

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6319441号
(P6319441)

(45) 発行日 平成30年5月9日(2018.5.9)

(24) 登録日 平成30年4月13日(2018.4.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C07F 1/00	(2006.01)
C07F 1/02	(2006.01)
C07F 1/04	(2006.01)
C07F 1/06	(2006.01)
	C07F 1/00
	C07F 1/02
	C07F 1/04
	C07F 1/06

請求項の数 7 (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2016-534390 (P2016-534390)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月8日 (2015.7.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/069675
 (87) 国際公開番号 WO2016/009923
 (87) 国際公開日 平成28年1月21日 (2016.1.21)
 審査請求日 平成28年12月15日 (2016.12.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-146151 (P2014-146151)
 (32) 優先日 平成26年7月16日 (2014.7.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 丸尾 敦
 日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番
 12号 梅田センタービル ダイキン工業
 株式会社内
 (72) 発明者 坂田 英郎
 日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番
 12号 梅田センタービル ダイキン工業
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電解液及び硫酸エステル塩の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (3) で表される化合物と金属アルコキシドとを反応させて一般式 (1) で表される化合物を製造する方法であって、

前記一般式 (3) で表される化合物 1 モルに対して、1.5 モル以下の金属アルコキシドを添加して反応させ、

前記一般式 (3) で表される化合物と金属アルコキシドとの反応は、80 以下で行うことを特徴とする製造方法。

一般式 (1) : R^{1 1} X^{1 1} - SO₃ M^{1 1}

(但し、R^{1 1} は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルケニル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のアルキルシリル基である。前記アルキル基、前記シクロアルキル基及び前記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されてもよく、環状構造を有してもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。X^{1 1} は O であり、M^{1 1} は Li、Na、K 及び Cs からなる群より選択される少なくとも 1 種である。)

一般式 (3) : R^{3 1} O - SO₂ - OR^{3 2}

(但し、R^{3 1} 及び R^{3 2} は、同じであるか又は異なって、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素

10

20

数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルケニル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のアルキルシリル基である。前記アルキル基、前記シクロアルキル基及び前記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、環状構造を有していてもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。)

【請求項 2】

一般式(1)において、R^{1~1}は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基であり、M^{1~1}は L^{1~1}である請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

一般式(3)において、R^{3~1}及び R^{3~2}は、同じであるか又は異なって、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項 4】

金属アルコキシドは、リチウムアルコキシドである請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項 5】

金属アルコキシドは、リチウムメトキシド及びリチウムエトキシドからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

【請求項 6】

更に、アルコールと金属リチウムとを反応させてリチウムアルコキシドを得る工程を含む請求項4又は5記載の製造方法。

【請求項 7】

一般式(3)で表される化合物 1 モルに対して、0.7 ~ 1.5 モルの金属アルコキシドを添加して反応させる請求項1、2、3、4、5又は6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解液、並びに、電解液を備える電気化学デバイス、二次電池及びモジュールに関する。本発明は、また、硫酸エステル塩の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、正極と負極と前記両者と接触する電解液とを具備する非水電解液二次電池用の電解液であって、電解質と、界面活性剤と、ホスファゼン化合物とを非プロトン性溶媒中に含有する非水二次電池用電解液が記載されている。

しかしながら、界面活性剤として機能しない硫酸エステルを使用することは開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014 - 2972 号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Matthias Schmeisser、他 5 名、「Coordination of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine to Li⁺ in different ionic liquids. How innocent are ionic liquids?」、Inorganic Chemistry, American Chemical Society, 2011 年 6 月 13 日、2011, 50(14)、6685 - 6695 頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

リチウムイオン二次電池等の電気化学デバイスの出力特性を改善するためには、電気化学デバイスの内部抵抗を低減する必要がある。しかしながら、電気化学デバイスは、充放電を繰り返すと、内部抵抗が大きくなる傾向がある。

そこで、本発明は、充放電を繰り返しても内部抵抗が上昇しにくく、サイクル容量保持率が高い電気化学デバイスを得ることができる新規な電解液を提供することを課題とする。

【0006】

本発明は、また、高純度かつ低水分量の硫酸エステル塩を高収率で製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

本発明は、溶媒、電解質塩、並びに、上記溶媒に対して0.001~10質量%の一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする電解液である。

一般式(1) : $R^{1\ 1} X^{1\ 1} - SO_3 M^{1\ 1}$

(但し、 $R^{1\ 1}$ は、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数3~6のシクロアルケニル基、又は、炭素数3~6のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されてもよく、環状構造を有してもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。 $X^{1\ 1}$ はO又はSであり、 $M^{1\ 1}$ はLi、Na、K及びCsからなる群より選択される少なくとも1種である。)

20

一般式(2) : $R^{2\ 1} R^{2\ 2} N - SO_3 M^{2\ 1}$

(但し、 $R^{2\ 1}$ 及び $R^{2\ 2}$ は、同じであるか又は異なって、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖状アルケニル基、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素3~6のシクロアルケニル基、又は、炭素数3~6のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されてもよく、環状構造を有してもよい。また、 $R^{2\ 1}$ 及び $R^{2\ 2}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよい。 $M^{2\ 1}$ はLi、Na、K及びCsからなる群より選択される少なくとも1種である。)

30

【0008】

一般式(1)において、 $R^{1\ 1}$ は、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3~6のシクロアルキル基であり、 $X^{1\ 1}$ はOであり、 $M^{1\ 1}$ はLiであることが好ましい。

【0009】

一般式(2)において、 $R^{2\ 1}$ 及び $R^{2\ 2}$ は、同じであるか又は異なって、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3~6のシクロアルキル基であり、 $M^{2\ 1}$ はLiであることが好ましい。

40

【0010】

溶媒は、非フッ素化飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート、非フッ素化鎖状カーボネート及びフッ素化鎖状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0011】

電解質塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、及び、式: LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}(式中、aは0~5の整数であり、nは1~6の整数である。)で表される塩からなる群より選択される少なくとも1種のリチウム塩であることが好ましい。

50

【0012】

本発明はまた、前記電解液を備えることを特徴とする電気化学デバイスでもある。

【0013】

本発明はまた、前記電解液を備えることを特徴とする二次電池でもある。

【0014】

本発明はまた、前記電気化学デバイス又は前記二次電池を備えることを特徴とするモジュールである。

【0015】

本発明はまた、一般式(3)で表される化合物と金属アルコキシドとを反応させて一般式(1)で表される化合物を製造することを特徴とする製造方法でもある。 10

一般式(1) : $R^{1\ 1} X^{1\ 1} - SO_3 M^{1\ 1}$

(但し、 $R^{1\ 1}$ は、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数3～6のシクロアルケニル基、又は、炭素数3～6のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されてもよく、環状構造を有してもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。 $X^{1\ 1}$ はOであり、 $M^{1\ 1}$ はLi、Na、K及びCsからなる群より選択される少なくとも1種である。)

一般式(3) : $R^{3\ 1} O - SO_2 - OR^{3\ 2}$

(但し、 $R^{3\ 1}$ 及び $R^{3\ 2}$ は、同じであるか又は異なって、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数3～6のシクロアルケニル基、又は、炭素数3～6のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されてもよく、環状構造を有してもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。)

【0016】

一般式(1)において、 $R^{1\ 1}$ は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～6のシクロアルキル基であり、 $M^{1\ 1}$ はLiであることが好ましい。 30

【0017】

一般式(3)において、 $R^{3\ 1}$ 及び $R^{3\ 2}$ は、同じであるか又は異なって、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～6のシクロアルキル基であることが好ましい。

【0018】

上記金属アルコキシドは、リチウムアルコキシドであることが好ましく、リチウムメトキシド及びリチウムエトキシドからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

【0019】

本発明の製造方法は、更に、アルコールと金属リチウムとを反応させてリチウムアルコキシドを得る工程を含むことが好ましい。 40

【0020】

本発明の製造方法においては、一般式(3)で表される化合物1モルに対して、0.7～1.5モルの上記金属アルコキシドを添加して反応させることが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

本発明の電解液を利用すれば、充放電を繰り返しても内部抵抗が上昇しにくく、サイクル容量保持率が高い電気化学デバイスを得ることができる。

本発明の製造方法は、高純度かつ低水分量の硫酸エステル塩を高収率で製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0023】

本発明の電解液は、溶媒、電解質塩、並びに、上記溶媒に対して0.001~10質量%の一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有する。

【0024】

一般式(1)で表される化合物は、

一般式(1) : $R^{1\sim 1} X^{1\sim 1} - SO_3 M^{1\sim 1}$

(但し、 $R^{1\sim 1}$ は、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数2~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数3~6のシクロアルケニル基、又は、炭素数3~6のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、環状構造を有していてもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。 $X^{1\sim 1}$ はO又はSであり、 $M^{1\sim 1}$ はLi、Na、K及びCsからなる群より選択される少なくとも1種である。)で表される。

【0025】

一般式(1)において、 $R^{1\sim 1}$ は、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3~6のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましい。上記アルキル基又は上記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されておらず、環状構造を有しておらず、エーテル結合及びチオエーテル結合を有していないことが好ましい。上記アルキル基の炭素数は、5以下であることがより好ましく、4以下であることが更に好ましく、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましい。

【0026】

一般式(1)において、 $R^{1\sim 1}$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、2-フルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましく、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びブチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましく、エチル基であることが殊更に好ましい。

【0027】

一般式(1)において、 $X^{1\sim 1}$ はO又はSであり、Oであることが好ましい。

【0028】

一般式(1)において、 $M^{1\sim 1}$ はLi、Na、K及びCsからなる群より選択される少なくとも1種であり、Liであることが好ましい。

【0029】

一般式(1)で表される化合物としては、 CH_3OSO_3Li 、 $C_2H_5OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH(CH_3)OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH(CH_3)_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CF_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CF_3CH_2OSO_3Li$ 等を挙げることができる。

【0030】

充放電を繰り返しても内部抵抗が一層上昇しにくく、サイクル容量保持率がより高い電気化学デバイスを得ることができることから、一般式(1)において、 $R^{1\sim 1}$ は、炭素数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3~6のシクロアルキル基で

10

20

30

40

50

あり、 X^{1-1} は O であり、 M^{1-1} は Li であることが好ましい。

すなわち、一般式(1)で表される化合物としては、

一般式(1-1) : $R^{1-1}O - SO_3Li$

(但し、 R^{1-1} は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基である。上記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、また、環状構造を有していてもよい。上記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい。) で表されるモノアルキル硫酸リチウム塩が好ましい。

【0031】

一般式(1)で表される化合物としては、 CH_3OSO_3Li 、 $C_2H_5OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH(CH_3)OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2C(H_2)CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH(CH_3)OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2C(CH_3)_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CFH_2CH_2OSO_3Li$ 及び $CF_3CH_2OSO_3Li$ からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、 $C_2H_5OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH(CH_3)OSO_3Li$ 及び $CH_3CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましく、 $C_2H_5OSO_3Li$ であることが更に好ましい。

【0032】

一般式(2)で表される化合物は、

一般式(2) : $R^{2-1}R^{2-2}N - SO_3M^{2-1}$

(但し、 R^{2-1} 及び R^{2-2} は、同じであるか又は異なって、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状アルケニル基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素 3 ~ 6 のシクロアルケニル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、環状構造を有していてもよい。また、 R^{2-1} 及び R^{2-2} は互いに結合して環状構造を形成してもよい。 M^{2-1} は Li、Na、K 及び Cs からなる群より選択される少なくとも 1 種である。) で表される。

【0033】

一般式(2)において、 R^{2-1} 及び R^{2-2} は、同じであるか又は異なって、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基であり、 M^{2-1} は Li であることが好ましい。上記アルキル基又は上記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されておらず、環状構造を有しておらず、エーテル結合及びチオエーテル結合を有していないことが好ましい。

【0034】

一般式(2)において、 M^{2-1} は Li、Na、K 及び Cs からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、Li であることが好ましい。

【0035】

一般式(2)で表される化合物としては、 $(CH_3)_2NSO_3Li$ 、 $(C_2H_5)_2NSO_3Li$ 、 $(CH_3)(C_2H_5)NSO_3Li$ 、 $(C_3H_7)_2NSO_3Li$ 、 $(C_3H_7)(CH_3)NSO_3Li$ 、 $(C_3H_7)(C_2H_5)NSO_3Li$ 、 $(C_4H_9)_2NSO_3Li$ 、 $(C_5H_{11})_2NSO_3Li$ が挙げられ、なかでも、 $(CH_3)_2NSO_3Li$ 及び $(C_2H_5)_2NSO_3Li$ からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

【0036】

本発明の電解液は、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を、溶媒に対して 0.001 ~ 10 質量% 含有する。これら化合物の含有量は、0.001 質量% 以上であることが好ましく、0.05 質量% 以上であることがより好ましく、10 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以

10

20

30

40

50

下であることがより好ましい。

【0037】

本発明の電解液は、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種として、一般式(1-1)で表されるモノアルキル硫酸リチウム塩を含有することが好ましい。

一般式(1-1) : $R^{1-2}O-SO_3Li$

(但し、 R^{1-2} は、炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3~6のシクロアルキル基である。前記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、また、環状構造を有していてもよい。前記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい。)

10

【0038】

一般式(1-1)において、 R^{1-2} としては、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されておらず、また、環状構造も有していない、炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましい。アルキル基の炭素数は、5以下であることがより好ましく、4以下であることが更に好ましく、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましい。

【0039】

一般式(1-1)において、 R^{1-2} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基、2-フルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ブチル基、ヘキシル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ブチル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましく、エチル基、プロピル基、イソブロピル基及びブチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましく、エチル基であることが殊更に好ましい。

20

【0040】

モノアルキル硫酸リチウム塩としては、 CH_3OSO_3Li 、 $C_2H_5OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH(CH_3)OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH(CH_3)_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CFH_2CH_2OSO_3Li$ 及び $CF_3CH_2OSO_3Li$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 $C_2H_5OSO_3Li$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ 、 $CH_3CH(CH_3)OSO_3Li$ 及び $CH_3CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、 $C_2H_5OSO_3Li$ であることが更に好ましい。

30

【0041】

本発明の電解液は、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種として、一般式(1-1)で表されるモノアルキル硫酸リチウム塩を含有する場合、モノアルキル硫酸リチウム塩を溶媒に対して0.001~1.0質量%含有する。モノアルキル硫酸リチウム塩の含有量は、0.001質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、1.0質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

40

【0042】

本発明の電解液は、溶媒を含有する。上記溶媒は、非水溶媒であることが好ましく、本発明の電解液は、非水電解液であることが好ましい。

【0043】

上記溶媒は、フッ素化鎖状カーボネート、非フッ素化飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート及び非フッ素化鎖状カーボネートからなる群より選択される少なくと

50

も1種を含むことが好ましい。

【0044】

上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素原子を有する鎖状カーボネートである。

【0045】

上記フッ素化鎖状カーボネートは、フッ素含有率が10～70.0質量%であることが好ましい。上記フッ素含有率は、フッ素化鎖状カーボネートの構造式に基づいて、{ (フッ素原子の個数 × 19) / フッ素化鎖状カーボネートの分子量 } × 100 (%) により算出した値である。

【0046】

上記フッ素化鎖状カーボネートとしては、一般式 : R_f¹OCOO_f²

10

(式中、R_f¹及びR_f²は、同じか又は異なり、炭素数1～4のアルキル基又は含フッ素アルキル基を表す。ただし、R_f¹及びR_f²の少なくとも一方は炭素数1～4の含フッ素アルキル基である。)で表されるフッ素化鎖状カーボネートが挙げられる。

【0047】

上記R_f¹及びR_f²は、同じか又は異なり、炭素数1～4のアルキル基又は含フッ素アルキル基を表す。ただし、R_f¹及びR_f²の少なくとも一方は炭素数1～4の含フッ素アルキル基である。

上記炭素数は、電解液への相溶性が良好である点で、1～3が好ましい。

【0048】

R_f¹としては、例えば、CF₃-、CF₃CF₂-、(CF₃)₂CH-、CF₃CH₂-、C₂F₅CH₂-、HCF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、CF₃CFHC₂CH₂-等が挙げられる。なかでも、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から、CF₃CH₂-、HCF₂CH₂-が好ましい。

20

【0049】

R_f²としては、例えば、CF₃-、CF₃CF₂-、(CF₃)₂CH-、CF₃CH₂-、C₂F₅CH₂-、HCF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、CF₃CFHC₂CH₂-等が挙げられる。なかでも、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から、CF₃CH₂-、HCF₂CH₂-が好ましい。

【0050】

上記フッ素化鎖状カーボネートの具体例としては、例えば、CF₃CH₂OCOOCH₂CF₃、CF₃CH₂OCOOCH₃、CF₃CF₂CH₂OCOOCH₂CF₂CF₃、CF₃CF₂CH₂OCOOCH₃などのフッ素化鎖状カーボネートが挙げられる。また、たとえば特開平06-21992号公報、特開2000-327634号公報、特開2001-256983号公報などに記載された化合物も例示できる。これらの中でも、ガスの発生を抑制し、高温保存特性を向上させる効果が高いことから、CF₃CH₂OCOOCH₂CF₃、CF₃CH₂OCOOCH₃、及び、CF₃CF₂CH₂OCOOCH₂CF₂CF₃からなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。上記フッ素含有率は、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、33質量%以上であることが特に好ましい。上記フッ素含有率は、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下が更に好ましい。

30

【0051】

上記非フッ素化飽和環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート等を挙げることができる。

【0052】

なかでも、上記非フッ素化飽和環状カーボネートとしては、誘電率が高く、粘度が好適となる点で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、ブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

上記非フッ素化飽和環状カーボネートとして、上述した化合物の1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0053】

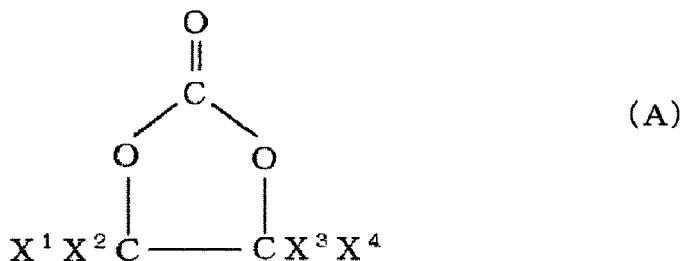
40

50

上記フッ素化飽和環状カーボネートは、フッ素原子が付加した飽和環状カーボネートであり、具体的には、下記一般式（A）：

【0054】

【化1】



10

【0055】

(式中、 $X^1 \sim X^4$ は同じか又は異なり、それぞれ - H、 - CH₃、 - F、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基を表す。ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つは、 - F、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基である。) で表されるフッ素化飽和環状カーボネート（A）が挙げられる。

上記フッ素化飽和環状カーボネート（A）を含むと、本発明の電解液をリチウムイオン二次電池等に適用した場合に、負極に安定な被膜を形成することができ、負極での電解液の副反応を充分に抑制することができる。その結果、極めて安定で優れた充放電特性が得られる。

20

なお、本明細書中で「エーテル結合」は、 - O - で表される結合である。

【0056】

上記一般式（A）において、誘電率、耐酸化性が良好な点から、 $X^1 \sim X^4$ の1つ又は2つが、 - F、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルキル基、又は、エーテル結合を有してもよいフッ素化アルコキシ基であることが好ましい。

【0057】

上記一般式（A）において、低温での粘性の低下、引火点の上昇、更には電解質塩の溶解性の向上が期待できることから、 $X^1 \sim X^4$ は、 - H、 - F、フッ素化アルキル基（a）、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、又は、フッ素化アルコキシ基（c）であることが好ましい。

30

【0058】

上記フッ素化アルキル基（a）は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。フッ素化アルキル基（a）の炭素数は、1～20が好ましく、2～17がより好ましく、2～7が更に好ましく、2～5が特に好ましい。

炭素数が大きくなりすぎると低温特性が低下したり、電解質塩の溶解性が低下したりするおそれがあり、炭素数が少な過ぎると、電解質塩の溶解性の低下、放電効率の低下、更には粘性の増大等がみられることがある。

40

【0059】

上記フッ素化アルキル基（a）のうち、炭素数が1のものとしては、CFH₂-、CF₂H-及びCF₃-が挙げられる。

【0060】

上記フッ素化アルキル基（a）のうち、炭素数が2以上のものとしては、下記一般式（a-1）：

R¹-R²- (a-1)

【0061】

(式中、R¹はフッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基；R²はフッ素原子を有していてもよい炭素数1～3のアルキレン基；ただし、R¹及びR²の少なくと

50

も一方はフッ素原子を有している)で示されるフッ素化アルキル基が、電解質塩の溶解性が良好な点から好ましく例示できる。

なお、R¹及びR²は、更に、炭素原子、水素原子及びフッ素原子以外の、その他の原子を有していてもよい。

【0062】

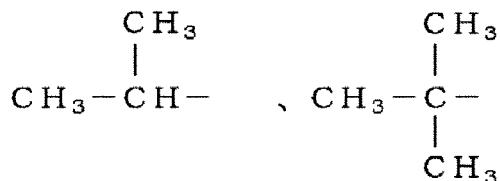
R¹は、フッ素原子を有していてもよい炭素数1以上のアルキル基である。R¹としては、炭素数1~16の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。R¹の炭素数としては、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい。

