

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-107639

(P2017-107639A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2014-86255 (P2014-86255)	(71) 出願人	000000044
(22) 出願日	平成26年4月18日 (2014. 4. 18)		旭硝子株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	小野崎 祐
			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

最終頁に続く

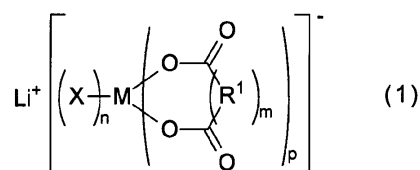
(54) 【発明の名称】 二次電池用非水電解液およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる二次電池用非水電解液およびこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】下式（1）（M：BまたはP、 R^1 ： C_{1-10} アルキレン基、X：ハロゲン原子、n：0～4、m：0または1、p：1または2）で表される化合物を含むリチウム塩と、特定の含フッ素溶媒（A）と、環状カルボン酸エステル化合物（B）と、フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）とを含む、二次電池用非水電解液。

[化1]



【選択図】 なし

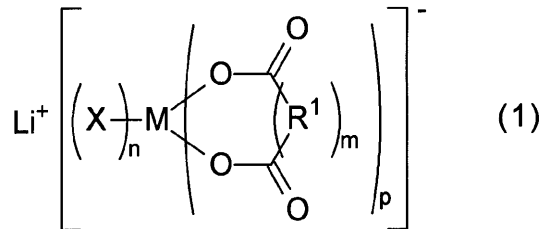
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質と液状組成物とを含む非水電解液であって、
 前記電解質の少なくとも 1 種が、リチウム塩であり、
 前記リチウム塩が、下式（1）で表される化合物の少なくとも 1 種を含み、
 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、フッ素原子を有しない飽
 和環状カーボネート化合物（C）とを含む、二次電池用非水電解液。

【化 1】

10



ただし、

20

M は、ホウ素原子またはリン原子であり、

R¹ 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り、

X は、ハロゲン原子であり、

n は、0 ～ 4 の整数であり、

m は、0 または 1 であり、

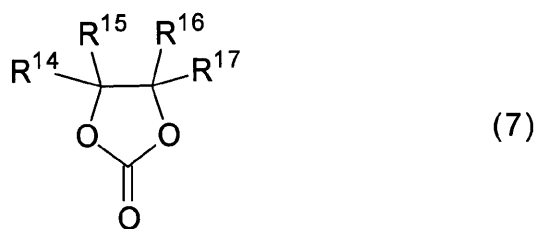
p は、1 または 2 である。

【請求項 2】

前記フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）が、下式（7）で表され
 る化合物の少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の二次電池用非水電解液。

【化 2】

30



ただし、R¹⁴ ～ R¹⁷ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基
 である。

40

【請求項 3】

前記非水電解液の総質量に対する前記フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化
 合物（C）の質量の割合が、0.01 ～ 20 質量％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】

前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素溶媒（A）の質量の割合が、30 ～ 80
 質量％である、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。

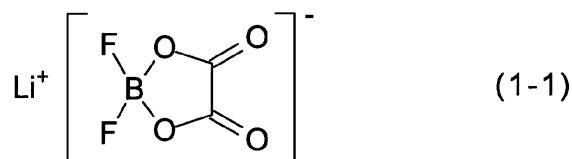
【請求項 5】

前記リチウム塩が、下式（1-1）で表される化合物、下式（1-2）で表される化合

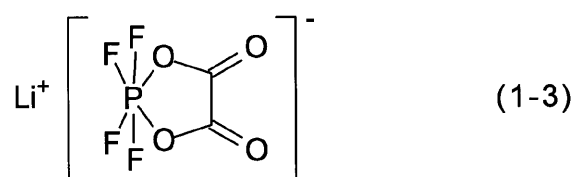
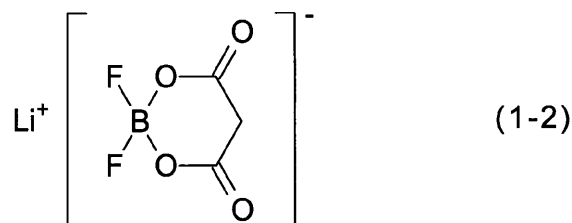
50

物、下式（１－３）で表される化合物、下式（１－４）で表される化合物および下式（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１～４のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

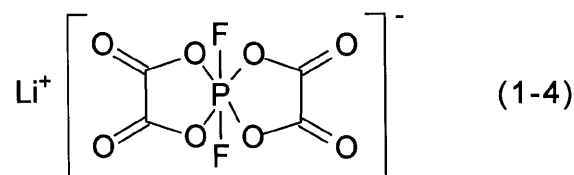
【化３】



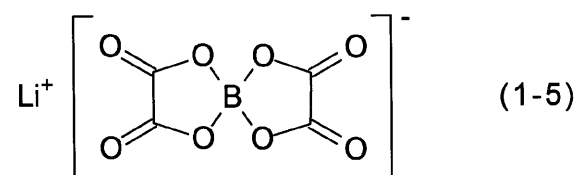
10



20



30



【請求項６】

前記非水電解液の総質量に対する前記式（１）で表される化合物の質量の割合が、０．０１～１０質量％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。

【請求項７】

40

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１～６のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

【化 4】



10

ただし、

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 のいずれか一方または両方は、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り、

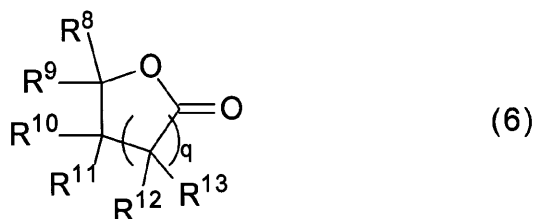
Y は、炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 1～5 のフッ素化アルキレン基、エーテル性酸素原子を有する炭素数 2～5 のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有する炭素数 2～5 のフッ素化アルキレン基である。

20

【請求項 8】

前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) が、下式 (6) で表される化合物の少なくとも 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。

【化 5】



30

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 のアルキル基であり、

q は 0～3 の整数である。

【請求項 9】

前記含フッ素エーテル化合物が、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ 、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2OCF_2CHF_2$ および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の二次電池用非水電解液。

40

【請求項 10】

前記含フッ素溶媒 (A) が、前記含フッ素エーテル化合物である、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】

前記環状カルボン酸エステル化合物 (B) が、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンおよび ϵ -カプ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～

50

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】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 を含む、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】

前記非水電解液の総質量に対するリチウム塩の質量の割合が、5～25質量%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】

前記非水電解液の総質量に対する前記環状カルボン酸エステル化合物(B)の質量の割合が、4～60質量%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。

10

【請求項15】

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1～14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、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【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。

