物质的比例通常为0.1质量%以上、优选为0.5质量%以上、进一步优选为0.6质量%以上,此外,通常为5质量%以下、优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。此外,在主要成分中含有以聚偏二氟乙烯为代表的氟系高分子的情况下,相对于负极活性物质的比例通常为1质量%以上、优选为2质量%以上、进一步优选为3质量%以上,此外,通常为15质量%以下、优选为10质量%以下、进一步优选为8质量%以下。

[0838] 作为上述增稠剂,可以举出与上述能够在正极中使用的增稠剂相同的物质。增稠剂相对于负极活性物质的比例通常为0.1质量%以上、优选为0.5质量%以上、进一步优选为0.6质量%以上,此外,通常为5质量%以下、优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。如果增稠剂相对于负极活性物质的比例低于上述范围,则有时涂布性显著降低。此外,如果大于上述范围,则负极活性物质在负极活性物质层中所占的比例降低,存在电池的容量降低的问题、有时负极活性物质间的电阻增大。

[0839] 作为负极的导电材料,可以举出铜、镍等金属材料;石墨、炭黑等碳材料等。

[0840] 作为用于形成浆料的溶剂,只要是能够溶解或分散负极活性物质、粘结剂、以及根据需要使用的增稠剂和导电材料的溶剂,则其种类没有特别限制,可以使用水系溶剂和有机系溶剂中任一者。

[0841] 作为水系溶剂,可以举出水、醇等,作为有机系溶剂,可以举出N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙烯三胺、N,N-二甲基氨基丙基胺、四氢呋喃(THF)、甲苯、丙酮、二乙醚、二甲基乙酰胺、六甲基磷酸胺、二甲基亚砷、苯、二甲苯、喹啉、吡啶、甲基萘、己烷等。

[0842] 作为负极用集流体的材质,可以举出铜、镍或不锈钢等。其中,从容易加工为薄膜的观点和成本的观点出发,优选为铜箔。

[0843] 集流体的厚度通常为1 μm 以上、优选为5 μm 以上,通常为100 μm 以下、优选为50 μm 以下。如果负极集流体的厚度过厚,则有时电池整体的容量过度降低,相反如果过薄,则有时处理变得困难。

[0844] 负极的制造根据常规方法进行即可。例如,可以举出:向上述负极材料中添加上述粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等,制成浆料状,涂布在集流体上,干燥后压制而高密度化的方法。此外,在使用合金材料的情况下,也可使用通过蒸镀法、溅射法、镀覆法等手段形成含有上述的负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)的方法。

[0845] 将负极活性物质制成电极时的电极结构没有特别限制,在集流体上存在的负极活性物质的密度优选为 $1\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上、更优选为 $1.2\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上、特别优选为 $1.3\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上,此外,优选为 $2.2\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下、更优选为 $2.1\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下、进一步优选为 $2.0\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下、特别优选为 $1.9\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下。在集流体上存在的负极活性物质的密度如果大于上述范围,则可能会破坏负极活性物质颗粒,导致初期不可逆容量的增加、因电解液向集流体/负极活性物质界面附近的渗透性降低而导致的高电流密度充放电特性恶化。此外,如果低于上述范围,则有时负极活性物质间的导电性降低,电池电阻增大,单位容积的容量降低。

[0846] 负极板的厚度与所使用的正极板相适应地设计,没有特别限制,减去芯材的金属箔厚度而得到的合剂层的厚度通常期望为 $15\mu\text{m}$ 以上、优选为 $20\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,此外,通常为 $300\mu\text{m}$ 以下、优选为 $280\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0847] 此外,也可以使用在上述负极板的表面附着有与其不同组成的物质而形成的材料。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物,硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐,碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐等。

[0848] <隔离件>

[0849] 本发明的锂离子二次电池优选进一步具有隔离件。

[0850] 上述隔离件的材质、形状只要在电解液中稳定、且保液性优异,则没有特别限定,可以使用公知的材料和形状。其中,优选使用由相对于本发明的电解液稳定的材料形成的、可使用树脂、玻璃纤维、无机物等,保液性优异的多孔性片材或无纺布状的形态的物质等。

[0851] 作为树脂、玻璃纤维隔离件的材料,可以使用例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、芳香族聚酰胺、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃过滤器等。聚丙烯/聚乙烯2层膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯3层膜等,这些材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。其中,在电解液的浸透性、关断(shutdown)效果良好方面,上述隔离件优选为以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为原料的多孔性片材或无纺布等。

[0852] 隔离件的厚度是任意的,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以上,此外,通常为 $50\mu\text{m}$ 以下、优选为 $40\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。隔离件如果比上述范围过薄,则有时绝缘性、机械强度降低。此外,如果比上述范围过厚,则不仅有时倍率特性等电池性能降低,而且有时作为电解液电池整体的能量密度降低。

[0853] 进一步,在使用多孔性片材、无纺布等多孔质的材料作为隔离件的情况下,隔离件的孔隙率是任意的,通常为20%以上、优选为35%以上、进一步优选为45%以上,此外,通常为90%以下、优选为85%以下、进一步优选为75%以下。孔隙率如果比上述范围过小,则存在膜电阻变大、倍率特性恶化的倾向。此外,如果比上述范围过大,则存在隔离件的机械强度降低、绝缘性降低的倾向。

