(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-105370
(P2016-105370A)
(43)公開日　平成28年6月9日(2016.6.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/0567	***(2010.01)***	H01M	10/0567	5H029
H01M 10/0568	***(2010.01)***	H01M	10/0568	
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/052	
H01M 10/0569	***(2010.01)***	H01M	10/0569	
H01M 10/054	***(2010.01)***	H01M	10/054	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 31 頁）

(21)出願番号　特願2014-243288 (P2014-243288)
(22)出願日　平成26年12月1日 (2014.12.1)

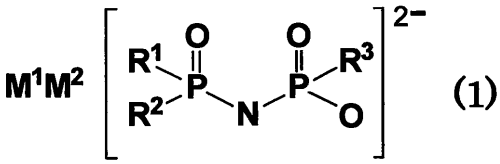
(71)出願人　000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地
(74)代理人　100108671
弁理士　西　義之
(72)発明者　森中　孝敬
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内
(72)発明者　久保　誠
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内
(72)発明者　河端　渉
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内

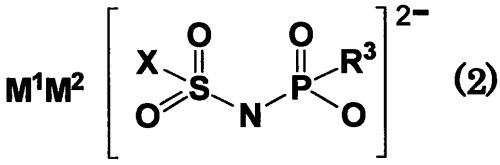
最終頁に続く

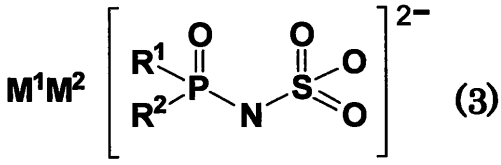
(54)【発明の名称】非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池

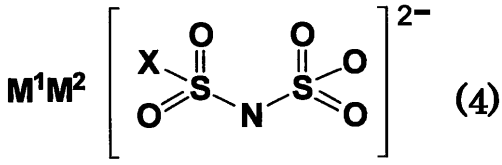
(57)【要約】　（修正有）
【課題】－３０℃以下での低温出力特性、４５℃以上の高温でのサイクル特性に優れた非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池の提供。
【解決手段】非水溶媒、溶質、及び、特定の構造の２価のイミドアニオンを有する塩を含有する、非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
非水溶媒、溶質、及び、少なくとも１種の下記一般式（１）～（４）で示される２価のイミドアニオンを有する塩を含有することを特徴とする、非水電解液電池用電解液。


(1)


(2)


(3)


(4)

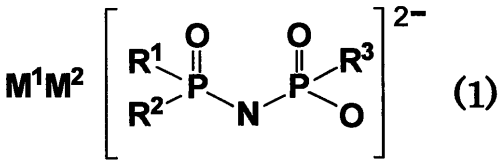
［式（１）～（３）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3} はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０の、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。
式（２）及び（４）中、Ｘは、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基、炭素数が２～１０のアルケニル基、炭素数が２～１０のアルキニル基、炭素数が３～１０の、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、炭素数が６～１０のアリール基、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０の、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。Ｍ^{1}、Ｍ^{2}はそれぞれ互いに独立して、プロトン、金属カチオンまたはオニウムカチオンである。］
【請求項２】
前記イミドアニオンを有する塩が、少なくとも一つのＰ－Ｆ結合またはＳ－Ｆ結合を有することを特徴とする、請求項１に記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項３】
前記Ｒ^{1}～Ｒ^{3}が、フッ素原子、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が

２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることを特徴とする、請求項１に記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項４】
前記アルケニルオキシ基が、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基からなる群から選択され、前記アルキニルオキシ基が、２－プロピニルオキシ基、１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項３に記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項５】
前記Ｘが、フッ素原子、炭素数が１～１０のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることを特徴とする、請求項１に記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項６】
前記アルコキシ基が、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基からなる群から選択され、前記アルケニルオキシ基が、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基からなる群から選択され、前記アルキニルオキシ基が、２－プロピニルオキシ基、１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項５に記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項７】
前記イミドアニオンを有する塩中のイミドアニオンの対カチオンM^1及びM^2が、プロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及びテトラアルキルホスホニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一つのカチオンであることを特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項８】
前記イミドアニオンを有する塩の濃度が、非水電解液電池用電解液の総量に対して０．０１～５．０質量％の範囲であることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項９】
前記溶質が、$LiPF_6$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiP(C_2O_4)_3$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiN(F_2PO)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_4$、$NaPF_6$、$NaPF_2(C_2O_4)_2$、$NaPF_4(C_2O_4)$、$NaP(C_2O_4)_3$、$NaBF_2(C_2O_4)$、$NaB(C_2O_4)_2$、$NaPO_2F_2$、$NaN(F_2PO)_2$、$NaN(FSO_2)_2$、$NaN(CF_3SO_2)_2$、及び$NaBF_4$からなる群から選ばれる少なくとも一つの溶質であることを特徴とする、請求項１～８のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項１０】
前記非水溶媒が、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、スルホキシド化合物、及びイオン液体からなる群から選ばれる少なくとも一つの非水溶媒であることを特徴とする、請求項１～９のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。
【請求項１１】
少なくとも、正極と、負極と、請求項１～１０のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液とを備えることを特徴とする、非水電解液電池。

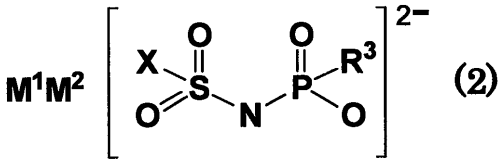
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液二次電池を構成する非水電解液電池用電解液及びそれを用いた非水電解液電池に関するものである。

【背景技術】
【０００２】
近年、情報関連機器、又は通信機器、即ちパソコン、ビデオカメラ、デジタルスチールカメラ、携帯電話等の小型機器で、かつ高エネルギー密度を必要とする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、電力貯蔵等の大型機器で、かつパワーを必要とする用途向けの蓄電システムが注目を集めている。その一つの候補としてリチウムイオン電池、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタ、ナトリウムイオン電池等の非水電解液電池が盛んに開発されている。
【０００３】
これらの非水電解液電池は既に実用化されているものも多いが、各特性に於いて種々の用途で満足できるものではない。特に、電気自動車等の車載用途等の場合、寒冷時期においても高い入出力特性が要求されるため、低温特性の向上が重要であり、さらに高温環境下で繰り返し充放電させた場合においてもその特性を維持する（内部抵抗の増加が少ない）といった高温サイクル特性が要求される。
【０００４】
これまで非水電解液電池の高温特性及び充放電を繰り返した場合の電池特性（サイクル特性）を改善する手段として、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。例えば、特許文献１には、電解液にビニレンカーボネートを添加することにより、電池特性を向上させることが提案されている。しかしながら、高温での電池特性は向上するものの内部抵抗の上昇が著しく低温特性が低下してしまうことが課題となっている。また、電解液にイミド塩を添加する検討も数多く行われおり、例えば、特定のスルホンイミド塩やホスホリルイミド塩とオキサラト錯体とを組み合わせることで高温サイクル特性や高温貯蔵特性の劣化を抑制する方法（特許文献２）、特定のスルホンイミド塩とフルオロリン酸塩とを組み合わせることでサイクル特性や出力特性の劣化を抑制する方法（特許文献３）等が提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０００－１２３８６７号公報
【特許文献２】特開２０１３－０５１１２２号公報
【特許文献３】特開２０１３－０３０４６５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
先行技術文献に開示されている非水電解液を用いた非水電解液電池により得られる低温特性、及び高温サイクル特性は、十分に満足のいくものではなく改善の余地があった。本発明は、－３０℃以下での優れた低温出力特性や４５℃以上の高温での優れたサイクル特性を発揮することができる非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、かかる問題を解決するために鋭意検討の結果、非水溶媒と溶質とを含む非水電解液電池用非水電解液において、特定の構造の２価のイミドアニオンを有する塩を電解液に含有させることにより、該電解液を非水電解液電池に用いた場合に、該非水電解液電池が優れた低温出力特性及び高温サイクル特性を発揮できることを見出し、本発明に至った。
【０００８】
すなわち本発明は、非水溶媒、溶質、及び、少なくとも１種の下記一般式（１）～（４

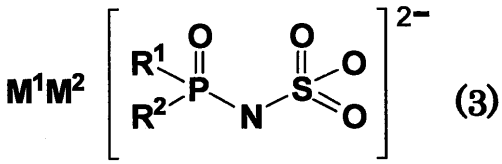
）で示される２価のイミドアニオンを有する塩（以降、単に「イミドアニオンを有する塩」と記載する場合がある）を含有することを特徴とする、非水電解液電池用電解液（以降、単に「非水電解液」または「電解液」と記載する場合がある）を提供するものである。