20

【背景技術】

【0002】

電池特性(サイクル特性、レート特性、初回充放電効率)が良好なりチウムイオン二次電池を得ることができる非水電解液としては、下記のものが提案されている。

リチウム塩と液状組成物とを含み、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種の含フッ素溶媒と、環状カルボン酸エステル化合物と、不飽和環状カーボネートおよび／または含フッ素環状カーボネートを含む非水電解液(特許文献1)

。

【0003】

しかし、該非水電解液であっても、電池や充放電条件によってはリチウムイオン二次電池の電池特性(サイクル特性、レート特性、初回充放電効率)はいまだ不十分であり、リチウムイオン二次電池の電池特性をさらに高めることができる非水電解液が望まれている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2013/146359号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

本発明の目的は、電池特性(サイクル特性、レート特性、初回充放電効率)に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる二次電池用非水電解液、および電池特性(サイクル特性、レート特性、初回充放電効率)に優れる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】

【0006】

本発明は、以下の構成を有する。

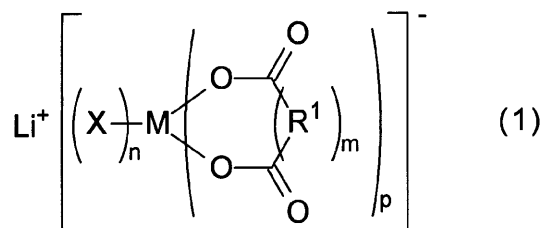
[1] 電解質と液状組成物とを含む非水電解液であって、前記電解質の少なくとも1種が、リチウム塩であり、前記リチウム塩が、下式(1)で表される化合物の少なくとも1

50

種を含み、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、フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（Ｃ）とを含む、二次電池用非水電解液。

【０００７】

【化１】



10

【０００８】

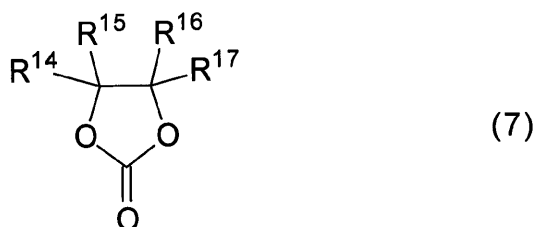
ただし、Mは、ホウ素原子またはリン原子であり、R¹は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基であり、Xは、ハロゲン原子であり、nは、０～４の整数であり、mは、０または１であり、pは、１または２である。

〔２〕前記フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（Ｃ）が、下式（７）で表される化合物の少なくとも１種である、〔１〕の二次電池用非水電解液。

20

【０００９】

【化２】



30

【００１０】

ただし、R¹⁴～R¹⁷は、それぞれ独立に水素原子または炭素数１～６のアルキル基である。

〔３〕前記非水電解液の総質量に対する前記フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（Ｃ）の質量の割合が、０．０１～２０質量％である、〔１〕または〔２〕に記載の二次電池用非水電解液。

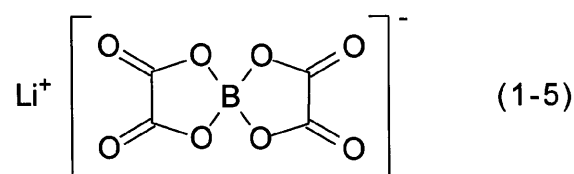
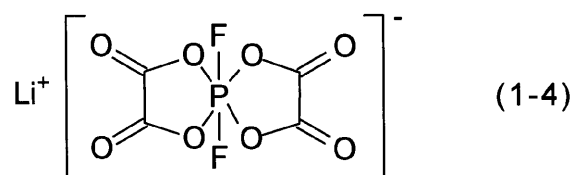
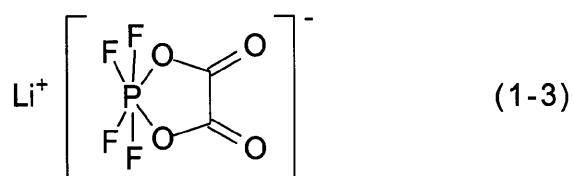
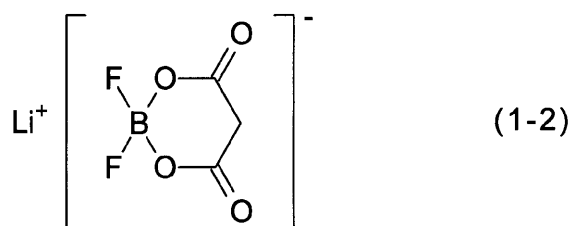
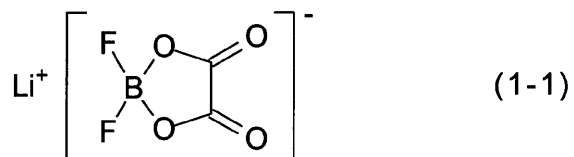
〔４〕前記非水電解液の総質量に対する前記含フッ素溶媒（Ａ）の質量の割合が、３０～８０質量％である、〔１〕～〔３〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

〔５〕前記リチウム塩が、下式（１－１）で表される化合物、下式（１－２）で表される化合物、下式（１－３）で表される化合物、下式（１－４）で表される化合物および下式（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、〔１〕～〔４〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

40

【００１１】

【化 3】



【0012】

〔6〕前記非水電解液の総質量に対する前記式（1）で表される化合物の質量の割合が、0.01～10質量%である、〔1〕～〔5〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

〔7〕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、〔1〕～〔6〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

【0013】

【化 4】



【0014】

ただし、 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

20

30

40

50

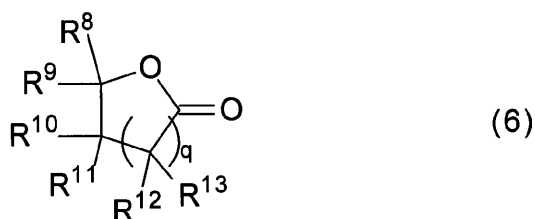
10のシクロアルキル基、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基であり、 R^2 および R^3 のいずれか一方または両方は、炭素数1～10のフッ素化アルキル基、炭素数3～10のフッ素化シクロアルキル基、またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～10のフッ素化アルキル基であり、Yは、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～5のフッ素化アルキレン基、エーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有する炭素数2～5のフッ素化アルキレン基である。

〔8〕前記環状カルボン酸エステル化合物（B）が、下式（6）で表される化合物の少なくとも1種である、〔1〕～〔7〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

10

【0015】

【化5】



20

【0016】

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のアルキル基であり、 q は0～3の整数である。

〔9〕前記含フッ素エーテル化合物が、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ 、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2OCF_2CHF_2$ および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である、〔1〕～〔8〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

30

〔10〕前記含フッ素溶媒（A）が、前記含フッ素エーテル化合物である、〔1〕～〔9〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

〔11〕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、 γ -バレロラクトンおよび ϵ -カプ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、〔1〕～〔10〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

〔12〕前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ を含む、〔1〕～〔11〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