[0854] 此外,隔离件的平均孔径也是任意的,通常为 $0.5\mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下,此外,通常为 $0.05\mu\text{m}$ 以上。平均孔径如果大于上述范围,则容易发生短路。此外,如果低于上述范围,则有时膜电阻变大、倍率特性降低。

[0855] 另一方面,作为无机物的材料,使用例如氧化铝、二氧化硅等氧化物;氮化铝、氮化硅等氮化物;硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐;可使用颗粒形状或者纤维形状的物质。

[0856] 作为形态,使用无纺布、织造布、微多孔性膜等薄膜形状的物质。在薄膜形状的情况下,适合使用孔径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚度为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的材料。除了上述的独立的薄膜形状之外,还可以使用利用树脂制的粘结剂在正极和/或负极的表层上形成含有上述无机物的颗粒的复合多孔层而得到的隔离件。例如,可以举出在正极的两面上以氟树脂作为粘结剂将90%粒径低于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒形成为多孔层。

[0857] <电池设计>

[0858] 电极组可以为将上述的正极板和负极板隔着上述的隔离件而得到的层叠结构的电极组;以及将上述的正极板和负极板隔着上述的隔离件而卷绕为旋涡状的结构

中任一者。电极组的体积在电池内容积中所占的比例(以下称为电极组占有率)通常为40%以上、优选为50%以上,此外,通常为90%以下、优选为80%以下。

[0859] 电极组占有率如果低于上述范围,则电池容量变小。此外,如果大于上述范围,则空隙空间小,因电池温度升高而导致构件膨胀、或者电解质的液体成分的蒸气压升高,从而使内部压力上升,有时使作为电池的充放电重复性能、高温保存等各种特性降低,进而使将内部压力释放至外部的的气体释放阀启动。

[0860] 集流结构没有特别限制,为了更有效地实现由本发明的电解液带来的高电流密度的充放电特性的提高,优选制成减小布线部分、接合部分的电阻的结构。在像这样减小了内部电阻的情况下,可特别良好地发挥出使用本发明的电解液的效果。

[0861] 在电极组为上述的层叠结构的电极组的情况下,适合使用将各电极层的金属芯部分捆扎并焊接为端子而形成的结构。在一片电极面积变大的情况下,内部电阻变大,因此也适合使用在电极内设置多个端子而减少电阻的手段。在电极组为上述的卷绕结构的电极组的情况下,通过在正极和负极分别设置多个导线结构并捆扎成端子,能够降低内部电阻。

[0862] 外装壳体的材质只要是相对于所使用的电解液稳定的物质,则没有特别限制。具体而言,可使用镀镍钢板、不锈钢、铝或铝合金、镁合金等金属类、或树脂与铝箔的层叠膜(层压膜)。从轻量化的观点出发,适合使用铝或铝合金的金属、层压膜。

[0863] 在使用金属类的外装壳体中,可以举出通过激光焊接、电阻焊接、超声焊接将金属彼此熔接而制成密封密闭结构的外装壳体;或者隔着树脂制垫圈使用上述金属类来形成敛缝铆接(“敛缝铆接”的日语原文为“かしめ”)结构的外装壳体。在使用上述层压膜的外装壳体的情况下,可以举出通过将树脂层彼此热熔接而制成密封密闭结构的外装壳体等。为了提高密封性,可以在上述树脂层之间夹着与在层压膜中使用的树脂不同的树脂。特别地,在夹着集流端子而将树脂层热熔接而制成密闭结构的情况下,由于形成金属与树脂的接合,因此适合使用具有极性基团的树脂、导入有极性基团的改性树脂作为介于其间的树脂,。

[0864] 本发明的锂离子二次电池的形狀为任意,可以举出例如圆筒型、长方体型、层压型、硬币型、大型等形状。应予说明,正极、负极、隔离件的形状和构成可以根据各自的电池的形狀而变更使用。

[0865] 此外,具有本发明的锂离子二次电池的组件也为本发明之一。

[0866] 此外,作为优选实施方式之一的锂离子二次电池的特征在于,具有正极、负极和上述的电解液,上述正极具有正极集流体和包含正极活性物质的正极活性物质层,上述正极活性物质包含Mn。由于具有含有含Mn的正极活性物质的正极活性物质层,因此上述锂离子二次电池的高温保存特性更为优异。

[0867] 作为上述含Mn的正极活性物质,从能够提供能量密度高、高输出的锂离子二次电池的观点出发,优选为 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0868] 上述正极活性物质在正极活性物质层中的含量优选为80质量%以上、更优选为82质量%以上、特别优选为84质量%以上。此外,上限优选为99质量%以下、更优选为98质量%以下。如果正极活性物质层中的正极活性物质的含量低,则有时电池容量变得不充分。相反,如果含量过高,则有时正极的强度不足。

