

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月1日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/065246 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078503
- (22) 国際出願日: 2013年10月21日(21.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-233286 2012年10月22日(22.10.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野崎 祐 (ONOZAKI, Yu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岩谷 真男 (IWAYA, Masao); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR SECONDARY BATTERIES AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用非水電解液およびリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided are: a nonaqueous electrolyte solution for secondary batteries, which has low reactivity between the positive electrode and the negative electrode and excellent stability for suppressing thermal runaway of a secondary battery, while having excellent battery characteristics such as cycle characteristics and rate characteristics; and a lithium ion secondary battery which uses this nonaqueous electrolyte solution for secondary batteries. A nonaqueous electrolyte solution for secondary batteries, which contains: a lithium salt formed of a specific complex such as lithium difluoro(oxalato)borate; a fluorine-containing solvent (A) that contains at least one compound selected from the group consisting of fluorine-containing ether compounds, fluorine-containing chain carboxylic acid ester compounds and fluorine-containing chain carbonate compounds; and a cyclic carboxylic acid ester compound (B). A lithium ion secondary battery which uses this nonaqueous electrolyte solution for secondary batteries.

(57) 要約: 正極および負極との反応性が小さく、二次電池の熱暴走を抑制する安定性に優れ、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性にも優れた二次電池用非水電解液、ならびに該二次電池用非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池を提供する。ジフルオロ(オキサレート)ホウ酸リチウム等の特定の錯体からなるリチウム塩と、含フッ素エーテル化合物、含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物および含フッ素鎖状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む含フッ素溶媒(A)と、環状カルボン酸エステル化合物(B)と、を含む二次電池用非水電解液。また、該二次電池用非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池。



WO 2014/065246 A1

明 細 書

発明の名称：

二次電池用非水電解液およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用非水電解液およびリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池（以下、単に「二次電池」ということがある。）に用いる非水電解液としては、例えば、含フッ素溶媒、環状カーボネート化合物、環状カルボン酸エステル化合物およびリチウム塩からなる非水電解液が提案されている（特許文献1、2等参照）。

[0003] 一般に、二次電池は使用時にジュール熱によって電池温度が上昇するが、電池温度が150℃を超えるような高温に達すると熱暴走が起きて電池が破損することがある。熱暴走が起きる要因としては、電解液と正極および負極とが反応してそれらが分解することによる発熱が知られている。すなわち、二次電池の温度が、ジュール熱によって、電解液と正極および負極とが反応して熱分解し得る温度に達することで熱暴走が始まる。そのため、二次電池に用いる非水電解液は、正極および負極との反応性が小さく、それらとの反応による発熱が生じ難いことが重要である。

[0004] また、二次電池は、より大きなエネルギーを必要とする電気自動車の車載電源等への適用が盛んに検討されている。そのため、非水電解液には、熱暴走を抑制しつつ、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れていることも求められる。

以上のことから、特許文献1、2のような従来の非水電解液に比べて、熱暴走を抑制できる十分な安定性を得つつ、サイクル特性、レート特性等の電池特性をさらに高めることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本特開2008-192504号公報
 特許文献2：日本特開2008-257988号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

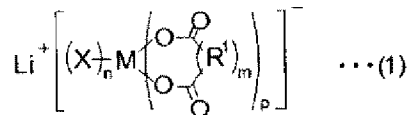
- [0006] 本発明の目的は、正極および負極との反応性が小さく、二次電池の熱暴走を抑制する安定性に優れ、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性にも優れた二次電池用非水電解液、ならびに該二次電池用非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、以下の[1]～[17]の要旨を有する。

[1] 電解質と液状組成物からなる非水電解液であって、前記電解質がリチウム塩であり、前記リチウム塩が、下式(1)で表される化合物を含み、前記液状組成物が、含フッ素エーテル化合物、含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物および含フッ素鎖状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む含フッ素溶媒(A)と、環状カルボン酸エステル化合物(B)とを含む、二次電池用非水電解液。

- [0008] [化1]



- [0009] (ただし、Mはホウ素原子またはリン原子である。R'は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基である。Xはハロゲン原子である。nは0～4の整数である。mは0または1である。pは1または2である。)

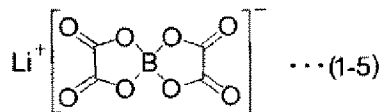
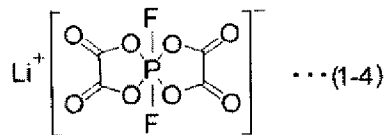
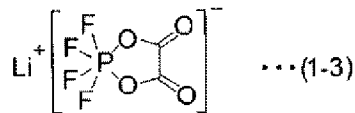
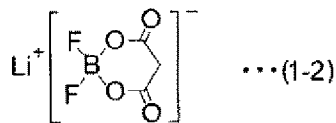
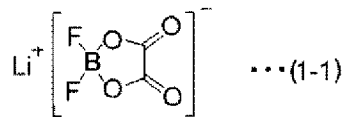
[2] 前記非水電解液中の前記含フッ素溶媒(A)の含有量が30～80質量%である上記[1]に記載の二次電池用非水電解液。

[3] 前記リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数(N_{Li})に対する前記

環状カルボン酸エステル化合物（B）の総モル数（ N_B ）の比率である N_B/N_{Li} が 1.5 ~ 8.0 である上記 [1] または [2] に記載の二次電池用非水電解液。

[4] 前記式（1）で表される化合物が、下式（1-1）～（1-5）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

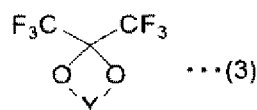
[0010] [化2]



[0011] [5] 前記非水電解液中、前記式（1）で表される化合物の含有量が 0.01 ~ 10 質量% である [1] ~ [4] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[6] 前記含フッ素エーテル化合物が、下式（2）で表される化合物および下式（3）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[0012] [化3]

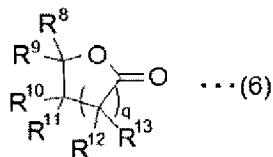


[0013] (ただし、式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のアルキル基、または、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基であり、 R^2 および R^3 の一方または両方は、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基である。

Yは炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のフッ素化アルキレン基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のアルキレン基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のフッ素化アルキレン基である。)

[7] 前記環状カルボン酸エステル化合物(B)が、下式(6)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記[1]～[6]のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[0014] [化4]



[0015] (ただし、 $R^8 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のフッ素化アルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～3のアルキル基である。 q は0～3の整数である。)

[8] 前記含フッ素エーテル化合物が、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHFCF_3$ 、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHFCF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記[1]～[7]のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[9] 前記含フッ素溶媒(A)が、前記含フッ素エーテル化合物を含む上記

[1] ~ [8] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[10] 前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) が、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[11] 前記リチウム塩が LiPF_6 を含む上記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[12] 前記リチウム塩中の前記式 (1) で表される化合物の含有量が 0.05 ~ 95 mol% である上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[13] 前記非水電解液中の、環状カーボネート化合物、フッ素原子を有しない鎖状カーボネート化合物 (以下、「非フッ素系鎖状カーボネート化合物」ともいう。) およびフッ素原子を有しない鎖状カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物 (C) の合計質量に対する環状カルボン酸エステル化合物 (B) の質量の割合が 30 質量% 以下である上記 [1] ~ [12] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[14] 前記非水電解液中のフッ素原子を有しない鎖状カーボネート化合物の含有量が 20 質量% 以下である上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[15] 前記非水電解液中の前記リチウム塩の含有量が 0.5 ~ 1.8 mol/L である上記 [1] ~ [14] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[16] 前記非水電解液中の前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) の含有量が 4 ~ 60 質量% である上記 [1] ~ [15] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液。

[17] リチウムイオンを吸蔵および放出できる材料を活物質とする正極と、リチウム金属、リチウム合金、ならびにリチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を活物質とする負極と、上記 [1] ~ [16] のいずれかに記載の二次電池用非水電解液と、を

有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0016] 本発明の二次電池用非水電解液は、正極および負極との反応性が小さく、二次電池の熱暴走を抑制する安定性に優れ、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性にも優れている。

本発明のリチウムイオン二次電池は、熱暴走を起こし難く安定性に優れ、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性にも優れている。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書中では、特に説明しない限り、式(1)で表される化合物を化合物(1)と示し、他の式についても同様に示す。

本明細書において、フッ素化とは、炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されることをいう。フッ素化アルキル基は、アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換された基である。一部がフッ素化された基中には、水素原子およびフッ素原子が存在する。

[0018] <二次電池用非水電解液>

本発明の二次電池用非水電解液(以下、単に「非水電解液」ということがある。)は、電解質と液状組成物からなる。前記電解質は、リチウム塩である。前記液状組成物は、後述する含フッ素溶媒(A)と、環状カルボン酸エステル化合物(B)と、を含む。

[0019] 非水電解液とは、水を実質的に含まない電解液であり、仮に水を含んでいたとしてもその水分量が該非水電解液を用いた二次電池の性能劣化が見られない範囲の量である電解液である。かかる非水電解液中に含まれ得る水分量は、非水電解液の総質量に対して500質量ppm以下であることが好ましく、100質量ppm以下であることがより好ましく、50質量ppm以下であることが特に好ましい。水分量の下限値は、0質量ppmである。