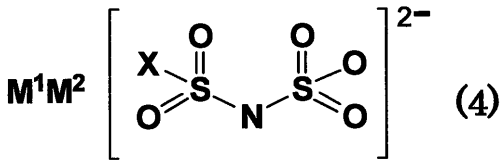
(1)



(2)



(3)



(4)

［式（１）～（３）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3} はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０の、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。
式（２）及び（４）中、Ｘは、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基、炭素数が２～１０のアルケニル基、炭素数が２～１０のアルキニル基、炭素数が３～１０の、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、炭素数が６～１０のアリール基、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０の、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。Ｍ^{1}、Ｍ^{2}はそれぞれ互いに独立して、プロトン、金属カチオンまたはオニウムカチオンである。］

【０００９】

本発明による電池特性向上の作用機構については、明確ではないが、本発明のイミドアニオンを有する塩は、正極と電解液との界面、及び負極と電解液との界面において一部分解し、皮膜を形成すると考えられる。この皮膜は、非水溶媒や溶質と活物質との間の直接の接触を抑制して非水溶媒や溶質の分解を防ぎ、電池性能の劣化を抑制する。また、メカニズムは定かではないが、イミドアニオンにリン酸イオン部位（－Ｐ（＝Ｏ）Ｒ^{3}Ｏ$^{－}$）

または、スルホン酸イオン部位（－ＳＯ$_3^-$）を有することが重要で、上記皮膜にリン酸イオン部位またはスルホン酸イオン部位が取り込まれることで、形成した皮膜の電荷に偏りが生じ、リチウム導電性の高い、すなわち抵抗の小さい皮膜（出力特性が良好な皮膜）となっていると考えられる。さらに、上記の効果は、イミドアニオンに電子吸引性の高い部位（例えばフッ素原子や含フッ素アルコキシ基）が含まれることで電荷の偏りがより大きくなり、より抵抗の小さい皮膜（出力特性がより良好な皮膜）が形成されると考えられる。以上の理由から、本発明のイミドアニオンを有する塩を含有する非水電解液により、高温サイクル特性と低温出力特性の向上効果が発現すると推測される。

【００１０】

上記イミドアニオンを有する塩が、少なくとも一つのＰ－Ｆ結合またはＳ－Ｆ結合を有すると、より優れた低温特性が得られるため好ましい。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さらに向上することが出きるため、さらに好ましい。

【００１１】

上記Ｒ^1～Ｒ^{3}が、フッ素原子、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であると、より優れた高温サイクル特性が得られるため好ましい。

また、上記アルケニルオキシ基の炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が多いと電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。炭素数が６以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特に、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基からなる群から選択される基であると、高温サイクル特性及び低温出力特性により優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

また、上記アルキニルオキシ基の炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が多いと電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。炭素数が６以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特に、２－プロピニルオキシ基、１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択される基であると、高温サイクル特性及び低温出力特性により優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

【００１２】

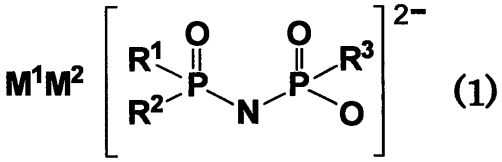
上記Ｘが、フッ素原子、炭素数が１～１０のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であると、より優れた高温サイクル特性が得られるため好ましい。

また、上記アルコキシ基の炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が多いと電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。炭素数が６以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基からなる群から選択される基であると、高温サイクル特性及び低温出力特性により優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

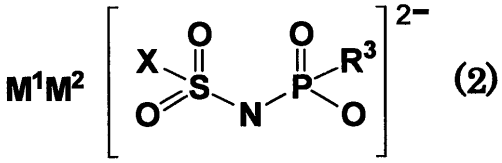
また、上記アルケニルオキシ基の炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が多いと電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。炭素数が６以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特に、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基からなる群から選択される基であると、高温サイクル特性及び低温出力特性により優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

また、上記アルキニルオキシ基の炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が多いと電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。炭素数が６以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特に、２－プロピニルオキシ基、１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択される基であると、高温サイクル特性及び低温出力特性により優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

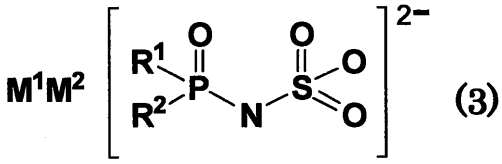
【００１３】
上記イミドアニオンを有する塩中のイミドアニオンの対カチオンM^1及びM^2が、プロトン、アルカリ金属カチオン、又はオニウムカチオンであることが好ましい。その中でも、非水電解液における溶解度やイオン電導度を考慮すると、プロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及びテトラアルキルホスホニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一つのカチオンであることがより好ましい。
【００１４】
上記イミドアニオンを有する塩の濃度の下限は、非水電解液電池用電解液の総量に対して０．０１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上がさらに好ましい。また、該濃度の上限は５．０質量％以下が好ましく、４．０質量％以下がより好ましく、３．０質量％以下がさらに好ましい。上記濃度が０．０１質量％を下回ると、電池特性を向上させる効果が十分に得られ難いため好ましくない。一方、上記濃度が５．０質量％を超えると、それ以上の効果は得られずに無駄であるだけでなく、電解液の粘度が上昇しイオン伝導度が低下する傾向があり、抵抗が増加し電池性能の劣化を引き起こし易いため好ましくない。これらのイミドアニオンを有する塩は、５．０質量％を超えない範囲であれば一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み合わせ、比率で混合して用いても良い。
【００１５】
また、上記溶質が、$LiPF_6$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiP(C_2O_4)_3$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiN(F_2PO)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_4$、$NaPF_6$、$NaPF_2(C_2O_4)_2$、$NaPF_4(C_2O_4)$、$NaP(C_2O_4)_3$、$NaBF_2(C_2O_4)$、$NaB(C_2O_4)_2$、$NaPO_2F_2$、$NaN(F_2PO)_2$、$NaN(FSO_2)_2$、$NaN(CF_3SO_2)_2$、及び$NaBF_4$からなる群から選ばれる少なくとも一つの溶質であることが好ましい。
【００１６】
上記非水溶媒が、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、スルホキシド化合物、及びイオン液体からなる群から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。
【００１７】
また、本発明は、少なくとも、正極と、負極と、上記の非水電解液電池用電解液とを備えることを特徴とする、非水電解液電池を提供するものである。
【発明の効果】
【００１８】
本発明の非水電解液電池用電解液を非水電解液電池に用いた場合に、－３０℃以下での優れた低温出力特性や４５℃以上の高温での優れたサイクル特性を発揮することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
以下、本発明について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。
【００２０】
本発明の非水電解液電池用電解液は、非水溶媒、溶質、及び、少なくとも１種の下記一般式（１）～（４）で示される２価のイミドアニオンを有する塩を含有することを特徴とする、非水電解液電池用電解液である。



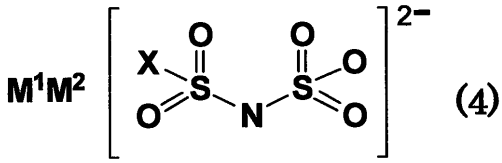
(1)



(2)



(3)



(4)

［式（１）～（３）中、R^1～R^3 はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０の、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。

式（２）及び（４）中、Ｘは、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基、炭素数が２～１０のアルケニル基、炭素数が２～１０のアルキニル基、炭素数が３～１０の、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、炭素数が６～１０のアリール基、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０の、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。M^1、M^2 はそれぞれ互いに独立して、プロトン、金属カチオンまたはオニウムカチオンである。］

【００２１】

上記イミドアニオンを有する塩中のイミドアニオンの対カチオンとしては、プロトンや、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属カチオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等のアルカリ土類金属カチオン、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルホスホニウム等のオニウムカチオン（対カチオンが１価のカチオンである場合は、２種類のカチオンを混合してもよい。また、例えば、M^1 が２価のカチオンであればM^2 は存在しない）が挙げられる。

