

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/163055 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 6/16* (2006.01)
H01G 11/54 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059568
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-076343 2013 年 4 月 1 日(01.04.2013) JP
特願 2013-160761 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013) JP
特願 2013-160801 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013) JP
特願 2013-160769 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013) JP
特願 2013-160785 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013) JP
特願 2013-160819 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 島本 圭 (SHIMAMOTO, Kei); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 安部 浩司 (ABE, Koji); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 古藤 雄一 (KOTOU, Yuichi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 敷田 庄司 (SHIKITA, Shoji); 〒7558633 山口県宇部市大

字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

- (74) 代理人: 片岡 誠, 外 (KATAOKA, Makoto et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイス

(57) Abstract: The present invention provides: a nonaqueous electrolyte solution which is capable of improving electrochemical characteristics over a wide temperature range; and an electricity storage device which uses this nonaqueous electrolyte solution. (1) A nonaqueous electrolyte solution which is obtained by dissolving an electrolyte salt in a nonaqueous solvent, and which is characterized by containing, as an additive, an SO₄ group-containing compound having a specific structure. (2) An electricity storage device which is provided with a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte solution that is obtained by dissolving an electrolyte salt in a nonaqueous solvent, and which is characterized in that the nonaqueous electrolyte solution contains, as an additive, an SO₄ group-containing compound having a specific structure in an amount of 0.001% by mass or more but less than 5% by mass.

(57) 要約: 本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスを提供する。〔1〕非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、添加剤として、特定の構造を有する SO₄ 基含有化合物を含有することを特徴とする非水電解液、及び〔2〕正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記非水電解液が、添加剤として、特定の構造を有する SO₄ 基含有化合物を非水電解液中に 0.001 質量%以上、5 質量%未満含有することを特徴とする蓄電デバイスである。



WO 2014/163055 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

また、本発明は、高温・高電圧における電気化学特性を向上できる非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、蓄電デバイス、特にリチウム二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の小型電子機器の電源、電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。これらの電子機器や自動車は、真夏の高温下や極寒の低温下等広い温度範囲で使用される可能性があるため、広い温度範囲でバランス良く電気化学特性を向上させることが求められている。

特に地球温暖化防止のため、CO₂排出量を削減することが急務となっており、リチウム二次電池やキャパシタ等の蓄電デバイスからなる蓄電装置を搭載した環境対応車の中でも、ハイブリッド電気自動車（HEV）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV）、バッテリー電気自動車（BEV）の早期普及が求められている。

自動車は移動距離が長い場合、熱帯の非常に暑い地域から極寒の地域まで幅広い温度範囲の地域で使用される可能性がある。従って、特にこれらの車載用の蓄電デバイスは、高温から低温まで幅広い温度範囲で使用しても電気化学特性が低下しないことが要求されている。

なお、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。

[0003] リチウム二次電池は、主にリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩と非水溶媒からなる非水電解液から構成され、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（P

C) 等のカーボネートが使用されている。

また、負極としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（金属単体、酸化物、リチウムとの合金等）や炭素材料が知られており、特にリチウムを吸蔵及び放出することが可能なコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料を用いたリチウム二次電池が広く実用化されている。

[0004] 例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等の高結晶化した炭素材料を負極材料として用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、サイクル特性の低下を生じることが分かっている。また、非水溶媒の分解物が蓄積すると、負極へのリチウムの吸蔵及び放出がスムーズにできなくなり、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすくなる。

更に、リチウム金属やその合金、スズ又はケイ素等の金属単体や酸化物を負極材料として用いたリチウム二次電池は、初期の容量は高いもののサイクル中に微粉化が進むため、炭素材料の負極に比べて非水溶媒の還元分解が加速的に起こり、電池容量やサイクル特性のような電池性能が大きく低下することが知られている。また、これらの負極材料の微粉化や非水溶媒の分解物が蓄積すると、負極へのリチウムの吸蔵及び放出がスムーズにできなくなり、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすくなる。

[0005] 一方、正極材料として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の非水溶媒が充電状態で正極材料と非水電解液との界面において、局部的に一部酸化分解することにより発生した分解物やガスが電池の望ましい電気化学的反応を阻害するため、やはり広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性の低下を生じることが分かっている。

[0006] 以上のように、正極上や負極上で非水電解液が分解するときの分解物やガスにより、リチウムイオンの移動が阻害されたり、電池が膨れたりすることで電池性能が低下していた。そのような状況にも関わらず、リチウム二次電

池が搭載されている電子機器の多機能化はますます進み、電力消費量が増大する流れにある。そのため、リチウム二次電池の高容量化はますます進んでおり、電極の密度を高めたり、電池内の無駄な空間容積を減らす等、電池内の非水電解液の占める体積が小さくなっている。従って、少しの非水電解液の分解で、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすい状況にある。

[0007] 特許文献1には、サイクル特性を高めるためにジメチルスルフェート等の硫酸エステル化合物を含有する非水電解質二次電池が提案されており、これらの化合物が負極表面で反応し被膜を形成することでサイクル特性が向上することが示唆されている。

特許文献2には、第一サイクル不可逆容量を改善し低温度サイクル容量を維持するためにメチルスルフェート等の硫酸エステル化合物を含有する電気化学電池が提案されており、これらの化合物が負極表面で反応し被膜を形成することで第一サイクル不可逆容量が向上することが示唆されている。

特許文献3には、高率放電特性を改善するために陰イオン活性剤としてドデシル硫酸リチウム等のアルキル硫酸塩を含有する2次電池が提案されており、負極の濡れ性を改善することで高率放電特性が向上することが示唆されている。

特許文献4には、長期的なサイクル寿命を改善するために環状ジスルホン酸エステルと界面活性剤を含有する二次電池が提案されており、電解液の負極の濡れ性が改善することで細部まで環状ジスルホン酸エステルが浸透することで均一にSEIを形成しサイクル特性が向上することが示唆されている。

また、一般的にリチウム二次電池等の蓄電デバイスで用いられている電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 等の有機溶媒に対して十分な溶解度を有する電解質が選択されており、この中でも特に LiPF_6 が広く使用されている。（特許文献5、6等）

特許文献7には、 LiPF_6 を主たるリチウム塩とし、パーフルオロブタン
スルホン酸リチウム (LiPFBS) 等のパーフルオロアルカンスルホン酸
塩を少量添加した非水電解液が開示されており、充放電サイクル特性と電解
液を電池に注液する際の時間を短縮できることが示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平9－245833号
特許文献2：特開2001－176548号
特許文献3：特開平8－306386号
特許文献4：特開2008－71559号
特許文献5：特開平5－290844号
特許文献6：特開平7－235321号
特許文献7：特開2008－198409号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、広い温度範囲での電気化学特性を向上できる非水電解液及びそ
れを用いた蓄電デバイスを提供することを課題とする。

また、本発明は、高温・高電圧における電気化学特性を向上できる非水電
解液及びそれを用いた蓄電デバイス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

- [0010] 本発明者らは、上記従来技術の非水電解液の性能について詳細に検討した
結果、前記特許文献1～7の非水電解質二次電池では、高温保存後の低温放
電特性等の広い温度範囲での電気化学特性を向上させるという課題に対して
はほとんど効果を発揮できないことが実情であった。

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、非水
溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、特定の SO_4 基含有化
合物を含有することで、広い温度範囲で蓄電デバイスの電気化学特性、特に

リチウム電池の電気化学特性を改善できることを見出し、本発明を完成した。このような効果は、前記特許文献 1 ～ 7 にはまったく示唆されていない。

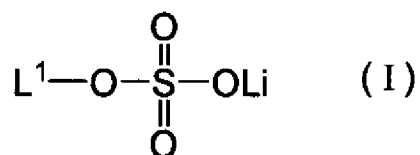
[0011] また、 LiPF_6 は、有機溶媒に対する溶解性は優れるものの、耐熱性、加水分解性等に問題があり、特に高温・高電圧におけるガス発生抑制効果を向上させるという課題に対してはほとんど効果を発揮できないことが実情であった。また、 LiPF_6 を主たるリチウム塩として使用する非水電解液に LiCF_3SO_3 に代表されるパーフルオロアルカンスルホン酸塩を添加しても上記の課題は解決できなかった。

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、特定の SO_4 基含有化合物を特定の添加量で含有することで、高温・高電圧における蓄電デバイスの電気化学特性、特にリチウム電池の電気化学特性を改善できることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は、下記の (1) 及び (2) を提供するものである。

(1) 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、添加剤として、下記一般式 (I) ～ (IV) のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水電解液。

[0013] [化1]

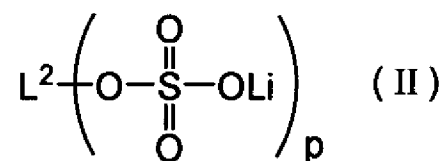


[0014] (式中、 L^1 は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 2 ～ 7 のアルケニル基、炭素数 3 ～ 8 のアルキニル基、炭素数 3 ～ 18 の鎖状又は環状エステル基、炭素数が 1 ～ 6 の硫黄原子を含有する有機基、炭素数が 4 ～ 10 のケイ素原子を含有する有機基、炭素数が 2 ～ 7 のシアノ基を含有する有機基、炭素数が 2 ～ 12 のリン原子を含有する有機基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ 基、炭素数 2 ～ 7 のアルキルカルボニル基、又は炭素数 7 ～ 13 のアリールカルボニル基を示

す。

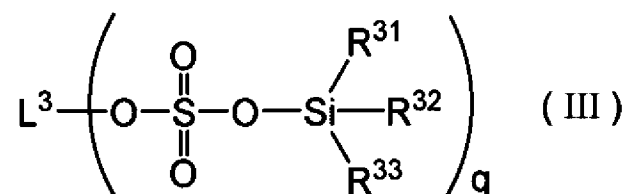
ただし、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアルキルカルボニル基は、直鎖状又は分枝状であり、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、エステル基、硫黄原子を含有する有機基、リン原子を含有する有機基、アルキルカルボニル基、及びアリールカルボニル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。）

[0015] [化2]



[0016] (式中、 L^2 は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は $-S(=O)_2-$ 結合を含んでもよい、 p 価の炭化水素連結基を示し、 p は2～4の整数である。ただし、 L^2 は、 L^2 の有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[0017] [化3]



[0018] (式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示し、 q は1～4の整数である。

q が1の場合、 R^{31} は $-OSO_3-R^{37}$ であってもよく、この場合、 R^{37} は R^{31} と同義である。

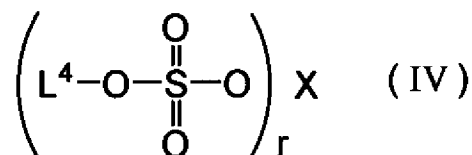
また、 q が1の場合、 L^3 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～6

のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、炭素数 2～12 のアルコキシアルキル基、 $-\text{C R}^{34}\text{R}^{35}\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{36}$ 基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、 q が 2～4 の場合、 L^3 は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 結合を含んでもよい q 価の炭化水素連結基を示す。

R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^{36} は炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、又は炭素数 3～6 のアルキニル基を示す。

また、 L^3 で示されるアルキル基及びアリール基、 $\text{R}^{34}\sim\text{R}^{36}$ で示されるアルキル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。）

[0019] [化4]



[0020] (式中、 L^4 は、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～6 のアルキニル基、炭素数 2～12 のアルコキシアルキル基、 $-\text{C R}^{41}\text{R}^{42}\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{43}$ 基、又は炭素数 6～12 のアリール基を示し、 X は、 $\text{Si R}^{44}\text{R}^{45}$ 基、第四級オニウム、周期律表第 3～4 周期のアルカリ金属、又は周期律表第 3～4 周期のアルカリ土類金属を示し、 r は 1 又は 2 の整数である。

ただし、 X が、第四級オニウム、又は周期律表第 3～4 周期のアルカリ金属である場合、 r は 1 であり、 X が、 $\text{Si R}^{44}\text{R}^{45}$ 基、又は周期律表第 3～4 期のアルカリ土類金属である場合、 r は 2 である。

R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^{43} は炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、又は炭素数 3～6 のアルキニル基を示し、 R^{44} 及び R^{45} はそれぞれ独立して炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～3 のアルケニル基、

又は炭素数6～8のアリール基を示す。

また、前記アルキル基及びアリール基は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。）

なお、本明細書における周期律表とは、一般的に用いられる長周期律表を意味する。

- [0021] (2) 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記非水電解液が、添加剤として、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を非水電解液中に0.001質量%以上、5質量%未満含有することを特徴とする蓄電デバイス。

発明の効果

- [0022] 本発明によれば、広い温度範囲での蓄電デバイスの電気化学特性、特に高温保存後の低温放電特性を向上できる非水電解液及びそれを用いたリチウム電池等の蓄電デバイスを提供することができる。

また、本発明によれば、高温・高電圧での蓄電デバイスの電気化学特性、特に高温・高電圧におけるガス発生抑制効果を向上できる非水電解液及びそれを用いたリチウム電池等の蓄電デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0023] 本発明は、非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

〔非水電解液〕

本発明の非水電解液は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、添加剤として、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水電解液である。

- [0024] 本発明の非水電解液が、広い温度範囲で蓄電デバイスの電気化学特性を大幅に改善できる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。

本発明で使用される SO_4 基含有化合物は、硫酸の一方の水素原子が、特定

の炭素数を有するアルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、鎖状又は環状エステル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、硫黄原子を含有する有機基、ケイ素原子を含有する有機基、シアノ基を含有する有機基、リン原子を含有する有機基、又は $-P(=O)F_2$ 基で置換され、硫酸のもう一方の水素原子がリチウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属、第4級オニウム、又はシリル基で置換された化合物である。この化学構造上の特徴により、本願発明の SO_4 基含有化合物の一部が負極で分解し被膜を形成するとともに、正極上でも分解し、電気抵抗の低い被膜を形成する。このように正極、負極ともに被膜を形成することで、硫酸の両方の水素原子がアルキル基で置換された硫酸ジアルキルや硫酸の一方の水素のみがアルキル基で置換されたモノアルキル硫酸では見られない広い温度範囲での電気化学特性の改善効果がより一層高まると考えられる。特にモノアルキル硫酸は強酸であるため、高温保存時に正極の金属溶出を促進し容量が大きく低下するが、本願発明の SO_4 基含有化合物は強酸ではないため、広い温度範囲で蓄電デバイスの電気化学特性を著しく改善できることが判明した。

[0025] また、本発明で使用される他の SO_4 基含有化合物は、硫酸の一方の水素原子がリチウム又はシリル基で置換された複数の SO_4 基が、炭化水素基で連結された化合物である。この化学構造上の特徴により、本願発明の SO_4 基含有化合物の一部が負極で分解して被膜を形成するとともに、正極上でも分解し、電気抵抗の低い被膜を形成する。その結果、上記と同様に、広い温度範囲での電気化学特性の改善効果がより一層高まったと考えられる。

[0026] また、一般式(1)で表される SO_4 基含有化合物として、後述する一般式(I-3)で表されるハロゲン原子で置換された SO_4 基含有化合物を使用した本発明の非水電解液が、高温・高電圧で蓄電デバイスの電気化学特性を大幅に改善できる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。

一般的に主電解質塩として使用されている $LiPF_6$ は分解しやすく、特に高温・高電圧下で分解が進行し電解液中のフッ化水素濃度が増加し、非水溶

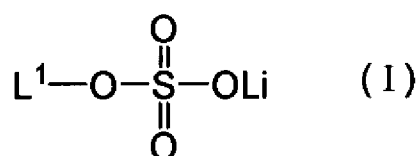
媒が分解し電気化学特性が低下する。本発明で使用される SO_4 基含有化合物は、硫酸の一方の水素原子が、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているアルキル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているアルコキシアルキル基、又は水素原子が少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているアリール基で置換され、もう一方の水素原子がリチウムで置換されたフッ素含有のモノ置換硫酸リチウム塩である場合、電解液への溶解性が高く、高温下においても安定性が高い。このため、主電解質塩として LiPF_6 の全部又は一部をハロゲン原子で置き換えることで電解液中のハロゲン原子濃度が増加したり、非水溶媒が分解したりすることがないため広い温度範囲での電気化学特性の改善効果がより一層高まることがわかった。

[0027] 本発明の非水電解液に含まれる SO_4 基含有化合物は、前記一般式 (I) ~ (IV) のいずれかで表される。

一般式 (I) ~ (IV) のいずれかで表される SO_4 基含有化合物について、以下に順次説明する。

[0028] [一般式 (I) で表される SO_4 基含有化合物]

[0029] [化5]



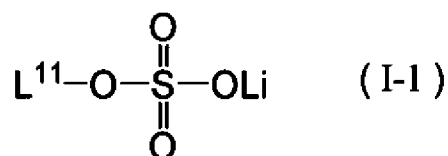
[0030] 一般式 (I) において、 L^1 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 8 のアルキニル基、炭素数 3 ~ 18 の鎖状又は環状エステル基、炭素数が 1 ~ 6 の硫黄原子を含有する有機基、炭素数が 4 ~ 10 のケイ素原子を含有する有機基、炭素数が 2 ~ 7 のシアノ基を含有する有機基、炭素数が 2 ~ 12 のリン原子を含有する有機基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ 基、炭素数 2 ~ 7 のアルキルカルボニル基、又は炭素数 7 ~ 13 のアリール

カルボニル基を示す。

ただし、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアルキルカルボニル基は、直鎖状又は分枝状であり、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、エステル基、硫黄原子を含有する有機基、リン原子を含有する有機基、アルキルカルボニル基、及びアリールカルボニル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい。

[0031] 一般式 (I) で表される SO_4 基含有化合物の好適例としては、下記一般式 (I-1) で表される化合物が挙げられる。

[0032] [化6]



[0033] (式 (I-1) 中、 L^{11} は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシアルキル基、又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示す。

ただし、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、及びアリール基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい。)

前記一般式 (I-1) の L^{11} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい直鎖又は分枝鎖の炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい 2 ～ 8 のアルコキシアルキル基、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましく、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい直鎖又は分枝鎖の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルコキシアルキル基又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい炭素数 6 ～ 9 のアリール基がより好ましく、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されているいてもよい直鎖又は分枝鎖の炭素数 1 ～ 5、好ましくは炭素数 1 ～ 4 のアル

キル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルコキシアルキル基、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～8のアリール基が更に好ましい。

[0034] 前記L¹¹の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、又は*n*-ドデシル基等の直鎖のアルキル基、*i*s*o*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、2-エチルヘキシル基の分枝鎖のアルキル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、又は1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基等のフルオロアルキル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、*n*-ヘキシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、又はエトキシプロピル基等のアルコキシアルキル基、フルオロメトキシメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、トリフルオロメトキシメチル基、2-フルオロエトキシメチル基、2, 2-ジフルオロエトキシメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル基、フルオロメトキシエチル基、ジフルオロメトキシエチル基、トリフルオロメトキシエチル基、2-フルオロエトキシエチル基、2, 2-ジフルオロエトキシエチル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル基等のフルオロアルコキシアルキル基、又はフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル、又はパーフルオロフェニル等のアリール基が好適に挙げられる。

これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*so-
プロピル基、*sec*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、*n*-ヘキシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、フルオロメトキシエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、又はパーフルオロフェニルが好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*so-プロピル基、*sec*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、*n*-ブトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、パーフルオロフェニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、フェニル基、又は4-フルオロフェニル基が更に好ましい。

[0035] 前記一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

リチウム メチルサルフェート、リチウム エチルサルフェート、リチウム プロピルサルフェート、リチウム ブチルサルフェート、リチウム ペンチルサルフェート、リチウム ヘキシルサルフェート、リチウム ヘプチルサルフェート、リチウム オクチルサルフェート、リチウム デシルサルフェート、リチウム ドデシルサルフェート、リチウム *i*so-プロピルサルフェート、リチウム *sec*-ブチルサルフェート、リチウム *tert*-ブチルサルフェート、リチウム *tert*-アミルサルフェート、リチウム 2-エチルヘキシルサルフェート、リチウム フルオロメチルサルフェ

ート、リチウム ジフルオロメチルサルフェート、リチウム トリフルオロメチルサルフェート、リチウム 2-フルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2-ジフルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム 3-フルオロプロピルサルフェート、リチウム 3, 3-ジフルオロプロピルサルフェート、リチウム 3, 3, 3-トリフルオロプロピルサルフェート、リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルサルフェート、リチウム 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルサルフェート、リチウム 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピルサルフェート、リチウム メトキシメチルサルフェート、

リチウム エトキシメチルサルフェート、リチウム メトキシエチルサルフェート、

リチウム エトキシエチルサルフェート、リチウム n-プロポキシエチルサルフェート、リチウム n-ブトキシエチルサルフェート、リチウム n-ヘキシルオキシエチルサルフェート、リチウム メトキシプロピルサルフェート、リチウム エトキシプロピルサルフェート、リチウム フルオロメトキシメチルサルフェート、リチウム ジフルオロメトキシメチルサルフェート、リチウム トリフルオロメトキシメチルサルフェート、リチウム 2-フルオロエトキシメチルサルフェート、リチウム 2, 2-ジフルオロエトキシメチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチルサルフェート、リチウム フルオロメトキシエチルサルフェート、リチウム ジフルオロメトキシエチルサルフェート、リチウム トリフルオロメトキシエチルサルフェート、リチウム 2-フルオロエトキシエチルサルフェート、リチウム 2, 2-ジフルオロエトキシエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエトキシエチルサルフェート、リチウム フェニルサルフェート、リチウム 2-メチルフェニルサルフェート、リチウム 3-メチルフェニルサルフェート、リチウム 4-メチルフェニルサルフェート、リチウム 4-tert-ブチルフェニルサルフェート、リ

チウム 2-フルオロフェニルサルフェート、リチウム 4-フルオロフェニルサルフェート、リチウム 4-トリフルオロメチルフェニルサルフェート、リチウム 2, 4-ジフルオロフェニルサルフェート、又はリチウム パーフルオロフェニルサルフェートが好適に挙げられる。

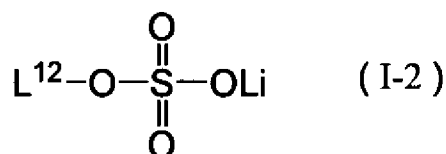
[0036] 前記一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物の中でも、リチウム メチルサルフェート、リチウム エチルサルフェート、リチウム プロピルサルフェート、リチウム ブチルサルフェート、リチウム ペンチルサルフェート、リチウム ヘキシルサルフェート、リチウム ヘプチルサルフェート、リチウム オクチルサルフェート、リチウム *i* s o-プロピルサルフェート、リチウム *s* e c-ブチルサルフェート、リチウム トリフルオロメチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルサルフェート、リチウム 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピルサルフェート、リチウム メトキシエチルサルフェート、リチウム エトキシエチルサルフェート、リチウム メトキシプロピルサルフェート、リチウム フェニルサルフェート、リチウム 4-メチルフェニルサルフェート、リチウム 4-フルオロフェニルサルフェート、及びリチウム パーフルオロフェニルサルフェートから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0037] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物の含有量は、添加剤として、非水電解液中に 0.001 質量%以上、5 質量%未満であることが好ましい。該含有量が 5 質量%未満であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また 0.001 質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まるので上記範囲であることが好ましい。該含有量は、非水電解液中に 0.05 質量%以上がより好ましく、0.1 質量%以上が更に好ましい。また、その上限は、3 質量%以下がより好ましく、1 質量%以下が更に好ましい。

[0038] 一般式 (I) で表される SO_4 基含有化合物の他の好適例としては、下記一

般式 (I-2) で表される化合物が挙げられる。

[0039] [化7]



[0040] (式 (I-2) 中、 L^{12} は、炭素数 2 ～ 7 の直鎖又は分枝のアルケニル基、炭素数 3 ～ 8 の直鎖又は分枝のアルキニル基、炭素数 3 ～ 18 の鎖状又は環状エステル基、炭素数 3 ～ 18 の鎖状又は環状炭酸エステル基、炭素数が 1 ～ 6 の硫黄原子を含有する有機基、炭素数が 4 ～ 10 のケイ素原子を含有する有機基、炭素数 2 ～ 7 のシアノ基を含有する有機基、炭素数 2 ～ 12 のリン原子を含有する有機基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ 基、炭素数 2 ～ 7 のアルキルカルボニル基、又は炭素数 7 ～ 13 のアリールカルボニル基を示す。

ただし、前記アルケニル基、アルキニル基、及びアルキルカルボニル基は、直鎖状又は分枝状であり、前記エステル基、硫黄原子を含有する有機基、リン原子を含有する有機基、アルキルカルボニル基、及びアリールカルボニル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0041] 前記 L^{12} の具体例としては、以下の基が好適に挙げられる。

(i) L^{12} が炭素数 2 ～ 7 の直鎖又は分枝のアルケニル基である場合

かかるアルケニル基としては、炭素数 2 ～ 6 の直鎖又は分枝のアルケニル基が好ましく、炭素数 2 ～ 5 の直鎖又は分枝のアルケニル基が更に好ましい。中でも、ビニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、又は4-ペンテニル基等の直鎖のアルケニル基、又は2-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-2-ブテニル基、又は3-メチル-2-ブテニル基等の分枝のアルケニル基が好ましく、ビニル基又は2-プロペニル基が更に好ましい。

[0042] (ii) L^{12} が炭素数 3 ～ 8 の直鎖又は分枝のアルキニル基である場合

かかるアルキニル基としては、炭素数 3 ～ 6 の直鎖又は分枝のアルキニル

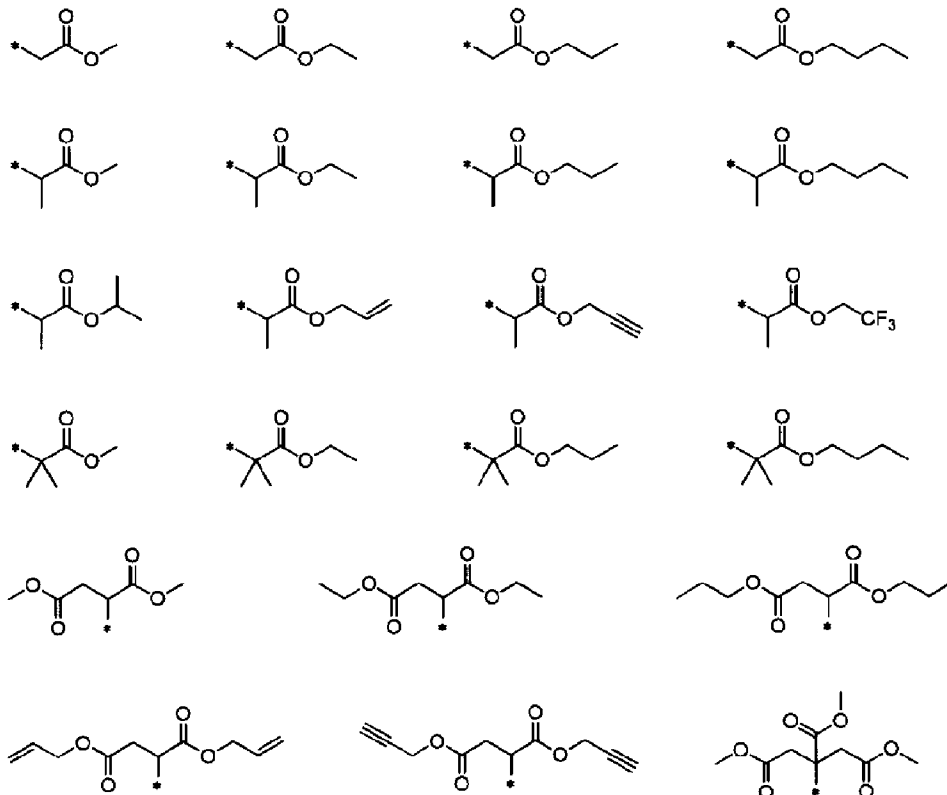
基が好ましく、炭素数 3～5 の直鎖又は分枝のアルケニル基が更に好ましい。中でも、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル、4-ペンチニル基、又は 5-ヘキシニル基等の直鎖のアルキニル基、又は 1-メチル-2-プロピニル基、1-メチル-2-ブチニル基、又は 1, 1-ジメチル-2-プロピニル基等の分枝のアルキニル基が好ましく、2-プロピニル基又は 1-メチル-2-プロピニル基が更に好ましい。

[0043] (iii) L¹²が炭素数 3～18 の鎖状又は環状エステル基である場合

かかるエステル基としては、炭素数 3～15 の鎖状又は環状エステル基を有する置換基が好ましく、下記〔化 8〕又は〔化 9〕で表される炭素数 3～10 の鎖状又は環状エステル基を有する置換基が更に好ましい。

