

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7644362号
(P7644362)

(45)発行日 令和7年3月12日(2025.3.12)

(24)登録日 令和7年3月4日(2025.3.4)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569
C 0 7 C 307/02 (2006.01)	C 0 7 C	307/02

C S P
請求項の数 10 (全25頁)

(21)出願番号	特願2021-534082(P2021-534082)	(73)特許権者	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地
(86)(22)出願日	令和2年7月22日(2020.7.22)	(74)代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/028526	(74)代理人	100103610 弁理士 吉 田 和彦
(87)国際公開番号	WO2021/015264	(74)代理人	100109070 弁理士 須田 洋之
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)	(74)代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
審査請求日	令和5年6月29日(2023.6.29)	(74)代理人	100119013 弁理士 山崎 一夫
(31)優先権主張番号	特願2019-136223(P2019-136223)	(74)代理人	100123777 弁理士 市川 さつき
(32)優先日	令和1年7月24日(2019.7.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

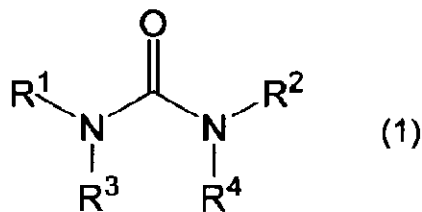
(54)【発明の名称】 非水電解液、非水電解液電池、及び化合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含有する非水電解液。

【化1】



[一般式(1)中、

R¹及びR²は、それぞれ独立に、P O (R_f)₂又はS O₂ R_fを表し、R_fは、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素原子数1～4の直鎖若しくは炭素原子数3～4の分岐状のパーフルオロアルキル基を表し、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は炭素原子数1～12の直鎖若しくは炭素原子数3～12の分岐状のアルキル基を表し、前記アルキル基中の炭素原子-炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、又は、R³及びR⁴は、それぞれが結合する窒素原子と一緒にあって、環状構造を形成し、この場合、R³及びR⁴は、一緒になってアルキレン基を形成し、当該アルキ

レン基中の炭素原子 - 炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよいし、側鎖にアルキル基を有していてもよく、前記アルキル基及びアルキレン基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、

但し、 R^3 がリチウムイオン、ナトリウムイオン又はカリウムイオンを表す場合、一般式(1)中の窒素原子と R^3 との結合はイオン結合を表し、また、 R^4 がリチウムイオン、ナトリウムイオン又はカリウムイオンを表す場合、一般式(1)中の窒素原子と R^4 との結合はイオン結合を表す。]

【請求項2】

前記一般式(1)中の R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、 POF_2 又は SO_2F である請求項1に記載の非水電解液。

10

【請求項3】

前記一般式(1)中の R^1 及び R^2 が、いずれも SO_2F である請求項1又は2に記載の非水電解液。

【請求項4】

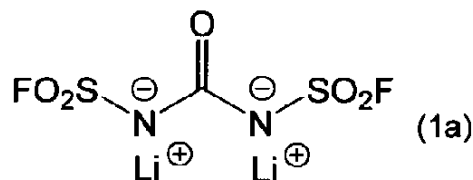
前記一般式(1)中の R^3 及び R^4 が、それぞれ独立に、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、又は炭素原子数1~4の直鎖若しくは炭素原子数3~4の分岐状のアルキル基を表す請求項1~3のいずれか1項に記載の非水電解液。

【請求項5】

前記一般式(1)で表される化合物が、下記式(1a)で表される化合物である、請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解液。

20

【化2】



【請求項6】

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の非水電解液。

30

【請求項7】

前記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、及びフルオロエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びメチルプロピルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載の非水電解液。

【請求項8】

前記一般式(1)で表される化合物、前記溶質、及び前記非水有機溶媒の総量に対する、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、0.01質量%~10.0質量%である、請求項1~7のいずれか1項に記載の非水電解液。

40

【請求項9】

更に、ビニレンカーボネート、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、1,3-プロペンスルトン及び1,3-プロパンスルトンから選ばれる少なくとも1種を、前記非水電解液の総量に対して0.01質量%~5.0質量%含有する、請求項1~8のいずれか1項に記載の非水電解液。

【請求項10】

正極と、負極と、請求項1~9のいずれか1項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液、非水電解液電池、及び化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気化学デバイスである電池において、近年、情報関連機器、通信機器、すなわち、パソコン、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン等の小型、高エネルギー密度用途向けの蓄電システムや、電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源、電力貯蔵等の大型、パワー用途向けの蓄電システムが注目を集めている。その候補の一つがエネルギー密度や電圧が高く高容量が得られるリチウムイオン電池を始めとした非水電解液電池であり、現在、盛んに研究開発が行われている。

10

【0003】

非水電解液電池に用いられる非水電解液としては、環状カーボネートや、鎖状カーボネート、エステル等の溶媒に溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム（以下LiPF₆）や、ビス（フルオロスルホニルイミド）リチウム（以下LiFSI）、テトラフルオロホウ酸リチウム（以下LiBF₄）等の含フッ素電解質を溶解した非水電解液が、高電圧及び高容量の電池を得るのに好適であることからよく利用されている。しかしながら、このような非水電解液を用いる非水電解液電池は、サイクル特性、出力特性を始めとする電池特性において必ずしも満足できるものではない。

20

【0004】

例えばリチウムイオン二次電池の場合、初充電時に負極にリチウムカチオンが挿入される際に、負極とリチウムカチオン、又は負極と電解液溶媒が反応し、負極表面上に酸化リチウムや炭酸リチウム、アルキル炭酸リチウムを主成分とする被膜を形成する。この電極表面上の被膜はSolid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれ、更なる溶媒の還元分解を抑制し電池性能の劣化を抑える等、その性質が電池性能に大きな影響を与える。また、同様に正極表面上にも分解物による被膜が形成され、これも溶媒の酸化分解を抑制し、電池内部でのガス発生を抑える等といった重要な役割を果たす事が知られている。

【0005】

サイクル特性や高温貯蔵特性といった耐久性や、入出力特性などを始めとする電池特性を向上させるためには、イオン伝導性が高く、かつ、電子伝導性が低い安定なSEIを形成させることが重要であり、添加剤と称される化合物を電解液中に少量（通常は0.001質量%以上10質量%以下）加えることで、積極的に良好なSEIを形成させる試みが広くなされている。

30

【0006】

これまで非水電解液電池のサイクル特性、高温貯蔵特性等、耐久性を改善するための手段として、正極や負極の活物質をはじめとする様々な電池構成要素の最適化が検討されてきた。非水電解液関連技術もその例外ではなく、活性な正極や負極の表面で非水電解液が分解することによる劣化を種々の添加剤で抑制することが提案されている。

40

【0007】

特許文献1には、非水電解液にビニレンカーボネートを添加することにより、高温貯蔵特性等の各電池特性を向上させることが提案されている。この方法はビニレンカーボネートの重合によるポリマー被膜で電極をコートすることにより非水電解液の電極表面での分解を防ぐものであるが、リチウムイオンもこの被膜を通過しにくいため内部抵抗が上昇することが課題となっている。