【0063】

R¹として、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基として、CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-、CH₃CH₂CH₂CH₂-、

【0064】

【化2】



20

【0065】

等が挙げられる。

【0066】

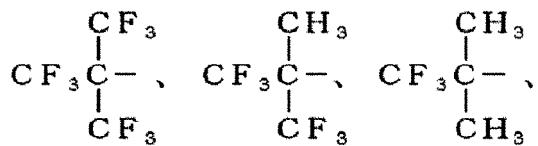
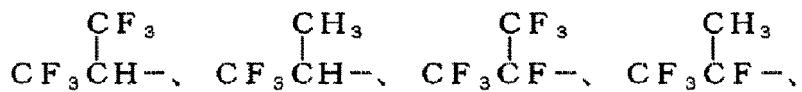
また、R¹がフッ素原子を有する直鎖状のアルキル基である場合、CF₃-、CF₃CH₂-、CF₃CF₂-、CF₃CH₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、CF₃CF₂C₂F₂-、CF₃CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂-、HCF₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、HCF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、FCH₂-、FCH₂CH₂-、FCH₂CH₂CH₂-、FCH₂CH₂CH₂CH₂-、FCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CF₂-、CH₃CF₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、HCFClCF₂CH₂-、HCF₂CFClCH₂-、HCF₂CFClCF₂CH₂-、HCF₂CFClCF₂CF₂CH₂-等が挙げられる。

【0067】

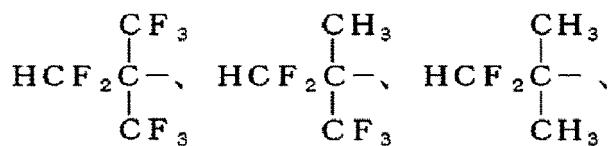
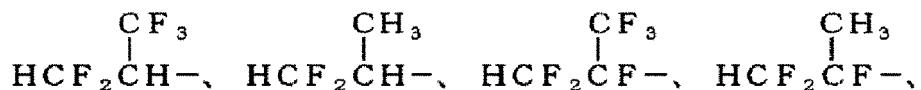
また、R¹がフッ素原子を有する分岐鎖状のアルキル基である場合、

【0068】

【化3】



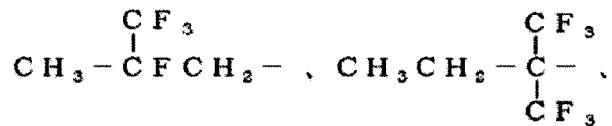
10



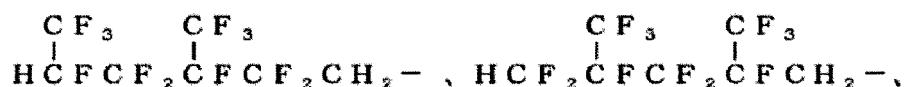
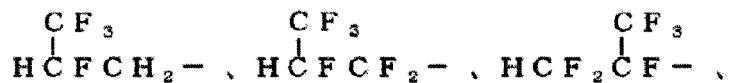
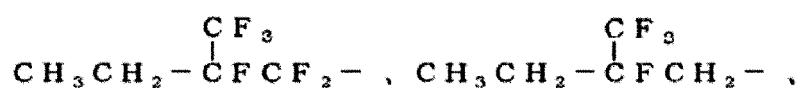
20

【0069】

【化4】



30



40



【0070】

等が好ましく挙げられる。ただし、-C₃H₃や-C₃F₃という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、その数は少ない(1個)かゼロであることがより好ましい。

50

【0071】

R^2 はフッ素原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。 R^2 は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このような直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。 R^2 はこれらの単独又は組合せで構成される。

【0072】

(i) 直鎖状の最小構造単位：

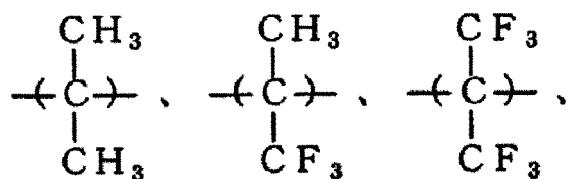
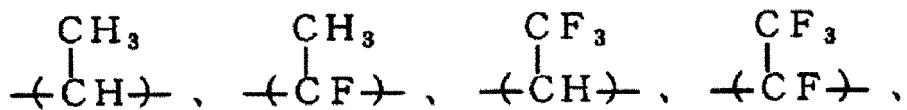


【0073】

(ii) 分岐鎖状の最小構造単位：

【0074】

【化5】



【0075】

なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱 HCl 反応が起こらず、より安定なことから、Cl を含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

【0076】

R^2 は、直鎖状である場合には、上述した直鎖状の最小構造単位のみからなるものであり、なかでも $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 又は $\text{CF}_2\text{-}$ が好ましい。電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる点から、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 又は $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ がより好ましい。

【0077】

R^2 は、分岐鎖状である場合には、上述した分岐鎖状の最小構造単位を少なくとも 1 つ含んでなるものであり、一般式： $\text{-}(CX^aX^b)-$ (X^a は H、F、 CH_3 又は CF_3 ； X^b は CH_3 又は CF_3 。ただし、 X^b が CF_3 の場合、 X^a は H 又は CH_3 である) で表されるものが好ましく例示できる。これらは特に電解質塩の溶解性をより一層向上させることができる。

【0078】

好ましいフッ素化アルキル基 (a) としては、例えば $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HC}\text{F}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{H}_2\text{C}\text{F}\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{HC}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{H}_2\text{C}\text{F}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 、

【0079】

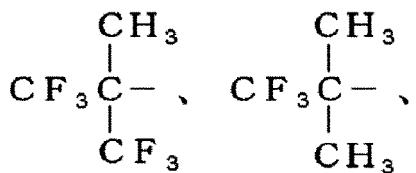
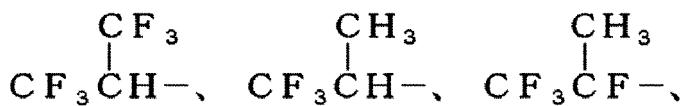
10

20

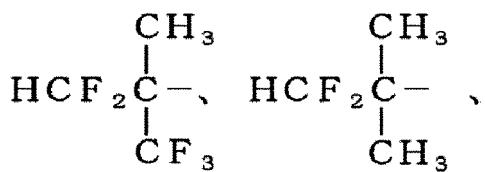
30

40

【化6】



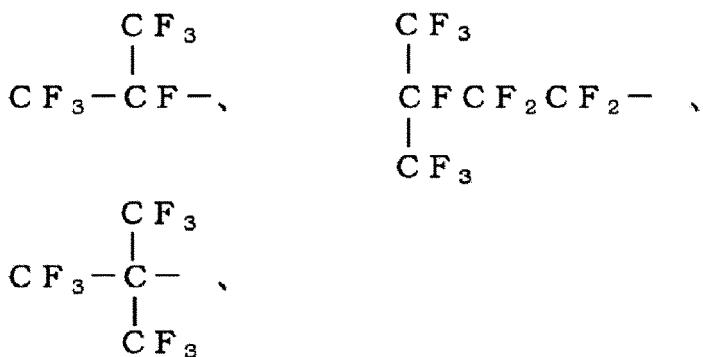
10



20

【0080】

【化7】



30

等が挙げられる。

【0082】

上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)は、エーテル結合を有するアルキル基が有する水素原子の少なくとも1つをフッ素原子で置換したものである。上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)は、炭素数が2~17であることが好ましい。炭素数が多過ぎると、フッ素化飽和環状カーボネート(A)の粘性が高くなり、また、フッ素含有基が多くなることから、誘電率の低下による電解質塩の溶解性低下や、他の溶剤との相溶性の低下がみられることがある。この観点から上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)の炭素数は2~10がより好ましく、2~7が更に好ましい。

【0083】

上記エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)のエーテル部分を構成するアルキレン基は直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基でよい。こうした直鎖状又は分岐鎖状のアルキ

40

50

レン基を構成する最小構造単位の一例を下記に示す。

【0084】

(i) 直鎖状の最小構造単位 :

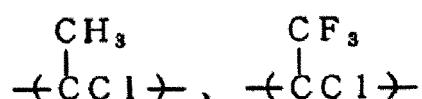
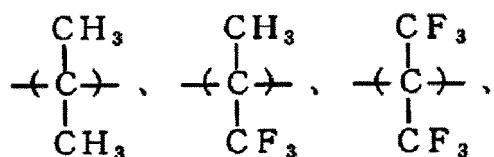
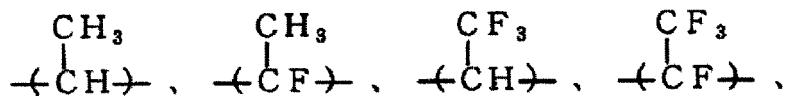
-CH₂-、 -CHF-、 -CF₂-、 -CHCl-、 -CFCl-、 -CCl₂-

【0085】

(ii) 分岐鎖状の最小構造単位 :

【0086】

【化8】



【0087】

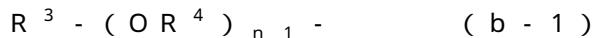
アルキレン基は、これらの最小構造単位単独で構成されてもよく、直鎖状(i)同士、分岐鎖状(ii)同士、又は、直鎖状(i)と分岐鎖状(ii)との組み合わせにより構成されてもよい。好ましい具体例は、後述する。

【0088】

なお、以上の例示のなかでも、塩基による脱HCl反応が起こらず、より安定なことから、Clを含有しない構成単位から構成されることが好ましい。

【0089】

更に好ましいエーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)としては、一般式(b-1) :



(式中、R³はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1~6のアルキル基；R⁴はフッ素原子を有していてもよい、好ましくは炭素数1~4のアルキレン基；n₁は1~3の整数；ただし、R³及びR⁴の少なくとも1つはフッ素原子を有している)で示されるものが挙げられる。

【0090】

R³及びR⁴としては以下のものが例示でき、これらを適宜組み合わせて、上記一般式(b-1)で表されるエーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)を構成することができるが、これらのみに限定されるものではない。

【0091】

(1) R³としては、一般式 : X^c₃C - (R⁵)_{n₂} - (3つのX^cは同じか又は異なりいずれもH又はF；R⁵は炭素数1~5のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基；n₂は0又は1)で表されるアルキル基が好ましい。

【0092】

n₂が0の場合、R³としては、CH₃-、CF₃-、HC₂F₂-及びH₂CF-が挙げられる。

【0093】

50

20

30

40

50

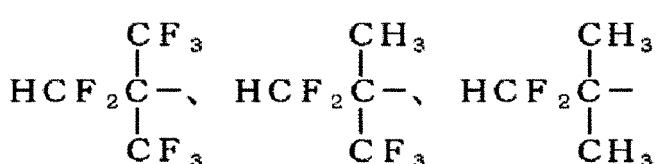
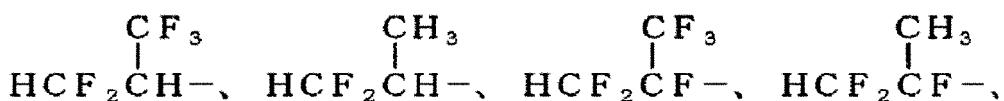
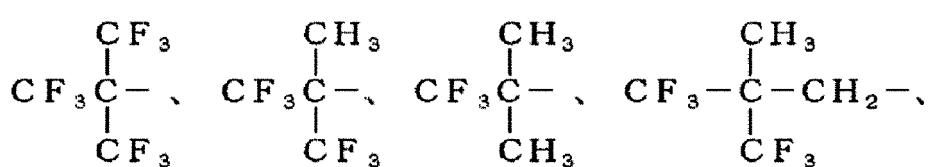
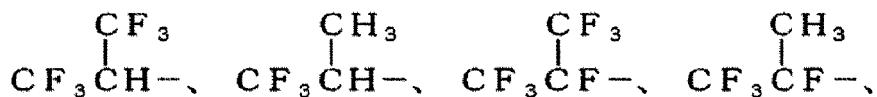
n 2 が 1 の場合の具体例としては、R³ が直鎖状のものとして、CF₃CH₂-、CF₃
 CF₂-、CF₃CH₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂-、CF
₃CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂CH₂-、CF₃
 CH₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂-、C
 F₃CF₂CH₂CF₂-、CF₃CH₂CH₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂C
 H₂CH₂-、CF₃CH₂CF₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CH₂CH₂-
 、CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂CF₂CH₂-、CF₃CF
₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、CF₃CF
₂CH₂CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂-、HCF₂CF₂-、HCF₂CH₂
 CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、HCF₂CH₂CF₂-、HCF₂CF₂CH₂
 H₂-、HCF₂CH₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CF₂-、HCF₂CF
₂CH₂CH₂CH₂-、HCF₂CH₂CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF₂CF
 CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、FCH₂CH₂-、FC
 H₂CF₂-、FCH₂CF₂CH₂-、FCH₂CF₂CH₂-、CH₃CF₂-、C
 H₃CH₂-、CH₃CF₂CH₂-、CH₃CF₂CF₂-、CH₃CH₂CH₂-、
 CH₃CF₂CH₂CF₂-、CH₃CF₂CF₂CF₂-、CH₃CH₂CF₂CF
₂-、CH₃CH₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CF₂CH₂-、CH₃CF₂C
 F₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CF₂CH₂CH₂-、CH₃CH₂CF₂CF₂C
 H₂-、CH₃CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂-、CH₃CF₂CH₂CF₂CH₂C
 H₂-等が例示できる。

〔 0 0 9 4 〕

$n=2$ が 1 であり、かつ R^3 が分岐鎖状のものとしては、

【 0 0 9 5 】

【化 9】



【 0 0 9 6 】

等が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

ただし、-CH₃ や-CF₃ という分岐を有していると粘性が高くなりやすいため、R³が直鎖状のものがより好ましい。

【0098】

(2) 上記一般式 (b - 1) の $- (OR^4)_{n_1} -$ において、 n_1 は 1 ~ 3 の整数であり、好ましくは 1 又は 2 である。なお、 $n_1 = 2$ 又は 3 のとき、 R^4 は同じでも異なっていてもよい。

【0099】

R^4 の好ましい具体例としては、次の直鎖状又は分岐鎖状のものが例示できる。

【0100】

直鎖状のものとしては、 $-CH_2 -$ 、 $-CHF -$ 、 $-CF_2 -$ 、 $-CH_2CH_2 -$ 、 $-CF_2CH_2 -$ 、 $-CF_2CF_2 -$ 、 $-CH_2CF_2 -$ 、 $-CH_2CH_2CF_2 -$ 、 $-CH_2CH_2CH_2 -$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CH_2 -$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_2 -$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2 -$ 、 $-CF_2CH_2CH_2 -$ 、 $-CF_2CF_2CH_2 -$ 、 $-CF_2CH_2CF_2 -$ 、 $-CF_2CF_2CF_2 -$ 等が例示できる。
10

【0101】

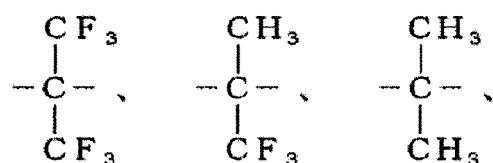
分岐鎖状のものとしては、

【0102】

【化10】



20



30



【0103】

等が挙げられる。

【0104】

上記フッ素化アルコキシ基 (c) は、アルコキシ基が有する水素原子の少なくとも 1 つをフッ素原子で置換したものである。上記フッ素化アルコキシ基 (c) は、炭素数が 1 ~ 1
7 であることが好ましい。より好ましくは、炭素数 1 ~ 6 である。
40

【0105】

上記フッ素化アルコキシ基 (c) としては、一般式： $X^d_3 C - (R^6)_{n_3} - O - (3$ つの X^d は同じか又は異なりいずれも H 又は F ; R^6 は好ましくは炭素数 1 ~ 5 のフッ素原子を有していてもよいアルキレン基 ; n_3 は 0 又は 1 ; ただし 3 つの X^d のいずれかはフッ素原子である) で表されるフッ素化アルコキシ基が特に好ましい。

【0106】

上記フッ素化アルコキシ基 (c) の具体例としては、上記一般式 (a - 1) における R^1 として例示したアルキル基の末端に酸素原子が結合したフッ素化アルコキシ基が挙げられる。
50

【0107】

フッ素化飽和環状カーボネート（A）におけるフッ素化アルキル基（a）、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、及び、フッ素化アルコキシ基（c）のフッ素含有率は10質量%以上が好ましい。フッ素含有率が低過ぎると、引火点の上昇効果が充分に得られないおそれがある。この観点から上記フッ素含有率は20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましい。上限は通常85質量%である。

フッ素化アルキル基（a）、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基（b）、及び、フッ素化アルコキシ基（c）のフッ素含有率は、各基の構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{各基の式量}\} \times 100\% (\%)$ により算出した値である。

【0108】

10

また、誘電率、耐酸化性が良好な点からは、フッ素化飽和環状カーボネート（A）全体のフッ素含有率は5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。上限は通常76質量%である。

なお、フッ素化飽和環状カーボネート（A）のフッ素含有率は、フッ素化飽和環状カーボネート（A）の構造式に基づいて、 $\{(\text{フッ素原子の個数} \times 19) / \text{フッ素化飽和環状カーボネート（A）の分子量}\} \times 100\% (\%)$ により算出した値である。

【0109】

上記フッ素化飽和環状カーボネート（A）としては、具体的には、例えば、以下が挙げられる。

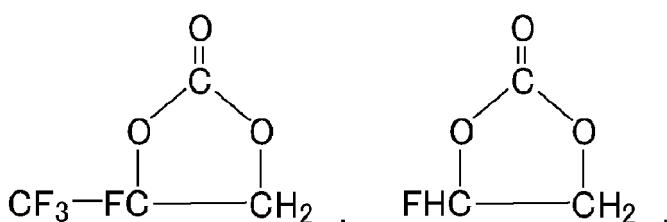
【0110】

20

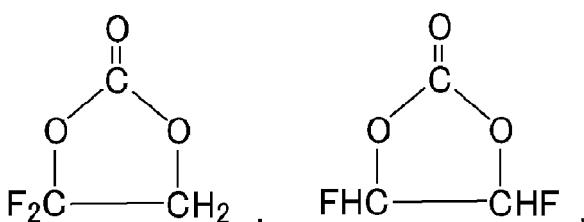
上記一般式（A）において、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つが- F であるフッ素化飽和環状カーボネート（A）の具体例として、

【0111】

【化11】



30



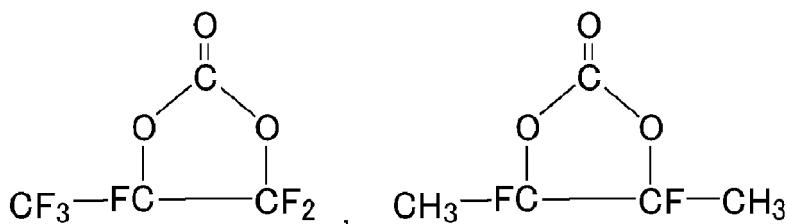
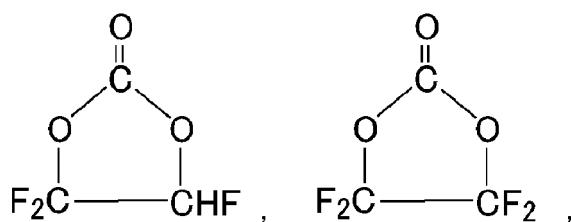
【0112】

等が挙げられる。これらの化合物は、耐電圧が高く、電解質塩の溶解性も良好である。他に、

40

【0113】

【化12】



10

【0114】

等も使用できる。

【0115】

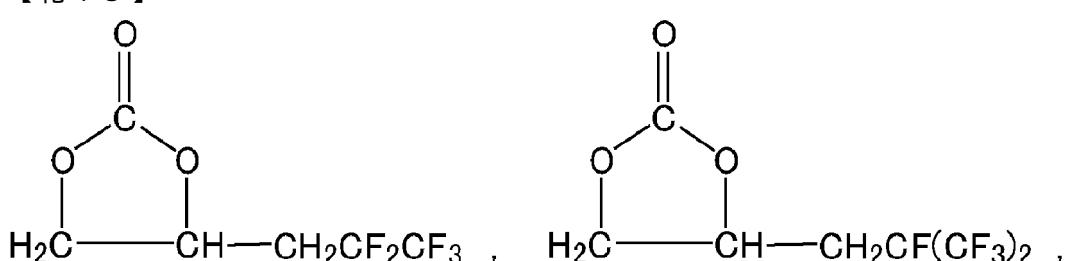
上記一般式(A)において、X¹～X⁴の少なくとも1つがフッ素化アルキル基(a)であり、かつ残りが全て-Hであるフッ素化飽和環状カーボネート(A)の具体例としては