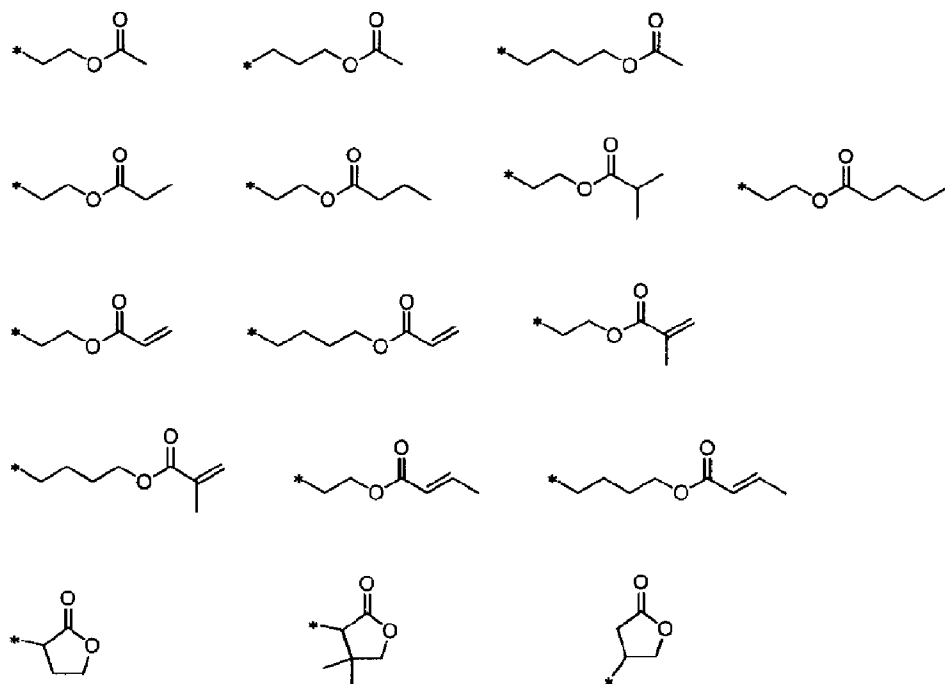
なお、〔化 8〕、〔化 9〕で表される置換基の式中の*は、上記式 (I-2) における結合箇所を示す。以下においても同様である。

[0044] 〔化 8〕



[0045]

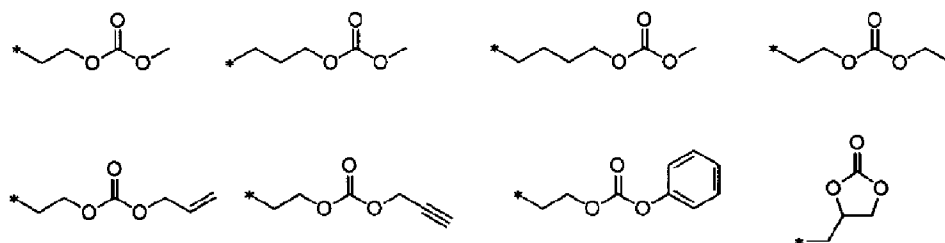
[化9]



[0046] (iv) L^{12} が炭素数3～18の鎖状又は環状炭酸エステル基である場合

かかる炭酸エステル基としては、好ましくは炭素数3～10、より好ましくは3～8の鎖状又は環状炭酸エステル基を有する置換基が好ましい。特に好ましい基としては以下の基が挙げられる。

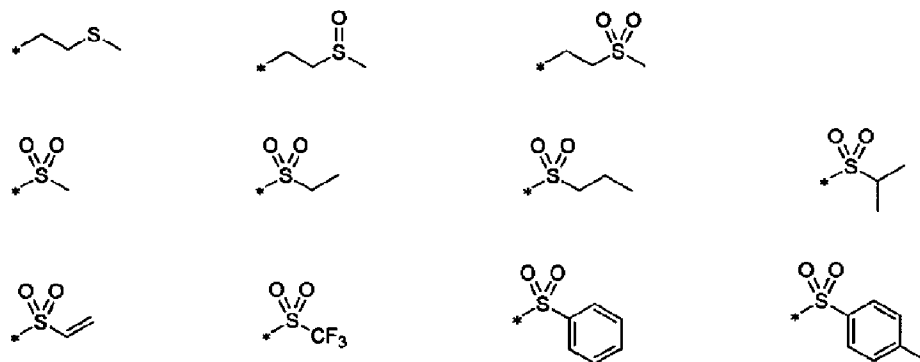
[0047] [化10]



[0048] (v) L^{12} が炭素数1～6の硫黄原子を含有する有機基である場合

かかる有機基としては、好ましくは炭素数1～5、より好ましくは炭素数1～4、更に好ましくは炭素数3～4の硫黄原子を含有する有機基を有する置換基が好ましい。特に好ましい基としては以下の基が挙げられる。

[0049] [化11]

[0050] (vi) L^{12} が炭素数4～10のケイ素原子を含有する有機基である場合

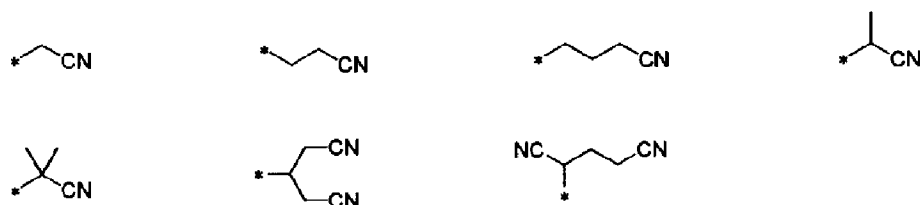
かかる有機基としては、好ましくは炭素数が4～9、より好ましくは炭素数が4～7のケイ素原子を含有する有機基を有する置換基が好ましい。特に好ましい基としては以下の基が挙げられる。

[0051] [化12]

[0052] (vii) L^{12} が炭素数2～7のシアノ基を含有する有機基である場合

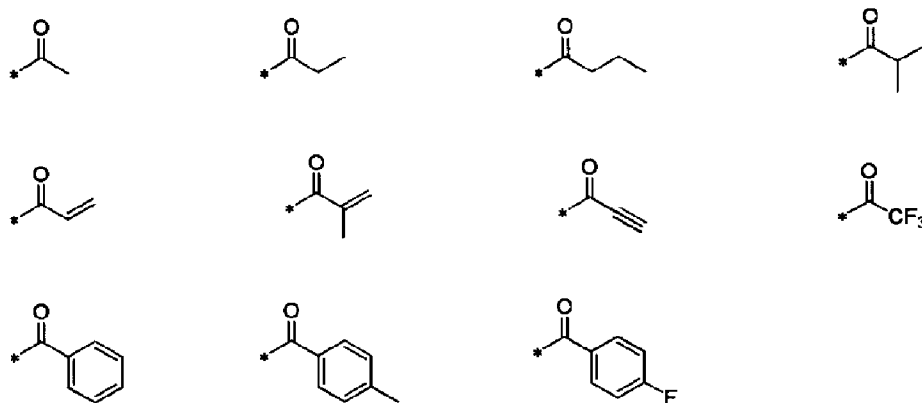
かかる有機基としては、好ましくは炭素数2～6、より好ましくは炭素数2～5のシアノ基を含有する有機基を有する置換基が好ましい。特に好ましい基としては以下の基が挙げられる。

[0053] [化13]

[0054] (viii) L^{12} が炭素数2～12のリン原子を含有する有機基、又は $-P(=O)(F_2)$ 基である場合

かかる有機基としては、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素

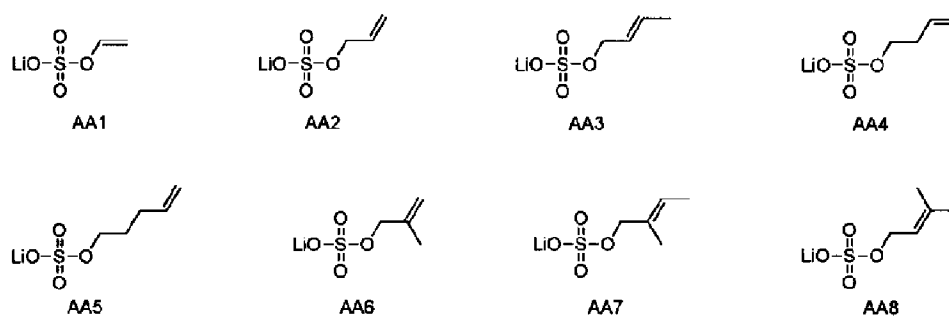
[化15]



[0058] 前記一般式 (I-2) で表される SO_4 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられる

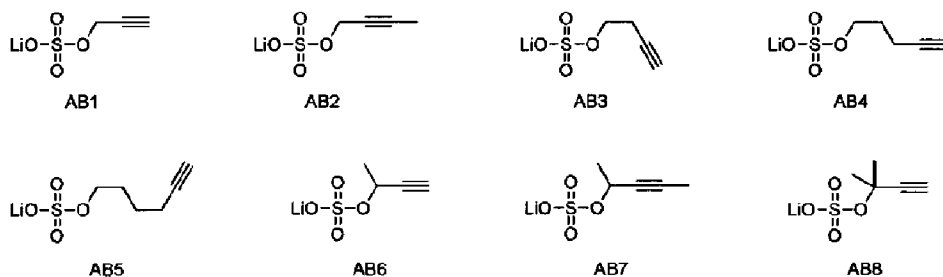
(A) L^{12} が直鎖又は分枝のアルケニル基である化合物

[0059] [化16]



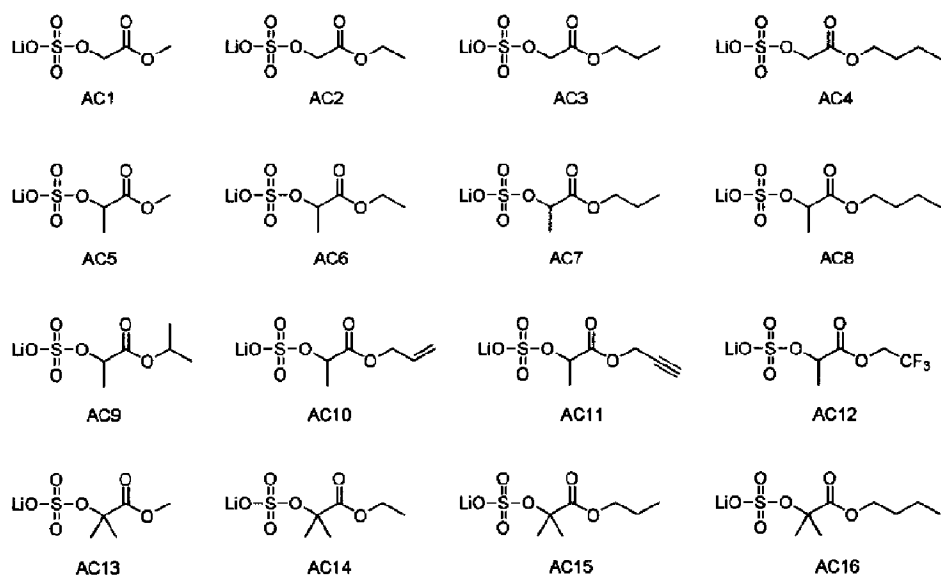
[0060] (B) L^{12} が直鎖又は分枝のアルキニル基である化合物

[0061] [化17]



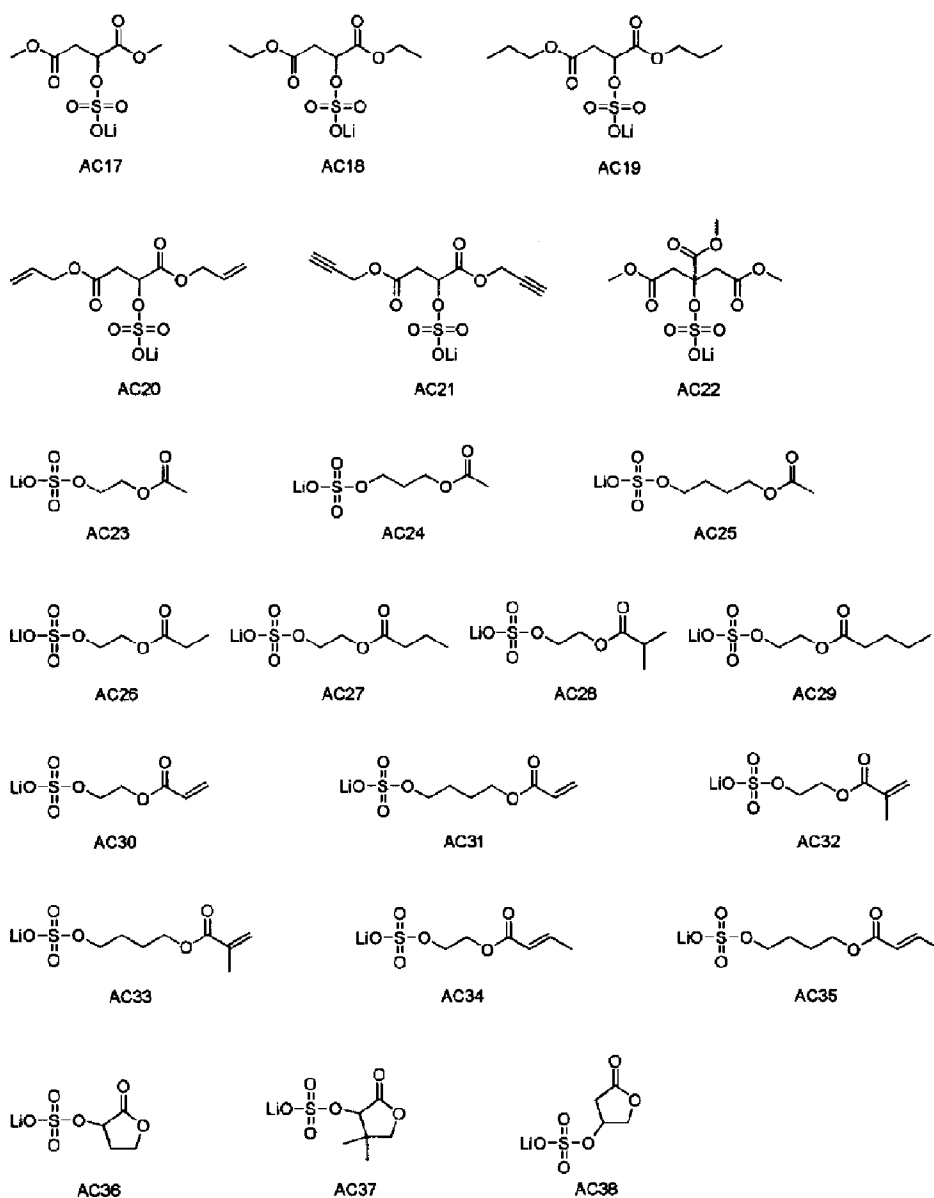
[0062] (C) L^{12} が鎖状又は環状エステル基である化合物

[0063] [化18]

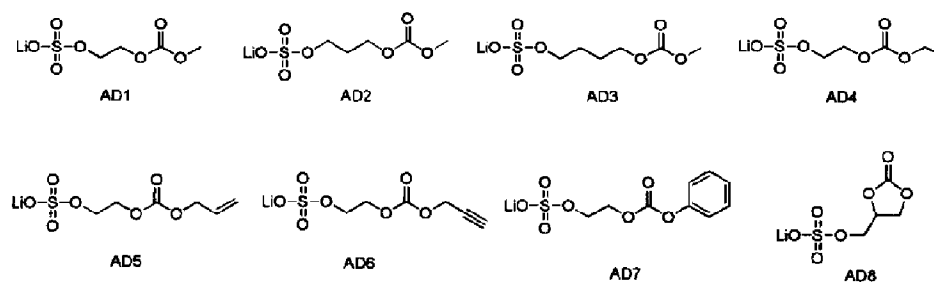


[0064]

[化19]

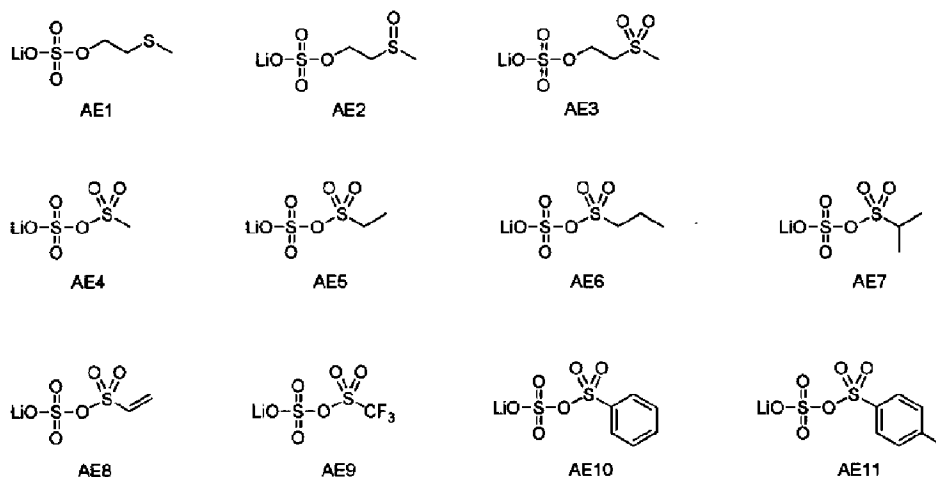
[0065] (D) L^{12} が鎖状又は環状炭酸エステル基である化合物

[0066] [化20]



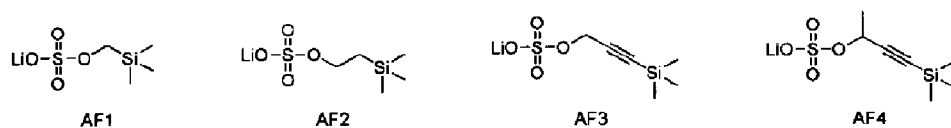
[0067] (E) L¹²が硫黄原子を含有する有機基である化合物

[0068] [化21]



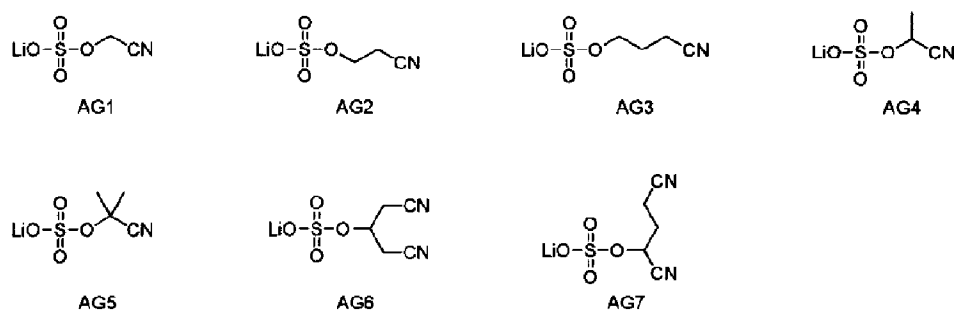
[0069] (F) L¹²がケイ素原子を含有する有機基である化合物

[0070] [化22]



[0071] (G) L¹²がシアノ基を含有する有機基である化合物

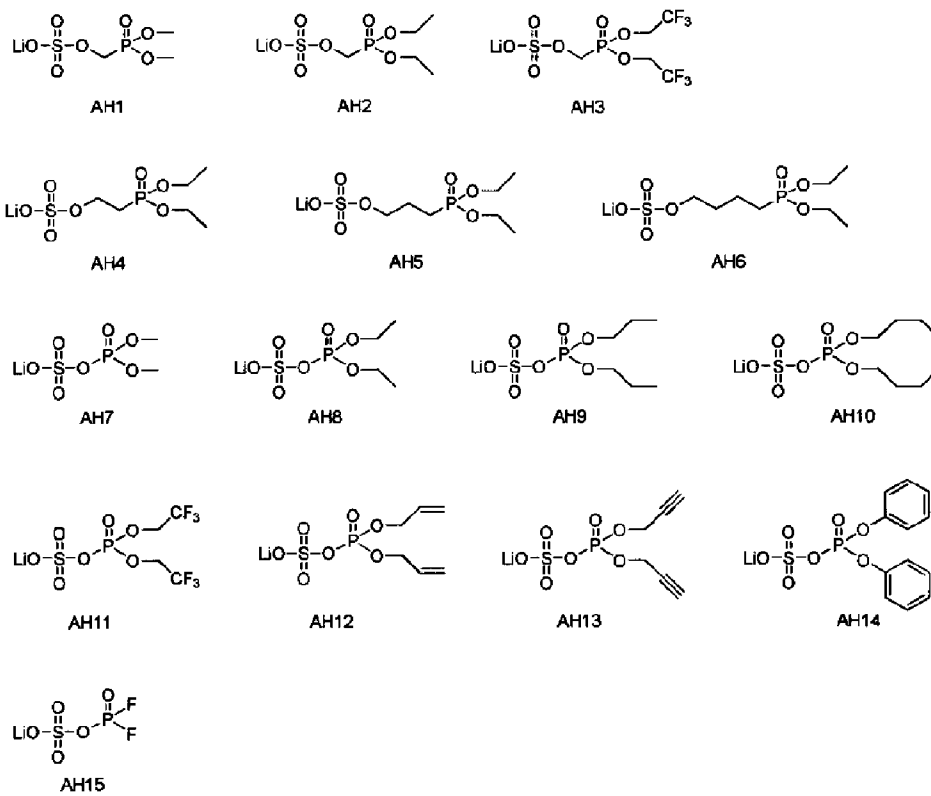
[0072] [化23]



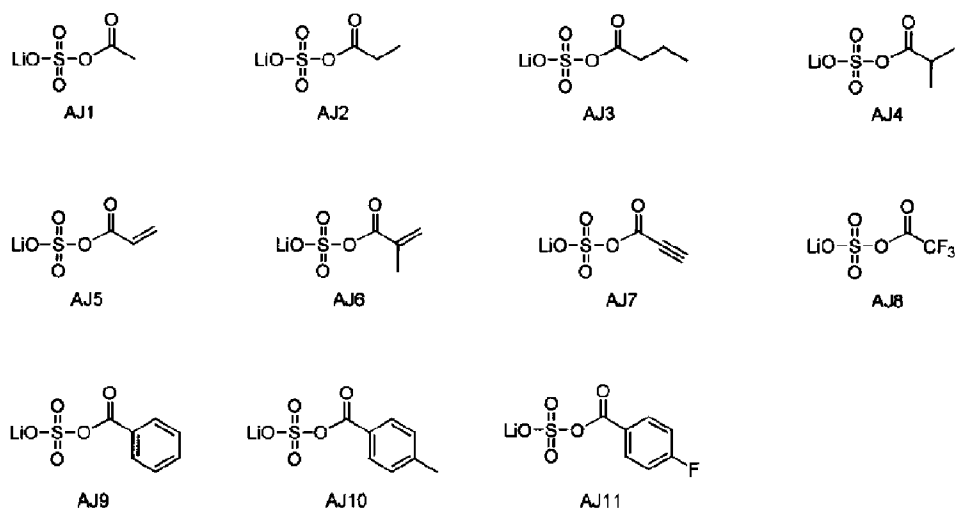
[0073] (H) L¹²がリン原子を含有する有機基、又は-P(=O)F₂基である化合物

[0074]

[化24]

[0075] (J) Li^{12} がアルキルカルボニル基、又はアリールカルボニル基である化合物

[0076] [化25]



[0077] 前記一般式 (I-2) で表される SO_4 基含有化合物の中でも、化合物 AA1、AA2、AA6、AB1、AB6、AC1、AC5、AC6、AC10～A

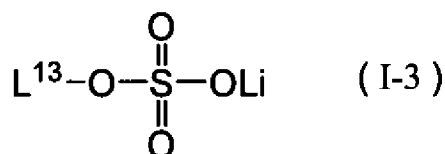
C 1 2、A C 1 7、A C 1 8、A C 2 1、A C 2 3、A C 3 0、A C 3 2、
A C 3 4、A C 3 6、A C 3 7、A D 1、A D 4～A D 8、A E 3、A E 4
、A E 8～A E 1 1、A F 2、A G 2、A G 4～A G 6、A H 1、A H 2、
A H 7～A H 1 0、A H 1 5、A J 1、A J 5、A J 6、A J 8、及びA J
9から選ばれる一種又は二種以上が好ましく、リチウム ビニル サルフェ
ート（化合物A A 1）、リチウム アリル サルフェート（化合物A A 2）
、リチウム プロパルギル サルフェート（化合物A B 1）、リチウム 1
ーオキソー1ーエトキシー1ーオキソプロパンー2ーイル サルフェート（
化合物A C 6）、リチウム 1ーオキソー1ー（2ープロピニルオキシ）プ
ロパンー2ーイル サルフェート（化合物A C 1 1）、リチウム 2ー（ア
クリロイルオキシ）エチル サルフェート（化合物A C 3 0）、リチウム
2ー（メタクリロイルオキシ）エチル サルフェート（化合物A C 3 2）、
リチウム 2ー（（メトキシカルボニル）オキシ）エチル サルフェート（
化合物A D 1）、リチウム （2ーオキソー1，3ージオキサランー4ーイ
ル）メチル サルフェート（化合物A D 8）、リチウム 2ー（メタンスル
ホニル）エチル サルフェート（化合物A E 3）、リチウム メタンスルホ
ニル サルフェート（化合物A E 4）、リチウム トリフルオロメタンスル
ホニル サルフェート（化合物A E 9）、リチウム 2ー（トリメチルシリ
ル）エチル サルフェート（化合物A F 2）、リチウム 2ーシアノエチル
サルフェート（化合物A G 2）、リチウム 1，3ージシアノプロピニル
2ーサルフェート（化合物A G 6）、リチウム （ジエトキシホスホリル
）メチル サルフェート（化合物A H 2）、リチウム ジエトキシホスホリ
ル サルフェート（化合物A H 8）、リチウム ジブトキシホスホリル サ
ルフェート（化合物A H 1 0）、及びリチウム ジフルオロホスホリル サ
ルフェート（化合物A H 1 5）から選ばれる一種又は二種以上が更に好まし
い。

[0078] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式（I-2）
で表される SO_4 基含有化合物の含有量は、非水電解液中に0.001～5質

量％であることが好ましい。該含有量が5質量％以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量％以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まるので上記範囲であることが好ましい。該含有量は、非水電解液中に0.05質量％以上がより好ましく、0.1質量％以上が更に好ましい。また、その上限は、3質量％以下がより好ましく、1質量％以下が更に好ましい。

[0079] 一般式(1)で表される SO_4 基含有化合物の他の好適例としては、下記■一般式(I-3)で表される化合物が挙げられる。

[0080] [化26]



[0081] (式(I-3)中、 L^{13} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数1～12のアルキル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数2～12のアルコキシアルキル基、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数6～12のアリール基を示す。)

前記一般式(I-3)の L^{13} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数1～8のアルキル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数2～8のアルコキシアルキル基、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数6～10のアリール基が好ましく、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数1～5、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数2～4のアルコキシアルキル基、又は炭素数6～8のアリール基が更に好ましい。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0082] 前記 L^{13} の具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリ

フルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-テトラペンタフルオロプロピル、又は1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基等のフルオロアルキル基、フルオロメトキシメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、トリフルオロメトキシメチル基、2-フルオロエトキシメチル基、2, 2-ジフルオロエトキシメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル基、フルオロメトキシエチル基、ジフルオロメトキシエチル基、トリフルオロメトキシエチル基、2-フルオロエトキシエチル基、2, 2-ジフルオロエトキシエチル基、又は2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル基等のフルオロアルコキシアルキル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル、又はパーフルオロフェニル等のアリール基が好適に挙げられ、中でも、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-テトラペンタフルオロプロピル基、フルオロメトキシエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチル基、4-フルオロフェニル基、又はパーフルオロフェニルが好ましく、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、又は4-フルオロフェニル基が更に好ましい。

[0083] 前記一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

リチウム フルオロメチルサルフェート、リチウム ジフルオロメチルサルフェート、リチウム トリフルオロメチルサルフェート、リチウム 2-フルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2-ジフルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム 3-フルオロプロピルサルフェート、リチウム 3, 3-ジフルオロプロピルサルフェート、リチウム 3, 3, 3-トリフルオロプロピルサル