【0008】

この問題を解決するには特許文献2で開示されたジフルオロリン酸リチウムの添加が有効であり、ビニレンカーボネートとジフルオロリン酸リチウムを併せて使用する事で、高い高温貯蔵特性を保ったまま内部抵抗の上昇を抑制した電池が得られる事が知られている。

50

【 0 0 0 9 】

また、複数の添加剤の組み合わせでなく、単体の添加剤として、フルオロスルホン酸塩を非水電解液に含有させることによって、入出力特性、インピーダンス特性を改善する方法が特許文献 3 に開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 文献 】 特許第 3 4 3 8 6 3 6 号公報

【 文献 】 特許第 3 4 3 9 0 8 5 号公報

【 文献 】 特開 2 0 1 3 - 1 5 2 9 5 6 号公報

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、ピニレンカーボネートを含む非水電解液にジフルオロリン酸リチウムを添加した場合においても、内部抵抗の上昇抑制効果は小さく、また、特許文献 3 に示されるフルオロスルホン酸リチウム含有非水電解液を用いた場合においても、初期の入出力特性を向上させる効果は小さいことが分かった。このように、抵抗特性、特に初期の抵抗特性については検討の余地が残されていた。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたもので、初期抵抗値の低い非水電解液、及び非水電解液電池を提供することを目的とする。また、上記非水電解液に好適に用い得る化合物を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、かかる問題に鑑み、鋭意研究を重ねたところ、一般式 (1) で表される化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含有する非水電解液により、初期抵抗値の低い非水電解液電池が得られる事を見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 4 】

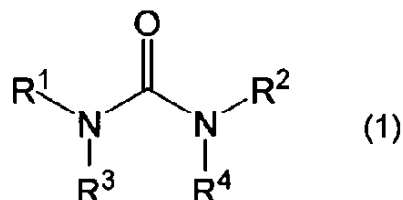
すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決することができることを見出した。

30

[1]

下記一般式 (1) で表される化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含有する非水電解液。

【 化 1 】



40

[一般式 (1) 中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、 $\text{PO}(\text{R}_f)_2$ 又は SO_2R_f を表し、

R_f は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖若しくは炭素原子数 3 ~ 4 の分岐状のパーフルオロアルキル基を表し、

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖若しくは炭素原子数 3 ~ 12 の分岐状のアルキル基を表し、前記アルキル基中の炭素原子 - 炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、又は、 R^3 及び R^4 は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、環状構造を形成し、この場合、 R^3 及び R^4 は、一緒になってアルキレン基を形成し、当該アルキレン基中の炭素原子 - 炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、その側鎖にア

50

ルキル基を有していてもよく、また、前記アルキル基及びアルキレン基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良く、但し、 R^3 が、リチウムイオン、ナトリウムイオン又はカリウムイオンを表す場合、一般式(1)中の窒素原子と R^3 との結合はイオン結合を表し、また、 R^4 がリチウムイオン、ナトリウムイオン又はカリウムイオンを表す場合、一般式(1)中の窒素原子と R^4 との結合はイオン結合を表す。]

【0015】

[2]

前記一般式(1)中の R^1 及び R^2 が、それぞれ独立に、 POF_2 又は SO_2F である[1]に記載の非水電解液。

【0016】

[3]

前記一般式(1)中の R^1 及び R^2 が、いずれも SO_2F である[1]又は[2]に記載の非水電解液。

【0017】

[4]

前記一般式(1)中の R^3 及び R^4 が、それぞれ独立に、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、又は炭素原子数1~4の直鎖若しくは炭素原子数3~4の分岐状のアルキル基を表す[1]~[3]のいずれか1項に記載の非水電解液。

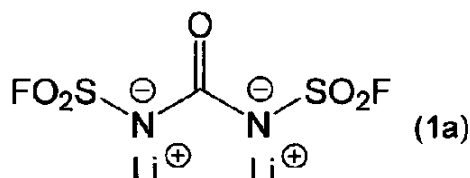
【0018】

[5]

前記一般式(1)で表される化合物が、下記式(1a)で表される化合物である、[1]~[4]のいずれか1項に記載の非水電解液。

【0019】

【化2】



【0020】

[6]

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、[1]~[5]のいずれか1項に記載の非水電解液。

【0021】

[7]

前記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、及びフルオロエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びメチルプロピルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種である、[6]に記載の非水電解液。

【0022】

[8]

前記一般式(1)で表される化合物、前記溶質、及び前記非水有機溶媒の総量に対する、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、0.01質量%~10.0質量%である、[1]~[7]のいずれか1項に記載の非水電解液。

【0023】

[9]

更に、ビニレンカーボネート、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロオ

10

20

30

40

50

キサラトリン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、1,3-プロペンスルトン及び1,3-プロパンスルトンから選ばれる少なくとも1種を、前記非水電解液の総量に対して0.01質量%~5.0質量%含有する、[1]~[8]のいずれか1項に記載の非水電解液。

【0024】

[10]

正極と、負極と、[1]~[9]のいずれか1項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

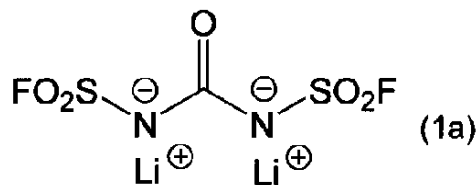
【0025】

[11]

下記式(1a)で表される化合物。

【0026】

【化3】



10

20

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、初期抵抗値の低い非水電解液及び非水電解液電池を提供することができる。また、上記非水電解液に好適に用い得る化合物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下の実施形態における各構成及びそれらの組み合わせは単なる例示であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、各種変更態様が可能である。また、本発明は実施形態によって限定されることはなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。

【0029】

本件明細書において、「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0030】

なお、本件明細書において、初期抵抗値とは、電池安定化のために最初に行う充放電操作直後の非水電解液電池の抵抗値を表す。具体的には、電池安定化のための3サイクルの充放電操作直後のインピーダンス測定による抵抗値を指すものである。

【0031】

〔1. 非水電解液〕

本発明の非水電解液は、上記一般式(1)で表される化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含有する非水電解液である。

【0032】

<(I)一般式(1)で表される化合物について>

本発明の非水電解液は、一般式(1)で表される化合物を含む。

一般式(1)で表される化合物を含む非水電解液を、非水電解液電池(例えばリチウムイオン二次電池)に用いると、一般式(1)で表される化合物は正極及び負極上で分解し、イオン伝導性の良い被膜を正極及び負極表面に形成する。この被膜は、非水有機溶媒や溶質と電極活物質との間の直接の接触を抑制し、溶質のLiイオン乖離エネルギーを低下させると考えられる。その結果、非水電解液電池の初期抵抗の低下効果を奏するものであると本発明者らは推定している。

【0033】

30

40

50

以下、一般式(1)で表される化合物について説明する。

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、 $PO(R_f)_2$ 又は SO_2R_f を表す。

【0034】

R_f は、フッ素原子、又は炭素原子数1~4の直鎖若しくは炭素原子数3~4の分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。

R_f が炭素原子数1~4の直鎖若しくは炭素原子数3~4の分岐状のパーフルオロアルキル基を表す場合の具体例としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基等が挙げられる。その中でも、トリフルオロメチル基が好ましい。