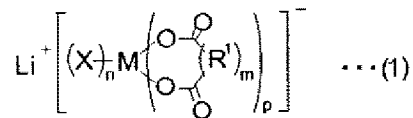
[0020] [リチウム塩]

リチウム塩は、非水電解液中で解離してリチウムイオンを供給する電解質である。

本発明の非水電解液は、リチウム塩として、下記化合物（１）を必須成分として含む。本発明の非水電解液が、リチウム塩として化合物（１）を含むことにより、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液となる。これは、以下のように考えられる。

化合物（１）は、二次電池の充電の際に負極上で分解し、該負極表面に界面抵抗の小さいリチウムイオン導伝性被膜（SEI：Solid electrolyte interface）を形成すると考えられる。従来、このようなSEIを形成する被膜形成剤としては、ビニレンカーボネート（VC）等が知られている。化合物（１）は、VC等の従来 of 被膜形成剤に比べてより界面抵抗が小さい良好なSEIを形成できるため、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液になると考えられる。

[0021] [化5]



[0022] ただし、式（１）中、Mはホウ素原子またはリン原子である。R'は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基である。Xはハロゲン原子である。nは０～４の整数である。mは０または１である。pは１または２である。

[0023] Mがホウ素原子で、pが１の場合、nは２である。

Mがホウ素原子で、pが２の場合、nは０である。

Mがリン原子で、pが１の場合、nは４である。

Mがリン原子で、pが２の場合、nは２である。

pが２の場合、２つのmは、共に０であってもよく、共に１であってもよく、一方が０で他方が１であってもよい。

pが２で、２つのmが共に１の場合、２つのR'は、互いに異なる基であってもよく、同じ基であってもよい。

[0024] R'は、炭素数１～１０のアルキレン基であるが、このアルキレン基は置換

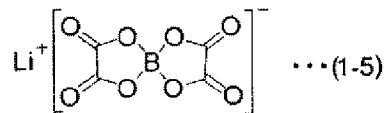
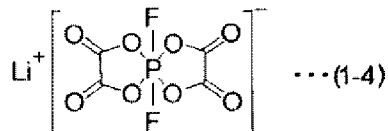
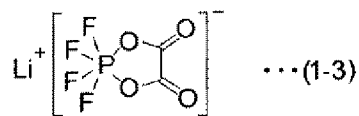
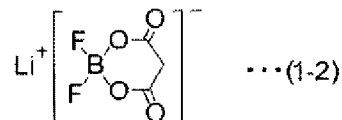
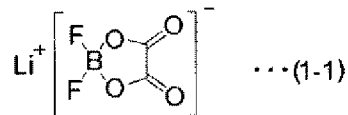
基を有していてもよい。具体的な置換基としては、アルキレン基上の水素原子の代わりにハロゲン原子、鎖状または環状のアルキル基、アリアル基、スルホニル基、シアノ基、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。

Xとしては、フッ素原子、または塩素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

化合物(1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 上記式(1)で表される化合物としては、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液が得られやすい点から、下記化合物(1-1)～(1-5)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0026] [化6]

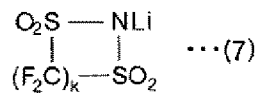


[0027] リチウム塩は、化合物(1)以外の他のリチウム塩を含んでもよい。他のリチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、下記化合物(7)（ただし、kは1～5の整数である。）、 $\text{FSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等が挙げられる。

他のリチウム塩としては、これらの中でも LiPF_6 が好ましい。リチウム塩としては、化合物(1)と LiPF_6 を含むことが特に好ましい。リチウム塩が、 LiPF_6 を含むと、イオン伝導度が良好である。

本発明の非水電解液に含有されるリチウム塩は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

[0028] [化7]



[0029] 本発明の非水電解液に含有されるリチウム塩中の化合物(1)の含有量の下限値は、0.05mol%が好ましく、0.1mol%がより好ましく、0.5mol%がさらに好ましく、1mol%が特に好ましい。化合物(1)の含有量が下限値以上であれば、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液が得られやすい。本発明の非水電解液に含有されるリチウム塩中の化合物(1)の含有量の上限値は、95mol%が好ましく、80mol%がより好ましく、60mol%がさらに好ましく、40mol%が特に好ましい。化合物(1)の含有量が上限値以下であれば、相対的に LiPF_6 の含有量を増やすことで、イオン伝導度に優れた実用性の高い非水電解液が得られやすく、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液が得られやすくなる。

[0030] 本発明の非水電解液に LiPF_6 が含有される場合、リチウム塩中の LiPF_6 の含有量の下限値は、5mol%が好ましく、20mol%がより好ましく、40mol%がさらに好ましく、60mol%が特に好ましい。 LiPF_6 の含有量が下限値以上であれば、イオン伝導度に優れた実用性の高い非水電解液が得られやすい。また、リチウム塩中の LiPF_6 の含有量の上限値は、99.95mol%が好ましく、99.9mol%がより好ましく、99.5mol%がさらに好ましく、99mol%が特に好ましい。 LiPF_6 の含有量が上限値以下であれば、相対的に化合物(1)の含有量を増やすことで、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液が得られや

すくなる。

[0031] 本発明の非水電解液に LiPF_6 が含有される場合、リチウム塩中の化合物(1)と LiPF_6 の合計の含有量の下限値は、50mol%が好ましく、80mol%がより好ましい。リチウム塩中の化合物(1)と LiPF_6 の合計の含有量の上限値は、100mol%である。

[0032] 非水電解液中のリチウム塩の含有量は、特に限定されず、0.5~1.8mol/Lが好ましい。前記リチウム塩の含有量の下限値は、0.8mol/Lがさらに好ましい。前記リチウム塩の含有量の上限値は、1.6mol/Lがさらに好ましい。

質量%に換算すると、非水電解液中のリチウム塩の含有量は、5質量%~25質量%が好ましい。前記リチウム塩の含有量の下限値は、7質量%がより好ましく、8質量%がさらに好ましい。前記リチウム塩の含有量の上限値は、20質量%がより好ましく、17質量%がさらに好ましい。

前記リチウム塩の含有量が下限値以上であれば、イオン伝導度が高い非水電解液となる。また、前記リチウム塩の含有量が上限値以下であれば、リチウム塩が液状組成物に均一に溶解しやすく、また低温条件でもリチウム塩が析出しにくいため、安全性に優れ、かつ実用性の高い電解液が得られやすい。

[0033] 本発明の非水電解液中の化合物(1)の含有量は、0.01~10質量%が好ましい。前記化合物(1)の含有量の下限値は、0.02質量%がより好ましく、0.1質量%がさらに好ましく、0.5質量%が特に好ましい。前記化合物(1)の含有量の上限値は、8質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましい。

前記化合物(1)の含有量が下限値以上であれば、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液が得られやすくなる。前記化合物(1)の含有量が上限値以上であれば、リチウム塩が液状組成物に均一に溶解しやすく、また低温条件でもリチウム塩が析出しにくいため、安全性に優れ、かつ実用性の高い電解液が得られやすい。

[0034] [含フッ素溶媒 (A)]

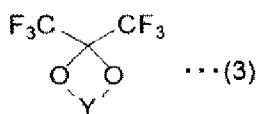
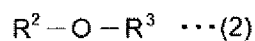
含フッ素溶媒 (A) は、含フッ素エーテル化合物、含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物および含フッ素鎖状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む含フッ素溶媒である。含フッ素溶媒 (A) は、分子内にフッ素原子を有する溶媒であり、難燃性に優れている。

含フッ素溶媒 (A) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。含フッ素溶媒 (A) が 2 種以上の場合、その比率は任意に決定できる。

[0035] 含フッ素溶媒 (A) は、含フッ素エーテル化合物を含むことが好ましい。含フッ素エーテル化合物としては、下記化合物 (2) および下記化合物 (3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

含フッ素エーテル化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。含フッ素エーテル化合物が 2 種以上の場合、その比率は任意に決定できる。

[0036] [化8]



[0037] ただし、式 (2) 中、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基、炭素数 3 ~ 10 のフッ素化シクロアルキル基、エーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 10 のアルキル基、または、エーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 10 のフッ素化アルキル基であり、 R^2 および R^3 の一方または両方は、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基、炭素数 3 ~ 10 のフッ素化シクロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 10 のフッ素化アルキル基である。

また、式 (3) 中、Y は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 5 のフ

ッ素化アルキレン基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のアルキレン基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のフッ素化アルキレン基である。

[0038] 前記アルキル基、およびエーテル性酸素原子を有するアルキル基としては、それぞれ、直鎖構造、分岐構造、または部分的に環状構造を有する基（例えば、シクロアルキルアルキル基）が挙げられる。

化合物（2）における R^2 および R^3 の一方または両方は、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基である。 R^2 および R^3 の一方または両方がこれらの基であると、リチウム塩の非水電解液への溶解性および非水電解液の難燃性が優れる。化合物（2）における R^2 と R^3 は同じであってもよく、異なってもよい。