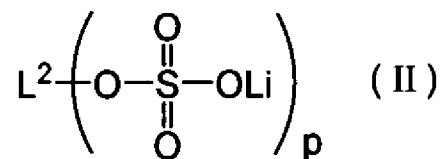
フェート、リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルサルフェート、リチウム 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルサルフェート、リチウム 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピルサルフェート、リチウム フルオロメトキシメチルサルフェート、リチウム ジフルオロメトキシメチルサルフェート、リチウム トリフルオロメトキシメチルサルフェート、リチウム 2-フルオロエトキシメチルサルフェート、リチウム 2, 2-ジフルオロエトキシメチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエトキシメチルサルフェート、リチウム フルオロメトキシエチルサルフェート、リチウム ジフルオロメトキシエチルサルフェート、リチウム トリフルオロメトキシエチルサルフェート、リチウム 2-フルオロエトキシエチルサルフェート、リチウム 2, 2-ジフルオロエトキシエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエトキシエチルサルフェート、リチウム 2-フルオロフェニルサルフェート、リチウム 4-フルオロフェニルサルフェート、リチウム 4-トリフルオロメチルフェニルサルフェート、リチウム 2, 4-ジフルオロフェニルサルフェート、又はリチウム パーフルオロフェニルサルフェートが好適に挙げられる。

[0084] 前記一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物の中でも、リチウム トリフルオロメチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルサルフェート、リチウム 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピルサルフェート、リチウム 4-フルオロフェニルサルフェート、及びリチウム パーフルオロフェニルサルフェートから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0085] 前記一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物の非水電解液中の濃度は、5質量%以上が好ましく、5.5質量%以上が更に好ましい。また、その上限としては、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは13質量%以下である。

[0086] [一般式 (II) で表される SO_4 基含有化合物]

[0087] [化27]



[0088] (式中、 L^2 は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 結合を含んでいてもよい、 p 価の炭化水素連結基を示し、 p は 2 ~ 4 の整数である。ただし、 L^2 は、 L^2 の有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

前記一般式 (II) の p は 2 又は 3 が好ましく、2 が更に好ましい。

[0089] 前記 L^2 の具体例としては、以下の連結基が挙げられる。

(i) $p = 2$ の場合の連結基

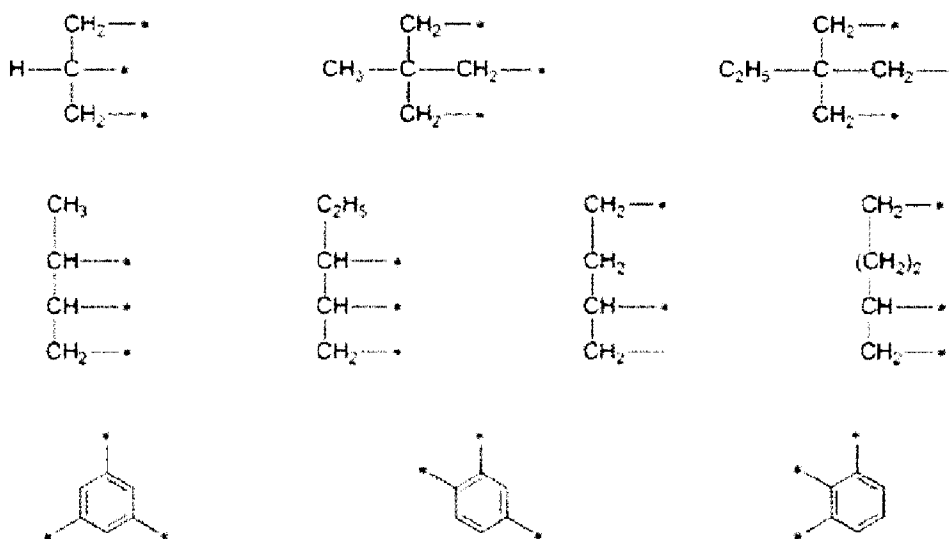
エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、又はヘキサン-1, 6-ジイル基等の直鎖のアルキレン基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-2, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、又は 2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基等の分枝鎖のアルキレン基、2, 2-ジフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタン-1, 5-ジイル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン-1, 6-ジイル基、2, 2-ジクロロプロパン-1, 3-ジイル基、又は 2, 2, 3, 3-テトラクロロブタン-1, 4-ジイル基等のハロアルキレン基、2-ブテン-1, 4-ジイル基、2-ペンテン-1, 5-ジイル基、3-ヘキセン-1, 6-ジイル基、3-ヘキセン-2, 5-ジイル基、又は 2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジイル基等のアルケニレン基、2-ブチン-1, 4-ジイル基、2-ペンチン-1, 5-ジイル基、3-ヘキシン-1, 6-ジイル基、3-ヘキシン-2, 5-ジ

イル基、又は2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジイル基等のアルキニレン基、シクロペンタン-1, 2-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 2-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロヘプタン-1, 2-ジイル基、シクロヘプタン-1, 4-ジイル基、シクロオクタン-1, 2-ジイル基、又はシクロオクタン-1, 5-ジイル基等のシクロアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等のエーテル結合を有する連結基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のチオエーテル結合を有する連結基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等の $\text{S}(=\text{O})_2$ 結合を有する連結基、ベンゼン-1, 2-ジイル基、ベンゼン-1, 3-ジイル基、又はベンゼン-1, 4-ジイル基等の芳香族連結基が好適に挙げられる。

[0090] (ii) $p = 3$ の場合

以下に示す構造の連結基が好適に挙げられる。

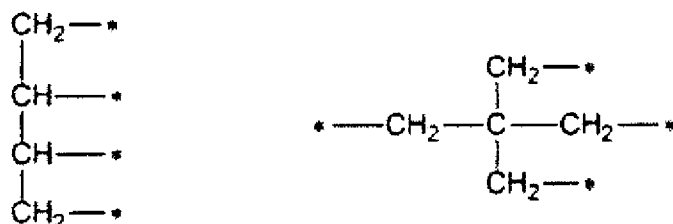
[0091] [化28]



[0092] (iii) $p = 4$ の場合

以下に示す構造の連結基が好適に挙げられる。

[0093] [化29]

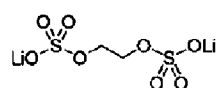


[0094] 上記の L^2 の中でも、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-2, 3-ジイル基、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2-ジフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタン-1, 5-ジイル基、2-ブテン-1, 4-ジイル基、3-ヘキセン-2, 5-ジイル基、2-ブチン-1, 4-ジイル基、3-ヘキシン-2, 5-ジイル基、シクロヘキサン-1, 2-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロヘブタン-1, 2-ジイル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又はベンゼン-1, 4-ジイル基が好ましく、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-2, 3-ジイル基、2, 2-ジフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル基、2-ブテン-1, 4-ジイル基、2-ブチン-1, 4-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が更に好ましい。

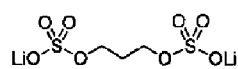
[0095] 前記一般式 (II) で表される SO_4 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられる。

(A) $p = 2$ の場合の好適化合物

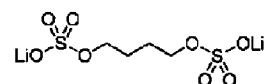
[0096] [化30]



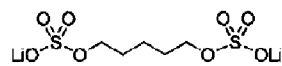
BA1



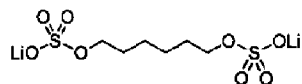
BA2



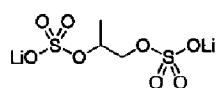
BA3



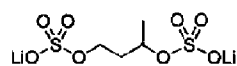
BA4



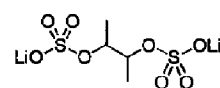
BA5



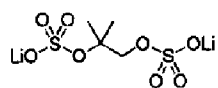
BA6



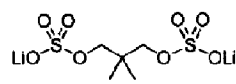
BA7



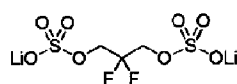
BA8



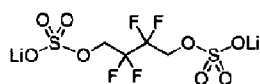
BA9



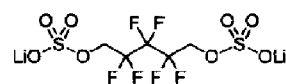
BA10



BA11



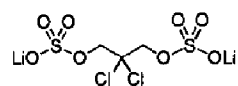
BA12



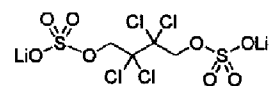
BA13



BA14



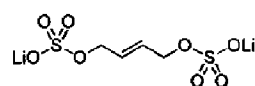
BA15



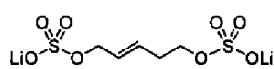
BA16

[0097]

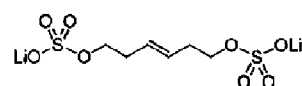
[化31]



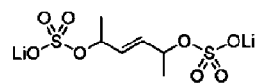
BA17



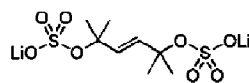
BA18



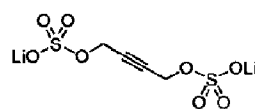
BA19



BA20



BA21



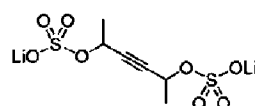
BA22



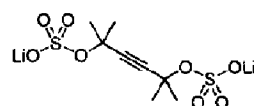
BA23



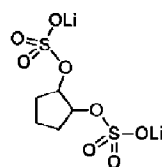
BA24



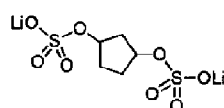
BA25



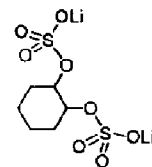
BA26



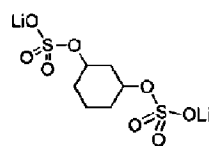
BA27



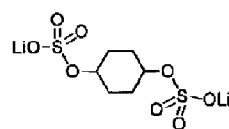
BA28



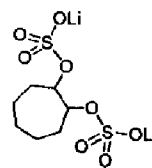
BA29



BA30



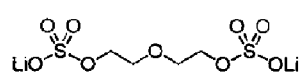
BA31



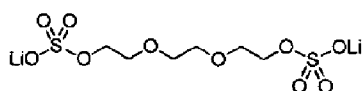
BA32

[0098]

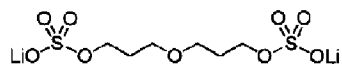
[化32]



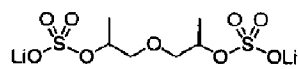
BA33



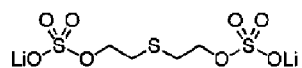
BA34



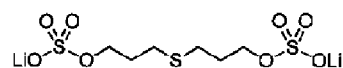
BA35



BA36



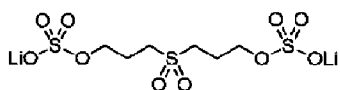
BA37



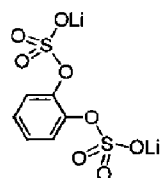
BA38



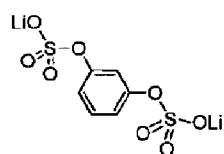
BA39



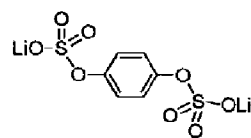
BA40



BA41



BA42

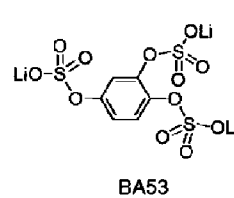
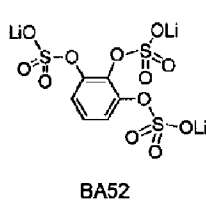
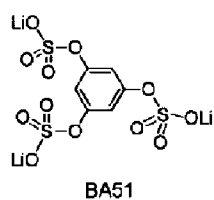
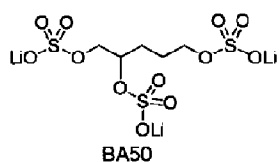
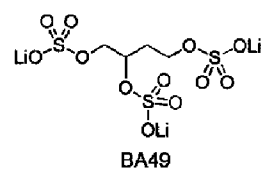
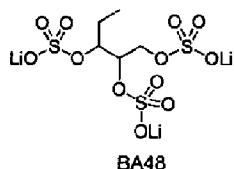
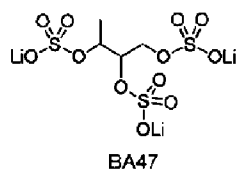
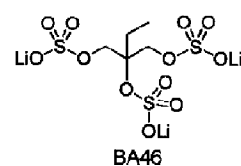
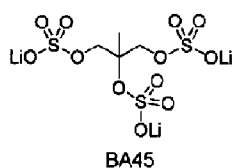
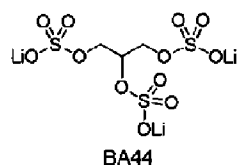


BA43

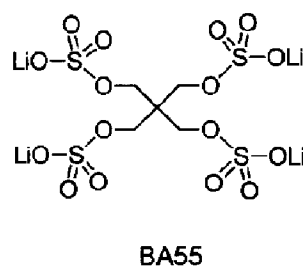
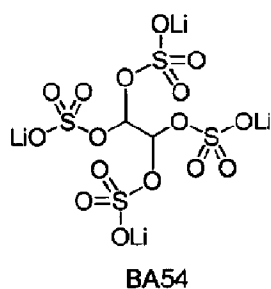
[0099] (B) $p = 3$ の場合の好適化合物

[0100]

[化33]

[0101] (C) $p = 4$ の場合の好適化合物

[0102] [化34]



[0103] 前記一般式 (II) で表される SO_4 基含有化合物の中でも、化合物 BA 1 ~ BA 8、BA 10 ~ BA 13、BA 17、BA 20、BA 22、BA 29、BA 31 ~ BA 34、BA 39、及び BA 43 ~ BA 46 から選ばれる一種又は二種以上が好ましく、リチウム エタン-1, 2-ジイル ビス (スルフェート) (化合物 BA 1)、リチウム プロパン-1, 3-ジイル ビス

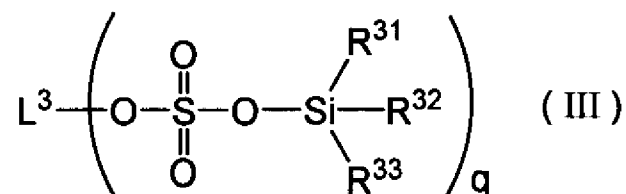
(スルフェート) (化合物B A 2)、リチウム ブタンー1, 4-ジイル
ビス(スルフェート) (化合物B A 3)、リチウム ペンタンー1, 5-ジ
イル ビス(スルフェート) (化合物B A 4)、リチウム ヘキサンー1,
6-ジイル ビス(スルフェート) (化合物B A 5)、リチウム プロパン
ー1, 2-ジイル ビス(スルフェート) (化合物B A 6)、リチウム ブ
タンー1, 3-ジイル ビス(スルフェート) (化合物B A 7)、リチウム
ブタンー2, 3-ジイル ビス(スルフェート) (化合物B A 8)、リチ
ウム 2, 2-ジフルオロプロパンー1, 3-ジイル ビス(スルフェート
) (化合物B A 11)、リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン
ー1, 4-ジイル ビス(スルフェート) (化合物B A 12)、リチウム
2-ブテンー1, 4-ジイル基 ビス(スルフェート) (化合物B A 17)
、リチウム 2-ブチンー1, 4-ジイル ビス(スルフェート) (化合物
B A 22)、リチウム シクロヘキサンー1, 4-ジイル ビス(スルフェ
ート) (化合物B A 31)、リチウム オキシビス(エタンー2, 1-ジイ
ル) ビス(スルフェート) (化合物B A 33)、及びリチウム スルホニ
ルビス(エタンー2, 1-ジイル) ビス(スルフェート) (化合物B A 3
9) から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0104] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式 (II)
で表される SO_4 基含有化合物の含有量は、非水電解液中に 0.001 ~ 5 質
量%であることが好ましい。該含有量が 5 質量%以下であれば、電極上に過
度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また 0.001 質
量%以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高ま
るので上記範囲であることが好ましい。該含有量は、非水電解液中に 0.0
5 質量%以上がより好ましく、0.1 質量%以上が更に好ましい。また、そ
の上限は、3 質量%以下がより好ましく、1 質量%以下が更に好ましい。

[0105] [一般式 (III) で表される SO_4 基含有化合物]

[0106]

[化35]



[0107] (式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示し、 q は1～4の整数である。

q が1の場合、 R^{31} は $-OSO_3-R^{37}$ であってもよく、この場合、 R^{37} は R^{31} と同義である。

また、 q が1の場合、 L^3 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、炭素数2～12のアルコキシアルキル基、 $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、 q が2～4の場合、 L^3 は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は $-S(=O)_2-$ 結合を含んでいてもよい、 q 価の炭化水素連結基を示す。

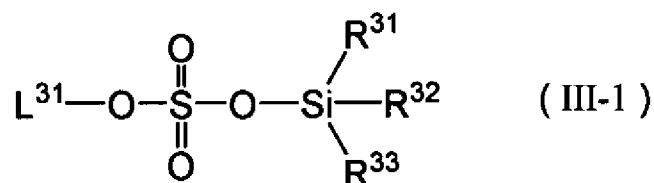
R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{36} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、又は炭素数3～6のアルキニル基を示す。

また、 L^3 で示されるアルキル基及びアリール基、 $R^{34} \sim R^{36}$ で示されるアルキル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。))

[0108] 一般式(III)で表される SO_4 基含有化合物の好適例としては、下記一般式(III-1)で表される化合物が挙げられる。

[0109]

[化36]



[0110] (式中、 L^{31} は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、炭素数2～12のアルコシアルキル基、 $-\text{C}(\text{R}^{34})(\text{R}^{35})\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{36}$ 基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 及び $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ は、前記と同じである。また、 L^{31} で示されるアルキル基及びアリール基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[0111] 前記一般式(III-1)において、 L^{31} は、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～4のアルケニル基、炭素数3～4のアルキニル基、炭素数2～8のアルコシアルキル基、 $-\text{C}(\text{R}^{34})(\text{R}^{35})\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{36}$ 基、又は炭素数6～10のアリール基が好ましく、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、炭素数3のアルキニル基、炭素数2～4のアルコシアルキル基、 $-\text{C}(\text{R}^{34})(\text{R}^{35})\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{36}$ 基、又は炭素数6～8のアリール基が更に好ましい。

[0112] 前記 L^{31} が $-\text{C}(\text{R}^{34})(\text{R}^{35})\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{36}$ 基以外場合の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等の直鎖のアルキル基、*i*s*o*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、2-エチルヘキシル基等の分枝鎖のアルキル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、3,3

、3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等のフルオロアルキルオキシ基、ビニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の直鎖アルケニル基、2-メチル-2-プロペニル基の分枝のアルケニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基等の直鎖アルキニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1-メチル-2-ブチニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基の分枝アルキニル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、n-プロポキシエチル基、n-ブトキシエチル基、n-ヘキシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基等のアルコキシアルキル基、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニルオキシ基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、パーフルオロフェニル基等のアリール基が好適に挙げられる。

[0113] 前記の中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、iso-プロピル基、sec-ブチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、n-プロポキシエチル基、n-ブトキシエチル基、n-ヘキシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、ビニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、又はパーフルオロフェニル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、iso-プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2-プロペニル基、2-プロピニル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、

フェニル基、又は4-フルオロフェニル基が更に好ましい。

[0114] また、 L^{31} が $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基の場合、 R^{34} 及び R^{35} は、水素原子、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～3のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1のアルキル基が更に好ましい。

[0115] R^{34} 及び R^{35} の具体例としては、水素原子、フッ素原子又は塩素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等の直鎖のアルキル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の分枝鎖のアルキル基、又はフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基等のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好適に挙げられ、中でも水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基がより好ましく、水素原子、メチル基が更に好ましい。

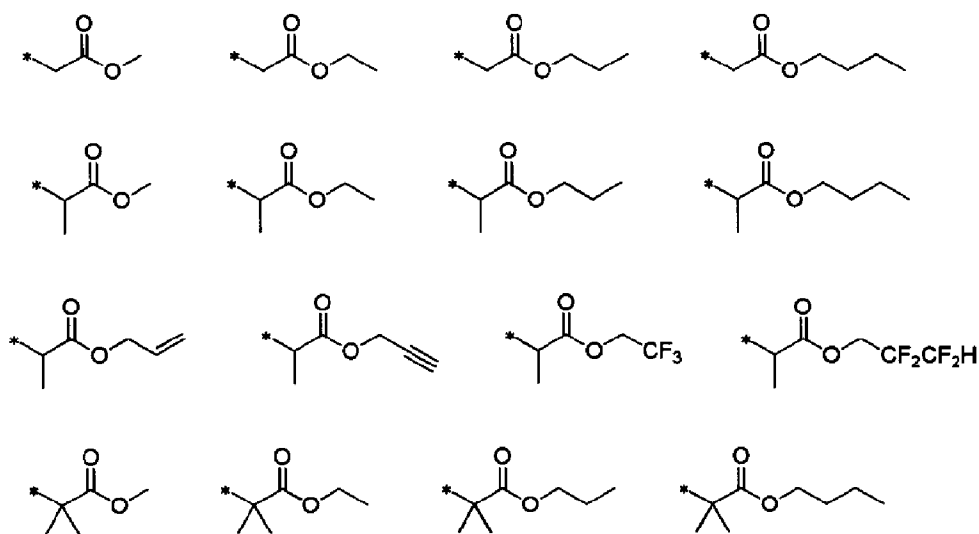
[0116] 前記 $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基において、 R^{36} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～3のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、又は炭素数3～4のアルキニル基が好ましい。

[0117] R^{36} の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等の直鎖のアルキル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、2-エチルヘキシル基等の分枝鎖のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,

2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基等の少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されたアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の直鎖アルケニル基、2-メチル-2-プロペニル基等の分枝のアルケニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基等の直鎖アルキニル基、又は1-メチル-2-プロピニル基、1-メチル-2-ブチニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基の分枝アルキニル基が好適に挙げられ、中でもメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、2-フルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、2-プロピニル基、又は2-ブチニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2-プロペニル基、又は2-プロピニル基が更に好ましい。

[0118] L^{31} が $-C R^{34} R^{35} C(=O) O R^{36}$ 基の場合の具体例としては、以下の基が好適に挙げられる。

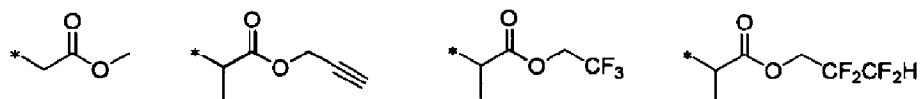
[0119] [化37]



[0120] 前記 L^{31} の中でも、以下の基がより好ましい。

[0121]

[化38]



[0122] 一般式 (III-1) において、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 3 のアルケニル基、又は炭素数 6 ～ 8 のアリール基を示し、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 のアルケニル基、又は炭素数 6 ～ 7 のアリール基が好ましく、炭素数 1 ～ 2 のアルキル基又は炭素数 6 のアリール基がより好ましく、炭素数 1 のアルキル基が更に好ましい。

[0123] 前記 $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、もしくは*n*-ドデシル基等の直鎖のアルキル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、2-エチルヘキシル基等の分枝鎖のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、又はフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、パーフルオロフェニル基等のアリール基等が好適に挙げられる。

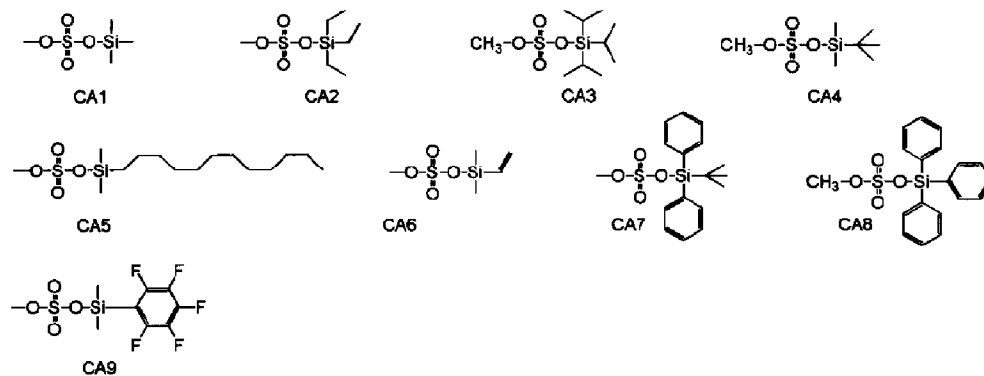
中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ビニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、又はパーフルオロフェニル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0124] また、前記 $R^{31} \sim R^{33}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

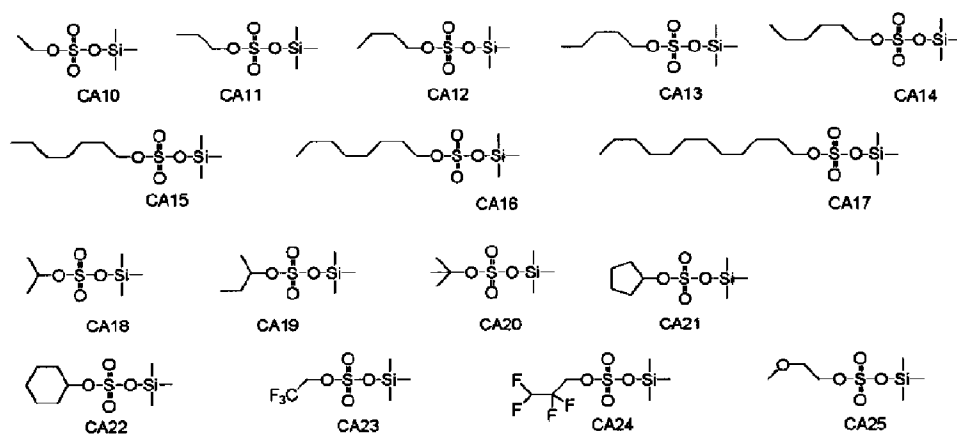
[0125] 前記一般式 (III-1) で表される SO_4 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられる。

[0126]

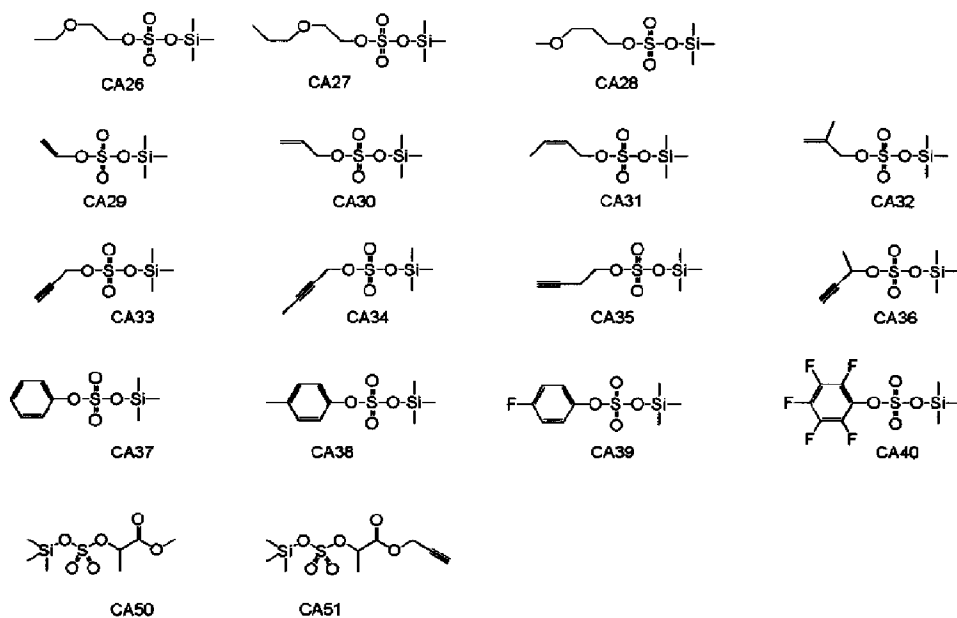
[化39]



[0127] [化40]



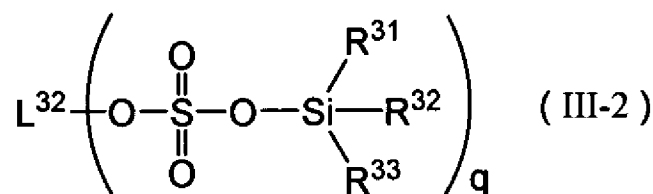
[0128] [化41]