20

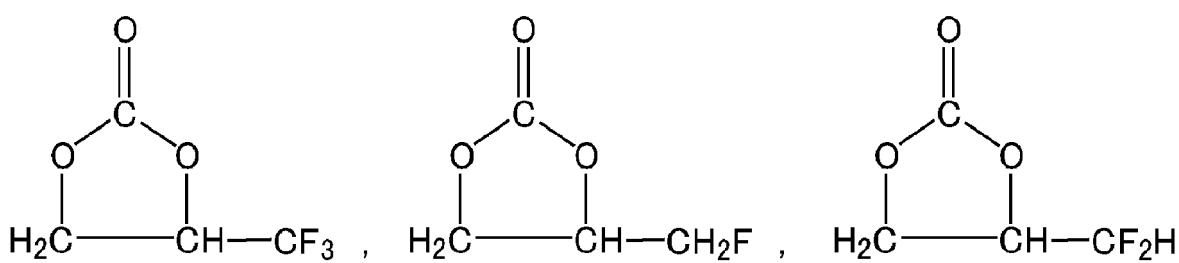
、

【0116】

【化13】

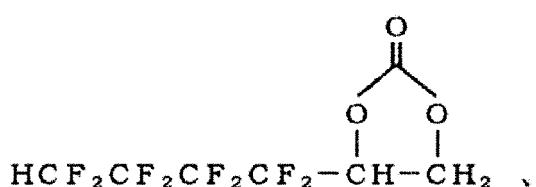
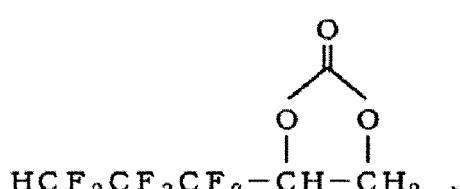
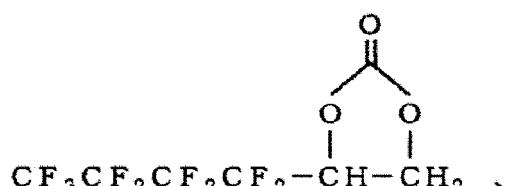
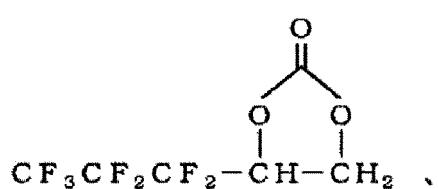
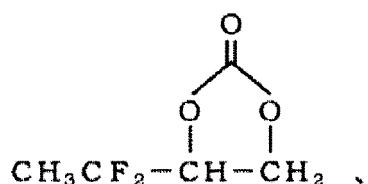
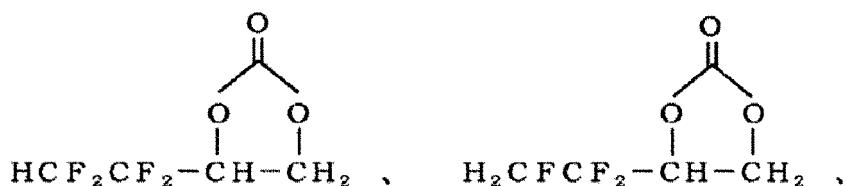
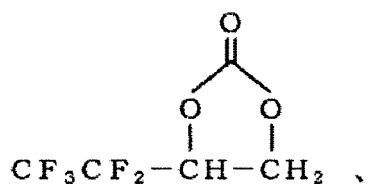


30



【0117】

【化14】



【0118】

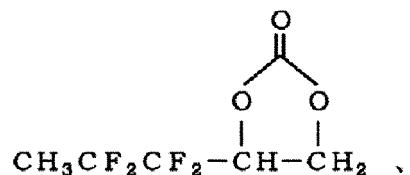
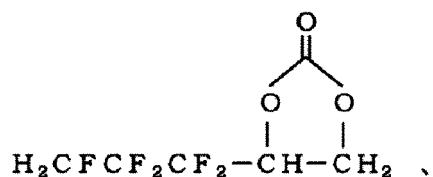
10

20

30

40

【化15】



10

【0119】

等が挙げられる。

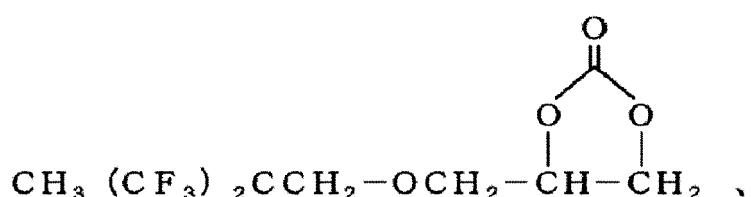
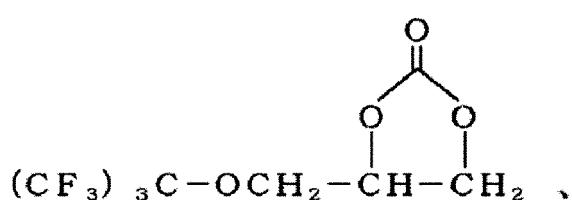
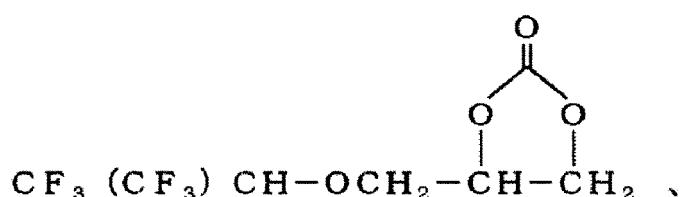
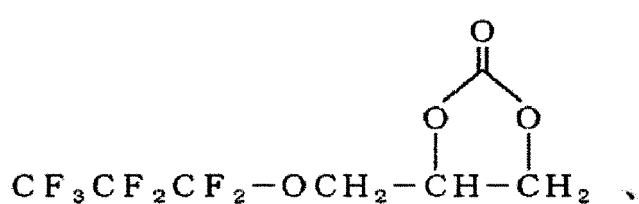
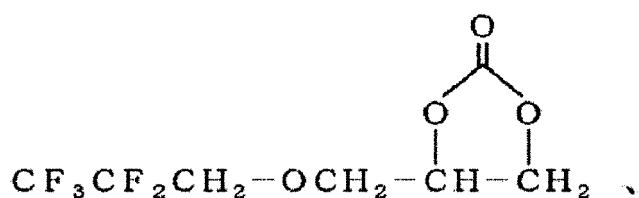
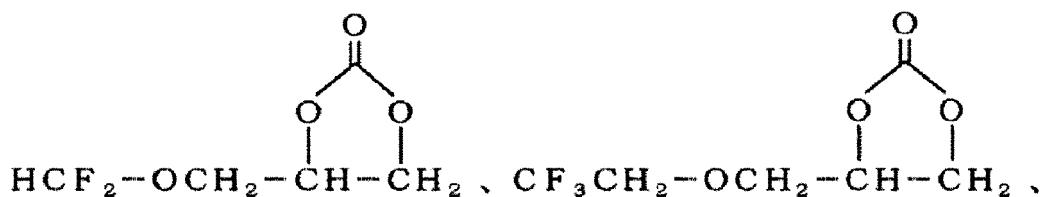
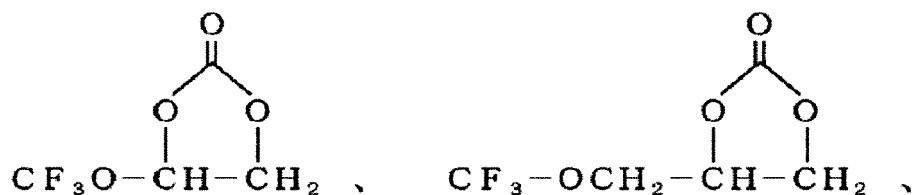
【0120】

上記一般式(A)において、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ の少なくとも1つが、エーテル結合を有するフッ素化アルキル基(b)、又は、フッ素化アルコキシ基(c)であり、かつ残りが全て-Hであるフッ素化飽和環状カーボネート(A)の具体例としては、

20

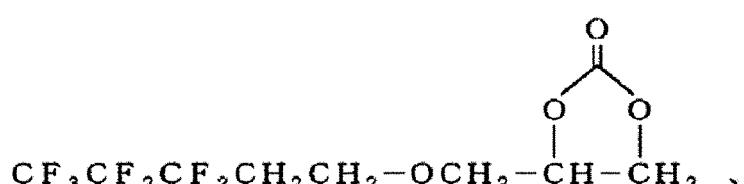
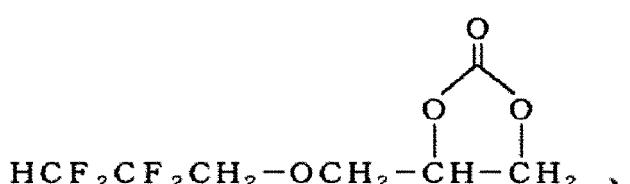
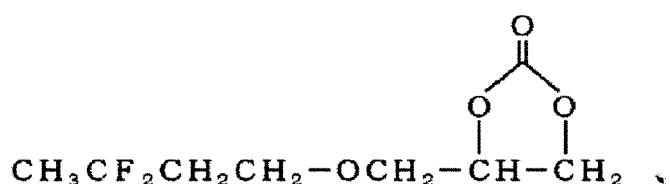
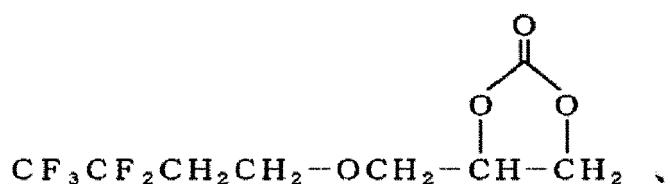
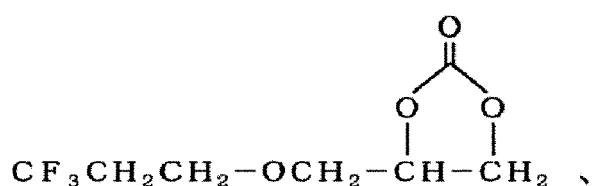
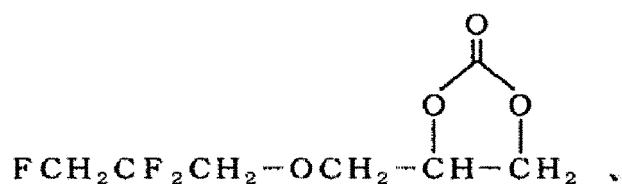
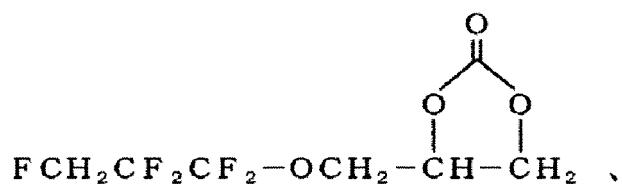
【0121】

【化16】



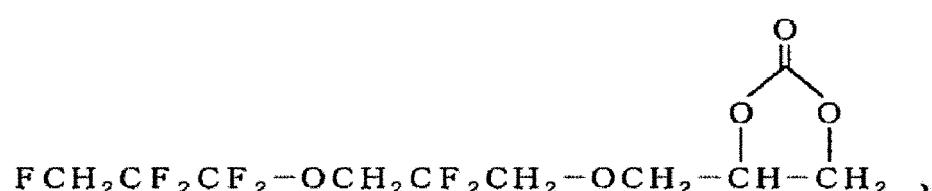
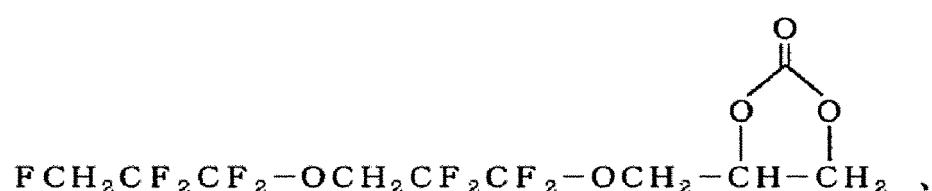
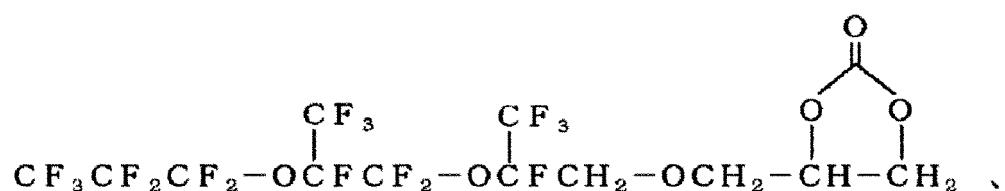
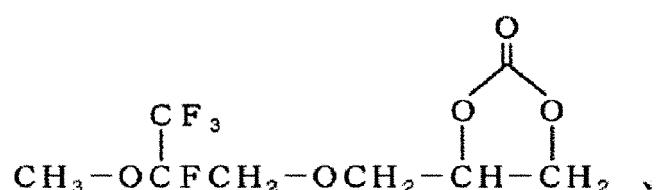
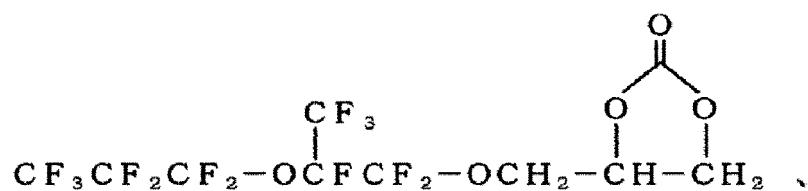
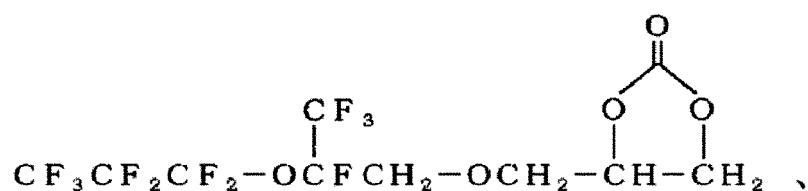
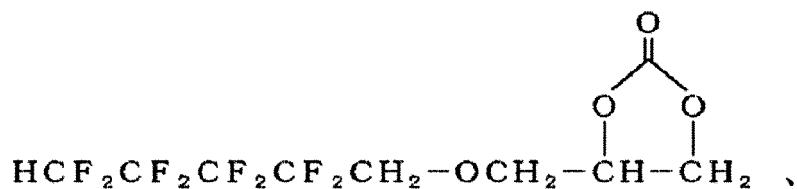
【0122】

【化17】



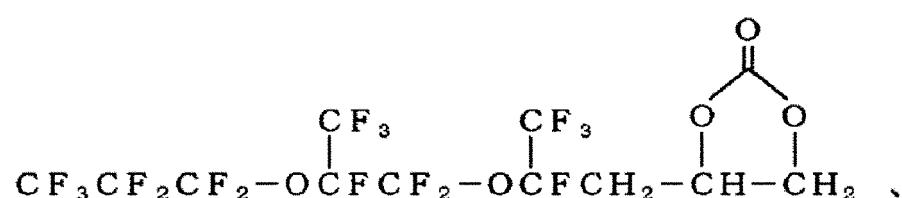
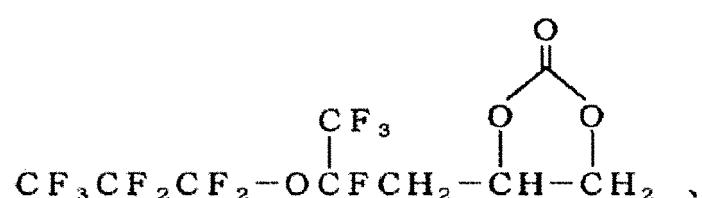
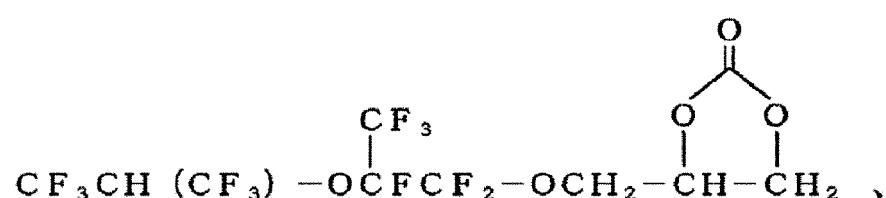
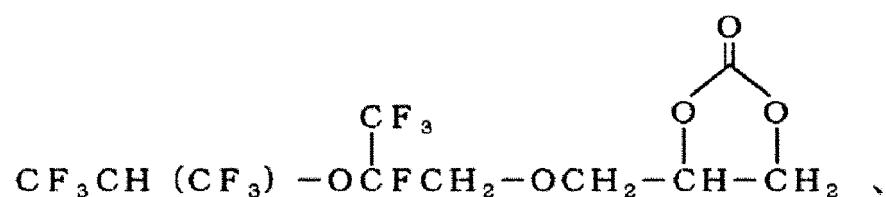
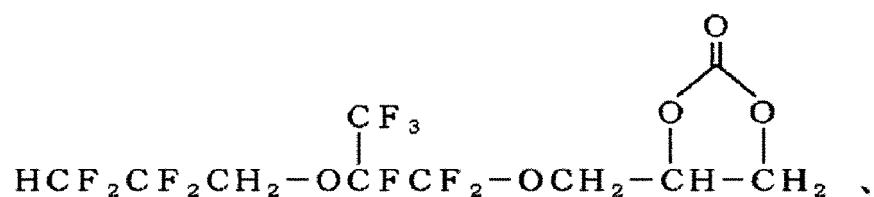
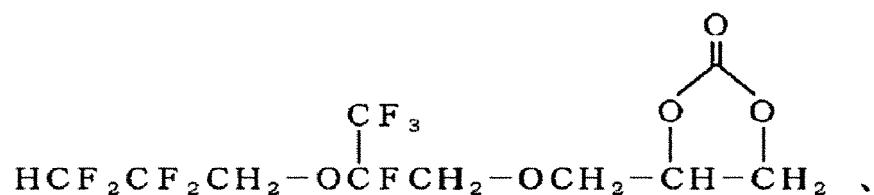
【0123】

【化18】



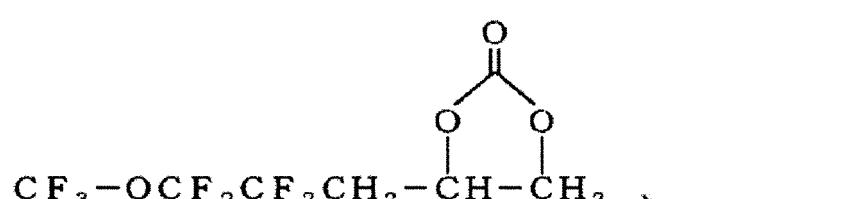
【0124】

【化19】



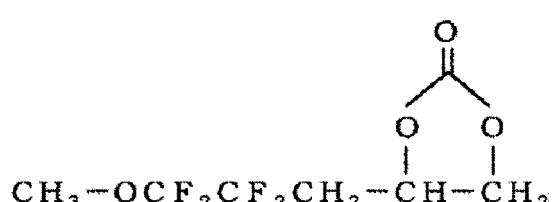
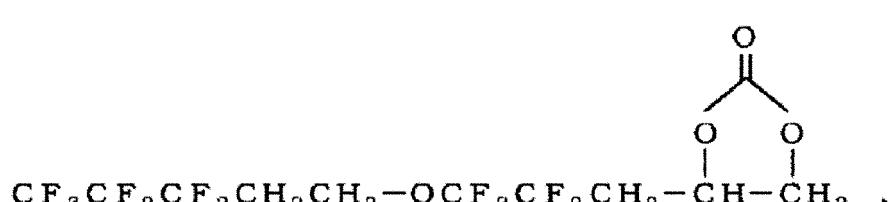
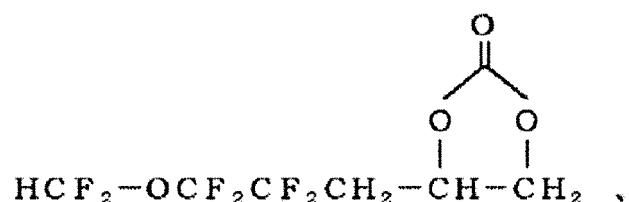
【0125】

【化 2 0】



【0126】

【化 21】



【0127】

等が挙げられる。

【0128】

なお、上記フッ素化飽和環状カーボネート(A)は、上述した具体例のみに限定されるものではない。また、上記フッ素化飽和環状カーボネート(A)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、フッ素化飽和環状カーボネートの好適な含有量を後述するが、これらの好適な含有量はフッ素化飽和環状カーボネート(A)の好適な含有量でもある。

【0129】

上記フッ素化飽和環状カーボネート(A)としては、なかでも、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネートが好ましい。

10

【0130】

上記非フッ素化鎖状カーボネートとしては、例えば、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (ジメチルカーボネート: DMC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (ジエチルカーボネート: DEC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (エチルメチルカーボネート: EMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (メチルプロピルカーボネート)、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート等の炭化水素系鎖状カーボネートが挙げられる。これらの中でも、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、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、及び、エチルブチルカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

20

【0131】

本発明の電解液は、上記溶媒を電解液に対して、10~99.99質量%含有することが好ましく、10~95質量%含有することがより好ましく、15~90質量%含有することが更に好ましい。