【００２２】

上記一般式（１）～（３）において、R^1～R^3 で表される、アルコキシ基としては、

例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基、ペンチルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、２，２－ジフルオロエトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロポキシ基等の炭素原子数１～１０のアルコキシ基や含フッ素アルコキシ基が挙げられ、アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、２－ブテニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基、及び１，３－ブダジエニルオキシ基等の炭素原子数２～１０のアルケニルオキシ基や含フッ素アルケニルオキシ基が挙げられ、アルキニルオキシ基としては、例えば、エチニルオキシ基、２－プロピニルオキシ基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基等の炭素原子数２～１０のアルキニルオキシ基や含フッ素アルキニルオキシ基が挙げられ、シクロアルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基等の炭素数が３～１０のシクロアルコキシ基や含フッ素シクロアルコキシ基が挙げられ、シクロアルケニルオキシ基としては、例えば、シクロペンテニルオキシ基、及びシクロヘキセニルオキシ基等の炭素数が３～１０のシクロアルケニルオキシ基や含フッ素シクロアルケニルオキシ基が挙げられ、アリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、及びキシリルオキシ基等の炭素原子数６～１０のアリールオキシ基や含フッ素アリールオキシ基が挙げられる。

【００２３】

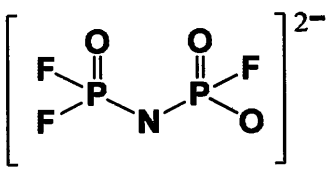
上記一般式（２）及び（４）において、Ｘで表される、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、トリフルオロメチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基等の炭素原子数１～１０のアルキル基や含フッ素アルキル基が挙げられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、及び１，３－ブダジエニル基等の炭素原子数２～１０のアルケニル基や含フッ素アルケニル基が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、２－プロピニル基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニル基等の炭素原子数２～１０のアルキニル基や含フッ素アルキニル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数が３～１０のシクロアルキル基や含フッ素シクロアルキル基が挙げられ、シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンテニル基、及びシクロヘキセニル基等の炭素数が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が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、及びキシリル基等の炭素原子数６～１０のアリール基や含フッ素アリール基が挙げられる。

【００２４】

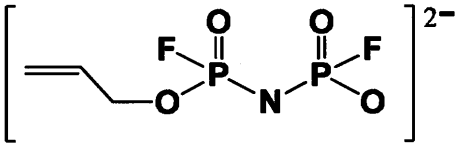
上記一般式（１）～（４）中で記載された２価のイミドアニオンとしては、より具体的には、例えば以下の化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１８等が挙げられる。但し、本発明で用いられるイミドアニオンは、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

【００２５】

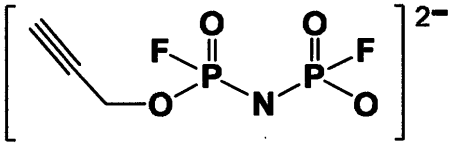
化合物Ｎｏ．１



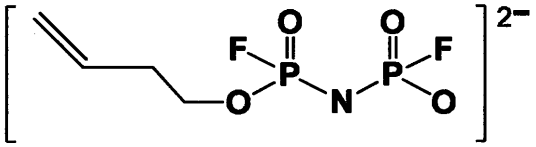
化合物Ｎｏ．２



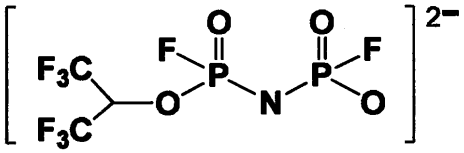
化合物Ｎｏ．３



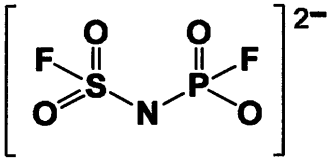
化合物Ｎｏ．４



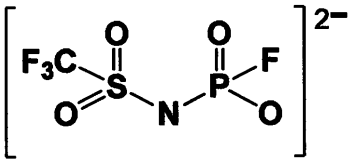
化合物Ｎｏ．５



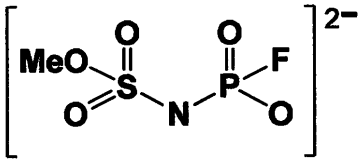
化合物Ｎｏ．６



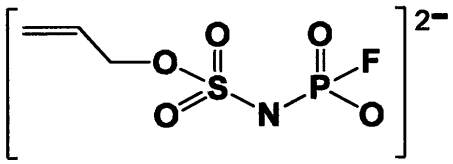
化合物Ｎｏ．７



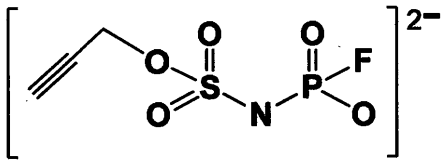
化合物Ｎｏ．８



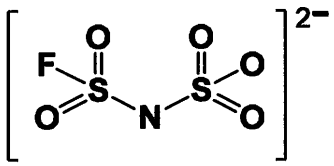
化合物Ｎｏ．９



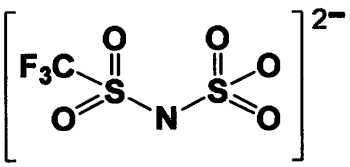
化合物Ｎｏ．１０



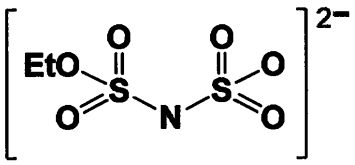
化合物Ｎｏ．１１



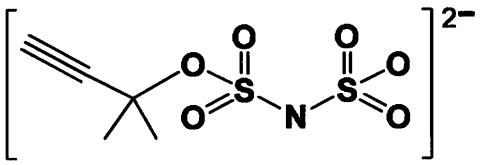
化合物Ｎｏ．１２



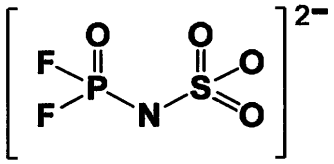
化合物Ｎｏ．１３



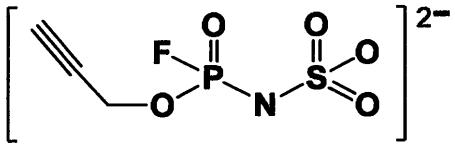
化合物Ｎｏ．１４



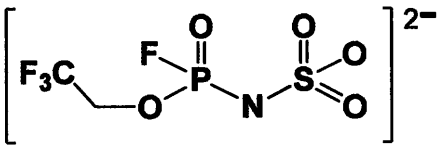
化合物Ｎｏ．１５



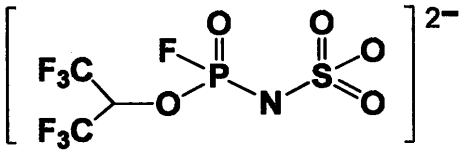
化合物Ｎｏ．１６



化合物Ｎｏ．１７



化合物Ｎｏ．１８



【００２６】
上記一般式（１）～（４）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するリン酸アミド（$H_2NP(=O)R^3O^-$)やスルファミン酸（$H_2NSO_3^-$）と、対応するホスホニルクロリド（$P(=O)R^1R^2Cl$）やスルホニルクロリド（XSO_2Cl）を有機塩基または無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。
【００２７】
本発明の非水電解液電池用電解液に用いる非水溶媒の種類は、特に限定されず、任意の非水溶媒を用いることができる。具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホン化合物やスルホキシド化合物等が挙げられる。また、非水溶媒とはカテゴリーが異なるがイオン液体等も挙げることができる。また、本発明に用いる非水溶媒は、一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み合わせ、比率で混合して用いても良い。これらの中ではその酸化還元に対する電気化学的な安定性と熱や上記溶質との反応に関わる化学的安定性の観点から、特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。
【００２８】
本発明の非水電解液電池用電解液に用いる上記溶質の種類は、特に限定されず、任意の電解質塩を用いることができる。具体例としては、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合には、$LiPF_6$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiP(C_2O_4)_3$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiN(F_2PO)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_3(C_3F_7)_3$、$LiB(CF_3)_4$、$LiBF_3(C_2F_5)$などに代表される電解質塩が挙げられ、ナトリウムイオン電池の場合には、$NaPF_6$、$NaPF_2(C_2O_4)_2$、$NaPF_4(C_2O_4)$、$NaP(C_2O_4)_3$、$NaBF_2(C_2O_4)$、$NaB(C_2O_4)_2$、$NaPO_2F_2$、$NaN(F_2PO)_2$、$NaN(FSO_2)_2$