〔13〕前記非水電解液の総質量に対するリチウム塩の質量の割合が、5～25質量%である、〔1〕～〔12〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

〔14〕前記非水電解液の総質量に対する前記環状カルボン酸エステル化合物（B）の質量の割合が、4～60質量%である、〔1〕～〔13〕のいずれかの二次電池用非水電解液。

40

〔15〕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、〔1〕～〔14〕のいずれかの二次電池用非水電解液とを有する、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0017】

本発明の二次電池用非水電解液によれば、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池は、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放

50

電効率)に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「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に性能劣化が見られない範囲の量である電解液を意味する。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50質量ppm以下が好ましく、100質量ppm以下がより好ましく、50質量ppm以下が特に好ましい。水分量の下限値は、0質量ppmである。

「液状組成物」は、含フッ素溶媒(A)、環状カルボン酸エステル化合物(B)およびフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物(C)を含む。

電解質、含フッ素溶媒(A)、環状カルボン酸エステル化合物(B)およびフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物(C)以外の他の化合物(他の溶媒、添加剤等)は、「他の成分」と定義され、電解質および液状組成物とは区別される。

すなわち、本発明における非水電解液は、電解質、含フッ素溶媒(A)、環状カルボン酸エステル化合物(B)およびフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物(C)を必須成分とする。

「含フッ素エーテル化合物」とは、エーテル結合を有し、フッ素原子を有する鎖状または環状の化合物を意味する。

「含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物」とは、鎖状構造中にエステル結合を有し、エステル結合を有する環構造を有さず、フッ素原子を有する鎖状の化合物を意味する。

「含フッ素鎖状カーボネート化合物」とは、鎖状構造中に $-O-C(=O)-O-$ で表されるカーボネート結合を有し、カーボネート結合を有する環構造を有さず、フッ素原子を有する鎖状の化合物を意味する。

「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意味する。

「環状カルボン酸エステル化合物」とは、環骨格の一部としてエステル結合を有する環状の化合物を意味する。

「フッ素原子を有しない飽和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とからなり、環骨格の一部として $-O-C(=O)-O-$ で表されるカーボネート結合を有し、分子内に炭素-炭素不飽和結合およびフッ素原子を有しない環状の化合物を意味する。

「フッ素化」および「含フッ素」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意味する。

「フッ素化アルキル基」とは、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を意味する。一部がフッ素化された基の中には、水素原子およびフッ素原子が存在する。

「ペルフルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子の全部がフッ素原子に置換された基を意味する。

「炭素-炭素不飽和結合」とは、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を意味する。

【0019】

<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、単に非水電解液とも記す。)は、電解質と液状組成物を含み、必要に応じて他の成分を含む。

非水電解液の25℃におけるイオン伝導度の下限値は、0.30S/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0.30S/m以上であれば、二次電池の電池特性がさらに優れる。

【0020】

〔電解質〕

電解質の少なくとも1種は、リチウム塩である。

電解質は、リチウム塩のみであってもよく、リチウム塩と、リチウム塩以外の電解質との併用であってもよい。リチウム塩以外の電解質としては、モノフルオロリン酸またはジフルオロリン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、 NaPF_6 等が挙げられる。

【0021】

(リチウム塩)

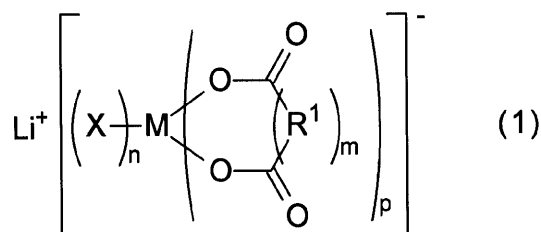
リチウム塩は、非水電解液中で解離してリチウムイオンを供給する。

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。

10

【0022】

〔化6〕



20

【0023】

ただし、Mは、ホウ素原子またはリン原子であり、 R^1 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り、Xは、ハロゲン原子であり、nは、0～4の整数であり、mは、0または1であり、pは、1または2である。

【0024】

Mがホウ素原子であり、pが1である場合、nは2である。

Mがホウ素原子であり、pが2である場合、nは0である。

Mがリン原子であり、pが1である場合、nは4である。

Mがリン原子であり、pが2である場合、nは2である。

pが2である場合、2つのmはともに0であってもよく、ともに1であってもよく、一方が0で他方が1であってもよい。

30

pが2であり、2つのmがともに1である場合、2つの R^1 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。

【0025】

R^1 の置換基としては、ハロゲン原子、鎖状または環状のアルキル基、アリール基、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、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。

【0026】

非水電解液が、リチウム塩として化合物(1)を含むことによって、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。

40

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等が知られている。化合物(1)は、ビニレンカーボネート等の従来の被膜形成剤に比べて界面抵抗がより小さい良好な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。

【0027】

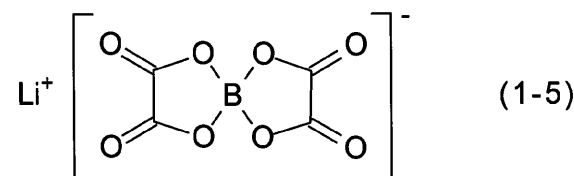
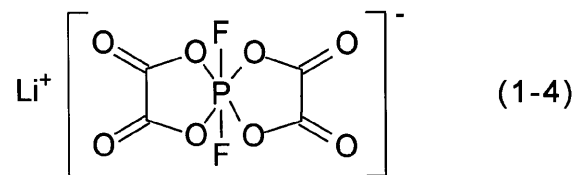
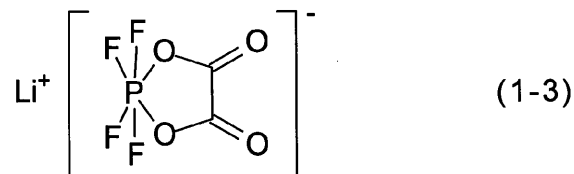
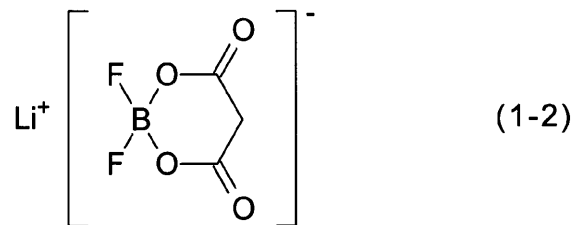
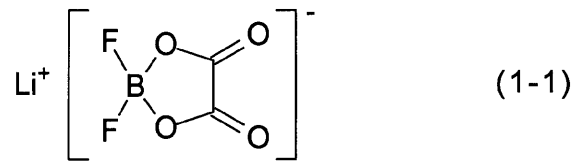
リチウム塩は、サイクル特性、レート特性等の電池特性に優れた非水電解液が得られやすい点から、下記化合物(1-1)～化合物(1-5)からなる群から選ばれる少なくと