[0869] 上述正极活性物质层可以进一步包含导电材料、增稠剂和粘结剂。

[0870] 作为上述粘结剂,只要是对在电极制造时使用的溶剂、电解液安全的材料,就可以

使用任意的粘结剂,可以举出例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、芳香族聚酰胺、纤维素、硝基纤维素、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、氟橡胶、乙烯-丙烯橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物、EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氢化物、间规-1,2-聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物、氟代聚偏二氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。应予说明,这些物质可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0871] 粘结剂的含量以正极活性物质层中的粘结剂的比例计,通常为0.1质量%以上、优选为1质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上,此外,通常为80质量%以下、优选为60质量%以下、进一步优选为40质量%以下、最优选为10质量%以下。如果粘结剂的比例过低,则有时正极的机械强度不足,无法充分保持正极活性物质,使循环特性等电池性能恶化。另一方面,如果过高,则有时会导致电池容量、导电性的降低。

[0872] 作为上述增稠剂,可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白和它们的盐等。可以单独使用1种、也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。

[0873] 增稠剂相对于活性物质的比例通常为0.1质量%以上、优选为0.2质量%以上、更优选为0.3质量%以上,此外,通常为5质量%以下、优选为3质量%以下、更优选为2质量%以下的范围。如果低于该范围,则有时涂布性显著降低。如果大于该范围,则活性物质在正极活性物质层中所占的比例降低,有时产生电池的容量降低的问题、正极活性物质间的电阻增大的问题。

[0874] 作为上述导电材料,可以任意使用公知的导电材料。作为具体例,可以举出铜、镍等金属材料;天然石墨、人造石墨等石墨(graphite)、乙炔黑等炭黑,针状焦等无定形碳等碳材料等。应予说明,它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率组合使用2种以上。导电材料在正极活性物质层中,以通常含有0.01质量%以上、优选为0.1质量%以上、更优选为1质量%以上的方式使用,此外,以通常含有50质量%以下、优选为30质量%以下、更优选为15质量%以下的方式使用。如果含量低于该范围,则有时导电性变得不充分。相反,如果含量高于该范围,则有时电池容量降低。

[0875] 从更进一步改善高温保存特性的观点出发,上述正极集流体优选由阀金属或其合金构成。作为上述阀金属,可以举出铝、钛、钽、铬等。上述正极集流体更优选由铝或铝的合金构成。

[0876] 上述锂离子二次电池从更进一步改善高温保存特性的角度出发,对于与上述正极集流体电连接的部分之中与电解液接触的部分,也优选由阀金属或其合金构成。特别地,电池外装壳体和在上述电池外装壳体中收容的导线、安全阀等之中与正极集流体电连接、且与非水电解液接触的部分优选由阀金属或其合金构成。也可以使用被阀金属或其合金覆盖的不锈钢。

[0877] 上述正极的制造方法如上所述,例如,可以举出:向上述正极活性物质中添加上述粘结剂、增稠剂、导电材料、溶剂等,制成浆料状的正极合剂,将其涂布在上述正极集流体

上,干燥后压制而使其高密度化的方法。

[0878] 上述负极的构成如上所述。

[0879] 上述双电层电容器可以具有正极、负极、和上述的电解液。

[0880] 上述双电层电容器中,正极和负极中的至少一者为极化电极,作为极化电极和非极化电极,可以使用日本专利申请特开平9-7896号公报中详细记载的以下的电极。

[0881] 本发明中使用的以活性炭为主体的极化电极优选包含大比表面积 of 活性炭和赋予电子传导性的炭黑等导电材料。极化电极可以通过各种各样的方法形成。例如,将活性炭粉末、炭黑和酚醛系树脂混合,在压制成形后在不活性气体氛围中和水蒸气氛围中烧成、活化,由此能够形成包含活性炭和炭黑的极化电极。优选地,该极化电极用导电性粘接剂等与集流体接合。

[0882] 此外,还可以将活性炭粉末、炭黑和粘合剂在醇的存在下混炼,成型为片状,干燥而制成极化电极。该粘合剂可使用例如聚四氟乙烯。此外,还可以将活性炭粉末、炭黑、粘合剂和溶剂混合而制成浆料,将该浆料涂布在集流体的金属箔上,干燥而制成与集流体一体化的极化电极。

[0883] 可以将以活性炭为主体的极化电极用于两极而制成双电层电容器,还可以是在单侧使用非极化电极的构成,例如以金属氧化物等电池活性物质为主体的正极与以活性炭为主体的极化电极的负极组合而得到的构成;以能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料为主体的负极或锂金属、锂合金的负极、与以活性炭为主体的极化正极组合而得到的构成。

[0884] 此外,也可以使用炭黑、石墨、膨胀石墨、多孔碳、碳纳米管、碳纳米角、科琴黑等碳质材料代替活性炭使用或与活性炭组合使用。

[0885] 作为非极化电极,优选将以能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料为主体、且使该碳材料吸纳锂离子而得到的物质用于电极。在该情况下,电解质可使用锂盐。根据该构成的双电层电容器,可得到进一步高的大于4V的耐电压。