【0132】

上記溶媒は、非フッ素化飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート、非フッ素化鎖状カーボネート及びフッ素化鎖状カーボネートを、合計で、40~100体積%含むことが好ましく、60~100体積%含むことがより好ましく、90~100体積%含むことが更に好ましく、100体積%含むことが特に好ましい。

30

【0133】

上記溶媒は、非フッ素化飽和環状カーボネート及びフッ素化飽和環状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種の飽和環状カーボネートと、非フッ素化鎖状カーボネート及びフッ素化鎖状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種の鎖状カーボネートとを含むことが好ましい。

上記飽和環状カーボネートと上記鎖状カーボネートとの体積比は、10/90~90/10であることが好ましく、30/70以上であることがより好ましく、70/30以下であることがより好ましい。

【0134】

上記溶媒は、非フッ素化鎖状カーボネートを含むことが好ましい。上記非フッ素化鎖状カーボネートは、溶媒に対して、30体積%以上であることが好ましく、40体積%以上であることがより好ましく、50体積%以上であることが更に好ましく、90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましい。非フッ素化鎖状カーボネートを含む溶媒を含有する電解液は、比較的低電圧で使用される電気化学デバイスに好適に利用できる。

40

【0135】

上記溶媒が非フッ素化鎖状カーボネートを含む場合、上記溶媒は更に非フッ素化飽和環状カーボネート及びフッ素化飽和環状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種の飽和環状カーボネートを含有することが好ましい。

上記溶媒は、非フッ素化鎖状カーボネート及び上記飽和環状カーボネートを合計で70~100体積%含むことが好ましく、80~100体積%含むことがより好ましく、90~

50

100体積%含むことが更に好ましく、100体積%含むことが特に好ましい。

非フッ素化鎖状カーボネートと上記飽和環状カーボネートとの体積比は、10/90~95/5であることが好ましく、30/70以上であることがより好ましく、40/60以上であることが更に好ましく、90/10以下であることがより好ましい。

上記溶媒が、上記環状カーボネートとして、非フッ素化飽和環状カーボネート及びフッ素化飽和環状カーボネートの両方を含む場合、非フッ素化飽和環状カーボネートとフッ素化飽和環状カーボネートとの体積比は、10/90~90/10であることが好ましく、30/70以上であることが好ましく、70/30以下であることが好ましい。

【0136】

上記溶媒は、フッ素化鎖状カーボネートを含むことが好ましい。上記フッ素化鎖状カーボネートは、溶媒に対して、20体積%以上であることが好ましく、30体積%以上であることがより好ましく、90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましい。フッ素化鎖状カーボネートを含む溶媒を含有する電解液は、比較的高電圧で使用される電気化学デバイスに好適に利用できる。

【0137】

上記溶媒が、鎖状カーボネートとして、フッ素化鎖状カーボネートのみを含む場合、フッ素化鎖状カーボネートは、溶媒に対して、50体積%以上であることが好ましく、60体積%以上であることがより好ましく、90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましい。

【0138】

上記溶媒がフッ素化鎖状カーボネートを含む場合、上記溶媒は更に非フッ素化鎖状カーボネートを含むことも好ましい。

上記溶媒は、フッ素化鎖状カーボネート及び非フッ素化鎖状カーボネートを合計で50体積%以上含むことが好ましく、60体積%以上含むことがより好ましく、90体積%以下含むことが好ましく、80体積%以下含むことがより好ましい。

フッ素化鎖状カーボネートと非フッ素化鎖状カーボネートとの体積比は、5/95以上であることが好ましく、10/90以上であることが好ましく、50/50以下であることが好ましく、40/60以下であることがより好ましい。

【0139】

上記溶媒がフッ素化鎖状カーボネートを含む場合、上記溶媒は更に非フッ素化飽和環状カーボネート及びフッ素化飽和環状カーボネートからなる群より選択される少なくとも1種の飽和環状カーボネートを含有することが好ましい。

上記溶媒は、フッ素化鎖状カーボネート及び上記飽和環状カーボネートを合計で40~100体積%含むことが好ましく、60~100体積%含むことがより好ましく、90~100体積%含むことが更に好ましく、100体積%含むことが特に好ましい。

非フッ素化鎖状カーボネートと上記飽和環状カーボネートとの体積比は、10/90~95/5であることが好ましく、30/70以上であることがより好ましく、40/60以上であることがより好ましく、90/10以下であることがより好ましい。

上記溶媒が、上記環状カーボネートとして、非フッ素化飽和環状カーボネート及びフッ素化飽和環状カーボネートの両方を含む場合、非フッ素化飽和環状カーボネートとフッ素化飽和環状カーボネートとの体積比は、10/90~90/10であることが好ましく、30/70以上であることがより好ましく、70/30以下であることがより好ましい。

【0140】

本発明の電解液は、電解質塩を含有する。

上記電解質塩としては、二次電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス用の電解液に使用することができる任意のものを用いることができるが、なかでも、リチウム塩が好ましい。

上記リチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiPF₆及びLiBF₄等の無機リチウム塩；LiSO₃CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)、LiC(SO₂CF₃)₃、LiPF₄

10

20

30

40

50

(C F₃)₂、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₄(SO₂CF₃)₂、LiPF₄(SO₂C₂F₅)₂、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₂(C₂F₅)₂、LiBF₂(SO₂CF₃)₂、LiBF₂(SO₂C₂F₅)₂、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、及び、式：LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}（式中、aは0～5の整数であり、nは1～6の整数である）で表される塩等の含フッ素有機酸リチウム塩等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0141】

なかでも、上記リチウム塩は、電解液を高温保存した後の劣化を抑制することができる点で、LiPF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレート、及び、式：LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}（式中、aは0～5の整数であり、nは1～6の整数である）で表される塩からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0142】

式：LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}で表される塩としては、例えば、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(C₃F₇)₃、LiPF₃(C₄F₉)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₄(C₃F₇)₂、LiPF₄(C₄F₉)₂（ただし、式中のC₃F₇、C₄F₉で表されるアルキル基は、直鎖、分岐構造のいずれであってもよい。）等が挙げられる。

20

【0143】

電解液中の上記電解質塩の濃度は、0.5～3モル/リットルが好ましい。この範囲外では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下してしまう傾向がある。

上記電解質塩の濃度は、0.9モル/リットル以上がより好ましく、1.5モル/リットル以下がより好ましい。

【0144】

電気二重層キャパシタ用電解液の電解質塩としては、アンモニウム塩が好ましい。

上記アンモニウム塩としては、以下(IIa)～(IIe)が挙げられる。

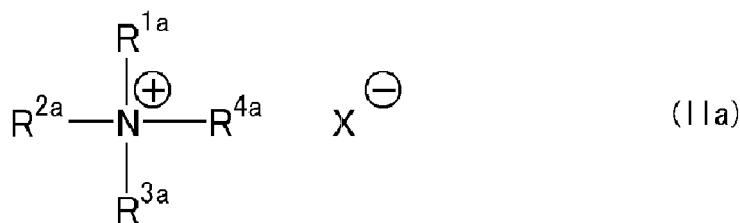
(IIa)テトラアルキル4級アンモニウム塩

一般式(IIa)：

30

【0145】

【化22】



40

【0146】

（式中、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}及びR^{4a}は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～6のエーテル結合を含んでいてもよいアルキル基；X⁻はアニオン）で示されるテトラアルキル4級アンモニウム塩が好ましく例示できる。また、このアンモニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び/又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

【0147】

テトラアルキル4級アンモニウム塩の好ましい具体例としては、一般式(IIa-1)：

【0148】

【化23】

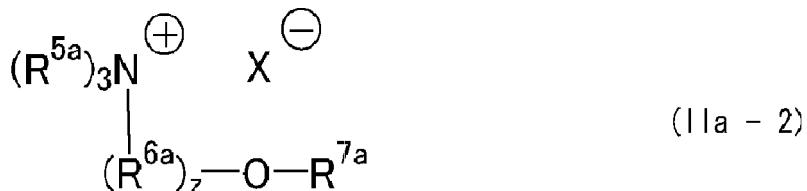


【0149】

(式中、 R^{1a} 、 R^{2a} 及び X^- は前記と同じ； x 及び y は同じか又は異なり0～4の整数で、かつ $x + y = 4$)で示されるテトラアルキル4級アンモニウム塩、一般式(IIa-2)：

【0150】

【化24】



10

【0151】

(式中、 R^{5a} は炭素数1～6のアルキル基； R^{6a} は炭素数1～6の2価の炭化水素基； R^{7a} は炭素数1～4のアルキル基； z は1又は2； X^- はアニオン)で示されるアルキルエーテル基含有トリアルキルアンモニウム塩、

などがあげられる。アルキルエーテル基を導入することにより、粘性の低下が図ることができる。

20

【0152】

アニオン X^- は、無機アニオンでも有機アニオンでもよい。無機アニオンとしては、例えば $AlCl_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 TaF_6^- 、 I^- 、 SbF_6^- が挙げられる。有機アニオンとしては、例えば $C_2F_5COO^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ などが挙げられる。

【0153】

これらのうち、耐酸化性やイオン解離性が良好な点から、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が好ましい。

【0154】

30

テトラアルキル4級アンモニウム塩の好適な具体例としては、 Et_4NBf_4 、 $Et_4NC_1O_4$ 、 Et_4NPf_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_4NSbf_6 、 $Et_4NCf_3SO_3$ 、 $Et_4N(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_4NC_4F_9SO_3$ 、 Et_3MeNBf_4 、 $Et_3MeNC_1O_4$ 、 Et_3MeNPf_6 、 $Et_3MeNAsF_6$ 、 $Et_3MeNSbf_6$ 、 $Et_3MeNCf_3SO_3$ 、 $Et_3MeN(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Et_3MeNC_4F_9SO_3$ 、 N,N -ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム塩などが挙げられ、特に、 Et_4NBf_4 、 Et_4NPf_6 、 Et_4NSbf_6 、 Et_4NAsF_6 、 Et_3MeNBf_4 、 N,N -ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム塩が好ましい。

【0155】

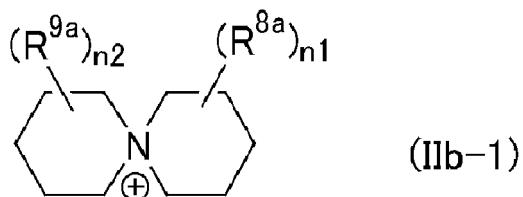
40

(IIb)スピロ環ビピロリジニウム塩

一般式(IIb-1)：

【0156】

【化25】



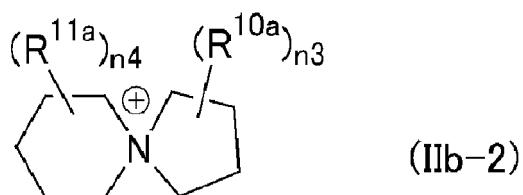
10

【0157】

(式中、R^{8a} 及び R^{9a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；X⁻ はアニオン；n₁ は 0 ~ 5 の整数；n₂ は 0 ~ 5 の整数) で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩、一般式 (IIb-2) :

【0158】

【化26】



20

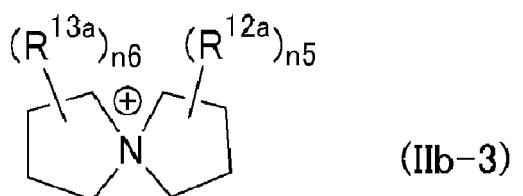
【0159】

(式中、R^{10a} 及び R^{11a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；X⁻ はアニオン；n₃ は 0 ~ 5 の整数；n₄ は 0 ~ 5 の整数) で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩、又は、一般式 (IIb-3) :

【0160】

30

【化27】



40

【0161】

(式中、R^{12a} および R^{13a} は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；X⁻ はアニオン；n₅ は 0 ~ 5 の整数；n₆ は 0 ~ 5 の整数) で示されるスピロ環ビピロリジニウム塩が好ましく挙げられる。また、このスピロ環ビピロリジニウム塩の水素原子の一部または全部がフッ素原子および / または炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

【0162】

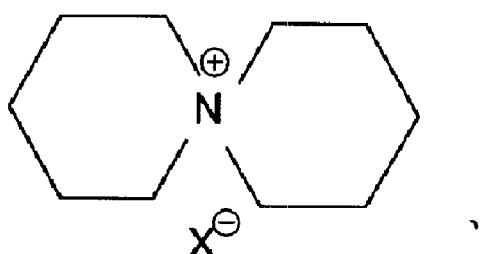
アニオン X⁻ の好ましい具体例は、(IIa) の場合と同じである。なかでも、解離性が高く、高電圧下での内部抵抗が低い点から、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻ または (C₂F₅SO₂)₂N⁻ が好ましい。

50

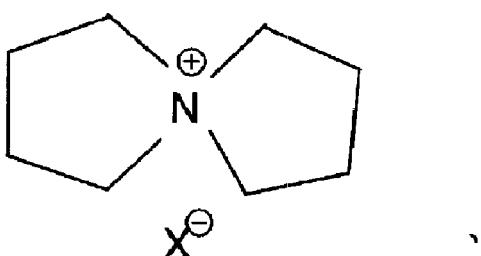
【0163】

スピロ環ビピロリジニウム塩の好ましい具体例としては、例えば、

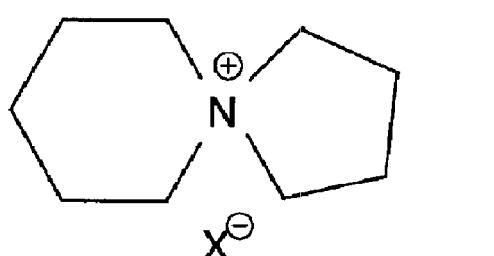
【化28】



10



20



【0164】

などが挙げられる。

30

【0165】

このスピロ環ビピロリジニウム塩は溶媒への溶解性、耐酸化性、イオン伝導性の点で優れている。

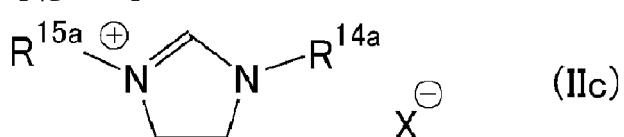
【0166】

(IIc)イミダゾリウム塩

一般式(IIc)：

【0167】

【化29】



40

【0168】

(式中、R^{14a}及びR^{15a}は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～6のアルキル基；X⁻はアニオン)

で示されるイミダゾリウム塩が好ましく例示できる。また、このイミダゾリウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び/又は炭素数1～4の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

【0169】

アニオンX⁻の好ましい具体例は、(IIa)と同じである。

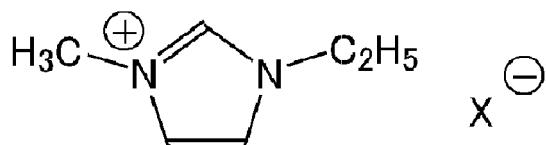
50

【0170】

イミダゾリウム塩の好ましい具体例としては、例えば

【0171】

【化30】



【0172】

10

などがあげられる。

【0173】

このイミダゾリウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

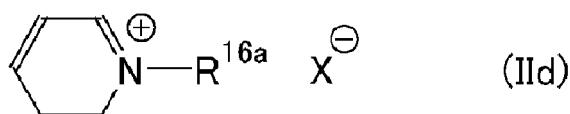
【0174】

(IIId) : N - アルキルピリジニウム塩

一般式 (IIId) :

【0175】

【化31】



20

【0176】

(式中、R^{1~6a} は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基； X⁻ はアニオン)

で示される N - アルキルピリジニウム塩が好ましく例示できる。また、この N - アルキルピリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び / 又は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

【0177】

アニオン X⁻ の好ましい具体例は、(IIia) と同じである。

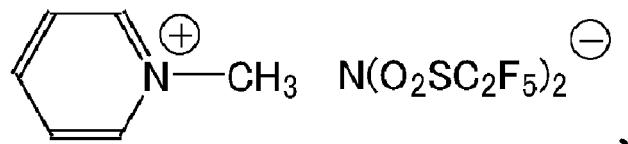
【0178】

30

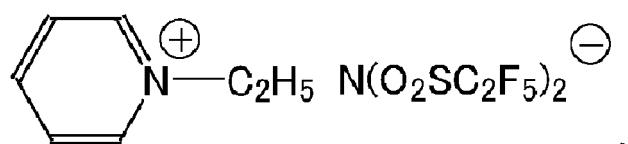
N - アルキルピリジニウム塩の好ましい具体例としては、例えば

【0179】

【化32】



10



【0180】

20

などが挙げられる。

【0181】

このN-アルキルピリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

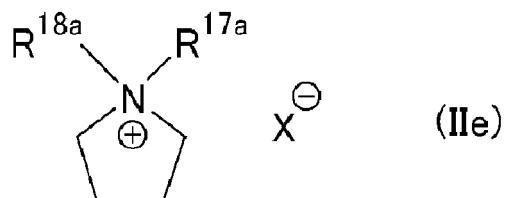
【0182】

(I I e) N, N-ジアルキルピロリジニウム塩

一般式(I I e) :

【0183】

【化33】



30

【0184】

(式中、R^{17a} 及び R^{18a} は同じか又は異なり、いずれも炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 ; X⁻ はアニオン)

で示される N, N-ジアルキルピロリジニウム塩が好ましく例示できる。また、この N, N-ジアルキルピロリジニウム塩の水素原子の一部又は全部がフッ素原子及び / 又は炭素数 1 ~ 4 の含フッ素アルキル基で置換されているものも、耐酸化性が向上する点から好ましい。

40

【0185】

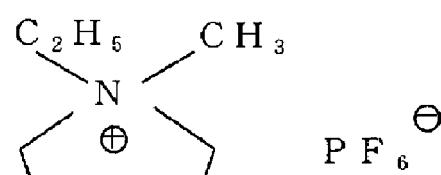
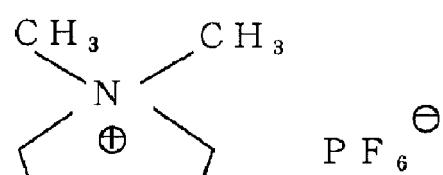
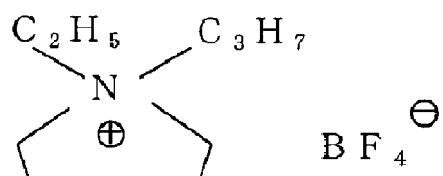
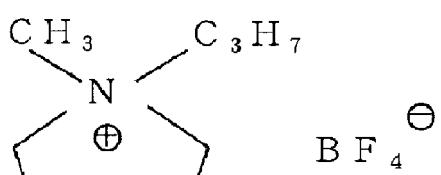
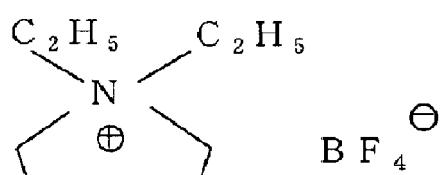
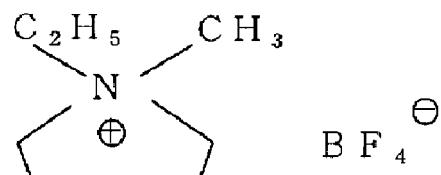
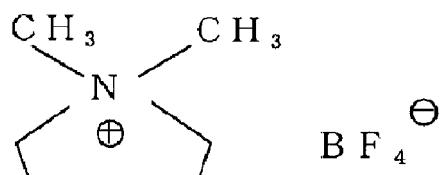
アニオン X⁻ の好ましい具体例は、(I I a) と同じである。

【0186】

N, N-ジアルキルピロリジニウム塩の好ましい具体例としては、例えば

【0187】

【化34】



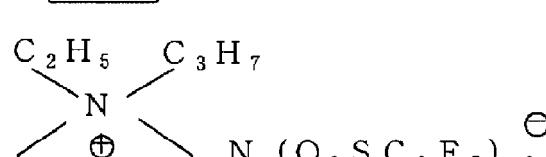
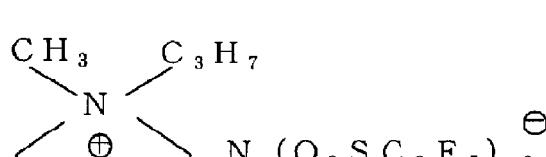
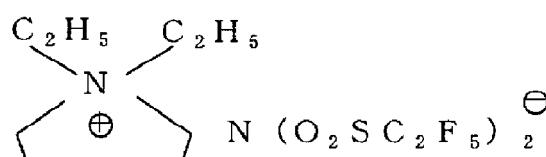
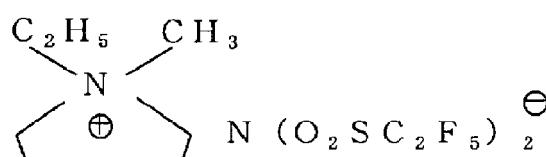
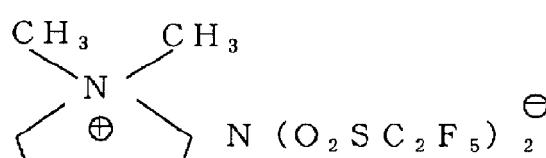
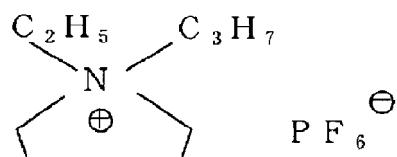
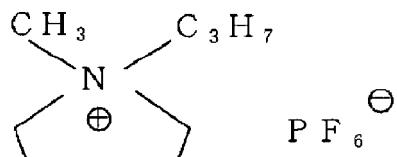
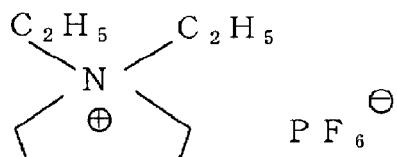
【0188】