50

も 1 種を含むことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

【 化 7 】



【 0 0 2 9 】

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、 LiPF_6 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiPO_2F_2 、下記化合物 (11) (ただし、 k は 1 ~ 5 の整数である。)、 $\text{FSO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFH}\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CFHCF}_3$ 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



【 0 0 3 1 】

他のリチウム塩としては、 LiPF_6 を含むことが好ましい。すなわち、リチウム塩と

しては、化合物（１）と LiPF_6 との組み合わせが特に好ましい。リチウム塩として LiPF_6 を含むと、イオン伝導度が良好となり、電池特性に優れる。

他のリチウム塩は、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。

【００３２】

〔液状組成物〕

液状組成物は、含フッ素溶媒（Ａ）と、環状カルボン酸エステル化合物（Ｂ）と、フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（Ｃ）とを含む。

【００３３】

（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。

【００３４】

含フッ素エーテル化合物：

含フッ素溶媒（Ａ）は、リチウム塩の溶解性、難燃性、非水電解液のイオン伝導度が高くなる点から、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、リチウム塩の溶解性、難燃性、非水電解液のイオン伝導度が高くなる点から、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。

【００３５】

〔化９〕



【００３６】

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 のいずれか一方または両方は、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。

【００３７】

化合物（２）における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（シクロアルキルアルキル基等）が挙げられる。

化合物(2)における R^2 および R^3 のいずれか一方または両方は、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 のいずれか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。

【0038】

化合物(2)としては、リチウム塩の溶解性、難燃性、非水電解液のイオン伝導度が高くなる点から、 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)と、 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)と、 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)および化合物(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点から、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、小さすぎると沸点が低すぎ、大きすぎると高粘度化する点から、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、1～4が好ましく、1または2がより好ましく、1がさらに好ましい。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。

化合物(2)中のフッ素含有量は、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましい。化合物(2)中のフッ素含有量が高いと、難燃性に優れる。フッ素含有量は、分子量に占めるフッ素原子の総質量の割合である。

【0040】

化合物(2)としては、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 の両方が、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く、 R^2 および R^3 のいずれか一方または両方が、 $-CF_2H$ である化合物がより好ましい。

【0041】

化合物(2-A)および化合物(2-B)の具体例、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、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、リチウム塩の溶解性に優れ、難燃性に優れ、粘度が低く、沸点が低すぎない点から、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ （旭硝子社製、アサヒクリン AE-3000）、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ 、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CH_3CH_2OCF_2CHF_2$ および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ および $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2CF_3$ 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)におけるYは、直鎖構造であってもよく、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】

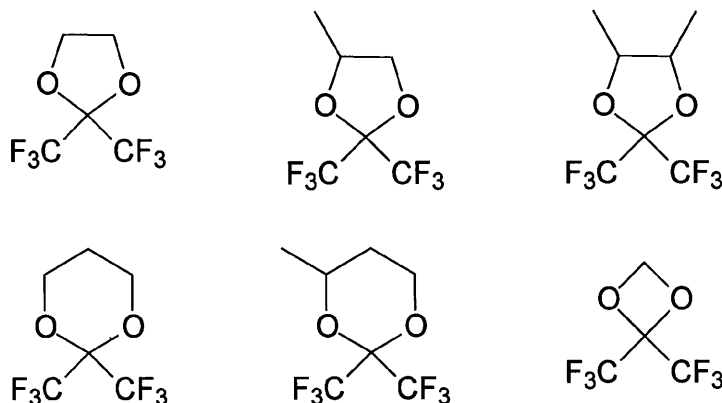
化合物(3)としては、式(3)において、Yが $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ からなる群から選ばれる1種である化合物が好ましく、Yが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である化合物およびYが $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ である化合物のいずれか一方または両方がより好ましく、Yが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である化合物およびYが $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ である化合物のいずれか一方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、下式で表される化合物等が挙げられる。

【0045】

【化10】

10



20

【0046】

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)単独がより好ましい。化合物(2)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。化合物(3)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0047】

含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物：

30

含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物は、粘度や沸点等の点から、下記化合物(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。含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。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。化合物(4)を含む場合、化合物(4)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0048】

【化11】



40

【0049】

ただし、 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 のいずれか一方または両方は、炭素数1～3のフッ素化アルキル基である。

【0050】

化合物(4)におけるアルキル基、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。

50

R⁴ および R⁵ のいずれか一方または両方は、炭素数 1～3 のフッ素化アルキル基である。R⁴ および R⁵ のいずれか一方または両方を炭素数 1～3 のフッ素化アルキル基にすることによって、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 R⁴ および R⁵ は同じであってもよく、異なってもよい。

【0051】

R⁴ としては、粘度や沸点、もしくは化合物の入手性の点から、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、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、トリフルオロメチル基がより好ましい。

R⁵ としては、粘度や沸点、もしくは化合物の入手性の点から、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、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、2, 2, 2-トリフルオロエチル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましい。

【0052】

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点から、3～8 が好ましく、3～6 がより好ましく、3～5 がさらに好ましい。

化合物 (4) の分子量は、小さすぎると沸点が低すぎ、大きすぎると高粘度化する点から、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。

化合物 (4) 中のフッ素含有量は、難燃性に優れる点から、25 質量% 以上が好ましく、30 質量% 以上がより好ましい。

【0053】

化合物 (4) の具体例としては、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。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、トリフルオロ酢酸エチルが好ましい。

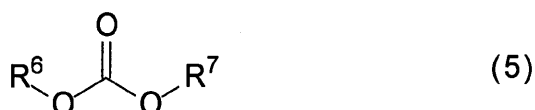
【0054】

含フッ素鎖状カーボネート化合物：

含フッ素鎖状カーボネート化合物は、粘度や沸点等の点から、下記化合物 (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。含フッ素鎖状カーボネート化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてよい。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。化合物 (5) を含む場合、化合物 (5) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてよい。

【0055】

【化 12】



【0056】

ただし、R⁶ および R⁷ 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、R⁶ および R⁷ のいずれか一方または両方は、炭素数 1～3 のフッ素化アルキル基である。

【0057】

化合物 (5) におけるアルキル基、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。

R⁶ および R⁷ のいずれか一方または両方は、炭素数 1～3 のフッ素化アルキル基である。R⁶ および R⁷ のいずれか一方または両方を炭素数 1～3 のフッ素化アルキル基にすることによって、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 および R^7 は同じであってもよく、異なってもよい。

【0058】

化合物（5）としては、粘度や沸点、もしくは化合物の入手性の点から、 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- 、 $CHF_2CF_2CH_2-$ が好ましい。

【0059】

化合物（5）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点から、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、小さすぎると沸点が低すぎ、大きすぎると高粘度化する点から、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。

化合物（5）中のフッ素含有量は、難燃性に優れる点から、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。

【0060】

化合物（5）の具体例としては、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。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。