[0886] 电极的制作中的浆料的制备中使用的溶剂优选为溶解粘合剂的溶剂,根据粘合剂的种类,可适当选择N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、异佛尔酮、甲乙酮、乙酸乙酯、乙酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、乙醇、甲醇、丁醇或水。

[0887] 作为极化电极中使用的活性炭,包括酚醛树脂类活性炭、椰子壳类活性炭、石油焦类活性炭等。这些之中,从得到大容量的方面考虑,优选使用石油焦类活性炭或酚醛树脂类活性炭。此外,活性炭的活化处理法中,有水蒸气活化处理法、熔融KOH活化处理法等,从得到更大容量的方面出发,优选使用经过熔融KOH活化处理法的活性炭。

[0888] 作为极化电极中使用的优选的导电材料,可以举出炭黑、科琴黑、乙炔黑、天然石墨、人造石墨、金属纤维、导电性氧化钛、氧化钨。关于极化电极中使用的炭黑等导电材料的混合量,为了得到良好的导电性(低内部电阻),此外考虑到如果过多则制品的容量减小,因此优选在与活性炭的总计量中为1~50质量%。

[0889] 此外,作为极化电极中使用的活性炭,为了得到大容量且低内部电阻的双电层电容器,优选使用平均粒径为20 μm 以下且比表面积为1500~3000 m^2/g 的活性炭。此外,作为用于构成以能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料为主体的电极的优选的碳材料,可以举出天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳小球体、石墨化晶须、气相生长碳纤维、糠醇树脂的烧成品或Novolak树脂的烧成品。

[0890] 集流体只要具有化学、电化学耐腐蚀性即可。作为以活性炭为主体的极化电极的集流体,可以优选使用不锈钢、铝、钛或钽。这些之中,不锈钢或铝是在所得到的双电层电容器的特性和价格的两方面特别优选的材料。作为以能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料为主体的电极的集流体,可优选使用不锈钢、铜或镍。

[0891] 此外,为了使能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料预先吸纳锂离子,有下述方法:(1)将粉末状的锂在能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料中预先混合的方法;(2)在由能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料和粘合剂形成的电极上载置锂箔,使锂箔与电极电接触,在此状态下,通过将该电极浸渍在溶解有锂盐的电解液中来使锂离子化,并使锂离子摄入碳材料中的方法;(3)将由能够可逆地吸纳、脱离锂离子的碳材料和粘合剂形成的电极放置在负侧,将锂金属放置在正侧,浸渍在以锂盐作为电解质的非水系电解液中,通入电流而电化学地使锂以离子化的状态摄入碳材料中的方法。

[0892] 作为双电层电容器,一般而言已知卷绕型双电层电容器、层压型双电层电容器、硬币型双电层电容器等,上述双电层电容器也可以制成这些形式。

[0893] 例如,卷绕型双电层电容器通过下述方式组装:将包含集流体和电极层的层叠体(电极)的正极和负极隔着隔离件卷绕从而制作卷绕元件,将该卷绕元件装入铝制等壳体,在充满电解液、优选非水系电解液后,用橡胶制的封口体封口并密封。

[0894] 作为隔离件,可以使用由以往公知的材料构成的隔离件。例如,可以举出聚乙烯多孔质膜、聚四氟乙烯、聚丙烯纤维、玻璃纤维、纤维素纤维的无纺布等。

[0895] 此外,还可以通过公知的方法制成将片状的正极和负极隔着电解液和隔离件层叠而成的层压型双电层电容器;将正极和负极用垫圈固定并隔着电解液和隔离件构成为硬币型的硬币型双电层电容器。

[0896] 本发明的电解液作为混合动力汽车用、分布式电源用的大型锂离子二次电池用电解液、双电层电容器用电解液是有用的。

[0897] 实施例

[0898] 接着,举出实施例说明本发明,但本发明不仅限于所记载的实施例。

[0899] 实施例和比较例

[0900] (电解液的制备)

[0901] 将碳酸亚乙酯(EC)、以及碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)或丙酸乙酯(EP)以体积比达到30/70的方式进行混合,在其中以达到表1中记载的组成的方式混合各成分,得到非水电解液。此外,将溶剂(1-1)或(1-2)与溶剂(2-1)、(2-2)、(2-3)或(2-4)以体积比达到30/70的方式混合,在其中以达到表2中记载的组成的方式混合各成分,得到非水电解液。

[0902] (铝层压型锂离子二次电池的制作)

[0903] [正极的制作]

[0904] 在表1记载的实施例和比较例中,将作为正极活性物质的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (LNCM)93质量%、作为导电材料的乙炔黑3质量%、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)4质量%在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合并浆料化。将所得浆料涂布在预先涂布有导电助剂的厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔的单面上,干燥,用压制机进行辊压,切出以活性物质层的尺寸计宽50mm、长30mm、且具有宽5mm、长9mm的未涂布部的形状,制成正极。

[0905] 在表2记载的实施例和比较例中,作为正极活性物质,使用 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LNMO),

除此之外,以与上述相同的方式制作正极。

[0906] [负极的制作]