10

20

30

【化35】



【0189】

10

20

30

40

50

などが挙げられる。

【0190】

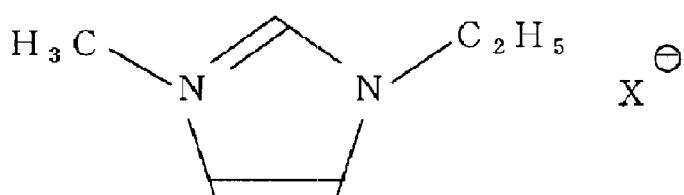
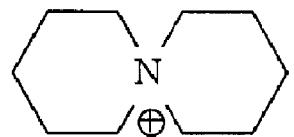
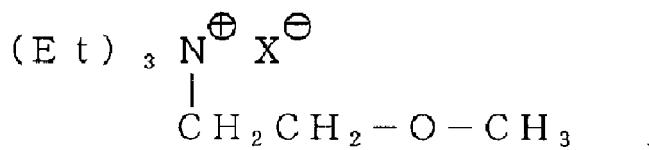
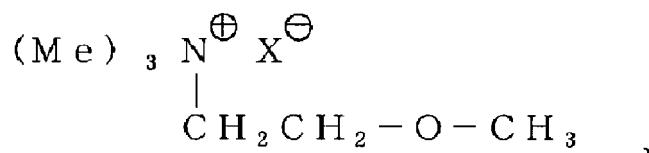
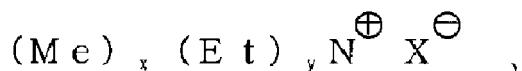
このN,N-ジアルキルピロリジニウム塩は粘性が低く、また溶解性が良好な点で優れている。

【0191】

これらのアンモニウム塩のうち、(IIa)、(IIb)及び(IIc)が溶解性、耐酸化性、イオン伝導性が良好な点で好ましく、さらには

【0192】

【化36】



【0193】

(式中、Meはメチル基；Etはエチル基；X-、x、yは式(IIa-1)と同じ)が好ましい。

【0194】

また、電気二重層キャパシタ用電解質塩として、リチウム塩を用いてもよい。リチウム塩としては、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiN(SO₂C₂H₅)₂が好ましい。

更に容量を向上させるために、マグネシウム塩を用いてもよい。マグネシウム塩としては、例えば、Mg(C₁₀O₄)₂、Mg(OOC₂H₅)₂等が好ましい。

【0195】

電解質塩が上記アンモニウム塩である場合、濃度は、0.6モル/リットル以上であることが好ましい。0.6モル/リットル未満であると、低温特性が悪くなるだけでなく、初期内部抵抗が高くなってしまう。上記電解質塩の濃度は、0.9モル/リットル以上であ

ることがより好ましい。

上記濃度の上限は、低温特性の点で、3.0モル/リットル以下であることが好ましく、2.0モル/リットル以下であることがより好ましい。

上記アンモニウム塩が、4フッ化ホウ酸トリエチルメチルアンモニウム(TEMABF₄)の場合、その濃度は、低温特性に優れる点で、0.8~1.9モル/リットルであることが好ましい。

また、4フッ化ホウ酸スピロビピロリジニウム(SBPF₄)の場合は、0.7~2.0モル/リットルであることが好ましい。

【0196】

本発明の電解液は、更に、重量平均分子量が2000~4000であり、末端に-OH、-OCOOH、又は、-COOHを有するポリエチレンオキシドを含有することが好ましい。
10

このような化合物を含有することにより、電極界面の安定性が向上し、電池特性を向上させることができる。

上記ポリエチレンオキシドとしては、例えば、ポリエチレンオキシドモノオール、ポリエチレンオキシドカルボン酸、ポリエチレンオキシドジオール、ポリエチレンオキシドジカルボン酸、ポリエチレンオキシドトリオール、ポリエチレンオキシドトリカルボン酸等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なかでも、電池特性がより良好となる点で、ポリエチレンオキシドモノオールとポリエチレンオキシドジオールの混合物、及び、ポリエチレンオキシドカルボン酸とポリエチレンオキシドジカルボン酸の混合物であることが好ましい。
20

【0197】

上記ポリエチレンオキシドの重量平均分子量が小さすぎると、酸化分解されやすくなるおそれがある。上記重量平均分子量は、3000~4000がより好ましい。

上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によるポリスチレン換算により測定することができる。

【0198】

上記ポリエチレンオキシドの含有量は、電解液中 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/kgであることが好ましい。上記ポリエチレンオキシドの含有量が多すぎると、電池特性を損なうおそれがある。
30

上記ポリエチレンオキシドの含有量は、 5×10^{-6} mol/kg以上であることがより好ましい。

【0199】

本発明の電解液は、更に、添加剤として、不飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート、及び、環状スルホン酸化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有していることが好ましい。これらの化合物を含有することにより、電池特性の低下を抑制することができる。

【0200】

上記不飽和環状カーボネートは、不飽和結合を含む環状カーボネート、すなわち、環状カーボネートであって、分子内に炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有するものである。具体的には、例えば、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；4-ビニルエチレンカーボネート(VEC)、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニレンエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物等が挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート又は4,5-ジビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート又は4,5-ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。
40

ボネットが好ましく、ビニレンカーボネット又は4-ビニルエチレンカーボネットが特に好ましい。

【0201】

不飽和環状カーボネットの分子量は、特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上、250以下である。この範囲であれば、電解液に対する不飽和環状カーボネットの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が十分に発現されやすい。不飽和環状カーボネットの分子量は、より好ましくは80以上であり、また、より好ましくは150以下である。

【0202】

また、不飽和環状カーボネットとしては、フッ素化不飽和環状カーボネットも好適に用いることができる。10

フッ素化不飽和環状カーボネットが有するフッ素原子の数は1以上あれば、特に制限されない。中でもフッ素原子が通常6以下、好ましくは4以下であり、1個又は2個のものが最も好ましい。

【0203】

フッ素化不飽和環状カーボネットとしては、フッ素化ビニレンカーボネット誘導体、芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化工エチレンカーボネット誘導体等が挙げられる。

フッ素化ビニレンカーボネット誘導体としては、4-フルオロビニレンカーボネット、4-フルオロ-5-メチルビニレンカーボネット、4-フルオロ-5-フェニルビニレンカーボネット、4-アリル-5-フルオロビニレンカーボネット、4-フルオロ-5-ビニルビニレンカーボネット等が挙げられる。20

【0204】

芳香環又は炭素-炭素二重結合を有する置換基で置換されたフッ素化工エチレンカーボネット誘導体としては、4-フルオロ-4-ビニルエチレンカーボネット、4-フルオロ-4-アリルエチレンカーボネット、4-フルオロ-5-ビニルエチレンカーボネット、4-フルオロ-5-アリルエチレンカーボネット、4,4-ジフルオロ-4-ビニルエチレンカーボネット、4,4-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネット、4,5-ジフルオロ-4-アリルエチレンカーボネット、4-フルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネット、4-フルオロ-4,5-ジアリルエチレンカーボネット、4,5-ジフルオロ-4,5-ジビニルエチレンカーボネット、4,5-ジフルオロ-4,5-ジアリルエチレンカーボネット、4-フルオロ-4-フェニルエチレンカーボネット、4-フルオロ-5-フェニルエチレンカーボネット、4,4-ジフルオロ-5-フェニルエチレンカーボネット、4,5-ジフルオロ-4-フェニルエチレンカーボネット等が挙げられる。30

【0205】

フッ素化不飽和環状カーボネットの分子量は特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。分子量は、好ましくは、50以上であり、また、500以下である。この範囲であれば、電解液に対するフッ素化不飽和環状カーボネットの溶解性を確保しやすく、本発明の効果が発現されやすい。40

【0206】

上記不飽和環状カーボネットは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0207】

上記フッ素化飽和環状カーボネットとしては、上記溶媒に使用可能なフッ素化飽和環状カーボネットとして例示した化合物を挙げることができる。

【0208】

上記環状スルホン酸化合物としては、例えば、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、2-フルオロ-1,3-プロパンスルトン、3-フルオロ-1,3-プロパンスルトン等が挙げられる。50

なかでも、高温特性を向上させることができる点で、本発明の電解液は、1, 3 - プロパンスルトン、及び / 又は、1, 4 - ブタンスルトンを含有することが好ましい。

【0209】

上記不飽和環状カーボネート、フッ素化飽和環状カーボネート、及び、環状スルホン酸化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を添加剤として用いる場合、その含有量は、電解液中0.1~10質量%であることが好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0210】

本発明の電解液は、本発明の効果を損なわない範囲で、環状及び鎖状カルボン酸エステル、エーテル化合物、窒素含有化合物、ホウ素含有化合物、有機ケイ素含有化合物、不燃(難燃)化剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性及びレート特性改善剤、又は、過充電防止剤等の他の溶媒又は添加剤を更に含有してもよい。 10

【0211】

上記環状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素原子数が3~12のものが挙げられる。具体的には、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン、ガンマカプロラクトン、イソブリソンカプロラクトン等が挙げられる。中でも、ガンマブチロラクトンがリチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から特に好ましい。

【0212】

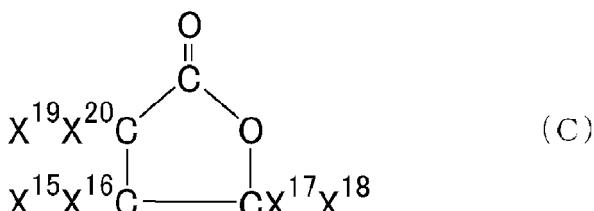
環状カルボン酸エステルの配合量は、通常、溶媒100質量%中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上である。この範囲であると、電解液の電気伝導率を改善し、電解液電池の大電流放電特性を向上させやすくなる。また、環状カルボン酸エステルの配合量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。このように上限を設定することにより、電解液の粘度を適切な範囲とし、電気伝導率の低下を回避し、負極抵抗の増大を抑制し、電解液電池の大電流放電特性を良好な範囲としやすくする。 20

【0213】

また、上記環状カルボン酸エステルとしては、フッ素化環状カルボン酸エステル(含フッ素ラクトン)も好適に用いることができる。含フッ素ラクトンとしては、例えば、下記式(C) :

【0214】

【化37】



【0215】

(式中、X^{1~5} ~ X^{2~0}は同じか又は異なり、いずれも-H、-F、-Cl、-CH₃又はフッ素化アルキル基;ただし、X^{1~5} ~ X^{2~0}の少なくとも1つはフッ素化アルキル基である)で示される含フッ素ラクトンが挙げられる。 40

【0216】

X^{1~5} ~ X^{2~0}におけるフッ素化アルキル基としては、例えば、-CFH₂、-CF₂H、-CF₃、-CH₂CF₃、-CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂等が挙げられ、耐酸化性が高く、安全性向上効果がある点から-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃が好ましい。

【0217】

X^{1~5} ~ X^{2~0}の少なくとも1つがフッ素化アルキル基であれば、-H、-F、-Cl、-CH₃又はフッ素化アルキル基は、X^{1~5} ~ X^{2~0}の1箇所のみに置換していくてもよいし、複数の箇所に置換していくてもよい。好ましくは、電解質塩の溶解性が良好な点から 50

~3箇所、更には1~2箇所である。

【0218】

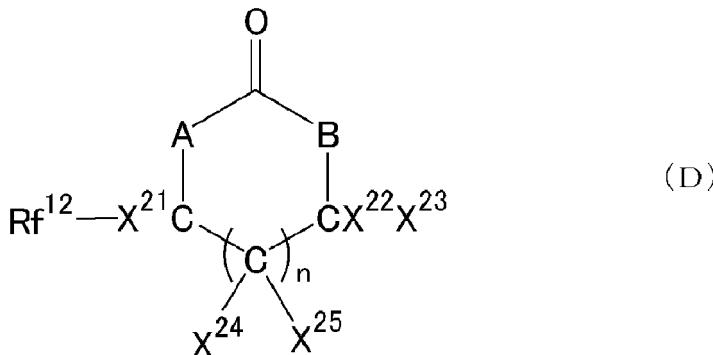
フッ素化アルキル基の置換位置は特に限定されないが、合成收率が良好なことから、 X^{17} 及び/又は X^{18} が、特に X^{17} 又は X^{18} がフッ素化アルキル基、なかでも $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ であることが好ましい。フッ素化アルキル基以外の $X^{15} \sim X^{20}$ は、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 又は CH_3 であり、特に電解質塩の溶解性が良好な点から $-H$ が好ましい。

【0219】

含フッ素ラクトンとしては、上記式で示されるもの以外にも、例えば、下記式(D)：

【0220】

【化38】



【0221】

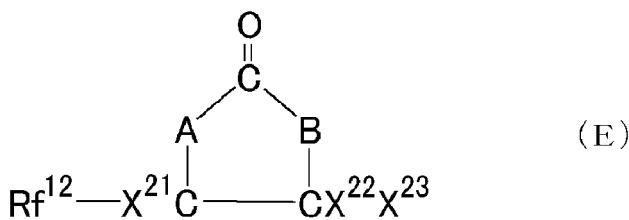
(式中、A及びBはいずれか一方が $CX^{26}X^{27}$ (X^{26} 及び X^{27} は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_3$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキレン基)であり、他方は酸素原子; Rf^{12} はエーテル結合を有していてもよいフッ素化アルキル基又はフッ素化アルコキシ基; X^{21} 及び X^{22} は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 又は CH_3 ; $X^{23} \sim X^{25}$ は同じか又は異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 又は水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでいてもよいアルキル基; $n = 0$ 又は1)で示される含フッ素ラクトン等も挙げられる。

【0222】

式(D)で示される含フッ素ラクトンとしては、下記式(E)：

【0223】

【化39】



【0224】

(式中、A、B、 Rf^{12} 、 X^{21} 、 X^{22} 及び X^{23} は式(D)と同じである)で示される5員環構造が、合成が容易である点、化学的安定性が良好な点から好ましく挙げられ、更には、AとBの組合せにより、下記式(F)：

【0225】

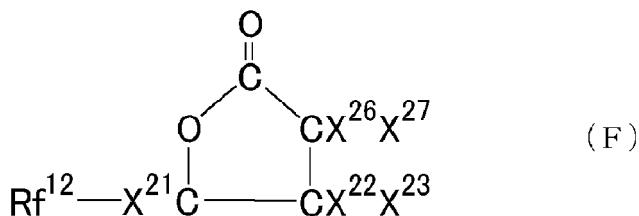
10

20

30

40

【化40】



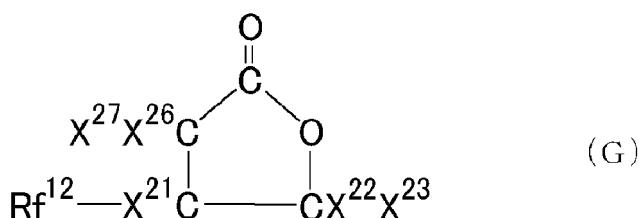
【0226】

(式中、Rf¹²、X²¹、X²²、X²³、X²⁶及びX²⁷は式(D)と同じである
)で示される含フッ素ラクトンと、下記式(G)：

10

【0227】

【化41】



【0228】

(式中、Rf¹²、X²¹、X²²、X²³、X²⁶及びX²⁷は式(D)と同じである
)で示される含フッ素ラクトンがある。

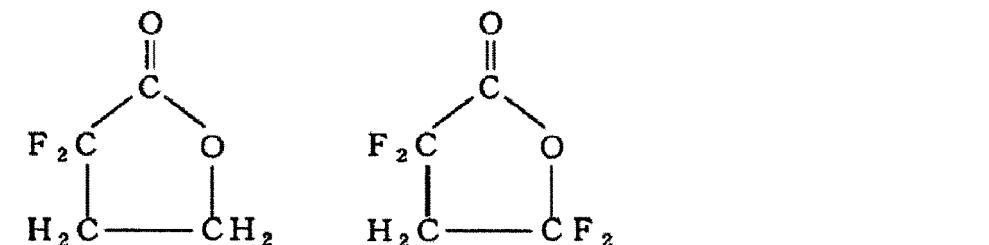
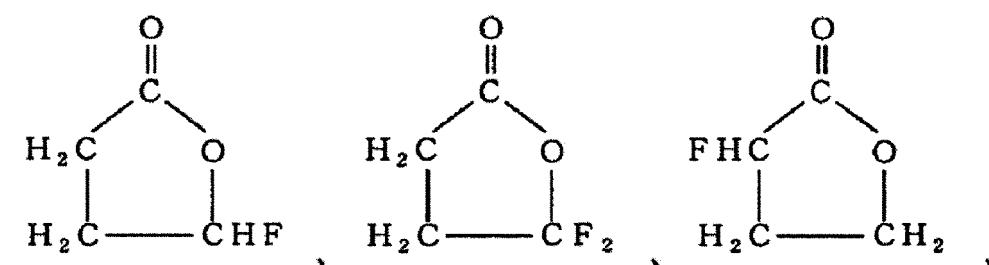
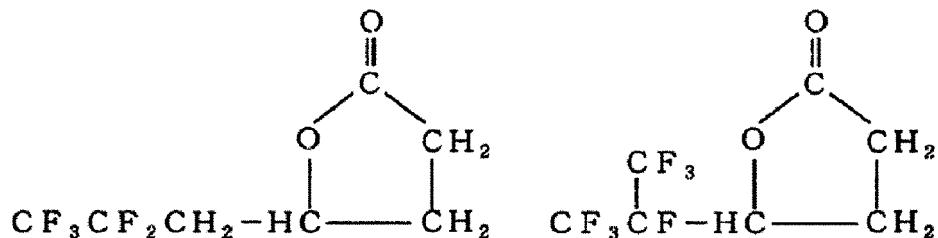
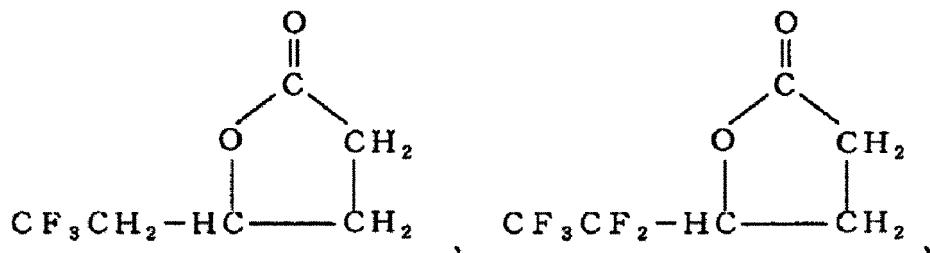
20

【0229】

これらの中でも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性が特に発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本発明における電解液としての特性が向上する点から、

【0230】

【化42】



【0231】

等が挙げられる。

フッ素化環状カルボン酸エステルを含有させることにより、イオン伝導度の向上、安全性の向上、高温時の安定性向上といった効果が得られる。

【0232】

上記鎖状カルボン酸エステルとしては、その構造式中の全炭素数が3~7のものが挙げられる。具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオニ酸メチル、プロピオニ酸エチル、プロピオニ酸-n-プロピル、プロピオニ酸イソプロピル、プロピオニ酸-n-ブチル、プロピオニ酸イソブチル、プロピオニ酸-t-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸-n-プロピル、酪酸-n-ブチル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸-n-プロピル、イソ酪酸イソプロピル等が挙げられる。

【0233】

中でも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチル、プロピオニ酸メチル、プロピオニ酸エチル、プロピオニ酸-n-プロピル、プロピオニ酸イソプロピル、酪酸メチル、酪酸エチル等が粘度低下によるイオン伝導度の向上の点から好ましい。

【0234】

また、フッ素化鎖状カルボン酸エステル(含フッ素エステル)も好適に用いることができる。含フッ素エステルとしては、下記式(H) :

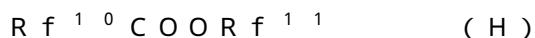
10

20

30

40

50



(式中、 $R_f^{1\sim 0}$ は炭素数 1 ~ 2 のフッ素化アルキル基、 $R_f^{1\sim 1}$ は炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル基) で示されるフッ素化鎖状カルボン酸エステルが、難燃性が高く、かつ他溶媒との相溶性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

【0235】

$R_f^{1\sim 0}$ としては、例えば CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 HCF_2CF_2- 、 HCF_2- 、 CH_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 等が例示でき、なかでも CF_3- 、 CF_3CF_2- が、レート特性が良好な点から特に好ましい。