R_f は、フッ素原子であることが好ましい。

10

$PO(R_f)_2$ における2つの R_f は同一でも異なってもよい。

【0035】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、 POF_2 又は SO_2F であることが好ましく、 R^1 及び R^2 は、いずれも SO_2F であることが好ましい。

【0036】

一般式(1)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は炭素原子数1~12の直鎖若しくは炭素原子数3~12の分岐状のアルキル基を表す。

【0037】

R^3 及び R^4 が炭素原子数1~12の直鎖若しくは炭素原子数3~12の分岐状のアルキル基を表す場合の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。

20

【0038】

上記アルキル基中の炭素原子-炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよい。上記アルキル基中の炭素原子-炭素原子結合間に酸素原子が含まれている場合の具体例としては、例えば、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基等が挙げられる。

【0039】

上記アルキル基の任意の水素原子は、フッ素原子に置換されていても良い。任意の水素原子がフッ素原子に置換されたアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタ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、ヘキサフルオロイソプロピル基等が挙げられる。

30

【0040】

上記アルキル基は、炭素原子数6以下のアルキル基であると、電極上に被膜を形成した際の抵抗を小さくできるため好ましい。上記アルキル基は、炭素原子数4以下のアルキル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、又はtert-ブチル基であることが特に好ましい。

【0041】

R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、又は炭素原子数1~4のアルキル基であることが好ましく、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、又はメチル基であることがより好ましく、 R^3 及び R^4 のいずれもがリチウムイオンであることが更に好ましい。

40

また、 R^3 及び R^4 は、それらが結合する窒素原子と一緒にあって、環状構造を形成してもよい。この場合、 R^3 及び R^4 は、一緒にあって、炭素原子数2~4のアルキレン基を形成し、該アルキレン基中の炭素原子-炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、その側鎖にアルキル基を有していてもよい。また、前記アルキル基及びアルキレン基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

アルキレン基としては、例えば、エチレン基や、プロピレン基などが挙げられ、特に好

50

ましいのは、エチレン基である。

【0042】

一般式(1)で表される化合物は、具体的には下記式(1a)~(1y)表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

より好ましくは、式(1a)で表される化合物(化合物(1a)とも呼ぶ。)、式(1b)で表される化合物(化合物(1b)とも呼ぶ。)、式(1c)で表される化合物(化合物(1c)とも呼ぶ。)、式(1e)で表される化合物(化合物(1e)とも呼ぶ。)、式(1p)で表される化合物(化合物(1p)とも呼ぶ。)、及び式(1w)で表される化合物(化合物(1w)とも呼ぶ。)からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは化合物(1a)、化合物(1e)、及び化合物(1w)からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、特に好ましくは化合物(1a)である。

10

【0043】

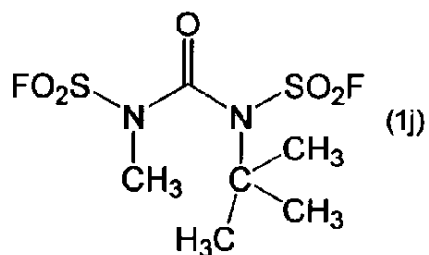
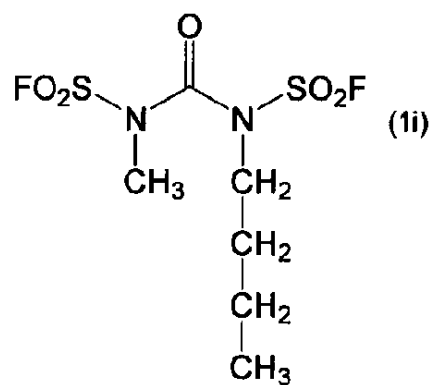
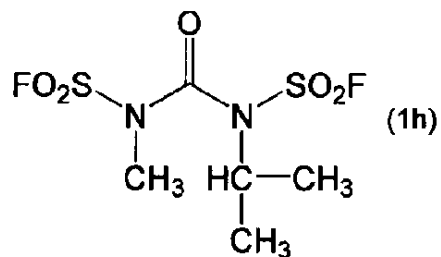
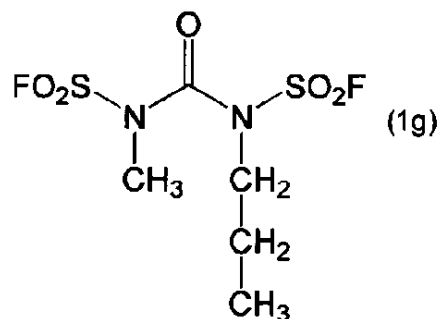
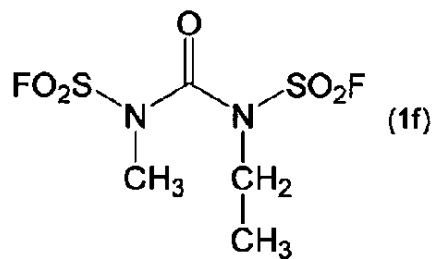
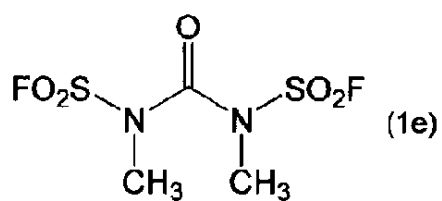
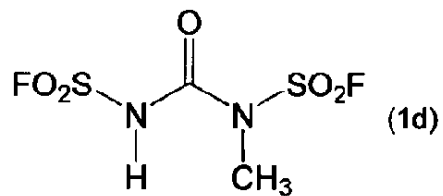
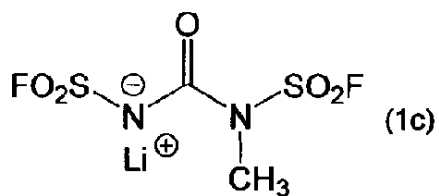
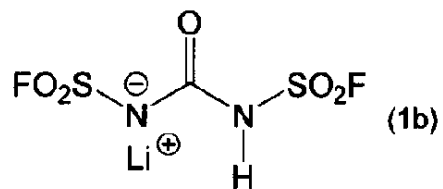
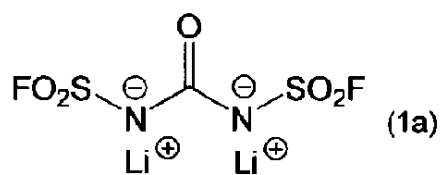
20