化合物（2）としては、 R^2 および R^3 が、いずれも炭素数1～10のフッ素化アルキル基である化合物（2-A）、 R^2 がエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基であり、 R^3 が炭素数1～10のフッ素化アルキル基である化合物（2-B）、または R^2 が炭素数1～10のフッ素化アルキル基であり、 R^3 が炭素数1～10のアルキル基である化合物（2-C）が好ましく、化合物（2-A）または化合物（2-C）がより好ましく、化合物（2-A）が特に好ましい。

[0039] 化合物（2）の総炭素数は、少なすぎると沸点が低すぎ、多すぎると高粘度化することから、4～10が好ましく、4～8がより好ましい。化合物（2）の分子量は150～800が好ましく、150～500がより好ましく、200～500が特に好ましい。化合物（2）中のエーテル性酸素原子数は可燃性に影響する。よって、エーテル性酸素原子を有する化合物（2）のエーテル性酸素原子数は、1～4が好ましく、1または2がより好ましく、1が特に好ましい。また化合物（2）中のフッ素含有量が高いと難燃性に優れる。化合物（2）中のフッ素含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

ここで、フッ素含有量とは、分子量に占めるフッ素原子の総質量の割合をいう。

[0040] 化合物(2)は、リチウム塩の液状組成物に対する溶解度に優れることから、 R^2 および R^3 の両方が、アルキル基の水素原子の一部がフッ素化されたアルキル基である化合物が好ましい。

特に、化合物(2)は、リチウム塩の液状組成物に対する溶解度に優れる点から、 R^2 および R^3 の一方または両方が $-CF_2H$ である化合物が好ましい。

[0041] 化合物(2-A)、化合物(2-B)、ならびに化合物(2-A)および化合物(2-B)以外の含フッ素エーテル化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2009/133899号に記載の化合物等が挙げられる。

[0042] 化合物(2)としては、化合物(2-A)が好ましく、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ (商品名:アサヒクリン AE-3000、旭硝子社製)、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、および $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ および $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ からなる群から選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。

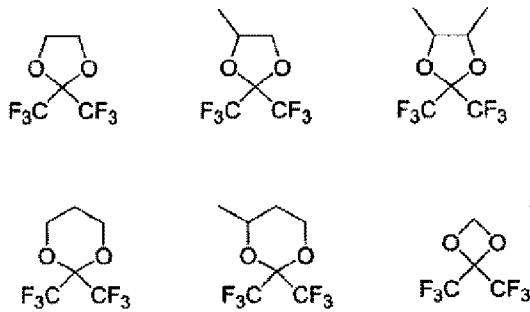
[0043] 化合物(3)において、Yは直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。Yとしては、炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、炭素数2~4のアルキレン基がより好ましい。該アルキレン基は、直鎖構造または分岐構造が好ましい。Yにおけるアルキレン基が分岐構造を有する場合には、側鎖は炭素数1~3のアルキル基またはエーテル性酸素原子を有する炭素数1~3のアルキル基が好ましい。

[0044] 化合物(3)としては、式(3)において、Yが $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、および $-CH_2CH_2CH_2-$ からなる群から選

ばれる1種である化合物が好ましく、Yが $-CH_2CH_2-$ である化合物、およびYが $-CH(CH_3)CH_2-$ である化合物の少なくとも一方がより好ましく、Yが $-CH_2CH_2-$ である化合物、またはYが $-CH(CH_3)CH_2-$ である化合物のいずれか1種であることがさらに好ましい。

化合物(3)の具体例としては、例えば、下式で表される化合物等が挙げられる。

[0045] [化9]



[0046] 化合物(2)および化合物(3)が上記の化合物であると、非水電解液は、リチウム塩を均一に溶解し、難燃性に優れ、イオン伝導度が高い。

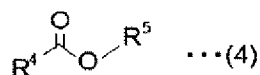
含フッ素エーテル化合物としては、化合物(2)単独、化合物(3)単独、または化合物(2)および化合物(3)の混合物が好ましく、化合物(2)単独、または化合物(3)単独がより好ましい。

本発明の非水電解液が化合物(2)を含有する場合、化合物(2)は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。また、本発明の非水電解液が化合物(3)を含有する場合、化合物(3)は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

[0047] 含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物とは、環構造を有さず、エステル結合を有し、フッ素原子を有する鎖状の化合物である。また、含フッ素鎖状カーボネート化合物とは、環構造を有さず、 $-O-C(=O)-O-$ で表されるカーボネート結合を有し、フッ素原子を有する鎖状の化合物である。

含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物としては、下記化合物(4)からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0048] [化10]



[0049] ただし、式（４）中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に炭素数１～３のアルキル基、または炭素数１～３のフッ素化アルキル基であり、 R^4 および R^5 の一方または両方は、炭素数１～３のフッ素化アルキル基である。

前記アルキル基、フッ素化アルキル基としては、それぞれ、直鎖構造、分岐構造が挙げられる。

化合物（４）における R^4 および R^5 の一方または両方は、炭素数１～３のフッ素化アルキル基である。 R^4 および R^5 の一方または両方を該フッ素化アルキル基にすることで、化合物（４）は耐酸化性および難燃性に優れる。化合物（４）における R^4 と R^5 は同じであってもよく、異なってもよい。

R^4 としては、メチル基、エチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基、またはペンタフルオロエチル基が好ましく、ジフルオロメチル基、またはトリフルオロメチル基がより好ましい。

R^5 としては、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、２－フルオロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、または２，２，２－トリフルオロエチル基が好ましく、メチル基、エチル基、または２，２，２－トリフルオロエチル基がより好ましく、メチル基、またはエチル基が特に好ましい。

[0050] 化合物（４）の総炭素数は、少なすぎると沸点が低すぎ、多すぎると高粘度化することから、３～８が好ましく、３～６がより好ましく、３～５が特に好ましい。化合物（４）の分子量は１００～３００が好ましく、１００～２５０がより好ましく、１００～２００が特に好ましい。また、難燃性に優れることから、化合物（４）中のフッ素含有量は、２５質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましい。

[0051] 化合物（４）の具体例としては、例えば、酢酸（２，２，２－トリフルオロエチル）、ジフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル等が挙げられる。なかでも、入手容易性、およびサイクル特性等

の電池性能に優れる点から、ジフルオロ酢酸メチル、またはトリフルオロ酢酸エチルが好ましい。

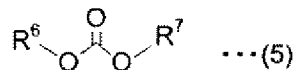
含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物は1種でもよく、2種以上であってもよい。含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物が2種以上の場合、その比率は任意に決定できる。

本発明の非水電解液が化合物(4)を含有する場合、化合物(4)は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物は、化合物(4)を含むことが好ましく、化合物(4)のみからなることがより好ましい。

[0052] 含フッ素鎖状カーボネート化合物としては、下記化合物(5)からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0053] [化11]



[0054] ただし、式(5)中、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基、または炭素数1~3のフッ素化アルキル基であり、 R^6 および R^7 の一方または両方は、炭素数1~3のフッ素化アルキル基である。

[0055] 前記アルキル基、フッ素化アルキル基としては、それぞれ、直鎖構造、分岐構造が挙げられる。

化合物(5)における R^6 および R^7 の一方または両方は、炭素数1~3のフッ素化アルキル基である。 R^6 および R^7 の一方または両方を該フッ素化アルキル基にすることで、リチウム塩の非水電解液への溶解性および難燃性が優れる。化合物(5)における R^6 と R^7 は同じであってもよく、異なってもよい。

[0056] 化合物(5)は、 R^6 および R^7 の両方が炭素数1~3のフッ素化アルキル基である化合物が好ましい。

R^6 および R^7 としては、 CF_3CH_2- 、または $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ が好ましい。

[0057] 化合物（５）の総炭素数は、多すぎると高粘度化することから、４～１０が好ましく、４～７がより好ましい。化合物（５）の分子量は１８０～４００が好ましく、２００～３５０がより好ましく、２１０～３００が特に好ましい。また、難燃性に優れることから、化合物（５）中のフッ素含有量は、２５質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましい。

[0058] 化合物（５）の具体例としては、例えば、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）カーボネート、ビス（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）カーボネート等が挙げられる。なかでも、粘度や入手容易性、および出力特性等の電池性能の点から、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）カーボネートが好ましい。

含フッ素鎖状カーボネート化合物は１種でもよく、２種以上であってもよい。含フッ素鎖状カーボネート化合物が２種以上の場合、その比率は任意に決定できる。

本発明の非水電解液が化合物（５）を含有する場合、化合物（５）は１種のみでもよく、２種以上であってもよい。

含フッ素鎖状カーボネート化合物は、化合物（５）を含むことが好ましく、化合物（５）のみからなることがより好ましい。

[0059] 含フッ素溶媒（Ａ）は、含フッ素エーテル化合物、含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物および含フッ素鎖状カーボネート化合物以外の他の含フッ素溶媒として含フッ素アルカン化合物を含有してもよい。

本発明の非水電解液が含フッ素アルカン化合物を含む場合、非水電解液は、蒸気圧が抑制され、難燃性がさらに優れる。含フッ素アルカン化合物とは、アルカンの水素原子の１個以上がフッ素原子に置換され、水素原子が残っている化合物をいう。含フッ素アルカン化合物としては、炭素数４～１２の含フッ素アルカン化合物が好ましい。炭素数４以上の含フッ素アルカン化合物を用いた場合は、非水電解液の蒸気圧が低く、炭素数が１２以下の含フッ素アルカン化合物であればリチウム塩の溶解度が良好である。