[0129] 前記一般式 (III-1) で表される SO_4 基含有化合物の中でも、化合物 CA 1 ～ CA 16、CA 18 ～ CA 20、CA 23 ～ CA 51 が好ましく、化合物 CA 1、CA 10 ～ CA 16、CA 18 ～ CA 20、CA 23 ～ CA 40、CA 50 ～ CA 51 がより好ましく、メチル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 1)、エチル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 10)、*n*-プロピル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 11)、*n*-ブチル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 12)、*i*so-*n*-プロピル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 18)、2, 2, 2-トリフルオロエチル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 23)、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 24)、メトキシエチル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 25)、メトキシプロピル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 28)、アリル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 30)、2-プロピニル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 33)、フェニル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 37)、4-フルオロフェニル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 39)、ペンタフルオロフェニル トリメチルシリルサルフェート (化合物 CA 40)、トリメチルシリル 1-(メトキシカルボニル)エチルサルフェート (化合物 CA 50)、及びトリメチルシリル 1-(2-プロピニルオキシカルボニル)エチルサルフェート (化合物 CA 51) から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0130] 一般式 (III) で表される SO_4 基含有化合物の好適例としては、下記一般式 (III-2) で表される化合物が挙げられる。

[0131] [化42]



[0132] (式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示し、互いに結合して環を形成してもよい。

L^{32} は、 q 価の炭化水素連結基を示し、 q は2～4の整数である。ただし、 L^{32} は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は SO_2 結合を含んでいてもよく、また、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

q は2又は3が好ましく、2が更に好ましい。

[0133] 一般式(III-2)において、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示し、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2のアルケニル基、又は炭素数6～7のアリール基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基又は炭素数6のアリール基がより好ましく、炭素数1のアルキル基が更に好ましい。

[0134] 前記 $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、及び n -ドデシル基等の直鎖のアルキル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、及び2-エチルヘキシル基等の分枝鎖のアルキル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基及び2-プロペニル基等のアルケニル基、又はフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル、及びパーフルオロフェニル基等のアリール基等のアリール基が好適に挙げられる。

中でも、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、*iso*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ビニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、及びパーフルオロフェニル基から選ばれる一種又は二種以上がより好ましく、メチル基が更に好

ましい。

[0135] 前記L³²の具体例としては、以下の連結基が挙げられる。

(i) q = 2 の場合の連結基

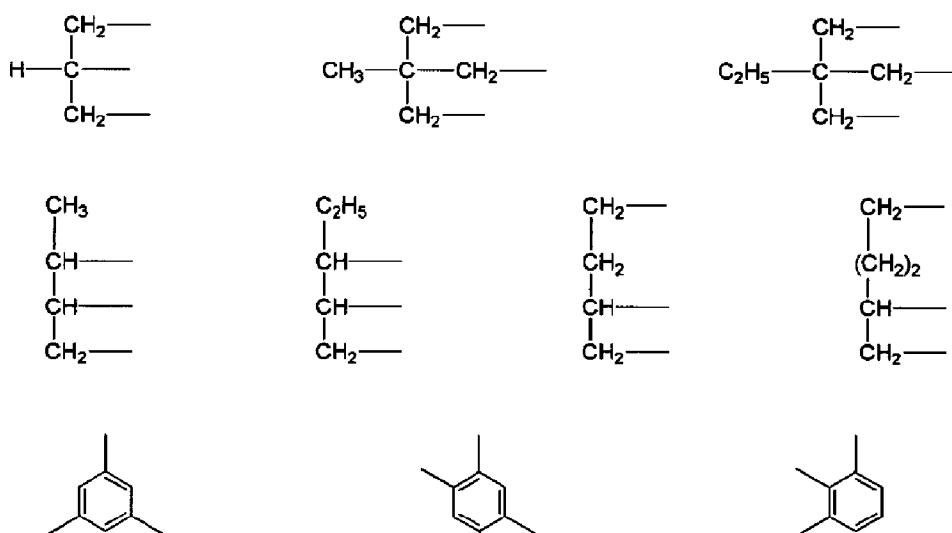
エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、
 ペンタン-1, 5-ジイル基、又はヘキサン-1, 6-ジイル基等の直鎖の
 アルキレン基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、
 ブタン-2, 3-ジイル基、2-メチルプロパン-1, 2-ジイル基、又は
 2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基等の分枝鎖のアルキレン基、
 2, 2-ジフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2, 3, 3-テトラ
 フルオロブタン-1, 4-ジイル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフル
 オロペンタン-1, 5-ジイル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オク
 タフルオロヘキサン-1, 6-ジイル基、2, 2-ジクロロプロパン-1,
 3-ジイル基、又は2, 2, 3, 3-テトラクロロブタン-1, 4-ジイル
 基等のハロアルキレン基、2-ブテン-1, 4-ジイル基、2-ペンテン-
 1, 5-ジイル基、3-ヘキセン-1, 6-ジイル基、3-ヘキセン-2,
 5-ジイル基、又は2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジイル基等
 のアルケニレン基、2-ブチン-1, 4-ジイル基、2-ペンチン-1, 5-
 ジイル基、3-ヘキシン-1, 6-ジイル基、3-ヘキシン-2, 5-ジ
 イル基、又は2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジイル基等のアル
 キニレン基、シクロペンタン-1, 2-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-
 ジイル基、シクロヘキサン-1, 2-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-
 ジイル基、シクロヘプタン-1, 2-ジイル基、シクロヘプタン-1, 4-
 ジイル基、シクロオクタン-1, 2-ジイル基、又はシクロオクタン-1,
 5-ジイル基等のシクロアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$
 CH_2CH_2- 、又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のエーテル結合を有
 する連結基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}$
 H_2- 等のチオエーテル結合を有する連結基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{C}$

H_2- 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{=O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等の $\text{S}(\text{=O})_2$ 結合を有する連結基、又はベンゼン-1, 2-ジイル基、ベンゼン-1, 3-ジイル基、又はベンゼン-1, 4-ジイル基等の芳香族連結基が好適に挙げられる。

[0136] (ii) $q = 3$ の場合の連結基

以下に示す構造の基が好適に挙げられる。

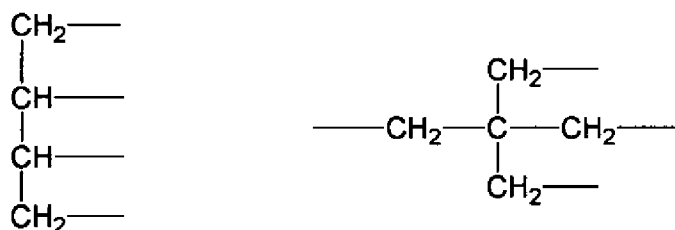
[0137] [化43]



[0138] (iii) $q = 4$ の場合の連結基

以下に示す構造の基が好適に挙げられる。

[0139] [化44]



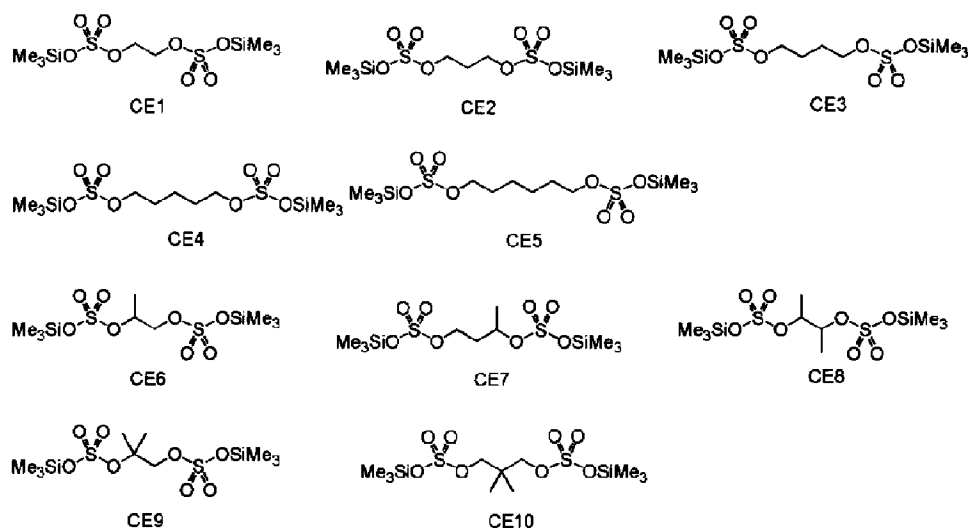
[0140] 上記の L^{32} の中でも、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-

2, 3-ジイル基、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2-ジフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロペンタン-1, 5-ジイル基、2-ブテン-1, 4-ジイル基、3-ヘキセン-2, 5-ジイル基、2-ブチン-1, 4-ジイル基、3-ヘキシン-2, 5-ジイル基、シクロヘキサン-1, 2-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、シクロヘプタン-1, 2-ジイル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又はベンゼン-1, 4-ジイル基が好ましく、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-2, 3-ジイル基、2, 2-ジフルオロプロパン-1, 3-ジイル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル基、2-ブテン-1, 4-ジイル基、2-ブチン-1, 4-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が更に好ましい。

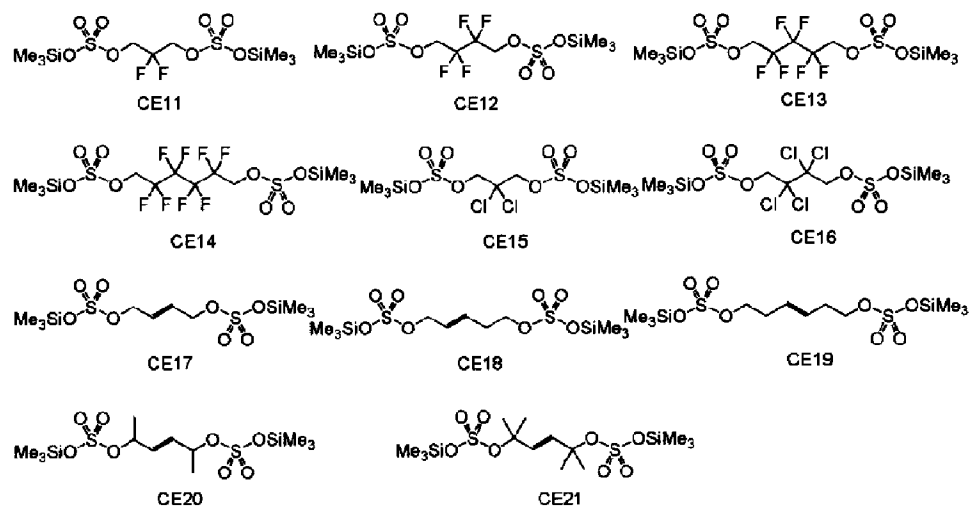
[0141] 前記一般式 (III-2) で表される SO_4 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられる。

[0142] [a] $q = 2$ の場合

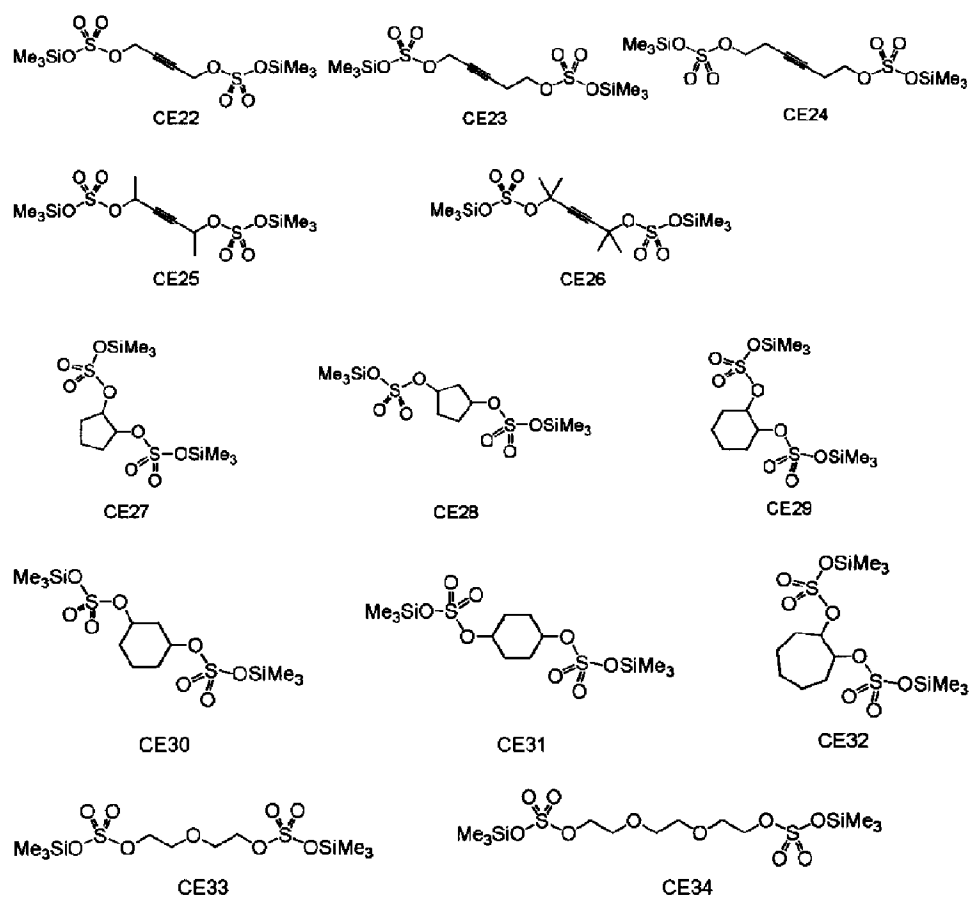
[0143] [化45]



[0144] [化46]

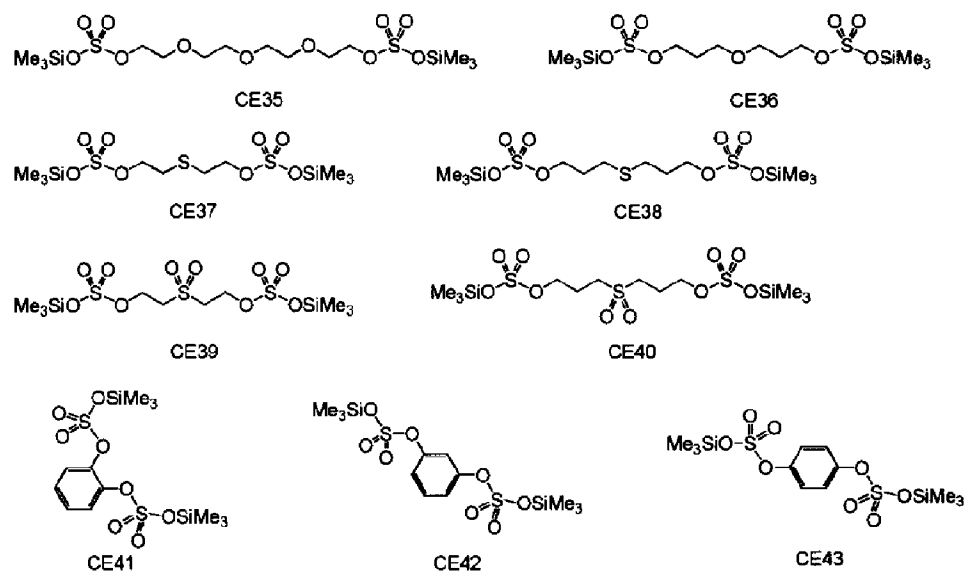


[0145] [化47]

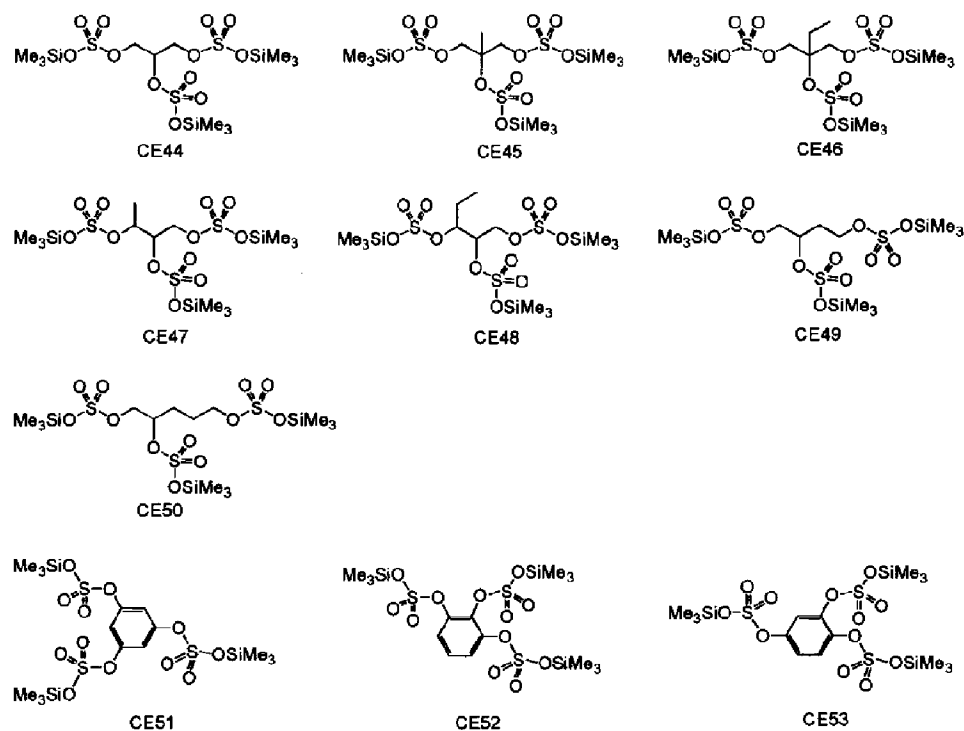


[0146]

[化48]

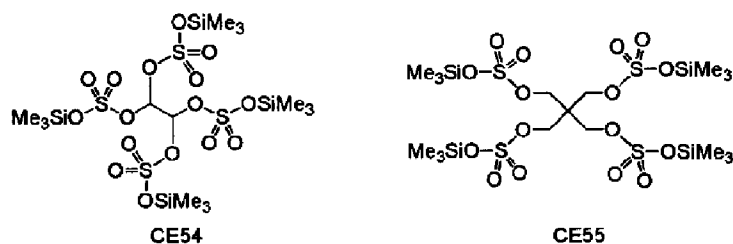
[0147] [b] $q = 3$ の場合

[0148] [化49]

[0149] [c] $q = 4$ の場合

[0150]

[化50]



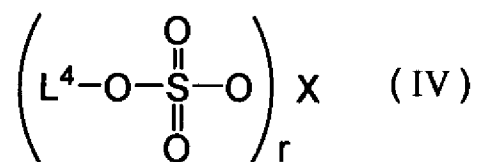
[0151] 前記一般式 (III-2) で表される化合物の中でも、化合物CE 1～CE 8、CE 10～CE 13、CE 17、CE 20、CE 22、CE 29、CE 31～CE 34、CE 39、及びCE 43～CE 46から選ばれる一種又は二種以上が好ましく、エタンー1, 2-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 1)、プロパンー1, 3-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 2)、ブタンー1, 4-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 3)、ペンタンー1, 5-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 4)、ヘキサンー1, 6-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 5)、プロパンー1, 2-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 6)、ブタンー1, 3-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 7)、ブタンー2, 3-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 8)、2, 2-ジフルオロプロパンー1, 3-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 11)、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタンー1, 4-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 12)、2-ブテンー1, 4-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 17)、2-ブチンー1, 4-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 22)、シクロヘキサンー1, 4-ジイル ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフェート) (化合物CE 31)、オキシビス (エタンー2, 1-ジイル) ビス (トリメチルシリル) ビス (サルフ

エート) (化合物CE33)、及びスルホニルビス(エタン-2, 1-ジイル) ビス(トリメチルシリル) ビス(サルフェート) (化合物CE39) から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0152] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式(III)、(III-1)、(III-2)で表される化合物の含有量は、非水電解液中に0.001~5質量%であることが好ましい。該含有量が5質量%以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まるので上記範囲であることが好ましい。該含有量は、非水電解液中に0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。また、その上限は、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

[0153] [一般式(IV)で表されるSO₄基含有化合物]

[0154] [化51]



[0155] (式中、L⁴は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数3~6のアルキニル基、炭素数2~12のアルコキシアルキル基、-CR⁴¹R⁴²C(=O)OR⁴³基、又は炭素数6~12のアリール基を示し、Xは、SiR⁴⁴R⁴⁵基、第四級オニウム、周期律表第3~4周期のアルカリ金属、又は周期律表第3~4周期のアルカリ土類金属を示し、rは1又は2の整数である。

ただし、Xが、第四級オニウム、又は周期律表第3~4周期のアルカリ金属である場合、rは1であり、Xが、SiR⁴⁴R⁴⁵基、又は周期律表第3~4周期のアルカリ土類金属である場合、rは2である。

R⁴¹及びR⁴²は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1

～4のアルキル基を示し、 R^{43} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、又は炭素数3～6のアルキニル基を示し、 R^{44} 及び R^{45} はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示す。

また、前記アルキル基及びアリール基は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。）

[0156] 前記一般式(IV)において、 L^4 は、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～4のアルケニル基、炭素数3～4のアルキニル基、炭素数2～8のアルコキシアルキル基、 $-CR^{41}R^{42}C(=O)OR^{43}$ 基、又は炭素数6～10のアリール基が好ましく、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、炭素数3のアルキニル基、炭素数2～4のアルコキシアルキル基、 $-CR^{41}R^{42}C(=O)OR^{43}$ 基、又は炭素数6～8のアリール基が更に好ましい。

[0157] 前記 L^4 が $-CR^{41}R^{42}C(=O)OR^{43}$ 基以外場合の具体例、好適例は、前記 L^{31} が $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基以外場合の具体例、好適例と基本的に同じであり、フッ素原子も好ましい。

また、 L^4 が $-CR^{41}R^{42}C(=O)OR^{43}$ 基の場合、 R^{41} 及び R^{42} は、水素原子、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～3のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1のアルキル基が更に好ましい。

R^{41} 及び R^{42} の具体例、好適例は、前記 L^{31} が $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基の場合の R^{34} 及び R^{35} 具体例、好適例と同じである。

前記 $-CR^{41}R^{42}C(=O)OR^{43}$ 基において、 R^{43} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～3のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、又は炭素数3～4のアルキニル基が好ましい。

R^{43} の具体例、好適例は、前記 L^{31} が $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基の場合の R^{36} の具体例、好適例と同じである。

L^4 が $-CR^{41}R^{42}C(=O)OR^{43}$ 基の場合の具体例、好適例としては、 L^{31}

が $-C R^{34} R^{35} C (=O) O R^{36}$ 基の場合の具体例、好適例と同じである。

[0158] (Xが $S i R^{44} R^{45}$ 基である場合)

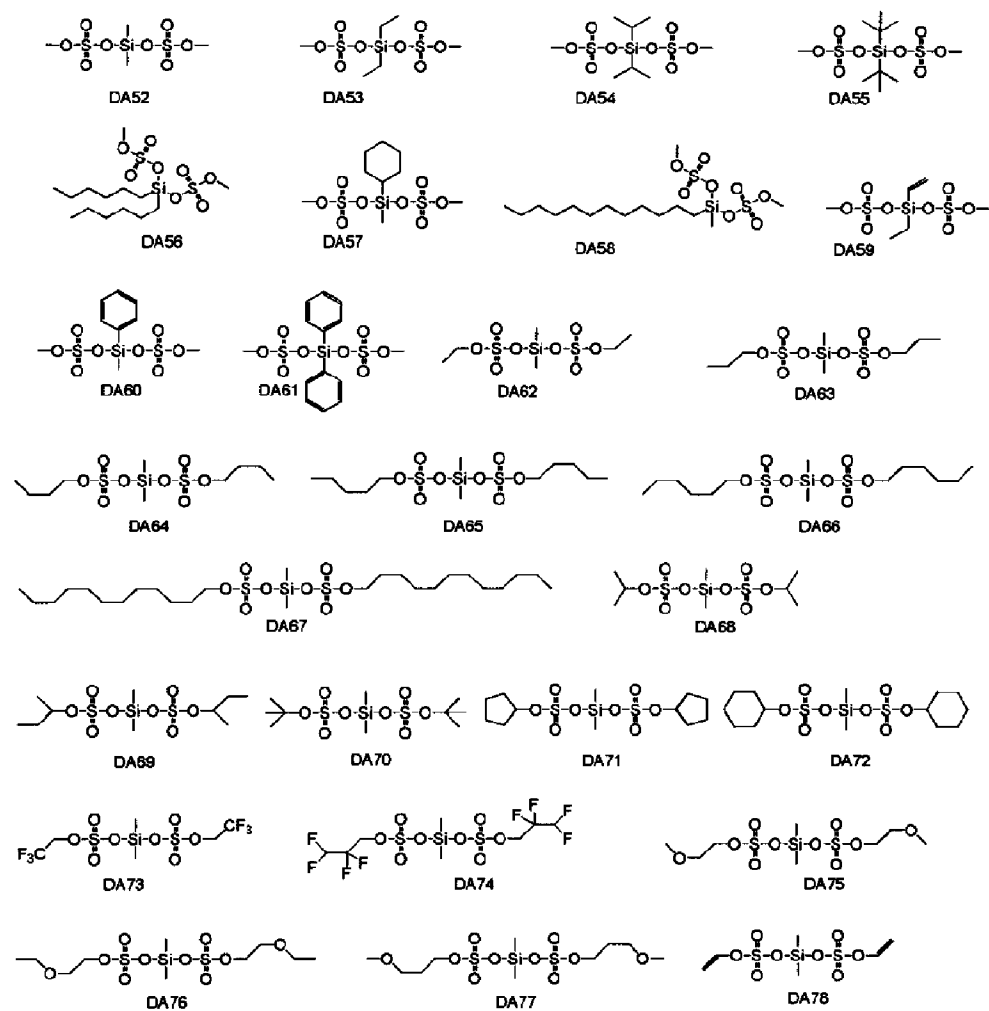
一般式 (IV) において、Xが $S i R^{44} R^{45}$ 基である場合、 R^{44} 及び R^{45} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 3 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 8 のアリール基を示し、炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 7 のアリール基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基又は炭素数 6 のアリール基がより好ましく、炭素数 1 のアルキル基が更に好ましい。

前記 R^{44} 及び R^{45} の具体例、好適例は、前記 $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例、好適例と同じである。また、前記 R^{44} 及び R^{45} は互いに結合して環を形成してもよい。

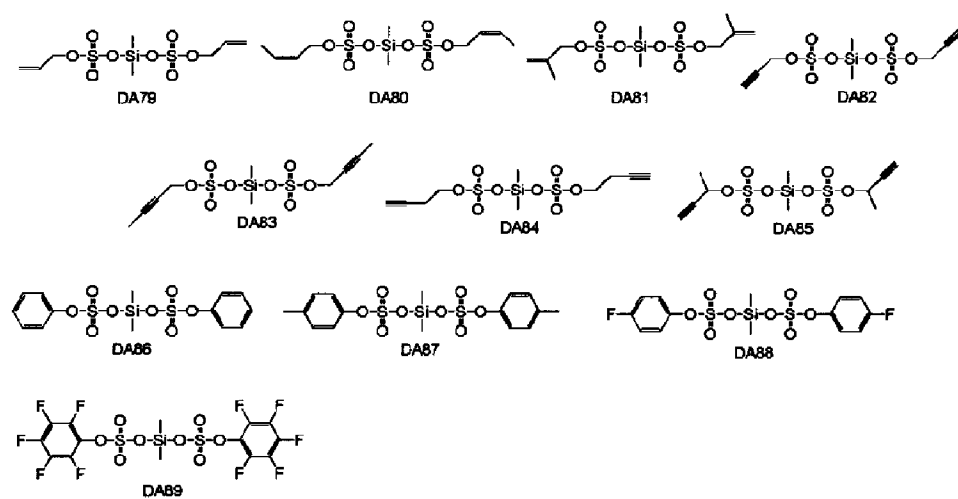
[0159] Xが $S i R^{44} R^{45}$ 基である場合、前記一般式 (IV) で表される $S O_4$ 基含有化合物としては、具体的に以下の化合物が好適に挙げられる。

[0160]

[化52]



[0161] [化53]

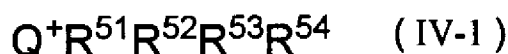


[0162] 前記の SO_4 基含有化合物の中でも、化合物DA52～DA66、DA68～DA70、DA73～DA89が好ましく、化合物DA52、DA62～DA66、DA73～DA89がより好ましく、ビス（メトキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（DA52）、ビス（エトキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA62）、ビス（*n*-プロピルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA63）、ビス（*n*-ブチルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA64）、ビス（*iso*-プロピルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA68）、ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA73）、ビス（2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA74）、ビス（メトキシエチルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA75）、ビス（メトキシプロピルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA77）、ビス（アリルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA79）、ビス（2-プロピニルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA82）、ビス（フェニルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA86）、ビス（4-フルオロフェニルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA88）、及びビス（ペンタフルオロフェニルオキシスルホニルオキシ）ジメチルシラン（化合物DA89）から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0163] （Xが第四級オニウムである場合）

