



- (21)申請案號：105101756 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 20 日
- (51)Int. Cl. : *H01M10/0567(2010.01)* *H01M2/16 (2006.01)*  
*H01M4/48 (2010.01)* *H01M4/587 (2010.01)*  
*H01M10/052 (2010.01)* *H01M10/0568(2010.01)*  
*H01M10/0569(2010.01)*
- (30)優先權：2015/01/23 日本 2015-011731  
 2015/12/28 世界智慧財產權組織 PCT/JP2015/086515
- (71)申請人：中央硝子股份有限公司(日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)  
 日本
- (72)發明人：高橋幹弘 TAKAHASHI, MIKIHIRO (JP)；森中孝敬 MORINAKA, TAKAYOSHI (JP)；新免益隆 SHINMEN, MASUTAKA (JP)；河端涉 KAWABATA, WATARU (JP)；久保誠 KUBO, MAKOTO (JP)；松崎寬樹 MATSUZAKI, HIROKI (JP)；辻岡章一 TSUJIOKA, SHOICHI (JP)；山本建太 YAMAMOTO, KENTA (JP)
- (74)代理人：陳長文
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 76 頁

## (54)名稱

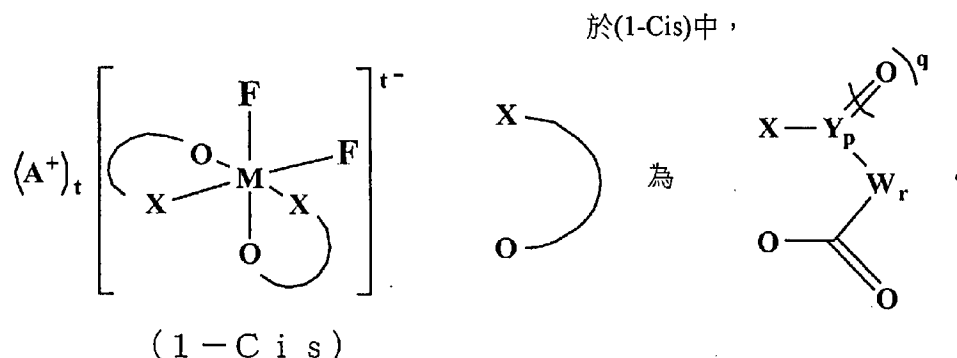
非水電解液電池用電解液及非水電解液電池

## (57)摘要

本發明之課題在於提供一種於電池被某種程度使用之狀態下亦可於低溫下發揮高輸出特性之非水電解液電池用電解液及非水電解液電池。

本發明之特徵在於：使用包含通式(1-Cis)所表示之採取順式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)、非水有機溶劑及溶質之非水電解液電池用電解液。可進而含有採取反式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)或四氟離子性錯合物(5)。

## [化1]



指定代表圖：



## 發明摘要

※ 申請案號：105101956

※ 申請日：105.1.20

※IPC 分類：

Holm 10/0567 (2010.01)  
 Holm 2/16  
 Holm 4/48 (2010.01)  
 Holm 4/587 (2010.01)  
 Holm 10/052 (2010.01)  
 Holm 10/0568 (2010.01)  
 Holm 20/0569 (2010.01)

## 【發明名稱】

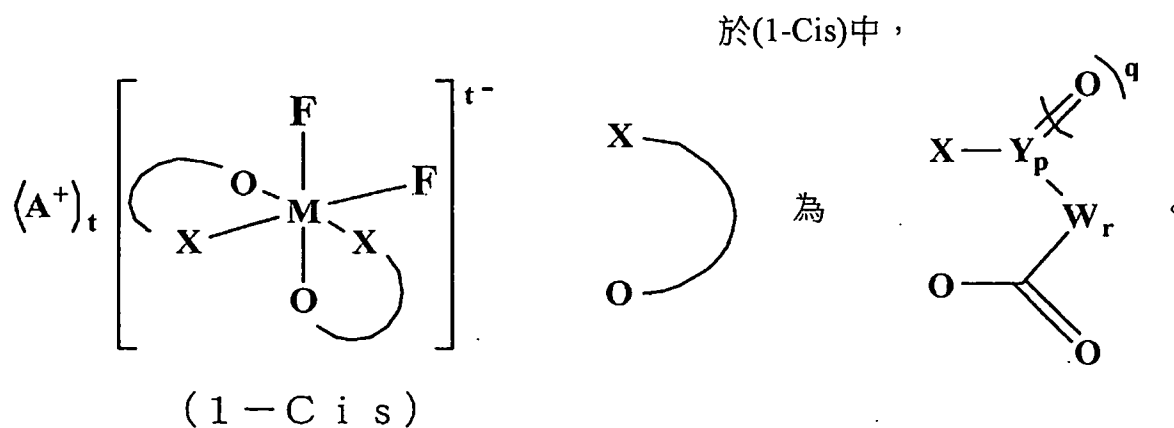
非水電解液電池用電解液及非水電解液電池

## 【中文】

本發明之課題在於提供一種於電池被某種程度使用之狀態下亦可於低溫下發揮高輸出特性之非水電解液電池用電解液及非水電解液電池。

本發明之特徵在於：使用包含通式(1-Cis)所表示之採取順式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)、非水有機溶劑及溶質之非水電解液電池用電解液。可進而含有採取反式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)或四氟離子性錯合物(5)。

[化1]



## 【英文】

無

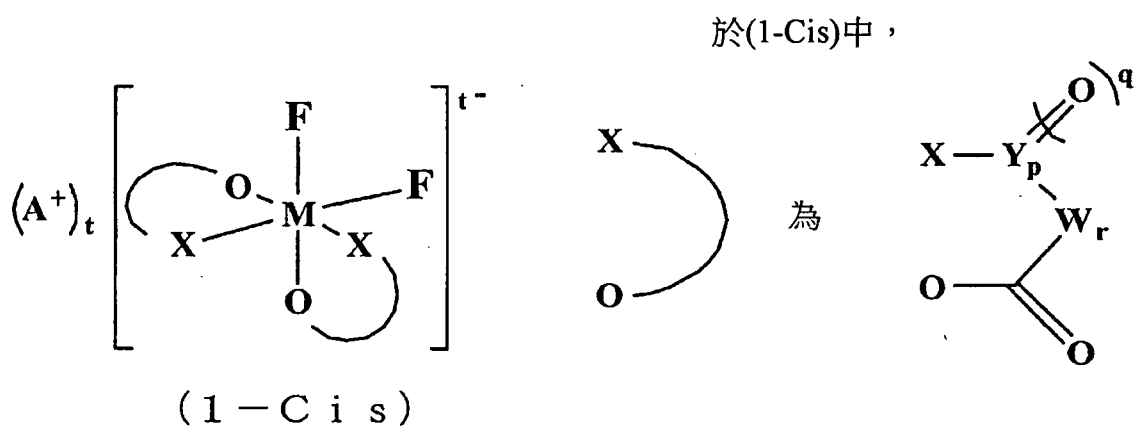
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

非水電解液電池用電解液及非水電解液電池

## 【技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電池等非水電解液電池中所使用之電解液及非水電解液電池。

## 【先前技術】

於作為電化學器件之電池中，近年來，用於資訊相關設備、通信設備、即個人電腦、攝錄影機、數位相機、行動電話、智慧型手機等小型、高能量密度用途之蓄電系統、或用於電動汽車、油電混合車、燃料電池車輔助電源、電力儲存等大型、動力用途之蓄電系統受到關注。作為其候補之一，業界正積極地開發鋰離子電池、鋰電池、鋰離子電容器等非水電解液電池。

於鋰離子電池之情形時，於初充電時於負極插入或吸藏鋰陽離子時，負極與鋰陽離子、或負極與電解液溶劑進行反應，而於負極表面上形成以氧化鋰或碳酸鋰、烷基碳酸鋰作為主成分之覆膜。該電極表面上之皮膜被稱為固體電解質界面膜(SEI, Solid Electrolyte Interface)，其性質對電池性能帶來較大之影響，例如抑制溶劑之還原分解而抑制電池性能之劣化。又，已知同樣地於正極表面上亦會形成由氧化分解物所產生之皮膜，其亦發揮抑制溶劑之氧化分解而抑制電池氣體產生量等重要之作用。

為了提高以耐久性或輸出特性為代表之電池性能，重要的是形成離子傳導性較高，且電子傳導性較低，長期穩定之SEI，業界廣泛地嘗試藉由將被稱為添加劑之化合物少量(通常為0.01質量%以上且10

質量%以下)添加至電解液中而積極地形成良好之SEI。

例如，作為形成有效之SEI之添加劑，於專利文獻1中使用碳酸伸乙烯酯，於專利文獻2中使用以1,3-丙烯磺內酯為代表之不飽和環狀磺酸酯，於專利文獻3中使用二氧化碳，於專利文獻4中使用以1,2,3,4-四氫萘為代表之芳香族化合物，於專利文獻5中使用以吡啶為代表之含氮不飽和化合物，於專利文獻6中使用雙草酸基硼酸鋰，於專利文獻7中使用以二氟草酸基硼酸鋰為代表之磷、硼錯合物。

再者，專利文獻8中揭示有用作電化學器件用電解質之離子性錯合物之製造方法。又，專利文獻9中揭示有三草酸基磷酸鋰之製造方法。又，專利文獻10中揭示有可改善-20℃/25℃之放電電容比之電解液。又，非專利文獻1中揭示有以矽等作為錯合物中心之氟錯合物之製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平8-045545(日本專利3573521)號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-329528(日本專利4190162)號公報

[專利文獻3]日本專利特開平7-176323號公報

[專利文獻4]日本專利特開2003-007334(日本專利3417411)號公報

[專利文獻5]日本專利特開2003-115324號公報

[專利文獻6]日本專利特開2007-335143公報

[專利文獻7]日本專利特開2002-110235(日本專利3722685)號公報

[專利文獻8]日本專利特開2003-137890(日本專利3907446)號公報

[專利文獻9]日本專利特表2003-505464(日本專利4695802)號公報

[專利文獻10]日本專利特開2011-222193(日本專利5573313)號公報

報

[非專利文獻]

[非專利文獻1]J. Chem. Soc. (A), 1970, 15, 2569-2574

## 【發明內容】

### [發明所欲解決之問題]

雖然以鋰離子電池為主之非水電解液電池已多數經實用化，但無法認為於以車輛用為代表，存在在更嚴酷之條件下使用之可能性之用途方面，可獲得具有充分之特性之電解液。

具體而言，為了於寒冷地區亦於無利用保溫、加熱之輔助之情況下以高輸出使非水電解液電池作動，而強烈要求於低溫、例如0℃以下之輸出特性。處於為了克服該問題而提出有各種電解液之狀況，雖然其大部分之初期之輸出特性得到改善，但若呈現電池被某種程度使用(充放電循環次數增加，高溫下之儲存歷程重合)之狀態，則多數情況下會留下輸出特性大幅度降低之課題。因此，業界強烈要求於進行充放電循環後或高溫儲存後亦於低溫下提供較高之輸出特性之非水電解液電池用電解液。

本發明提供一種於電池被某種程度使用之狀態下亦可於低溫下發揮較高之輸出特性之非水電解液電池用電解液及非水電解液電池。

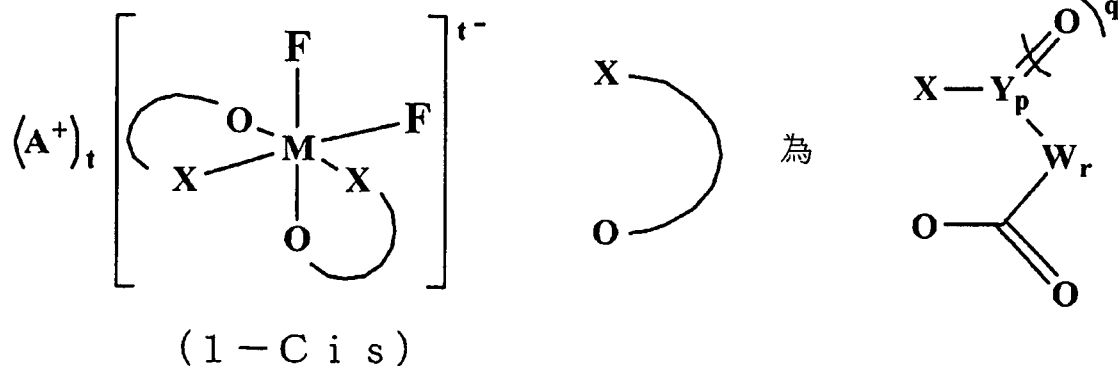
### [解決問題之技術手段]

本發明者等人鑒於上述問題，針對可存在順式、反式異構物之六配位之離子性錯合物反覆進行努力研究，並分別添加順式體、反式體，對其效果進行比較，結果表明順式體於循環耐久試驗後低溫下之輸出特性較高。

即本發明提供一種非水電解液電池用電解液，其包含通式(1-Cis)所表示之採取順式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)、非水有機溶劑及溶質。

[化1]

於(1-Cis)中，

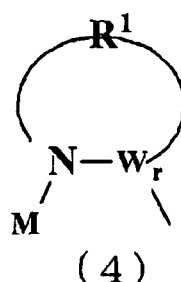
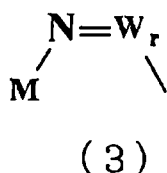
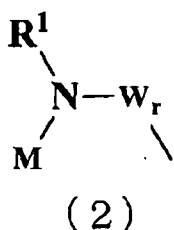


於通式(1-Cis)中， $A^+$ 係選自由金屬離子、質子及鎊離子所組成之群中之任一種， $M$ 係選自由Si、P、As及Sb所組成之群中之任一種。 $F$ 為氟原子， $O$ 為氧原子。於 $M$ 為Si之情形時， $t$ 為2，於 $M$ 為P、As或Sb之情形時， $t$ 為1。

$X$ 為氧原子或 $-N(R^1)-$ 。 $N$ 為氮原子， $R^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)。

於 $X$ 為 $-N(R^1)-$ 且 $p$ 為0之情形時， $X$ 與 $W$ 直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構。於直接鍵成為雙鍵之下述通式(3)之情形時，不存在 $R^1$ 。

[化2]



$Y$ 為碳原子或硫原子。於 $Y$ 為碳原子之情形時 $q$ 為1。於 $Y$ 為硫原子之情形時 $q$ 為1或2。

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或-N(R<sup>2</sup>)-。此時，R<sup>2</sup>表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基。於碳數為3以上之情形時，R<sup>2</sup>亦可採取支鏈或環狀結構。

p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且p+r≥1。

上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之陰離子部分之各元素較佳為選自(A)、(B)、(C)、(D)中之至少一種組合。