【0061】

他の含フッ素溶媒：

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等を含んでいてもよい。含フッ素アルカン化合物を含む場合、非水電解液の蒸気圧が抑制され、難燃性がさらに優れる。

【0062】

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。炭素数が4以上の含フッ素アルカン化合物であれば、非水電解液の蒸気圧が低くなる。炭素数が12以下の含フッ素アルカン化合物であれば、リチウム塩の溶解性が良好である。

【0063】

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。

【0064】

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、 $n-C_4F_9CH_2CH_3$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2CH_3$ 、 $n-C_6F_{13}H$ 、 $n-C_8F_{17}H$ 等が挙げられる。含フッ素アルカン化合物は、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よい。

【0065】

（環状カルボン酸エステル化合物（B））

液状組成物が環状カルボン酸エステル化合物を含むことによって、含フッ素溶媒（A）にリチウム塩が均一に溶解される。また、環状カルボン酸エステル化合物（B）を含むことによって、非水電解液と電極とが反応しにくくなり、二次電池における熱暴走が起きにくくなる。環状カルボン酸エステル化合物（B）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よい。

【0066】

環状カルボン酸エステル化合物（B）としては、酸化還元反応への安定性の点から、分子内に炭素-炭素不飽和結合を有し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

10

20

30

40

50

～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。

【0067】

環状カルボン酸エステル化合物（B）の環構造は、粘度および酸化還元反応への安定性の点から、エステル結合を1つ有する環構造が好ましい。

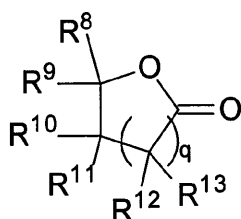
環状カルボン酸エステル化合物（B）は、アルキレン基の水素原子の1個以上を置換基で置換した化合物でもよい。置換基としては、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、フッ素化アルキル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は1～2が好ましく、フッ素化アルキル基の炭素数は1～2が好ましい。

【0068】

環状カルボン酸エステル化合物（B）は、酸化還元反応への安定性、構造の安定性、および粘度の点から、下記化合物（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。化合物（6）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よい。

【0069】

【化13】



(6)

【0070】

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のアルキル基であり、qは、0～3の整数である。

【0071】

R⁸～R¹³は、同じであってもよく、異なってもよい。

R⁸～R¹³としては、酸化還元反応への安定性、粘度および化合物の入手性の点から、水素原子、メチル基、フッ素原子が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましい。

qは、粘度および化合物の入手性の点から、1～2が好ましく、1がより好ましい。

【0072】

化合物（6）としては、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。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、γ-バレロラクトンおよびε-カプ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】

（フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C））

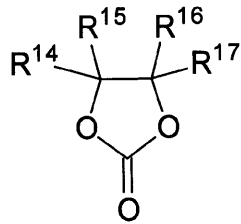
非水電解液が、リチウム塩として化合物（1）を含み、かつ液状組成物としてフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）を含むことによって、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）に優れた非水電解液となる。フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてよい。

【0074】

フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）は、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）の点から、下記化合物（7）を含むことが好ましく、化合物（7）のみからなることがより好ましい。化合物（7）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よい。

【0075】

【化14】



(7)

10

【0076】

ただし、 $R^{14} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。

化合物（7）におけるアルキル基としては、直鎖構造、分岐構造が挙げられる。

$R^{14} \sim R^{17}$ は、同じであってもよく、異なってもよい。

$R^{14} \sim R^{17}$ としては、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）の点から、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましい。

20

【0077】

化合物（7）の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）の点から、エチレンカーボネートが好ましい。

【0078】

〔他の成分〕

非水電解液は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、リチウム塩、含フッ素溶媒（A）、環状カルボン酸エステル化合物（B）およびフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）以外の他の化合物（他の溶媒、添加剤等）を含んでもよい。

30

【0079】

（他の溶媒）

非水電解液は、含フッ素溶媒（A）、環状カルボン酸エステル化合物（B）およびフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）以外の他の溶媒を含んでもよい。

他の溶媒としては、含フッ素飽和環状カーボネート化合物、フッ素原子を有しない飽和鎖状カーボネート化合物、飽和環状スルホン化合物等があげられる。

【0080】

含フッ素飽和環状カーボネート化合物としては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。

40

【0081】

フッ素原子を有しない飽和鎖状カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。

飽和環状スルホン化合物としては、スルホラン、3-メチルスルホラン等が挙げられる。

【0082】

（添加剤）

非水電解液には、非水電解液の機能を向上させるために、必要に応じて従来公知の添加

50

剤を含ませてもよい。添加剤としては、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤、特性改善助剤、界面活性剤等が挙げられる。

【0083】

過充電防止剤：

過充電防止剤としては、芳香族化合物（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、*tert*-ブチルベンゼン、*tert*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等）、芳香族化合物の部分フッ素化物（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）、含フッ素アニソール化合物（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）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。

10

【0084】

脱水剤：

脱水剤としては、たとえば、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。非水電解液に用いる液状組成物や他の溶媒としては、脱水剤で脱水を行った後に精留を行ったものが好ましい。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ものであってもよい。

【0085】

特性改善助剤：

特性改善助剤は、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ものである。特性改善助剤としては、たとえば、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-アセチニル-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）、含硫黄化合物（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）、炭化水素化合物（ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等）が挙げられる。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。

20

30

【0086】

界面活性剤：

界面活性剤は、電極合材やセパレータへの非水電解液の含浸を助けるものである。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点から、アニオン性界面活性剤が好ましい。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。界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0087】

〔各成分の割合〕

（リチウム塩の割合）

非水電解液の総質量に対するリチウム塩の質量の割合の下限値は、5質量%が好ましく、7質量%がより好ましく、8質量%がさらに好ましい。非水電解液の総質量に対するリチウム塩の質量の割合の上限値は、25質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、17質量%がさらに好ましい。

40

リチウム塩の割合が前記下限値以上であれば、非水電解液のイオン伝導度が高くなる。リチウム塩の割合が前記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ない。

【0088】

50

リチウム塩の総モル数に対する化合物(1)のモル数の割合の下限値は、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。リチウム塩の総モル数に対する化合物(1)のモル数の割合の上限値は、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)の割合が前記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。化合物(1)の割合が前記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なる。

【0089】

非水電解液に LiPF_6 が含まれる場合、リチウム塩の総モル数に対する LiPF_6 のモル数の割合の下限値は、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。リチウム塩の総モル数に対する LiPF_6 のモル数の割合の上限値は、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 の割合が前記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。 LiPF_6 の割合が前記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。

【0090】

非水電解液に LiPF_6 が含まれる場合、リチウム塩の総モル数に対する化合物(1)および LiPF_6 の合計のモル数の割合の下限値は、50mol%が好ましく、80mol%がより好ましい。リチウム塩の総モル数に対する化合物(1)および LiPF_6 の合計のモル数の割合の上限値は、100mol%である。