30

40

50

【化 4】



【 0 0 4 4 】

10

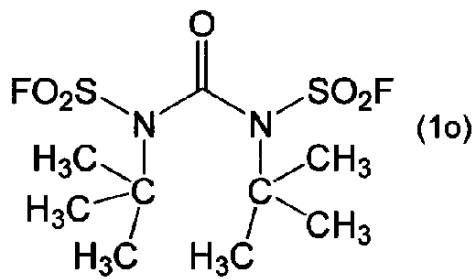
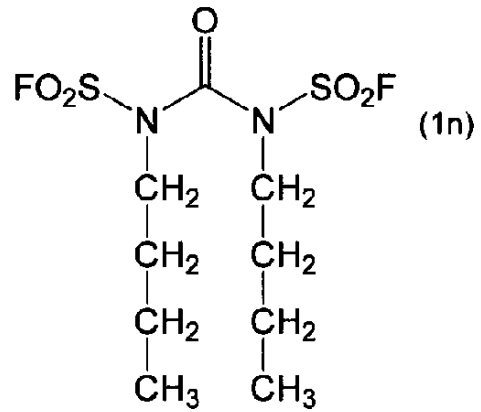
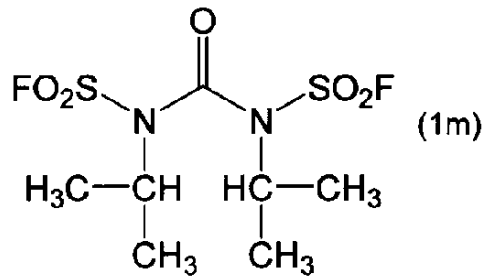
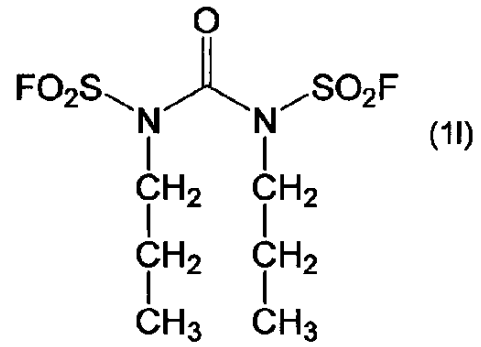
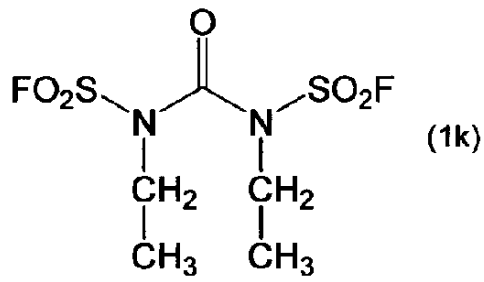
20

30

40

50

【化 5】



【 0 0 4 5 】

10

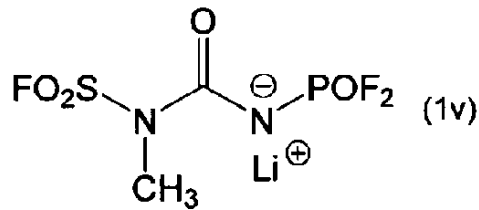
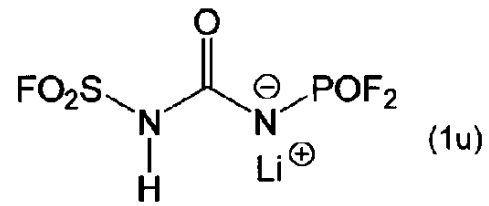
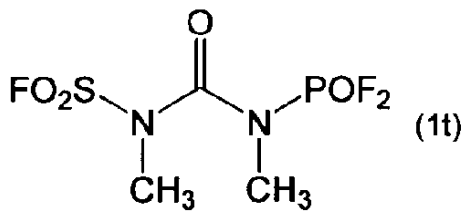
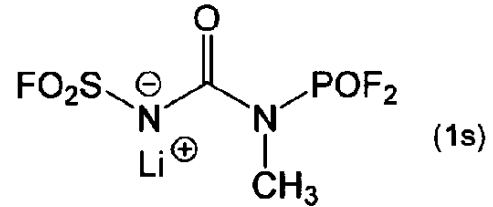
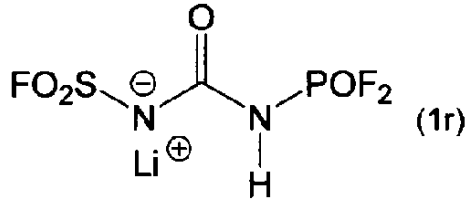
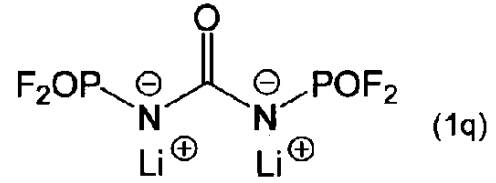
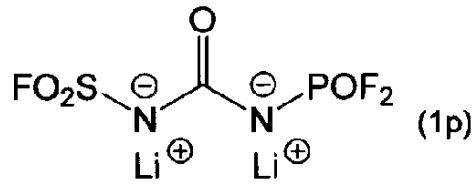
20

30

40

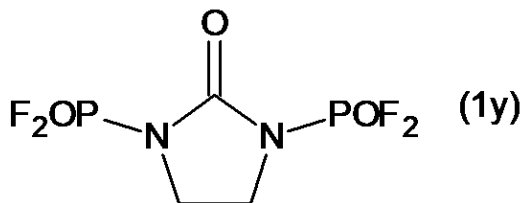
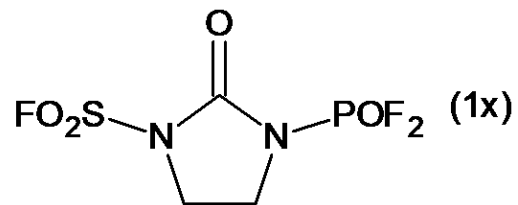
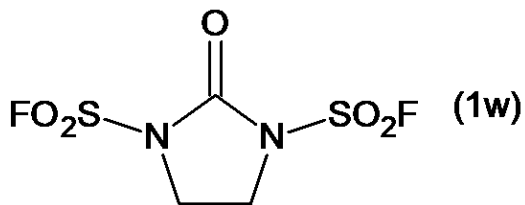
50

【化6】



【0046】

【化7】



【0047】

なお、本発明は、上記化合物(1a)にも関する。

【0048】

本発明の非水電解液において、上記一般式(1)で表される化合物は、添加剤として用いられることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0049】

本発明の非水電解液において、上記一般式(1)で表される化合物、溶質、及び非水有機溶媒の総量(100質量%)に対する、一般式(1)で表される化合物の総量(以降、「一般式(1)で表される化合物の濃度」とも記載する。)は、下限が0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%以上であり、更に好ましくは0.1質量%以上である。一般式(1)で表される化合物の濃度の上限は、10.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%以下であり、更に好ましくは2.0質量%以下である。

一般式(1)で表される化合物の濃度を0.01質量%以上とすることで、該非水電解液を用いた非水電解液電池の初期抵抗上昇を抑制する効果が得られやすい。一方、一般式(1)で表される化合物の濃度を10.0質量%以下とすることで、該非水電解液の粘度上昇を抑制でき、該非水電解液を用いた非水電解液電池の高温サイクル特性向上効果が得られ易くなる。

10

【0050】

本発明の非水電解液の1つの態様として、一般式(1)で表される化合物の濃度は、10.0質量%を超えない範囲であれば種類の化合物を単独で用いても良く、二種類以上の化合物を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。

【0051】

上記一般式(1)で表される化合物の合成方法は特に限定されないが、例えば、Chemische Berichte (1968), 101(1), 162-73や、Journal of Chemical Research, Synopses (1977), (10), 237に記載のように、フルオロスルホニルイソシアネートと水との反応や、ホスゲンとメチルスルファモイルフルオリドの反応によって合成することができる。