(A)M=P、X=O、Y=C、p、q、t=1、r=0

(B)M=P、X=O、W=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、p、q=0、r、t=1

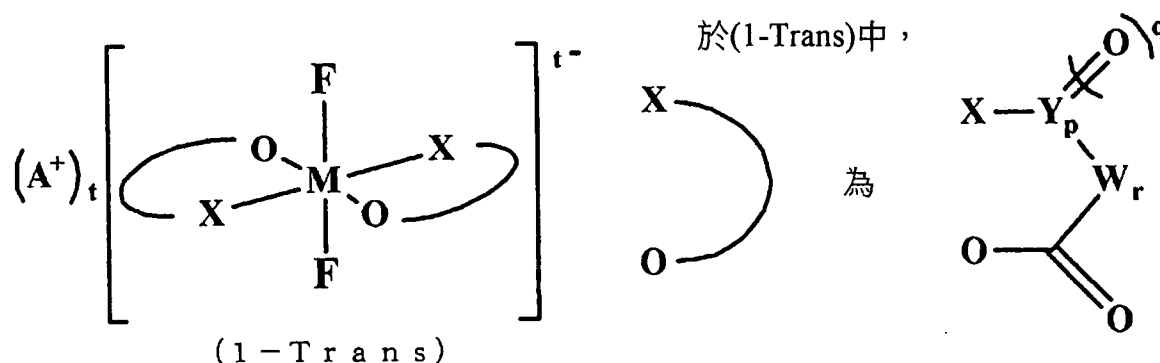
(C)M=Si、X=O、Y=C、p、q=1、t=2、r=0

(D)M=P、X=N(R<sup>1</sup>)、Y=C、R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、p、q、t=1、r=0

上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之上述A<sup>+</sup>較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、或四級烷基銨離子，上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之濃度相對於非水電解液電池用電解液較佳為0.001質量%以上且20質量%以下之範圍。

本發明之非水電解液電池用電解液較佳為進而包含通式(1-Trans)所表示之採取反式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)。

[化3]



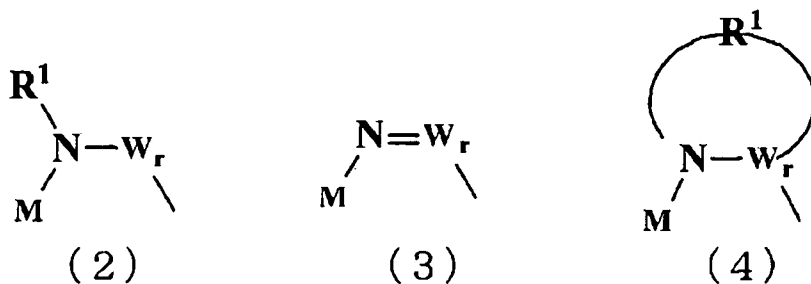
於通式(1-Trans)中，A<sup>+</sup>係選自由金屬離子、質子及鎘離子所組成之群中之任一種，M係選自由Si、P、As及Sb所組成之群中之任一

種。F為氟原子，O為氧原子。於M為Si之情形時，t為2，於M為P、As或Sb之情形時，t為1。

X為氧原子或 $-N(R^1)-$ 。N為氮原子， $R^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)。

於X為 $-N(R^1)-$ 且p為0之情形時，X與W直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構。於直接鍵成為雙鍵之下述通式(3)之情形時，不存在 $R^1$ 。

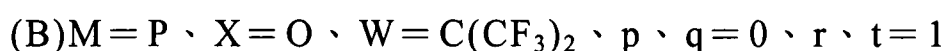
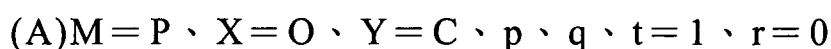
[化4]



Y為碳原子或硫原子。於Y為碳原子之情形時q為1。於Y為硫原子之情形時q為1或2。

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或 $-N(R^2)-$ 。此時， $R^2$ 表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基。於碳數為3以上之情形時， $R^2$ 亦可採取支鏈或環狀結構。p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且 $p+r \geq 1$ 。

上述二氟離子性錯合物(1-Trans)之陰離子部分之各元素較佳為選自(A)、(B)、(C)、(D)中之至少一種組合。



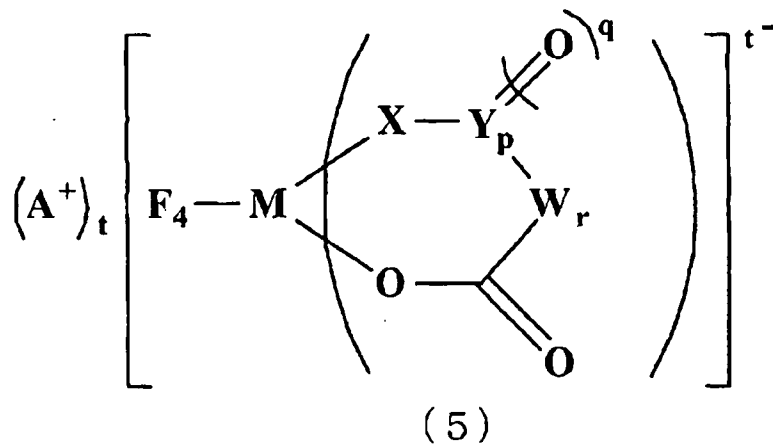
(C)  $M = \text{Si}$ 、 $X = \text{O}$ 、 $Y = \text{C}$ 、 $p$ 、 $q = 1$ 、 $t = 2$ 、 $r = 0$

(D)  $M = \text{P}$ 、 $X = \text{N}(\text{R}^1)$ 、 $Y = \text{C}$ 、 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $t = 1$ 、 $r = 0$

上述二氟離子性錯合物(1-Trans)之上述 $\text{A}^+$ 較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、或四級烷基銨離子，上述二氟離子性錯合物(1-Trans)之含量相對於上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之質量之比率較佳為0.0001以上且0.05以下。

本發明之非水電解液電池用電解液較佳為進而包含通式(5)所表示之四氟離子性錯合物(5)。

[化5]



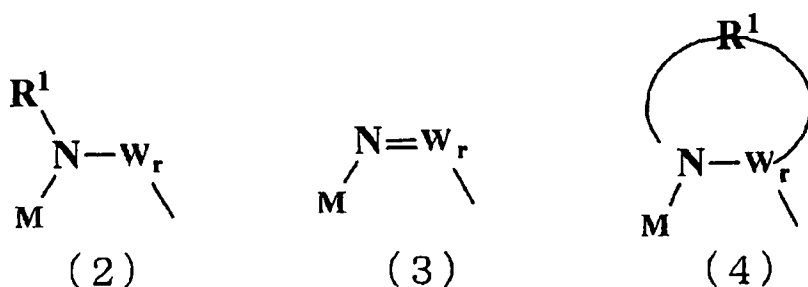
於通式(5)中， $\text{A}^+$ 係選自由金屬離子、質子及鎘離子所組成之群中之任一種， $\text{M}$ 係選自由 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 及 $\text{Sb}$ 所組成之群中之任一種。 $\text{F}$ 為氟原子， $\text{O}$ 為氧原子。於 $\text{M}$ 為 $\text{Si}$ 之情形時， $t$ 為2，於 $\text{M}$ 為 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 或 $\text{Sb}$ 之情形時， $t$ 為1。

$\text{X}$ 為氧原子或 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ 。 $\text{N}$ 為氮原子， $\text{R}^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)。

於 $\text{X}$ 為 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ 且 $p$ 為0之情形時， $\text{X}$ 與 $\text{W}$ 直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構。於直接鍵成為雙鍵之下述通式(3)之情形

時，不存在 $R^1$ 。

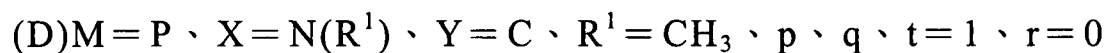
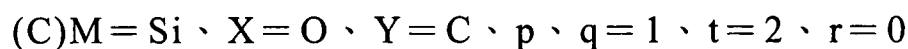
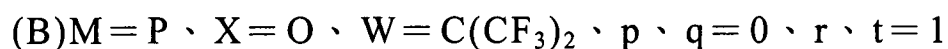
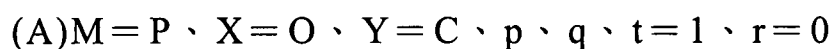
[化6]



Y為碳原子或硫原子。於Y為碳原子之情形時q為1。於Y為硫之情形時q為1或2。

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或 $-N(R^2)-$ 。此時， $R^2$ 表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基。於碳數為3以上之情形時， $R^2$ 亦可採取支鏈或環狀結構。p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且 $p+r \geq 1$ 。

上述四氟離子性錯合物(5)之陰離子部分之各元素較佳為選自(A)、(B)、(C)、(D)中之任一種組合。



上述四氟離子性錯合物(5)之上述 $A^+$ 較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、四級烷基銨離子，上述四氟離子性錯合物(5)之含量相對於上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之質量之比率較佳為0.02以上且0.25以下。

上述非水有機溶劑較佳為選自由碳酸酯類、酯類、醚類、內酯

類、腈類、醯胺類、礬類所組成之群中之至少1種。進而，上述非水有機溶劑較佳為選自由碳酸乙酯甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯、碳酸乙酯丙酯、碳酸甲酯丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙醚、乙腈、丙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、呋喃、四氫吡喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、二丁醚、二異丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞礬、環丁礬、 $\gamma$ -丁內酯、及 $\gamma$ -戊內酯所組成之群中之至少1種。

較佳為上述非水有機溶劑選自由環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯所組成之群，且上述環狀碳酸酯係選自由碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯所組成之群中之至少1種，上述鏈狀碳酸酯係選自由碳酸乙酯甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯所組成之群中之至少1種。

上述溶質較佳為包含選自由鋰、鈉、鉀、及四級烷基銨所組成之群中之至少1種陽離子、與選自由六氟磷酸、四氟硼酸、過氯酸、六氟砷酸、六氟銻酸、三氟甲磺酸、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺、(三氟甲磺醯基)(五氟乙磺醯基)醯亞胺、雙(氟磺醯基)醯亞胺、(三氟甲磺醯基)(氟磺醯基)醯亞胺、(五氟乙磺醯基)(氟磺醯基)醯亞胺、三(三氟甲磺醯基)甲基化物、及雙(二氟磷醯基)醯亞胺所組成之群中之至少1種陰離子之對的鹽。

本發明較佳為進而具備上述非水系電解液、正極、負極、及隔片之非水系電解液電池。

又，本發明具備：

(A)上述非水系電解液、

(B)包含至少1種氧化物及/或聚陰離子化合物作為正極活性物質之正極、

(C)包含負極活性物質之負極、及

(D)以聚烯烴或纖維素作為主成分之隔片，並且

上述正極活性物質係選自由(A)含有鎳、錳、鈷之至少1種以上之金屬且具有層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物、(B)具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物、(C)含鋰之橄欖石型磷酸鹽及(D)具有層狀岩鹽型結構之鋰過量之層狀過渡金屬氧化物所組成之群中之至少1種以上，

上述負極活性物質較佳為選自由(E)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值為0.340 nm以下之碳材料、(F)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值超過0.340 nm之碳材料、(G)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬之氧化物、(H)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金或該等金屬或合金與鋰之合金、及(I)鋰鈦氧化物所組成之群中之至少1種以上。

[發明之效果]

藉由本發明，可提供一種於電池被某種程度使用之狀態下亦可於低溫下發揮較高之輸出特性之非水電解液電池用電解液及非水電解液電池。

#### 【圖式簡單說明】

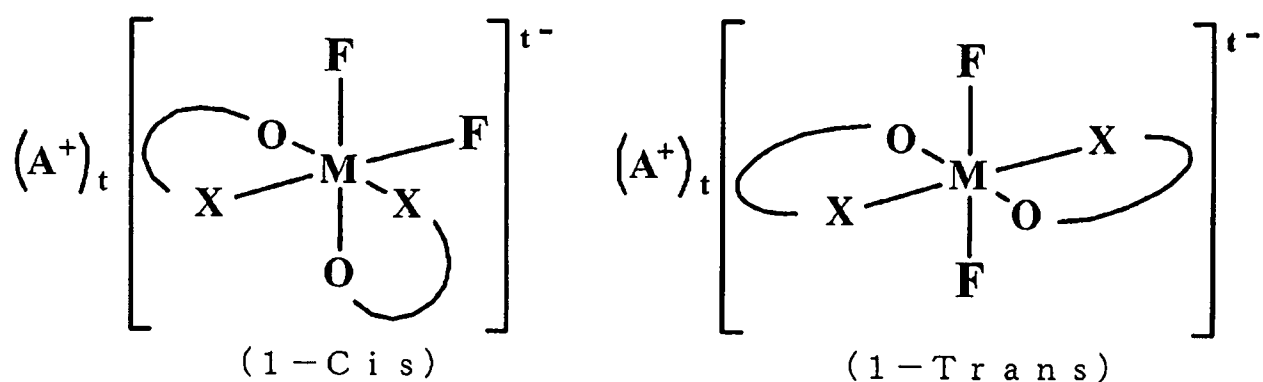
圖1係基於合成例1之(1a-Cis)之單晶X射線結構分析之三維分子結構圖。

#### 【實施方式】

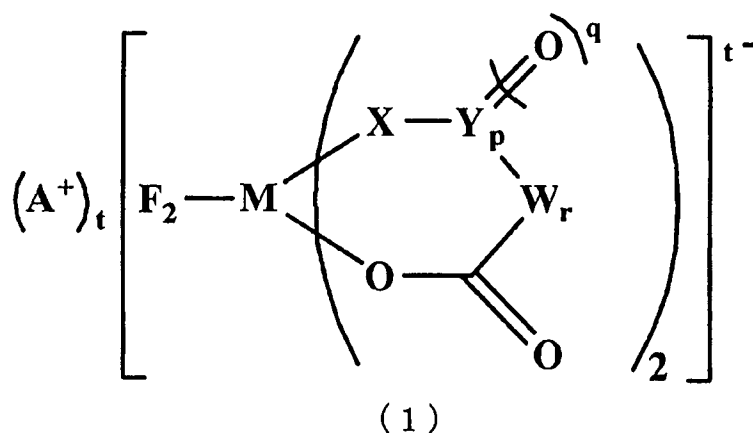
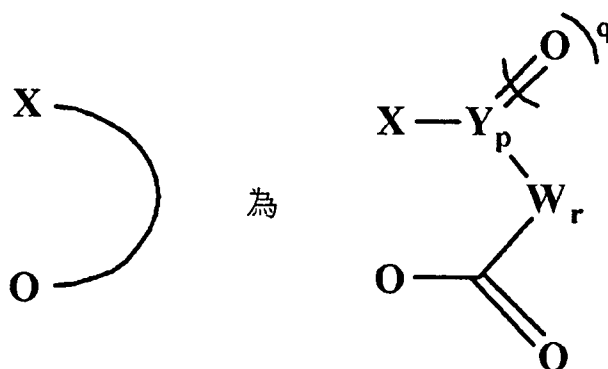
##### < 1.非水電解液電池用電解液 >