【0236】

$R_f^{1\sim 1}$ としては、例えば $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2C$ 10
 F_3 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CFHCF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2C$
 F_2CF_3 等が例示でき、なかでも $-CH_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2CF_2CF_2H$ が、他溶媒との相溶性が良好な点から特に好ましい。

【0237】

フッ素化鎖状カルボン酸エステルの具体例としては、例えば $CF_3C(=O)OCH_2CF_3$ 、 $CF_3C(=O)OCH_2CH_2CF_3$ 、 $CF_3C(=O)OCH_2C_2F_5$ 、 $CF_3C(=O)OCH_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3C(=O)OCH(CF_3)_2$ 等の 1 種又は 2 種以上が例示でき、なかでも $CF_3C(=O)OCH_2C_2F_5$ 、 $CF_3C(=O)OCH_2CF_2CF_2H$ 、 $CF_3C(=O)OCH_2CF_3$ 、 $CF_3C(=O)OCH(CF_3)_2$ 20 が、他溶媒との相溶性及びレート特性が良好な点から特に好ましい。

【0238】

上記エーテル化合物としては、炭素数 3 ~ 10 の鎖状エーテル、及び炭素数 3 ~ 6 の環状エーテルが好ましい。

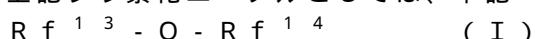
炭素数 3 ~ 10 の鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジメトキシメタン、メトキシエトキシメタン、ジエトキシメタン、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

【0239】

30

また、上記エーテル化合物としては、フッ素化エーテルも好適に用いることができる。

上記フッ素化エーテルとしては、下記一般式 (I) :



(式中、 $R_f^{1\sim 3}$ 及び $R_f^{1\sim 4}$ は同じか又は異なり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基である。ただし、 $R_f^{1\sim 3}$ 及び $R_f^{1\sim 4}$ の少なくとも一方は、フッ素化アルキル基である。) で表されるフッ素化エーテル (I) が挙げられる。フッ素化エーテル (I) を含有させることにより、電解液の難燃性が向上するとともに、高温高電圧での安定性、安全性が向上する。

【0240】

上記一般式 (I) においては、 $R_f^{1\sim 3}$ 及び $R_f^{1\sim 4}$ の少なくとも一方が炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基であればよいが、電解液の難燃性及び高温高電圧での安定性、安全性を一層向上させる観点から、 $R_f^{1\sim 3}$ 及び $R_f^{1\sim 4}$ が、ともに炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル基であることが好ましい。この場合、 $R_f^{1\sim 3}$ 及び $R_f^{1\sim 4}$ は同じであってもよく、互いに異なっていてもよい。

なかでも、 $R_f^{1\sim 3}$ 及び $R_f^{1\sim 4}$ が、同じか又は異なり、 $R_f^{1\sim 3}$ が炭素数 3 ~ 6 のフッ素化アルキル基であり、かつ、 $R_f^{1\sim 4}$ が炭素数 2 ~ 6 のフッ素化アルキル基であることが好ましい。

【0241】

$R_f^{1\sim 3}$ および $R_f^{1\sim 4}$ の合計炭素数が少な過ぎるとフッ素化エーテルの沸点が低くなりすぎ、また、 $R_f^{1\sim 3}$ 又は $R_f^{1\sim 4}$ の炭素数が多過ぎると、電解質塩の溶解性が低下し、

50

他の溶媒との相溶性にも悪影響が出始め、また粘度が上昇するためレート特性(粘性)が低減する。Rf^{1/3}の炭素数が3又は4、Rf^{1/4}の炭素数が2又は3のとき、沸点およびレート特性に優れる点で有利である。

【0242】

上記フッ素化エーテル(I)は、フッ素含有率が40~75質量%であることが好ましい。この範囲のフッ素含有率を有するとき、不燃性と相溶性のバランスに特に優れたものになる。また、耐酸化性、安全性が良好な点からも好ましい。

上記フッ素含有率の下限は、45質量%がより好ましく、50質量%が更に好ましく、55質量%が特に好ましい。上限は70質量%がより好ましく、66質量%が更に好ましい。

10

なお、フッ素化エーテル(I)のフッ素含有率は、フッ素化エーテル(I)の構造式に基づいて、{(フッ素原子の個数×19)/フッ素化エーテル(I)の分子量}×100(%)により算出した値である。

【0243】

Rf^{1/3}としては、例えば、CF₃CF₂CH₂-、CF₃CFHCF₂-、HCF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂CH₂-、CF₃CFHCF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CH₂CH₂-、HCF₂CF(CF₃)CH₂-等が挙げられる。また、Rf^{1/4}としては、例えば、-CH₂CF₂CF₃、-CF₂CFHCF₃、-CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₂HCF₃、-CF₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CH₃等が挙げられる。

20

【0244】

上記フッ素化エーテル(I)の具体例としては、例えばHCF₂CF₂CH₂OCAF₂CF₂H、CF₃CF₂CH₂OCAF₂CF₂H、HCF₂CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃、CF₃CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃、C₆F₁₃OCH₃、C₆F₁₃OC₂H₅、C₈F₁₇OCH₃、C₈F₁₇OC₂H₅、CF₃CFHCF₂CH(C₂H₃)OCAF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂OCH(C₂H₅)₂、HCF₂CF₂OCA₄H₉、HCF₂CF₂OCH₂CH(C₂H₅)₂、HCF₂CF₂OCH₂CH(C₂H₃)₂等が挙げられる。

30

【0245】

なかでも、片末端又は両末端にHCF₂-又はCF₃CFH-を含むものが分極性に優れ、沸点の高いフッ素化エーテル(I)を与えることができる。フッ素化エーテル(I)の沸点は、67~120であることが好ましい。より好ましくは80以上、更に好ましくは90以上である。

【0246】

このようなフッ素化エーテル(I)としては、例えば、CF₃CH₂OCAF₂CFHCF₃、CF₃CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCH₂CF₂CF₂H、CF₃CFHCF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃、HCF₂CF₂CH₂OCAF₂CF₂H、CF₃CF₂CH₂OCAF₂CF₂H等の1種又は2種以上が挙げられる。

40

なかでも、高沸点、他の溶媒との相溶性や電解質塩の溶解性が良好な点で有利なことから、HCF₂CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃(沸点106)、CF₃CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃(沸点82)、HCF₂CF₂CH₂OCAF₂CF₂H(沸点92)及びCF₃CF₂CH₂OCAF₂CF₂H(沸点68)からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、HCF₂CF₂CH₂OCAF₂CFHCF₃(沸点106)及びHCF₂CF₂CH₂OCAF₂CF₂H(沸点92)からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

【0247】

50

炭素数3～6の環状エーテルとしては、1,3-ジオキサン、2-メチル-1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等、及びこれらのフッ素化化合物が挙げられる。中でも、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタン、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルが、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離度を向上させる点で好ましく、特に好ましくは、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンである。

【0248】

上記窒素含有化合物としては、ニトリル、含フッ素ニトリル、カルボン酸アミド、含フッ素カルボン酸アミド、スルホン酸アミド及び含フッ素スルホン酸アミド等が挙げられる。また、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ペペリドン、3-メチル-2-オキサジリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシンイミド等も使用できる。

【0249】

上記ホウ素含有化合物としては、例えば、トリメチルボレート、トリエチルボレート等のホウ酸エステル、ホウ酸エーテル、及び、ホウ酸アルキル等が挙げられる。

【0250】

上記有機ケイ素含有化合物としては、例えば、 $(CH_3)_4-Si$ 、 $(CH_3)_3-Si-Si(CH_3)_3$ 等が挙げられる。

20

【0251】

上記不燃(難燃)化剤としては、リン酸エステルやホスファゼン系化合物が挙げられる。上記リン酸エステルとしては、例えば、含フッ素アルキルリン酸エステル、非フッ素系アルキルリン酸エステル、アリールリン酸エステル等が挙げられる。なかでも、少量で不燃効果を発揮できる点で、含フッ素アルキルリン酸エステルであることが好ましい。

【0252】

上記含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、具体的には、特開平11-233141号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平11-283669号公報に記載されたアルキルリン酸エステル、又は、含フッ素トリアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

30

【0253】

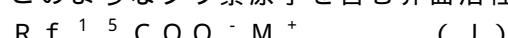
上記不燃(難燃)化剤としては、 $(CH_3O)_3P=O$ 、 $(CF_3CH_2O)_3P=O$ 等が好ましい。

【0254】

上記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いが、サイクル特性、レート特性が良好となる点から、フッ素原子を含むものであることが好ましい。

【0255】

このようなフッ素原子を含む界面活性剤としては、例えば、下記式(J)：



40

(式中、 $Rf^{1,5}$ は炭素数3～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NHR'_{3-}^+ (R' は同じか又は異なり、いずれもH又は炭素数が1～3のアルキル基)である)で表される含フッ素カルボン酸塩や、下記式(K)：



(式中、 $Rf^{1,6}$ は炭素数3～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NHR'_{3-}^+ (R' は同じか又は異なり、いずれもHまたは炭素数が1～3のアルキル基)である)で表される含フッ素スルホン酸塩等が好ましい。

【0256】

50

上記界面活性剤の含有量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させることができる点から、電解液中 0.01 ~ 2 質量% であることが好ましい。

【0257】

上記高誘電化添加剤としては、例えば、スルホラン、メチルスルホラン、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。

【0258】

上記サイクル特性及びレート特性改善剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

【0259】

上記過充電防止剤としては、過充電等のときに電池の破裂・発火を抑制することができる点で、芳香環を有する過充電防止剤であることが好ましい。上記芳香環を有する過充電防止剤としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン、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物、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、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ジクロロアニリン、トルエン等の芳香族化合物；ヘキサフルオロベンゼン、フルオロベンゼン、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芳香族化合物のフッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、3,5-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等が挙げられる。中でも、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物が好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上併用する場合は、特に、シクロヘキシルベンゼンと t-ブチルベンゼン又は t-アミルベンゼンとの組み合わせ、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン等の酸素を含有しない芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の含酸素芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を併用するのが過充電防止特性と高温保存特性のバランスの点から好ましい。

上記過充電防止剤の含有量は、過充電等の場合に電池の破裂や発火を防止できる点で、電解液中 0.1 ~ 5 質量% であることが好ましい。

【0260】

本発明の電解液は、本発明の効果を損なわない範囲で、公知のその他の助剤を更に含有してもよい。上記公知のその他の助剤としては、例えば、エリスリタンカーボネート、スピロ-ビス-ジメチレンカーボネート、メトキシエチル-メチルカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ジビニル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等のスピロ化合物；エチレンサルファイト、フルオロスルホン酸メチル、フルオロスルホン酸エチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、スルホレン、ジフェニルスルホン、N,N-ジメチルメタンスルホンアミド、N,N-ジエチルメタンスルホンアミドといった鎖状スルホン、含フッ素鎖状スルホン、鎖状スルホン酸エステル、含フッ素鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン、含フッ素環状スルホン、スルホン酸ハライド及び含フッ素スルホン酸ハライド等の含硫黄化合物；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物等の含フッ素芳香族化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの助剤を添加することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

【0261】

また、本発明の電解液は、更に高分子材料と組み合わせてゲル状（可塑化された）のゲル

10

20

30

40

50

電解液としてもよい。

【0262】

かかる高分子材料としては、従来公知のポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、それらの変性体（特開平8-222270号公報、特開2002-100405号公報）；ポリアクリレート系ポリマー、ポリアクリロニトリルや、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂（特表平4-506726号公報、特表平8-507407号公報、特開平10-294131号公報）；これらフッ素樹脂と炭化水素系樹脂との複合体（特開平11-35765号公報、特開平11-86630号公報）等が挙げられる。特には、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体をゲル電解質用高分子材料として用いることが望ましい。10

【0263】

そのほか、本発明の電解液は、特願2004-301934号明細書に記載されているイオン伝導性化合物も含んでいてもよい。

【0264】

このイオン伝導性化合物は、式(1-1)：



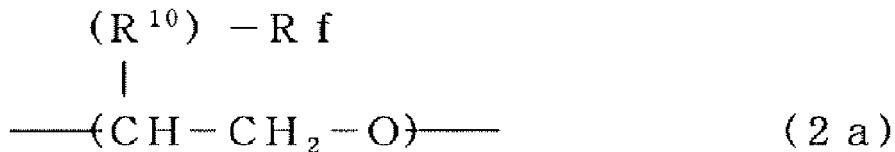
[式中、Dは式(2-1)：



(式中、D₁は、式(2a)：20

【0265】

【化43】



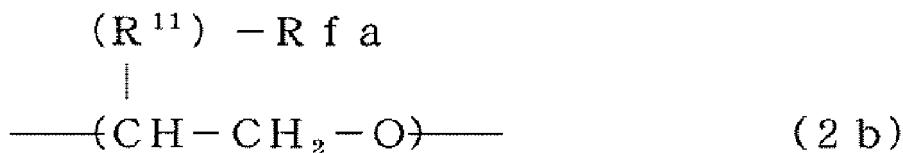
【0266】

(式中、R_fは架橋性官能基を有していてもよい含フッ素エーテル基；R¹⁰はR_fと主鎖を結合する基又は結合手)で示される側鎖に含フッ素エーテル基を有するエーテル単位；30

FAEは、式(2b)：

【0267】

【化44】



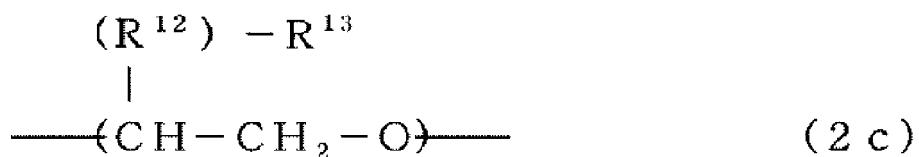
【0268】

(式中、R_faは水素原子、架橋性官能基を有していてもよいフッ素化アルキル基；R¹¹はR_faと主鎖を結合する基又は結合手)で示される側鎖にフッ素化アルキル基を有するエーテル単位；40

AEは、式(2c)：

【0269】

【化45】



【0270】

(式中、 R^{13} は水素原子、架橋性官能基を有していてもよいアルキル基、架橋性官能基を有していてもよい脂肪族環式炭化水素基又は架橋性官能基を有していてもよい芳香族炭化水素基； R^{12} は R^{13} と主鎖を結合する基又は結合手) で示されるエーテル単位； 10
 Y は、式(2d-1)～(2d-3)：

【0271】

【化46】



【0272】

の少なくとも1種を含む単位；
 n は 0 ~ 200 の整数； m は 0 ~ 200 の整数； p は 0 ~ 10000 の整数； q は 1 ~ 100 の整数；ただし $n+m$ は 0 ではなく、D1、FAE、AE 及び Y の結合順序は特定されない；

A 及び B は同じか又は異なり、水素原子、フッ素原子及び / 又は架橋性官能基を含んでいてもよいアルキル基、フッ素原子及び / 又は架橋性官能基を含んでいてもよいフェニル基、-COOH 基、-OR (R は水素原子又はフッ素原子及び / 又は架橋性官能基を含んでいてもよいアルキル基)、エステル基又はカーボネート基 (ただし、D の末端が酸素原子の場合は -COOH 基、-OR、エステル基及びカーボネート基ではない)] で表される側鎖に含フッ素基を有する非晶性含フッ素ポリエーテル化合物である。 40

【0273】

本発明の電解液には必要に応じて、さらに他の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としては、例えば、金属酸化物、ガラス等が挙げられる。

【0274】

本発明の電解液は、上述した成分を用いて、任意の方法で調製するとよい。

【0275】

10

20

30

40

50

本発明の電解液は、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有するものである。これにより、充放電を繰り返しても内部抵抗が上昇しにくく、サイクル容量保持率が高い二次電池を製造することができる。つまり、本発明の電解液は、二次電池等の電気化学デバイスに好適に適用することができる。このような本発明の電解液を備えた電気化学デバイス又は二次電池もまた、本発明の一つである。

上記電気化学デバイスとしては、リチウムイオン二次電池、キャパシタ(電気二重層キャパシタ)、ラジカル電池、太陽電池(特に色素増感型太陽電池)、燃料電池、各種電気化学センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学スイッチング素子、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等が挙げられ、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタが好適である。10

以下に、本発明の電気化学デバイス又は二次電池の例として、リチウムイオン二次電池の場合を説明する。

【0276】

上記リチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、上述の電解液を備える。

【0277】

<正極>

正極は、正極の材料である正極活物質を含む正極合剤と、集電体とから構成される。

【0278】

上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましい。具体例としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。20

上記リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、例えば、

式(L) : $\text{Li}_a \text{Mn}_{2-b} \text{M}^1_b \text{O}_4$ (式中、 $0.9 < a < 1.5$; M^1 は Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si 及び Ge よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属) で表されるリチウム・マンガンスピネル複合酸化物、

式(M) : $\text{LiNi}_{1-c} \text{M}^2_c \text{O}_2$ (式中、 $0 < c < 0.5$; M^2 は Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si 及び Ge よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属) で表されるリチウム・ニッケル複合酸化物、又は、30

式(N) : $\text{LiCo}_{1-d} \text{M}^3_d \text{O}_2$ (式中、 $0 < d < 0.5$; M^3 は Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si 及び Ge よりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属) で表されるリチウム・コバルト複合酸化物が挙げられる。

【0279】

なかでも、エネルギー密度が高く、高出力なリチウムイオン二次電池を提供できる点から、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ または $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が好ましい。40

【0280】

その他の上記正極活物質として、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiV_3O_6 等が挙げられる。

【0281】

また、正極活物質にリン酸リチウムを含ませると、連続充電特性が向上するので好ましい。リン酸リチウムの使用に制限はないが、前記の正極活物質とリン酸リチウムを混合して用いることが好ましい。使用するリン酸リチウムの量は上記正極活物質とリン酸リチウム50

の合計に対し、下限が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、上限が、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0282】

また、上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したもの用いてもよい。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、酸化ジルコニアム、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、炭素等が挙げられる。10

【0283】

これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。なお、炭素を付着させる場合には、炭素質を、例えば、活性炭等の形で後から機械的に付着させる方法も用いることもできる。

【0284】

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

【0285】

正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、橢円球状、板状、針状、柱状等が挙げられる。また、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成していくもよい。

【0286】

正極活物質のタップ密度は、好ましくは0.5 g / cm³以上、より好ましくは0.8 g / cm³以上、さらに好ましくは1.0 g / cm³以上である。該正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく、特に上限はないが、大きすぎると、正極活物質層内における電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、上限は、好ましくは4.0 g / cm³以下、より好ましくは3.7 g / cm³以下、さらに好ましくは3.5 g / cm³以下である。30

なお、タップ密度は、正極活物質粉体5~10 gを10 mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20 mmで200回タップした時の粉体充填密度（タップ密度）g / ccとして求める。40

【0287】

正極活物質の粒子のメジアン径d50（一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は好ましくは0.3 μm以上、より好ましくは0.5 μm以上、さらに好ましくは0.8 μm以上、最も好ましくは1.0 μm以上であり、また、好ましくは30 μm以下、より好ましくは27 μm以下、さらに好ましくは25 μm以下、最も好ましくは22 μm以下である。上記下限を下回ると、高タップ密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると正極活物質層内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成、即ち活物質と導電材やバインダー等を溶媒でスラリ

一化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ上記正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性をさらに向上させることができる。

【0288】

なお、メジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてHORIBA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、0.1質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率1.24を設定して測定される。

【0289】

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、上記正極活物質の平均一次粒子径としては、好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、上限は、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達のために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。10

【0290】

なお、一次粒子径は、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた観察により測定される。具体的には、10000倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の50個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。20

【0291】

正極活物質のBET比表面積は、好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極活物質層形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

【0292】

なお、BET比表面積は、表面積計(例えば、大倉理研社製全自動表面積測定装置)を用い、試料に対して窒素流通下150℃で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。30

【0293】

上記リチウムイオン二次電池が、ハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池として使用される場合、高出力が要求されるため、上記正極活物質の粒子は二次粒子が主体となることが好ましい。

上記正極活物質の粒子は、二次粒子の平均粒子径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、かつ、平均一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を、 $0.5\sim7.0$ 体積%含むものであることが好ましい。平均一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液との間でのリチウムイオンの拡散をより速くすることができ、その結果、電池の出力性能を向上させることができる。40

【0294】

正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし橢円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

【0295】

正極の製造のために、前記の正極活物質を単独で用いてもよく、異なる組成の1種以上を50

、任意の組み合わせ又は比率で併用してもよい。この場合の好ましい組み合わせとしては、 LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ などの LiMn_2O_4 若しくはこのMnの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせ、あるいは、 LiCoO_2 若しくはこのCoの一部を他の遷移金属等で置換したものとの組み合わせが挙げられる。

【0296】

上記正極活物質の含有量は、電池容量が高い点で、正極合剤の50～99質量%が好ましく、80～99質量%がより好ましい。また、正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは82質量%以上、特に好ましくは84質量%以上である。また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。正極活物質層中の正極活物質の含有量が低いと電気容量が不十分となる場合がある。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足する場合がある。10