20

更に、水素化アルカリ金属イオンなどの無機塩基と反応させることで、R³及びR⁴が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、又はカリウムイオンである上記一般式(1)で表される化合物を合成することができる。

【0052】

<(II)溶質について>

本発明の非水電解液は、溶質を含有する。

溶質としては特に限定されないが、イオン性塩であることが好ましく、フッ素を含むイオン性塩であることがより好ましい。

30

【0053】

溶質としては、例えば、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及び四級アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、過塩素酸アニオン、ヘキサフルオロヒ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(ペンタフルオロエタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及びジフルオロリン酸アニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンの対からなるイオン性塩であることが好ましい。

40

【0054】

これらの溶質は、種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組合せ、比率で混合して用いても良い。

中でも、非水電解液電池としてのエネルギー密度、出力特性、寿命等から考えると、カ

50

チオンはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、及び四級アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種が、アニオンはヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及びジフルオロリン酸アニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0055】

本発明の非水電解液中の溶質の総量(以降、「溶質濃度」とも記載する。)は、特に制限はないが、下限は、 0.5 mol/L 以上が好ましく、より好ましくは 0.7 mol/L 以上であり、更に好ましくは 0.9 mol/L 以上である。また、溶質濃度の上限は、 5.0 mol/L 以下が好ましく、より好ましくは 4.0 mol/L 以下であり、更に好ましくは 2.0 mol/L 以下である。溶質濃度を 0.5 mol/L 以上とすることでイオン伝導度が低下することによる非水電解液電池のサイクル特性、出力特性の低下を抑制でき、 5.0 mol/L 以下とすることで非水電解液の粘度が上昇することによるイオン伝導度の低下、非水電解液電池のサイクル特性、出力特性の低下を抑制できる。

【0056】

<(III)非水有機溶媒について>

本発明の非水電解液に用いる非水有機溶媒の種類は、特に限定されず、任意の非水有機溶媒を用いることができる。

具体的には、エチルメチルカーボネート(以降「EMC」とも記載する。)、ジメチルカーボネート(以降「DMC」とも記載する。)、ジエチルカーボネート(以降「DEC」とも記載する。)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルエチルカーボネート、2,2,2-トリフルオロエチルプロピルカーボネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)カーボネート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロピルメチルカーボネート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロピルエチルカーボネート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロピルプロピルカーボネート、ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロピル)カーボネート、エチレンカーボネート(以降「EC」とも記載する。)、プロピレンカーボネート(以降「PC」とも記載する。)、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート(以降「FEC」とも記載する。)、ジフルオロエチレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、2-フルオロプロピオン酸メチル、2-フルオロプロピオン酸エチル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、及び δ -バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明においては、非水有機溶媒として、塩構造を採るイオン液体を用いても良い。

【0057】

また、上記非水有機溶媒は、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、高温でのサイクル特性に優れる点で好ましい。また、上記非水有機溶媒が、エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、低温での入出力特性に優れる点で好ましい。

【0058】

上記環状カーボネートの具体例としてEC、PC、ブチレンカーボネート、FEC等が挙げられ、中でもEC、PC、及びFECからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0059】

10

20

30

40

50

上記鎖状カーボネートの具体例として EMC、DMC、DEC、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルエチルカーボネート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピルメチルカーボネート、及び 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピルエチルカーボネート等が挙げられ、中でも EMC、DMC、DEC、及びメチルプロピルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

【0060】

また、上記エステル具体例として、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、2 - フルオロプロピオン酸メチル、及び 2 - フルオロプロピオン酸エチル等が挙げられる。

10

【0061】

<その他の添加剤について>

本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水電解液に一般に用いられる添加成分を任意の比率で更に添加しても良い。

その他の添加剤具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフルオロベンゼン、フルオロベンゼン、ピフェニル、ジフルオロアニソール、tert - ブチルベンゼン、tert - アミルベンゼン、2 - フルオロトルエン、2 - フルオロピフェニル、ピニレンカーボネート、ジメチルピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、trans - ジフルオロエチレンカーボネート、メチルプロパルギルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、プロパンスルトン、1, 3 - プロパンスルトン、1, 3 - プロペンスルトン、ブタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸メチル、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、トリス(トリメチルシリル)ボレート、スクシノニトリル、(エトキシ)ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸カリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸ナトリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸カリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸ナトリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸カリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、テトラフルオロオキサラトリン酸ナトリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸カリウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、エチルフルオロリン酸リチウム、フルオロリン酸リチウム、エテンスルホニルフルオリド、フルオロスルホニル酸リチウム、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、メタンスルホニルフルオリド、ジフルオロリン酸フェニル等の過充電防止効果、負極被膜形成効果や正極保護効果を有する化合物が挙げられる。

20

30

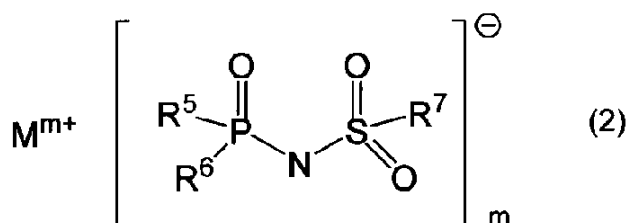
【0062】

本発明の非水電解液は、その他の添加剤として、下記一般式(2)で表される化合物を含んでもよい。

【0063】

40

【化8】



【一般式(2)中、R⁵~R⁷は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素原子数1~10の直

50

鎖若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖若しくは分岐状のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルキニルオキシ基、炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルケニル基、炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルケニルオキシ基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、及び炭素原子数 6 ~ 10 のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中、フッ素原子、酸素原子又は不飽和結合が存在することもできる。但し、 $R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つはフッ素原子である。

M^{m+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はオニウムカチオンであり、 m は該当するカチオンの価数と同数の整数を表す。]

10

【0064】

一般式(2)で表される化合物(イミドアニオンを有する塩)が、少なくとも1つのP-F結合又はS-F結合を有すると、優れた低温特性が得られる。上記イミドアニオンを有する塩中のP-F結合やS-F結合の数が多いほど低温特性を更に向上することができるため好ましく、上記一般式(2)で表されるイミドアニオンを有する塩において、 $R^5 \sim R^7$ が全てフッ素原子である化合物であると、更に好ましい。

【0065】

また、上記一般式(2)で表されるイミドアニオンを有する塩において、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つがフッ素原子であり、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つがフッ素原子を含んでいてもよい炭素原子数6以下の炭化水素基から選ばれる化合物であることが好ましい。

20

【0066】

また、上記一般式(2)で表されるイミドアニオンを有する塩において、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つがフッ素原子であり、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つが、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基、ビニル基、アリル基、アリルオキシ基、エチニル基、2-プロピニル基、2-プロピニルオキシ基、フェニル基、フェニルオキシ基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチルオキシ基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチルオキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルオキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、及び1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルオキシ基から選ばれる化合物であることが好ましい。