本發明之非水電解液電池用電解液之特徵在於：其含有非水有機溶劑與溶質，且進而含有通式(1-Cis)所表示之採取順式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)。

[化7]



於(1-Cis)與(1-Trans)中，

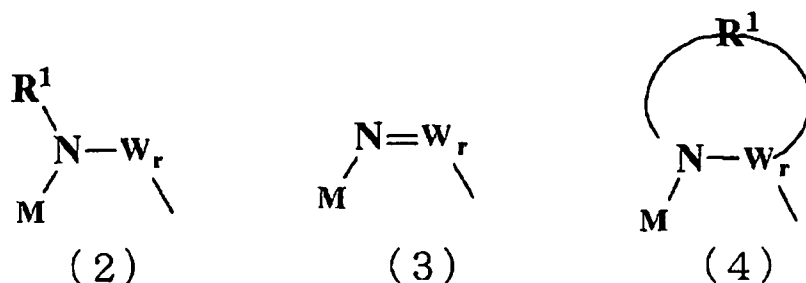


於通式(1-Cis)、(1-Trans)中， $A^+$ 係選自由金屬離子、質子及鎊離子所組成之群中之任一種， $M$ 係選自由Si、P、As及Sb所組成之群中之任一種。F為氟原子，O為氧原子。於M為Si之情形時， $t$ 為2，於M為P、As或Sb之情形時， $t$ 為1。

X為氧原子或 $-N(R^1)-$ 。N為氮原子， $R^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)。

於X為 $-N(R^1)-$ 且p為0之情形時，X與W直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構。於直接鍵成為雙鍵之下述通式(3)之情形時，不存在 $R^1$ 。

[化8]



Y為碳原子或硫原子。於Y為碳原子之情形時q為1。於Y為硫原子之情形時q為1或2。

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或 $-N(R^2)-$ 。此時， $R^2$ 表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基。於碳數為3以上之情形時， $R^2$ 亦可採取支鏈或環狀結構。作為 $R^2$ 可使用之鹼金屬，可列舉鋰。

p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且 $p+r \geq 1$ 。

再者，作為二氟離子性錯合物(1-Trans)之配位基之 $(-X \sim O-)$ 可為與上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之配位基相同之結構，亦可為不同之結構。

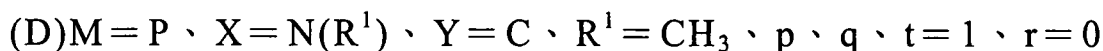
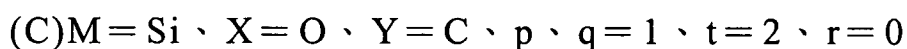
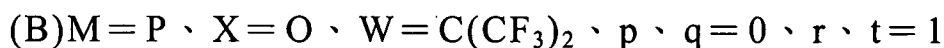
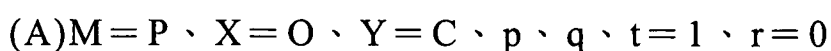
二氟離子性錯合物(1)係雙牙配位基相對於中心元素M進行二分子配位，進而氟(以下稱為F)進行二分子配位之六配位錯合物。配位基相對於中心元素M(Si、P、As、Sb)經由氧、或氮進行配位之錯合物較穩定，不存在觸媒之條件下之由配位基之交換所引起的異構化極慢，二分子之氟可分別單離出自中心元素觀察於同一方向鍵結之順式

體(1-Cis)、及於反方向鍵結之反式體(1-Trans)之兩種構形異構物。

改良專利文獻8中所記載之條件，若將過度地進行反應後所獲得之二氟離子性錯合物(1)之反應液、或藉由將以專利文獻9為參考而合成之三分子配體氟化所獲得之二氟離子性錯合物(1)之反應液濃縮，則可獲得順式/反式混合物。藉由在碳酸酯與氯系溶劑之混合溶劑中反覆進行該混合物之晶析(分別於濾液側、母液側)，可分別獲得純度為99.9莫耳%以上之(1-Cis)與(1-Trans)。又，亦可選擇性地合成(1-Cis)與(1-Trans)之各者而獲得。(1-Cis)與(1-Trans)之各自之純度較佳為95莫耳%以上，更佳為98莫耳%以上，進而較佳為99莫耳%以上。

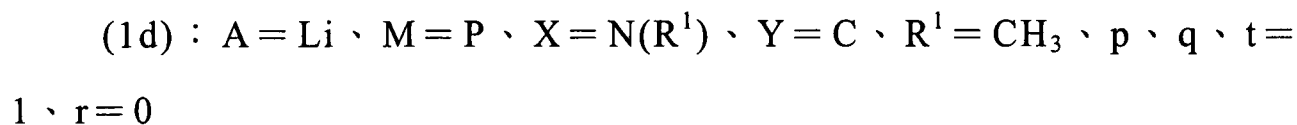
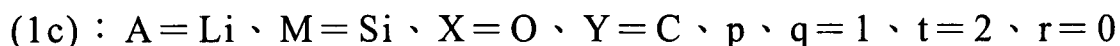
添加至本發明之非水電解液電池用電解液中之二氟離子性錯合物並非順式/反式當量混合物，於非水電解液電池用電解液中所含之二氟離子性錯合物之中，較佳為95莫耳%以上為(1-Cis)。即，即便於非水電解液電池用電解液中包含(1-Trans)之情形時，(1-Cis)與(1-Trans)之質量比(1-Trans)/(1-Cis)亦較佳為0.05以下。

構成二氟離子性錯合物(1)之各元素較佳為選自以下之(A)~(D)中之元素之組合中之任一種。



又，作為構成二氟離子性錯合物(1)之陽離子之 $A^+$ 只要不損及本發明之非水電解液電池用電解液及非水電解液電池之性能，則其種類並無特別限制，就發揮有助於非水電解液電池中之離子傳導之作用之觀點而言，較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、或四級烷基銨離子。作為四級烷基銨離子，並無特別限定，例如可列舉：三甲基丙基銨、或1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊。

尤其是作為二氟離子性錯合物(1)，較佳為具有以下之元素之組合之結構。



例如， $A = \text{Li}、M = \text{P}、X = \text{O}、Y = \text{C}、p、q、t = 1、r = 0$ 之二氟離子性錯合物(1a-Cis)與(1a-Trans)於中性條件下不會容易地異構化，分別以1：9、5：5將(1a-Cis)與(1a-Trans)混合而成之碳酸乙酯甲酯溶液於40°C、4小時後，其(1a-Cis)與(1a-Trans)之比率亦未見變化。

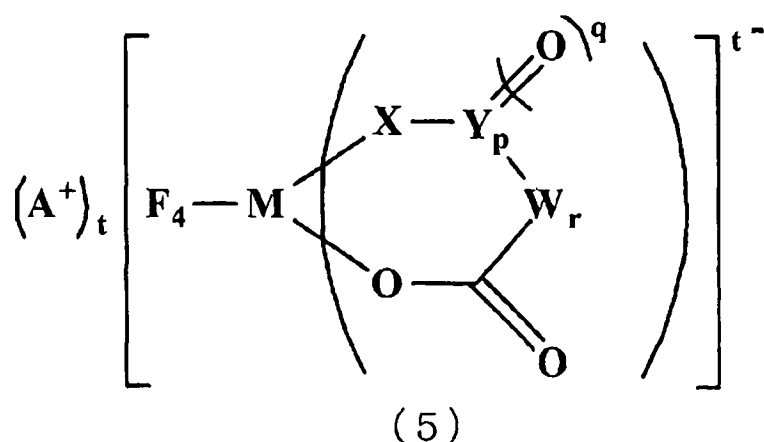
本發明之非水電解液電池用電解液之特徵在於：其相對於非水電解液，包含溶質(主電解質)、非水系溶劑或聚合物之混合物、以及選自上述通式(1-Cis)所表示之順式構形之離子性錯合物中之1種以上之離子性錯合物0.001質量%以上且20.0質量%以下。藉由包含(1-Cis)，輸出特性(尤其是反覆進行充放電後之低溫輸出特性)大幅度提高。於(1-Cis)之非水電解液電池用電解液中之含量較佳為0.01質量%以上且10.0質量%以下。進而較佳為0.1質量%以上且3.0質量%以下。若低於0.001質量%，則有無法充分地獲得提高非水電解液電池於低溫下之輸出特性之效果之虞，另一方面，若超過20.0質量%，則由於電解液之黏度過度上升，故而會阻礙陽離子於非水電解液電池內之移動，因此有引起電池性能降低之虞。

又，藉由相對於(1-Cis)添加一定量之(1-Trans)，可提高高溫儲存後之低溫輸出特性。此時，(1-Trans)之比率以相對於(1-Cis)之質量比計為0.0001以上且0.05以下，較佳為0.001以上且0.03以下，進而較佳為0.002以上且0.01以下。

於本發明中，作為進行電解液中之(1-Cis)與(1-Trans)之質量比(1-Trans)/(1-Cis)之定量之方法，可列舉：NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)分析或液相層析質譜分析(LC-MS)等。於NMR分析中，(1-Trans)與(1-Cis)由於在NMR中於不同之位置具有波峰，因此能夠根據分別鑑定之波峰之面積對質量比進行定量。又，於LC-MS中，可使用管柱，使(1-Trans)與(1-Cis)之波峰分離，故而可根據各自之峰面積對質量比進行定量。

進而，對包含(1-Cis)或(1-Cis)+(1-Trans)之非水電解液電池用電解液添加F進行四分子鍵結而成之四氟離子性錯合物(5)，藉此能夠抑制保存時(電池組裝前)之容器內壓上升。此時，(5)之比率相對於(1-Cis)之質量比為0.02以上且0.25以下，較佳為0.05以上且0.22以下，進而較佳為0.07以上且0.20以下。

[化9]

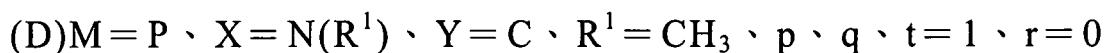


構成四氟離子性錯合物(5)之各元素較佳為選自以下之(A)~(D)中之元素之組合中之任一種。

(A)M=P、X=O、Y=C、p、q、t=1、r=0

(B)M=P、X=O、W=C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、p、q=0、r、t=1

(C)M=Si、X=O、Y=C、p、q=1、t=2、r=0



再者，作為上述四氟離子性錯合物(5)之配位基之(-X-Y<sub>p</sub>(=O)<sub>q</sub>-W<sub>r</sub>-C(=O)-O-)可為與上述二氟離子性錯合物(1-cis)之配位基相同之結構，亦可為不同之結構。

又，作為構成四氟離子性錯合物(5)之陽離子之A<sup>+</sup>只要不損及本發明之非水電解液電池用電解液及非水電解液電池之性能，則其種類並無特別限制，就發揮有助於非水電解液電池中之離子傳導之作用之觀點而言，較佳為鋰離子、鈉離子、鉀離子、或四級烷基銨離子。作為四級烷基銨離子，並無特別限定，例如可列舉：三甲基丙基銨、或1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊。

再者，離子性錯合物(5)若使用同時包含A=Li、M=P、X=O、Y=C、p、q、t=1、r=0之(5a)與(1a)之電解液，則-20°C/25°C之放電電容比得到改善。又，於四氟離子性錯合物(5)中不存在構形異構物。

如上述專利文獻7所示，迄今為止使用如(1)般存在兩種配位基(1種為F)，且可存在順式、反式異構物之六配位之離子性錯合物，但針對該順式體、反式體之各自之效果尚未詳細地進行驗證。此次，分別添加順式體、反式體，對其效果進行比較，結果表明，順式體於循環耐久試驗後低溫下之輸出特性之提高效果較高。

若對包含二氟離子性錯合物(1)中之中心元素M為P之二氟磷酸錯合物之非水電解液電池用電解液施加電壓，則二氟磷酸錯合物進行還原分解，於系統中產生壽命極短之還原反應分解物(中間物)，其與存在於負極表面之官能基進行反應，藉此於負極上形成以二氟磷酸衍生物與碳酸衍生物作為主成分之SEI。

關於順式體與反式體，根據藉由立體因素、電子因素，利用還原反應產生還原反應分解物推測該等與電極表面官能基之反應之選擇

性、速度不同。針對負極與二氟磷酸錯合物(順式、反式)之還原反應之開始，首先自立體因素進行考察。二氟磷酸錯合物自負極接收電子，且最初進行還原之部位為F以外之配位基部分(若為1a則為羰基之碳)。因此，為了進行還原，必須自F未鍵結之面接近負極。反式體由於F鍵結於分子之上部與下部，故而必然僅於分子自右、或左、即於除上下180度以外之左右計180度之範圍中接近電極之情形時進行還原反應。相對於此，順式體由於F之位置集中於同一方向，故而只要可於其相反方向之200~250度之範圍中接近即可，且進行還原反應之概率高於反式體。

其次自電子因素進行考察。關於LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital，最低未佔用分子軌域)能階，雖然順式體較小，但成為低於反式體之值。因此，順式體容易自電極接收電子，更快地進行還原反應。

又，分解前之二氟磷酸錯合物為6配位之磷化合物，但成為分解後之SEI之主成分之一的二氟磷酸衍生物為5配位之磷化合物。二氟磷酸錯合物進行分解而產生高活性之中間物，於該中間物與負極表面上之官能基進行反應時，自6配位向5配位轉變。於反式體之情形時，分解前(6配位)之F-P-F之鍵結角度為180度，但分解後(5配位)之F-P-F之鍵結角度為約100度，而需要較大之結構變化。相對於此，順式體僅為自90度(6配位、分解前)向約100度(5配位、分解後)之微小變化。由此可知，關於還原分解反應之過渡狀態之能量，未伴有較大之結構變化之順式體較小，順式體之還原分解與反式體之還原分解相比更有利。又，其可認為中心元素並不限定於磷，於砷、銻、矽之情形時亦同樣。