一般式（IV）において、Xが第四級オニウムである場合の具体例としては、下記一般式（IV-1）で表されるものが挙げられる。

[0164] [化54]



[0165] 一般式（IV-1）中、Qは、周期表の第15族に属する原子を示し、 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ はそれぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ は、脂

肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

Qは窒素原子又はリン原子が好ましい。

R⁵¹～R⁵⁴である炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～16のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数6～10のアラルキル基等が好ましく挙げられる。

[0166] 炭素数1～6のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又は*n*-ブチル基等が好ましい。

炭素数1～16のシクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、3-エチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、3-エチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、ビスクロ[3, 2, 1]オクター1-イル基、又はビスクロ[3, 2, 1]オクター2-イル基等が挙げられる。これらの中でも、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、又は4-メチルシクロヘキシル基等が好ましい。

[0167] 炭素数6～10のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、又は2, 3-ジメチルフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。

炭素数6～10のアラルキル基の具体例としては、フェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、ジフェニルメチル基、又はトリフェニルメチル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニルメチル基又は2-フェニルエチル基が好ましい。

[0168] 以上のことから、上記一般式 (IV-1) で表わされる第四級オニウムの好ましい例としては、脂肪族鎖状第四級塩類、脂肪族環状アンモニウム、脂肪族環状ホスホニウム、含窒素ヘテロ環芳香族カチオン等が挙げられる。

[0169] 脂肪族鎖状第四級塩類としては、テトラアルキルアンモニウム又はテトラアルキルホスホニウム等が特に好ましい。

テトラアルキルアンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、又はテトラ-*n*-ブチルアンモニウム等が挙げられる。

テトラアルキルホスホニウムの具体例としては、テトラメチルホスホニウム、エチルトリメチルホスホニウム、ジエチルジメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、又はテトラ-*n*-ブチルホスホニウム等が挙げられる。

[0170] 脂肪族環状アンモニウムとしては、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、又はピペリジニウム類、又はピリジニウム類等が特に好ましい。

ピロリジニウム類の具体例としては、*N*，*N*-ジメチルピロリジウム、*N*-エチル-*N*-メチルピロリジウム、又は*N*，*N*-ジエチルピロリジウム等が挙げられる。

モルホリニウム類の具体例としては、*N*，*N*-ジメチルモルホリニウム、*N*-エチル-*N*-メチルモルホリニウム、又は*N*，*N*-ジエチルモルホリニウム等が挙げられる。

イミダゾリニウム類の具体例としては、*N*，*N*'-ジメチルイミダゾリニウム、*N*-エチル-*N*'-メチルイミダゾリニウム、*N*，*N*'-ジエチルイミダゾリニウム、又は1，2，3-トリメチルイミダゾリニウム等が挙げられる。

テトラヒドロピリミジニウム類の具体例としては、*N*，*N*'-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、*N*-エチル-*N*'-メチルテトラヒドロピリミ

ジニウム、N, N' - ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、又は 1, 2, 3 - トリメチルテトラヒドロピリミジニウム等が挙げられる。

ピペラジニウム類の具体例としては、N, N' , N' - トリメチルピペラジニウム、N - エチル - N' , N' - ジメチルピペラジニウム、N, N - ジエチル - N' - メチルピペラジニウム、又は N, N, N' - トリエチルピペラジニウム等が挙げられる。

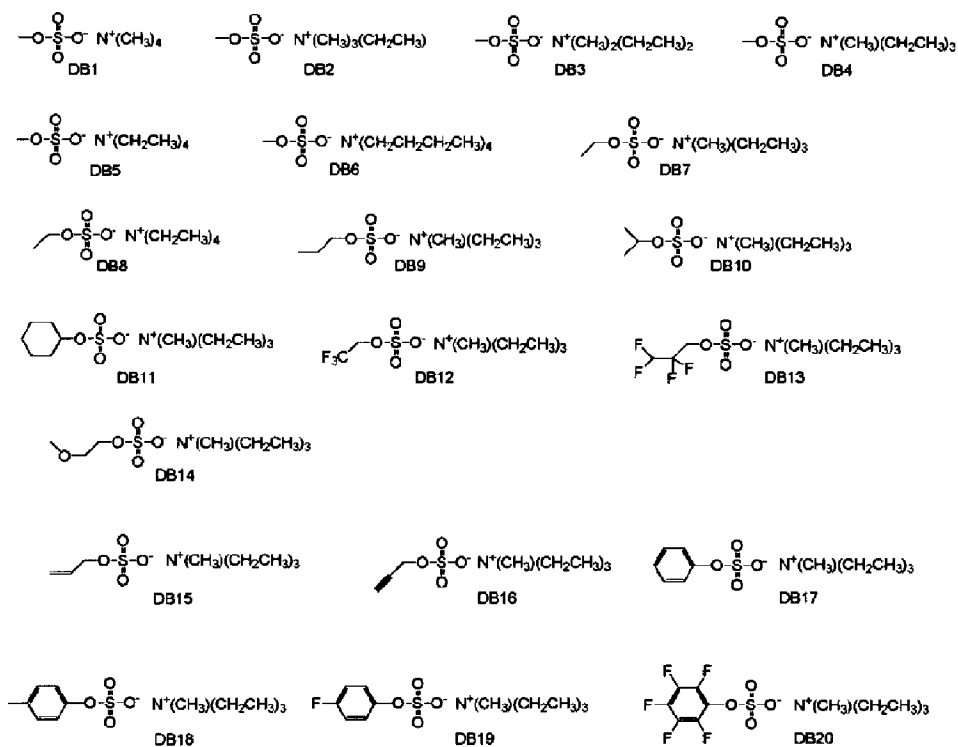
ピペリジニウム類の具体例としては、N, N - ジメチルピペリジニウム、N - エチル - N - メチルピペリジニウム、又は N, N - ジエチルピペリジニウム等が挙げられる。

ピリジニウム類の具体例としては、例えば、N - メチルピリジニウム、N - エチルピリジニウム、1, 2 - ジメチルピリミジニウム、1, 3 - ジメチルピリミジニウム、1, 4 - ジメチルピリミジニウム、又は 1 - エチル - 2 - メチルピリミジニウム等が挙げられる。

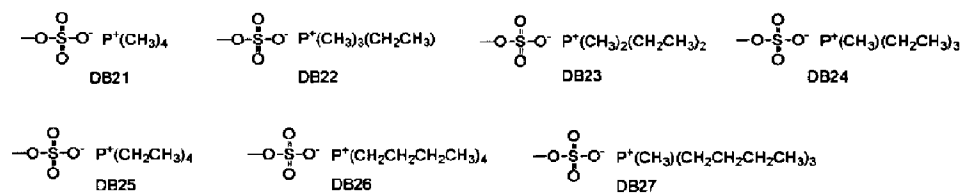
[0171] 前記一般式 (IV) において、X が第四級オニウムである場合、具体的には以下の化合物が好適に挙げられる。

[0172]

[化55]

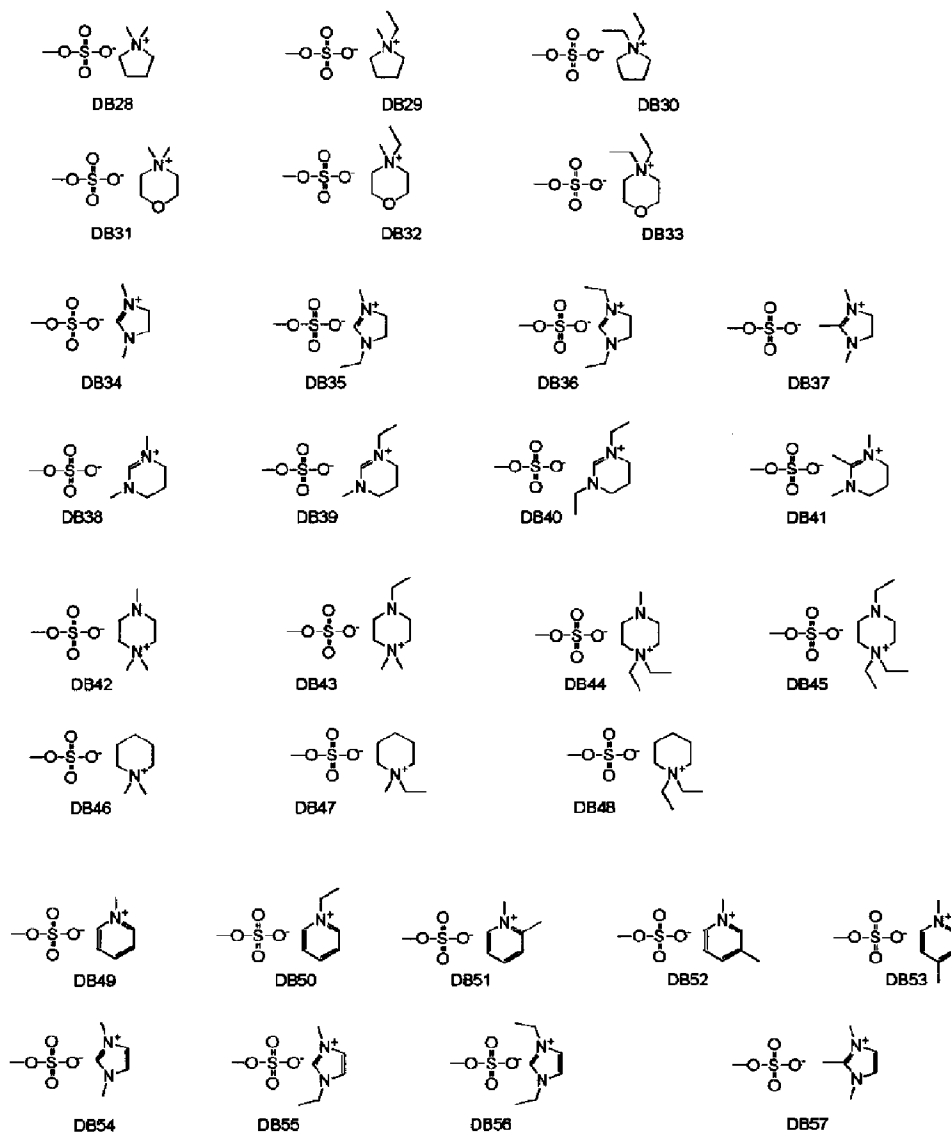


[0173] [化56]



[0174]

[化57]



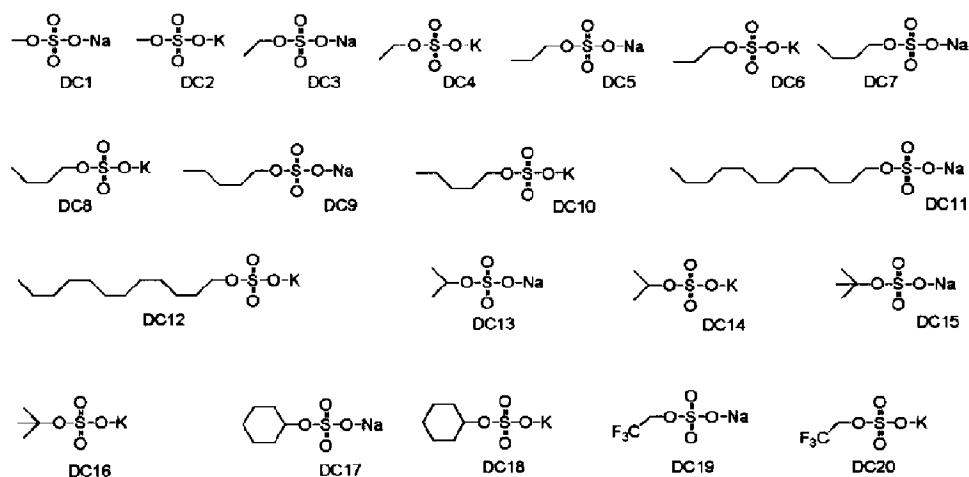
[0175] 前記の第四級オニウムの中でも、化合物DB 4、DB 7、DB 9～DB 20、DB 26～DB 28、DB 31、DB 34、DB 38、DB 42、DB 46、DB 49、又はDB 54が好ましく、トリエチルメチルアンモニウムメチルサルフェート（化合物DB 4）、トリエチルメチルアンモニウムエチルサルフェート（化合物DB 7）、トリエチルメチルアンモニウム *i* s o o プロピルサルフェート（化合物DB 10）、トリエチルメチルアンモニウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート（化合物DB 12）、トリエチルメチルアンモニウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピ

ルサルフェート（化合物DB13）、トリエチルメチルアンモニウム アリ
 ルサルフェート（化合物DB15）、トリエチルメチルアンモニウム 2-
 プロピニルサルフェート（化合物DB16）、トリエチルメチルアンモニウ
 ム フェニルサルフェート（化合物DB17）、トリエチルメチルアンモニ
 ウム フルオロフェニルサルフェート（化合物DB19）、トリエチルメチ
 ルアンモニウム ペンタフルオロフェニルサルフェート（化合物DB20）
 、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム メチルサルフェート（化合物DB26
 ）、メチル トリ-*n*-ブチルホスホニウム メチルサルフェート（化合物
 DB27）、*N*-メチルピリジニウム メチルサルフェート（化合物DB4
 9）、及び*N,N'*-ジメチルイミダゾリウム メチルサルフェート（化合
 物DB54）から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0176]（Xが周期律表第3～4周期のアルカリ金属である場合）

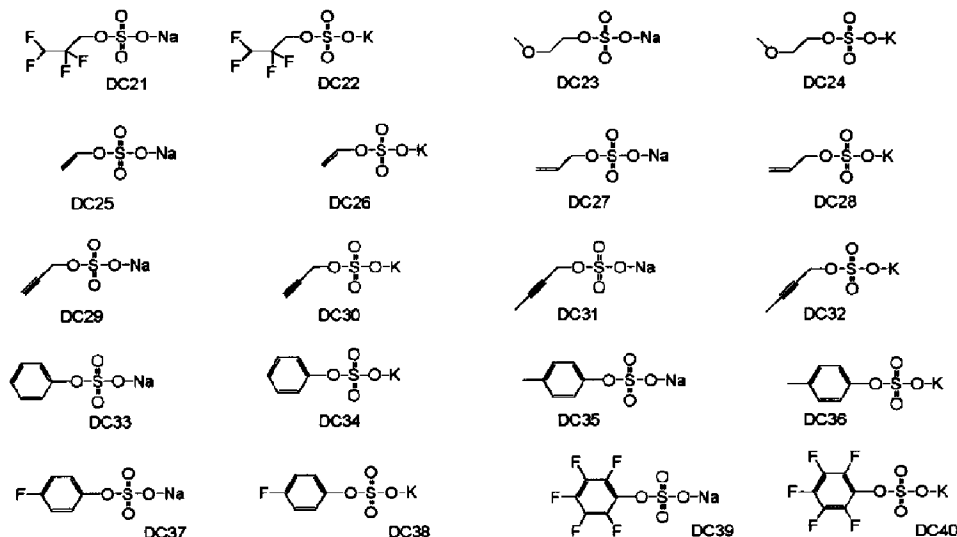
Xが周期律表第3～4周期のアルカリ金属である場合、前記一般式（IV）
 で表されるSO₄基含有化合物としては、ナトリウム塩又はカリウム塩が好ま
 しく、ナトリウム塩がより好ましい。その具体例としては、以下の化合物が
 好適に挙げられる。

[0177] [化58]



[0178]

[化59]



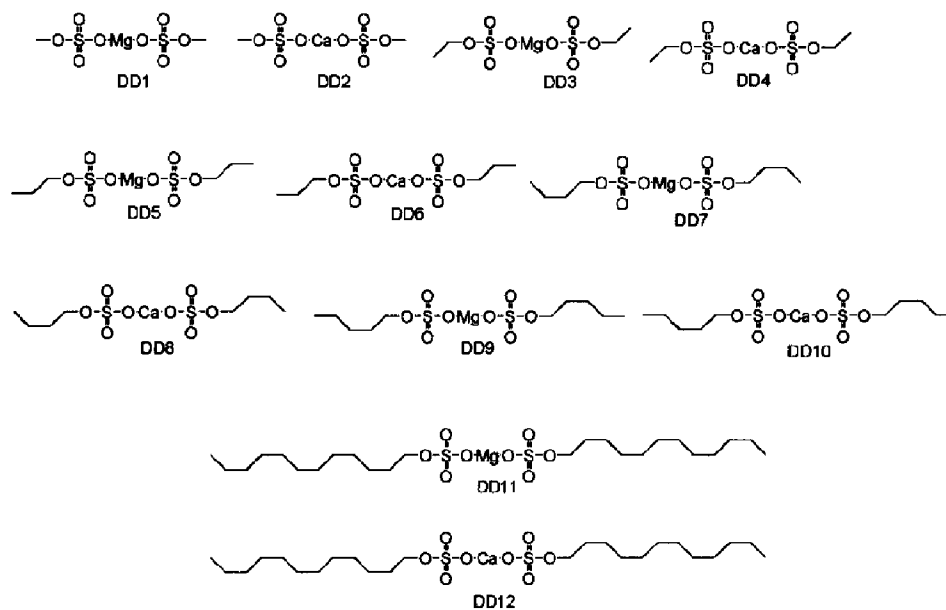
[0179] 前記の化合物の中でも、化合物DC1～DC8、DC13～DC14、DC19～DC24、DC27～DC30、又はDC33～DC40が好ましく、ナトリウム メチルサルフェート（化合物DC1）、ナトリウム エチルサルフェート（化合物DC3）、ナトリウム n-プロピルサルフェート（化合物DC5）、ナトリウム n-ブチルサルフェート（化合物DC7）、ナトリウム i s o-プロピルサルフェート（化合物DC13）、ナトリウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート（化合物DC19）、ナトリウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルサルフェート（化合物DC21）、ナトリウム アリルサルフェート（化合物DC27）、ナトリウム 2-プロピニルサルフェート（化合物DC29）、ナトリウム フェニルサルフェート（化合物DC33）、ナトリウム 4-フルオロフェニルサルフェート（化合物DC37）、及びナトリウム ペンタフルオロフェニルサルフェート（化合物DC39）から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0180] (Xが周期律表第3～4周期のアルカリ土類金属である場合)

Xが周期律表第3～4周期のアルカリ土類金属である場合、前記一般式(I V)で表される SO_4 基含有化合物としては、マグネシウム塩又はカルシウム塩

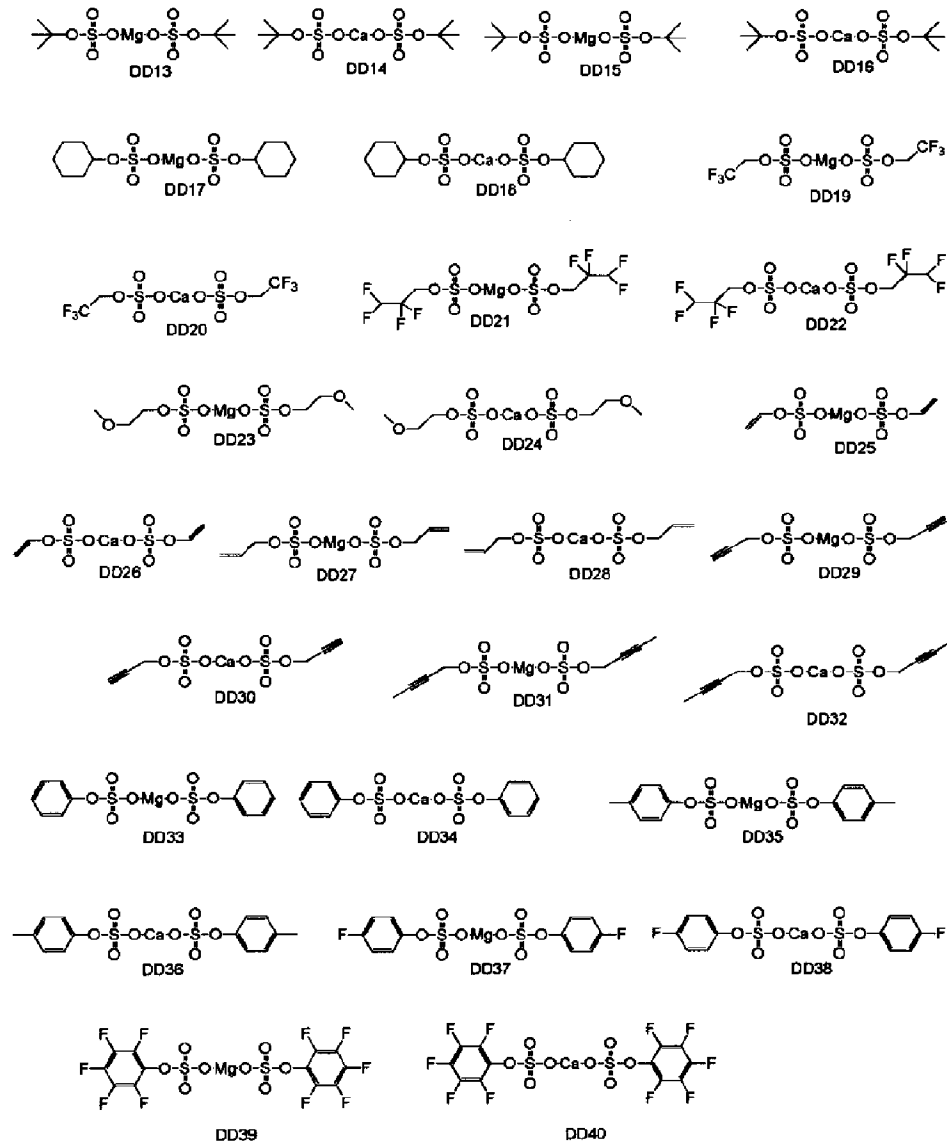
が好ましく、マグネシウム塩がより好ましい。その具体例としては、以下の化合物が好適に挙げられる。

[0181] [化60]



[0182]

[化61]



[0183] 前記の SO_4 基含有化合物の中でも、化合物DD1～DD8、DD13～DD16、DD19～DD24、DD27～DD30、又はDD33～DD40が好ましく、マグネシウム メチルサルフェート（化合物DD1）、マグネシウム エチルサルフェート（化合物DD3）、マグネシウム n-プロピルサルフェート（化合物DD5）、マグネシウム n-ブチルサルフェート（化合物DD7）、マグネシウム i s o-プロピルサルフェート（化合物DD13）、マグネシウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート（化合物DD19）、マグネシウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロ

ロピルサルフェート（化合物DD21）、マグネシウム アリルサルフェート（化合物DD27）、マグネシウム 2-プロピニルサルフェート（化合物DD29）、マグネシウム フェニルサルフェート（化合物DD33）、マグネシウム 4-フルオロフェニルサルフェート（化合物DD37）、及びマグネシウム ペンタフルオロフェニルサルフェート（化合物DD39）から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0184] 以上の一般式（IV）で表される化合物の中でも、XがS i R⁴⁴R⁴⁵基、周期律表第3～4周期のアルカリ金属、又は周期律表第3～4周期のアルカリ土類金属である化合物がより好ましく、S i R⁴⁴R⁴⁵基である化合物が更に好ましい。

[0185] 本発明の非水電解液において、非水電解液に含有される前記一般式（IV）で表される化合物の含有量は、非水電解液中に0.001～5質量%であることが好ましい。該含有量が5質量%以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され低温特性が低下するおそれが少なく、また0.001質量%以上であれば被膜の形成が十分であり、高温保存特性の改善効果が高まるので上記範囲であることが好ましい。該含有量は、非水電解液中に0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。また、その上限は、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。但し、一般式（IV）において、XがS i R⁴⁴R⁴⁵基を有する化合物の場合、その上限は3%以下が好ましく、2%以下が更に好ましい。

[0186] 本発明の非水電解液において、前記一般式（I）～（IV）のいずれかで表されるSO₄基含有化合物から選ばれる少なくとも二種以上を組み合わせると広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が高まるためより好ましく、前記一般式（I）で表されるSO₄基含有化合物から選ばれる少なくとも一種と前記一般式（II）～（IV）のいずれかで表されるSO₄基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を組み合わせると更に好ましい。

[0187] 本発明の非水電解液において、前記一般式（I）～（IV）のいずれかで表されるSO₄基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を、以下に述べる非水

溶媒、電解質塩、更にその他の添加剤を組み合わせることにより、広い温度範囲で電気化学特性が相乗的に向上するという特異な効果を発現する。

[0188] 〔非水溶媒〕

本発明の非水電解液に使用される非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状エステル、ラクトン、エーテル、及びアミドから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。広い温度範囲で電気化学特性を相乗的に向上させる観点から、鎖状エステルが含まれることが好ましく、鎖状カーボネートが含まれることが更に好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートの両方が含まれることがもっとも好ましい。

なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

[0189] 前記環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート；ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、4-エチニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン（EEC）等の炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート；及び4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン（FEC）、トランス又はシス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン（以下、両者を総称して「DFEC」という）等のフッ素原子を有する環状カーボネートから選ばれる一種又は二種以上が挙げられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、ビニレンカーボネート及び4-エチニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン（EEC）から選ばれる一種又は二種以上がより好適である。

[0190] また、前記炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合等の炭素-炭素不飽和結合又はフッ素原子を有する環状カーボネートのうち少なくとも一種を使用すると高温充電保存後の低温負荷特性が一段と向上するので好ましく、前記炭素-炭素不飽和結合を含む環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートを両方含むことがより好ましい。前記炭素-炭素不飽和結合を

有する環状カーボネートとしては、V C、V E C、E E Cが更に好ましく、フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、F E C、D F E Cが更に好ましい。

[0191] 前記炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは0.2体積%以上、更に好ましくは0.7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは7体積%以下、より好ましくは4体積%以下、更に好ましくは2.5体積%以下であると、低温でのLiイオン透過性を損なうことなく一段と高温保存時の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

[0192] フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは4体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは35体積%以下、より好ましくは25体積%以下、更に15体積%以下であると、低温でのLiイオン透過性を損なうことなく一段と高温保存時の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

非水溶媒が前記炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートの両方を含む場合、フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量に対する前記炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、好ましくは0.2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、その上限としては、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下、更に15体積%以下であると、低温でのLiイオン透過性を損なうことなく更に一段と高温保存時の被膜の安定性を増すことができるので特に好ましい。

[0193] また、非水溶媒がエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含むと電極上に形成される被膜の抵抗が小さくなるので好ましく、エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは3体積%以上、より好ましくは5体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは

4 5 体積%以下、より好ましくは 3 5 体積%以下、更に好ましくは 2 5 体積%以下である。

[0194] これらの溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上を組み合わせで使用した場合は、広い温度範囲での電気化学特性が更に向上するので好ましく、三種類以上を組み合わせで使用することが特に好ましい。これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、ECとPC、ECとVC、PCとVC、VCとFEC、ECとFEC、PCとFEC、FECとDFEC、ECとDFEC、PCとDFEC、VCとDFEC、VECとDFEC、VCとEEC、ECとEEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとVEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、ECとVCとDFEC、PCとVCとDFEC、ECとPCとVCとFEC、ECとPCとVCとDFEC等が好ましい。前記の組合せのうち、ECとVC、ECとFEC、PCとFEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、ECとPCとVCとFEC等の組合せがより好ましい。

[0195] 鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート（MEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸プロピル等のピバリン酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、及び酢酸エチルから選ばれる一種又は二種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

[0196] 前記鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、

メチルブチルカーボネート、プロピオン酸メチル、酢酸メチル及び酢酸エチルから選ばれるメチル基を有する鎖状エステルが好ましく、特にメチル基を有する鎖状カーボネートが好ましい。

また、鎖状カーボネートを用いる場合には、二種以上を用いることが好ましい。さらに対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く含まれると更に好ましい。

[0197] 前記鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60～90体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が60体積%以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、90体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して広い温度範囲での電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、51体積%以上が好ましく、55体積%以上がより好ましい。その上限としては、95体積%以下がより好ましく、85体積%以下であると更に好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。

上記の場合に一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましい。

環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、広い温度範囲での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

[0198] その他の非水溶媒としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等の鎖状エーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、スルホラン等のスルホン、及びγ-

ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 α -アングリカラクトン等のラクトンから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

[0199] 上記の非水溶媒は通常、適切な物性を達成するために、混合して使用される。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組み合わせ等が好適に挙げられる。