[0060] 含フッ素アルカン化合物中のフッ素含有量は、５０～８０質量％が好まし

い。含フッ素アルカン化合物中のフッ素含有量が50質量%以上であれば、難燃性に優れる。含フッ素アルカン化合物中のフッ素含有量が80質量%以下であれば、リチウム塩の溶解性を保持しやすい。

[0061] 含フッ素アルカン化合物としては、直鎖構造の化合物が好ましく、例えば、 $n-C_4F_9CH_2CH_3$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $n-C_6F_{13}H$ 、 $n-C_8F_{17}H$ 等が挙げられる。これら含フッ素アルカン化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] 含フッ素溶媒(A)として、含フッ素エーテル化合物と、含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物、含フッ素鎖状カーボネート化合物および含フッ素アルカン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを併用する場合、それらの比率は任意に決定できる。

[0063] 本発明の非水電解液中の含フッ素溶媒(A)の含有量は、30~80質量%が好ましい。前記含フッ素溶媒(A)の含有量の下限値は、45質量%がより好ましく、50質量%がさらに好ましく、55質量%が特に好ましい。また、前記含フッ素溶媒(A)の含有量の上限値は、75質量%がより好ましく、73質量%がさらに好ましく、70質量%が特に好ましい。

前記含フッ素溶媒(A)の含有量が下限値以上であれば、非水電解液は、難燃性に優れ、正極反応性および負極反応性が小さく、熱暴走を起こし難く、高い耐高電圧特性を有する。前記含フッ素溶媒(A)の含有量が上限値以下であれば、リチウム塩を均一に溶解させやすく、また低温下においてリチウム塩が析出し難いため、イオン伝導度が低下し難い。

液状組成物中の含フッ素溶媒(A)の含有量は、45~90質量%が好ましく、50~85質量%がより好ましく、55~80質量%がさらに好ましく、60~75質量%が特に好ましい。

[0064] 含フッ素溶媒(A)が含フッ素エーテル化合物を含む場合、含フッ素溶媒(A)中の含フッ素エーテル化合物の含有量は、25~100質量%が好ましい。前記含フッ素エーテル化合物の含有量の下限値は、30質量%がより好ましく、50質量%がさらに好ましく、60質量%が特に好ましく、70

質量%が最も好ましい。

含フッ素溶媒 (A) は、含フッ素エーテル化合物を含むことが特に好ましい。含フッ素溶媒 (α) の総質量に対する含フッ素エーテル化合物の質量の割合は、25~100質量%が好ましく、30~100質量%がより好ましく、50~100質量%がより好ましく、60~100質量%がさらに好ましく、70~100質量%が特に好ましい。含フッ素溶媒 (α) は、含フッ素得エーテル化合物のみからなることが最も好ましい。フッ素溶媒 (α) の総質量に対する含フッ素エーテル化合物の質量の割合が下限値以上である場合、非水電解液の難燃性を得やすく、電池の安全性を高めることが容易になる。

[0065] 本発明の非水電解液の含フッ素溶媒 (A) が含フッ素エーテル化合物を含有する場合、本発明の非水電解液中の含フッ素エーテル化合物の含有量は、10~80質量%が好ましい。前記含フッ素エーテル化合物の含有量の下限値は、20質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましく、45質量%が特に好ましく、50質量%が最も好ましい。また、前記含フッ素エーテル化合物の含有量の上限値は、75質量%がより好ましく、73質量%がさらに好ましく、70質量%が特に好ましい。

非水電解液の総質量に対する含フッ素エーテル化合物の質量の割合が下限値以上である場合、非水電解液の難燃性を得やすく、電池の安全性を高めることが容易になる。非水電解液の総質量に対する含フッ素エーテル化合物の質量の割合が上限値以下である場合、リチウム塩の溶解性を高くしやすく、伝導度に優れサイクル特性や出力特性に優れた非水電解液を得やすい。

[0066] 含フッ素溶媒 (A) が含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物を含む場合、含フッ素溶媒 (A) 中の含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物の含有量は、0.01~50質量%が好ましい。前記含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物の含有量の上限値は、40質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましく、20質量%が特に好ましい。

含フッ素溶媒 (A) が含フッ素鎖状カーボネート化合物を含む場合、含フ

ッ素溶媒（A）中の含フッ素鎖状カーボネート化合物の含有量は、0.01～50質量%が好ましい。前記含フッ素鎖状カーボネート化合物の含有量の上限値は、40質量%がより好ましく、30質量%がさらに好ましく、20質量%が特に好ましい。

[0067] 本発明の非水電解液の含フッ素溶媒（A）が含フッ素アルカン化合物を含有する場合、非水電解液中の含フッ素アルカン化合物の含有量は、0.01～5質量%が好ましい。前記含フッ素アルカン化合物の含有量が0.01質量%以上であれば、蒸気圧が低く、難燃性に優れる。前記含フッ素アルカン化合物の含有量が5質量%以下であれば、リチウム塩の溶解度を維持しやすい。

[0068] [環状カルボン酸エステル化合物（B）]

環状カルボン酸エステル化合物（B）により、含フッ素溶媒（A）にリチウム塩が均一に溶解される。また、本発明では、環状カルボン酸エステル化合物（B）を用いることで、非水電解液と正極および負極とが反応し難くなり、二次電池における熱暴走が起き難くなる。

環状カルボン酸エステル化合物（B）は、分子内にエステル結合を有する環状の化合物である。環状カルボン酸エステル化合物（B）としては、分子内に炭素-炭素不飽和結合を含まない飽和環状カルボン酸エステル化合物が好ましい。

環状カルボン酸エステル化合物（B）における環構造は、4～10員環が好ましく、4～7員環がより好ましく、入手容易な点から、5～6員環がさらに好ましく、5員環が特に好ましい。

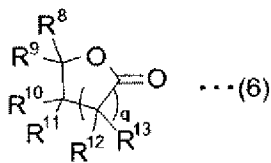
[0069] また、入手容易な点から、環状カルボン酸エステル化合物の総炭素数は4～8が好ましく、4～6がより好ましい。また、環状カルボン酸エステルは、炭素原子、水素原子及び酸素原子のみからなることが好ましく、環構造中に含まれる、 $-C(=O)-O-$ 結合で表わされるエステル結合以外の部分が炭素原子および水素原子のみからなることがより好ましい。

環状カルボン酸エステル化合物（B）の環構造は、直鎖アルキレン基と、

該直鎖アルキレン鎖の両末端を結合する1つのエステル結合とを有する環構造が好ましい。また、環状カルボン酸エステル化合物（B）は、前記直鎖アルキレン基の水素原子の1個以上を置換基で置換した化合物でもよい。置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、フッ素化アルキル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は1～2が好ましく、フッ素化アルキル基の炭素数は1～2が好ましい。

環状カルボン酸エステル化合物としては、下記化合物（6）からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0070] [化12]



[0071] ただし、式（6）中、R⁸～R¹³は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のフッ素化アルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～3のアルキル基である。qは、1～3の整数である。

化合物（6）におけるR⁸～R¹³は、同じであってもよく、異なってもよい。

また、R⁸～R¹³としては、水素原子、メチル基、またはフッ素原子が好ましく、水素原子、メチル基、またはエチル基がより好ましい。

qは、1～2が好ましく、1がより好ましい。

[0072] 化合物（6）としては、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-ヘキサノラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等の環状エステル化合物、および該環状エステル化合物の環を形成する炭素原子に結合する水素原子の1個以上が、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のフッ素化アルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～3のアルキル基に置換された化合物が挙げられる。なかでも、入手容易な点、および熱暴走の抑制効果が高い点から、γ-ブチロ

ラクトンおよび γ -バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、 γ -ブチロラクトンが特に好ましい。

[0073] 環状カルボン酸エステル化合物 (B) は、1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

また、環状カルボン酸エステル化合物 (B) は、化合物 (6) を含むことが好ましく、化合物 (6) のみからなることがより好ましい。

[0074] 本発明の非水電解液中の環状カルボン酸エステル化合物 (B) の含有量は、4～60質量%が好ましい。前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) の含有量の下限値は、7質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましく、15質量%が特に好ましい。前記環状カルボン酸エステル化合物の含有量の上限値は、45質量%がより好ましく、40質量%がさらに好ましく、35質量%が特に好ましい。

前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) の含有量が下限値以上であれば、非水電解液は、リチウム塩を均一に溶解させやすく、伝導度に優れサイクル特性や出力特性に優れた非水電解液を得やすい。また、前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) の含有量が上限値以下であれば、非水電解液は難燃性に優れ、かつ非水電解液と正極および負極との反応性が小さく、熱暴走が起こり難い。また、含フッ素溶媒を多く用いることが可能になるため、電解液の難燃性を改善しやすい。

[0075] 本発明の非水電解液に含まれる、リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数 (N_{Li}) に対する、環状カルボン酸エステル化合物 (B) の総モル数 (N_B) の比率である N_B/N_{Li} は、1.5～8.0が好ましい。前記 N_B/N_{Li} の下限値は、2がより好ましく、2.5がさらに好ましく、3が特に好ましい。また、前記 N_B/N_{Li} の上限値は、7がより好ましく、6.5がさらに好ましく、6が特に好ましい。