【0091】

非水電解液の総質量に対する化合物(1)の質量の割合の下限値は、0.01質量%が好ましく、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。非水電解液の総質量に対する化合物(1)の質量の割合の上限値は、10質量%が好ましく、8質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましい。

化合物(1)の割合が前記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。化合物(1)の割合が前記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ない。

【0092】

(含フッ素溶媒(A)の割合)

非水電解液の総質量に対する含フッ素溶媒(A)の質量の割合の下限値は、30質量%が好ましく、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。非水電解液の総質量に対する含フッ素溶媒(A)の質量の割合の上限値は、80質量%が好ましく、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。

含フッ素溶媒(A)の割合が前記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、熱暴走を起こしにくく、高い耐高電圧特性を有する。含フッ素溶媒(A)の割合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にくいため、イオン伝導度が低下しにくい。

【0093】

液状組成物の総質量に対する含フッ素溶媒(A)の質量の割合の下限値は、45質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、55質量%がさらに好ましく、60質量%が特に好ましい。液状組成物の総質量に対する含フッ素溶媒(A)の質量の割合の上限値は、90質量%が好ましく、85質量%がより好ましく、80質量%がさらに好ましく、75質量%が特に好ましい。

含フッ素溶媒（Ａ）の割合が前記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、熱暴走を起こしにくく、高い耐高電圧特性を有する。含フッ素溶媒（Ａ）の割合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にくいいため、イオン伝導度が低下しにくい。

【００９４】

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）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の下限値は、２５質量％が好ましく、３０質量％がより好ましく、５０質量％がさらに好ましく、６０質量％がさらに好ましく、７０質量％が特に好ましい。含フッ素溶媒（Ａ）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の上限値は、１００質量％である。

10

含フッ素溶媒（Ａ）は、リチウム塩の溶解性、非水電解液の難燃性およびイオン伝導度が高くなる点から、含フッ素エーテル化合物のみからなることが特に好ましい。

【００９５】

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む場合、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の下限値は、１０質量％が好ましく、２０質量％がより好ましく、３０質量％がさらに好ましく、４５質量％がさらに好ましく、５０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の上限値は、８０質量％が好ましく、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。

【００９６】

20

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）の総質量に対する含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物の質量の割合の下限値は、０．０１質量％が好ましい。含フッ素溶媒（Ａ）の総質量に対する含フッ素鎖状カルボン酸エステル化合物の質量の割合の上限値は、５０質量％が好ましく、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。

【００９７】

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）の総質量に対する含フッ素鎖状カーボネート化合物の質量の割合の下限値は、０．０１質量％が好ましい。含フッ素溶媒（Ａ）の総質量に対する含フッ素鎖状カーボネート化合物の質量の割合の上限値は、５０質量％が好ましく、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。

30

【００９８】

含フッ素溶媒（Ａ）が含フッ素アルカン化合物を含む場合、非水電解液の総質量に対する含フッ素アルカン化合物の質量の割合は、０．０１～５質量％が好ましい。含フッ素アルカン化合物の割合が０．０１質量％以上であれば、蒸気圧が低く、難燃性に優れる。含フッ素アルカン化合物の割合が５質量％以下であれば、リチウム塩の溶解性を維持しやすい。

【００９９】

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選ばれた少なくとも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。

40

【０１００】

（環状カルボン酸エステル化合物（Ｂ）の割合）

非水電解液の総質量に対する環状カルボン酸エステル化合物（Ｂ）の質量の割合の下限値は、４質量％が好ましく、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。非水電解液の総質量に対する環状カルボン酸エステル化合物（Ｂ）の質量の割合の上限値は、６０質量％が好ましく、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。

環状カルボン酸エステル化合物（Ｂ）の割合が前記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し、かつ非水電解液と電極との反応性が小さく、熱暴走が起こり

50

にくい。環状カルボン酸エステル化合物（B）の割合が上限値以下であれば、非水電解液は難燃性に優れる。

【0101】

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 N_B / N_{Li} の下限値は、1.5 が好ましく、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。 N_B / N_{Li} の上限値は、5.5 が好ましく、5 がより好ましく、4.5 がさらに好ましく、4.2 が特に好ましい。

N_B / N_{Li} が前記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し、かつ非水電解液と電極との反応性が小さく、熱暴走が起こりにくい。 N_B / N_{Li} が前記上限値以下であれば、非水電解液は難燃性に優れる。

10

【0102】

（フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）の割合）

非水電解液の総質量に対するフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）の質量の割合の下限値は、0.01 質量% が好ましく、0.05 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。非水電解液の総質量に対するフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）の質量の割合の上限値は、20 質量% が好ましく、15 質量% がより好ましく、13 質量% がさらに好ましく、10 質量% が特に好ましい。

フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）の割合が前記下限値以上であれば、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）に優れた非水電解液が得られやすい。フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C）の割合が前記上限値以下であれば、電解液の粘度が高くなりすぎず、レート特性に優れた電解液になりやすい。

20

【0103】

（他の成分の割合）

非水電解液が他の溶媒を含む場合、非水電解液の総質量に対する他の溶媒の質量の割合の上限値は、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% が特に好ましい。非水電解液の総質量に対する他の溶媒の質量の割合の下限値は0 質量% である。

30

他の溶媒の割合が上限値以下であれば、他の溶媒と電極との反応を抑制しやすく、安定性に優れた非水電解液が得られる。また、含フッ素溶媒（A）の含有量を多くしやすいため、難燃性に優れた非水電解液が得られやすい。

【0104】

非水電解液が含フッ素飽和環状カーボネート化合物を含む場合、非水電解液の総質量に対する含フッ素飽和環状カーボネート化合物の質量の割合は、0.01～20 質量% が好ましく、0.01～15 質量% がより好ましく、0.01～10 質量% がさらに好ましく、0.01～5 質量% がさらに好ましく、0.01～3 質量% が特に好ましい。

含フッ素飽和環状カーボネート化合物の割合が上限値以下であれば、含フッ素飽和環状カーボネート化合物と電極とが反応しにくく、非水電解液は安定性および難燃性に優れる。

40

【0105】

非水電解液がフッ素原子を有しない飽和鎖状カーボネート化合物を含む場合、非水電解液の総質量に対するフッ素原子を有しない飽和鎖状カーボネート化合物の質量の割合は、0.01～30 質量% が好ましく、0.01～20 質量% がより好ましい。

フッ素原子を有しない飽和鎖状カーボネート化合物の割合が上限値以下であれば、フッ素原子を有しない飽和鎖状カーボネート化合物と電極とが反応しにくく、非水電解液は安定性および難燃性に優れる。

【0106】

液状組成物が飽和環状スルホン化合物を含む場合、非水電解液の総質量に対する飽和環

50

状スルホン化合物の質量の割合は、0.01～20質量%が好ましく、0.01～15質量%がより好ましく、0.01～10質量%がさらに好ましく、0.01～5質量%が特に好ましい。