[0200] 一段と広い温度範囲での電気化学特性を向上させる目的で、非水電解液中にさらにその他の添加剤を加えることが好ましい。

その他の添加剤の具体例としては、以下の(a)～(j)の化合物が好適に挙げられる。

[0201] (a) ニトリル

アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、及びセバコニトリルから選ばれる一種又は二種以上のニトリル。

中でも、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、及びピメロニトリルから選ばれる一種又は二種以上がより好ましい。

[0202] (b) 芳香族化合物

シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物(1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン)、*tert*-ブチルベンゼン、*tert*-アミルベンゼン、1-フルオロ-4-*tert*-ブチルベンゼン等の分枝アルキル基を有する芳香族化合物や、ビフェニル、ターフェニル(o-, m-, p-体)、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o-, m-, p-体)、アニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、ターフェニルの部分水素化物(1, 2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビスシクロヘキシル、1, 2-ジフェニルシク

ロヘキサン、*o*-シクロヘキシルビフェニル)等の芳香族化合物。

中でも、ビフェニル、ターフェニル(*o*-、*m*-、*p*-体)、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、及び*tert*-アミルベンゼンから選ばれる一種又は二種以上がより好ましく、ビフェニル、*o*-ターフェニル、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、及び*tert*-アミルベンゼンから選ばれる一種又は二種以上が特に好ましい。

[0203] (c) イソシアネート化合物

メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートから選ばれる一種又は二種以上のイソシアネート化合物。

中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートから選ばれる一種又は二種以上がより好ましい。

[0204] (d) 三重結合含有化合物

2-プロピニル メチル カーボネート、酢酸 2-プロピニル、ギ酸 2-プロピニル、メタクリル酸 2-プロピニル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、メチル 2-プロピニルオギザレート、エチル 2-プロピニルオギザレート、グルタル酸 ジ(2-プロピニル)、2-ブチン-1,4-ジイル ジメタンスルホネート、2-ブチン-1,4-ジイル ジホルメート、及び2,4-ヘキサジイン-1,6-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上の三重結合含有化合物。

中でも、2-プロピニル メチル カーボネート、メタクリル酸 2-ブ

ロピニル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、メチル 2-プロピニル オギザレート、エチル 2-プロピニル オギザレート、及び2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上が好ましく、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、及び2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0205] (e) S=O基含有化合物

1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド等のスルトン、エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ[1, 3, 2]ジオキサチオラン-2-オキシド(1, 2-シクロヘキサンジオールサイクリックサルファイトともいう)、5-ビニル-ヘキサヒドロ-1, 3, 2-ベンゾジオキサチオール-2-オキシド等の環状サルファイト、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ブタン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、メチレンメタンジスルホネート等のスルホン酸エステル、ジビニルスルホン、1, 2-ビス(ビニルスルホニル)エタン、ビス(2-ビニルスルホニルエチル)エーテル等のビニルスルホン化合物から選ばれる一種又は二種以上のS=O基含有化合物。

中でも、スルトン、環状サルファイト、スルホン酸エステル、ビニルスルホンから選ばれる環状又は鎖状のS=O基含有化合物(但し、三重結合含有化合物、及び前記一般式(1)のいずれかで表される特定のリチウム塩は含まない)を用いることが好ましい。

[0206] 前記環状のS=O基含有化合物としては、1, 3-プロパンスルトン、1

、 3-ブタンスルトン、 1, 4-ブタンスルトン、 2, 4-ブタンスルトン、 1, 3-プロペンスルトン、 2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、 5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、メチレン メタンジスルホネート、エチレンサルファイト、及び4-(メチルスルホニルメチル)-1, 3, 2-ジオキサチオラン 2-オキシドから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

また、鎖状のS=O基含有化合物としては、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ブタン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、ジメチル メタンジスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、ジビニルスルホン、及びビス(2-ビニルスルホニルエチル)エーテルから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

前記環状又は鎖状のS=O基含有化合物の中でも、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、2, 2-ジオキシド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、及び5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキシド、ブタン-2, 3-ジイル ジメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、ジビニルスルホンから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

[0207] (f) 環状アセタール化合物

1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン等の環状アセタール化合物。中でも、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサンが好ましく、1, 3-ジオキサンが更に好ましい。

[0208] (g) リン含有化合物

リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、及びリン酸トリオクチル、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)メチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エチル、リン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)2, 2-ジフル

オロエチル、リン酸ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）2，2，3，3-テトラフルオロプロピル、リン酸ビス（2，2-ジフルオロエチル）2，2，2-トリフルオロエチル、リン酸ビス（2，2，3，3-テトラフルオロプロピル）2，2，2-トリフルオロエチル、リン酸（2，2，2-トリフルオロエチル）（2，2，3，3-テトラフルオロプロピル）メチル、リン酸トリス（1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル）、メチレンビスホスホン酸メチル、メチレンビスホスホン酸エチル、エチレンビスホスホン酸メチル、エチレンビスホスホン酸エチル、ブチレンビスホスホン酸メチル、ブチレンビスホスホン酸エチル、メチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、ピロリン酸メチル、及びピロリン酸エチルから選ばれる一種又は二種以上のリン含有化合物が好適に挙げられる。

中でも、リン酸トリス（2，2，2-トリフルオロエチル）、リン酸トリス（1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル）、メチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジメチルホスホリル）アセテート、2-プロピニル 2-（ジエチルホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジメトキシホスホリル）アセテート、メチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート、エチル 2-（ジエトキシホスホリル）アセテート

ト、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテートが好ましく、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、エチル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテートが更に好ましい。

[0209] (h) 環状酸無水物

無水酢酸、又は無水プロピオン酸等の鎖状のカルボン酸無水物、又は無水コハク酸、無水マレイン酸、2-アリル無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、又は3-スルホプロピオン酸無水物等の環状酸無水物が好適に挙げられる。

中でも、無水コハク酸、無水マレイン酸、2-アリル無水コハク酸が好ましく、無水コハク酸、2-アリル無水コハク酸が更に好ましい。

[0210] (i) 環状ホスファゼン化合物

メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はエトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物が好適に挙げられる。

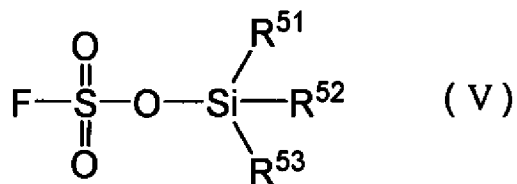
中でも、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はフェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物が好ましく、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン又はエトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンが更に好ましい。

[0211] (j) フッ素含有化合物

フッ素含有化合物としては、下記一般式(V)で表される化合物が挙げら

れる。

[0212] [化62]



[0213] (式中、 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、炭素数6～8のアリール基、又は $\text{S}(=\text{O})_2\text{F}$ 基を示す。)

$\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2のアルケニル基、又は炭素数6～7のアリール基が好ましく、炭素数1～2のアルキル基又は炭素数6のアリール基がより好ましく、炭素数1のアルキル基が更に好ましい。

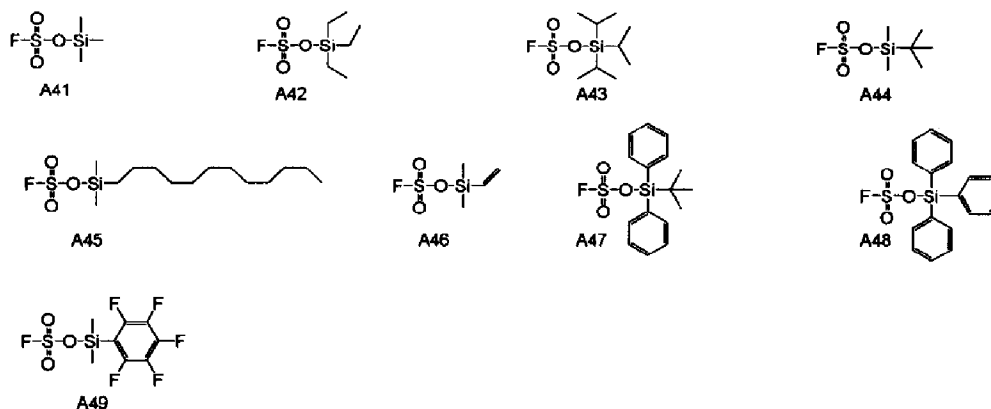
また、前記 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0214] 前記 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、もしくは*n*-ドデシル基等の直鎖のアルキル基、*i*-*s*o-*p*ロピル基、*s*ec-*b*チル基、*t*er*t*-*b*チル基、*t*er*t*-*a*ミル基、2-エチルヘキシル基等の分枝鎖のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、又はフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-*t*er*t*-*b*チルフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル、パーフルオロフェニル基等のアリール基、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{F}$ 基が好適に挙げられる。

中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-*s*o-*p*ロピル基、*s*ec-*b*チル基、*t*er*t*-*b*チル基、ビニル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、又はパーフルオロフェニル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0215] 前記一般式（V）で表されるフッ素含有化合物としては、ビス（フルオロスルホニルオキシ）ジメチルシランの他、具体的に以下の化合物が好適に挙げられる。

[0216] [化63]



[0217] 前記の化合物の中でも、トリメチルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 1）、トリエチルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 2）、トリイソプロピルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 3）、tert-ブチルジメチルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 4）、tert-ブチルジフェニルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 7）が好ましく、トリメチルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 1）、トリエチルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 2）、トリイソプロピルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 3）がより好ましく、トリメチルシリル フルオロスルホネート（化合物 A 4 1）が更に好ましい。

[0218] 上記の中でも、（a）ニトリル、（b）芳香族化合物、及び（c）イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種以上を含むと一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましい。

前記（a）～（c）の化合物の含有量は、非水電解液中に0.01～7質量％が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.05質量％以上がより好ましく、0.1質量％以上が更に好まし

く、その上限は、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

[0219] また、(d) 三重結合含有化合物、(e) スルトン、環状サルファイト、スルホン酸エステル、ビニルスルホンから選ばれる環状又は鎖状の $S=O$ 基含有化合物、(f) 環状アセタール化合物、(g) リン含有化合物、(h) 環状酸無水物、(i) 環状ホスファゼン化合物、及び(j) 含フッ素化合物を含むと一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましい。

前記(d)～(j)の化合物の含有量は、非水電解液中に0.001～5質量%が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、その上限は、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

[0220] [電解質塩]

本発明に使用される電解質塩としては、下記のリチウム塩が好適に挙げられる。

[Li塩-1類]

$LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$ 、及び $LiPF_5(iso-C_3F_7)$ から選ばれる一種又は二種以上の「ルイス酸と LiF の錯塩」が好適に上げられ、中でも $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ が好ましく、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ が更に好ましい。

[Li塩-2類]

$LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$ (環状)、 $(CF_2)_3(SO_2)_2NLi$ (環状)、及び $LiC(SO_2CF_3)_3$ から選ばれる一種又は二種以上の「イミド又はメチドリチウム塩」が好適に挙げられ、中でも $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、又は $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ が好ましく、 $LiN(SO_2F)_2$ 又は LiN

(SO_2CF_3)₂が更に好ましい。

〔Li 塩－3 類〕

LiSO_3F 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{Li}$ 、リチウム トリフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ボレート（ LiTFMSB ）、及びリチウム ペンタフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ホスフェート（ LiPFMS P ）から選ばれる一種又は二種以上の「 $\text{S}(\text{=O})_2\text{O}$ 構造含有リチウム塩」が好適に挙げられ、中でも LiSO_3F 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 、又は LiTFMSB が更に好ましい。

〔Li 塩－4 類〕

LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、及び LiClO_4 から選ばれる一種又は二種以上の「 $\text{P}=\text{O}$ 又は $\text{Cl}=\text{O}$ 構造含有リチウム塩」が好適に挙げられ、中でも LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ が好ましい。

〔Li 塩－5 類〕

ビス〔オキサレートーO, O'〕ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、ジフルオロ〔オキサレートーO, O'〕ホウ酸リチウム、ジフルオロビス〔オキサレートーO, O'〕リン酸リチウム（ LiPFO ）、及びテトラフルオロ〔オキサレートーO, O'〕リン酸リチウムから選ばれる一種又は二種以上の「オキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩」が好適に挙げられ、中でも LiBOB 、 LiPFO が更に好ましい。

これらの一種又は二種以上を混合して使用することができる。

[0221] これらの中でも、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、リチウム トリフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ボレート（ LiTFMSB ）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、ビス〔オキサレートーO, O'〕ホウ酸リチウム（ LiBOB ）、ジフルオロビス〔オキサレートーO, O'〕リン酸リチウム（ LiPFO ）、及びテトラフルオロ〔オキサレートーO, O'〕リン酸リチウムから選ばれる一種又は二種以上が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、リチウム トリフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ボレート（ Li

TFMSB)、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、ビス[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウム(LiBOB)、及びジフルオロビス[オキサレート-O, O']リン酸リチウム(LiPFO)から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましく、 LiPF_6 を用いることがもっとも好ましい。

リチウム塩の濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3M以上が好ましく、0.7M以上がより好ましく、1.1M以上が更に好ましい。またその上限は、2.5M以下が好ましく、2.0M以下がより好ましく、1.6M以下が更に好ましい。

[0222] また、これらのリチウム塩(前記一般式(I)～(IV)のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を除く)の好適な組み合わせとしては、 LiPF_6 を含み、更に LiSO_3F 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、ビス[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウム(LiBOB)、及びジフルオロビス[オキサレート-O, O']リン酸リチウム(LiPFO)から選ばれる一種又は二種以上が更に好ましく、 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、0.001M以上であると、高温での電気化学特性の向上効果発揮されやすく、0.8M以下であると高温での電気化学特性の向上効果が低下する懸念が少ないので好ましい。好ましくは0.01M以上、特に好ましくは0.03M以上、最も好ましくは0.04M以上である。その上限は、好ましくは、0.6M以下、更に好ましくは0.4M以下、特に好ましくは0.2M以下である。

[0223] 非水電解液に LiPF_6 を含む場合、本願発明の前記一般式(I)～(IV)のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種の LiPF_6 に対するモル濃度の比は、0.0005以上であると高温での電気化学特性の向上効果が発揮されやすく、0.3以下であると高温での電気化学特性の向上効果が低下するおそれが少ないので好ましい。その下限は0.001以上がより好ましく、0.005以上が更に好ましい。また、その上限は、0.2以下がより好ましく、0.1以下が更に好ましい。

[0224] また、前記一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物と組み合わせるリチウム塩は、Li 塩-1 類～5 類の内、複数のグループのリチウム塩を組み合わせると広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が高まるためより好ましく、1 類と、(2 類～5 類) の少なくとも一つの類を組み合わせると更に好ましい。中でも、1 類と (3 類～5 類) の少なくとも一つの類の組み合わせが特に好ましい。

(1 類) と、(2 類～5 類) の少なくとも一つの類を組み合わせる場合、(1 類～5 類) のリチウム塩の総質量に対する (2 類～5 類) のリチウム塩の総質量の割合は、0.1 % 以上が好ましく、1 % 以上がより好ましく、上限は、49 % 以下が好ましく、45 % 以下が更に好ましい。

全電解質塩中の一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物の割合の下限は全電解質塩の総質量に対して 25 % 以上であることが好ましく、30 % 以上であることが更に好ましい。また、その割合の上限は 100 % であり、80 % 以下が更に好ましく、60 % 以下が特に好ましい。

一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物を含む非水電解液に含まれる全電解質塩のモル濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常 0.3 M 以上が好ましく、0.7 M 以上がより好ましく、1.1 M 以上が更に好ましい。またその上限は、2.5 M 以下が好ましく、2.0 M 以下がより好ましく、1.6 M 以下が更に好ましい。

一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物を含む非水電解液に含まれる全電解質塩の濃度は、非水電解質中に、通常 4 質量 % 以上が好ましく、9 質量 % 以上がより好ましく、13 質量 % 以上が更に好ましい。また、その上限は、30 質量 % 以下が好ましく、25 質量 % 以下がより好ましく、20 質量 % 以下が更に好ましい。

[0225] [非水電解液の製造]

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩及び該非水電解液に対して前記一般式 (I) ～ (IV) のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を添加することによ

り得ることができる。

この際、用いる非水溶媒及び非水電解液に加える化合物は、生産性を著しく低下させない範囲内で、予め精製して、不純物が極力少ないものを用いることが好ましい。

[0226] 本発明の非水電解液は、下記の第1～第4の蓄電デバイスに使用することができ、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。更に本発明の非水電解液は固体高分子電解質用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第1の蓄電デバイス用（即ち、リチウム電池用）又は第4の蓄電デバイス用（即ち、リチウムイオンキャパシタ用）として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることがより好ましく、リチウム二次電池用として用いることが更に好ましい。

[0227] [第1の蓄電デバイス（リチウム電池）]

本明細書においてリチウム電池とは、リチウム一次電池及びリチウム二次電池の総称である。また、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。本発明のリチウム電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている前記非水電解液からなる。非水電解液以外の正極、負極等の構成部材は特に制限なく使用できる。

例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン及びニッケルから選ばれる一種又は二種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、及び $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

[0228] また、過充電時の安全性やサイクル特性を向上したり、4.3V以上の充

電位での使用を可能にするために、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部を Sn 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 V 、 Ga 、 Zn 、 Cu 、 Bi 、 Mo 、 La 等の少なくとも一種以上の元素で置換したり、 O の一部を S や F で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物を被覆することもできる。

これらの中では、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のような満充電状態における正極の充電電位が Li 基準で 4.3 V 以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、 M は Sn 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 V 、 Ga 、 Zn 、及び Cu から選ばれる一種又は二種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 (M は、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 等の遷移金属) との固溶体のような 4.4 V 以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。高充電電圧で動作するリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電時における電解液との反応により特に広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすいが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができる。

特に Mn を含む正極の場合に正極からの Mn イオンの溶出に伴い電池の抵抗が増加しやすい傾向にあるため、広い温度範囲で使用した場合における電気化学特性が低下しやすい傾向にあるが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができるので好ましい。

[0229] 更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる一種又は二種以上を含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、及び LiMnPO_4 から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。

これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよ

く、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W及びZr等から選ばれる一種又は二種以上の元素で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの中では、 LiFePO_4 又は LiMnPO_4 が好ましい。

また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

[0230] また、リチウム一次電池用正極としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 Ag_2CrO_4 、 CuS 、 CuSO_4 、 TiO_2 、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Sb_2O_3 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SeO_2 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等の、一種又は二種以上の金属元素の酸化物又はカルコゲン化合物、 SO_2 、 SOCl_2 等の硫黄化合物、一般式 $(\text{CF}_x)_n$ で表されるフッ化炭素（フッ化黒鉛）等が挙げられる。これらの中でも、 MnO_2 、 V_2O_5 、フッ化黒鉛等が好ましい。

[0231] 上記の正極活物質10gを蒸留水100mlに分散させた時の上澄み液のpHとしては10.0～12.5である場合、一段と広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が得られやすいので好ましく、更に10.5～12.0である場合が好ましい。

また、正極中に元素としてNiが含まれる場合、正極活物質中の LiOH 等の不純物が増える傾向があるため、一段と広い温度範囲での電気化学特性の改善効果が得られやすいので好ましく、正極活物質中のNiの原子濃度が5～25atomic%である場合が更に好ましく、8～21atomic%である場合が特に好ましい。

[0232] 正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、及びサーマルブラックから選ばれる一種又は二

種以上のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックを適宜混合して用いてもよい。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10質量%が好ましく、特に2～5質量%が好ましい。

[0233] 正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、エチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.5 g/cm³以上であり、電池の容量をさらに高めるため、好ましくは2 g/cm³以上であり、より好ましくは、3 g/cm³以上であり、更に好ましくは、3.6 g/cm³以上である。なお、その上限としては、4 g/cm³以下が好ましい。

[0234] リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、（002）面の面間隔が0.37 nm以上の難黒鉛化炭素や、（002）面の面間隔が0.34 nm以下の黒鉛等〕、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、Li₄Ti₅O₁₂等のチタン酸リチウム化合物等を一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中では、リチウムイオンの吸蔵及び放出能力において、人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性の炭素材料を使用することがより好ましく、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.340 nm（ナノメートル）以下、特に0.335～0.337 nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが更に好ましい。

特に複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合又は結合した塊状

構造を有する人造黒鉛粒子や、圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し与え、鱗片状天然黒鉛を球形化处理した粒子を用いることが好ましい。

負極の集電体を除く部分の密度を 1.5 g/cm^3 以上の密度に加圧成形したときの負極シートのX線回折測定から得られる黒鉛結晶の (110) 面のピーク強度 $I(110)$ と (004) 面のピーク強度 $I(004)$ の比 $I(110)/I(004)$ が 0.01 以上となると一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましく、 0.05 以上となることがより好ましく、 0.1 以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合があるので、ピーク強度の比 $I(110)/I(004)$ の上限は 0.5 以下が好ましく、 0.3 以下がより好ましい。

また、高結晶性の炭素材料（コア材）はコア材よりも低結晶性の炭素材料によって被膜されていると、広い温度範囲での電気化学特性が一段と良好となるので好ましい。被覆の炭素材料の結晶性は、TEMにより確認することができる。

高結晶性の炭素材料を使用すると、充電時において非水電解液と反応し、界面抵抗の増加によって低温又は高温における電気化学特性を低下させる傾向があるが、本発明に係るリチウム二次電池では広い温度範囲での電気化学特性が良好となる。

[0235] また、負極活物質としてのリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba等の金属元素を少なくとも一種含有する化合物が挙げられる。これらの金属化合物は単体、合金、酸化物、窒化物、硫化物、硼化物、リチウムとの合金等、何れの形態で用いてもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金の何れかが高容量化できるので好ましい。中でも、Si、Ge及びSnから選ばれる少なくとも一種の元素を含有するものが好ましく、Si及びSnから選ばれ

る少なくとも一種の元素を含むものが電池を高容量化できるのでより好ましい。

[0236] 負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、 $50^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

負極の集電体を除く部分の密度は、通常は 1.1 g/cm^3 以上であり、電池の容量をさらに高めるため、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 1.7 g/cm^3 以上である。なお、その上限としては、 2 g/cm^3 以下が好ましい。

[0237] また、リチウム一次電池用の負極活物質としては、リチウム金属又はリチウム合金が挙げられる。

[0238] リチウム電池の構造には特に限定はなく、単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート電池等を適用できる。

電池用セパレータとしては、特に制限はないが、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、不織布等を使用できる。

[0239] 本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2 V 以上、特に 4.3 V 以上の場合にも広い温度範囲での電気化学特性に優れ、更に、 4.4 V 以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常 2.8 V 以上、更には 2.5 V 以上とすることが出来るが、本願発明におけるリチウム二次電池は、 2.0 V 以上とすることが出来る。電流値については特に限定されないが、通常 $0.1\sim 30\text{ C}$ の範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$ で充放電することができる。

[0240] 本発明においては、リチウム電池の内圧上昇の対策として、電池蓋に安全弁を設けたり、電池缶やガスケット等の部材に切り込みを入れる方法も採用

することができる。また、過充電防止の安全対策として、電池の内圧を感知して電流を遮断する電流遮断機構を電池蓋に設けることができる。

[0241] 〔第2の蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）〕

第2の蓄電デバイスは、電解液と電極界面の電気二重層容量を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。本発明の一例は、電気二重層キャパシタである。この蓄電デバイスに用いられる最も典型的な電極活物質は、活性炭である。二重層容量は概ね表面積に比例して増加する。

[0242] 〔第3の蓄電デバイス〕

第3の蓄電デバイスは、電極のドーピング／脱ドーピング反応を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。この蓄電デバイスに用いられる電極活物質として、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅等の金属酸化物や、ポリアセン、ポリチオフェン誘導体等の π 共役高分子が挙げられる。これらの電極活物質を用いたキャパシタは、電極のドーピング／脱ドーピング反応にともなうエネルギー貯蔵が可能である。

[0243] 〔第4の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）〕

第4の蓄電デバイスは、負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。リチウムイオンキャパシタ（LIC）と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、 π 共役高分子電極のドーピング／脱ドーピング反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくとも LiPF_6 等のリチウム塩が含まれる。

[0244] 上述の蓄電デバイスの構成例では、一般式（I）～（IV）のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を電解液に含有する例（第一の態様）について説明したが、該化合物を電解液以外の他の蓄電デバイス構成要素に含有してもよい。

[0245] 以下に説明する第二の態様～第四の態様では、一般式（I）～（IV）のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種（以下、「本発明の添加剤」ともいう）を予め電解液以外の他の構成要素に添加した蓄

電デバイスの例について説明する。

[0246] [第二の態様：本発明の添加剤を正極に添加する例]

本発明の添加剤を、前述した正極活物質や導電剤、及び結着剤と混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

本発明の添加剤の添加量は、正極活物質に対して0.001～5質量%であることが好ましい。該添加量は、正極活物質に対して0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。また、その上限は、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

[0247] [第三の態様：本発明の添加剤を負極に添加する例]

本発明の添加剤を上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃～250℃程度の温度で、2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

本発明の添加剤の添加量は、負極活物質に対して0.001～5質量%であることが好ましい。該添加量は、負極活物質に対して0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましい。また、その上限は、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

[0248] [第四の態様：本発明の添加剤をセパレータに添加する例]

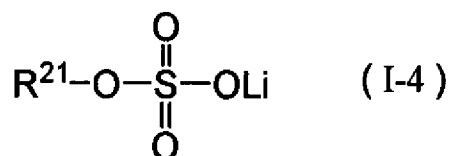
本発明の添加剤を有機溶媒や水に溶解した溶液に、セパレータを浸して含浸させた後、乾燥させる方法により本発明の添加剤を表面や孔内に含んだセパレータを作製することができる。また、本発明の添加剤を有機溶媒や水に分散させた塗工液を調製し、セパレータの表面全体に塗工液を塗布することにより作製することができる。

[0249] [新規化合物]

本発明における新規化合物であるSO₄基含有化合物の1つは、下記一般式

(I-4) で表される。

[0250] [化64]



[0251] (式中、 R^{21} は、炭素数3～7の直鎖又は分枝のアルケニル基、炭素数3～8の直鎖又は分枝のアルキニル基、炭素数3～18の鎖状又は環状エステル基、炭素数3～18の鎖状又は環状炭酸エステル基、炭素数が1～6の硫黄原子を含有する有機基、炭素数が4～10のケイ素原子を含有する有機基、炭素数が2～7のシアノ基を含有する有機基、又は炭素数が2～12のリン原子を含有する有機基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ 基、炭素数2～7のアルキルカルボニル基、又は炭素数7～13のアリールカルボニル基である。)

前記 R^{21} の具体例は、ビニル基を含まないこと以外は、前記一般式(I-2)における L^{12} の具体例と同じである。

また、一般式(I-4)で表される化合物についても、具体的には、[化16]に記載されている化合物AA1を含まないこと以外は、前記一般式(I-2)で表される化合物と同様の化合物が好適に挙げられる。

一般式(I-4)で表される化合物は、下記の(P1)、(P2)の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

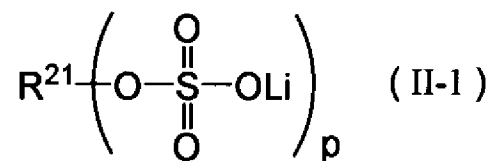
(P1) アルコール化合物とクロロスルホン酸を反応させた後、塩化リチウムや酢酸リチウム等のリチウム塩を反応させる方法。

(P2) クロロスルホン酸と塩化リチウムから、あらかじめ合成したクロロスルホン酸リチウムに対応するアルコール化合物を反応させる方法。

[0252] 新規化合物である他の SO_4 基含有化合物は、下記一般式(II-1)で表される。

[0253]

[化65]



[0254] (式中、 R^{21} は、チオエーテル結合又は $-S(=O)_2-$ 結合を含んでいてもよい、 p 価の炭化水素連結基を示し、 p は2～4の整数である。ただし、 R^{21} は、 R^{21} の有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

前記 R^{21} の具体例は、エーテル結合を含まないこと以外は、前記一般式(II)における L^2 の具体例と同じである。

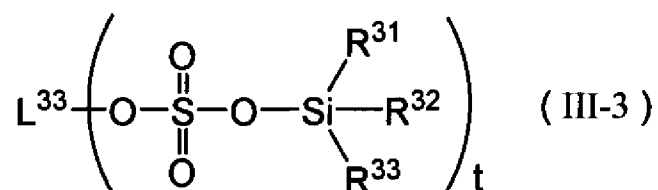
前記一般式(II-1)の p は2又は3が好ましく、2が更に好ましい。

また、一般式(II-1)で表される化合物についても、具体的には、[化32]に記載されている化合物BA33～36を含まないこと以外は、前記一般式(II)で表される化合物と同様の化合物が好適に挙げられる。