前記 N_B/N_{Li} が下限値以上であれば、非水電解液は、リチウム塩を均一に溶解させやすい。また、前記 N_B/N_{Li} が上限値以下であれば、非水電解液は難燃性に優れ、かつ非水電解液と正極および負極との反応性が小さく、熱暴

走が起こり難い。また、含フッ素溶媒を多く用いることが可能になるため、電解液の難燃性を改善しやすい。

[0076] [他の溶媒]

本発明の非水電解液の液状組成物は、含フッ素溶媒（A）および環状カルボン酸エステル化合物（B）以外の他の溶媒を含んでもよい。他の溶媒としては、非水電解液が、リチウム塩の溶解性、イオン伝導度およびサイクル特性や出力特性等の電池特性に優れることから、環状カーボネート化合物、フッ素原子を有しない鎖状カーボネート化合物（以下「非フッ素系鎖状カーボネート化合物」ともいう。）およびフッ素原子を有しない鎖状カルボン酸エステル化合物（以下「非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物」ともいう。）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（C）が好ましい。

[0077] 環状カーボネート化合物とは、環骨格が炭素原子と酸素原子からなる環構造を有する化合物であり、該環構造が $-O-C(=O)-O-$ で表されるカーボネート結合を有する化合物である。

環状カーボネート化合物としては、例えば、飽和環状カーボネート化合物（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン等）、不飽和環状カーボネート化合物（ジメチルビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（4-ビニル-1,3-ジオキサラン-2-オン）、3-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ビス（2-メチルビニル）エチレンカーボネート等。）等が挙げられる。また、環状カーボネート化合物としては、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン（フルオロエチレンカーボネート）、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン（ジフルオロエチレンカーボネート）等の含フッ素環状カーボネート化合物も挙げられる。

[0078] 非フッ素系鎖状カーボネート化合物とは、環構造を有さず、 $-O-C(=O)-O-$ で表されるカーボネート結合を有し、フッ素原子を有さない鎖状の化合物である。

非フッ素系鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等が挙げられる。

[0079] 非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物とは、環構造を有さず、エステル結合を有し、フッ素原子を有さない鎖状の化合物である。

非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物としては、例えば、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル等が挙げられる。

[0080] 本発明の非水電解液は、他の溶媒を含まなくてもよいが、他の溶媒を含む場合は、非水電解液中の他の溶媒の含有量の上限値は、30質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、15質量%がさらに好ましく、10質量%未満が特に好ましい。非水電解液中の他の溶媒の含有量の下限値は0質量%である。前記他の溶媒の含有量が上限値以下であれば、他の溶媒と充電電極との反応を抑制しやすく、安定性に優れた電解液を得られる。また、含フッ素溶媒（A）の含有量を多くしやすいので、難燃性に優れた非水電解液が得られやすい。

本発明の非水電解液が化合物（C）を含む場合、非水電解液中の化合物（C）の含有量の上限値は、30質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、15質量%がさらに好ましく、10質量%未満が特に好ましい。

また、本発明の非水電解液が化合物（C）を含む場合、リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数（ N_{Li} ）に対する、環状カルボン酸エステル化合物（B）の総モル数（ N_B ）と、化合物（C）の総モル数（ N_C ）の和の比率である $(N_B + N_C) / N_{Li}$ は、3～8が好ましい。前記 $(N_B + N_C) / N_{Li}$ の下限値は、3.2がより好ましく、3.5がさらに好ましい。また、前記 $(N_B + N_C) / N_{Li}$ の上限値は、7.5がより好ましく、7がさらに好ましく、6.5が特に好ましく、6が最も好ましい。

前記 $(N_B + N_C) / N_{Li}$ が下限値以上であれば、含フッ素溶媒（A）にリチウム塩を溶解させることが容易になり、また伝導度を上げることが容易になるため電池特性に優れた電解液を得やすい。前記 $(N_B + N_C) / N_{Li}$ が上

限值以下であれば、非水電解液と正極および負極との反応性が小さくなり、二次電池の熱暴走が起き難くなる。また、含フッ素溶媒を多く用いることが可能になるため、電解液の難燃性を改善しやすい。

[0081] 本発明の非水電解液中の環状カーボネート化合物の含有量は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましく、3質量%以下が最も好ましい。

本発明の非水電解液が環状カーボネート化合物を含む場合、非水電解液中の環状カーボネート化合物の含有量は、0.01~20質量%が好ましく、0.01~15質量%がより好ましく、0.01質量%以上10質量%未満がさらに好ましく、0.01~5質量%が特に好ましく、0.01~3質量%が最も好ましい。前記環状カーボネート化合物の含有量が上限値以下であれば、環状カーボネート化合物と充電電極とが反応し難く、非水電解液は安定性および難燃性に優れる。

[0082] 本発明の非水電解液中の非フッ素系鎖状カーボネート化合物の含有量は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましい。

本発明の非水電解液が非フッ素系鎖状カーボネート化合物を含む場合、非水電解液中の非フッ素系鎖状カーボネート化合物の含有量は、非フッ素系環状カーボネート化合物と同様の理由から、0.01~20質量%が好ましく、0.01~15質量%がより好ましく、0.01質量%以上10質量%未満がさらに好ましい。

[0083] 本発明の非水電解液中の非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物の含有量は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましい。

本発明の非水電解液が非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物を含む場合、非水電解液中の非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物の含有量は、非フッ素系環状カーボネート化合物と同様の理由から、0.01~20質量%が好ましく、0.01~15質量%がより好ましく、0.01質量%以上

10質量%未満がさらに好ましい。

[0084] また、環状カルボン酸エステル化合物（B）と化合物（C）の合計質量に対する環状カルボン酸エステル化合物（B）の質量の割合は、40～100質量%が好ましい。前記環状カルボン酸エステル化合物（B）の割合の下限値は、50質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましく、80質量%が特に好ましい。

[0085] また、本発明では、正極および負極との反応性がより低く、熱暴走を起こし難い非水電解液が得られやすくなることから、液状組成物が、アセトニトリル等のニトリル化合物、およびモノグリム（1，2-ジメトキシエタン）等のフッ素原子を有しないエーテル化合物を含まないことが好ましい。

本発明の非水電解液中のニトリル化合物の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

本発明の非水電解液中のフッ素原子を有しないエーテル化合物の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0086] [他の成分]

本発明の非水電解液には、非水電解液の機能を向上させるために、必要に応じて他の成分を含ませてもよい。他の成分としては、例えば、従来公知の過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤、高温保存後の容量維持特性およびサイクル特性を改善するための特性改善助剤、非水電解液の電極合材やセパレータへの含浸を助ける界面活性剤等が挙げられる。

[0087] 過充電防止剤としては、例えば、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、*o*-シクロヘキシルフルオロベンゼン、*p*-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2，4-ジフルオロアニソール、2，5-ジフルオロアニソール、2，6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物が挙げ

られる。過充電防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

非水電解液が過充電防止剤を含有する場合、非水電解液中の過充電防止剤の含有量は、0.01～5質量%であることが好ましい。非水電解液に過充電防止剤を0.01質量%以上含有させることにより、過充電による二次電池の破裂および発火を抑制することがさらに容易になり、二次電池をより安定に使用できる。

[0088] 脱水剤としては、例えば、モレキュラーシーブス、芒硝、硫酸マグネシウム、水素化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウムアルミニウム等が挙げられる。本発明の非水電解液に用いる溶媒は、前記脱水剤で脱水を行った後に精留を行ったものを使用することが好ましい。また、精留を行わずに前記脱水剤による脱水のみを行った溶媒を使用してもよい。

[0089] 高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための特性改善助剤としては、例えば、エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジブチルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、N,N-ジエチルメタンスルホンアミド等の含硫黄化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物；フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等の含フッ素芳香族化合物が挙げられる。これら特性改善助剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

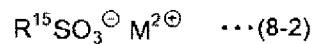
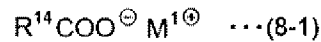
非水電解液が特性改善助剤を含有する場合、非水電解液中の特性改善助剤の含有量は、0.01～5質量%であることが好ましい。

[0090] 界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよく、入手が容易で界面活性効果が高いことから、アニオン性界面活性剤が好ましい。また、界面活

性剤としては、耐酸化性が高く、サイクル特性、レート特性が良好な点から、含フッ素界面活性剤が好ましい。

アニオン性の含フッ素界面活性剤としては、下記化合物（８－１）または化合物（８－２）が好ましい。

[0091] [化13]



[0092] ただし、式中、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に炭素数４～２０のパーフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数４～２０のパーフルオロアルキル基である。

M^1 および M^2 はそれぞれ独立にアルカリ金属または $NH(R^{16})_3$ （ R^{16} は水素原子または炭素数１～８のアルキル基であり、同一の基であっても、異なる基であってもよい。）である。

[0093] R^{14} および R^{15} としては、非水電解液の表面張力を低下させる度合いが良好な点から、炭素数４～２０のパーフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数４～２０のパーフルオロアルキル基が好ましく、溶解性、環境蓄積性の観点から、炭素数４～８のパーフルオロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数４～８のパーフルオロアルキル基がより好ましい。