、$NaN(CF_3SO_2)_2$、$NaBF_4$、$NaClO_4$、$NaAsF_6$、$NaSbF_6$、$NaCF_3SO_3$、$NaN(C_2F_5SO_2)_2$、$NaN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$NaC(CF_3SO_2)_3$、$NaPF_3(C_3F_7)_3$、$NaB(CF_3)_4$、$NaBF_3(C_2F_5)$などに代表される電解質塩が挙げられる。これらの溶質は、一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み合わせ、比率で混合して用いても良い。中でも、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、$LiPF_6$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiP(C_2O_4)_3$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiN(F_2PO)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_4$、$NaPF_6$、$NaPF_2(C_2O_4)_2$、$NaPF_4(C_2O_4)$、$NaP(C_2O_4)_3$、$NaBF_2(C_2O_4)$、$NaB(C_2O_4)_2$、$NaPO_2F_2$、$NaN(F_2PO)_2$、$NaN(FSO_2)_2$、$NaN(CF_3SO_2)_2$、及び$NaBF_4$が好ましい。

【００２９】

上記溶質の好適な組合せとしては、例えば、$LiPF_2(C_2O_4)_2$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiP(C_2O_4)_3$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiN(F_2PO)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_4$からなる群から選ばれる少なくとも１つと、$LiPF_6$とを組み合わせたもの等が好ましい。

【００３０】

溶質として、$LiPF_2(C_2O_4)_2$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiP(C_2O_4)_3$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiPO_2F_2$、$LiN(F_2PO)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_4$からなる群から選ばれる少なくとも１つと、$LiPF_6$とを組み合わせて使用した場合の比率（$LiPF_6$を１モルとしたときのモル比）は、通常、１：０．００１～１：０．５、好ましくは１：０．０１～１：０．２の範囲である。上記のような比率で溶質を組み合わせて用いると種々の電池特性をさらに向上させる効果がある。一方、１：０．５よりも$LiPF_6$の割合が低いと電解液のイオン伝導度が低下し、抵抗が上昇してしまう傾向がある。

【００３１】

これら溶質の濃度については、特に制限はないが、下限は０．５ｍｏｌ／Ｌ以上が好ましく、０．７ｍｏｌ／Ｌ以上がより好ましく、０．９ｍｏｌ／Ｌ以上がさらに好ましい。また、上限は２．５ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましく、２．０ｍｏｌ／Ｌ以下がより好ましく、１．５ｍｏｌ／Ｌ以下がさらに好ましい。なお、複数種類の溶質を用いる場合も溶質の総量の濃度が上記の範囲であることが好ましい。０．５ｍｏｌ／Ｌを下回るとイオン伝導度が低下することにより非水電解液電池のサイクル特性、出力特性が低下する傾向があり、一方、２．５ｍｏｌ／Ｌを超えると非水電解液電池用電解液の粘度が上昇することにより、やはりイオン伝導度を低下させる傾向があり、非水電解液電池のサイクル特性、出力特性を低下させる恐れがある。

【００３２】

一度に多量の該溶質を非水溶媒に溶解すると、溶質の溶解熱のため液温が上昇することがある。該液温が著しく上昇すると、フッ素を含有した電解質塩の分解が促進されてフッ化水素が生成する恐れがある。フッ化水素は電池性能の劣化の原因となるため好ましくない。このため、該溶質を非水溶媒に溶解する際の液温は特に限定されないが、－２０～８０℃が好ましく、０～６０℃がより好ましい。

【００３３】

以上が本発明の非水電解液電池用電解液の基本的な構成についての説明であるが、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電池用電解液に一般的に用いられる添加剤を任意の比率で添加しても良い。具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ｔ－ブチルベンゼン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フルオロエチレンカーボネート、プロパンサルトン、スクシノニトリル、ジメチルビニレンカーボネート等の過充電防止効果、負極皮膜形成効果、正極

保護効果を有する化合物が挙げられる。また、リチウム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電池用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。

【００３４】

次に本発明の非水電解液電池の構成について説明する。本発明の非水電解液電池は、上記の本発明の非水電解液電池用電解液を用いることが特徴であり、その他の構成部材には一般の非水電解液電池に使用されているものが用いられる。即ち、カチオンの吸蔵及び放出が可能な正極及び負極、集電体、セパレータ、容器等から成る。

【００３５】

負極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、リチウム金属、リチウム金属と他の金属との合金、又は金属間化合物や種々の炭素材料（人造黒鉛、天然黒鉛など）、金属酸化物、金属窒化物、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、活性炭、導電性ポリマー等が用いられる。

炭素材料とは、例えば、易黒鉛化炭素や、（００２）面の面間隔が０．３７ｎｍ以上の難黒鉛化炭素（ハードカーボン）や、（００２）面の面間隔が０．３４ｎｍ以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解性炭素、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られるので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。また、非晶質炭素や非晶質炭素を表面に被覆した黒鉛材料は、材料表面と電解液との反応性が低くなるため、より好ましい。

【００３６】

正極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$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、オリビンと呼ばれる$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$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。

【００３７】

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、黒鉛、結着材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、ＳＢＲ樹脂等が加えられ、シート状に成型されることにより電極シートにすることができる。

【００３８】

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、及び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。

【００３９】

以上の各要素からコイン形、円筒形、角形、アルミラミネートシート型等の形状の非水電解液電池が組み立てられる。

【実施例】

【００４０】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【００４１】

［実施例１－１］

非水溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの体積比２：１：３：４の混合溶媒を用い、該溶媒中に溶質として$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように、２価のイミドアニオンを有する塩として上記化合物Ｎｏ．１のジリチウム塩を１．０質量％の濃度となるように溶解し、表１に示すように非水電解液電池用電解液を調製した。なお、上記の調製は、液温を２５℃に維持しながら行った。

【００４２】

この電解液を用いて$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$を正極材料、黒鉛を負極材料としてセルを作製し、実際に電池のサイクル特性、及び低温出力特性を評価した。試験用セルは以下のように作製した。

【００４３】

$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより、試験用正極体とした。また、黒鉛粉末９０質量％に、バインダーとして１０質量％のＰＶＤＦを混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、１５０℃で１２時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。そして、ポリエチレン製セパレータに電解液を浸み込ませてアルミラミネート外装の５０ｍＡｈセルを組み立てた。

以上のような方法で作製したセルを用いて充放電試験を実施し、高温サイクル特性、低温出力特性を評価した。評価結果を表４に示す。

【００４４】

［高温サイクル特性試験］

４５℃の環境温度での充放電試験を実施し、サイクル特性を評価した。充電は、４．３Ｖ、放電は３．０Ｖまで行い、電流密度５．７ｍＡ／cm^2で充放電サイクルを繰り返した。そして、２００サイクル後の放電容量維持率でセルの劣化の具合を評価した（サイクル特性評価）。放電容量維持率は下記式で求めた。

＜２００サイクル後の放電容量維持率＞

放電容量維持率（％）＝（２００サイクル後の放電容量／初放電容量）×１００

【００４５】

［低温出力特性試験］

２５℃の環境温度下、充電上限電圧４．３Ｖまで定電流定電圧法で、電流密度０．３８ｍＡ／cm^2で充放電を行った。このときの放電容量を放電容量Ａとする。この後、－３０℃の環境温度下、充電上限電圧４．３Ｖまで定電流定電圧法で、電流密度０．３８ｍＡ／cm^2で充電した後、放電終止電圧３．０Ｖまで電流密度９．５ｍＡ／cm^2の定電流で放電した。このときの放電容量を放電容量Ｂとし、「（放電容量Ｂ／放電容量Ａ）×１００」から求めた値を高出力容量維持率（％）とし、セルの低温出力特性を評価した。

【００４６】

［実施例１－２～１－１５５、比較例１－１～１－１７］

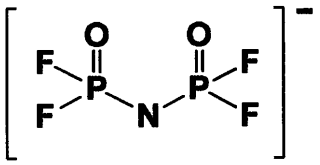
表１～３に示すように、溶質の種類と濃度（ｍｏｌ／Ｌ）およびイミドアニオンを有する塩の種類と濃度（質量％）を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液の調製、及びセルの作製を行い、電池の評価を実施した。評価結果を表４～６に示す。なお、実施例１－１～１－１５５、比較例１－１～１－１７の評価結果は、比較例１－１の値を１００とした場合の相対値である。

【００４７】

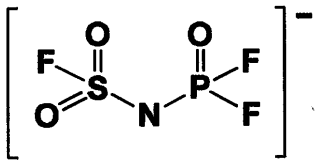
なお、比較例１－２～１－７においてイミドアニオンを有する塩として以下の化合物Ｎｏ．１９～２４を用いた。