【0297】

上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、エチレン・プロピレンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。20

【0298】

結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。30

【0299】

上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターーチ、リン酸化スターーチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。40

【0300】

活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

【0301】

上記導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料；天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンプラ50

ック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、また、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下含有するように用いられる。含有量がこの範囲よりも低いと導電性が不十分となる場合がある。逆に、含有量がこの範囲よりも高いと電池容量が低下する場合がある。

【0302】

スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系媒体としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系媒体としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類；N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

10

【0303】

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、ニッケル等の金属、又は、その合金等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。なかでも、金属材料、特にアルミニウム又はその合金が好ましい。

【0304】

集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスピンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上、また、通常1mm以下、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下である。薄膜がこの範囲よりも薄いと集電体として必要な強度が不足する場合がある。逆に、薄膜がこの範囲よりも厚いと取り扱い性が損なわれる場合がある。

20

【0305】

また、集電体の表面に導電助剤が塗布されていることも、集電体と正極活物質層の電子接觸抵抗を低下させる観点で好ましい。導電助剤としては、炭素や、金、白金、銀等の貴金属類が挙げられる。

【0306】

集電体と正極活物質層の厚さの比は特に限定されないが、(電解液注液直前の片面の正極活物質層の厚さ)/(集電体の厚さ)の値が20以下であることが好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下であり、また、0.5以上が好ましく、より好ましくは0.8以上、最も好ましくは1以上の範囲である。この範囲を上回ると、高電流密度充放電時に集電体がジュール熱による発熱を生じる場合がある。この範囲を下回ると、正極活物質に対する集電体の体積比が増加し、電池の容量が減少する場合がある。

30

【0307】

正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

【0308】

上記高密度化は、ハンドプレス、ローラープレス等により行うことができる。正極活物質

40

50

層の密度は、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上、より好ましくは 2 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 2.2 g/cm^3 以上であり、また、好ましくは 5 g/cm^3 以下、より好ましくは 4.5 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 4 g/cm^3 以下の範囲である。この範囲を上回ると集電体／活物質界面付近への電解液の浸透性が低下し、特に高電流密度での充放電特性が低下し高出力が得られない場合がある。また下回ると活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大し高出力が得られない場合がある。

【0309】

本発明の電解液を用いる場合、高出力かつ高温時の安定性を高める観点から、正極活物質層の面積は、電池外装ケースの外表面積に対して大きくすることが好ましい。具体的には、二次電池の外装の表面積に対する正極の電極面積の総和が面積比で15倍以上とすることが好ましく、さらに40倍以上とすることがより好ましい。電池外装ケースの外表面積とは、有底角型形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分の縦と横と厚さの寸法から計算で求める総面積をいう。有底円筒形状の場合には、端子の突起部分を除いた発電要素が充填されたケース部分を円筒として近似する幾何表面積である。正極の電極面積の総和とは、負極活物質を含む合材層に対向する正極合材層の幾何表面積であり、集電体箔を介して両面に正極合材層を形成してなる構造では、それぞれの面を別々に算出する面積の総和をいう。

10

【0310】

正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは、集電体の片面に対して下限として、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上で、また、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $450\mu\text{m}$ 以下である。

20

【0311】

また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。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、酸化ジルコニア、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、炭素等が挙げられる。

【0312】

30

<負極>

負極は、負極活物質を含む負極合剤と、集電体とから構成される。

【0313】

上記負極活物質としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金；リチウム含有金属複合酸化物材料等を挙げることができる。これらの負極活物質は、2種以上を混合して用いてもよい。

【0314】

40

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を $400\sim3200$ の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ／又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0315】

50

上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、天然黒鉛、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらを一部黒鉛化した炭素剤、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素纖維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

【0316】

上記負極活物質として用いられる金属材料（但し、リチウムチタン複合酸化物を除く）としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ（以下、「特定金属元素」と略記）の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。10

【0317】

特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。20

【0318】

また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、さらに負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

【0319】

具体的には、Si単体、SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₆Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂、SiC、Si₃N₄、Si₂N₂O、SiOV(0 < v 2)、LiSiOあるいはスズ単体、SnSiO₃、LiSnO、Mg₂Sn、SnO_w(0 < w 2)が挙げられる。30

また、SiまたはSnを第1の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンのうち少なくとも1種である。40

特に、高い電池容量および優れた電池特性が得られることから、上記金属材料として、ケイ素またはスズの単体（微量の不純物を含んでよい）、SiOV(0 < v 2)、SnO_w(0 < w 2)、Si-Co-C複合材料、Si-Ni-C複合材料、Sn-Co-C複合材料、Sn-Ni-C複合材料が好ましい。

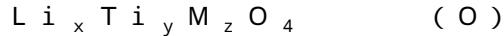
【0320】

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、さらにリチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記）が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸50

化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

【0321】

上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式(〇)：



[一般式(〇)中、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

で表される化合物であることが好ましい。

上記の一般式(〇)で表わされる組成の中でも、

$$(i) 1.2 \times 1.4, 1.5 \quad y \quad 1.7, z = 0$$

$$(ii) 0.9 \times 1.1, 1.9 \quad y \quad 2.1, z = 0$$

$$(iii) 0.7 \times 0.9, 2.1 \quad y \quad 2.3, z = 0$$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

【0322】

上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $\text{Li}_{4/3} \text{Ti}_{5/3} \text{O}_4$ 、(ii)では $\text{Li}_{1} \text{Ti}_{2} \text{O}_4$ 、(iii)では $\text{Li}_{4/5} \text{Ti}_{11/5} \text{O}_4$ である。また、Z=0の構造については、例えば、 $\text{Li}_{4/3} \text{Ti}_{4/3} \text{Al}_{1/3} \text{O}_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【0323】

上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

【0324】

上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する結着剤の割合は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がさらに好ましく、0.6質量%以上が特に好ましく、また、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%以下がさらに好ましく、8質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対する結着剤の割合が、上記範囲を上回ると、結着剤量が電池容量に寄与しない結着剤割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

【0325】

特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上がさらに好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常1質量%以上であり、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がさらに好ましく、また、通常15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

【0326】

上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、0.6質量%以上がさらに好ましく、また、通常5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

【0327】

負極の導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

【0328】

スラリーを形成するための溶媒としては、負極活物質、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤及び導電材を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に

10

20

30

40

50

制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等が挙げられる。

【0329】

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケルまたはステンレス等が挙げられる。なかでも
10
薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅が好ましい。

【0330】

集電体の厚さは、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、
好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。負極集電体の厚さが厚すぎると、電池全体の容量が低下
し過ぎることがあり、逆に薄すぎると取扱いが困難になることがある。

【0331】

負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。また、合金材料を用いる場合には、蒸着法、スパッタ法、メッキ法等の手法により、上述の負極活物質を含有する薄膜層(負極活物質層)を形成する
20
方法も用いられる。

【0332】

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、 $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上が好ましく、 $1.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上が特に好ましく、また、 $2.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下が好ましく、 $2.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下がより好ましく、 $2.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下がさらに好ましく、 $1.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下が特に好ましい。集電体上に存在している負極活物質の密度が、上記範囲を上回ると、負極活物質粒子が破壊され、初期不可逆容量の増加や、集電体/
負極活物質界面付近への電解液の浸透性低下による高電流密度充放電特性悪化を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極活物質間の導電性が低下し、電池抵抗が増大
30
し、単位容積当たりの容量が低下する場合がある。

【0333】

負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは通常 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$
以上、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $280\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0334】

また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを用いてもよい。
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。

【0335】

<セパレータ>

上記リチウムイオン二次電池は、更に、セパレータを備えることが好ましい。

上記セパレータの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ、保液性に優れていれば特に
限定されず、公知のものを使用することができる。なかでも、本発明の電解液に対し安定
な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シ
ート又は不織布状の形態の物等を用いるのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0336】

樹脂、ガラス纖維セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン、ガラスフィルター等を用いることができる。ポリプロピレン／ポリエチレン2層フィルム、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン3層フィルム等、これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも、上記セパレータは、電解液の浸透性やシャットダウン効果が良好である点で、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等であることが好ましい。

【0337】

セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、また、通常 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。セパレータが、上記範囲より薄過ぎると、絶縁性や機械的強度が低下する場合がある。また、上記範囲より厚過ぎると、レート特性等の電池性能が低下する場合があるばかりでなく、電解液電池全体としてのエネルギー密度が低下する場合がある。

【0338】

さらに、セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上であり、35%以上が好ましく、45%以上がさらに好ましく、また、通常90%以下であり、85%以下が好ましく、75%以下がさらに好ましい。空孔率が、上記範囲より小さ過ぎると、膜抵抗が大きくなつてレート特性が悪化する傾向がある。また、上記範囲より大き過ぎると、セパレータの機械的強度が低下し、絶縁性が低下する傾向にある。

【0339】

また、セパレータの平均孔径も任意であるが、通常 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、通常 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。平均孔径が、上記範囲を上回ると、短絡が生じ易くなる。また、上記範囲を下回ると、膜抵抗が大きくなりレート特性が低下する場合がある。

【0340】

一方、無機物の材料としては、例えば、アルミナや二酸化ケイ素等の酸化物、窒化アルミニウムや窒化ケイ素等の窒化物、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等の硫酸塩が用いられ、粒子形状もしくは纖維形状のものが用いられる。

【0341】

形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚さが $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の接着剤を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いることができる。例えば、正極の両面に90%粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満のアルミナ粒子を、フッ素樹脂を接着剤として多孔層を形成させることが挙げられる。

【0342】

<電池設計>

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常40%以上であり、50%以上が好ましく、また、通常90%以下であり、80%以下が好ましい。

【0343】

電極群占有率が、上記範囲を下回ると、電池容量が小さくなる。また、上記範囲を上回ると空隙スペースが少なく、電池が高温になることによって部材が膨張したり電解質の液成分の蒸気圧が高くなつたりして内部圧力が上昇し、電池としての充放電繰り返し性能や高

10

20

30

40

50

温保存等の諸特性を低下させたり、さらには、内部圧力を外に逃がすガス放出弁が作動する場合がある。

【0344】

集電構造は、特に制限されないが、本発明の電解液による高電流密度の充放電特性の向上をより効果的に実現するには、配線部分や接合部分の抵抗を低減する構造にすることが好ましい。この様に内部抵抗を低減させた場合、本発明の電解液を使用した効果は特に良好に発揮される。

【0345】

電極群が上記の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。一枚の電極面積が大きくなる場合には、内部抵抗が大きくなるので、電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が上記の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

10

【0346】

外装ケースの材質は用いられる電解液に対して安定な物質であれば特に制限されない。具体的には、ニッケルめっき鋼板、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金、マグネシウム合金等の金属類、又は、樹脂とアルミ箔との積層フィルム（ラミネートフィルム）が用いられる。軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

20

【0347】

金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、若しくは、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。上記ラミネートフィルムを用いる外装ケースでは、樹脂層同士を熱融着することにより封止密閉構造とするもの等が挙げられる。シール性を上げるために、上記樹脂層の間にラミネートフィルムに用いられる樹脂と異なる樹脂を介在させててもよい。特に、集電端子を介して樹脂層を熱融着して密閉構造とする場合には、金属と樹脂との接合になるので、介在する樹脂として極性基を有する樹脂や極性基を導入した変成樹脂が好適に用いられる。

【0348】

上記リチウムイオン二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

30

【0349】

なお、本発明の電解液を備える電気化学デバイス又は二次電池を備えるモジュールもまた、本発明の一つである。

【0350】

本発明の電解液を用いた電気化学デバイスの例として、電気二重層キャパシタが挙げられる。

上記電気二重層キャパシタでは、正極及び負極の少なくとも一方は分極性電極であり、分極性電極及び非分極性電極としては特開平9-7896号公報に詳しく記載されている以下の電極が使用できる。

40

【0351】

活性炭を主体とする分極性電極は、好ましくは大比表面積の不活性炭と電子伝導性を付与するカーボンブラック等の導電剤とを含むものである。分極性電極は種々の方法で形成することができる。例えば、活性炭粉末とカーボンブラックとフェノール系樹脂を混合し、プレス成形後不活性ガス雰囲気中及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活することにより、活性炭とカーボンブラックからなる分極性電極を形成できる。好ましくは、この分極性電極は集電体と導電性接着剤などで接合する。

【0352】

また、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合剤をアルコールの存在下で混練してシート

50

状に成形し、乾燥して分極性電極とすることもできる。この結合剤には、例えばポリテトラフルオロエチレンが用いられる。また、活性炭粉末、カーボンブラック、結合剤及び溶媒を混合してスラリーとし、このスラリーを集電体の金属箔にコートし、乾燥して集電体と一体化された分極性電極とすることもできる。

【0353】

活性炭を主体とする分極性電極を両極に用いて電気二重層キャパシタとしてもよいが、片側に非分極性電極を用いる構成、例えば、金属酸化物等の電池活物質を主体とする正極と、活性炭を主体とする分極性電極の負極とを組合せた構成、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする負極、又はリチウム金属やリチウム合金の負極と、活性炭を主体とする分極性電極とを組合せた構成も可能である。

10

【0354】

また、活性炭に代えて又は併用して、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛、ポーラスカーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、ケッテンブラックなどの炭素質材料を用いてもよい。

【0355】

非分極性電極としては、好ましくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とするものとし、この炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させたものを電極に使用する。この場合、電解質にはリチウム塩が使用される。この構成の電気二重層キャパシタによれば、さらに高い4Vを超える耐電圧が得られる。

【0356】

電極の作製におけるスラリーの調製に用いる溶媒は結合剤を溶解するのが好ましく、結合剤の種類に合わせ、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール又は水が適宜選択される。

20

【0357】

分極性電極に用いる活性炭としては、フェノール樹脂系活性炭、やしがら系活性炭、石油コークス系活性炭などがある。これらのうち大きい容量を得られる点で石油コークス系活性炭又はフェノール樹脂系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、溶融KOH賦活処理法などがあり、より大きな容量が得られる点で溶融KOH賦活処理法による活性炭を使用するのが好ましい。

30

【0358】

分極性電極に用いる好ましい導電剤としては、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、導電性酸化チタン、酸化ルテニウムがあげられる。分極性電極に使用するカーボンブラック等の導電剤の混合量は、良好な導電性（低い内部抵抗）を得るように、また多すぎると製品の容量が減るため、活性炭との合計量中1～50質量%とするのが好ましい。

【0359】

また、分極性電極に用いる活性炭としては、大容量で低内部抵抗の電気二重層キャパシタが得られるように、平均粒径が20μm以下で比表面積が1500～3000m²/gの活性炭を使用するのが好ましい。また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極を構成するための好ましい炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウィスカ、気層成長炭素纖維、フルフリルアルコール樹脂の焼成品又はノボラック樹脂の焼成品があげられる。

40

【0360】

集電体は化学的、電気化学的に耐食性のあるものであればよい。活性炭を主体とする分極性電極の集電体としては、ステンレス、アルミニウム、チタン又はタンタルが好ましく使用できる。これらのうち、ステンレス又はアルミニウムが、得られる電気二重層キャパシタの特性と価格の両面において特に好ましい材料である。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料を主体とする電極の集電体としては、好ましくはステンレス、銅又はニッケルが使用される。

50

【0361】

また、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させるには、(1)粉末状のリチウムを、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料に混ぜておく方法、(2)リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極上にリチウム箔を載せ、電極と電気的に接触させた状態で、この電極をリチウム塩を溶かした電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、リチウムイオンを炭素材料中に取り込ませる方法、(3)リチウムイオンを可逆的に吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極をマイナス側に置き、リチウム金属をプラス側に置いてリチウム塩を電解質とする非水系電解液中に浸漬し、電流を流して電気化学的に炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる方法がある。

10

【0362】

電気二重層キャパシタとしては、巻回型電気二重層キャパシタ、ラミネート型電気二重層キャパシタ、コイン型電気二重層キャパシタなどが一般に知られており、本発明の電気二重層キャパシタもこれらの形式とすることができます。

【0363】

例えば巻回型電気二重層キャパシタは、集電体と電極層の積層体（電極）からなる正極及び負極を、セパレータを介して巻回して巻回素子を作製し、この巻回素子をアルミニウム製などのケースに入れ、電解液、好ましくは非水系電解液を満たしたのち、ゴム製の封口体で封止して密封することにより組み立てられる。

20

【0364】

セパレータとしては、従来公知の材料と構成のものが本発明においても使用できる。例えば、ポリエチレン多孔質膜、ポリプロピレン纖維やガラス纖維、セルロース纖維の不織布などがあげられる。

【0365】

また、公知の方法により、電解液とセパレータを介してシート状の正極及び負極を積層したラミネート型電気二重層キャパシタや、ガスケットで固定して電解液とセパレータを介して正極及び負極をコイン型に構成したコイン型電気二重層キャパシタとすることもできる。

【0366】

30

このように本発明の電解液を用いれば、高温保存特性に優れた二次電池や、その二次電池を用いたモジュールや、電気二重層キャパシタを好適に得ることができる。

【0367】

上述した一般式(1)で表される化合物のうち、 X^{1-} がOである化合物を製造するための製造方法もまた、本発明の1つである。

【0368】

非特許文献1には、イオン性液体を合成する際にモノエチル硫酸リチウム塩が副生することが記載されている。

【0369】

モノアルキル硫酸リチウム塩を電解液用途に使用するためには、溶媒や電解質との反応、及び分解を抑制させるため、リチウム塩中の不純物、特に水分の混入は極力避けなければならない。しかし、イオン性液体からモノエチル硫酸リチウム塩を分離することが実質的に不可能である等、イオン性液体を合成する際にモノエチル硫酸リチウム塩を副生させる方法では、純度の高いモノエチル硫酸リチウム塩不純物を製造することができない。

40

【0370】

本発明者らは、種々の検討を重ねた結果、一般式(3)で表される化合物と金属アルコキシドとを反応させることで、高純度で且つ水分濃度の低い化合物が高収率で得られることを見出した。

【0371】

すなわち、本発明の製造方法は、一般式(3)で表される化合物と金属アルコキシドとを

50

反応させる工程を含むことを特徴とする。

【0372】

一般式(3) : $R^{3-1}O - SO_2 - OR^{3-2}$

(但し、 R^{3-1} 及び R^{3-2} は、同じであるか又は異なって、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数3～6のシクロアルケニル基、又は、炭素数3～6のアルキルシリル基である。上記アルキル基、上記シクロアルキル基及び上記アルキルシリル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、環状構造を有していてもよく、エーテル結合又はチオエーテル結合を有してもよい。)

10

【0373】

一般式(3)において、 R^{3-1} 及び R^{3-2} は、同じであるか又は異なって、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～6のシクロアルキル基であることが好ましい。

すなわち、一般式(3)で表される化合物は、

一般式(3-1) : $R^{3-1}O - SO_2 - OR^{3-2}$

(但し、 R^{3-1} 及び R^{3-2} は、同じであるか又は異なって、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～6のシクロアルキル基である。前記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、また、環状構造を有していてもよい。前記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい。)で表されるアルキル硫酸エステルであることが好ましい。

20

上記アルキル基又は上記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されておらず、環状構造を有しておらず、エーテル結合又はチオエーテル結合を有していないことが好ましい。

【0374】

一般式(3)及び一般式(3-1)において、 R^{3-1} 及び R^{3-2} は、同じ基であることが好ましい。

【0375】

一般式(3)及び一般式(3-1)において、 R^{3-1} 及び R^{3-2} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、2-フルオロエチル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ヘキシル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びn-ブチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが特に好ましく、エチル基であることが殊更に好ましい。

30

【0376】

一般式(3)で表される化合物又は一般式(3-1)で表される化合物としては、 $CH_3OSO_3CH_3$ 、 $C_2H_5OSO_3C_2H_5$ 、 $C_2H_5OSO_3CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3CH_2CH_3$ 、 $CH_3CH(C(CH_3))OSO_3CH(C(CH_3))CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2OSO_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH(C(H_3))OSO_3CH(C(H_3))CH_2CH_3$ 、 $CH_3C(C(H_3))_2OSO_3C(C(H_3))_2CH_3$ 、 $CFH_2CH_2OSO_3CH_2CFH_2$ 及び $CF_3CH_2OSO_3CH_2CF_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 $CH_3OSO_3CH_3$ 、 $C_2H_5OSO_3C_2H_5$ 、 $CH_3CH_2CH_2OSO_3CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH_3CH(C(CH_3))OSO_3CH(C(CH_3))CH_3$ 及び $CH_3CH_2CH_2CH_2OSO_3CH_2CH_2CH_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることがより

40

50

好ましく、 $C_2H_5OSO_3C_2H_5$ であることが更に好ましい。

【0377】

上記金属アルコキシドは、リチウムアルコキシドであることが好ましい。上記リチウムアルコキシドは、一般式： R^4-O-Li (R^4 は、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3～6のシクロアルキル基である。前記アルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、また、環状構造を有していてもよい。前記シクロアルキル基は、炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい。) で表されるものであることが好ましい。

【0378】

R^4 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びブチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、メチル基及びエチル基からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