R^{14} および R^{15} の構造は、直鎖構造でも分岐構造でもよく環構造を含んでもよい。入手容易性、界面活性作用が良好であることから R^{14} および R^{15} の構造は直鎖構造が好ましい。

M^1 および M^2 のアルカリ金属としては、 Li 、 Na 、 K が好ましい。 M^1 および M^2 としては、 NH_4^+ が特に好ましい。

[0094] 化合物（８－１）の具体例としては、例えば、 $C_4F_9COO-NH_4^+$ 、 $C_5F_{11}COO-NH_4^+$ 、 $C_6F_{13}COO-NH_4^+$ 、 $C_5F_{11}COO-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_6F_{13}COO-NH(CH_3)_3^+$ 、 $C_4F_9COO-Li^+$ 、 $C_5F_{11}C$

OO-Li^+ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COO-Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-NH}_4^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-Li}^+$ 、
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COO-Li}^+$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COO-NH}_4^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-Li}^+$ 等の含フッ素カルボン酸塩が挙げられる。

なかでも、非水電解液への溶解性、表面張力を低下させる効果が良好な点から、
 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COO-NH}_4^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COO-Li}^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COO-Li}^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-NH}_4^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO-Li}^+$ 、
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COO-Li}^+$ 、または $\text{C}_2\text{F}_5\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{COO-NH}_4^+$ が好ましい。

[0095] 化合物(8-2)の具体例としては、例えば、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、
 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、
 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO-NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FSO}_3^-\text{Li}^+$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 、
 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$

$\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 等の含フッ素スルホン酸塩が挙げられる。

なかでも、非水電解液への溶解性、表面張力を低下させる効果が良好な点から、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^- \text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^- \text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^- \text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^- \text{NH}_4^+$ 、または $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ が好ましい。

液状組成物が界面活性剤を含有する場合には、界面活性剤は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

[0096] 本発明の非水電解液が界面活性剤を含有する場合、非水電解液中の界面活性剤の含有量の上限値は、5質量%が好ましく、3質量%がより好ましく、2質量%がさらに好ましい。また、下限値は0.05質量%が好ましい。

[0097] 本発明の非水電解液の25℃におけるイオン伝導度の下限値は、0.30 S/mであることが好ましい。非水電解液の25℃におけるイオン伝導度が0.30 S/m未満である電解液を用いた二次電池は、電池特性が悪く、実用性に乏しい。非水電解液の25℃におけるイオン伝導度が0.30 S/m以上であれば、二次電池は電池特性に優れる。

[0098] [非水電解液の好ましい組成]

本発明の非水電解液としては、本発明の目的とする効果を奏することから下記組成1が好ましい。

(組成1)

化合物(1)および LiPF_6 を含むリチウム塩と、化合物(2)～(5)からなる群から選ばれる少なくとも1種の含フッ素溶媒(A)と、化合物(6)と、を含有する非水電解液。

[0099] また、組成2がより好ましい。

(組成2)

化合物(1)および LiPF_6 を含むリチウム塩と、

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、前記式(3)で表されかつYが CH_2CH_2 である化合物、および前記式(3)で表されかつYが $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ である化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種と、
 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含有する非水電解液。

[0100] さらに、組成3が特に好ましい。

(組成3)

化合物(1)および LiPF_6 と、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ および $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種と、
 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種と、を含有する非水電解液。

[0101] 以上説明した本発明の非水電解液は、環状カルボン酸エステル化合物(B)を含むため、正極および負極との反応性が低く、二次電池が熱暴走することを十分に抑制でき、安定性が良好である。また、本発明の非水電解液は、リチウム塩として化合物(1)を含むため、良好な安定性を得つつ、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性に優れている。

[0102] <リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、本発明の非水電解液を有することを特徴とする二次電池である。

[正極]

正極としては、正極活物質と導電付与剤と結着剤を含む正極層が、集電体上に形成されてなる電極が挙げられる。

正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵および放出できる材料であればよく、公知のリチウムイオン二次電池用の正極活物質を採用できる。例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、2種類以上の遷移金属を用いたリチウム含有遷移金属複合酸化物、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、金属酸化物、

オリビン型金属リチウム塩等が挙げられる。

[0103] リチウム含有遷移金属酸化物としては、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等のリチウムマンガン酸化物等が挙げられる。

リチウム含有遷移金属複合酸化物に含有される金属としてはAl、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Yb等が好ましく、例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ （ただし、 $a, b, c > 0$ 、 $a + b + c = 1$ である。）等のリチウム三元系複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、Yb等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。例えば、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

遷移金属酸化物としては、例えば、 TiO_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、遷移金属硫化物としては TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 、金属酸化物としては SnO_2 、 SiO_2 等が挙げられる。

オリビン型金属リチウム塩は、 $\text{Li}_L\text{M}^3_x\text{M}^4_y\text{O}_z\text{F}_g$ （ただし、 M^3 はFe(II)、Co(II)、Mn(II)、Ni(II)、V(II)、またはCu(II)を示し、 M^4 はPまたはSiを示し、 $0 \leq L \leq 3$ 、 $1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $4 \leq z \leq 12$ 、 $0 \leq g \leq 1$ である数をそれぞれ示す。）で示される物質またはこれらの複合体である。例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等が挙げられる。

正極を形成する活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0104] また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物；硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

表面付着物質の量としては、正極活物質に対する質量の下限は0.1質量ppmが好ましく、1質量ppmがより好ましく、10質量ppmが特に好ましい。上限は20質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%が特に好ましい。表面付着物質により、正極活物質表面での非水電解液の酸化反応を抑制でき、電池寿命を向上させることができる。

[0105] 正極活物質としては、放電電圧が高く、かつ電気化学的安定性が高い点から、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等の $\alpha\text{-NaCrO}_2$ 構造を母体とするリチウム含有遷移金属酸化物、または LiMn_2O_4 等のスピネル型構造を母体とするリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

[0106] 導電付与剤としては、炭素材料の他、Al等の金属物質、導電性酸化物の粉末等が挙げられる。

結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の樹脂バイнда、炭化水素ゴムやフッ素ゴム等のゴム系バイндаが挙げられる。

集電体としてはAl等を主体とする金属薄膜が挙げられる。

[0107] [負極]

負極としては、粉末状の負極活物質と導電付与剤と結着剤を含む負極層が、集電体上に形成されてなる電極が挙げられる。

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、ならびにリチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

炭素材料としては、黒鉛、コークス、ハードカーボン等が挙げられる。

リチウム合金としては、Li-Si合金、Li-Al合金、Li-Pb合金、Li-Sn合金等が挙げられる。

[0108] 負極の結着剤および導電付与剤は、正極と同等のものが使用できる。

集電体としては、Cu等を主体とする金属薄膜が使用できる。

なお、負極活物質が、それ自体で形状を保てる場合（例えばリチウム金属薄膜）は、負極活物質のみで負極を形成できる。

[0109] 正極と負極の間には、短絡を防止するためにセパレータを介在させる。セパレータとしては、例えば、多孔膜が挙げられる。非水電解液は該多孔膜に含浸させて用いる。また、多孔膜に非水電解液を含浸させてゲル化させたものをゲル電解質として用いてもよい。

多孔膜としては、非水電解液に対して安定であり、かつ保液性に優れるものが使用でき、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンとテトラフルオロエチレンのコポリマー等のフッ素樹脂、ポリイミド、またはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シートまたは不織布が好ましい。多孔膜の材質はポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましい。またこれらの素材を積層し、2層または3層にしたものを用いてもよい。

セパレータおよび／または電極表面には、耐熱性、形状保持特性を向上させるために、無機微粒子層を設けてもよい。無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア等が挙げられる。

本発明のリチウムイオン二次電池に使用される電池外装体の材質は、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、樹脂材料、フィルム材料等が挙げられる。

[0110] 二次電池の形状は、用途に応じて選択すればよく、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型等のいずれの形状であってもよい。また、正極および負極の形状は、二次電池の形状に合わせて適宜選択することができる。

[0111] 本発明の二次電池の充電電圧は、リチウムに対する電位で4.25V以上が好ましく、4.30V以上がより好ましく、4.35V以上がさらに好ま

しく、4.40V以上が特に好ましい。

[0112] 以上説明した本発明の二次電池は、本発明の非水電解液を用いているため、熱暴走が起き難く安定性が良好であり、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性に優れている。そのため、本発明の二次電池は、携帯電話、携帯ゲーム機、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、電動工具、ノートパソコン、携帯情報端末、携帯音楽プレーヤー、電気自動車、ハイブリット式自動車、電車、航空機、人工衛星、潜水艦、船舶、無停電電源装置、ロボット、電力貯蔵システム等の様々な用途に適用できる。また、本発明の二次電池は、電気自動車、ハイブリット式自動車、電車、航空機、人工衛星、潜水艦、船舶、無停電電源装置、ロボット、電力貯蔵システム等の大型二次電池として特に有効である。

実施例

[0113] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によつては限定されない。例1～3、7、9、11、13、15～21は実施例であり、例4～6、8、10、12、14は比較例である。