【００４８】

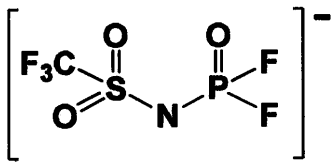
化合物Ｎｏ．１９



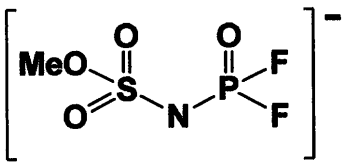
化合物Ｎｏ．２０



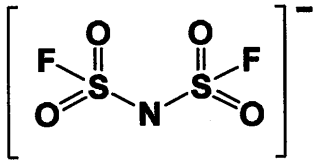
化合物Ｎｏ．２１



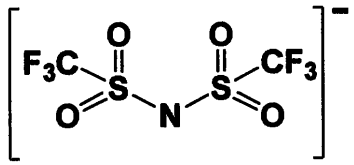
化合物Ｎｏ．２２



化合物Ｎｏ．２３



化合物Ｎｏ．２４



【００４９】

【表１】

	溶質１		溶質2		イミドアニオンを有する塩		
	種類	濃度 [mol/L]	種類	濃度 [mol/L]	化合物 No.	対カチオン	濃度 [質量%]
電解液No. 1	$LiPF_6$	1.0	なし	0	No.1	$2Li^+$	1.0
電解液No. 2							0.005
電解液No. 3							0.05
電解液No. 4							0.1
電解液No. 5							0.5
電解液No. 6							2.0
電解液No. 7							10.0
電解液No. 8					No.2		1.0
電解液No. 9					No.3		1.0
電解液No. 10					No.4		1.0
電解液No. 11					No.5		1.0
電解液No. 12					No.6		1.0
電解液No. 13					No.7		1.0
電解液No. 14					No.8		1.0
電解液No. 15					No.9		1.0
電解液No. 16					No.10		1.0
電解液No. 17					No.11		1.0
電解液No. 18					No.12		1.0
電解液No. 19					No.13		1.0
電解液No. 20					No.14		1.0
電解液No. 21					No.15		1.0
電解液No. 22					No.16		1.0
電解液No. 23					No.17		1.0
電解液No. 24					No.18		1.0
電解液No. 25					No.1	Li^+,H^+	1.0
電解液No. 26					No.6		1.0
電解液No. 27					No.7		1.0
電解液No. 28					No.10		1.0
電解液No. 29					No.11		1.0
電解液No. 30					No.15		1.0
電解液No. 31					No.16		1.0
電解液No. 32					No.1	Li^+,Na^+	1.0
電解液No. 33					No.6		1.0
電解液No. 34					No.7		1.0
電解液No. 35					No.10		1.0
電解液No. 36					No.11		1.0
電解液No. 37					No.15		1.0
電解液No. 38					No.16		1.0
電解液No. 39					No.1	Li^+,K^+	1.0
電解液No. 40					No.6		1.0
電解液No. 41					No.7		1.0
電解液No. 42					No.10		1.0
電解液No. 43					No.11		1.0
電解液No. 44					No.15		1.0
電解液No. 45					No.16		1.0
電解液No. 46					No.1	$Li^+,(C_2H_5)_4N^+$	1.0
電解液No. 47					No.6		1.0
電解液No. 48					No.7		1.0
電解液No. 49					No.10		1.0
電解液No. 50					No.11		1.0
電解液No. 51					No.15		1.0
電解液No. 52					No.16		1.0
電解液No. 53					No.1	$Li^+,(C_2H_5)_4P^+$	1.0
電解液No. 54					No.6		1.0
電解液No. 55					No.7		1.0
電解液No. 56					No.10		1.0
電解液No. 57					No.11		1.0
電解液No. 58					No.15		1.0
電解液No. 59					No.16		1.0

【００５０】

【表２】

	溶質１		溶質2		イミドアニオンを有する塩		
	種類	濃度 [mol/L]	種類	濃度 [mol/L]	化合物 No.	対カチオン	濃度 [質量%]
電解液No. 60	$LiPF_6$	1.0	なし	0	No.1	$2Na^+$	1.0
電解液No. 61					No.6		1.0
電解液No. 62					No.7		1.0
電解液No. 63					No.10		1.0
電解液No. 64					No.11		1.0
電解液No. 65					No.15		1.0
電解液No. 66					No.16		1.0
電解液No. 67					No.1	$2(C_2H_5)_4N^+$	1.0
電解液No. 68					No.6		1.0
電解液No. 69					No.7		1.0
電解液No. 70					No.10		1.0
電解液No. 71					No.11		1.0
電解液No. 72					No.15		1.0
電解液No. 73					No.16		1.0
電解液No. 74					No.1	$2(C_2H_5)_4P^+$	1.0
電解液No. 75					No.6		1.0
電解液No. 76					No.7		1.0
電解液No. 77					No.10		1.0
電解液No. 78					No.11		1.0
電解液No. 79					No.15		1.0
電解液No. 80					No.16		1.0
電解液No. 81			$LiPF_2(C_2O_4)_2$	0.001	No.1	$2Li^+$	1.0
電解液No. 82				0.01			1.0
電解液No. 83				0.05			1.0
電解液No. 84				0.1			1.0
電解液No. 85				0.2			1.0
電解液No. 86				0.5			1.0
電解液No. 87				0.1	No.6		1.0
電解液No. 88				0.1	No.7		1.0
電解液No. 89				0.1	No.10		1.0
電解液No. 90				0.1	No.11		1.0
電解液No. 91				0.1	No.15		1.0
電解液No. 92				0.1	No.16		1.0
電解液No. 93			$LiPF_4(C_2O_4)$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 94				0.1	No.6		1.0
電解液No. 95				0.1	No.7		1.0
電解液No. 96				0.1	No.10		1.0
電解液No. 97				0.1	No.11		1.0
電解液No. 98				0.1	No.15		1.0
電解液No. 99				0.1	No.16		1.0
電解液No. 100			$LiP(C_2O_4)_3$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 101				0.1	No.6		1.0
電解液No. 102				0.1	No.7		1.0
電解液No. 103				0.1	No.10		1.0
電解液No. 104				0.1	No.11		1.0
電解液No. 105				0.1	No.15		1.0
電解液No. 106				0.1	No.16		1.0
電解液No. 107			$LiBF_2(C_2O_4)$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 108				0.1	No.6		1.0
電解液No. 109				0.1	No.7		1.0
電解液No. 110				0.1	No.10		1.0
電解液No. 111				0.1	No.11		1.0
電解液No. 112				0.1	No.15		1.0
電解液No. 113				0.1	No.16		1.0
電解液No. 114			$LiB(C_2O_4)_2$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 115				0.1	No.6		1.0
電解液No. 116				0.1	No.7		1.0
電解液No. 117				0.1	No.10		1.0
電解液No. 118				0.1	No.11		1.0
電解液No. 119				0.1	No.15		1.0
電解液No. 120				0.1	No.16		1.0

【００５１】

【表３】

	溶質１		溶質２		イミドアニオンを有する塩		
	種類	濃度[mol/L]	種類	濃度[mol/L]	化合物 No.	対カチオン	濃度[質量%]
電解液No. 121	$LiPF_6$	1.0	$LiPO_2F_2$	0.1	No.1	$2Li^+$	1.0
電解液No. 122				0.1	No.6		1.0
電解液No. 123				0.1	No.7		1.0
電解液No. 124				0.1	No.10		1.0
電解液No. 125				0.1	No.11		1.0
電解液No. 126				0.1	No.15		1.0
電解液No. 127				0.1	No.16		1.0
電解液No. 128			$LiN(F_2PO)_2$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 129				0.1	No.6		1.0
電解液No. 130				0.1	No.7		1.0
電解液No. 131				0.1	No.10		1.0
電解液No. 132				0.1	No.11		1.0
電解液No. 133				0.1	No.15		1.0
電解液No. 134				0.1	No.16		1.0
電解液No. 135			$LiN(FSO_2)_2$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 136				0.1	No.6		1.0
電解液No. 137				0.1	No.7		1.0
電解液No. 138				0.1	No.10		1.0
電解液No. 139				0.1	No.11		1.0
電解液No. 140				0.1	No.15		1.0
電解液No. 141				0.1	No.16		1.0
電解液No. 142			$LiN(CF_3SO_2)_2$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 143				0.1	No.6		1.0
電解液No. 144				0.1	No.7		1.0
電解液No. 145				0.1	No.10		1.0
電解液No. 146				0.1	No.11		1.0
電解液No. 147				0.1	No.15		1.0
電解液No. 148				0.1	No.16		1.0
電解液No. 149			$LiBF_4$	0.1	No.1		1.0
電解液No. 150				0.1	No.6		1.0
電解液No. 151				0.1	No.7		1.0
電解液No. 152				0.1	No.10		1.0
電解液No. 153				0.1	No.11		1.0
電解液No. 154				0.1	No.15		1.0
電解液No. 155				0.1	No.16		1.0
電解液No. 156			なし	0	なし	－	0
電解液No. 157					No.19	Li^+	1.0
電解液No. 158					No.20		1.0
電解液No. 159					No.21		1.0
電解液No. 160					No.22		1.0
電解液No. 161					No.23		1.0
電解液No. 162					No.24		1.0
電解液No. 163			$LiPF_2(C_2O_4)_2$	0.1	なし	－	0
電解液No. 164			$LiPF_4(C_2O_4)$	0.1			0
電解液No. 165			$LiP(C_2O_4)_3$	0.1			0
電解液No. 166			$LiBF_2(C_2O_4)$	0.1			0
電解液No. 167			$LiB(C_2O_4)_2$	0.1			0
電解液No. 168			$LiPO_2F_2$	0.1			0
電解液No. 169			$LiN(F_2PO)_2$	0.1			0
電解液No. 170			$LiN(FSO_2)_2$	0.1			0
電解液No. 171			$LiN(CF_3SO_2)_2$	0.1			0
電解液No. 172			$LiBF_4$	0.1			0