[0907] 向碳质材料(石墨)98质量份中,作为增稠剂和粘接剂,添加羧甲基纤维素钠的水性分散液(羧甲基纤维素钠的浓度1质量%)1质量份和苯乙烯-丁二烯橡胶的水性分散液(苯乙烯-丁二烯橡胶的浓度50质量%)1质量份,用分配器混合而浆料化。将所得浆料涂布在厚度10 μ m的铜箔上,干燥,用压制机进行压延后,切出以活性物质层的尺寸计宽52mm、长32mm、且具有宽5mm、长9mm的未涂布部的形状,制成负极。

[0908] [铝层压单元的制作]

[0909] 使上述正极和负极隔着厚度20 μ m的微孔性聚乙烯膜(隔离件)相对,注入上述得到的非水电解液,在上述非水电解液充分浸透隔离膜等后,密封,进行预充电、熟化,制作锂离子二次电池。

[0910] (电池特性的测定)

[0911] [初期放电容量的评价]

[0912] 在用板夹持上述制造的二次电池并加压的状态下,在25℃下,以相当于1C的电流进行恒流-恒压充电(以下表述为CC/CV充电)(0.1C截止),对于表1的实施例和比较例对应的电池充电至4.1V,对于表2的实施例和比较例对应的电池充电至4.85V;之后,以1C的恒流放电直至3V,将其作为1个循环,由第3循环的放电容量求出初期放电容量。在此,1C表示以1小时放电电池的基准容量的电流值,例如0.2C表示其1/5的电流值。

[0913] [初期电阻的评价]

[0914] 将结束了初期放电容量的评价的电池在25℃下,以1C的恒流充电至达到初期放电容量的一半的容量。将其在25℃下,施加10mV的交流电压振幅,由此测定电池的阻抗谱,求出0.1Hz的实部电阻。

[0915] [保存特性(残留容量、气体量)的评价]

[0916] 将结束初期电阻的评价的电池再次在25℃下进行CC/CV充电(0.1C截止),对于表1的实施例和比较例对应的电池充电至4.1V,对于表2的实施例和比较例对应的电池充电至4.85V,求出电池的体积。求出电池的体积后,在85℃、7天的条件下进行高温保存。高温保存结束后,在25℃下求出电池的体积,由保存试验前后的电池的体积差求出气体量。求出气体量后,在25℃下以1C进行放电直至3V,求出残留容量。

[0917] 求出高温保存后的残留容量相对于初期放电容量的比例,将其记作残留容量率(%)。

[0918] $(\text{残留容量})/(\text{初期放电容量}) \times 100 = \text{残留容量率}(\%)$

[0919] [保存后电阻的评价]

[0920] 将结束了保存特性的评价的电池在25℃下,以1C的恒流充电至达到初期放电容量的一半的容量。将其在25℃下,施加10mV的交流电压振幅,由此测定电池的阻抗谱,求出0.1Hz的实部电阻。

[0921] [保存后低温IV电阻的评价]

[0922] 将结束了上述评价的电池在25℃下,以1C的恒流充电至达到初期放电容量的一半的容量。使其在-20℃下以2.0C放电,测定其10秒时的电压。由放电时的电压的降低算出电阻,记作低温IV电阻。

[0923] 结果示于表1和2。

[0924] [表1]

[0925]

	正极活性物质 (评价电压)	链状碳酸酯 或链状醚		环状碳酸酯		VC		添加剂1		添加剂2		85℃1周的气体量 (将比较例(1-4)的 值记作1时的相对 值)	保存特性 (残留容量率)	初期电阻 (将比较例 (1-4)的值 记作1时的 相对值)	保存后电阻 (将比较例(1- 4)的值记作1 时的相对值)	保存后低温IV (将比较例(1-4) 的值记作1时的 相对值)
		结构	混合比例 (体积%)	结构	混合比例 (体积%)	混合比例 (质量%)	结构	混合比例 (质量%)	结构	混合比例 (质量%)						
实施例1-1	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	0.001	(d-1)	0.5	0.77	85.0	0.71	0.69	0.74	
实施例1-2	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	0.01	(d-1)	0.5	0.76	86.0	0.70	0.68	0.73	
实施例1-3	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	0.1	(d-1)	0.5	0.76	87.0	0.70	0.68	0.72	
实施例1-4	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	0.01	0.76	87.4	0.71	0.70	0.74	
实施例1-5	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	0.1	0.75	87.7	0.69	0.68	0.72	
实施例1-6	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.75	88.0	0.69	0.67	0.71	
实施例1-7	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	1.0	0.75	87.8	0.69	0.67	0.71	
实施例1-8	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	3.0	0.76	87.7	0.69	0.68	0.72	
实施例1-9	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	9.0	0.80	87.0	0.73	0.75	0.76	
实施例1-10	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	3.0	(d-1)	0.5	0.75	87.0	0.70	0.68	0.72	
实施例1-11	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	5.0	(d-1)	0.5	0.76	87.0	0.70	0.68	0.73	
实施例1-12	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	13.0	(d-1)	0.5	0.81	86.4	0.74	0.74	0.77	
实施例1-13	LNMC (4.1V)	DMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.75	86.0	0.69	0.66	0.71	
实施例1-14	LNMC (4.1V)	EP	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.75	86.0	0.70	0.67	0.72	
实施例1-15	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	-	(I-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.80	83.0	0.68	0.65	0.70	
实施例1-16	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-2)	1.0	(d-1)	0.5	0.74	88.5	0.70	0.69	0.73	
实施例1-17	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-3)	1.0	(d-1)	0.5	0.74	88.5	0.71	0.69	0.72	
实施例1-18	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-2)	0.5	0.75	87.0	0.71	0.69	0.74	
实施例1-19	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(d-3)	0.5	0.75	86.0	0.72	0.69	0.74	
实施例1-20	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-1)	0.01	0.79	89.0	0.77	0.71	0.74	
实施例1-21	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-1)	0.1	0.78	89.3	0.75	0.68	0.72	
实施例1-22	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-1)	0.5	0.78	89.9	0.74	0.68	0.71	
实施例1-23	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-1)	1.0	0.78	89.9	0.75	0.68	0.72	
实施例1-24	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-1)	3.0	0.79	89.7	0.75	0.68	0.72	
实施例1-25	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-1)	9.0	0.83	88.9	0.80	0.74	0.77	
实施例1-26	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(a-2)	0.5	0.78	89.0	0.75	0.68	0.72	
实施例1-27	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(c-1)	0.01	0.80	87.2	0.72	0.74	0.68	
实施例1-28	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(c-1)	0.1	0.79	87.5	0.70	0.70	0.67	
实施例1-29	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(c-1)	0.5	0.78	87.8	0.70	0.69	0.66	
实施例1-30	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(I-1)	1.0	(c-1)	1.0	0.78	87.6	0.70	0.70	0.67	