飽和環状スルホン化合物の割合が前記上限値以下であれば、飽和環状スルホン化合物と電極とが反応しにくく、非水電解液は安定性に優れ、難燃性に優れる。

【0107】

非水電解液が過充電防止剤を含む場合、非水電解液の総質量に対する過充電防止剤の質量の割合は、0.01～5質量%が好ましい。

非水電解液の割合が前記下限値以上であれば、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。

10

【0108】

非水電解液が特性改善助剤を含む場合、非水電解液の総質量に対する特性改善助剤の質量の割合は、0.01～5質量%が好ましい。

【0109】

非水電解液が界面活性剤を含む場合、非水電解液の総質量に対する界面活性剤の質量の割合の上限値は、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。非水電解液の総質量に対する界面活性剤の質量の割合の下限値は、0.05質量%が好ましい。

【0110】

[作用機序]

20

以上説明した本発明の非水電解液にあっては、リチウム塩が化合物(1)を含み、液状組成物がフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物(C)を含むことで、電極活物質表面に良好な保護被膜を形成することができるため、電池特性(サイクル特性、レート特性、初回充放電効率)に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができると推定される。

【0111】

<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ものである。

【0112】

30

[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。

【0113】

(正極活物質)

正極活物質は、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い、正極活物質としては、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。正極活物質としては、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。正極活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0114】

リチウム含有遷移金属酸化物としては、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂等)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂等)、リチウムマンガン酸化物(LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等)等が挙げられる。

【0115】

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等が好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、リチウム三元系複合酸化物(Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(ただし、a、b、c>0、a+b+c=1である。)等)、これら

50

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。

リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、下記のものが挙げられる。

LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂、
 LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、
 LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、
 LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、
 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、
 LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄等。

10

【0116】

遷移金属酸化物としては、TiO₂、MnO₂、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃等が挙げられる。

遷移金属硫化物としては、TiS₂、FeS、MoS₂等が挙げられる。

金属酸化物としては、SnO₂、SiO₂等が挙げられる。

【0117】

オリビン型金属リチウム塩は、Li_LM³_xM⁴_yO_zF_g（ただし、M³は、Fe(II)、Co(II)、Mn(II)、Ni(II)、V(II)またはCu(II)であり、M⁴は、PまたはSiであり、0 ≤ L ≤ 3、1 ≤ x ≤ 2、1 ≤ y ≤ 3、4 ≤ z ≤ 12、0 ≤ g ≤ 1である。）で表される物質またはこれらの複合体である。

20

オリビン型金属リチウム塩としては、下記のものが挙げられる。

LiFePO₄、
 Li₃Fe₂(PO₄)₃、
 LiFeP₂O₇、
 LiMnPO₄、
 LiNiPO₄、
 LiCoPO₄、
 Li₂FePO₄F、
 Li₂MnPO₄F、
 Li₂NiPO₄F、
 Li₂CoPO₄F、
 Li₂FeSiO₄、
 Li₂MnSiO₄、
 Li₂NiSiO₄、
 Li₂CoSiO₄等。

30

【0118】

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附着したものをを用いることもできる。表面附着物質としては、酸化物（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）、硫酸塩（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）、炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）等が挙げられる。

40

正極活物質に対する表面附着物質の量の下限値は、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。正極活物質に対する表面附着物質の量の上限値は、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。表面附着物質によって、正極活物質の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。

【0119】

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、α-NaCrO₂構造を母体とするリチウム含有遷移金属酸化物（LiCoO₂、LiNiO₂、

50

LiMnO_2 等)、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 (LiMn_2O_4 等) が好ましい。

【0120】

(導電付与剤)

導電付与剤としては、炭素材料、金属物質 (Al 等)、導電性酸化物の粉末等が挙げられる。

【0121】

(結着剤)

結着剤としては、樹脂バインダ (ポリフッ化ビニリデン等)、ゴム系バインダ (炭化水素ゴム、フッ素ゴム等) が挙げられる。

【0122】

(集電体)

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。

【0123】

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

【0124】

(負極活物質)

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。

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。

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。

【0125】

(導電付与剤、結着剤)

負極の結着剤および導電付与剤は、正極と同等のものをを用いることができる。

【0126】

(集電体)

集電体としては、Cu 等を主体とする金属薄膜が挙げられる。

【0127】

[セパレータ]

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、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。

【0128】

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をを用いることができる。多孔膜としては、多孔性シートまたは不織布が好ましい。多孔膜を積層し、2 層または 3 層にしたものをを用いてもよい。

多孔膜の材料としては、フッ素樹脂 (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)、ポリイミド、ポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレン等) が挙げられ、耐酸化性、透気度、入手性等の点から、ポリオレフィンが好ましい。

【0129】

セパレータおよび電極のいずれか一方または両方の表面には、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。

【0130】

[電池外装体]

10

20

30

40

50

電池外装体の材料としては、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。

【0131】

[形状]

リチウムイオン二次電池の形状は、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。

【0132】

[充電電圧]

本発明のリチウムイオン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。

【0133】

[作用機序]

以上説明した本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明の非水電解液を用いているため、電池特性（サイクル特性、レート特性、初回充放電効率）に優れる。

【実施例】

【0134】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。

例1～10は実施例であり、例11～14は比較例である。

【0135】

[評価用セルの作製]

(負極)

人造黒鉛(9.1g)を、自転公転式攪拌機(シンキー社製、あわとり練太郎AR-E310)を用いて回転数2000rpmで1分間攪拌した。2質量%のカルボキシメチルセルローズ水溶液(9.0g)を添加し、前記攪拌機を用いて回転数2000rpmで1分間攪拌する工程を2回行った。蒸留水(4.7g)を添加し、前記攪拌機を用いて回転数2000rpmで1分間攪拌する工程を2回行った。固形分濃度を34質量%に調整したテトラフルオロエチレン-プロピレンゴム水性分散ラテックスバインダ(0.26g)を添加し、前記攪拌機を用いて回転数2000rpmで1分間攪拌して電極塗工用スラリーを得た。

厚さ20μmの銅箔上に、前記スラリーを210μmの厚さで塗工し、乾燥した後にロールプレス機により空隙率15～25%となるようにプレスし、その後直径16mmの円形に打ち抜いて評価用電極(負極)とした。

【0136】

(正極)

LiCoO₂(AGCセイメケミカル社製、32.0g)と、カーボンブラック(電気化学工業社製、0.8g)とを混合し、自転公転式攪拌機(シンキー社製、あわとり練太郎AR-E310)を用いて回転数2000rpmで30秒間攪拌する工程を3回行った。N-メチル-2-ピロリドン(6.0g)を加えて前記攪拌機を用いて回転数2000rpmで5分間攪拌する工程を4回行った。N-メチル-2-ピロリドン(0.8g)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。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20μmのアルミニウム箔上に、前記スラリーを180μmの厚さで塗工し、乾燥した後、ロールプレス機により空隙率35～40%となるようにプレスし、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。