【００５２】

【表４】

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量 維持率* [%]	高出力 容量維持率* [%]
実施例 1-1	No.1	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	黒鉛	120	127
実施例 1-2	No.2			103	104
実施例 1-3	No.3			110	110
実施例 1-4	No.4			114	115
実施例 1-5	No.5			117	122
実施例 1-6	No.6			113	115
実施例 1-7	No.7			107	105
実施例 1-8	No.8			116	118
実施例 1-9	No.9			117	117
実施例 1-10	No.10			118	115
実施例 1-11	No.11			115	117
実施例 1-12	No.12			118	125
実施例 1-13	No.13			113	111
実施例 1-14	No.14			114	113
実施例 1-15	No.15			118	114
実施例 1-16	No.16			117	116
実施例 1-17	No.17			115	123
実施例 1-18	No.18			108	108
実施例 1-19	No.19			109	107
実施例 1-20	No.20			112	107
実施例 1-21	No.21			117	124
実施例 1-22	No.22			118	120
実施例 1-23	No.23			116	122
実施例 1-24	No.24			115	121
実施例 1-25	No.25			119	126
実施例 1-26	No.26			118	124
実施例 1-27	No.27			112	111
実施例 1-28	No.28			116	115
実施例 1-29	No.29			115	122
実施例 1-30	No.30			117	122
実施例 1-31	No.31			117	120
実施例 1-32	No.32			119	125
実施例 1-33	No.33			117	123
実施例 1-34	No.34			111	110
実施例 1-35	No.35			116	114
実施例 1-36	No.36			113	121
実施例 1-37	No.37			115	123
実施例 1-38	No.38			117	118
実施例 1-39	No.39			115	120
実施例 1-40	No.40			113	118
実施例 1-41	No.41			108	107
実施例 1-42	No.42			113	109
実施例 1-43	No.43			111	116
実施例 1-44	No.44			112	118
実施例 1-45	No.45			113	114
実施例 1-46	No.46			114	121
実施例 1-47	No.47			113	120
実施例 1-48	No.48			108	108
実施例 1-49	No.49			112	113
実施例 1-50	No.50			110	115
実施例 1-51	No.51			113	115
実施例 1-52	No.52			113	114
実施例 1-53	No.53			119	124
実施例 1-54	No.54			116	123
実施例 1-55	No.55			111	110
実施例 1-56	No.56			115	114
実施例 1-57	No.57			114	121
実施例 1-58	No.58			115	121
実施例 1-59	No.59			115	119

＊比較例１－１の値を100とした場合の相対値

【００５３】
【表５】

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量 維持率* [%]	高出力 容量維持率* [%]
実施例 1-60	No.60	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	黒鉛	117	123
実施例 1-61	No.61			115	121
実施例 1-62	No.62			110	109
実施例 1-63	No.63			115	113
実施例 1-64	No.64			112	120
実施例 1-65	No.65			114	117
実施例 1-66	No.66			115	115
実施例 1-67	No.67			111	116
実施例 1-68	No.68			109	114
実施例 1-69	No.69			107	107
実施例 1-70	No.70			109	109
実施例 1-71	No.71			109	115
実施例 1-72	No.72			110	115
実施例 1-73	No.73			111	113
実施例 1-74	No.74			110	114
実施例 1-75	No.75			108	112
実施例 1-76	No.76			107	106
実施例 1-77	No.77			109	107
実施例 1-78	No.78			108	112
実施例 1-79	No.79			109	113
実施例 1-80	No.80			110	111
実施例 1-81	No.81			121	128
実施例 1-82	No.82			125	130
実施例 1-83	No.83			129	133
実施例 1-84	No.84			133	136
実施例 1-85	No.85			134	136
実施例 1-86	No.86			130	132
実施例 1-87	No.87			130	132
実施例 1-88	No.88			124	115
実施例 1-89	No.89			128	122
実施例 1-90	No.90			126	130
実施例 1-91	No.91			128	137
実施例 1-92	No.92			129	131
実施例 1-93	No.93			129	132
実施例 1-94	No.94			128	130
実施例 1-95	No.95			122	115
実施例 1-96	No.96			127	120
実施例 1-97	No.97			125	128
実施例 1-98	No.98			126	129
実施例 1-99	No.99			128	125
実施例 1-100	No.100			132	130
実施例 1-101	No.101			130	127
実施例 1-102	No.102			125	113
実施例 1-103	No.103			128	118
実施例 1-104	No.104			127	125
実施例 1-105	No.105			129	126
実施例 1-106	No.106			129	123
実施例 1-107	No.107			128	133
実施例 1-108	No.108			127	130
実施例 1-109	No.109			121	117
実施例 1-110	No.110			125	122
実施例 1-111	No.111			124	128
実施例 1-112	No.112			126	130
実施例 1-113	No.113			127	126
実施例 1-114	No.114			127	128
実施例 1-115	No.115			125	125
実施例 1-116	No.116			120	111
実施例 1-117	No.117			126	116
実施例 1-118	No.118			123	124
実施例 1-119	No.119			124	124
実施例 1-120	No.120			125	121

＊比較例１－１の値を１００とした場合の相対値

【００５４】

【表６】

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量 維持率* [%]	高出力 容量維持率* [%]
実施例1-121	No.121	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	黒鉛	125	132
実施例1-122	No.122			123	130
実施例1-123	No.123			117	116
実施例1-124	No.124			122	120
実施例1-125	No.125			120	128
実施例1-126	No.126			121	128
実施例1-127	No.127			122	125
実施例1-128	No.128			121	130
実施例1-129	No.129			120	128
実施例1-130	No.130			115	113
実施例1-131	No.131			119	119
実施例1-132	No.132			117	125
実施例1-133	No.133			119	127
実施例1-134	No.134			120	123
実施例1-135	No.135			122	128
実施例1-136	No.136			120	126
実施例1-137	No.137			115	112
実施例1-138	No.138			118	118
実施例1-139	No.139			117	125
実施例1-140	No.140			119	125
実施例1-141	No.141			120	121
実施例1-142	No.142			121	127
実施例1-143	No.143			119	125
実施例1-144	No.144			114	111
実施例1-145	No.145			119	117
実施例1-146	No.146			116	123
実施例1-147	No.147			118	124
実施例1-148	No.148			119	120
実施例1-149	No.149			120	127
実施例1-150	No.150			119	125
実施例1-151	No.151			113	111
実施例1-152	No.152			117	117
実施例1-153	No.153			115	123
実施例1-154	No.154			117	124
実施例1-155	No.155			119	120
比較例1-1	No.156			100	100
比較例1-2	No.157			104	104
比較例1-3	No.158			103	104
比較例1-4	No.159			103	103
比較例1-5	No.160			102	103
比較例1-6	No.161			102	101
比較例1-7	No.162			110	100
比較例1-8	No.163			112	108
比較例1-9	No.164			110	105
比較例1-10	No.165			112	102
比較例1-11	No.166			109	106
比較例1-12	No.167			107	101
比較例1-13	No.168			105	105
比較例1-14	No.169			102	103
比較例1-15	No.170			102	101
比較例1-16	No.171			101	100
比較例1-17	No.172			100	100