本発明のリチウム化合物は、前記の(P1)、(P2)の方法により合成することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

[0255] 新規化合物である他の SO_4 基含有化合物は、下記一般式(III-3)、(IV-2)で表される。

[0256] [化66]

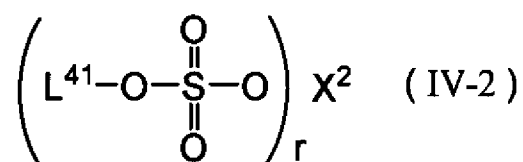


[0257] (式中、 L^{33} は、チオエーテル結合及又は $-S(=O)_2-$ 結合を含んでいてもよい、 t 価の炭化水素連結基を示し、 t は2～4の整数である。ただし、 L^{33} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル基以外の基を示す。

$R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 3 のアルケニル基、又は炭素数 6 ～ 8 のアリール基を示す。）

一般式 (III-3) における L^{33} の具体例は、前記定義の範囲内において、一般式 (II) における L^2 の具体例と同じであり、一般式 (III-3) における $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例は、前記定義の範囲内において、一般式 (III-1) における $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例と同じである。

[0258] [化67]



[0259] (式中、 L^{41} は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 3 ～ 6 のアルキニル基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシアルキル基、 $-C R^{41} R^{42} C(=O) O R^{43}$ 基、又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基を示し、 X^2 は、 $S i R^{31} R^{32} R^{33}$ 基又は $S i R^{44} R^{45}$ 基を示し、 r は 1 又は 2 の整数である。

ただし、 X^2 が $S i R^{31} R^{32} R^{33}$ 基である場合、 r は 1 であり、 L^{41} は炭素数 2 ～ 8 のアルキル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシアルキル基、 $-C R^{41} R^{42} C(=O) O R^{43}$ 基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、 X^2 が $S i R^{44} R^{45}$ 基である場合、 r は 2 である。

R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、 R^{43} は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、又は炭素数 3 ～ 6 のアルキニル基を示し、 $R^{31} \sim R^{33}$ 、 R^{44} 、及び R^{45} は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 3 のアルケニル基、又は炭素数 6 ～ 8 のアリール基を示し、互いに結合して環は形成しない。

また、前記アルキル基及びアリール基は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。）

[0260] 一般式 (IV-2) において、 L^{41} 、 $R^{41} \sim R^{43}$ 、 X^2 、 R^{44} 、 R^{45} の具体例は、一般式 (IV) における L^4 、 $R^{41} \sim R^{43}$ 、 X 、 R^{44} 、 R^{45} の具体例と同じである。

また、一般式 (IV-2) において、 $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例は、前記定義の範囲内において、一般式 (III-2) における $R^{31} \sim R^{33}$ の具体例と同じである。

[0261] 一般式 (III-3)、(IV-2) で表される化合物は、例えばクロロスルホン酸とアルコール、及びハロゲン化シリル化合物とを反応させることで合成することができるが、これらの方法に何ら限定されるものではない。例えば、「Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 181-182(2001)」に記載の方法を参照することができる。

前記方法において、クロロスルホン酸とアルコールを溶媒の存在下、又は非存在下で反応させ、次にハロゲン化シリル化合物と反応させる方法、又はクロロスルホン酸とハロゲン化シリル化合物を溶媒の存在下、又は非存在下で反応させ、次にアルコールと反応させる方法が挙げられるが、これらの反応順序は何ら限定されるものではない。

反応に用いる原料の使用量としては、クロロスルホン酸、及びアルコールのいずれか多い方のモル数に対して、ハロゲン化シリル化合物のモル数が1～2倍であることが好ましく、1.2～1.7倍であることが好ましい。ハロゲン化シリル化合物が不足し、系内にスルホン酸基が残っていると精製中に副反応が進行しやすくなるためである。

溶媒を用いる場合、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル溶媒が好ましい。溶媒量としては、クロロスルホン酸1質量部に対して、1～10質量部が好ましく、2～5質量部がより好ましい。

反応温度は、溶媒の沸点又は融点により左右されるが、 $-10^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

反応時間は、反応温度、及び発生するHClガス量によっても左右されるが、30分～5時間であることが好ましく、1時間～3時間であることがより好ましい。

実施例

[0262] 以下、本発明で用いられる化合物の合成例、本発明の SO_4 基含有化合物を用いた電解液の実施例を示すが、本発明は、これらの例に限定されるものではない。

[0263] <一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物>

実施例 1-1 ~ 1-37、比較例 1-1 ~ 1-3

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

LiCoO_2 94 質量%、アセチレンブラック（導電剤）3 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3 質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。

また、人造黒鉛（ $d_{002}=0.335 \text{ nm}$ 、負極活物質）95 質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5 質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。

また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度 $I(110)$ と（004）面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表1~3に記載の組成の非水電解液を加えて、2032型コイン電池を作製した。

[0264] 〔高温充電保存後の低温特性の評価〕

<初期の放電容量>

上記の方法で作製したコイン電池を用いて、 25°C の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで3時間充電し、 -10°C に恒温槽

の温度を下げ、1 Cの定電流下終止電圧2.75 Vまで放電して、初期の0℃の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このコイン電池を85℃の恒温槽中、1 Cの定電流及び定電圧で終止電圧4.2 Vまで3時間充電し、4.2 Vに保持した状態で3日間保存を行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦1 Cの定電流下終止電圧2.75 Vまで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の-10℃の放電容量を求めた。

<高温充電保存後の低温特性>

高温充電保存後の低温特性を下記の-10℃放電容量の維持率より求めた。

高温充電保存後の-10℃放電容量維持率(%) = (高温充電保存後の-10℃の放電容量 / 初期の-10℃の放電容量) × 100

<高温サイクル特性>

上記の方法で作製した電池を用いて55℃の恒温槽中、1 Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2 Vまで3時間充電し、次に1 Cの定電流下、放電電圧3.0 Vまで放電することを1サイクルとし、これを300サイクルに達するまで繰り返した。そして、以下の式によりサイクル後の放電容量維持率を求めた。

放電容量維持率(%) = (300サイクル後の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

結果を表1～3に示す。

[0265]

[表1]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		85°C高温充電 保存後の -10°C放電容量 維持率(%)
		化合物	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 I-1	1.15M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/45/25)	$\text{LiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{OCH}_3$	0.3	75
実施例 I-2	1.15M LiPF ₆ EC/MEC (30/70)		0.3	70
実施例 I-3	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.005	71
実施例 I-4	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.1	78
実施例 I-5	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.3	80
実施例 I-6	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.5	76
実施例 I-7	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	73
実施例 I-8	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		3	71

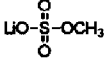
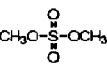
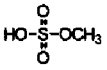
[0266]

[表2]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₃ 基含有化合物(I)		85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)	55℃ 300サイクル後の 放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 I-9	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0.3	79	76
実施例 I-10	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0.3	78	75
実施例 I-11	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	0.3	78	75
実施例 I-12	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	0.3	75	72
実施例 I-13	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	0.3	74	68
実施例 I-14	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	0.3	73	68
実施例 I-15	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	0.3	75	70
実施例 I-16	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	0.3	79	75
実施例 I-17	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	0.3	79	75
実施例 I-18	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	0.3	77	72
実施例 I-19	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	0.3	78	71
実施例 I-20	1.1M LiPF ₆ EC/EEC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	82	79
実施例 I-21	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiBOB EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	85	80
実施例 I-22	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	84	78
実施例 I-23	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiPFO EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	85	81
実施例 I-24	0.7M LiPF ₆ + 0.45M LiFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	86	80

[0267]

[表3]

	電解質の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₂ 基含有化合物 (I)		その他の 添加剤の グループ	その他の添加剤 (非水電解液中の 含有量(質量%))	85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)	55℃ 300サイクル 後の 放電容量 維持率(%)
		化合物	非水電解液 中の含有量 (質量%)				
実施例 I-25	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.3	A	アジポニトリル (1)	83	75
実施例 I-26				B	シクロヘキシルベンゼン (2) +o-ターフェニル (1)	82	72
実施例 I-27				C	1,6-ヘキサメチレン ジイソシアネート (0.5)	84	77
実施例 I-28				C	1,6-ヘキサメチレン ジイソシアネート (2)	82	75
実施例 I-29				D	2-ブテン-1,4-ジイル ジメタンスルホネート (0.5)	85	79
実施例 I-30				D	2-ブテン-1,4-ジイル ジメタンスルホネート(1)	82	78
実施例 I-31				E	2,4-ブタンスルトン (1)	84	76
実施例 I-32				E	5,5-ジメチル- 1,2-オキサテオラン-4-オン 2,2-ジオキソド(0.5)	85	75
実施例 I-33				F	1,3-ジオキサン(1)	81	73
実施例 I-34				G	リン酸トリス (2,2,2-トリフルオロエチル) (1.5)	83	77
実施例 I-35				H	無水コハク酸 (1)	83	78
実施例 I-36				I	エトキシペンタフルオロ シクロトリホスファゼン (1)	82	73
実施例 I-37				J	トリメチルシリル フルオロスルホネート(1)	85	76
比較例 I-1	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	なし	—	—	—	62	67
比較例 I-2			0.3	—	—	61	68
比較例 I-3			0.3	—	—	55	62

[0268] 実施例 I-38 ~ I-39、比較例 I-4

実施例 I-1 で用いた負極活物質に変えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例 I-1 と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表4

に示す。

[0269] [表4]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		その他の 添加剤の グループ	その他の添加剤 (非水電解液中の 含有量(質量%))	85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)			
実施例 I-38	1.2M LiPF ₆ PC/FEC/DMC/MEC (15/15/45/25)	$\text{LiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OCH}_3$	0.3	—	—	70
実施例 I-39				C	1,6-ヘキサメチレン ジイソシアネート (0.5)	75
比較例 I-4		なし	—	—	—	47

[0270] 実施例 I-40～I-41、及び比較例 I-5

実施例 I-1 で用いた負極活物質に変えて、チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (負極活物質) を用いて、負極シートを作製した。チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 80 質量%、アセチレンブラック (導電剤) 15 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 5 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 2.8 V、放電終止電圧を 1.2 V としたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例 I-1 と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0271] [表5]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		その他の 添加剤の グループ	その他の添加剤 (非水電解液中の 含有量(質量%))	85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)			
実施例 I-40	1.2M LiPF ₆ PC/DEC (30/70)	$\text{LiO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{OCH}_3$	0.3	—	—	85
実施例 I-41				D	ジ(2-プロピニル) オキサレート (0.5)	88
比較例 I-5		なし	—	—	—	64

[0272] 実施例 1-42、比較例 1-6

実施例 1-1 で用いた正極活物質に変えて、非晶質炭素で被覆された LiFePO_4 （正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆された LiFePO_4 90 質量%、アセチレンブラック（導電剤）5 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 3.6 V、放電終止電圧を 2.0 V としたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例 1-1 と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 6 に示す。

[0273] [表6]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		その他の 添加剤の グループ	その他の添加剤 (非水電解液中の 含有量(質量%))	85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)			
実施例 1-42	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{S}}}-\text{OCH}_3$	0.3	—	—	82
比較例 1-6		なし	—	—	—	59

[0274] 実施例 1-43、比較例 1-7、1-8

実施例 1-1 及び比較例 1-1、比較例 1-3 で用いた正極活物質に変えて、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ （正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 94 質量%、アセチレンブラック（導電剤）3 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 4.9 V、放電終止電圧を 2.7 V としたこと、の他は、実施例 1-1 及び比較例 1-1 と同様にコイン型電池を作製し

、電池評価を行った。

高温充電保存後のMn溶出量は誘導結合プラズマ発行分光分析法により負極に電析したマンガン（Mn）量を定量することにより求めた。Mn溶出量は、比較例I-1のMn溶出量を100%としたときを基準とし、相対的なMn溶出量を調べた。結果を表7に示す。

[0275] [表7]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)	85℃高温充電 保存後の 相対Mn溶出量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 I-43	1.15M LiPF ₆ EC/FEC/MEC/DEC (20/10/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	67	99
比較例 I-7		なし	—	48	100
比較例 I-8		$\text{HO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	0.3	33	250

[0276] 実施例I-44

一般式(I-1)で表されるSO₄基含有化合物を正極活物質100%に対して、所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例I-1と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表8に示す。

実施例I-45

一般式(I-1)で表されるSO₄基含有化合物を正極には添加せず、負極に添加した以外は、実施例I-44と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表8に示す。

[0277] [表8]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)			85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	添加部位	活物質に 対する含有量 (質量%)	
実施例 I-44	1.2M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_3$	正極	0.3	77
実施例 I-45			負極	0.3	79

[0278] 上記実施例 I-1 ~ I-37 のリチウム二次電池は何れも、本発明の非水電解液において一般式 (I)、特に一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物を添加しなかった場合の比較例 I-1、硫酸ジメチルを添加した場合の比較例 I-2、モノメチル硫酸を添加した場合の比較例 I-3 のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、本発明の特定の SO_4 基含有化合物を含有させた場合に特有の効果であることが判明した。また、実施例 I-5 と同じ条件で作製したリチウム二次電池の 55°C 300 サイクル後の放電容量維持率は、70%であり、実施例 I-25 ~ I-37 とともに、比較例 I-1 ~ 比較例 I-3 に対して、 55°C 300 サイクル後の放電容量維持率も顕著に向上した。

また、実施例 I-38 ~ I-39 と比較例 I-4 の対比、実施例 I-40 ~ I-41 と比較例 I-5 の対比、実施例 I-42 と比較例 I-6 の対比、実施例 I-43 と比較例 I-7 の対比から、負極にケイ素 (単体) Si やチタン酸リチウムを用いた場合や、正極にリチウム含有オリビン型リン酸鉄塩や 4.4 V 以上で使用可能なりチウム複合金属酸化物を用いた場合にも同様な効果がみられることから、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

さらに、実施例 I-43 と比較例 I-8 の対比よりモノメチル硫酸を添加した場合は Mn の溶出が促進され、広い範囲での電気化学特性が著しく低下していることがわかる。

また、実施例 I-44、I-45 と比較例 I-1 の対比から、一般式 (I)、特に一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物を電解液以外の部位に含む場合においても、効果があることが判明した。

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電特性を改善する効果も有する。

[0279] <一般式 (I-2) で表される SO_4 基含有化合物>

合成例 II-1 [リチウム 2-シアノエチル サルフェート (化合物 AG 2

) の合成]

塩化リチウム 4.24 g (100 mmol) とジメチルカーボネート 100 g のスラリー混合液に、クロロスルホン酸 11.65 g (100 mmol) を 10℃以下で 15 分かけて滴下した。室温で 60 分攪拌した後に、シアノエタノール 7.11 g (100 mmol) を 15 分かけて滴下した。この溶液を室温で 3 時間攪拌した後、スラリー状の反応液から結晶を濾別し、乾燥することで、白色結晶のリチウム 2-シアノエチル サルフェート 13.35 g を得た (収率 85%)。

得られたリチウム 2-シアノエチル サルフェートについて $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm) = 3.90 (t, J = 6.08 Hz, 2 H), 2.79 (t, J = 6.08 Hz, 2 H)

[0280] 合成例 II-2 [リチウム プロパルギル サルフェート (化合物 AB1) の合成]

シアノエタノールに変えて、プロパルギルアルコールを使用した以外は、合成例 II-1 と同様の操作を行い、白色結晶のリチウム プロパルギル サルフェートを得た。(収率 83%)

得られたリチウム プロパルギル サルフェートについて $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ (ppm) = 4.33 (d, J = 2.52 Hz, 2 H), 3.37 (t, J = 2.52 Hz, 1 H)

[0281] 合成例 II-3 [リチウム 1-オキソ-1-(2-プロピニルオキシ) プロパン-2-イル サルフェート (化合物 AC11) の合成]

シアノエタノールに変えて、乳酸プロパルギルを使用した以外は、合成例 I-1 と同様の操作を行い、白色結晶のリチウム 1-オキソ-1-(2-プロピニルオキシ) プロパン-2-イル サルフェートを得た。(収率 82%)

得られたリチウム 1-オキソ-1-(2-プロピニルオキシ) プロパン

ー２－イル　サルフェートについて¹H-NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 4.70 (m, 2 H), 4.57 (q, J = 6.88Hz, 1 H), 3.55 (t, J = 2.44Hz, 1 H), 1.30 (d, J = 6.88Hz, 3 H)

[0282] 合成例II-4 [リチウム　ジフルオロホスホリル　サルフェート (化合物A H15) の合成]

ジフルオロリン酸リチウム8.90g (82mmol) とジメチルカーボネート100gのスラリー混合液に、クロロスルホン酸9.15g (78mmol) を10℃以下で15分かけて滴下した。この溶液を室温で3時間攪拌し、エバポレーターで60gになるまで濃縮して結晶を濾別した。得られたろ液を濃縮、乾燥することで、白色結晶のリチウム　ジフルオロホスホリル　サルフェート　9.00gを得た (収率61%)

得られたリチウム　ジフルオロホスホリル　サルフェートについて¹⁹F-NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

¹⁹F-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = -80.83 (d, J = 944Hz 2 F)

[0283] 合成例II-5 [リチウム　ジブトキシホスホリル　サルフェート (化合物A H10) の合成]

ジフルオロリン酸リチウムに代えて、ジブチルリン酸リチウムを使用した以外は、合成例II-4と同様の操作を行い、白色結晶のリチウム　ジブトキシホスホリル　サルフェートを得た。(収率72%)

得られたリチウム　リチウム　ジブトキシホスホリル　サルフェートについて¹H-NMRの測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 3.86 (q, J = 6.52Hz, 2 H), 1.59-1.52 (m, 2 H), 1.38-1.13 (m, 2 H), 0.88 (t, J = 7.40Hz, 3 H)

[0284] 実施例II-1～II-21、比較例II-1、II-2

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

LiCoO_2 94質量%、アセチレンブラック（導電剤）3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。

また、人造黒鉛（ $d_{002}=0.335 \text{ nm}$ 、負極活物質）95質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。

また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度 $I(110)$ と（004）面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表9～10に記載の組成の非水電解液を加えて、2032型コイン電池を作製した。

[0285] 〔高温充電保存後の低温特性の評価〕

＜初期の放電容量＞

上記の方法で作製したコイン電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで3時間充電し、-10℃に恒温槽の温度を下げ、1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電して、初期の-10℃の放電容量を求めた。

＜高温充電保存試験＞

次に、このコイン電池を85℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧4.2Vまで3時間充電し、4.2Vに保持した状態で3日間保存を

行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の-10℃の放電容量を求めた。

<高温充電保存後の低温特性>

高温充電保存後の低温特性を下記の-10℃放電容量の維持率より求めた。

高温充電保存後の-10℃放電容量維持率(%) = (高温充電保存後の-10℃の放電容量 / 初期の-10℃の放電容量) × 100

<高温サイクル特性>

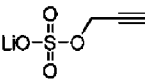
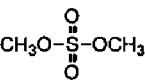
上記の方法で作製した電池を用いて55℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで3時間充電し、次に1Cの定電流下、放電電圧3.0Vまで放電することを1サイクルとし、これを300サイクルに達するまで繰り返した。そして、以下の式によりサイクル後の放電容量維持率を求めた。

放電容量維持率(%) = (300サイクル後の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

結果を表9～10に示す。

[0286]

[表9]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)			85°C高温充電 保存後の -10°C放電容量 維持率(%)
		置換基L ¹² のタイプ	種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 II-1	1.2M LiPF ₆ EC/DEC (30/70)	(ii)		0.3	69
実施例 II-2	1.2M LiPF ₆ EC/DEC/MEC (30/45/25)			0.3	73
実施例 II-3	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)			0.1	75
実施例 II-4	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)			0.3	78
実施例 II-5	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)			3	70
比較例 II-1	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	—	なし	—	58
比較例 II-2	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	—		0.3	57

[0287]

[表10]

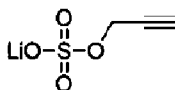
	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)			85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		置換基L ^{1,2} のタイプ	種類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 II-6	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(i)		0.3	80
実施例 II-7	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(vii)		0.3	81
実施例 II-8	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(iv)		0.3	75
実施例 II-9	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(ii)		0.3	82
実施例 II-10	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(iii)		0.3	79
実施例 II-11	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(v)		0.3	71
実施例 II-12	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(viii)		0.3	70
実施例 II-13	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(vi)		0.3	72
実施例 II-14	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(ix)		0.3	71
実施例 II-15	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(vi)		0.3	70
実施例 II-16	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(viii)		0.3	73
実施例 II-17	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)	(viii)		0.3	75
実施例 II-18	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiSO ₃ F EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	(ii)		0.3	85
実施例 II-19	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	(ii)		0.3	84
実施例 II-20	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiPFO EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	(ii)		0.3	86
実施例 II-21	0.7M LiPF ₆ + 0.45M LiTFSI EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	(ii)		0.3	85

[0288] 実施例II-22、比較例II-3

実施例II-1 で用いた負極活物質に代えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加

えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例II-1と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表11に示す。

[0289] [表11]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		85°C高温充電 保存後の -10°C放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 II-22	1.2M LiPF ₆ PC/FEC/DEC/MEC (10/20/45/25)		0.3	72
比較例 II-3		なし	—	52

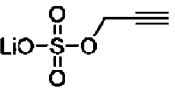
[0290] 実施例II-23、及び比較例II-4

LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 90質量%、アセチレンブラック（導電剤）6質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）4質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。また、Li₄Ti₅O₁₂（負極活物質）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。そして、正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、負極シートの順に積層し、表11に記載の組成の非水電解液を加えて、2032型コイン電池を作製した。

電池評価の際の充電終止電圧を3.5V、放電終止電圧を2.5Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例II-1と

同様に電池評価を行った。結果を表 1 2 に示す。

[0291] [表12]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 II-23	1.1M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/40/30)		0.3	64
比較例 II-4		なし	—	45

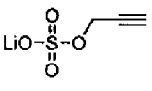
[0292] 実施例II-24

一般式 (I-2) で表される SO₄基含有化合物を正極活物質 100%に対して、所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例II-1と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表 1 3 に示す。

実施例II-25

一般式 (I-2) で表される SO₄基含有化合物を正極には添加せず、負極に添加した以外は、実施例II-24と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表 1 3 に示す。

[0293] [表13]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)			85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	添加部位	活物質に対する 含有量(質量%)	
実施例 II-24	1.2M LiPF ₆ EC/FEC/DEC/MEC (25/5/45/25)		正極	0.2	71
実施例 II-25			負極	0.2	73

[0294] 上記実施例II-1～II-21のリチウム二次電池は何れも、本発明の非水電解液において一般式 (I)、特に一般式 (I-2) で表される SO₄基含有化合物を添加しなかった場合の比較例II-1、硫酸ジメチルを添加した場合の比較例II-2のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解

されている非水電解液において、本発明の特定の SO_4 基含有化合物を含有させた場合に特有の効果であることが判明した。また、実施例II-4と同じ条件で作製したリチウム二次電池の 55°C 300サイクル後の放電容量維持率は、68%であり、比較例II-1及び比較例II-2と同じ条件で作製したリチウム二次電池の 55°C 300サイクル後の放電容量維持率は、それぞれ64%、65%であり、 55°C 300サイクル後の放電容量維持率も顕著に向上した。

また、実施例II-22と比較例II-3の対比、実施例II-23と比較例II-4の対比から、負極にケイ素（単体） Si やチタン酸リチウムを用いた場合や、正極に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた場合にも同様な効果がみられることから、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

また、実施例II-24、II-25と比較例II-1の対比から、一般式（I）、特に一般式（I-2）で表される SO_4 基含有化合物を電解液以外の部位に含む場合においても、効果があることが判明した。

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電特性を改善する効果も有する。

[0295] <一般式（I-3）で表される SO_4 基含有化合物>

実施例III-1～III-15、比較例III-1～III-2

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 94質量%、アセチレンブラック（導電剤）3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。

また、人造黒鉛（ $d_{002}=0.335\text{ nm}$ 、負極活物質）95質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに

溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。

また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度 $I(110)$ と（004）面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表14～15に記載の組成の非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

[0296] [高温保存試験]

<高温保存後のガス発生量の評価>

上記の方法で作製したラミネート電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.35Vまで充電した後、終止電圧4.35Vとして定電圧下に合計7時間充電した。次に0.2Cの低電流下、終止電圧2.8Vまで放電し、この充放電を3サイクル行った後、高温（60℃）下0.2Cの定電流で4.35Vまで充電した後に、4.35Vとして定電圧下で3日間保存した。3日保存後のガス発生量はアルキメデス法により測定した。ガス発生量は、比較例III-1のガス発生量を100%としたときを基準とし、相対的なガス発生量を調べた。

結果を表14～15に示す。

[0297]

[表14]

	非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		その他のリチウム塩		全電解質塩の 総質量に対する 化合物(I)の 割合(%)	ガス 発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-1	EC/DEC/MEC (30/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	6	LiPF ₆	10	37.5	83
実施例 III-2	EC/MEC (30/70)		6		10	37.5	85
実施例 III-3	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		5		11	31.3	83
実施例 III-4	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		6		10	37.5	81
実施例 III-5	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		8		8	50	83
実施例 III-6	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		10		6	62.5	86
実施例 III-7	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		16		0	100	88

[0298] [表15]

	非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(I)		その他のリチウム塩		全電解質塩の 総質量に対する 化合物(I)の 割合(%)	ガス 発生量 (%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)		
実施例 III-8	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	6	LiPF ₆ (1類)	10	37.5	81
実施例 III-9	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2$	6			37.5	82
実施例 III-10	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	6			37.5	84
実施例 III-11	EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	6	LiPF ₆ (1類)	9.5	37.5	80
				LiBF ₄ (1類)	0.5		
実施例 III-12	EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	6	LiPF ₆ (1類)	9.5	37.5	78
				LiN(SO ₂ F) ₂ (2類)	0.5		
実施例 III-13	EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	6	LiPF ₆ (1類)	9.5	37.5	75
				LiSO ₃ F (3類)	0.5		
実施例 III-14	EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	6	LiPF ₆ (1類)	9.5	37.5	76
				LiPO ₂ F ₂ (4類)	0.5		
実施例 III-15	EC/FEC/VC/DEC/MEC (19/10/1/45/25)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$	6	LiPF ₆ (1類)	9.5	37.5	77
				LiPFO (5類)	0.5		
比較例 III-1	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)	なし	—	LiPF ₆ (1類)	16	0	100
比較例 III-2	EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)	$\text{LiO}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{CF}_3$	6	LiPF ₆ (1類)	10	37.5	102

[0299] 上記実施例III-1～III-15のリチウム二次電池は何れも、本発明の非水電解液において一般式(I-3)で表されるSO₄基含有化合物を用いない場合の比較例III-1、リチウム塩としてリチウムトリフレートを用いた場合の比較例III-2のリチウム二次電池に比べ、高温保存後におけるガス発生抑制効果

が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、本発明の特定の SO_4 基含有化合物を含有させた場合に特有の効果であることが判明した

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電特性を改善する効果も有する。

[0300] <一般式 (II) で表される SO_4 基含有化合物>

合成例IV-1 [リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル ビス (スルフェート) (化合物BA12) の合成]

塩化リチウム4.24 g (100 mmol) とジメチルカーボネート100 gのスラリー混合液に、クロロスルホン酸11.65 g (100 mmol) を 10°C 以下で15分かけて滴下した。室温で60分攪拌した後に、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジオール8.10 g (50 mmol) を15分かけて滴下した。この溶液を室温で3時間攪拌した後、スラリー状の反応液から結晶を濾別し、乾燥することで、白色結晶のリチウム リチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル ビス (スルフェート) 13.36 gを得た (収率80%)。

得られたリチウム 2, 2, 3, 3-テトラフルオロブタン-1, 4-ジイル ビス (スルフェート) について $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) : δ (ppm) = 4.16 (t, J = 14.52 Hz 4H)

[0301] 実施例IV-1 ~ IV-12、比較例IV-1、IV-2

[リチウムイオン二次電池の作製]

LiCoO_2 94質量%、アセチレンブラック (導電剤) 3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の

集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。

また、人造黒鉛 ($d_{002} = 0.335 \text{ nm}$ 、負極活物質) 95 質量%を、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 5 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は 1.5 g/cm^3 であった。

また、この電極シートを用いて X 線回折測定した結果、黒鉛結晶の (110) 面のピーク強度 $I(110)$ と (004) 面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は 0.1 であった。

上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表 16 に記載の組成の非水電解液を加えて、2032 型コイン電池を作製した。

[0302] [高温充電保存後の低温特性の評価]