基於順式體與反式體之還原分解反應之進行存在速度方面之差異後，針對由該等所形成之SEI之性能之不同進行考察。

順式體之還原分解反應之進行較快，迅速地形成以二氟磷酸衍生物與碳酸衍生物作為主成分之SEI。迄今為止明確包含二氟磷酸衍生物之SEI提高之電池之循環特性、高溫儲存特性、輸出特性之效果優異，且包含碳酸衍生物之SEI提高循環特性、高溫儲存特性之效果優異。若與順式體進行比較，則反式體之還原分解反應較慢，難以迅速地形成僅包含二氟磷酸衍生物與碳酸衍生物之SEI。因此，亦與其平行地進行溶劑之還原反應，結果形成以源自二氟磷酸錯合物之二氟磷酸衍生物與碳酸衍生物、以及源自溶劑之碳酸與烷基碳酸鹽之混合物作為主成分之SEI(二氟磷酸錯合物與溶劑相比顯著地容易分解，但溶劑分子之數量較為龐大，雖然為少許，但亦會進行溶劑之分解)。其中所含之包含烷基碳酸鹽之SEI雖然會提高循環特性、高溫儲存特性，但由於氧之比率降低，故而與包含碳酸衍生物之SEI相比陽離子傳導性降低，亦存在提高輸出特性之效果受到限定，或反而降低之情形。

如上所述，由於順式體與反式體之還原分解反應之速度不同，故而還原分解反應之選擇性(溶劑分解之有無)產生變化，藉此所形成之SEI之主成分改變，認為最終由SEI所帶來之電池性能之提高效果出現差異之可能性較高。

如上所述，藉由相對於(1-Cis)添加一定量之(1-Trans)，可提高高溫儲存後之低溫輸出特性。同樣地自源自順式體與反式體之SEI之性質之差異的觀點考察其原因。於鋰離子電池之情形時，於高溫儲存時，進行維持為較高電位之正極表面上之溶劑之氧化分解，與此同時鋰自充滿電狀態之負極緩慢脫離而與溶劑進行反應。藉此，不僅高電阻之分解物會沈積於正負極上，能夠可逆地使用之鋰亦減少，而引起電池性能之降低(充放電率之降低，電容之減少)。包含烷基碳酸鹽之負極SEI由於離子傳導度較低，故而於輸出特性方面較為不利，但可

於高溫儲存時抑制鋰自負極釋出，而抑制高溫儲存後之電容降低。其結果為，於高溫儲存後亦維持較高之電容，其後於對低溫下之高率放電電容進行比較之情形時(輸出特性)，與低率相比，高率放電時所獲得之電量之比率與僅有(1-Cis)之電解液相比較低，但由於原本之電容較多，故而關於高率放電時所獲得之電量之絕對值，相對於(1-Cis)添加了一定量之(1-Trans)之電解液多於僅添加了(1-Cis)之電解液。

F進行四分子鍵結而成之四氟離子性錯合物(5)與F進行二分子鍵結而成之二氟離子性錯合物(1)相比，由於F之較強之拉電子效應，F以外之配位基之電子密度降低，而呈現容易受到親核攻擊之狀態。因此，若於電解液中存在微量之水，則與(1)相比(5)選擇性地進行水解。例如於中心元素M為P之情形時，藉由水解構成(5)之四氟磷酸部位向六氟磷酸鹽轉換(F以外之配位基於脫離後歧化)。F以外之配位基部分自中心元素P脫離、分解而釋出二氧化碳、一氧化碳。此時之二氧化碳、一氧化碳之釋出量與(1)相比相當於1/2莫耳，作為結果，可大幅度減少導致內壓上升之二氧化碳、一氧化碳之生成量。

非水電解液電池用電解液若使用非水系溶劑，則通常被稱為非水電解液，若使用聚合物，則被稱為聚合物固體電解質。聚合物固體電解質中亦包含含有非水系溶劑作為塑化劑者。

再者，將使用該非水電解液電池用電解液、以鋰離子或鈉離子為代表之鹼金屬離子、或可吸藏、釋出鹼土金屬離子之負極活性物質、以鋰離子或鈉離子為代表之鹼金屬離子、或可吸藏、釋出鹼土金屬離子之正極活性物質之電化學器件稱為非水電解液電池。

溶質並無特別限定，可使用包含任意之陽離子與陰離子之對的鹽。作為具體例，作為陽離子，可列舉：以鋰離子或鈉離子為代表之鹼金屬離子、鹼土金屬離子、四級烷基銨離子等，作為陰離子，可列舉：六氟磷酸、四氟硼酸、過氯酸、六氟砷酸、六氟銻酸、三氟甲磺

酸、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺、(三氟甲磺醯基)(五氟乙磺醯基)醯亞胺、雙(氟磺醯基)醯亞胺、(三氟甲磺醯基)(氟磺醯基)醯亞胺、(五氟乙磺醯基)(氟磺醯基)醯亞胺、三(三氟甲磺醯基)甲基化物、雙(二氟磷醯基)醯亞胺等陰離子。該等溶質可單獨使用一種，亦可根據用途以任意組合、比率將兩種以上混合而使用。其中，若自作為電池之能量密度、輸出特性、壽命等考慮，則陽離子較佳為鋰、鈉、鎂、四級烷基銨，陰離子較佳為六氟磷酸、四氟硼酸、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、雙(氟磺醯基)醯亞胺、雙(二氟磷醯基)醯亞胺。

作為非水溶劑，只要為可溶解本發明之離子性錯合物之非質子性之溶劑，則並無特別限定，例如可使用碳酸酯類、酯類、醚類、內酯類、腈類、醯胺類、砜類等。又，不僅可為單一溶劑，亦可為兩種以上之混合溶劑。作為具體例，可列舉：碳酸乙酯甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯、碳酸乙酯丙酯、碳酸甲酯丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙醚、乙腈、丙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、呋喃、四氫吡喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、二丁醚、二異丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砜、環丁砜、 $\gamma$ -丁內酯、及 $\gamma$ -戊內酯等。

又，非水溶劑較佳為含有選自由環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯所組成之群中之至少1種。作為環狀碳酸酯之例，可列舉：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯，作為鏈狀碳酸酯之例，可列舉：碳酸乙酯甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯。

作為用以獲得包含本發明之離子性錯合物之聚合物固體電解質之聚合物，只要為可溶解該離子性錯合物或溶質之非質子性之聚合物，則並無特別限定。例如可列舉：於主鏈或側鏈具有聚環氧乙烷之

聚合物、聚偏二氟乙烯之均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酯聚合物、聚丙烯腈等。於向該等聚合物中添加塑化劑之情形時，能夠使用上述非質子性非水溶劑。

該等離子傳導體中之本發明之溶質濃度並無特別限制，下限為0.5 mol/L以上，較佳為0.7 mol/L以上，進而較佳為0.9 mol/L以上，又，上限為5.0 mol/L以下，較佳為4.0 mol/L以下，進而較佳為2.0 mol/L以下之範圍。若低於0.5 mol/L，則由於離子傳導度降低，故而非水電解液電池之循環特性、輸出特性降低，另一方面，若超過5.0 mol/L，則由於非水電解液電池用電解液之黏度上升，仍降低離子傳導，有降低非水電解液電池之循環特性、輸出特性之虞。

只要不損及本發明之主旨，則亦能夠以任意比率進而添加本發明之非水電解液電池用電解液中通常所使用之添加劑。作為具體例，可列舉：環己基苯、聯苯、第三丁基苯、碳酸伸乙烯酯、碳酸乙基乙烯酯、碳酸乙炔基乙烯酯、第三戊基苯、聯苯、鄰聯三苯、4-氟聯苯、氟苯、2,4-二氟苯、二氟苯甲醚、氟代碳酸乙烯酯、丙磺內酯、1,3-丙烯磺內酯、碳酸二甲基伸乙烯酯、亞甲基甲烷二磺酸酯、二亞甲基甲烷二磺酸酯、三亞甲基甲烷二磺酸酯等具有防止過量充電效果、負極皮膜形成效果、正極保護效果之化合物。又，亦可如用於被稱為聚合物電池之非水電解液電池之情形般，利用凝膠化劑或交聯聚合物將非水電解液電池用電解液准固態化而使用。

## <2.非水系電解液電池>

本發明之非水系電解液電池具備(A)上述非水系電解液、(B)正極、(C)負極、及(D)隔片。

### [(A)上述非水系電解液]

本發明之非水系電解液電池具備<1.非水系電解液>中所說明之非水系電解液。

## [(B)正極]

(B)正極較佳為包含至少1種氧化物及/或聚陰離子化合物作為正極活性物質。

## [正極活性物質]

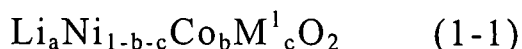
於非水系電解液中之陽離子成為鋰主體之鋰離子二次電池之情形時，(B)構成正極之正極活性物質只要為能夠充放電之各種材料，則並無特別限定，例如可列舉含有選自由(A)含有鎳、錳、鈷之至少1種以上之金屬且具有層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物、(B)具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物、(C)含鋰之橄欖石型磷酸鹽、及(D)具有層狀岩鹽型結構之鋰過量之層狀過渡金屬氧化物所組成之群中之至少1種者。

## ((A)鋰過渡金屬複合氧化物)

作為正極活性物質(A)含有鎳、錳、鈷之至少1種以上之金屬且具有層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物，例如可列舉：鋰、鈷複合氧化物、鋰、鎳複合氧化物、鋰、鎳、鈷複合氧化物、鋰、鎳、鈷、鋁複合氧化物、鋰、鈷、錳複合氧化物、鋰、鎳、錳複合氧化物、鋰、鎳、錳、鈷複合氧化物等。又，亦可使用將成為該等鋰過渡金屬複合氧化物之主體之過渡金屬原子之一部分取代為Al、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、B、Ba、Y、Sn等其他元素者。

作為鋰、鈷複合氧化物、鋰、鎳複合氧化物之具體例，可使用LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>或添加有Mg、Zr、Al、Ti等不同種元素之鈷酸鋰(LiCo<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>、LiCo<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.01</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>、LiCo<sub>0.975</sub>Mg<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.005</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>等)、國際專利申請WO2014/034043號公報中所記載之表面固著有稀土化合物之鈷酸鋰等。又，亦可使用如日本專利特開2002-151077號公報等中所記載般於LiCoO<sub>2</sub>粒子粉末之粒子表面之一部分被覆有氧化鋁者。

關於鋰、鎳、鈷複合氧化物、鋰、鎳、鈷、鋁複合氧化物，係由通式(1-1)所表示。



式(1-1)中， $\text{M}^1$ 係選自由Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B所組成之群中之至少1種元素； $a$ 為 $0.9 \leq a \leq 1.2$ ， $b$ 、 $c$ 滿足 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 之條件。

該等例如可依據日本專利特開2009-137834號公報等中所記載之製造方法等而製備。具體而言，可列舉： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等。

作為鋰、鈷、錳複合氧化物、鋰、鎳、錳複合氧化物之具體例，可列舉： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等。

作為鋰、鎳、錳、鈷複合氧化物，可列舉通式(1-2)所表示之含鋰之複合氧化物。



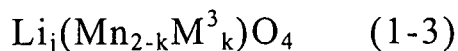
式(1-2)中， $\text{M}^2$ 係選自由Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B、Sn所組成之群中之至少1種元素， $d$ 為 $0.9 \leq d \leq 1.2$ ， $e$ 、 $f$ 、 $g$ 及 $h$ 滿足 $e + f + g + h = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、及 $h \geq 0$ 之條件。

關於鋰、鎳、錳、鈷複合氧化物，為了提高結構穩定性，提高鋰二次電池於高溫下之安全性，較佳為於通式(1-2)所示之範圍內含有錳者，尤其是為了提高鋰離子二次電池之效率特性，更佳為於通式(1-2)所示之範圍內進而含有鈷者。

具體而言，例如可列舉：於4.3 V以上具有充放電區域之  
 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、  
 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、  
 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$ 等。

((B)具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物)

作為正極活性物質(B)具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物，例如可列舉通式(1-3)所表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物。



式(1-3)中， $\text{M}^3$ 係選自由Ni、Co、Fe、Mg、Cr、Cu、Al及Ti所組成之群中之至少1種金屬元素， $j$ 為 $1.05 \leq j \leq 1.15$ ， $k$ 為 $0 \leq k \leq 0.20$ 。

具體而言，例如可列舉： $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等。

((C)含鋰之橄欖石型磷酸鹽)

作為正極活性物質(C)含鋰之橄欖石型磷酸鹽，例如可列舉通式(1-4)所表示者。

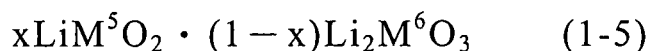


式(1-4)中， $\text{M}^4$ 係選自Co、Ni、Mn、Cu、Zn、Nb、Mg、Al、Ti、W、Zr及Cd中之至少1種， $n$ 為 $0 \leq n \leq 1$ 。

具體而言，例如可列舉： $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 等，其中較佳為 $\text{LiFePO}_4$ 及/或 $\text{LiMnPO}_4$ 。

((D)鋰過量之層狀過渡金屬氧化物)

作為正極活性物質(D)具有層狀岩鹽型結構之鋰過量之層狀過渡金屬氧化物，例如可列舉通式(1-5)所表示者。



式(1-5)中， $x$ 為滿足 $0 < x < 1$ 之數， $\text{M}^5$ 為平均氧化數為 $3^+$ 之至少1種以上之金屬元素， $\text{M}^6$ 為平均氧化數為 $4^+$ 之至少1種以上之金屬元素。式(1-5)中， $\text{M}^5$ 較佳為選自3價Mn、Ni、Co、Fe、V、Cr而成之1種以上之金屬元素，亦可利用2價與4價之等量之金屬使平均氧化數成為3價。

又，式(1-5)中， $\text{M}^6$ 較佳為選自Mn、Zr、Ti而成之1種以上之金屬元素。具體而言，可列舉： $0.5[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、

$0.5[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2]$   
 $\cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、  
 $0.45[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10[\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 等。

已知該通式(1-5)所表示之正極活性物質(D)於4.4 V(Li基準)以上之高電壓充電下顯示出高電容(例如美國專利7,135,252)。

該等正極活性物質例如可依據日本專利特開2008-270201號公報、國際公開WO2013/118661號公報、日本專利特開2013-030284號公報等中所記載之製造方法等而製備。

作為正極活性物質，含有選自上述(A)~(D)中之至少1種作為主成分即可，作為此外所含有者，例如可列舉： $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 等過渡元素硫屬化合物、或聚乙炔、聚對苯、聚苯胺、及聚吡咯等導電性高分子、活性碳、生成自由基之聚合物、碳材料等。