[略号]

本実施例中の略号は以下の意味を示す。

L P F : L i P F₆。

L i F O B : ジフルオロ (オキサラト) ホウ酸リチウム (L i B F₂ (C₂O₄)) 。

L i D F O P : ジフルオロビス (オキサラト) リン酸リチウム (L i P F₂ (C₂O₄)₂) 。

L i T F O P : テトラフルオロ (オキサラト) リン酸リチウム (L i P F₄ (C₂O₄)) 。

A E 3 0 0 0 : C F₃ C H₂ O C F₂ C F₂ H (商品名「アサヒクリン AE-3000」、旭硝子社製) 。

H F E 5 5 1 0 : C F₂ H C F₂ C H₂ O C F₂ C H F C F₃。

D F A M : ジフルオロ酢酸メチル。

GBL : γ -ブチロラクトン。

DMC : ジメチルカーボネート。

DEC : ジエチルカーボネート。

PRE : プロピオン酸エチル。

FEC : フルオロエチレンカーボネート。

VC : ビニレンカーボネート。

[0114] [評価用電極の作製]

(負極)

人造黒鉛 (4.25 g) と、導電材であるアセチレンブラック (0.15 g) とを混合し、自転公転式攪拌機 (株式会社シンキー社製、あわとり練太郎AR-E310) を用いて回転数2000 rpmで1分間攪拌する工程を3回行った。次いで、1質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液 (4.25 g) を添加し、さらに前記攪拌機を用いて回転数2000 rpmで5分間攪拌する工程を2回行った。さらに1質量%のカルボキシメチルセルロース水溶液 (4.25 g) を添加し、前記攪拌機を用いて回転数2000 rpmで10分間攪拌した。その後、固形分濃度を40質量%に調整したスチレン-ブタジエンゴム水性分散ラテックス (0.13 g) を添加し、前記攪拌機を用いて回転数2000 rpmで5分間攪拌してスラリを得た。

厚み20 μ mの銅箔上に、前記スラリを150 μ mの厚みで塗工し、乾燥した後、直径16 mmの円形に打ち抜いて評価用電極 (負極) とした。

(正極)

LiCoO₂ (AGCセイミケミカル社製、商品名「セリオンC」、32.0 g) と、カーボンブラック (電気化学工業社製、商品名「デンカブラック」、0.80 g) とを混合し、自転公転式攪拌機 (株式会社シンキー社製、あわとり練太郎AR-E310) を用いて回転数2000 rpmで1分間攪拌する工程を3回行った。次いで、N-メチル-2-ピロリドン (7.50 g) を加えて、前記攪拌機を用いて回転数2000 rpmで3分間攪拌する工程を3回行った。次いで、N-メチル-2-ピロリドン (1.0 g) を加

えて、前記攪拌機を用いて回転数2000rpmで3分間攪拌する工程を3回行った。さらに、ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液(11質量%、7.45g)を加えて、前記攪拌機を用いて回転数2000rpmで1分間攪拌し、スラリーとした。厚さ20 μ mのアルミニウム箔上に前記スラリーを150 μ mの厚みで塗工し、乾燥した後、得られた塗工電極をロールプレスにてプレスし、その後直径15mmの円形に打ち抜いて評価用電極(正極)とした。

[0115] [例1]

リチウム塩であるLPF(0.15g)を、含フッ素溶媒(A)であるAE3000(0.31g)およびHFE5510(0.54g)中に拡散した後、環状カルボン酸エステル化合物(B)であるGBL(0.34g)、および他の溶媒であるDMC(0.15g)を混合し均一な溶液を得た。その後、該溶液に対して、リチウム塩であるLiFOBを濃度が2質量%となるように加えて非水電解液1とした。

非水電解液1中の各成分の含有量を表1に示す。

前記正極と負極を対向させ、各電極の間に、評価用電極セパレータとしてポリオレフィン系微多孔膜を存在させ、前記非水電解液1(0.1mL)を添加し、LiCO₂極-黒鉛極からなるセル1を作製した。

[0116] [例2~21]

リチウム塩等の各化合物の組成を表1に示すように変更した以外は、例1と同様にして非水電解液2~21を得た。また、非水電解液1の代わりに、非水電解液2~21を用いた以外は、例1と同様にしてセル2~21を作製した。

[0117] [充放電試験]

各例で得られたセルを、25 $^{\circ}$ Cにおいて、0.05Cに相当する定電流で3.4V(セル電圧。以下同じ。)まで充電し、さらに0.2Cに相当する定電流で4.35Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、0.2Cに相当す

る定電流で3.0Vまで放電した。この1サイクルにおける充放電の容量をそれぞれ初回充電容量および初回放電容量とし、初回充電容量に対する初回放電容量の割合 $[(\text{初回放電容量}) / (\text{初回充電容量}) \times 100]$ を初回充放電効率(単位:%)とした。

2サイクルから4サイクルまでは、0.2Cに相当する定電流で4.35Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、0.2Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。

5サイクルでは、1.0Cに相当する定電流で4.35Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、1.0Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。

6サイクルから10サイクルまでは、レート試験を実施した。充電は、1.0Cに相当する定電流で4.35Vまで行い、さらに充電下限電圧において電流値が0.02Cに相当する電流となるまで継続した。放電は、6サイクルでは0.1C、7サイクルでは0.2C、8サイクルでは0.5C、9サイクルでは1.0C、10サイクルでは2.0Cに相当する定電流で3.0Vまで行った。電池特性評価として、6サイクルの0.1Cでの放電容量に対する、10サイクルの2.0Cでの放電容量の割合を2.0C放電容量維持率として評価した。

[0118] その後、11サイクルから100サイクルまでは、1.0Cに相当する定電流で4.35Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、1.0Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。

11サイクル目の放電容量に対する、50サイクルの放電容量の割合を50サイクル放電容量維持率として評価した。また、11サイクル目の放電容量に対する、100サイクルの放電容量の割合を100サイクル放電容量維持率として評価した。

各例における初回充放電効率、50サイクル容量維持率、100サイクル

容量維持率、および2.0C放電容量維持率の評価結果を表1に示す。

なお、1Cとは、電池の基準容量を1時間で放電する電流量を意味する。

[0119]

[表1]

表1

非水電解液の種類		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
リチウム塩	g	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13
	mmol	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9
	質量%	10.0	10.0	10.0	10.2	10.0	10.3	10.3	10.3	9.8	9.8	9.8	9.8	10.1	10.1	9.0
合フッ素 溶媒(A)	質量%	2.0	1.0	1.0	-	-	2.0	-	-	1.0	-	2.0	-	2.0	-	3.0
	g	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	1.02	1.02	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
	質量%	20.1	20.1	20.1	20.5	20.1	20.1	20.7	20.7	66.0	66.0	19.8	19.8	20.4	20.4	20.1
環状カルボン 酸エステル 化合物(B)	g	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	-	-	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
	質量%	35.6	35.6	35.6	36.3	35.6	35.6	34.6	34.6	-	-	35.0	35.0	36.2	36.2	35.6
	g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18	0.18	-	-	-
他の溶媒	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.3	11.3	-	-	-
	g	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
	mmol	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
充放電試験	質量%	22.6	22.6	22.6	23.1	22.6	22.6	23.3	23.3	22.3	22.3	22.2	22.2	23.0	23.0	22.6
	g	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
	mmol	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6
初回充放電効率	質量%	9.7	9.7	9.7	9.9	9.7	9.7	-	-	-	-	-	-	-	-	9.7
	g	-	-	-	-	-	-	0.14	0.14	-	-	-	-	-	-	-
	mmol	-	-	-	-	-	-	1.1	1.1	-	-	-	-	-	-	-
50サイクル容量維持率	質量%	-	-	-	-	-	-	9.2	9.2	-	-	-	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	0.12	-
	mmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1.2	-
100サイクル容量維持率	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.2	8.2	-
	mmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.0C放電容量維持率	質量%	-	-	1.0	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	質量%	-	1.0	-	-	-	2.0	-	2.0	1.0	2.0	-	2.0	-	2.0	-
	%	86.5	84.7	86.4	54.5	83.1	87.8	85.1	85.1	86.5	58.8	81.5	76.4	82.6	80.1	85.8
50サイクル容量維持率	%	93.7	96.0	91.8	0.8	45.4	90.5	92.2	82.1	95.5	92.0	93.9	85.4	92.4	76.4	94.5
	%	89.1	91.7	82.1	-	0.6	69.3	88.8	71.8	92.3	86.7	88.9	74.6	85.3	65.8	92.3
	%	91.7	93.0	90.9	-	80.4	91.1	85.9	83.8	92.0	91.5	86.7	86.4	89.2	79.0	91.0

[0120] [表2]