<初期の放電容量>

上記の方法で作製したコイン電池を用いて、 25°C の恒温槽中、1 C の定電流及び定電圧で、終止電圧 4.2 V まで 3 時間充電し、 -10°C に恒温槽の温度を下げ、1 C の定電流下終止電圧 2.75 V まで放電して、初期の -10°C の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このコイン電池を 85°C の恒温槽中、1 C の定電流及び定電圧で終止電圧 4.2 V まで 3 時間充電し、4.2 V に保持した状態で 3 日間保存を行った。その後、 25°C の恒温槽に入れ、一旦 1 C の定電流下終止電圧 2.75 V まで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の -10°C の放電容量を求めた。

<高温充電保存後の低温特性>

高温充電保存後の低温特性を下記の -10°C 放電容量の維持率より求めた

。

高温充電保存後の -10°C 放電容量維持率(%) = (高温充電保存後の -10°C の放電容量 / 初期の -10°C の放電容量) $\times 100$

結果を表16に示す。

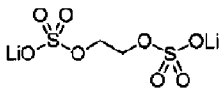
[0303] [表16]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(II)		85°C高温充電 保存後の -10°C 放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 IV-1	1.1M LiPF ₆ EC/DEC (30/70)		0.3	68
実施例 IV-2	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.01	70
実施例 IV-3	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	76
実施例 IV-4	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		3	74
実施例 IV-5	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	77
実施例 IV-6	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.3	74
実施例 IV-7	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.3	72
実施例 IV-8	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	71
実施例 IV-9	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	78
実施例 IV-10	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	69
実施例 IV-11	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	71
実施例 IV-12	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	72
比較例 IV-1	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)	なし	—	65
比較例 IV-2	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		0.3	63

[0304] 実施例IV-13、比較例IV-3

実施例IV-1 で用いた負極活物質に代えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例IV-1と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表17に示す。

[0305] [表17]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(II)		85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 IV-13	1.1M LiPF ₆ PC/FEC/DEC/MEC (15/15/40/30)		0.3	68
比較例 IV-3		なし	—	49

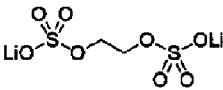
[0306] 実施例IV-14、及び比較例IV-4

LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 90質量%、アセチレンブラック（導電剤）6質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）4質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。また、Li₄Ti₅O₁₂（負極活物質）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。そして、正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、負極シ

ートの順に積層し、表 1 8 に記載の組成の非水電解液を加えて、2 0 3 2 型コイン電池を作製した。

電池評価の際の充電終止電圧を 3. 5 V、放電終止電圧を 2. 5 V としたこと、非水電解液の組成を所定のものに代えたことの他は、実施例 IV- 1 と同様に電池評価を行った。結果を表 1 8 に示す。

[0307] [表18]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(II)		85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 IV-14	1.2M LiPF ₆ EC/DEC/DMC (30/40/30)		0.3	59
比較例 IV-4		なし	—	43

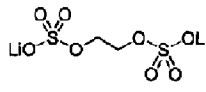
[0308] 実施例IV- 1 5

一般式 (II) で表される SO₄基含有化合物を正極活物質 1 0 0 % に対して、所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例 IV- 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表 1 9 に示す。

実施例IV- 1 6

一般式 (II) で表される SO₄基含有化合物を正極には添加せず、負極に添加した以外は、実施例 IV- 1 5 と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表 1 9 に示す。

[0309] [表19]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(II)			85℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	添加部位	活物質に対する 含有量(質量%)	
実施例 IV-15	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DEC/MEC (29/1/40/30)		正極	0.1	72
実施例 IV-16			負極	0.1	74

[0310] 上記実施例 IV- 1 ～ IV- 1 2 のリチウム二次電池は何れも、本発明の非水電解液において一般式 (II) で表される SO₄基含有化合物を添加しなかった場

合の比較例IV-1、硫酸ジメチルを添加した場合の比較例IV-2のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、本発明の特定のリチウム塩を含有させた場合に特有の効果であることが判明した。

また、実施例IV-13と比較例IV-3の対比、実施例IV-14と比較例IV-4の対比から、負極にケイ素（単体）Siやチタン酸リチウムを用いた場合や、正極に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた場合にも同様な効果がみられることから、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

また、実施例IV-15、IV-16と比較例IV-1の対比から、一般式(II)で表される SO_4 基含有化合物を電解液以外の部位に含む場合においても、効果があることが判明した。

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電特性を改善する効果も有する。

[0311] <一般式(III)又は(IV)で表される SO_4 基含有化合物>

[0312] 合成例V-1〔エチルトリメチルシリルサルフェート（化合物CA10）の合成〕

エタノール6.00g（130mmol）とジクロロメタン50gの混合液に、クロロスルホン酸16.69g（143mmol）を10℃以下で15分かけて滴下した。室温で30分攪拌した後に再び冷却し、クロロトリメチルシラン21.21g（195mmol）を10℃以下で15分かけて滴下した。この溶液を30分還流した後、減圧蒸留し、76.5℃/3torrで留出した主留分よりエチルトリメチルシリルサルフェート22.61gを得た（収率86%）。

得られたエチルトリメチルシリルサルフェートについて $^1\text{H-NMR}$ の測定を行い、その構造を確認した。結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz, CDCl_3 ）： δ （ppm）= 4.32（q, J = 7.

12Hz 2 H) , 1.41 (t, J = 7.12Hz, 3 H) , 0.43 (s, 9 H)

[0313] 実施例V-1～V-25、比較例V-1、V-2

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

LiCoO₂ 94質量%、アセチレンブラック（導電剤）3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は3.6 g/cm³であった。

また、人造黒鉛（d₀₀₂=0.335 nm、負極活物質）95質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は1.5 g/cm³であった。

また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度I（110）と（004）面のピーク強度I（004）の比〔I（110）/I（004）〕は0.1であった。

上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表20～22に記載の組成の非水電解液を加えて、2032型コイン電池を作製した。

[0314] 〔高温充電保存後の低温特性の評価〕

＜初期の放電容量＞

上記の方法で作製したコイン電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで3時間充電し、-10℃に恒温槽の温度を下げ、1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電して、初期の-10℃の放電容量を求めた。

＜高温充電保存試験＞

次に、このコイン電池を 65℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧 4.2V まで 3 時間充電し、4.2V に保持した状態で 5 日間保存を行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦 1C の定電流下終止電圧 2.75V まで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の -10℃の放電容量を求めた。

<高温充電保存後の低温特性>

高温充電保存後の低温特性を下記の -10℃放電容量の維持率より求めた。

高温充電保存後の -10℃放電容量維持率 (%) = (高温充電保存後の -10℃の放電容量 / 初期の -10℃の放電容量) × 100

<高温サイクル特性>

上記の方法で作製した電池を用いて 65℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧 4.2V まで 3 時間充電し、次に 1C の定電流下、放電電圧 3.0V まで放電することを 1 サイクルとし、これを 200 サイクルに達するまで繰り返した。そして、以下の式によりサイクル後の放電容量維持率を求めた。

放電容量維持率 (%) = (200 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100

結果を表 20～22 に示す。

[0315]

[表20]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(III)		65°C高温充電 保存後の -10°C放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 V-1	1.15M LiPF ₆ EC/DMC/MEC (30/45/25)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{Si}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1	74
実施例 V-2	1.15M LiPF ₆ EC/MEC (30/70)		1	70
実施例 V-3	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		0.08	76
実施例 V-4	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		1	80
実施例 V-5	1.15M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/40/30)		3	78

[0316]

[表21]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(III)~(IV)		65°C高温充電 保存後の -10°C放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 V-6	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	80
実施例 V-7	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	78
実施例 V-8	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	77
実施例 V-9	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	79
実施例 V-10	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	78
実施例 V-11	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	79
実施例 V-12	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	79
実施例 V-13	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	77
実施例 V-14	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiPO ₂ F ₂ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	85
実施例 V-15	0.7M LiPF ₆ + 0.45M LiTFSI EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	86
実施例 V-16	1.1M LiPF ₆ + 0.05M LiBOB EC/FEC/VC/DMC/MEC (19/10/1/45/25)		1	84

[0317]

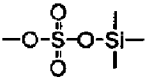
[表22]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₂ 基含有化合物(III)~(IV)		65℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 V-17	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	77
実施例 V-18	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	78
実施例 V-19	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	81
実施例 V-20	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	81
実施例 V-21	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	73
実施例 V-22	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	72
実施例 V-23	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25) +リチウムメチルサルフェート(0.18wt%)		0.12	77
実施例 V-24	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.3	76
実施例 V-25	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	81
比較例 V-1	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	なし	—	60
比較例 V-2	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1	59

[0318] 実施例V-26、比較例V-3

実施例V-1で用いた負極活物質に代えて、ケイ素（単体）（負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。ケイ素（単体）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、負極シートを作製したこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例V-1と同様にコイン電池を作製し、電池評価を行った。結果を表23に示す。

[0319] [表23]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(III)		65℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 V-26	1.2M LiPF ₆ PC/FEC/DMC/MEC (15/15/45/25)		1	71
比較例 V-3		なし	—	46

[0320] 実施例V-27、及び比較例V-4

LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 90質量%、アセチレンブラック（導電剤）6質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）4質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き、正極シートを作製した。

また、Li₄Ti₅O₁₂（負極活物質）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）15質量%を、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに打ち抜き負極シートを作製した。

上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、表24に記載の組成の非水電解液を加えて、2032型コイン電池を作製した。

電池評価の際の充電終止電圧を3.5V、放電終止電圧を2.5Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに代えたことの他は、実施例V-1と同様に電池評価を行った。結果を表24に示す。

[0321]

[表24]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(III)		65℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	
実施例 V-27	1.2M LiPF ₆ PC/DEC (30/70)	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—O—Si—}$	1	60
比較例 V-4		なし	—	45

[0322] 実施例V-28

本発明の化合物を正極活物質100%に対して、所定量を添加して作製した正極を用いた以外は、比較例V-1と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表25に示す。

実施例V-29

本発明の化合物を正極には添加せず、負極に添加した以外は、実施例V-28と同様にリチウム二次電池を作製した。結果を表25に示す。

[0323] [表25]

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	SO ₄ 基含有化合物(IV)			65℃高温充電 保存後の -10℃放電容量 維持率(%)
		種 類	添加部位	活物質に対す る含有量 (質量%)	
実施例 V-28	1.1M LiPF ₆ EC/VC/DMC/MEC	$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—O—Na}$	正極	0.3	74
実施例 V-29			負極	0.3	73

[0324] 上記実施例V-1～V-25のリチウム二次電池は何れも、本発明の非水電解液において一般式(III)又は(IV)で表されるSO₄基含有化合物を添加しなかった場合の比較例V-1、硫酸ジメチルを添加した場合の比較例V-2のリチウム二次電池に比べ、広い温度範囲での電気化学特性が顕著に向上している。以上より、本発明の効果は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、本発明に係るSO₄基含有化合物を含有させた場合に特有の効果であることが判明した。また、実施例V-4、比較例V-1、及びV-2

と同じ条件で作製したリチウム二次電池の65℃200サイクル後の放電容量維持率はそれぞれ、72%、66%、及び67%であり、本発明に係るSO₄基含有化合物を添加した非水電解液を用いた電池は、比較例V-1及び比較例V-2に対して、65℃200サイクル後の放電容量維持率も顕著に向上した。

また、実施例V-26と比較例V-3の対比、実施例V-27と比較例V-4の対比から、負極にケイ素（単体）Siやチタン酸リチウムを用いた場合にも同様な効果がみられることから、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

また、実施例V-28、V-29と比較例V-1の対比から、本発明に係るSO₄基含有化合物を電解液以外の部位に含む場合においても、効果があることが判明した。

更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池の広い温度範囲での放電特性を改善する効果も有する。

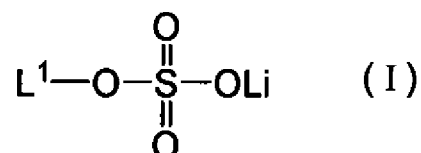
産業上の利用可能性

[0325] 本発明の非水電解液を使用すれば、広い温度範囲における電気化学特性に優れた蓄電デバイスを得ることができる。特にハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、バッテリー電気自動車等に搭載されるリチウム二次電池等の蓄電デバイス用の非水電解液として使用すると、広い温度範囲で電気化学特性が低下しにくい蓄電デバイスを得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、添加剤として、下記一般式（I）～（IV）のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水電解液。

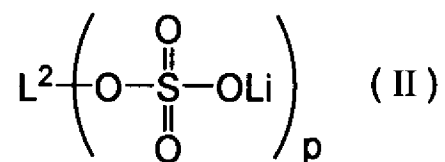
[化1]



（式中、 L^1 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルコキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～7のアルケニル基、炭素数3～8のアルキニル基、炭素数3～18の鎖状又は環状エステル基、炭素数が1～6の硫黄原子を含有する有機基、炭素数が4～10のケイ素原子を含有する有機基、炭素数が2～7のシアノ基を含有する有機基、炭素数が2～12のリン原子を含有する有機基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ 基、炭素数2～7のアルキルカルボニル基、又は炭素数7～13のアリールカルボニル基を示す。

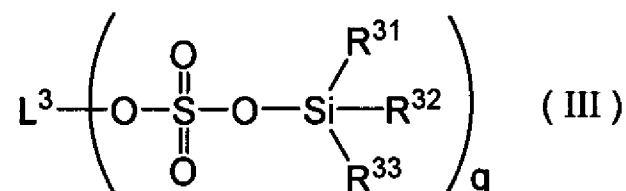
ただし、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアルキルカルボニル基は、直鎖状又は分枝状であり、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、エステル基、硫黄原子を含有する有機基、リン原子を含有する有機基、アルキルカルボニル基、及びアリールカルボニル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。）

[化2]



(式中、 L^2 は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は $-S(=O)_2-$ 結合を含んでもよい p 価の炭化水素連結基を示し、 p は2～4の整数である。ただし、 L^2 は、 L^2 の有する少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[化3]



(式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示し、 q は1～4の整数である。

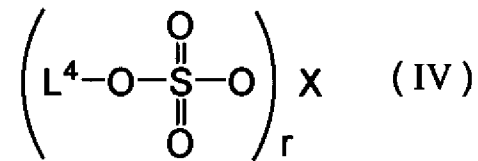
q が1の場合、 R^{31} は $-OSO_3-R^{37}$ であってもよく、この場合、 R^{37} は R^{31} と同義である。

また、 q が1の場合、 L^3 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、炭素数2～12のアルコキシアルキル基、 $-CR^{34}R^{35}C(=O)OR^{36}$ 基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、 q が2～4の場合、 L^3 は、エーテル結合、チオエーテル結合、又は $-S(=O)_2-$ 結合を含んでもよい q 価の炭化水素連結基を示す。

R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{36} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、又は炭素数3～6のアルキニル基を示す。

また、 L^3 で示されるアルキル基及びアリール基、 $R^{34} \sim R^{36}$ で示されるアルキル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[化4]



(式中、 L^4 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数3～6のアルキニル基、炭素数2～12のアルコキシアルキル基、 $-\text{C} \text{R}^{41} \text{R}^{42} \text{C} (= \text{O}) \text{O} \text{R}^{43}$ 基、又は炭素数6～12のアリール基を示し、 X は、 $\text{Si} \text{R}^{44} \text{R}^{45}$ 基、第四級オニウム、周期律表第3～4周期のアルカリ金属、又は周期律表第3～4周期のアルカリ土類金属を示し、 r は1又は2の整数である。

ただし、 X が、第四級オニウム、又は周期律表第3～4周期のアルカリ金属である場合、 r は1であり、 X が、 $\text{Si} \text{R}^{44} \text{R}^{45}$ 基、又は周期律表第3～4周期のアルカリ土類金属である場合、 r は2である。

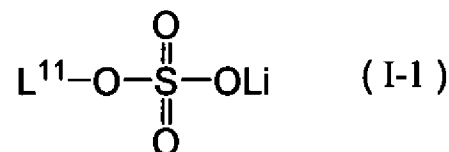
R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{43} は炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、又は炭素数3～6のアルキニル基を示し、 R^{44} 及び R^{45} はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、又は炭素数6～8のアリール基を示す。

また、前記アルキル基及びアリール基は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[請求項2] 非水電解液中における前記一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のいずれかで表される SO_4 基含有化合物の含有量が合わせて0.001～5質量%である、請求項1に記載の非水電解液。

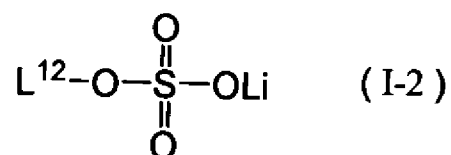
[請求項3] 前記一般式(Ⅰ)で表される SO_4 基含有化合物が、下記一般式(I-1)、(I-2)又は(I-3)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の非水電解液。

[化5]



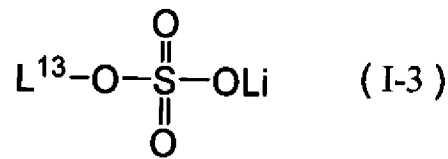
(式中、 L^{11} は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルコキシアルキル基、又は炭素数6～12のアリール基を示す。ただし、前記アルキル基、アルコキシアルキル基、及びアリール基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[化6]



(式中、 L^{12} は、炭素数2～7の直鎖又は分枝のアルケニル基、炭素数3～8の直鎖又は分枝のアルキニル基、炭素数3～18の鎖状又は環状エステル基、炭素数3～18の鎖状又は環状炭酸エステル基、炭素数が1～6の硫黄原子を含有する有機基、炭素数が4～10のケイ素原子を含有する有機基、炭素数2～7のシアノ基を含有する有機基、炭素数2～12のリン原子を含有する有機基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$ 基、炭素数2～7のアルキルカルボニル基、又は炭素数7～13のアリールカルボニル基を示す。ただし、前記アルケニル基、アルキニル基、及びアルキルカルボニル基は、直鎖状又は分枝状であり、前記エステル基、硫黄原子を含有する有機基、リン原子を含有する有機基、アルキルカルボニル基、及びアリールカルボニル基は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。)

[化7]



(式中、 L^{13} は、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数1～12のアルキル基、少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数2～12のアルコキシアルキル基、又は少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子で置換されている炭素数6～12のアリール基を示す。)

[請求項4]

前記一般式 (I-1) で表される SO_4 基含有化合物が、リチウム メチルサルフェート、リチウム エチルサルフェート、リチウム プロピルサルフェート、リチウム ブチルサルフェート、リチウム ペンチルサルフェート、リチウム ヘキシルサルフェート、リチウム ヘプチルサルフェート、リチウム オクチルサルフェート、リチウム *i* s o -プロピルサルフェート、リチウム *s* e c -ブチルサルフェート、リチウム トリフルオロメチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2 -トリフルオロエチルサルフェート、リチウム 2, 2, 3, 3 -テトラフルオロプロピルサルフェート、リチウム 1, 1, 1, 3, 3, 3 -ヘキサフルオロ-2-プロピルサルフェート、リチウム メトキシエチルサルフェート、リチウム エトキシエチルサルフェート、リチウム メトキシプロピルサルフェート、リチウム フェニルサルフェート、リチウム 4-メチルフェニルサルフェート、リチウム 4-フルオロフェニルサルフェート、及びリチウム パーフルオロフェニルサルフェートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項3に記載の非水電解液。

[請求項5]

前記一般式 (I-2) で表される SO_4 基含有化合物が、リチウム ビニル サルフェート、リチウム アリル サルフェート、リチウム

プロパルギル サルフェート、リチウム 1-オキソ-1-エトキシ-1-オキソプロパン-2-イル サルフェート、リチウム 1-オキソ-1-(2-プロピニルオキシ)プロパン-2-イル サルフェート、リチウム 2-(アクリロイルオキシ)エチル サルフェート、リチウム 2-(メタクリロイルオキシ)エチル サルフェート、リチウム 2-(メトキシカルボニル)オキシ)エチル サルフェート、リチウム (2-オキソ-1, 3-ジオキサラン-4-イル)メチル サルフェート、リチウム 2-(メタンスルホニル)エチル サルフェート、リチウム メタンスルホニル サルフェート、リチウム トリフルオロメタンスルホニル サルフェート、リチウム 2-(トリメチルシリル)エチル サルフェート、リチウム 2-シアノエチル サルフェート、リチウム 1, 3-ジシアノプロピニル 2-サルフェート、リチウム (ジエトキシホスホリル)メチル サルフェート、リチウム ジエトキシホスホリル サルフェート、リチウム ジブトキシホスホリル サルフェート、及びリチウム ジフルオロホスホリル サルフェートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項3に記載の非水電解液。

[請求項6] 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、該電解質塩が、前記一般式 (I-3) で表される SO_4 基含有化合物を含むものであり、該 SO_4 基含有化合物の非水電解液中の濃度が5質量%以上である、請求項3に記載の非水電解液。

[請求項7] 前記電解質塩のうち、全電解質塩の総質量に対して25%以上が前記一般式 (I-3) で表されるリチウム塩である、請求項6に記載の非水電解液。

[請求項8] 非水溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含む、請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項9] 環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、

ト、及び炭素－炭素不飽和結合又はフッ素原子を有する環状カーボネートから選ばれる一種又は二種以上を含有する、請求項 8 に記載の非水電解液。

[請求項10] 炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネートが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及び 4－エチニル－1, 3－ジオキソラン－2－オンから選ばれる一種又は二種以上を含有する、請求項 9 に記載の非水電解液。

[請求項11] フッ素原子を有する環状カーボネートが、4－フルオロ－1, 3－ジオキソラン－2－オン、及びトランス又はシス－4, 5－ジフルオロ－1, 3－ジオキソラン－2－オンから選ばれる一種又は二種以上を含有する、請求項 9 又は 10 に記載の非水電解液。

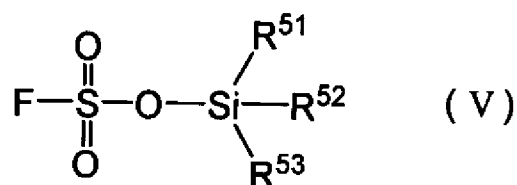
[請求項12] 鎖状カーボネートが、対称鎖状カーボネート及び非対称鎖状カーボネートから選ばれる一種又は二種である、請求項 8 に記載の非水電解液。

[請求項13] 非対称鎖状カーボネートが、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項 12 に記載の非水電解液。

[請求項14] 対称鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上である、請求項 12 又は 13 に記載の非水電解液。

[請求項15] 更に、下記一般式 (V) で表されるフッ素含有化合物を含む、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の非水電解液。

[化8]



(式中、 $R^{51} \sim R^{53}$ はそれぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～3のアルケニル基、炭素数6～8のアリール基、又は $S(=O)_2F$ 基を示す。)

[請求項16] 電解質塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSO_3F$ 、リチウム トリフルオロ（（メタンスルホニル）オキシ）ボレート、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、ビス〔オキサレートーO, O'〕ホウ酸リチウム、及びジフルオロビス〔オキサレートーO, O'〕リン酸リチウムから選ばれる一種又は二種以上のリチウム塩を含む、請求項1～15のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項17] 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記非水電解液が、添加剤として、請求項1に記載の前記一般式(I)～(IV)のいずれかで表される SO_4 基含有化合物から選ばれる少なくとも一種を非水電解液中に0.001質量%以上、5質量%未満含有することを特徴とする蓄電デバイス。

[請求項18] 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記非水電解液が、請求項3に記載の前記一般式(I-3)で表される SO_4 基含有化合物を含むものであり、該 SO_4 基含有化合物の非水電解液中の濃度が、5質量%以上であることを特徴とする蓄電デバイス。

[請求項19] 正極の活物質が、コバルト、マンガン、及びニッケルから選ばれる一種又は二種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物、又は鉄、コバルト、ニッケル、及びマンガンから選ばれる一種又は二種以上を含有するリチウム含有オリビン型リン酸塩である、請求項17又は18に記載の蓄電デバイス。

[請求項20] 負極の活物質が、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料、スズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物、及びチタン酸リチウム化合物から選ばれる一種以上を含有

する、請求項 17～19 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01G11/54(2013.01)i, H01M6/16(2006.01)i,
H01M10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01G11/54, H01M6/16, H01M10/052

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/024717 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 21 February 2013 (21.02.2013), entire text (Family: none)	1-20
A	WO 2011/152534 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & US 2013/0071733 A1 & EP 2579377 A1 & CA 2801288 A & CN 102934275 A	1-20
A	JP 2008-146983 A (Sony Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text & US 2008/0138714 A1 & KR 10-2008-0053183 A & CN 101197455 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2014 (02.06.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-176548 A (Wilson Greatbatch Ltd.), 29 June 2001 (29.06.2001), entire text & US 6180283 B1 & US 6265106 B1 & US 6350546 B1 & US 6013394 A & US 2001/0006751 A1 & US 6013394 A & EP 1109244 A2 & IL 140250 D & TW 478201 B & CA 2316438 A & KR 10-2001-0057562 A	1-20
A	JP 2004-134232 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 April 2004 (30.04.2004), entire text & US 2005/0118512 A1 & US 2007/0238025 A1 & US 2010/0021823 A1 & US 2010/0227226 A1 & US 2011/0229771 A1 & US 2011/0159380 A1 & WO 2003/077350 A1 & CN 1653641 A & AU 2003221334 A	1-20
A	WO 2006/137224 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.), 28 December 2006 (28.12.2006), entire text & JP 2007-35616 A & JP 2012-59715 A & US 2008/0102375 A1 & US 2010/0216036 A1 & US 2012/0040252 A1 & US 2012/0045698 A1 & EP 1898485 A1 & EP 2278652 A2 & EP 2528153 A1 & CN 101248552 A & KR 10-2008-0017473 A & CN 101867063 A & KR 10-0989309 B1	1-20
A	JP 2007-184257 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 July 2007 (19.07.2007), entire text & US 2010/0015514 A1 & US 2013/0022861 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & WO 2007/055087 A1 & KR 10-2008-0056226 A & KR 10-2013-0090913 A & CN 101292389 A	1-20
A	JP 2008-041412 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2007-227367 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 September 2007 (06.09.2007), entire text & US 2010/0015514 A1 & US 2013/0022861 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & WO 2007/055087 A1 & KR 10-2008-0056226 A & KR 10-2013-0090913 A & CN 101292389 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01G11/54(2013.01)i, H01M6/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01G11/54, H01M6/16, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/024717 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2013.02.21, 全文（ファミリーなし）	1-20
A	WO 2011/152534 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2011.12.08, 全文 & US 2013/0071733 A1 & EP 2579377 A1 & CA 2801288 A & CN 102934275 A	1-20

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森井 隆信

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 4 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-146983 A (ソニー株式会社) 2008. 06. 26, 全文 & US 2008/0138714 A1 & KR 10-2008-0053183 A & CN 101197455 A	1-20
A	JP 2001-176548 A (ウィルソン グレイトバッチ リミテッド) 2001. 06. 29, 全文 & US 6180283 B1 & US 6265106 B1 & US 6350546 B1 & US 6013394 A & US 2001/0006751 A1 & US 6013394 A & EP 1109244 A2 & IL 140250 D & TW 478201 B & CA 2316438 A & KR 10-2001-0057562 A	1-20
A	JP 2004-134232 A (三菱化学株式会社) 2004. 04. 30, 全文 & US 2005/0118512 A1 & US 2007/0238025 A1 & US 2010/0021823 A1 & US 2010/0227226 A1 & US 2011/0229771 A1 & US 2011/0159380 A1 & WO 2003/077350 A1 & CN 1653641 A & AU 2003221334 A	1-20
A	WO 2006/137224 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2006. 12. 28, 全文 & JP 2007-35616 A & JP 2012-59715 A & US 2008/0102375 A1 & US 2010/0216036 A1 & US 2012/0040252 A1 & US 2012/0045698 A1 & EP 1898485 A1 & EP 2278652 A2 & EP 2528153 A1 & CN 101248552 A & KR 10-2008-0017473 A & CN 101867063 A & KR 10-0989309 B1	1-20
A	JP 2007-184257 A (三菱化学株式会社) 2007. 07. 19, 全文 & US 2010/0015514 A1 & US 2013/0022861 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & WO 2007/055087 A1 & KR 10-2008-0056226 A & KR 10-2013-0090913 A & CN 101292389 A	1-20
A	JP 2008-041412 A (三菱化学株式会社) 2008. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2007-227367 A (三菱化学株式会社) 2007. 09. 06, 全文 & US 2010/0015514 A1 & US 2013/0022861 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & WO 2007/055087 A1 & KR 10-2008-0056226 A & KR 10-2013-0090913 A & CN 101292389 A	1-20