＊比較例1－1の値を100とした場合の相対値

【００５５】

以上の結果を比較すると、２価のイミドアニオンを有する塩を添加した実施例１－１～１－２４は、該塩を添加していない比較例１－１に対し、高温サイクル特性及び低温出力特性が共に向上していることが確認できた。また同様に、１価のイミドアニオンを有する塩を用いる比較例１－２～１－７に対し、本発明の２価のイミドアニオンを有する塩を同濃度（１．０質量％）含有させた実施例１－１、１－８～１－２４では、高温サイクル特性及び低温出力特性が向上していることが確認できた。

【００５６】

また、例えば、電解液の組成比が同じである、実施例１－１、１－８～１－２４において、Ｐ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を持つイミドアニオンを有する塩を用いた実施例（実施例１－１、１－８～１－１７、１－２１～１－２４）は、Ｐ－Ｆ結合及びＳ－Ｆ結合を持たないイミドアニオンを有する塩を用いた実施例（実施例１－１８～１－２０）に比べて、より優れた低温出力特性を示すことが確認された。さらに、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、低温特性がさらに向上されるが確認された。

【００５７】
また、例えば、一般式（１）で示される２価のイミドアニオンを有する塩を用いた実施例１－１、１－８～１－１１において、R^1～R^3がフッ素原子、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基である実施例１－１、１－８～１－１０は、R^1～R^3のうち上記に該当しない有機基を持つ実施例１－１１よりも優れた高温サイクル特性を示すことが確認された。
【００５８】
また、例えば、一般式（２）で示される２価のイミドアニオンを有する塩を用いた実施例１－１２～１－１６において、Ｘがフッ素原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基である実施例１－１２、１－１４～１－１６は、Ｘが上記に該当しない有機基である実施例１－１３よりも優れた高温サイクル特性を示すことが確認された。
【００５９】
また、例えば、一般式（３）で示される２価のイミドアニオンを有する塩を用いた実施例１－２１～１－２４において、R^1及びR^2がフッ素原子、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基である実施例１－２１、２２は、R^1及びR^2のうち上記に該当しない有機基を持つ実施例１－２３、２４よりも優れた高温サイクル特性を示すことが確認された。
【００６０】
また、例えば、一般式（４）で示される２価のイミドアニオンを有する塩を用いた実施例１－１７～１－２０において、Ｘがフッ素原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基である実施例１－１７、１－１９、１－２０は、Ｘが上記に該当しない有機基である実施例１－１８よりも優れた高温サイクル特性を示すことが確認された。
【００６１】
実施例１－２５～１－８０において、すなわち２価のイミドアニオンの対カチオンを種々変更した系においても同様の効果が得られることが確認された。
【００６２】
さらに、溶質が$LiPF_6$と別の溶質が混合された場合においても、２価のイミドアニオンを有する塩を添加した実施例１－８１～１－１５５では、２価のイミドアニオンを有する塩を添加していない比較例１－８～１－１７に対し、高温サイクル特性及び低温出力特性が向上しており、同様の効果が得られることが確認された。
【００６３】
［実施例２－１～２－２１、比較例２－１～２－１２］
表７に示すように、負極体及び電解液を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。
なお、負極活物質が$Li_4Ti_5O_{12}$である負極体は、$Li_4Ti_5O_{12}$粉末９０質量％に、バインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電剤としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストを銅箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を２．８Ｖ、放電終止電圧を１．５Ｖとした。
また、負極活物質が黒鉛（ケイ素含有）である負極体は、黒鉛粉末８１質量％、ケイ素粉末９質量％に、バインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合しさらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストを銅箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧と放電終止電圧は実施例１－１と同様とした。
また、負極活物質がハードカーボンである負極体は、ハードカーボン粉末９０質量％に、バインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電剤としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストを銅箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を２

．２Ｖとした。

評価結果を表７に示す。なお、実施例２－１～２－７及び比較例２－１～２－４の評価結果は、比較例２－１の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例２－８～２－１４及び比較例２－５～２－８の評価結果は、比較例２－５の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例２－１５～２－２１及び比較例２－９～２－１２の評価結果は、比較例２－９の値を１００とした場合の相対値である。

【００６４】

【表７】

	電解液No.	正極活物質	負極活物質	200サイクル後放電容量維持率*[%]	高出力容量維持率*[%]
実施例2-1	No.1	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	$Li_4Ti_5O_{12}$	110	114
実施例2-2	No.12			109	112
実施例2-3	No.13			106	105
実施例2-4	No.16			108	108
実施例2-5	No.17			107	112
実施例2-6	No.21			108	112
実施例2-7	No.22			109	110
比較例2-1	No.156			100	100
比較例2-2	No.157			101	101
比較例2-3	No.161			101	100
比較例2-4	No.162			100	100
実施例2-8	No.1		黒鉛(ケイ素含有)	117	122
実施例2-9	No.12			115	120
実施例2-10	No.13			110	107
実施例2-11	No.16			115	112
実施例2-12	No.17			113	120
実施例2-13	No.21			114	120
実施例2-14	No.22			115	116
比較例2-5	No.156			100	100
比較例2-6	No.157			101	101
比較例2-7	No.161			101	101
比較例2-8	No.162			100	100
実施例2-15	No.1		ハードカーボン	112	118
実施例2-16	No.12			111	116
実施例2-17	No.13			107	108
実施例2-18	No.16			110	113
実施例2-19	No.17			110	116
実施例2-20	No.21			111	116
実施例2-21	No.22			111	114
比較例2-9	No.156			100	100
比較例2-10	No.157			102	101
比較例2-11	No.161			101	101
比較例2-12	No.162			101	100

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No．156を用いた比較例の値を100とした場合の相対値

【００６５】

［実施例３－１～３－２８、比較例３－１～３－１６］

表８に示すように、正極体、負極体及び電解液を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。

なお、正極活物質が$LiCoO_2$である正極体は、$LiCoO_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製した。

実施例１－１と同様に負極活物質が黒鉛である実施例３－１～３－７及び比較例３－１～３－４において、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。

実施例２－１と同様に負極活物質が$Li_4Ti_5O_{12}$である実施例３－８～３－１４及び比較例３－５～３－８において、電池評価の際の充電終止電圧を２．７Ｖ、放電終止電圧を１．５Ｖとした。

実施例２－８と同様に負極活物質が黒鉛（ケイ素含有）である実施例３－１５～３－２１及び比較例３－９～３－１２において、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。

実施例２－１５と同様に負極活物質がハードカーボンである実施例３－２２～３－２８

及び比較例３－１３～３－１６において、電池評価の際の充電終止電圧を４．１Ｖ、放電終止電圧を２．２Ｖとした。

評価結果を表８に示す。なお、実施例３－１～３－７及び比較例３－１～３－４の評価結果は、比較例３－１の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例３－８～３－１４及び比較例３－５～３－８の評価結果は、比較例３－５の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例３－１５～３－２１及び比較例３－９～３－１２の評価結果は、比較例３－９の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例３－２２～３－２８及び比較例３－１３～３－１６の評価結果は、比較例３－１３の値を１００とした場合の相対値である。

【００６６】

【表８】

	電解液No.	正極活物質	負極活物質	200サイクル後放電容量維持率*[%]	高出力容量維持率*[%]
実施例 3-1	No.1	$LiCoO_2$	黒鉛	119	125
実施例 3-2	No.12			117	123
実施例 3-3	No.13			113	110
実施例 3-4	No.16			116	115
実施例 3-5	No.17			115	121
実施例 3-6	No.21			117	123
実施例 3-7	No.22			117	119
比較例 3-1	No.156			100	100
比較例 3-2	No.157			102	103
比較例 3-3	No.161			102	102
比較例 3-4	No.162			100	100
実施例 3-8	No.1		$Li_4Ti_5O_{12}$	110	113
実施例 3-9	No.12			108	111
実施例 3-10	No.13			106	105
実施例 3-11	No.16			108	107
実施例 3-12	No.17			107	110
実施例 3-13	No.21			108	111
実施例 3-14	No.22			108	110
比較例 3-5	No.156			100	100
比較例 3-6	No.157			101	101
比較例 3-7	No.161			100	101
比較例 3-8	No.162			100	100
実施例 3-15	No.1		黒鉛（ケイ素含有）	114	118
実施例 3-16	No.12			113	116
実施例 3-17	No.13			108	107
実施例 3-18	No.16			111	109
実施例 3-19	No.17			111	115
実施例 3-20	No.21			112	116
実施例 3-21	No.22			113	114
比較例 3-9	No.156			100	100
比較例 3-10	No.157			102	102
比較例 3-11	No.161			101	102
比較例 3-12	No.162			101	100
実施例 3-22	No.1		ハードカーボン	113	115
実施例 3-23	No.12			111	114
実施例 3-24	No.13			107	106
実施例 3-25	No.16			110	110
実施例 3-26	No.17			110	112
実施例 3-27	No.21			112	113
実施例 3-28	No.22			111	111
比較例 3-13	No.156			100	100
比較例 3-14	No.157			101	101
比較例 3-15	No.161			100	101
比較例 3-16	No.162			100	100