【0137】

(セル)

正極と負極とを対向させ、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、非水電解液（0.02 mL）を添加し、 LiCOO_2 極－黒鉛極からなるセルを作製した。

【0138】

[充放電試験]

セルを、25℃において、0.05 Cに相当する定電流で3.4 Vまで充電し、さらに0.2 Cに相当する電流で4.35 Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02 Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、0.2 Cに相当する電流で3.0 Vまで放電した。下式から初回充放電効率を求めた。

$$\text{初回充放電効率} = \{ (\text{初回放電容量}) / (\text{初回充電容量}) \times 100 \}$$

10

【0139】

2サイクルから4サイクルまでは、0.2 Cに相当する電流で4.35 Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02 Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、0.2 Cに相当する電流で3.0 Vまで放電した。5サイクルでは、0.5 Cに相当する電流で4.35 Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02 Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、1.0 Cに相当する電流で3.0 Vまで放電した。

【0140】

6サイクルから11サイクルはレート試験を実施した。充電は、0.5 Cに相当する電流で4.35 Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02 Cに相当する電流となるまでを行った。放電は、6サイクルは0.1 C、7サイクルは0.2 C、8サイクルは0.5 C、9サイクルは1.0 C、10サイクルは2.0 Cに相当する電流で3.0 Vまで放電した。レート特性の評価として、0.1 C放電時の放電容量に対する1.0 C放電時の放電容量維持率を測定した。

20

【0141】

12サイクルから100サイクルまで、0.5 Cに相当する電流で4.35 Vまで充電し、さらに充電下限電圧において電流値が0.02 Cに相当する電流となるまで充電を行った。その後、0.5 Cに相当する電流で3.0 Vまで放電した。12サイクル目の放電容量に対する、50サイクルおよび100サイクルの放電容量維持率によってサイクル特性の評価を行った。

30

【0142】

[化合物]

実施例にて用いた化合物および略号は、下記のとおりである。

（リチウム塩）

LPF: LiPF_6 、

LiFOB: 化合物（1-1）。

【0143】

（含フッ素溶媒（A））

AE3000: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ （旭硝子社製、AE-3000）。

【0144】

（環状カルボン酸エステル化合物（B））

GBL: γ -ブチロラクトン。

【0145】

（フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物（C））

EC: エチレンカーボネート。

【0146】

（他の成分）

DMC: ジメチルカーボネート、

EMC: エチルメチルカーボネート、

VC: ビニレンカーボネート、

40

50

FEC：4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン。

【0147】

[例1]

リチウム塩であるLPF (0.15 g) およびLiFOB (1.9 g) を、含フッ素エーテル溶媒 (A) であるAE3000 (0.71 g) 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 (0.34 g)、フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物 (C) であるEC (0.03 g) および化合物 (D) であるDMC (0.22 g) を混合して非水電解液1とした。

非水電解液1 (20 μ L) を用いてセルを作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0148】

[例2～14]

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2～14を得た。

非水電解液を変更した以外は、例1と同様にしてセルを作製し、充放電試験を行った。結果を表1および表2に示す。

【0149】

【表1】

			例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	
非水電解液の種類			1	2	3	4	5	6	7	
リチウム塩	LPF	g	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
		質量%	10.2	10.0	9.7	10.4	9.8	9.6	10.1	
	LiFOB	g	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
		質量%	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	
含フッ素溶媒(A)	AE3000	g	0.71	0.71	0.71	0.51	0.82	0.92	0.71	
		質量%	47.8	46.9	45.2	34.9	52.7	58.2	47.3	
環状カルボン酸エステル化合物(B)	GBL	g	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	
		質量%	23.2	22.7	21.9	23.6	22.2	21.8	22.9	
フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物(C)	EC	g	0.03	0.06	0.11	0.06	0.06	0.06	0.06	
		質量%	1.9	3.8	7.3	3.8	3.8	3.8	3.8	
他の成分	DMC	g	0.22	0.22	0.22	0.37	0.15	0.07		
		質量%	14.9	14.7	14.1	25.4	9.6	4.7		
	EMC	g							0.21	
		質量%							14.0	
	VC	g								
		質量%								
	FEC	g								
		質量%								
充放電試験	初回充放電効率		%	91.1	90.7	90.4	88.2	91.0	91.2	90.4
	50 サイクル容量維持率		%	93.1	96.1	95.7	95.6	94.3	93.5	95.4
	1.0C 放電容量維持率		%	91.0	89.1	90.5	91.3	90.0	89.3	88.7

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

【 表 2 】

			例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	
非水電解液の種類			8	9	10	11	12	13	14	
リチウム塩	LPF	g	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
		質量%	10.3	10.1	9.7	10.4	10.4	10.4	10.4	
	LiFOB	g	0.03	0.03	0.03			0.03		
		質量%	2.0	2.0	2.0			2.0		
含フッ素溶媒(A)	AE3000	g	0.73	0.75	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	
		質量%	49.1	49.4	45.3	48.7	48.7	48.7	48.7	
環状カルボン酸エステル 化合物(B)	GBL	g	0.26	0.09	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	
		質量%	17.5	5.7	21.9	23.6	23.6	23.6	23.6	
フッ素原子を有しない 飽和環状カーボネート 化合物(C)	EC	g	0.09	0.26	0.33				0.03	
		質量%	6.0	17.5	21.1				2.0	
他の成分	DMC	g	0.23	0.23		0.22	0.22	0.22	0.22	
		質量%	15.3	15.4		15.2	15.2	15.2	15.2	
	EMC	g								
		質量%								
	VC	g				0.03				
		質量%				2.0				
	FEC	g					0.03			
		質量%					2.0			
充放電 試験	初回充放電効率		%	90.5	90.0	87.2	85.0	80.3	81.2	84.7
	50 サイクル容量維持率		%	93.1	94.7	57.4	85.5	25.3	62.5	11.8
	1.0C 放電容量維持率		%	88.2	89.8	74.4	86.3	25.8	83.8	8.9

【 0 1 5 1 】

表 1 および表 2 に示すように、化合物 (1) である L i F O B と、フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物 (C) である E C を併用した例 1 ~ 1 0 は、フッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物 (C) を含まない例 1 3、化合物 (1) を含まない例 1 4、化合物 (1) およびフッ素原子を有しない飽和環状カーボネート化合物 (C) を含まない例 1 1、1 2 に比べ、初回充放電効率、サイクル特性、およびレート特性のいずれも改善した。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 5 2 】

本発明の非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として有用である。

本発明のリチウムイオン二次電池は、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、本発明のリチウムイオン二次電池は、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。

フロントページの続き

(72)発明者 室谷 英介

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

(72)発明者 遠田 豊和

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

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AL06 AL07 AL12
AM02 AM03 AM04 AM07 HJ01 HJ02