10

【0379】

上記リチウムアルコキシドの具体例としては、例えば、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムブトキシド等が挙げられる。入手の容易さ、反応性の高さ、及び反応副生物のエーテル化合物が低沸点になるという点を考慮すると、リチウムメトキシド及びリチウムエトキシドから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0380】

上記金属アルコキシドは、アルコールに溶解させて用いることもできるし、アルコールと金属リチウム、水素化リチウム等とを反応させる公知の方法を用いて反応器内で発生させたものを用いることもできる。

20

本発明の製造方法は、更に、アルコールと金属リチウムとを反応させてリチウムアルコキシドを得る工程を含むことも好ましい。

【0381】

一般式(3)で表される化合物1モルに対して、0.7～1.5モルの上記金属アルコキシドを添加して反応させることが好ましい。より好ましくは、1.0～1.1モルである。上記金属アルコキシドの添加量が少なすぎると、高沸点の一般式(3)で表される化合物が未反応の状態で大量に残存し、高温での留去や溶媒洗浄などが必要となり、操作が煩雑になるおそれがある。一方、上記金属アルコキシドの添加量が多すぎると、生成した一般式(1)で表される化合物と上記金属アルコキシドとが更に反応してしまい、硫酸リチウム塩を生成することから、一般式(1)で表される化合物の純度が低下するおそれがある。また、上記金属アルコキシドが未反応の状態で残存し、電池特性に影響を及ぼすおそれがある。

30

【0382】

一般式(3)で表される化合物と金属アルコキシドとの反応は、-10～80で行うことが好ましく、10～50で行うことがより好ましい。反応温度が低すぎると、反応速度が遅く、反応が完結しない可能性がある。反応温度が高過ぎると、生成した一般式(1)で表される化合物と金属アルコキシドの反応が進行して硫酸リチウムが生成し、一般式(1)で表される化合物の純度が低下するおそれがある。

40

【0383】

一般式(3)で表される化合物と金属アルコキシドとを接触させる方法としては、所望の温度に調節した一般式(3)で表される化合物に金属アルコキシドのアルコール溶液を滴下する方法、所望の温度に調節した一般式(3)で表される化合物に金属アルコキシドの固体を添加する方法、所望の温度に調節した金属アルコキシドのアルコール溶液に一般式(3)で表される化合物を滴下する方法などが挙げられるが、装置の簡易性、操作のし易さ、生成した一般式(1)で表される化合物と金属アルコキシドとの反応の抑制等の理由から、一般式(3)で表される化合物に金属アルコキシドのアルコール溶液を滴下する方法が好ましい。

【0384】

50

得られた一般式(1)で表される化合物は、公知の方法で分離、精製することができる。例えば、溶媒洗浄、抽出、再結晶等の方法を適用できる。

【0385】

得られた一般式(1)で表される化合物の純度の定量方法としては、¹H-NMR分析による内部標準法が挙げられる。また、一般式(1)で表される化合物中の硫酸イオン濃度の定量方法としては、イオンクロマトグラフ(IC)分析による外部標準法等が挙げられる。リチウム塩中の水分濃度の測定方法としては、例えば、JIS K 2275で規定された蒸留法、カールフィッシャー式容量滴定法、カールフィッシャー式電量滴定法、及び水素化物反応法等が使用できる。カールフィッシャー式容量滴定法及びカールフィッシャー式電量滴定法には、市販のカールフィッシャー式水分計を使用できる。

10

【0386】

本発明の製造方法により得られた一般式(1)で表される化合物は、純度が高いことから、電解液に使用する添加剤として好適に利用することができる。本発明の製造方法により得られた一般式(1)で表される化合物を含有する電解液を利用すれば、充放電を繰り返しても内部抵抗が上昇しにくく、サイクル容量保持率が高い電気化学デバイスを得ることができる。

【0387】

上記電解液は、溶媒、電解質塩、及び、本発明の製造方法により得られた一般式(1)で表される化合物、を含有することが好ましい。各成分の好適な種類や量は、本発明の電解液について説明したものが適用できる。

20

【実施例】

【0388】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0389】

(モノアルキル硫酸リチウム塩の製造方法)

実施合成例1 モノメチル硫酸リチウム塩の製造

2Lのガラス反応器に、ジメチル硫酸エステル400g(3.2mol)を仕込み、水浴で内温が25℃になるように温度調節した。滴下漏斗に10質量%リチウムメトキシド/メタノール溶液1.23kg(3.2mol)を仕込み、内温が40℃以下となるように滴下した。滴下終了直後は反応溶液が僅かに白濁していた。引き続き同温度で1時間攪拌したところ白濁は消失した。

30

得られた反応液をガスクロマトグラフィ(GC)により分析したところ、原料であるジメチル硫酸エステルのピークは確認されなかった。

反応液の大部分を占めるメタノール、副生物のジメチルエーテル等を200Paの減圧下、内温60℃の条件で留去した後、30Paの減圧下、内温150℃の条件で更に上記化合物等を留去させ、白色固体370gを得た。

¹H-NMR分析による内部標準法で算出したモノメチル硫酸リチウム塩の純度は99質量%以上であり、イオンクロマトグラフによる外部標準法で算出した硫酸イオン濃度は6200質量ppmであった。カールフィッシャー式電量滴定法により算出した水分濃度は103質量ppmであった。

40

【0390】

実施合成例2 モノエチル硫酸リチウム塩の製造

2Lのガラス反応器に、ジエチル硫酸エステル500g(3.2mol)を仕込み、水浴で内温が25℃になるように温度調節した。滴下漏斗に10質量%リチウムメトキシド/メタノール溶液1.26kg(3.3mol)を仕込み、内温が40℃以下となるように滴下した。滴下終了直後は反応溶液が僅かに白濁していた。引き続き同温度で5時間攪拌したところ白濁は消失した。

得られた反応液をガスクロマトグラフィ(GC)により分析したところ、原料であるジエチル硫酸エステルのピークは確認されなかった。

50

反応液中のメタノール、副生物のエチルメチルエーテル等を200Paの減圧下、内温60の条件で留去した後、30Paの減圧下、内温150の条件で更に上記化合物等を留去させ、白色固体420gを得た。

¹H-NMR分析による内部標準法で算出したモノエチル硫酸リチウム塩の純度は99質量%以上であり、イオンクロマトグラフによる外部標準法で算出した硫酸イオン濃度は2質量ppmであった。カールフィッシャー式電量滴定法により算出した水分濃度は148質量ppmであった。

【0391】

実施合成例3 モノ-n-ブチル硫酸リチウム塩の製造

200mLのガラス反応器に、ジ-n-ブチル硫酸エステル50g(0.24mol)を仕込み、水浴で内温が25になるように温度調節した。滴下漏斗に10質量%リチウムメトキシド/メタノール溶液95g(0.25mol)を仕込み、内温が40以下となるように滴下した。滴下終了直後、反応溶液を40まで昇温し、同温度で5時間攪拌した。

得られた反応液をガスクロマトグラフィ(GC)により分析したところ、原料であるジ-n-ブチル硫酸エステルのピークは確認されなかった。

反応液中のメタノール、副生物のブチルメチルエーテル等を200Paの減圧下、内温60の条件で留去した後、30Paの減圧下、内温150の条件で更に上記化合物等を留去させ、白色固体35gを得た。

¹H-NMR分析による内部標準法で算出したモノ-n-ブチル硫酸リチウム塩の純度は98質量%以上であり、イオンクロマトグラフによる外部標準法で算出した硫酸イオン濃度は25質量ppmであった。カールフィッシャー式電量滴定法により算出した水分濃度は170質量ppmであった。

【0392】

比較合成例1

300mLのガラス反応器に、ジエチル硫酸エステル50g(0.32mol)を仕込み、水浴で内温が25になるように温度調節した。滴下漏斗にメタノール126g(3.9mol)を仕込み、滴下したが、発熱は無かった。引き続き同温度で5時間攪拌した。得られた反応液をガスクロマトグラフィ(GC)で分析したところ、ジエチル硫酸エステルとメタノールが仕込み比から計算されたピーク比で検出され、反応が進行していないことが確認された。

【0393】

実験1(4.4V級リチウム電池評価)

以下のようにして実施例1~21の電解液、及び、比較例1~6の電解液を調製し、得られた各電解液を用いてリチウムイオン二次電池を作製し、それぞれの抵抗増加率、サイクル容量保持率を評価した。

【0394】

(電解液の調製)

乾燥アルゴン雰囲気下で、鎖状カーボネートと環状カーボネートとを表1に示す割合で混合し、この溶液に、乾燥したモノアルキル硫酸リチウム塩を表1に示す量添加し、更に、乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの濃度となるように添加して、非水電解液を得た。モノアルキル硫酸リチウム等の添加剤の配合割合は、鎖状カーボネート及び環状カーボネートに対する質量%で表した。

なお、表中の化合物は以下の通りである。

鎖状カーボネート

a : ジメチルカーボネート

b : エチルメチルカーボネート

c : ジエチルカーボネート

d : CF₃CH₂OOCOCH₃

e : CF₃CH₂OOCOCH₂CF₃

10

20

30

40

50

環状カーボネット

E C : エチレンカーボネット

F E C : 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン

添加剤

F : $C_2H_5OSO_3Li$ G : $CH_3CH_2CH_2OSO_3Li$ H : $CH_3CH_2CH_2CH_2OSO_3Li$ I : $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ J : $(CH_3)_2NSO_3Li$ K : $(C_2H_5)_2NSO_3Li$

【0395】

(負極の作製)

負極活物質として人造黒鉛粉末、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%）、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン-ブタジエンゴムの濃度50質量%）を用い、これらを水溶媒中で混合してスラリー状とした負極合剤スラリーを準備した。負極活物質、増粘剤、結着剤の固形分比は、97.6 / 1.2 / 1.2（質量%比）とした。厚さ20μmの銅箔に均一に塗布、乾燥した後、プレス機により圧縮形成して、負極とした。

【0396】

(正極の作製)

正極活物質として $LiCoO_2$ 、導電材としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）のN-メチル-2-ピロリドンディスパージョンを用い、これらを混合してスラリー状とした正極合剤スラリーを準備した。正極活物質、導電材、結着剤の固形分比は、92/3/5（質量%比）とした。厚さ20μmのアルミ箔集電体上に、得られた正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥した後、プレス機により圧縮成形して、正極とした。

【0397】

(リチウムイオン二次電池の作製)

上記のとおり製造した負極、正極及びポリエチレン製セパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層して、電池要素を作製した。

この電池要素を、アルミニウムシート（厚さ40μm）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極と負極の端子を突設させながら挿入した後、実施例1～21及び比較例1～6の電解液をそれぞれ袋内に注入し、真空封止をおこない、シート状のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0398】

<高温サイクル容量保持率>

上記で製造した二次電池を、板で挟み加圧した状態で、60において、0.2Cに相当する電流で4.4Vまで定電流-定電圧充電（以下、CC/CV充電と表記する。）（0.1Cカット）した後、0.2Cの定電流で3Vまで放電し、これを1サイクルとして、3サイクル目の放電容量から初期放電容量を求めた。ここで、1Cとは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表わし、例えば、0.2Cとはその1/5の電流値を表わす。再度サイクルを行い、100サイクル後の放電容量をサイクル後の容量とした。初期放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合を求め、これをサイクル容量保持率（%）とした。

$(100 \text{ サイクル後の放電容量}) \div (初期放電容量) \times 100 = \text{サイクル容量保持率} (\%)$

【0399】

<抵抗増加率>

所定の充放電条件（0.2Cで所定の電圧にて充電電流が1/10Cになるまで充電し1

10

20

30

40

50

C相当の電流で3.0Vまで放電する)で行う充放電サイクルを1サイクルとし、3サイクル後の抵抗と100サイクル後の抵抗とを測定した。測定温度は25とした。下記式に基づき、100サイクル後の抵抗増加率を求めた。

結果を表1に示す。

100サイクル後の抵抗増加率(%) = 100サイクル後の抵抗() / 3サイクル後の抵抗() × 100

【0400】

【表1】

	電解液を構成する成分						サイクル容量保持率(%)	抵抗増加率(%)		
	鎖状カーボネート			環状カーボネート						
	構造	混合割合(体積%)	構造	混合割合(体積%)	構造	混合割合(質量%)				
実施例1	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	2.0	93	134		
実施例2	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	0.001	88	153		
実施例3	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	0.01	90	148		
実施例4	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	0.1	91	142		
実施例5	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	0.5	92	138		
実施例6	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	1.0	92	137		
実施例7	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	5.0	91	132		
実施例8	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	10.0	90	131		
実施例9	成分(a)	70	EC	30	成分(F)	2.0	90	153		
実施例10	成分(c)	70	EC	30	成分(F)	3.0	91	141		
実施例11	成分(a)	70	FEC	30	成分(F)	2.0	90	144		
実施例12	成分(b)	70	FEC	30	成分(F)	2.5	92	141		
実施例13	成分(c)	70	FEC	30	成分(F)	2.5	92	139		
実施例14	成分(a)+成分(b)	25+45	EC	30	成分(F)	1.0	91	145		
実施例15	成分(b)	70	EC+FEC	20+10	成分(F)	2.0	91	141		
実施例16	成分(b)	50	EC	50	成分(F)	2.0	88	137		
実施例17	成分(b)	70	EC	30	成分(G)	2.0	90	140		
実施例18	成分(b)	80	EC+FEC	15+5	成分(F)+成分(G)	2.0+2.0	91	137		
実施例19	成分(b)	70	EC	30	成分(H)	2.0	88	142		
実施例20	成分(b)	70	EC	30	成分(J)	0.5	90	145		
実施例21	成分(b)	70	EC	30	成分(K)	0.5	91	142		
比較例1	成分(b)	70	EC	30	—	0	87	165		
比較例2	成分(b)	70	EC	30	成分(F)	13.0	72	194		
比較例3	成分(b)	70	EC	30	成分(H)	15.0	64	187		
比較例4	成分(b)	60	EC+FEC	20+20	成分(G)+成分(H)	8.0+8.0	68	178		
比較例5	成分(b)	60	FEC	40	—	0	88	170		
比較例6	成分(b)	70	EC	30	成分(I)	2.0	84	180		

【0401】

実施例1～21の電解液を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、比較例1～6の電解液を用いて作製したリチウムイオン二次電池と比べ、抵抗増加率が低いことがわかった。

【0402】

実験2(4.9V級リチウム電池評価)

以下のようにして実施例22～41の電解液、及び、比較例7～15の電解液を調製し、得られた各電解液を用いてリチウムイオン二次電池を作製し、それぞれの抵抗増加率、サイクル容量保持率を評価した。

【0403】

10

(電解液の調製)

乾燥アルゴン雰囲気下で、鎖状カーボネートと環状カーボネートとを表2に示す割合で混合し、この溶液に、乾燥したモノアルキル硫酸リチウム塩を表2に示す量添加し、更に、乾燥したLiPF₆を1.0モル/リットルの濃度となるように添加して、非水電解液を得た。モノアルキル硫酸リチウム等の添加剤の配合割合は、鎖状カーボネート及び環状カーボネートに対する質量%で表した。

【0404】

表2中の各成分は、上記表1中の各成分と同じである。

【0405】

20

(負極の作製)

負極活物質として人造黒鉛粉末、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%)、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン(スチレン-ブタジエンゴムの濃度50質量%)を用い、これらを水溶媒中で混合してスラリー状とした負極合剤スラリーを準備した。負極活物質、増粘剤、結着剤の固形分比は、97.6/1.2/1.2(質量%比)とした。厚さ20μmの銅箔に均一に塗布、乾燥した後、プレス機により圧縮形成して、負極とした。

【0406】

(正極の作製)

30

正極活物質としてLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、導電材としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)のN-メチル-2-ピロリドンディスパージョンを用い、これらを混合してスラリー状とした正極合剤スラリーを準備した。正極活物質、導電材、結着剤の固形分比は、92/3/5(質量%比)とした。厚さ20μmのアルミ箔集電体上に、得られた正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥した後、プレス機により圧縮成形して、正極とした。

【0407】

(リチウムイオン二次電池の作製)

上記のとおり製造した負極、正極及びポリエチレン製セパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層して、電池要素を作製した。

この電池要素を、アルミニウムシート(厚さ40μm)の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極と負極の端子を突設させながら挿入した後、実施例22～41及び比較例7～15の電解液をそれぞれ袋内に注入し、真空封止をおこない、シート状のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0408】

40

<高温サイクル容量保持率>

上記で製造した二次電池を、板で挟み加圧した状態で、60において、0.2Cに相当する電流で4.9Vまで定電流-定電圧充電(以下、CC/CV充電と表記する。)(0.1Cカット)した後、0.2Cの定電流で3Vまで放電し、これを1サイクルとして、3サイクル目の放電容量から初期放電容量を求めた。ここで、1Cとは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表わし、例えば、0.2Cとはその1/5の電流値を表わす。

50

再度サイクルを行い、100サイクル後の放電容量をサイクル後の容量とした。初期放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合を求め、これをサイクル容量保持率(%)とした。

$$(100\text{サイクル後の放電容量}) \div (\text{初期放電容量}) \times 100 = \text{サイクル容量保持率}(\%)$$

【0409】

<抵抗増加率>

所定の充放電条件(0.2Cで所定の電圧にて充電電流が1/10Cになるまで充電し1C相当の電流で3.0Vまで放電する)で行う充放電サイクルを1サイクルとし、3サイクル後の抵抗と100サイクル後の抵抗とを測定した。測定温度は25¹⁰とした。下記式に基づき、100サイクル後の抵抗増加率を求めた。

$$100\text{サイクル後の抵抗増加率}(\%) = 100\text{サイクル後の抵抗}(\%) / 3\text{サイクル後の抵抗}(\%) \times 100$$

【0410】

【表2】

	電解液を構成する成分					サイクル容量保持率(%)	抵抗増加率(%)
	鎖状カーボネート		環状カーボネート		添加剤		
	構造	混合割合(体積%)	構造	混合割合(体積%)	構造	混合割合(質量%)	
実施例22	成分(d)	60	FEC	40	成分(F)	2.0	89 150
実施例23	成分(e)	60	FEC	40	成分(F)	0.001	83 158
実施例24	成分(d)	60	FEC	40	成分(F)	0.01	85 154
実施例25	成分(d)	60	FEC	40	成分(F)	0.1	86 152
実施例26	成分(c)	60	FEC	40	成分(F)	0.5	87 151
実施例27	成分(d)	60	FEC	40	成分(F)	1.0	87 151
実施例28	成分(d)	60	FEC	40	成分(F)	5.0	86 146
実施例29	成分(d)	60	FEC	40	成分(F)	10.0	85 147
実施例30	成分(e)	60	FEC	40	成分(F)	2.0	85 150
実施例31	成分(d)+成分(e)	30+30	FEC	40	成分(F)	3.0	86 150
実施例32	成分(d)+成分(e)	55+5	EC+FEC	10+30	成分(F)	4.0	87 155
実施例33	成分(b)+成分(d)	10+60	FEC	30	成分(F)	2.0	85 156
実施例34	成分(b)+成分(d)	15+35	FEC	50	成分(F)	2.5	83 154
実施例35	成分(b)+成分(e)	10+60	FEC	30	成分(F)	2.5	87 154
実施例36	成分(a)+成分(b)	25+45	EC	30	成分(F)	1.0	86 156
実施例37	成分(d)	70	FEC	30	成分(G)	2.0	85 161
実施例38	成分(d)	80	EC+FEC	5+15	成分(F)+成分(G)	2.0+2.0	86 150
実施例39	成分(d)	70	FEC	30	成分(H)	2.0	83 156
実施例40	成分(c)	60	FEC	40	成分(J)	0.5	82 158
実施例41	成分(d)	60	FEC	40	成分(K)	0.5	86 156
比較例7	成分(b)	70	EC	30	—	0	40 218
比較例8	成分(c)	60	FEC	40	—	0	79 160
比較例9	成分(d)	70	FEC	30	成分(H)	18.0	59 190
比較例10	成分(d)+成分(e)	55+5	FEC	40	成分(F)	200	71 174
比較例11	成分(b)	60	EC+FEC	20+20	成分(G)+成分(H)	8.0+8.0	63 183
比較例12	成分(b)	60	FEC	40	—	0	84 174
比較例13	成分(b)	70	EC	30	成分(I)	2.0	38 224
比較例14	成分(c)	70	FEC	30	成分(F)	13.0	77 180
比較例15	成分(d)	70	FEC	30	成分(F)	15.0	75 185

【0411】

実施例22～41の電解液を用いて作製したリチウムイオン二次電池は、比較例7～15の電解液を用いて作製したリチウムイオン二次電池と比べ、抵抗増加率が低いことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0412】

本発明の電解液は、リチウムイオン二次電池等の電気化学デバイス用の電解液として好適に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 木下 信一

日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 式部 玲

(56)参考文献 特表2008-504661(JP,A)

特開2003-157900(JP,A)

特開2001-176548(JP,A)

特開平08-306386(JP,A)

特開2005-082510(JP,A)

特開2011-002067(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 1/00 - 1/06

H01M 10/05 - 10/0587

H01M 4/00 - 4/62

H01G 9/035

H01G 11/60 - 11/64

S copus