#### [正極集電體]

(B)正極具有正極集電體。作為正極集電體，例如可使用鋁、不鏽鋼、鎳、鈦或該等之合金等。

#### [正極活性物質層]

(B)正極例如於正極集電體之至少一面形成正極活性物質層。正極活性物質層例如係由上述正極活性物質、黏合劑、視需要之導電劑所構成。

作為黏合劑，可列舉：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、或苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)樹脂等。

作為導電劑，例如可使用乙炔黑、科琴黑、碳纖維、或石墨(粒狀石墨或磷片狀石墨)等碳材料。正極較佳為使用結晶性較低之乙炔黑或科琴黑。

#### [(C)負極]

(C)負極包含負極活性物質。

[負極活性物質]

於非水系電解液中之陽離子成為鋰主體之鋰離子二次電池之情形時，作為構成(C)負極之負極活性物質，係能夠進行鋰離子之摻雜、脫摻雜者，例如可列舉含有選自(E)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值為0.340 nm以下之碳材料、(F)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值超過0.340 nm之碳材料、(G)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬之氧化物、(H)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金或該等金屬或合金與鋰之合金、及(I)鋰鈦氧化物中之至少1種者。該等負極活性物質可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合而使用。

((E)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值為0.340 nm以下之碳材料)

作為負極活性物質(E)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值為0.340 nm以下之碳材料，例如可列舉：熱解碳類、焦炭類(例如瀝青焦、針狀焦、石油焦等)、石墨類、有機高分子化合物煅燒體(例如對酚樹脂、呋喃樹脂等於適當之溫度下進行煅燒而發生碳化者)、碳纖維、活性碳等，該等亦可為經石墨化者。該碳材料係藉由X射線繞射法測得之(002)面之面間隔( $d_{002}$ )為0.340 nm以下者，其中，較佳為其真密度為 $1.70 \text{ g/cm}^3$ 以上之石墨或具有接近其之性質之高結晶性碳材料。

((F)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值超過0.340 nm之碳材料)

作為負極活性物質(F)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值超過0.340 nm之碳材料，可列舉非晶質碳，其係即便於 $2000^\circ\text{C}$ 以上之高溫下進行熱處理積層秩序亦幾乎不變之碳材料。例如可例示：難石墨化碳(硬碳)、於 $1500^\circ\text{C}$ 以下煅燒而成之中間相瀝青碳微球(MCMB)、中間相瀝青基碳纖維(MCF)等。KUREHA股份有限公司製造之

Carbotron(註冊商標)P等為其代表性事例。

((G)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬之氧化物)

作為負極活性物質(G)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬之氧化物，可列舉能夠進行鋰離子之摻雜、脫摻雜之例如氧化矽、氧化錫等。

Si之超微粒子存在具有分散於SiO<sub>2</sub>中之結構之SiO<sub>x</sub>等。若使用該材料作為負極活性物質，則由於與Li反應之Si為超微粒子，故而順利地進行充放電，另一方面，具有上述結構之SiO<sub>x</sub>粒子本身之表面積較小，故而於製成用以形成負極活性物質層之組合物(糊劑)時之塗料性或負極混合劑層對於集電體之接著性亦良好。

再者，由於SiO<sub>x</sub>伴隨充放電之體積變化較大，故而將SiO<sub>x</sub>與上述負極活性物質(E)之石墨以特定比率併用至負極活性物質中，藉此可同時實現高電容化與良好之充放電循環特性。

((H)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金或該等金屬或合金與鋰之合金)

作為負極活性物質(H)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金或該等金屬或合金與鋰之合金，例如可列舉：矽、錫、鋁等金屬、矽合金、錫合金、鋁合金等，該等金屬或合金亦可使用隨著充放電與鋰進行合金化之材料。

作為該等之較佳之具體例，可列舉：國際公開WO2004/100293號或日本專利特開2008-016424號等中所記載之例如矽(Si)、錫(Sn)等金屬單體(例如粉末狀者)、該金屬合金、含有該金屬之化合物、該金屬中包含錫(Sn)與鈷(Co)之合金等。於將該金屬用於電極之情形時，可顯示出較高之充電電容，且伴隨充放電之體積之膨脹、收縮相對較少，故而較佳。又，已知，該等金屬於將其用於鋰離子二次電池之負極之情形時，於充電時會與Li進行合金化，故而顯示出較高之充電電

容，於該方面亦較佳。

亦可進而使用例如國際公開 WO2004/042851 號、國際公開 WO2007/083155 號等中所記載之由次微米直徑之矽柱所形成之負極活性物質、包含含有矽之纖維之負極活性物質等。

#### ((I) 鋰鈦氧化物)

作為負極活性物質(I)鋰鈦氧化物，例如可列舉：具有尖晶石結構之鈦酸鋰、具有斜方錳礦結構之鈦酸鋰等。

作為具有尖晶石結構之鈦酸鋰，例如可列舉  $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $\alpha$  根據充放電反應而於  $0 \leq \alpha \leq 3$  之範圍內變化)。又，作為具有斜方錳礦結構之鈦酸鋰，例如可列舉  $\text{Li}_{2+\beta}\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $\beta$  根據充放電反應而於  $0 \leq \beta \leq 3$  之範圍內變化)。該等負極活性物質例如可依據日本專利特開 2007-018883 號公報、日本專利特開 2009-176752 號公報等中所記載之製造方法等而製備。

例如，於非水電解液中之陽離子成為鈉主體之鈉離子二次電池之情形時，作為負極活性物質，可使用硬碳或  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  等氧化物等。例如，於非水電解液中之陽離子成為鈉主體之鈉離子二次電池之情形時，作為正極活性物質，使用  $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaCrO}_2$ 、 $\text{NaNiO}_2$ 、 $\text{NaMnO}_2$ 、 $\text{NaCoO}_2$  等含鈉之過渡金屬複合氧化物、該等含鈉之過渡金屬複合氧化物混合有 Fe、Cr、Ni、Mn、Co 等過渡金屬之複數種者、該等含鈉之過渡金屬複合氧化物之過渡金屬之一部分被置換為其他過渡金屬以外之金屬者、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaCo}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  等過渡金屬之磷酸化合物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$  等硫化物、或聚乙炔、聚對苯、聚苯胺、及聚吡咯等導電性高分子、活性碳、生成自由基之聚合物、碳材料等。

#### [負極集電體]

(C) 負極具有負極集電體。作為負極集電體，例如可使用銅、不

鏽鋼、鎳、鈦或該等之合金等。

#### [負極活性物質層]

(C)負極例如於負極集電體之至少一面形成負極活性物質層。負極活性物質層例如係由上述負極活性物質、黏合劑、及視需要之導電劑所構成。

作為黏合劑，可列舉：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、或苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)樹脂等。

作為導電劑，例如可使用乙炔黑、科琴黑、碳纖維、或石墨(粒狀石墨或磷片狀石墨)等碳材料。

#### [電極((B)正極及(C)負極)之製造方法]

電極例如可藉由如下方法而獲得：將活性物質、黏合劑、視需要之導電劑以特定之調配量分散於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)或水等溶劑中並加以混練，將所獲得之糊劑塗佈於集電體，進行乾燥而形成活性物質層。所獲得之電極較佳為藉由輥壓等方法進行壓縮，而調節為適當之密度之電極。

#### [(D)隔片]

本發明之非水系電解液電池具備(D)隔片。作為用以防止(B)正極與(C)負極接觸之隔片，使用利用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴、或纖維素、紙、或玻璃纖維等所製作之不織布或多孔質片材。該等膜較佳為以電解液滲入而離子容易透過之方式進行微多孔化者。

作為聚烯烴隔片，例如可列舉多孔性聚烯烴膜等微多孔性高分子膜等使正極與負極電性地絕緣，且能夠透過鋰離子之膜。作為多孔性聚烯烴膜之具體例，例如可單獨使用多孔性聚乙烯膜、或使多孔性聚乙烯膜與多孔性聚丙烯膜重疊製成複層膜而使用。又，等可列舉多孔性之聚乙烯膜與聚丙烯膜經複合化之膜。

#### [外裝體]

於構成非水系電解液電池時，作為非水系電解液電池之外裝體，例如可使用硬幣型、圓筒型、方型等金屬罐、或層壓外裝體。作為金屬罐材料，例如可列舉：實施了鍍鎳之鋼鐵板、不鏽鋼板、實施了鍍鎳之不鏽鋼板、鋁或其合金、鎳、鈦等。作為層壓外裝體，例如可使用鋁層壓膜、SUS製層壓膜、塗佈有二氧化矽之聚丙烯、聚乙烯等層壓膜等。

本實施形態之非水系電解液電池之構成並無特別限制，例如可設為將正極及負極對向配置而成之電極元件、及非水系電解液內包於外裝體之構成。非水系電解液電池之形狀並無特別限定，根據以上之各要素而組裝硬幣狀、圓筒狀、角形、或鋁層壓片型等形狀之電化學器件。

#### [實施例]

以下示出二氟離子性錯合物(順式體/反式體)、四氟離子性錯合物之合成法。本文中雖然使用專利文獻8中所揭示之方法、或應用非專利文獻1、專利文獻9中所揭示之方法而合成了離子性錯合物，但亦可藉由此外之方法進行合成。

任一種原料、或產物之操作均係於露點為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下之氮氣氣氛下進行。又，所使用之玻璃製反應器使用於 $150^{\circ}\text{C}$ 下乾燥12小時以上後，於露點為 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下之氮氣氣流下冷卻至室溫者。

#### [合成例1](1a-Trans)、(1a-Cis)之合成

依據專利文獻9中所揭示之方法，獲得作為草酸之三配體之三草酸基磷酸鋰。使三草酸基磷酸鋰(30 g、99.4 mmol)溶解於碳酸二甲酯(以下稱為DMC)(120 mL)中，添加氟化氫(以下稱為HF)(11.9 g、596.4 mmol)。於 $25^{\circ}\text{C}$ 下攪拌72小時後，於減壓下進行殘留之HF與DMC之去除。然後，添加DMC(60 mL)而儘量使濃縮殘渣溶解後，進行濃縮直至Li鹽濃度成為約45質量%。於藉由過濾而去除以草酸為代表之不溶

解成分後，獲得包含(1a-Trans)與(1a-Cis)之混合物之DMC溶液49 g。

對於混合物之DMC溶液於25℃下添加二氯甲烷(以下稱為「CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>」)並攪拌12小時，藉此析出固體。藉由過濾而分離為固體與母液，母液係於減壓下蒸餾去除DMC直至獲得固形物。使經過過濾分離之固體與自母液獲得之固形物分別溶解於DMC中，分別製備濃度約45質量%之DMC溶液後，添加CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>使固體析出。藉由過濾分別回收固體，進而藉由同樣之順序反覆進行數次之濃度約45質量%之DMC溶液製備與固體析出，藉此獲得F、P純度為99.9莫耳%(利用NMR)之(1a-Trans)與(1a-Cis)。

分別使(1a-Trans)與(1a-Cis)溶解於乙腈中，利用LC/MS(Liquid Chromatography/Mass Spectrometry，液相色譜-質譜聯用儀)(ESI(Electrospray Ionization，電噴霧電離)法、負極性、碎片電壓50 V)測定分子量，結果均於m/z244.9處觀測到親離子，其與由計算所得出之質量數244.93(陰離子部分)一致。又，藉由單晶X射線結構分析而進行立體構形之確認。圖1表示(1a-Cis)之三維分子結構圖。(1a-Cis)係二分子之氟自中心元素觀察於同一方向進行鍵結之順式體之立體構形。

由於(1a-Cis)與(1a-Trans)質量相同且於F-NMR、P-NMR中於各不相同之位置觀察到波峰，故而表明為原子組成相同且不同結構之化合物。進而，關於(1a-Trans)，藉由單晶X射線結構分析，確認係二分子之氟自中心元素觀察於反方向進行鍵結之反式體之立體構形。

#### [合成例2](5a)之合成

以專利文獻8中所記載之方法為參考實施反應。將20.0 g(132 m莫耳)之LiPF<sub>6</sub>與碳酸二甲酯(DMC)110 mL、以及草酸11.9 g(132 m莫耳)添加至容積500 mL之玻璃製燒瓶中。此時，雖然LiPF<sub>6</sub>完全溶解，但草酸之大部分溶解殘留。於25℃攪拌下，向燒瓶內滴加13.4 g(79 m莫

耳)之 $\text{SiCl}_4$ 後，繼續攪拌4小時。繼而，於減壓下去除四氟矽烷及鹽酸，而獲得以離子性錯合物(5a)作為主成分之粗體(純度為91莫耳%)之DMC溶液。

對該溶液進行濃縮直至Li鹽濃度成為約50質量%，而獲得濃縮液51 g。藉由過濾而去除不溶解成分後，一面攪拌一面於室溫下添加 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。攪拌12小時後，回收藉由過濾而析出之固體。再次使之溶解於DMC中而製備Li鹽濃度約50質量%之DMC溶液，然後藉由同樣之順序進行添加 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、析出固體、回收固體，藉此獲得F、P純度為99.9莫耳%之(5a)。

[合成例3]作為(1a)之Na體之(6a-Trans)、(6a-Cis)之合成

稱取Dow Chemical製造之強酸性陽離子交換樹脂252(以下稱為離子交換樹脂)500 g，並浸漬於0.1當量濃度之氫氧化鈉水溶液(2.5 kg)中，於 $25^\circ\text{C}$ 下進行6小時攪拌。藉由過濾而回收離子交換樹脂，利用純水充分地洗淨直至洗液之pH值成為8以下。其後，藉由12小時之減壓乾燥( $120^\circ\text{C}$ 、1.3 kPa)去除水分。

製備濃度10質量%之(1a-Trans)/EMC(Ethyl Methyl Carbonate，碳酸乙酯甲酯)溶液，向其中添加溶液重量之一半重量之已乾燥之上述離子交換樹脂，並於 $25^\circ\text{C}$ 下進行6小時攪拌。其後，藉由過濾而去除離子交換樹脂，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為 $\text{Na}^+$ 之(6a-Trans)/EMC溶液(濃度約10質量%)。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則 $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ 之比率為99.5。

又，藉由上述方法使用同濃度之(1a-Cis)/EMC溶液代替(1a-Trans)/EMC溶液，藉此同樣地獲得濃度約10質量%之(6a-Cis)/EMC溶液。

[合成例4]作為(1a)之K體之(6b-Trans)、(6b-Cis)之合成

將合成例3中所使用之0.1當量濃度之氫氧化鈉水溶液(2.5 kg)變

更為0.1當量濃度之氫氧化鉀水溶液(2.5 kg)，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為 $\text{K}^+$ 之濃度約10質量%之(6b-Trans)/EMC、(6b-Cis)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則任一種溶液之 $\text{K}^+/\text{Li}^+$ 之比率均為99.6。