30

【0067】

上記一般式(2)で表されるイミドアニオンを有する塩の対カチオン M^{m+} が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群から選ばれることが好ましい。

【0068】

また、上記一般式(2)において、 $R^5 \sim R^7$ で表される、アルキル基及びアルコキシ基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、及び1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基等の炭素原子数が1~10のアルキル基や含フッ素アルキル基、及びこれらの基から誘導されるアルコキシ基が挙げられる。

40

【0069】

アルケニル基及びアルケニルオキシ基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、及び1,3-ブタジエニル基等の炭素原子数が2~10のアルケニル基や含フッ素アルケニル基、及びこれらの基から誘導されるアルケニルオキシ基が挙げられる。

【0070】

アルキニル基及びアルキニルオキシ基としては、エチニル基、2-プロピニル基、及び

50

1, 1ジメチル-2-プロピニル基等の炭素原子数が2~10のアルキニル基や含フッ素アルキニル基、及びこれらの基から誘導されるアルキニルオキシ基が挙げられる。

【0071】

シクロアルキル基及びシクロアルコキシ基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素原子数が3~10のシクロアルキル基や含フッ素シクロアルキル基、及びこれらの基から誘導されるシクロアルコキシ基が挙げられる。

【0072】

シクロアルケニル基及びシクロアルケニルオキシ基としては、シクロペンテニル基、及びシクロヘキセニル基等の炭素原子数が3~10のシクロアルケニル基や含フッ素シクロアルケニル基、及びこれらの基から誘導されるシクロアルケニルオキシ基が挙げられる。

10

【0073】

アリール基及びアリールオキシ基としては、フェニル基、トリル基、及びキシリル基等の炭素原子数が6~10のアリール基や含フッ素アリール基、及びこれらの基から誘導されるアリールオキシ基が挙げられる。

【0074】

上記一般式(2)で表されるイミドアニオンを有する塩の具体例及び合成方法は、国際公開第2017/111143号に記載されているものを挙げる事ができる。

【0075】

当該その他の添加剤の非水電解液中の含有量は、非水電解液の総量に対して、0.01質量%以上、8.0質量%以下が好ましい。

20

【0076】

また、溶質として挙げられたイオン性塩は、溶質の好適な濃度の下限である0.5mol/Lよりも非水電解液中の含有量が少ない場合に、“その他の添加剤”として負極被膜形成効果や正極保護効果を発揮し得る。この場合、非水電解液中の含有量が0.01質量%~5.0質量%が好ましい。

この場合のイオン性塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸マグネシウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドナトリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマグネシウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドナトリウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドカリウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドマグネシウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドナトリウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドカリウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドマグネシウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドリチウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドナトリウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドカリウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドマグネシウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドナトリウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドカリウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドマグネシウム、(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドナトリウム、(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウム、(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマグネシウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム等が挙げられる。

30

40

【0077】

また、上記溶質(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩)以外のアルカリ金属塩を添加剤として用いてもよい。

具体的には、アクリル酸リチウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム、メ

50

タクリル酸ナトリウムなどのカルボン酸塩、リチウムメチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェートなどの硫酸エステル塩などが挙げられる。

【0078】

本発明の非水電解液は、上記その他の添加剤の中でも、ビニレンカーボネート、ビス(オキサト)ホウ酸リチウム、ジフルオロオキサトホウ酸リチウム、ジフルオロビス(オキサト)リン酸リチウム、テトラフルオロオキサトリン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、1,3-プロペンスルトン及び1,3-プロパンスルトンから選ばれる少なくとも1種を、前記非水電解液の総量に対して0.01質量%~5.0質量%含有することが好ましい。

10

初期抵抗値上昇抑制の観点から、ジフルオロオキサトホウ酸リチウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム及びジフルオロビス(オキサト)リン酸リチウムから選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましい。

【0079】

また、本発明の非水電解液は、ポリマーを含む事もでき、ポリマー電池と呼ばれる非水電解液電池に使用される場合のように非水電解液をゲル化剤や架橋ポリマーにより擬固体化して使用することも可能である。ポリマー固体電解質には、可塑剤として非水有機溶媒を含有するものも含まれる。

【0080】

20

上記ポリマーは、上記一般式(1)で表される化合物、上記溶質及び上記その他の添加剤を溶解できる非プロトン性のポリマーであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレンオキシドを主鎖又は側鎖に持つポリマー、ポリビニリデンフルオライドのホモポリマー又はコポリマー、メタクリル酸エステルポリマー、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。これらのポリマーに可塑剤を加える場合は、上記の非水有機溶媒のうち非プロトン性非水有機溶媒が好ましい。

【0081】

〔2.非水電解液電池〕

本発明の非水電解液電池は、少なくとも、上記の本発明の非水電解液と、負極と、正極とを含む。更には、セパレータや外装体等を含むことが好ましい。

30

【0082】

負極としては、特に限定されないが、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンが可逆的に挿入-脱離可能な材料が用いられることが好ましい。

【0083】

正極としては、特に限定されないが、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンが可逆的に挿入-脱離可能な材料が用いられることが好ましい。

【0084】

例えばカチオンがリチウムの場合、負極材料としてリチウム金属、リチウムと他の金属との合金及び金属間化合物やリチウムを吸蔵および放出することが可能な種々の炭素材料、金属酸化物、金属窒化物、活性炭、導電性ポリマー等が用いられる。上記の炭素材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素や(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素(ハードカーボンとも呼ばれる)や(002)面の面間隔が0.37nm以下の黒鉛などが挙げられ、後者は、人造黒鉛、天然黒鉛などが用いられる。

40

【0085】

例えばカチオンがリチウムの場合、正極材料として $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物のCo、Mn、Ni等の遷移金属が複数混合したもの、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部が他の遷移金属以外の金属に置換されたもの、

50

オリピンと呼ばれる LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 等の遷移金属のリン酸化合物、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物、 TiS_2 、 FeS 等の硫化物、あるいはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、及びポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマー、カーボン材料等が使用される。

【0086】

正極や負極材料には、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、又は黒鉛、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、又はSBR樹脂等が加えられ、更にシート状に成型された電極シートを用いることができる。

【0087】

正極と負極の接触を防ぐためのセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、紙、又はガラス繊維等で作られた不織布や多孔質シートが使用される。

10

【0088】

以上の各要素からコイン状、円筒状、角形、又はアルミラミネートシート型等の形状の電気化学デバイスが組み立てられる。

【実施例】

【0089】

以下、本発明について、更に実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例の記載によって何ら限定されるものではない。

【0090】

<合成例1：化合物(1a)の合成>

20

50mlナスフラスコにEMC 7.0g、水0.07gを入れた後、フルオロスルホニルイソシアネート1.00gをゆっくりと加えた。発泡が終息した後、水素化リチウム0.07gを加え、一晚攪拌した。反応液を濾過することにより、目的物が14.7質量%溶解した、EMC溶液7.8g(目的物0.8g、回収率86%)を得た。

化合物(1a)：

^{19}F -NMR [基準物質； CFCl_3 、重溶媒 CD_3CN]、ppm；50.46 (s、2F).