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No. 156を用いた比較例の値を100とした場合の相対値

【００６７】

［実施例４－１～４－２１、比較例４－１～４－１２］

表９に示すように、正極体及び電解液を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。なお、正極活物質が$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$である正極体は、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．３Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。

また、正極活物質が$LiMn_2O_4$である正極体は、$LiMn_2O_4$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。

また、正極活物質が$LiFePO_4$である正極体は、非晶質炭素で被覆された$LiFePO_4$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を２．５Ｖとした。

評価結果を表９に示す。なお、実施例４－１～４－７及び比較例４－１～４－４の評価結果は、比較例４－１の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例４－８～４－１４及び比較例４－５～４－８の評価結果は、比較例４－５の値を１００とした場合の相対値である。また、実施例４－１５～４－２１及び比較例４－９～４－１２の評価結果は、比較例４－９の値を１００とした場合の相対値である。

【００６８】

【表９】

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量 維持率* [%]	高出力 容量維持率* [%]
実施例 4-1	No.1	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	黒鉛	118	124
実施例 4-2	No.12			117	122
実施例 4-3	No.13			111	110
実施例 4-4	No.16			117	115
実施例 4-5	No.17			114	121
実施例 4-6	No.21			114	123
実施例 4-7	No.22			115	119
比較例 4-1	No.156			100	100
比較例 4-2	No.157			101	102
比較例 4-3	No.161			101	101
比較例 4-4	No.162			100	100
実施例 4-8	No.1	$LiMn_2O_4$	黒鉛	121	129
実施例 4-9	No.12			118	127
実施例 4-10	No.13			115	112
実施例 4-11	No.16			118	118
実施例 4-12	No.17			117	125
実施例 4-13	No.21			119	125
実施例 4-14	No.22			120	121
比較例 4-5	No.156			100	100
比較例 4-6	No.157			102	103
比較例 4-7	No.161			102	102
比較例 4-8	No.162			100	101
実施例 4-15	No.1	$LiFePO_4$	黒鉛	112	114
実施例 4-16	No.12			107	113
実施例 4-17	No.13			105	105
実施例 4-18	No.16			107	108
実施例 4-19	No.17			107	110
実施例 4-20	No.21			109	110
実施例 4-21	No.22			109	108
比較例 4-9	No.156			100	100
比較例 4-10	No.157			101	101
比較例 4-11	No.161			100	101
比較例 4-12	No.162			100	100

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No. 156を用いた比較例の値を100とした場合の相対値

【００６９】

表７～９の結果から、負極活物質や正極活物質の種類によらず、電解液中に上記２価のイミドアニオンを有する塩を添加すると、該電解液を非水電解液電池に用いた場合に、優れた高温サイクル特性及び低温出力特性を発揮し、上述と同様の効果が得られることが確認された。

【００７０】

［実施例５－１］

非水溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比１：１の混合溶

媒を用い、該溶媒中に、溶質として$NaPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように、イミドアニオンを有する塩として上記化合物Ｎｏ．１のジナトリウム塩を０．１質量％の濃度となるように溶解し、表１０に示すように非水電解液電池用電解液を調製した。なお、上記の調製は、液温を２５℃に維持しながら行った。

【００７１】

この電解液を用いて$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$を正極材料、ハードカーボンを負極材料とした以外は実施例１－１と同様にセルの作製を行い、実施例１－１と同様に電池の評価を実施した。なお、正極活物質が$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$である正極体は、$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し電池評価の際の充電終止電圧を３．８Ｖ、放電終止電圧を１．５Ｖとした。評価結果を表１１に示す。

【００７２】

［実施例５－２～５－１４、比較例５－１～５－５］

表１０に示すように、溶質の種類と濃度及びイミドアニオンを有する塩の種類と濃度を変えたこと以外は実施例５－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。評価結果を表１１に示す。なお、実施例５－１～５－１４、比較例５－１～５－５の評価結果は、比較例５－１の値を１００とした場合の相対値である。

【００７３】

【表１０】

	溶質１		溶質２		イミドアニオンを有する塩		
	種類	濃度 [mol/L]	種類	濃度 [mol/L]	化合物 No.	対カチオン	濃度 [質量%]
電解液No. 173	$NaPF_6$	1.0	なし	0	No.1	$2Na^+$	0.1
電解液No. 174					No.6		0.1
電解液No. 175					No.7		0.1
電解液No. 176					No.10		0.1
電解液No. 177					No.11		0.1
電解液No. 178					No.15		0.1
電解液No. 179					No.16		0.1
電解液No. 180			$NaPF_4(C_2O_4)$	0.1	No.1	$2Na^+$	0.1
電解液No. 181				0.1	No.6		0.1
電解液No. 182				0.1	No.7		0.1
電解液No. 183				0.1	No.10		0.1
電解液No. 184				0.1	No.11		0.1
電解液No. 185				0.1	No.15		0.1
電解液No. 186				0.1	No.16		0.1
電解液No. 187			なし	0	なし	－	0
電解液No. 188					No.19	Na^+	0.1
電解液No. 189					No.23		0.1
電解液No. 190					No.24		0.1
電解液No. 191			$NaPF_4(C_2O_4)$	0.1	なし	－	0

【００７４】

【表１１】

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量 維持率* [%]	高出力 容量維持率* [%]
実施例 5-1	No.173	$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$	ハードカーボン	109	110
実施例 5-2	No.174			106	108
実施例 5-3	No.175			103	104
実施例 5-4	No.176			105	107
実施例 5-5	No.177			105	109
実施例 5-6	No.178			106	110
実施例 5-7	No.179			107	108
実施例 5-8	No.180			119	116
実施例 5-9	No.181			117	114
実施例 5-10	No.182			113	110
実施例 5-11	No.183			116	114
実施例 5-12	No.184			117	115
実施例 5-13	No.185			117	116
実施例 5-14	No.186			118	114
比較例 5-1	No.187			100	100
比較例 5-2	No.188			102	102
比較例 5-3	No.189			101	101
比較例 5-4	No.190			101	100
比較例 5-5	No.191			111	106

＊比較例5－1の結果を100とした時の相対値

【００７５】

表１１の結果から、ナトリウムイオン電池においても、電解液に上記２価のイミドアニオンを有する塩を添加した実施例５－１～５－７は、該塩を添加していない比較例５－１に対し、高温サイクル特性及び低温出力特性が共に向上していることが確認できた。

また同様に、１価のイミドアニオンを有する塩を用いる比較例５－２～５－４に対し、本発明の２価のイミドアニオンを有する塩を同濃度（０．１質量％）含有させた実施例５－１～５－７では、高温サイクル特性及び低温出力特性が向上していることが確認できた。

【００７６】

また、ナトリウムイオン電池においても、Ｐ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を持つイミドアニオンを有する塩を用いると、より優れた低温出力特性を示すことが確認された。さらに、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、低温特性がさらに向上されるが確認された。

また、一般式（１）や（３）のR^1～R^3がフッ素原子、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基である２価のイミドアニオンを有する塩を用いると、より優れた高温サイクル特性を示すことが確認された。

また、一般式（２）や（４）のＸがフッ素原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基である２価のイミドアニオンを有する塩を用いると、より優れた高温サイクル特性を示すことが確認された。

【００７７】

また、溶質が$NaPF_6$と別の溶質が混合された場合においても、２価のイミドアニオンを有する塩を添加した実施例５－８～５－１４では、２価のイミドアニオンを有する塩を添加していない比較例５－５に対し、高温サイクル特性及び低温出力特性が向上しており、同様の効果が得られることが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者　山本　建太
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内
(72)発明者　高橋　幹弘
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地　セントラル硝子株式会社　化学研究所内

Ｆターム(参考) 5H029 AJ02　AJ05　AK01　AK02　AK03　AK05　AK16　AL01　AL02　AL06
AL07　AL08　AL11　AL16　AM03　AM04　AM05　AM07　HJ01　HJ02