[0926] (续[表1])

实施例1-31	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(c-1)	3.0	0.79	87.5	0.70	0.70	0.67
实施例1-32	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(c-1)	9.0	0.84	86.5	0.74	0.75	0.74
实施例1-33	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(c-2)	0.5	0.78	87.8	0.69	0.68	0.65
实施例1-34	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(c-3)	0.5	0.75	87.8	0.71	0.70	0.67
实施例1-35	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-1)	0.01	0.81	86.4	0.75	0.75	0.74
实施例1-36	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-1)	0.1	0.79	86.7	0.73	0.71	0.72
实施例1-37	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-1)	0.5	0.79	87.0	0.72	0.70	0.71
实施例1-38	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-1)	1.0	0.79	86.8	0.73	0.71	0.72
实施例1-39	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-1)	3.0	0.80	86.7	0.73	0.71	0.72
实施例1-40	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-1)	9.0	0.85	86.0	0.77	0.76	0.77
实施例1-41	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-2)	0.5	0.79	85.0	0.72	0.74	0.75
实施例1-42	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	(b-3)	0.5	0.78	86.0	0.73	0.71	0.74
比较例1-1	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	-	-	1.25	64.0	1.11	1.15	1.18
比较例1-2	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	0.001	-	-	1.02	72.0	1.02	1.02	1.02
比较例1-3	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	0.1	-	-	1.01	73.0	1.01	1.01	1.01
比较例1-4	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	1.0	-	-	1.00	74.0	1.00	1.00	1.00
比较例1-5	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	(f-1)	5.0	-	-	1.00	73.0	1.00	1.02	1.02
比较例1-6	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	-	(f-1)	1.0	-	-	1.11	69.0	0.95	1.02	1.02
比较例1-7	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(d-1)	0.5	1.23	65.0	1.00	1.11	1.18
比较例1-8	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(d-2)	0.5	1.25	64.5	1.01	1.11	1.18
比较例1-9	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(d-3)	0.5	1.23	65.0	1.01	1.11	1.18
比较例1-10	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(a-1)	0.5	1.25	68.0	1.06	1.06	1.16
比较例1-11	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(a-2)	0.5	1.25	67.8	1.06	1.06	1.16
比较例1-12	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(c-1)	0.5	1.23	68.0	1.04	1.06	1.11
比较例1-13	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(c-2)	0.5	1.23	67.0	1.05	1.06	1.11
比较例1-14	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(c-3)	0.5	1.20	67.0	1.06	1.09	1.12
比较例1-15	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(b-1)	0.5	1.22	67.5	1.02	1.06	1.10
比较例1-16	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(b-2)	0.5	1.22	67.0	1.04	1.06	1.11
比较例1-17	LNMC (4.1V)	EMC	70	EC	30	0.5	-	-	(b-3)	0.5	1.20	67.3	1.03	1.09	1.10

[0928] [表2]

[0929]