^{13}C -NMR [基準物質； CD_3CN 、重溶媒 CD_3CN]、ppm；166.36 (s、1C)

【0091】

30

〔実施例及び比較例の非水電解液の調製〕

<比較例1-1>

(LiPF_6 溶液の調製)

露点-60以下のグローブボックス内において、EC、FEC、EMC及びDMCを、EC:FEC:EMC:DMC=2:1:3:4の体積比率で混合させた。その後、内温を40以下に保ちながら非水電解液の総量に対して1.0mol/Lの濃度となる量の LiPF_6 を添加し、攪拌して完全に溶解させる事で LiPF_6 溶液を得た。これを比較非水電解液1-1とした。

【0092】

<実施例1-1>

40

(非水電解液1-1の調製)

露点-60以下のグローブボックス内において、EC、FEC、EMC及びDMCを、EC:FEC:EMC:DMC=2:1:3:4の体積比率で混合させた。その後、内温を40以下に保ちながら非水電解液の総量に対して1.0mol/Lの濃度となる量の LiPF_6 を加え、一般式(1)で表される化合物に該当する化合物(1a)を、非水有機溶媒と溶質と当該化合物(1a)の総量に対して0.5質量%の濃度となるように加え、1時間攪拌して溶解させることで実施例1-1の非水電解液1-1を調製した。

【0093】

<実施例1-2~1-7、比較例1-2~1-5>

(非水電解液1-2~1-7、及び比較非水電解液1-2~1-5の調製)

50

一般式(1)で表される化合物(及び比較化合物)の種類や添加量を表1に記載のように変更した以外は非水電解液1-1の調製と同様にして、非水電解液1-2~1-7、及び比較非水電解液1-2~1-5を得た。

【0094】

<実施例2-1~2-3、比較例2-1~2-3>

(非水電解液2-1~2-3、及び比較非水電解液2-1~2-3の調製)

更に、その他の添加剤として、ビニレンカーボネートを非水電解液の総量に対して表2に記載の濃度となるように添加し、溶解させた以外は、非水電解液1-2、1-5、1-7、比較非水電解液1-1、1-3、1-5の調製と同様にして、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3をそれぞれ得た。

10

【0095】

<実施例3-1~3-3、比較例3-1~3-3>

(非水電解液3-1~3-3、及び比較非水電解液3-1~3-3の調製)

ビニレンカーボネートをビス(オキサラト)ホウ酸リチウムに変更した以外は、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3の調製と同様にして、非水電解液3-1~3-3、比較非水電解液3-1~3-3をそれぞれ得た。

【0096】

<実施例4-1~4-3、比較例4-1~4-3>

(非水電解液4-1~4-3、及び比較非水電解液4-1~4-3の調製)

ビニレンカーボネートをジフルオロオキサラトホウ酸リチウムに変更した以外は、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3の調製と同様にして、非水電解液4-1~4-3、比較非水電解液4-1~4-3をそれぞれ得た。

20

【0097】

<実施例5-1~5-3、比較例5-1~5-3>

(非水電解液5-1~5-3、及び比較非水電解液5-1~5-3の調製)

ビニレンカーボネートをジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウムに変更した以外は、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3の調製と同様にして、非水電解液5-1~5-3、比較非水電解液5-1~5-3をそれぞれ得た。

【0098】

<実施例6-1~6-3、比較例6-1~6-3>

(非水電解液6-1~6-3、及び比較非水電解液6-1~6-3の調製)

ビニレンカーボネートをテトラフルオロオキサラトリン酸リチウムに変更した以外は、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3の調製と同様にして、非水電解液6-1~6-3、比較非水電解液6-1~6-3をそれぞれ得た。

30

【0099】

<実施例7-1~7-3、比較例7-1~7-3>

(非水電解液7-1~7-3、及び比較非水電解液7-1~7-3の調製)

ビニレンカーボネートをビス(フルオロスルホニル)イミドリチウムに変更した以外は、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3の調製と同様にして、非水電解液7-1~7-3、比較非水電解液7-1~7-3をそれぞれ得た。

40

【0100】

<実施例8-1~8-3、比較例8-1~8-3>

(非水電解液8-1~8-3、及び比較非水電解液8-1~8-3の調製)

ビニレンカーボネートを1,3-プロペンスルトンに変更した以外は、非水電解液2-1~2-3、比較非水電解液2-1~2-3の調製と同様にして、非水電解液8-1~8-3、比較非水電解液8-1~8-3をそれぞれ得た。

【0101】

下記表1~8中、DFPはジフルオロリン酸リチウムを、FSはフルオロスルホン酸リチウムを、VCはビニレンカーボネートを、BOBはビス(オキサラト)ホウ酸リチウムを、DFOBはジフルオロオキサラトホウ酸リチウムを、DFBOPはジフルオロビス(

50

オキサト)リン酸リチウムを、TFOPはテトラフルオロオキサトリン酸リチウムを、FSIはビス(フルオロスルホニル)イミドリチウムを、PRSは1,3-プロペンスルトンを意味する。

【0102】

下記表1~8において、一般式(1)で表される化合物(並びに比較化合物DFP及びFS)の添加量は、非水溶媒と溶質と当該化合物の総量に対する濃度を表したものである。また、その他の添加剤の添加量は、非水溶媒と溶質と当該化合物及び当該その他の添加剤の総量に対する濃度を表したものである。

【0103】

〔非水電解液電池の作製〕

(NCM622正極の作製)

LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂粉末90質量%に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFとも記載する)を5質量%、導電材としてアセチレンブラックを5質量%混合し、更にN-メチル-2-ピロリドンを添加し、正極合材ペーストを作製した。このペーストをアルミニウム箔(A1085)の両面に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、4×5cmに打ち抜くことで試験用NCM622正極を得た。

10

【0104】

(人造黒鉛負極の作製)

人造黒鉛粉末90質量%、バインダーとしてPVDFを5質量%、導電材としてアセチレンブラックを5質量%混合し、負極合材ペーストを作製した。このペーストを銅箔の片面に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、4×5cmに打ち抜くことで試験用人造黒鉛負極を得た。

20

【0105】

(非水電解液電池の作製)

露点-50以下のアルゴン雰囲気、上述のNCM622正極に端子を溶接した後に、その両側をポリエチレン製セパレータ(5×6cm)2枚で挟み、更にその外側を予め端子を溶接した人造黒鉛負極2枚で、負極活物質面が正極活物質面と対向するように挟み込んだ。そして、それらを一辺の開口部が残されたアルミラミネートの袋に入れ、非水電解液を真空注液した後に、開口部を熱で封止する事によって、実施例及び比較例のアルミラミネート型の非水電解液電池を作製した。なお、非水電解液として表1~8に記載のものをを用いた。

30

【0106】

〔評価〕

- 初期充放電 -

非水電解液電池を25℃恒温槽に入れその状態で充放電装置と接続した。3mAで4.3Vまで充電を行った。4.3Vを1時間維持した後に、6mAで3.0Vまで放電を行った。これを充放電1サイクルとし、計3サイクルの充放電を行って電池を安定化させた。
<初期抵抗測定>