[合成例5]作為(1a)之TMPA體之(6c-Trans)、(6c-Cis)之合成

向EMC 90 g中添加氯化三甲基丙基銨5.7 g(41.7 mmol)與(1a-Trans)10.0 g(39.7 mmol)，並於45°C下進行6小時攪拌。冷卻至5°C後藉由過濾而去除不溶解物，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為三甲基丙基銨陽離子(以下稱為TMPA)之(6c-Trans)/EMC溶液(濃度約13質量%)。

又，藉由上述方法使用同重量之(1a-Cis)代替(1a-Trans)，藉此同樣地獲得濃度約13質量%之(6c-Cis)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則任一種溶液之TMPA/ $\text{Li}^+$ 之比率均為98.5。

[合成例6]作為(1a)之PP13體之(6d-Trans)、(6d-Cis)之合成

向EMC 90 g中添加氯化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊7.4 g(41.7 mmol)與(1a-Trans)10.0 g(39.7 mmol)，於45°C下進行6小時攪拌。冷卻至5°C後藉由過濾而去除不溶解物，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊陽離子(以下稱為PP13)之(6d-Trans)/EMC溶液(濃度約15質量%)。

又，藉由上述方法使用同重量之(1a-Cis)代替(1a-Trans)，藉此同樣地獲得濃度約15質量%之(6d-Cis)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則任一種溶液之PP13/ $\text{Li}^+$ 之比率均為98.3。

[合成例7]作為(5a)之Na體之(5b)之合成

使用(5a)/EMC溶液代替合成例3中所使用之(1a-Trans)/EMC溶液，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為 $\text{Na}^+$ 之濃度約10質量%之(5b)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則 $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ 之比率為99.4。

[合成例8]作為(5a)之K體之(5c)之合成

使用0.1當量濃度之氫氧化鉀水溶液(2.5 kg)代替合成例3中所使用之0.1當量濃度之氫氧化鈉水溶液(2.5 kg)，使用(5a)/EMC溶液代替(1a-Trans)/EMC溶液，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為 $\text{K}^+$ 之濃度約10質量%之(5c)/EMC溶液。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則 $\text{K}^+/\text{Li}^+$ 之比率為99.2。

[合成例9]作為(5a)之TMPA體之(5d)之合成

使用(5a)7.9 g(39.7 mmol)代替合成例5中所使用之(1a-Trans)10.0 g(39.7 mmol)，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為三甲基丙基銨陽離子(以下稱為TMPA)之(5d)/EMC溶液(濃度約11質量%)。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則TMPA/ $\text{Li}^+$ 之比率為98.6。

[合成例10]作為(5a)之PP13體之(5e)之合成

將合成例6中所使用之(1a-Trans)10.0 g(39.7 mmol)變更為(5a)7.9 g(39.7 mmol)，藉此獲得陽離子自 $\text{Li}^+$ 交換為1-丁基-1-甲基吡咯烷鎊陽離子(以下稱為PP13)之(5e)/EMC溶液(濃度約13質量%)。若藉由離子層析法進行陽離子之定量，則PP13/ $\text{Li}^+$ 之比率為98.2。

[合成例11](1b-Trans)、(1b-Cis)之合成

將原料之草酸變更為六氟-2-羥基異丁酸，除此以外，藉由與合成例1相同之方法，分別獲得(1b-Trans)、(1b-Cis)。

[合成例12](1c-Trans)、(1c-Cis)之合成

應用非專利文獻1中所記載之方法而分別獲得(1c-Trans)、(1c-Cis)。

[表 1]

電解液 編號	溶質 1 mol/L	離子性錯合物						非水有機 溶劑
	種類	(主要) 種類	添加量[相 對於電解液 之質量%]	(併用) 種類	添加量[相 對於電解液 之質量%]			種類 體積比
1	LiPF <sub>6</sub>	1a-Cis 合成例1	0.05	1a-Trans 合成例1	0	-	-	EMC : EC=2 : 1
2	同上	同上	0.1	同上	0	-	-	同上
3	同上	同上	0.8	同上	0	-	-	同上
4	同上	同上	1.0	同上	0	-	-	同上
5	同上	同上	3.0	同上	0	-	-	同上
6	同上	同上	5.0	同上	0	-	-	同上
7	同上	同上	0	同上	0	-	-	同上
8	同上	同上	0	同上	0.1	-	-	同上
9	同上	同上	0	同上	1.0	-	-	同上
10	同上	同上	0	同上	3.0	-	-	同上
11	同上	6a-Cis 合成例3	1.0	6a-Trans 合成例3	0	-	-	同上
12	同上	同上	0	同上	1.0	-	-	同上
13	同上	6b-Cis 合成例4	1.0	6b-Trans 合成例4	0	-	-	同上
14	同上	同上	0	同上	1.0	-	-	同上
15	同上	6c-Cis 合成例5	1.0	6c-Trans 合成例5	0	-	-	同上
16	同上	同上	0	同上	1.0	-	-	同上
17	同上	6d-Cis 合成例6	1.0	6d-Trans 合成例6	0	-	-	同上
18	同上	同上	0	同上	1.0	-	-	同上
19	同上	1c-Cis 合成例12	0.8	1c-Trans 合成例12	0	-	-	同上
20	同上	同上	0	同上	0.8	-	-	同上
21	同上	1b-Cis 合成例11	1.0	1b-Trans 合成例11	0	-	-	同上
22	同上	同上	0	同上	1.0	-	-	同上

[表2]

電解液 編號	溶質 1 mol/L	離子性錯合物						非水有機 溶劑
	種類	(主要) 種類	添加量[相對 於電解液之 質量%]	(併用) 種類	添加量[相對 於電解液之 質量%]	-	-	種類 體積比
23	LiBF <sub>4</sub>	1a-Cis 合成例1	1.0	1a-Trans 合成例1	0	-	-	EMC : EC =2 : 1
24	同上	同上	0	同上	0			同上
25	同上	同上	0	同上	1.0			同上
26	LiFSI	同上	1.0	同上	0			同上
27	同上	同上	0	同上	0			同上
28	同上	同上	0	同上	1.0			同上
29	LiDFPI	同上	1.0	同上	0			同上
30	同上	同上	0	同上	0			同上
31	同上	同上	0	同上	1.0			同上
32	NaPF <sub>6</sub>	6a-Cis 合成例3	1.0	6a-Trans 合成例3	0			EMC : PC =2 : 1
33	同上	同上	0	同上	0			同上
34	同上	同上	0	同上	1.0			同上

[表3]

電解液 編號	溶質 1 mol/L	離子性錯合物						非水有機 溶劑
	種類	(主要) 種類	添加量[電解 液相對於之 質量%]	(併用) 種類	添加量[相 對於(主要) 之比率]	-	-	種類 體積比
35	LiPF <sub>6</sub>	1a-Cis 合成例1	1.0	1a-Trans 合成例1	0.002	-	-	EMC : EC =2 : 1
36	同上	同上	1.0	同上	0.005	-	-	同上
37	同上	同上	1.0	同上	0.01	-	-	同上
38	同上	6a-Cis 合成例3	1.0	6a-Trans 合成例3	0.01	-	-	同上
39	同上	6b-Cis 合成例4	1.0	6b-Trans 合成例4	0.01	-	-	同上
40	同上	6c-Cis 合成例5	1.0	6c-Trans 合成例5	0.01	-	-	同上
41	同上	6d-Cis 合成例6	1.0	6d-Trans 合成例6	0.01	-	-	同上
42	同上	1c-Cis 合成例12	0.8	1c-Trans 合成例12	0.01	-	-	同上
43	同上	1b-Cis 合成例11	1.0	1b-Trans 合成例11	0.01	-	-	同上

[表4]

電解液 編號	溶質 1 mol/L		離子性錯合物					非水有機 溶劑
	種類	(主要) 種類	添加量[相對 於電解液之 質量%]	種類	添加量[相對 於(主要)之 比率]			種類 體積比
44	LiBF <sub>4</sub>	1a-Cis 合成例1	1.0	1a-Trans	0.01	-	-	EMC : EC =2 : 1
45	LiFSI	同上	1.0	同上	0.01	-	-	同上
46	LiDFPI	同上	1.0	同上	0.01	-	-	同上
47	NaPF <sub>6</sub>	同上	1.0	同上	0.01	-	-	EMC : PC =2 : 1

[表5]

電解液 編號	溶質 1 mol/L		離子性錯合物					非水有機溶 劑
	種類	(主要) 種類	添加量[相對 於電解液之 質量%]	種類	添加量[相 對於(主要) 之比率]	種類	添加量[相對 於(主要)之 比率]	種類 體積比
48	LiPF <sub>6</sub>	1a-Cis 合成例1	1.0	1a-Trans 合成例1	0	5a 合成例2	0.07	EMC : EC =2 : 1
49	同上	同上	1.0	同上	0	同上	0.12	同上
50	同上	同上	1.0	同上	0	同上	0.20	同上

[表6]

電解液 編號	溶質 1 mol/L	離子性錯合物						非水有機 溶劑
	種類	(主要) 種類	添加量[相 對於電解液 之質量%]	種類	添加量[相 對於(主要) 之比率]	種類	添加量[相 對於(主要) 之比率]	種類 體積比
51	LiPF <sub>6</sub>	1a-Cis 合成例1	0.1	1a-Trans 合成例1	0.002	5a 合成例2	0.07	EMC : EC = 2 : 1
52	同上	同上	0.1	同上	0.005	同上	0.12	同上
53	同上	同上	1.0	同上	0.002	同上	0.07	同上
54	同上	同上	1.0	同上	0.005	同上	0.12	同上
55	同上	同上	1.0	同上	0.01	同上	0.2	同上
56	同上	同上	3.0	同上	0.005	同上	0.12	同上
57	同上	同上	3.0	同上	0.01	同上	0.2	同上
58	同上	6a-Cis 合成例3	1.0	6a-Trans 合成例3	0.01	5b 合成例7	0.2	同上
59	同上	6b-Cis 合成例4	1.0	6b-Trans 合成例4	0.01	5c 合成例8	0.2	同上
60	同上	6c-Cis 合成例5	1.0	6c-Trans 合成例5	0.01	5d 合成例9	0.2	同上
61	同上	6d-Cis 合成例6	1.0	6d-Trans 合成例6	0.01	5e 合成例10	0.2	同上

[表7]

電解液 編號	溶質	離子性錯合物						非水有機溶劑
	種類 濃度	(主要) 種類	添加量[相 對於電解液 之質量%]	種類	添加量[相 對於(主要) 之比率]	種類	添加量[相 對於(主要) 之比率]	種類 體積比
62	LiPF <sub>6</sub> 1.1 mol/L	1a-Cis 合成例1	1.1	1a-Trans 合成例1	0.005	5a 合成例2	0.12	PC : EMC : DEC = 30 : 40 : 30
63	同上	-	-	-	-	-	-	同上
64	LiPF <sub>6</sub> 1.2 mol/L	1a-Cis 合成例1	1.2	1a-Trans 合成例1	0.005	5a 合成例2	0.12	EC : EMC : DEC = 25 : 45 : 30
65	同上	-	-	-	-	-	-	同上
66	同上	1a-Cis 合成例1	1.2	1a-Trans 合成例1	0.005	5a 合成例2	0.12	EC : EMC : FEC = 20 : 70 : 10
67	同上	-	-	-	-	-	-	同上
68	LiPF <sub>6</sub> 1.1 mol/L LiBF <sub>4</sub> 0.4 mol/L	1a-Cis 合成例1	1.2	1a-Trans 合成例1	0.005	5a 合成例2	0.12	PC : EMC = 30 : 70
69	同上	-	-	-	-	-	-	同上
70	LiPF <sub>6</sub> 1.2 mol/L	1a-Cis 合成例1	1.2	1a-Trans 合成例1	0.005	5a 合成例2	0.12	EC : EMC : FEC = 30 : 63 : 7
71	同上	-	-	-	-	-	-	同上

又，於表1~7中，EMC為碳酸乙酯甲酯，EC為碳酸乙烯酯，PC為碳酸丙烯酯，DEC為碳酸二乙酯，FEC為氟代碳酸乙烯酯。LiBF<sub>4</sub>為四氟硼酸鋰，LiFSI為雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰，LiDFPI為雙(二氟磷醯基)醯亞胺鋰，NaPF<sub>6</sub>為六氟磷酸鈉。

以表1~7中所記載之比率，將表1~7中所記載之溶質及表1~7中所記載之離子性錯合物以溶質、離子性錯合物之順序混合至表1~7中所記載之非水有機溶劑中，並攪拌1小時，藉此獲得非水電解液電池用電解液1~71(對應於表中之電解液編號)。再者，表1~7中所記載之非水電解液電池用電解液之製備係一面將液溫維持為40℃以下一面進行。

#### < 鎳、錳、鈷(NMC)三元系正極之製作 >

向LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>粉末90質量%中，混合聚偏二氟乙烯(以下稱為PVDF)(黏合劑)5質量%、乙炔黑(導電材)5質量%，進而添加N-甲基吡咯啉酮(以下稱為NMP)，而製作正極合材糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，沖裁為特定之尺寸，藉此獲得試驗用NMC正極。

#### < 石墨負極之製作 >

向石墨粉末90質量%中，混合作為黏合劑之10質量%之PVDF，進而添加NMP，而製作負極合材糊劑。將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，沖裁為特定之尺寸，藉此獲得試驗用石墨負極。

#### < 非水電解液電池之製作(1) >

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、2中所記載之電解液(1~31)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例1-1~1-12、2-1~2-3及比較例1-1~1-10、2-1~2-6之非水電解液電池。

### < 評價 > 循環後放電電容(0°C)

對實施例1-1~1-12、2-1~2-3及比較例1-1~1-10、2-1~2-6之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，3 C率，3~4.3 V)。繼而冷卻至25°C並放電至3.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.3 V，並於該狀態下維持4.3 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到3.0 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

將實施例1-1~1-12、比較例1-2~1-10之評價結果以將比較例1-1之評價結果設為100時之相對值之形式示於表7。

將實施例2-1與比較例2-1、實施例2-2與比較例2-3、實施例2-3與比較例2-5之評價結果以分別將比較例2-2、2-4、2-6之評價結果設為100時之相對值之形式示於表8。

### < NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>正極 >

向NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>粉末85質量%中，混合PVDF(黏合劑)5質量%、乙炔黑(導電材)10質量%，進而添加NMP，而製作正極合材糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，沖裁為特定之尺寸，藉此獲得試驗用NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>正極。