表1(つづき)		非水電解液の種類									
		例16	例17	例18	例19	例20	例21				
リチウム塩	g	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.23				
	mmol	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5				
	質量%	10.0	10.0	12.2	12.1	10.4	15.2				
	質量%	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0				
含フッ素 溶媒(A)	質量%	2.0	-	-	-	-	-				
	質量%	-	2.0	-	-	-	-				
	g	0.31	0.31	0.64	0.48	0.71	0.56				
	質量%	20.1	20.1	51.1	37.9	48.9	37.0				
環状カルボン 酸エステル 化合物(B)	g	0.54	0.54	-	-	-	-				
	質量%	35.6	35.6	-	-	-	-				
	g	0.34	0.34	0.43	0.60	0.34	0.52				
	mmol	4.0	4.0	5.0	7.0	4.0	6.0				
他の溶媒	質量%	22.6	22.6	34.6	48.0	23.6	34.4				
	g	0.15	0.15	-	-	0.22	0.17				
	mmol	1.6	1.6	-	-	2.5	1.9				
	質量%	9.7	9.7	-	-	15.1	11.5				
充放電試験	初回充放電効率	82.6	85.5	81.8	80.6	87.2	84.3				
	50サイクル容量維持率	94.6	93.5	92.3	91.4	95.2	90.3				
	100サイクル容量維持率	92.3	89.4	86.5	85.5	92.6	86.8				
	2.0C放電容量維持率	90.8	91.5	94.6	93.8	95.6	90.5				

[0121] 表1に示すように、含フッ素エーテル化合物を主溶媒とした液状組成物に対して、化合物(1)であるLiFOBを添加した非水電解液を用いた例1では、LiFOBを含まない非水電解液を用いた例4に比べて、良好な初回充放電効率、50サイクル容量維持率、100サイクル容量維持率および2.0C放電容量維持率が得られ、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れていた。

また、非フッ素系環状カーボネート化合物としてVCを併用した例2、9においても、LiFOBを含まない電解液である例6、10に比べて優れた

電池特性が得られた。

また、含フッ素環状カーボネート化合物としてFECを併用した例3においても、LiFOBを含まない電解液である例5に比べて優れた電池特性が得られた。

また、非フッ素系鎖状カーボネート化合物としてDECを用いた例7においても、LiFOBを含まない非水電解液を用いた例8に比べて優れた電池特性が得られた。

また、含フッ素溶媒(A)として含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物であるDFAMを用いた例11においても、LiFOBを含まない例12に比べて優れた電池特性が得られた。

また、他の溶媒として非フッ素系鎖状カルボン酸エステル化合物であるPREを用いた例13においても、LiFOBを含まない例14に比べて優れた電池特性が得られた。

また、LiFOBを3質量%添加した非水電解液である例15においても、良好な電池特性が得られた。

さらに、化合物(1)であるLiTFOPまたはLiDFOPを用いた例16および17においても、良好な電池特性が得られた。また、化合物(1)であるLiFPBを含み、さら環状カルボン酸エステル化合物(B)のリチウム塩に対する当量を変化させた例18及び19、共溶媒としてDMCを用いた例20、LiPF₆濃度を上げた例21においても、良好な電池特性を示した。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の二次電池用非水電解液は、熱暴走を起こし難く安定性に優れ、さらにサイクル特性、レート特性等の電池特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に利用できる。

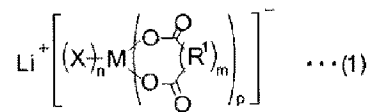
なお、2012年10月22日に出願された日本特許出願2012-233286号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1]

電解質と液状組成物からなる非水電解液であって、
 前記電解質がリチウム塩であり、
 前記リチウム塩が、下式（1）で表される化合物を含み、
 前記液状組成物が、含フッ素エーテル化合物、含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物および含フッ素鎖状カーボネート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む含フッ素溶媒（A）と、環状カルボン酸エステル化合物（B）とを含む、二次電池用非水電解液。

[化1]



（ただし、Mはホウ素原子またはリン原子である。R'は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基である。Xはハロゲン原子である。nは0～4の整数である。mは0または1である。pは1または2である。）

[請求項2]

前記非水電解液中の前記含フッ素溶媒（A）の含有量が30～80質量%である請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

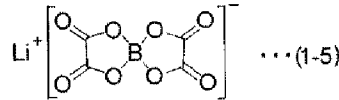
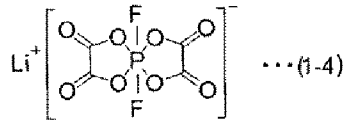
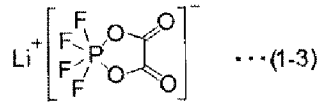
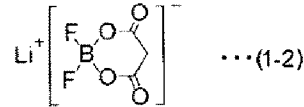
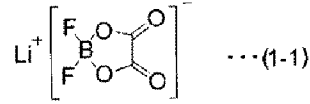
[請求項3]

前記リチウム塩由来のリチウム原子の総モル数（ N_{Li} ）に対する前記環状カルボン酸エステル化合物（B）の総モル数（ N_{B} ）の比率である $N_{\text{B}}/N_{\text{Li}}$ が1.5～8.0である請求項1または2に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項4]

前記式（1）で表される化合物が、下式（1-1）～（1-5）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

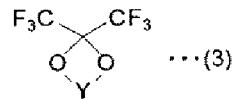
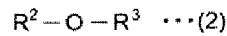
[化2]



[請求項5] 前記非水電解液中、前記式（1）で表される化合物の含有量が0.01～10質量%である請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項6] 前記含フッ素エーテル化合物が、下式（2）で表される化合物および下式（3）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[化3]



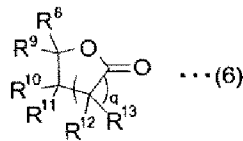
（ただし、R²およびR³はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のアルキル基、または、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基であり、R²およびR³の一方または両方は、炭素数1～10のフッ素化アル

キル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基である。

Yは炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のフッ素化アルキレン基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のアルキレン基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のフッ素化アルキレン基である。)

[請求項7] 前記環状カルボン酸エステル化合物(B)が、下式(6)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[化4]



(ただし、R⁸～R¹³は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のフッ素化アルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～3のアルキル基である。qは0～3の整数である。)

[請求項8] 前記含フッ素エーテル化合物が、CF₃CH₂OCF₂CHF₂、CF₃CH₂OCF₂CHF₂CF₃、CHF₂CF₂CH₂OCF₂CHF₂、CH₃CH₂CH₂OCF₂CHF₂、CH₃CH₂OCF₂CHF₂、およびCHF₂CF₂CH₂OCF₂CHF₂CF₃からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～7のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項9] 前記含フッ素溶媒(A)が、前記含フッ素エーテル化合物を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項10] 前記環状カルボン酸エステル化合物(B)が、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

- [請求項11] 前記リチウム塩がLiPF₆を含む請求項1～10のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項12] 前記リチウム塩中の前記式(1)で表される化合物の含有量が0.05～95mol%である請求項1～11のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項13] 前記非水電解液中の、環状カーボネート化合物、フッ素原子を有しない鎖状カーボネート化合物およびフッ素原子を有しない鎖状カルボン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)の合計質量に対する環状カルボン酸エステル化合物(B)の質量の割合が30質量%以下である、請求項1～12のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項14] 前記非水電解液中のフッ素原子を有しない鎖状カーボネート化合物の含有量が20質量%以下である、請求項1～13のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項15] 前記非水電解液中の前記リチウム塩の含有量が0.5～1.8mol/Lである請求項1～14のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項16] 前記非水電解液中の前記環状カルボン酸エステル化合物(B)の含有量が4～60質量%である請求項1～15のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項17] リチウムイオンを吸蔵および放出できる材料を活物質とする正極と、リチウム金属、リチウム合金、ならびにリチウムイオンを吸蔵および放出できる炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を活物質とする負極と、請求項1～16のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液と、を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/078503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0569, H01M10/052, H01M10/0568

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/115023 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), entire text & US 2009/0023074 A1 & EP 1879252 A1 & CN 101164189 A & KR 10-2007-0121034 A	1-17
A	JP 2003-68358 A (Central Glass Co., Ltd.), 07 March 2003 (07.03.2003), entire text (Family: none)	1-17
A	US 2004/0043299 A1 (Quallion LLC), 04 March 2004 (04.03.2004), entire text & WO 2004/023577 A2 & AU 2003265826 A	1-17

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

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

Date of the actual completion of the international search 14 January, 2014 (14.01.14)	Date of mailing of the international search report 28 January, 2014 (28.01.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-34050 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text & US 2010/0028785 A1 & EP 2151882 A1 & KR 10-2010-0012761 A & CN 101640291 A & AT 523916 T	1-17
A	JP 2008-135273 A (Sony Corp.), 12 June 2008 (12.06.2008), entire text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0569, H01M10/052, H01M10/0568		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/115023 A1 (松下電器産業株式会社) 2006.11.02, 全文 & US 2009/0023074 A1 & EP 1879252 A1 & CN 101164189 A & KR 10-2007-0121034 A	1-17
A	JP 2003-68358 A (セントラル硝子株式会社) 2003.03.07, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	US 2004/0043299 A1 (Quallion LLC) 2004.03.04, 全文 & WO 2004/023577 A2 & AU 2003265826 A	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.01.2014	国際調査報告の発送日 28.01.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9 3 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-34050 A (三星エスディアイ株式会社) 2010.02.12, 全文 & US 2010/0028785 A1 & EP 2151882 A1 & KR 10-2010-0012761 A & CN 101640291 A & AT 523916 T	1-17
A	JP 2008-135273 A (ソニー株式会社) 2008.06.12, 全文 (ファミリーなし)	1-17