初期充放電後25℃、6mAで4.3Vまで充電し、そのままインピーダンス測定により抵抗値を測定した。

40

【0107】

表1~8のそれぞれにおいて、一般式(1)で表される化合物、及び比較化合物のいずれも添加しなかった比較非水電解液を用いた比較例(表1においては比較例1-1、表2においては比較例2-1、表3においては比較例3-1、表4においては比較例4-1、表5においては比較例5-1、表6においては比較例6-1、表7においては比較例7-1、表8においては比較例8-1)の初期抵抗の値を100とし、それぞれの実施例及び比較例の初期抵抗の評価結果を相対値として示した。

【0108】

50

【表 1】

	非水電解液	一般式(1)で 表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 1-1	非水電解液 1-1	(1a)	0.5	—	—	70.1
実施例 1-2	非水電解液 1-2	(1a)	1.0	—	—	64.9
実施例 1-3	非水電解液 1-3	(1e)	0.3	—	—	83.6
実施例 1-4	非水電解液 1-4	(1e)	0.5	—	—	82.6
実施例 1-5	非水電解液 1-5	(1e)	1.0	—	—	78.6
実施例 1-6	非水電解液 1-6	(1w)	0.5	—	—	82.3
実施例 1-7	非水電解液 1-7	(1w)	1.0	—	—	78.3
比較例 1-1	比較非水電解液 1-1	—	—	—	—	100
比較例 1-2	比較非水電解液 1-2	DFP	0.5	—	—	87.6
比較例 1-3	比較非水電解液 1-3	DFP	1.0	—	—	85.3
比較例 1-4	比較非水電解液 1-4	FS	0.5	—	—	90.8
比較例 1-5	比較非水電解液 1-5	FS	1.0	—	—	87.7

10

20

【0109】

【表 2】

	非水電解液	一般式(1)で 表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 2-1	非水電解液 2-1	(1a)	1.0	VC	1.0	67.2
実施例 2-2	非水電解液 2-2	(1e)	1.0	VC	1.0	83.4
実施例 2-3	非水電解液 2-3	(1w)	1.0	VC	1.0	83.2
比較例 2-1	比較非水電解液 2-1	—	—	VC	1.0	100
比較例 2-2	比較非水電解液 2-2	DFP	1.0	VC	1.0	88.2
比較例 2-3	比較非水電解液 2-3	FS	1.0	VC	1.0	90.7

30

40

【0110】

50

【表 3】

	非水電解液	一般式(1)で表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 3-1	非水電解液 3-1	(1a)	1.0	BOB	1.0	64.9
実施例 3-2	非水電解液 3-2	(1e)	1.0	BOB	1.0	66.3
実施例 3-3	非水電解液 3-3	(1w)	1.0	BOB	1.0	66.2
比較例 3-1	比較非水電解液 3-1	—	—	BOB	1.0	100
比較例 3-2	比較非水電解液 3-2	DFP	1.0	BOB	1.0	88.8
比較例 3-3	比較非水電解液 3-3	FS	1.0	BOB	1.0	91.2

10

【0111】

【表 4】

	非水電解液	一般式(1)で表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 4-1	非水電解液 4-1	(1a)	1.0	DFOB	1.0	56.4
実施例 4-2	非水電解液 4-2	(1e)	1.0	DFOB	1.0	68.8
実施例 4-3	非水電解液 4-3	(1w)	1.0	DFOB	1.0	68.6
比較例 4-1	比較非水電解液 4-1	—	—	DFOB	1.0	100
比較例 4-2	比較非水電解液 4-2	DFP	1.0	DFOB	1.0	74.7
比較例 4-3	比較非水電解液 4-3	FS	1.0	DFOB	1.0	76.8

20

30

【0112】

【表 5】

	非水電解液	一般式(1)で表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 5-1	非水電解液 5-1	(1a)	1.0	DFBOP	1.0	64.5
実施例 5-2	非水電解液 5-2	(1e)	1.0	DFBOP	1.0	80.7
実施例 5-3	非水電解液 5-3	(1w)	1.0	DFBOP	1.0	80.3
比較例 5-1	比較非水電解液 5-1	—	—	DFBOP	1.0	100
比較例 5-2	比較非水電解液 5-2	DFP	1.0	DFBOP	1.0	87.9
比較例 5-3	比較非水電解液 5-3	FS	1.0	DFBOP	1.0	90.4

40

50

【 0 1 1 3 】

【 表 6 】

	非水電解液	一般式(1)で表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 6-1	非水電解液 6-1	(1a)	1.0	TFOP	1.0	66.2
実施例 6-2	非水電解液 6-2	(1e)	1.0	TFOP	1.0	79.6
実施例 6-3	非水電解液 6-3	(1w)	1.0	TFOP	1.0	79.2
比較例 6-1	比較非水電解液 6-1	—	—	TFOP	1.0	100
比較例 6-2	比較非水電解液 6-2	DFP	1.0	TFOP	1.0	87.0
比較例 6-3	比較非水電解液 6-3	FS	1.0	TFOP	1.0	90.1

10

【 0 1 1 4 】

【 表 7 】

	非水電解液	一般式(1)で表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 7-1	非水電解液 7-1	(1a)	1.0	FSI	1.0	65.0
実施例 7-2	非水電解液 7-2	(1e)	1.0	FSI	1.0	82.9
実施例 7-3	非水電解液 7-3	(1w)	1.0	FSI	1.0	82.6
比較例 7-1	比較非水電解液 7-1	—	—	FSI	1.0	100
比較例 7-2	比較非水電解液 7-2	DFP	1.0	FSI	1.0	85.2
比較例 7-3	比較非水電解液 7-3	FS	1.0	FSI	1.0	87.7

20

30

【 0 1 1 5 】

40

50

【表 8】

	非水電解液	一般式(1)で 表される化合物		その他の添加剤		初期抵抗 (相対 値)
		種類	添加量 [質量%]	種類	添加量 [質量%]	
実施例 8-1	非水電解液 8-1	(1a)	1.0	PRS	1.0	68.7
実施例 8-2	非水電解液 8-2	(1e)	1.0	PRS	1.0	82.7
実施例 8-3	非水電解液 8-3	(1w)	1.0	PRS	1.0	82.5
比較例 8-1	比較非水電解液 8-1	—	—	PRS	1.0	100
比較例 8-2	比較非水電解液 8-2	DFP	1.0	PRS	1.0	86.8
比較例 8-3	比較非水電解液 8-3	FS	1.0	PRS	1.0	87.8

10

【0116】

表 1 ~ 8 から明らかなように、本発明の一般式(1)で表される化合物を含む非水電解液を用いた非水電解液電池は、初期抵抗が低く、優れていることが分かる。

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (72)発明者 寺田 良介
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 高橋 幹弘
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 森中 孝敬
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 江崎 亮太
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 岩崎 進
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 山内 美幸
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 河端 渉
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 三浦 雅大
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- 審査官 田代 吉成
- (56)参考文献 Faiz Ahmed et al. , Novel divalent organo-lithium salts with high electrochemical and thermal stability for aqueous rechargeable Lilon batteries , Electrochimica Acta , 298 , 2024年
, pp709-716
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9
C 0 7 C 3 0 7 / 0 2