### < 硬碳負極 >

向硬碳粉末90質量%中，混合作為黏合劑之10質量%之PVDF，進而添加NMP，而製作負極合材糊劑。將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，沖裁為特定之尺寸，藉此獲得試驗用硬碳負極。

### < 非水電解液電池之製作(2) >

藉由組裝具備上述試驗用NaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>正極、試驗用硬碳負極、及滲入有表2中所記載之電解液(32~34)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例2-4及比較例2-7、2-8之非

水電解液電池。

<評價> 循環後放電電容(0°C)

對實施例2-4及比較例2-7、2-8之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，3 C率，1.5~3.8 V)。繼而冷卻至25°C並放電至1.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至3.8 V，並於該狀態下維持3.8 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到1.5 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

將實施例2-4、比較例2-7之評價結果以將比較例2-8之評價結果設為100時之相對值之形式示於表8。

[表8]

	正極	負極	電解液編號	循環後放電電容0°C相對值
實施例1-1	NMC	石墨	1	105
實施例1-2	同上	同上	2	110
實施例1-3	同上	同上	3	120
實施例1-4	同上	同上	4	125
實施例1-5	同上	同上	5	120
實施例1-6	同上	同上	6	105
比較例1-1	同上	同上	7	100
比較例1-2	同上	同上	8	105
比較例1-3	同上	同上	9	120
比較例1-4	同上	同上	10	115
實施例1-7	同上	同上	11	125
比較例1-5	同上	同上	12	120
實施例1-8	同上	同上	13	125
比較例1-6	同上	同上	14	120
實施例1-9	同上	同上	15	115
比較例1-7	同上	同上	16	110
實施例1-10	同上	同上	17	115
比較例1-8	同上	同上	18	110
實施例1-11	同上	同上	19	120
比較例1-9	同上	同上	20	115
實施例1-12	同上	同上	21	115
比較例1-10	同上	同上	22	110

實施例之包含二氟離子性錯合物(1a-Cis)之非水電解液電池與不含該離子性錯合物之非水電解液電池(比較例1-1)相比獲得較高之循環後放電電容(0°C)。其中，若分別比較實施例1-2與比較例1-2、實施例1-4與比較例1-3、實施例1-5與比較例1-4，則可明確順式構形之二氟離子性錯合物(1a-Cis)與反式構形之二氟離子性錯合物(1a-Trans)相比效果較高。又，如實施例1-1所示，二氟離子性錯合物(1a-Cis)之效果於含量為0.05質量%之情形時雖然較小但亦可確認到。如實施例1-1~1-4所示，確認到隨著離子性錯合物之含量自0.05質量%增加至0.1、0.8、1.0質量%而增高。如實施例1-5所示，若二氟離子性錯合物(1a-Cis)之含量為3質量%，則與1質量%之情形相比效果略微降低，如實施例1-6所示，若為5質量%，則與1質量%之情形相比效果大幅度降低。預測其原因在於：若二氟離子性錯合物(1a-Cis)之含量達到3質量%以上，則電解液之黏度提高，阻礙陽離子於非水電解液電池內之移動，而電池性能有可能會降低。

又，如實施例1-4、1-7、1-8所示，若對具有Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>作為陽離子之離子性錯合物(1a-Cis)、(6a-Cis)、(6b-Cis)進行比較，則其效果並無差異，均獲得較高之循環後放電電容(0°C)。順式構形體顯示出高於反式構形體之效果之傾向亦相同。同樣地，如實施例1-4、實施例1-9、實施例1-10所示，若對具有Li<sup>+</sup>、TMPA、PP13作為陽離子之離子性錯合物(1a-Cis)、(6c-Cis)、(6d-Cis)進行比較，則雖然於TMPA、PP13之情形時亦有效果，但結果Li<sup>+</sup>最優異。推測其原因在於：由於TMPA、PP13之陽離子之分子量較大，故而作為有效部位之陰離子側之含量減少，及TMPA、PP13之一部分被還原或氧化分解，其分解殘渣以高電阻成分之形式沈積於電極表面上。

如實施例1-11所示，將中心元素M自P變更為Si之(1c-Cis)之溶解度較低，1.0質量%時未充分溶解，但若添加0.8質量%則可見相對良

好之效果。進而，如實施例1-12所示，於添加變更了配位基之(1b-Cis)之情形時，亦同樣地獲得高於未添加之循環後放電電容(0°C)。

(實施例2-1~2-4、比較例2-1~2-8)

[表9]

	正極	負極	電解液編號	循環後放電電容0°C相對值
實施例2-1	NMC	石墨	23	115
比較例2-1	同上	同上	25	110
比較例2-2	同上	同上	24	100
實施例2-2	同上	同上	26	120
比較例2-3	同上	同上	28	115
比較例2-4	同上	同上	27	100
實施例2-3	同上	同上	29	120
比較例2-5	同上	同上	31	115
比較例2-6	同上	同上	30	100
實施例2-4	NaFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	硬碳	32	140
比較例2-7	同上	同上	34	130
比較例2-8	同上	同上	33	100

實施例2-1~2-4所示之包含二氟離子性錯合物(1a-Cis)或(6a-Cis)之任一者、且分別將LiBF<sub>4</sub>、LiFSI、LiDFPI、NaPF<sub>6</sub>設為溶質之非水電解液電池與比較例2-1~2-8所示之不含該離子性錯合物之非水電解液電池相比，獲得較高之循環後放電電容(0°C)。其中，明確若分別對實施例2-1~2-4與比較例2-1、2-3、2-5、2-7進行比較，則順式構形之二氟離子性錯合物(1a-Cis)、(6a-Cis)與反式構形之二氟離子性錯合物(1a-Trans)、(6a-Trans)相比效果較高。

#### <非水電解液電池之製作(3)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、3中所記載之電解液(35~43、4、7、11、13、15、17、19、

21)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例3-1~3-16、4-1~4-3、4-5~4-7及比較例3-1、4-1~4-3之非水電解液電池。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例3-1~3-16、4-1~4-3、4-5~4-7及比較例3-1、4-1~4-3之非水電解液電池之各者，與實施例1-1同樣地評價循環後放電電容(0°C)。

對實施例3-1~3-16、4-1~4-3、4-5~4-7及比較例3-1、4-1~4-3之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.3 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至3.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.3 V，並於該狀態下維持4.3 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到3.0 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例3-1~3-16之評價結果以將比較例3-1之評價結果設為100時之相對值之形式示於表9。

將實施例4-1與4-5、4-2與4-6、4-3與4-7之評價結果以分別將比較例4-1、4-2、4-3之評價結果設為100時之相對值之形式示於表10。

<非水電解液電池之製作(4)>

藉由組裝具備上述試驗用 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 正極、試驗用硬碳負極、及滲入有表2、4中所記載之電解液(32、33、47)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例4-4、4-8及比較例4-4之非水電解液電池。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例4-4、4-8及比較例4-4之非水電解液電池之各者，與實施例2-4同樣地評價循環後放電電容(0°C)。

對實施例4-4、4-8及比較例4-4之非水電解液電池之各者，實施

60°C 之環境溫度下之儲存試驗(3.8 V 充電後，保存10天)。繼而冷卻至 25°C 並放電至 1.5 V，然後於 0°C、0.2 C 率下進行充電直至 3.8 V，並於該狀態下維持 3.8 V 1 小時。進而於 0°C 之狀態下進行 5 C 率下之放電直至達到 1.5 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例 4-4、4-8 之評價結果以將比較例 4-4 之評價結果設為 100 時之相對值之形式示於表 10。

(實施例 3-1~3-16、比較例 3-1)

[表 10]

	正極	負極	電解液編號	循環後放電電容 0°C 相對值	儲存後放電電容 0°C 相對值
實施例 3-1	NMC	石墨	35	125	116
實施例 3-2	同上	同上	36	125	118
實施例 3-3	同上	同上	37	125	120
實施例 3-4	同上	同上	38	125	120
實施例 3-5	同上	同上	39	125	120
實施例 3-6	同上	同上	40	115	114
實施例 3-7	同上	同上	41	115	114
實施例 3-8	同上	同上	42	120	118
實施例 3-9	同上	同上	43	115	115
實施例 3-10	同上	同上	4	125	115
實施例 3-11	同上	同上	11	125	115
實施例 3-12	同上	同上	13	125	115
實施例 3-13	同上	同上	15	115	112
實施例 3-14	同上	同上	17	115	112
實施例 3-15	同上	同上	19	120	115
實施例 3-16	同上	同上	21	115	117
比較例 3-1	同上	同上	7	100	100

實施例之包含順式構形與反式構形之二氟離子性錯合物之兩者之非水電解液電池與僅包含順式構形之該離子性錯合物之非水電解液電池相比，確認到未降低循環後放電電容(0°C)，且提高儲存後放電電容(0°C)。

例如，於實施例 3-1~3-3 中，隨著反式構形之二氟離子性錯合物

(1a-Trans)相對於順式構形之二氟離子性錯合物(1a-Cis)之比率自0.2質量%增加至0.5質量%、1.0質量%，可確認到不會對循環後放電電容(0℃)帶來不良影響，儲存後放電電容(0℃)雖然較小但仍然提高之傾向。

若分別對實施例3-9與3-16、3-8與3-15、3-6與3-13、3-7與3-14進行比較，則雖然與(1a-Trans)相比效果較小，但藉由將(1b-Trans)、(1c-Trans)、(6c-Trans)、(6d-Trans)與分別對應之順式構形之二氟離子性錯合物一併添加，同樣地不會對循環後放電電容(0℃)帶來不良影響，儲存後放電電容(0℃)雖然較小但仍然提高。(1b-Trans)與(1c-Trans)之效果與(1a-Trans)同等。

若對實施例3-3、3-4、3-5、實施例3-6、3-7進行比較，則關於由於陰離子相同且陽離子自Li、Na、K變更為TMPA或PP13故而效果降低之情況，如上所述，推測其原因在於：由於陽離子之分子量較大，故而作為有效部位之陰離子側之含量減少，及TMPA、PP13之一部分被還原或氧化分解，其分解殘渣以高電阻成分之形式沈積於電極表面上。

(實施例4-1~4-8、比較例4-1~4-4)

[表 11]

	正極	負極	電解液編號	循環後放電電容0°C相對值	儲存後放電電容0°C相對值
實施例4-1	NMC	石墨	44	115	107
實施例4-5	同上	同上	23	115	105
比較例4-1	同上	同上	24	100	100
實施例4-2	同上	同上	45	120	114
實施例4-6	同上	同上	26	120	110
比較例4-2	同上	同上	27	100	100
實施例4-3	同上	同上	46	120	114
實施例4-7	同上	同上	29	120	110
比較例4-3	同上	同上	30	100	100
實施例4-4	$\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	硬碳	47	140	125
實施例4-8	同上	同上	32	140	120
比較例4-4	同上	同上	33	100	100

若分別對實施例4-1與4-5、4-2與4-6、4-3與4-7、4-4與4-8進行比較，則實施例之包含順式構形與反式構形之二氟離子性錯合物之兩者，且分別將 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiDFPI}$ 、 $\text{NaPF}_6$ 設為溶質之非水電解液電池與僅包含順式構形之該離子性錯合物之非水電解液電池相比，確認到未降低循環後放電電容(0°C)，且提高儲存後放電電容(0°C)。

#### <非水電解液電池之製作(5)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、5中所記載之電解液(48~50、4、7)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例5-1~5-4及比較例5-1之非水電解液電池。

#### <評價> 電解液保存時氣體產生量+循環後放電電容(0°C)

對實施例5-1~5-4及比較例5-1之非水電解液電池用電解液之各者，為了評價保存時之穩定性而進行加速試驗。向裝備有壓力計之20

L之不鏽鋼製耐壓容器中分別填充非水電解液電池用電解液21 kg，於45°C之環境溫度下保管2個月。其後，於25°C環境溫度下測量容器內之內壓而進行保管中所產生之氣體量之計算。

對實施例5-1～5-4及比較例5-1之非水電解液電池之各者，藉由與實施例1-1相同之方法評價循環後放電電容(0°C)。

將實施例5-1～5-4之評價結果以將比較例5-1之評價結果設為100時之相對值之形式示於表11。

(實施例5-1～5-4、比較例5-1)

[表12]

	正極	負極	電解液 編號	電解液保存時氣 體產生量*	循環後放電電容0 °C相對值
實施例5-1	NMC	石墨	48	160	125
實施例5-2	同上	同上	49	150	125
實施例5-3	同上	同上	50	135	125
比較例5-1	同上	同上	7	100	100
實施例5-4	同上	同上	4	170	125

\* 鋁層壓板外裝電池組裝前(再者，進行充放電試驗之電池之組裝使用進行保存試驗前之電解液)

實施例5-1～5-3之包含二氟離子性錯合物(1a-Cis)與四氟離子性錯合物(5a)之非水電解液電池用電解液與不含四氟離子性錯合物(5a)之非水電解液電池用電解液(實施例5-4)相比可明確，保存時之氣體產生量較少，抑制內壓之上升。

若對實施例5-1～5-3進行比較，則可知該氣體產生抑制效果隨著四氟離子性錯合物(5a)相對於二氟離子性錯合物(1a-Cis)之比率自7質量%增加至12質量%、20質量%而增高。

又，若對實施例5-1～5-3與5-4進行比較，則可知即便添加四氟離子性錯合物(5a)亦無對於循環後放電電容(0°C)之不良影響。

<非水電解液電池之製作(6)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、6中所記載之電解液(51~61、2、4、5、7)之纖維素制隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例6-1~6-14及比較例6-1之非水電解液電池。

<評價> 電解液保存時氣體產生量 + 循環後放電電容(0°C) + 儲存後放電電容(0°C)

對實施例6-1~6-14及比較例6-1之非水電解液電池用電解液之各者，藉由與實施例5-1相同之方法評價保存時氣體產生量。

對實施例6-1~6-14及比較例6-1之非水電解液電池之各者，藉由與實施例1-1相同之方法評價循環後放電電容(0°C)。

對實施例6-1~6-14及比較例6-1之非水電解液電池之各者，藉由與實施例3-1相同之方法評價儲存後放電電容(0°C)。

將實施例6-1~6-14之評價結果以將比較例6-1之評價結果設為100時之相對值之形式示於表13。

(實施例6-1~6-14、比較例6-1)

[表13]

	正極	負極	電解液編號
實施例6-1	NMC	石墨	51
實施例6-2	同上	同上	52
實施例6-3	同上	同上	53
實施例6-4	同上	同上	54
實施例6-5	同上	同上	55
實施例6-6	同上	同上	56
實施例6-7	同上	同上	57
實施例6-8	同上	同上	58
實施例6-9	同上	同上	59
實施例6-10	同上	同上	60
實施例6-11	同上	同上	61
比較例6-1	同上	同上	7
實施例6-12	同上	同上	2
實施例6-13	同上	同上	4
實施例6-14	同上	同上	5