	正碳活性物质 (评价电压)	链状碳酸酯 或链状酯		环状碳酸酯		VC	添加剂1		添加剂2		85℃1周的气体量 (将比较例(2-4)的 值记作1时的相对 值)	保存特性 (残留容量率)	初期电阻 (将比较例 (2-4)的值 记作1时的 相对值)	保存后电阻 (将比较例(2- 4)的值记作1 时的相对值)	保存后低温IV (将比较例(2-4) 的值记作1时的 相对值)
		结构	混合比例 (体积%)	结构	混合比例 (体积%)		结构	混合比例 (质量%)	结构	混合比例 (质量%)					
实施例2-1	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	0.001	(d-1)	0.5	0.81	75.0	0.77	0.74	0.79
实施例2-2	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	0.01	(d-1)	0.5	0.80	76.0	0.76	0.74	0.78
实施例2-3	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	0.1	(d-1)	0.5	0.79	77.0	0.75	0.72	0.77
实施例2-4	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.01	0.80	77.4	0.77	0.76	0.78
实施例2-5	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.1	0.79	77.7	0.75	0.72	0.76
实施例2-6	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.78	78.0	0.74	0.71	0.76
实施例2-7	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	1.0	0.79	77.8	0.75	0.72	0.76
实施例2-8	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	3.0	0.79	77.7	0.75	0.72	0.76
实施例2-9	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	9.0	0.84	74.2	0.82	0.80	0.82
实施例2-10	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	3.0	(d-1)	0.5	0.79	77.0	0.75	0.72	0.77
实施例2-11	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	5.0	(d-1)	0.5	0.79	77.0	0.76	0.73	0.78
实施例2-12	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	13.0	(d-1)	0.5	0.85	74.3	0.82	0.79	0.86
实施例2-13	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-2)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.78	81.0	0.74	0.71	0.75
实施例2-14	LNMO (4.85V)	(2-2)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.78	78.0	0.74	0.71	0.75
实施例2-15	LNMO (4.85V)	(2-3)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.78	78.0	0.72	0.71	0.75
实施例2-16	LNMO (4.85V)	(2-4)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.78	78.0	0.71	0.72	0.75
实施例2-17	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-1)	0.5	0.80	76.5	0.76	0.73	0.78
实施例2-18	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-2)	1.0	(d-1)	0.5	0.77	78.5	0.77	0.74	0.79
实施例2-19	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-3)	1.0	(d-1)	0.5	0.77	78.5	0.76	0.74	0.78
实施例2-20	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-2)	0.5	0.79	77.0	0.75	0.72	0.78
实施例2-21	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(d-3)	0.5	0.79	76.0	0.77	0.76	0.79
实施例2-22	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-1)	0.01	0.83	79.0	0.75	0.72	0.77
实施例2-23	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-1)	0.1	0.82	79.3	0.74	0.71	0.76
实施例2-24	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-1)	0.5	0.81	79.9	0.75	0.72	0.76
实施例2-25	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-1)	1.0	0.82	79.9	0.75	0.72	0.77
实施例2-26	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-1)	3.0	0.83	79.7	0.75	0.72	0.78
实施例2-27	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-1)	9.0	0.88	74.2	0.81	0.80	0.85
实施例2-28	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(a-2)	0.5	0.81	79.0	0.76	0.73	0.78
实施例2-29	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-1)	0.01	0.84	77.2	0.74	0.71	0.76
实施例2-30	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-1)	0.1	0.83	77.5	0.75	0.71	0.77

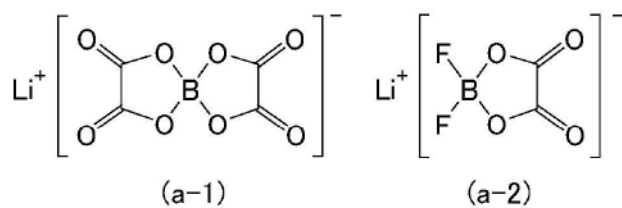
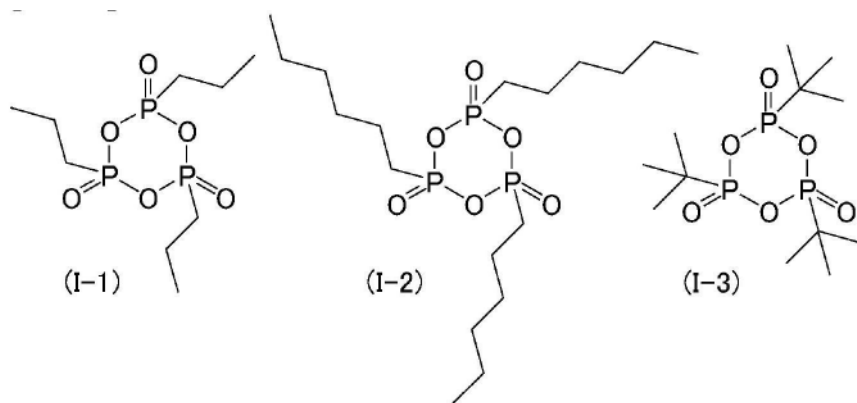
[0930] (续[表2])

[0931]

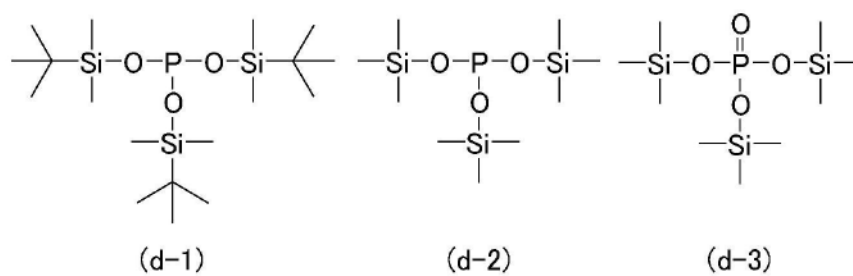
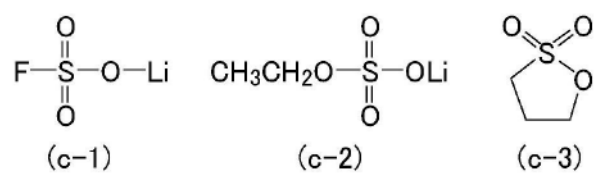
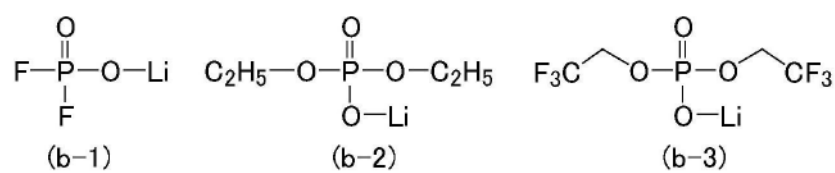
实施例2-31	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-1)	0.5	0.82	77.8	0.72	0.70	0.75
实施例2-32	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-1)	1.0	0.82	77.6	0.76	0.74	0.78
实施例2-33	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-1)	3.0	0.83	77.5	0.76	0.74	0.78
实施例2-34	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-1)	9.0	0.88	74.1	0.82	0.81	0.84
实施例2-35	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-2)	0.5	0.82	77.8	0.77	0.75	0.79
实施例2-36	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(c-3)	0.5	0.79	77.8	0.78	0.75	0.79
实施例2-37	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-1)	0.01	0.85	76.4	0.83	0.77	0.79
实施例2-38	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-1)	0.1	0.83	76.7	0.81	0.74	0.77
实施例2-39	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-1)	0.5	0.83	77.0	0.80	0.72	0.76
实施例2-40	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-1)	1.0	0.83	76.8	0.81	0.73	0.77
实施例2-41	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-1)	3.0	0.84	76.7	0.81	0.74	0.78
实施例2-42	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-1)	9.0	0.90	74.0	0.86	0.80	0.85
实施例2-43	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-2)	0.5	0.83	75.0	0.81	0.73	0.78
实施例2-44	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	(b-3)	0.5	0.82	76.0	0.78	0.79	0.73
比较例2-1	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	-	-	1.25	54.0	1.12	1.15	1.20
比较例2-2	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	0.001	-	-	1.03	62.0	1.02	1.02	1.02
比较例2-3	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	0.1	-	-	1.01	63.0	1.01	1.01	1.01
比较例2-4	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	1.0	-	-	1.00	64.0	1.00	1.00	1.00
比较例2-5	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	(1-1)	5.0	-	-	1.01	63.0	1.00	1.02	1.01
比较例2-6	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	-	(1-1)	1.0	-	-	1.11	59.0	0.95	1.02	1.02
比较例2-7	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(d-1)	0.5	1.25	55.0	1.00	1.11	1.19
比较例2-8	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(d-2)	0.5	1.25	54.5	1.01	1.11	1.19
比较例2-9	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(d-3)	0.5	1.23	55.0	1.01	1.11	1.19
比较例2-10	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(a-1)	0.5	1.25	58.0	1.06	1.06	1.16
比较例2-11	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(a-2)	0.5	1.25	57.8	1.06	1.06	1.16
比较例2-12	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(c-1)	0.5	1.22	58.0	1.04	1.06	1.12
比较例2-13	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(c-2)	0.5	1.23	57.0	1.05	1.06	1.11
比较例2-14	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(c-3)	0.5	1.20	57.0	1.06	1.09	1.12
比较例2-15	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(b-1)	0.5	1.22	57.5	1.02	1.06	1.10
比较例2-16	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(b-2)	0.5	1.22	57.0	1.04	1.06	1.10
比较例2-17	LNMO (4.85V)	(2-1)	70	(1-1)	30	0.5	-	-	(b-3)	0.5	1.20	57.3	1.03	1.09	1.10

[0932] 表中的化合物如下所示。

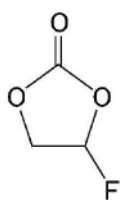
[0933] [化88]



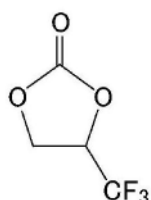
[0934]



[0935] [化89]

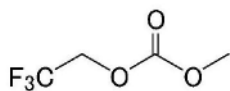


(1-1)

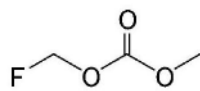


(1-2)

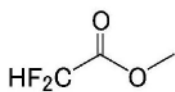
[0936]



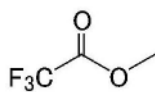
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

[0937] VC:碳酸亚乙烯酯。