[表14]

	電解液 編號	電解液保存時氣體 產生量*	循環後放電電容0 °C相對值	儲存後放電電容0 °C相對值
實施例6-1	51	105	110	106
實施例6-2	52	105	110	108
實施例6-3	53	160	125	116
實施例6-4	54	150	125	118
實施例6-5	55	135	125	120
實施例6-6	56	170	120	113
實施例6-7	57	150	120	115
實施例6-8	58	135	125	120
實施例6-9	59	135	125	120
實施例6-10	60	140	115	117
實施例6-11	61	140	115	117
比較例6-1	7	100	100	100
實施例6-12	2	110	110	105
實施例6-13	4	170	125	115
實施例6-14	5	200	120	110

\* 鋁層壓板外裝電池組裝前(再者，進行充放電試驗之電池之組裝使用進行保存試驗前之電解液)

關於實施例6-1~6-7之包含順式構形與反式構形之二氟離子性錯合物(1a-Cis)、(1a-Trans)、及四氟離子性錯合物(5a)之三種之非水電解液電池用電解液，若以與不含四氟離子性錯合物(5a)之非水電解液電池用電解液(實施例6-12、6-13、6-14)相同之(1a-Cis)之添加量進行比較，則可明確保存時之氣體產生量較少，抑制內壓之上升。又，藉由對實施例6-3與3-1、實施例6-4與3-2、實施例6-5與3-3進行比較可知，其中所添加之四氟離子性錯合物(5a)未對二氟離子性錯合物(1a-Cis)與(1a-Trans)之效果帶來不良影響。

又，根據實施例6-8~6-11可知，於陽離子自Li<sup>+</sup>交換為Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、TMPA、PP13之任一者之情形時，添加二氟離子性錯合物之效果無較大之差異。又，若對比較例6-1、實施例6-12~14進行比較，則可知(1a-Cis)之添加量越增加，保存時氣體產生量越多。

如上所述，包含順式構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)之非水電解液電池大幅度提高循環後放電電容(0°C)，藉由向其中添加反式構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)，可於不對循環後放電電容(0°C)帶來不良影響之情況下提高儲存後放電電容(0°C)。進而，藉由向其中添加四氟離子性錯合物(5)，可於不降低作為非水電解液電池之循環後放電電容(0°C)、儲存後放電電容(0°C)之情況下提高電解液之保存穩定性。

(實施例7-1、比較例7-1)

< LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(NCA)正極之製作 >

將作為鋰、鎳、鈷、鋁複合氧化物之LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(NCA)粉末(戶田工業製造)及乙炔黑(導電劑)乾式混合，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備NCA混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用NCA正極。正極中之固形物成分比率係設為NCA：導電劑：PVDF=85：5：10(質量比)。

<非水電解液電池之製作(7-1)>

藉由組裝具備上述試驗用NCA正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、6中所記載之電解液(54、7)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-1及比較例7-1之非水電解液電池。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-1及比較例7-1之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，3 C率，3.0~4.2 V)。繼而冷卻至25°C並放電至3.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.2 V，並於該狀態下維持4.2 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電

直至達到3.0 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-1及比較例7-1之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.2 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至3.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.2 V，並於該狀態下維持4.2 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到3.0 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-1之評價結果以將比較例7-1之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-2、比較例7-2)

< LiMn<sub>1.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>(LMO)正極之製作 >

將作為鋰錳複合氧化物之LiMn<sub>1.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub>(LMO)粉末及乙炔黑(導電劑)乾式混合，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備LMO混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用LMO正極。正極中之固形物成分比率係設為LMO：導電劑：PVDF = 85：5：10(質量比)。

< 非水電解液電池之製作(7-2) >

藉由組裝具備上述試驗用LMO正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、7中所記載之電解液(54、7)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-2及比較例7-2之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

< 評價 > 循環後放電電容(0°C) + 儲存後放電電容(0°C)

藉由與實施例7-1及比較例7-1相同之方法，亦針對實施例7-2及比較例7-2實施循環後放電電容(0°C) + 儲存後放電電容(0°C)之評價。再者，實施例7-2之評價結果係以將比較例7-2之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-3、比較例7-3)

< LiFePO<sub>4</sub>(LFP)正極之製作 >

將作為含鋰之橄欖石型磷酸鹽之LiFePO<sub>4</sub>(LFP)粉末、乙炔黑(導電劑1)、及氣相法碳纖維(昭和電工製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)乾式混合，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備LFP混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用LFP正極。正極中之固形物成分比率係設為LFP：導電劑1：導電劑2：PVDF = 85：4：1：10(質量比)。

< 非水電解液電池之製作(7-3) >

藉由組裝具備上述試驗用LFP正極、試驗用石墨負極、及滲入有表1、6中所記載之電解液(54、7)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-3及比較例7-3之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

< 評價 > 循環後放電電容(0°C) + 儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-3及比較例7-3之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，3 C率，2.0~4.0 V)。繼而冷卻至25°C並放電至2.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.0 V，並於該狀態下維持4.0 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到2.0 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-3及比較例7-3之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.0 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至2.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.0 V，並於該狀態下維持4.0 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到2.0 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-3之評價結果以將比較例7-3之評價結果設為100時之

相對值之形式示於表15。

(實施例7-4、比較例7-4)

<非晶質碳負極之製作>

使用KUREHA股份有限公司製造之Carbotron(註冊商標)P作為非晶質碳粉末，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備非晶質碳混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用非晶質碳負極。負極中之固形物成分比率係設為非晶質碳粉末：PVDF=90：10(質量比)。

<非水電解液電池之製作(7-4)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用石墨負極、及滲入有表7中所記載之電解液(62、63)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-4及比較例7-4之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-4及比較例7-4之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，3 C率，2.7~4.2 V)。繼而冷卻至25°C 2.7 V放電至後，於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.2 V，並於該狀態下維持4.2 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到2.7 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-4及比較例7-4之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.2 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C 2.7 V放電至後，於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.2 V，並於該狀態下維持4.2 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到2.7 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-4之評價結果以將比較例7-4之評價結果設為100時之

相對值之形式示於表15。

(實施例7-5、比較例7-5)

<試驗用(人造石墨+天然石墨混合)負極之製作>

使用昭和電工股份有限公司製造之SCMG(註冊商標)-AR粉末作為人造石墨，使用關西熱化學股份有限公司製造之天然石墨粒子(平均粒徑25  $\mu\text{m}$ )作為天然石墨，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備(人造石墨+天然石墨)混合之混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用(人造石墨+天然石墨混合)負極。負極中之固形物成分比率係設為人造石墨粉末：天然石墨粉末：PVDF=72：18：10(質量比)。

<非水電解液電池之製作(7-5)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用(人造石墨+天然石墨混合)負極、及滲入有表7中所記載之電解液(64、65)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-5及比較例7-5之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-5及比較例7-5之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，3 C率，3.0~4.3 V)。繼而冷卻至25°C並放電至3.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.3 V，並於該狀態下維持4.3 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到3.0 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-5及比較例7-5之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.3 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至3.0 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.3 V，並於該狀

態下維持4.3 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到3.0 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-5之評價結果以將比較例7-5之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-6、比較例7-6)

#### < SiO<sub>x</sub>負極之製作 >

使用藉由熱處理而歧化之矽氧化物粉末(Sigma Aldrich Japan股份有限公司製造之SiO<sub>x</sub>(x為0.3~1.6)、平均粒徑5 μm)作為矽氧化物粉末，使用日立化成工業製造之MAG-D(粒徑20 μm以下)之混合粉末作為塊狀人造石墨粉末，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，進而添加科琴黑(導電劑)並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備SiO<sub>x</sub>混合劑糊劑。

將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用SiO<sub>x</sub>負極。負極中之固形物成分比率係設為SiO<sub>x</sub>：MAG-D：導電劑：PVDF=35：47：8：10(質量比)。

再者，以SiO<sub>x</sub>負極之充電電容與NMC正極之充電電容相比增大之方式，調節NMC正極活性物質與SiO<sub>x</sub>粉末之量，且亦以於充電之中途不會於SiO<sub>x</sub>負極析出鋰金屬之方式調節塗佈量。

#### < 非水電解液電池之製作(7-6) >

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用SiO<sub>x</sub>負極、及滲入有表7中所記載之電解液(66、67)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-6及比較例7-6之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

#### < 評價 > 循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-6及比較例7-6之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(200次，充電為1 C率，放電為2 C率，2.5~

4.2 V)。繼而冷卻至25°C並放電至2.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.2 V，並於該狀態下維持4.2 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行3 C率下之放電直至達到2.5 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-6及比較例7-6之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.2 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至2.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.2 V，並於該狀態下維持4.2 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行3 C率下之放電直至達到2.5 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-6之評價結果以將比較例7-6之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-7、比較例7-7)

< 試驗用Si負極之製作 >

使用Si粉末(平均粒徑：10 μm/6 μm = 質量比9/1之混合粉末)作為Si粉末，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，進而添加科琴黑(導電劑1)與氣相法碳纖維(昭和電工製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備Si混合劑糊劑。

將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用Si負極。

負極中之固形物成分比率係設為Si粉末：導電劑1：導電劑2：PVDF = 78：7：3：12(質量比)。

再者，以Si負極之充電電容與NMC正極之充電電容相比增大之方式，調節NMC正極活性物質與Si粉末之量，且以於充電之中途不會於Si負極析出鋰金屬之方式調節塗佈量。

< 非水電解液電池之製作(7-7) >

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用Si負極、及滲入有表7中所記載之電解液(66、67)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-7及比較例7-7之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

<評價> 循環後放電電容(0°C)+ 儲存後放電電容(0°C)

藉由與實施例7-6及比較例7-6相同之方法，亦針對實施例7-7及比較例7-7實施循環後放電電容(0°C)與儲存後放電電容(0°C)之評價。再者，實施例7-7之評價結果係以將比較例7-7之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-8、比較例7-8)

<試驗用Sn負極之製作>

使用平均粒徑：10 μm之Sn粉末作為Sn粉末，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，進而添加石墨(Lonza製造之KS-15)(導電劑1)與氣相法碳纖維(昭和電工製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備Sn混合劑糊劑。

將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用Sn負極。

負極中之固形物成分比率係設為Sn粉末：導電劑1：導電劑2：PVDF = 78：8：3：11(質量比)。

再者，以Sn負極之充電電容與NMC正極之充電電容相比增大之方式，調節NMC正極活性物質與Sn粉末之量，且亦以於充電之中途不會於Sn負極析出鋰金屬之方式調節塗佈量。

<非水電解液電池之製作(7-8)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用Sn負極、及滲入有表7中所記載之電解液(66、67)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之

隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-8及比較例7-8之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

<評價> 循環後放電電容(0°C)+ 儲存後放電電容(0°C)

藉由與實施例7-6及比較例7-6相同之方法，亦針對實施例7-8及比較例7-8實施循環後放電電容(0°C)+ 儲存後放電電容(0°C)之評價。再者，實施例7-8之評價結果係以將比較例7-8之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-9、比較例7-9)

<試驗用Sn合金負極之製作>

關於本試驗用Sn合金負極之製作，係依據日本專利特開2008-016424號公報中所記載之順序。即，以特定之比率混合作為原料之Co、Sn合金粉末與碳粉末，將全部投入粉末量設為10 g並進行乾式混合。將該混合物與直徑9 mm之鋼球約400 g一併設置於行星球磨機之反應容器中。將反應容器中置換為氫氣氣氛，以每分鐘250旋轉之旋轉速度反覆進行10分鐘之運轉+10分鐘之休止之動作直至運轉時間之合計達到20小時。其後，對將反應容器冷卻至室溫而合成之負極活性物質粉末進行組成分析，結果Sn之含量為49.5質量%，Co之含量為29.7質量%，碳之含量為20.8質量%，且Co相對於Sn與Co之合計的比率 $Co/(Sn + Co)$ 為37.5質量%。

再者，碳之含量係藉由碳、硫分析裝置進行測定，Sn、Co之含量係藉由ICP-MS(電感耦合電漿質譜法)進行測定。

使用該負極活性物質，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，進而添加科琴黑(導電劑1)與氣相法碳纖維(昭和電工製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備Sn合金混合劑糊劑。

將該糊劑塗佈於銅箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工

為特定尺寸之試驗用Si負極。

負極中之固形物成分比率係設為Co、Sn合金粉末：導電劑1：導電劑2：PVDF = 80：7：3：10(質量比)。

以Sn合金負極之充電電容與NMC正極之充電電容相比增大之方式，調節NMC正極活性物質與Sn合金粉末之量，且亦以於充電之中途不會於Sn合金負極析出鋰金屬之方式調節塗佈量。

#### <非水電解液電池之製作(7-9)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用Sn合金負極、及滲入有表7中所記載之電解液(66、67)之包含微多孔性聚丙烯-聚乙烯2層膜之隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例及比較例之非水電解液電池。再者，隔片係將聚丙烯配置於正極側。

#### <評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

藉由與實施例7-6及比較例7-6相同之方法，亦針對實施例7-9及比較例7-9實施循環後放電電容(0°C)與儲存後放電電容(0°C)之評價。再者，實施例7-9之評價結果係以將比較例7-9之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-10、比較例7-10)

#### <試驗用LTO負極之製作>

使用LTO粉末(平均粒徑：0.90 μm/3.40 μm = 質量比9/1之混合粉末)作為Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)粉末，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，進而添加科琴黑(導電劑1)與氣相法碳纖維(昭和電工製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備LTO混合劑糊劑。

將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用LTO負極。

負極中之固形物成分比率係設為LTO粉末：導電劑1：導電劑2：

PVDF = 83 : 5 : 2 : 10(質量比)。

<非水電解液電池之製作(7-10)>

藉由組裝具備上述試驗用NMC正極、試驗用LTO負極、及滲入有表7中所記載之電解液(68、69)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-10及比較例7-10之非水電解液電池。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-10及比較例7-10之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(500次，2 C率，1.5~2.8 V)。繼而冷卻至25°C並放電至1.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至2.8 V，並於該狀態下維持2.8 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到1.5 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-10及比較例7-10之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(2.8 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至1.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至2.8 V，並於該狀態下維持2.8 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行5 C率下之放電直至達到1.5 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-10之評價結果以將比較例7-10之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-11、7-12、比較例7-11、7-12)

<OLO-1正極之製作>

將 $0.5[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ (OLO-1)粉末及乙炔黑(導電劑1)、氣相法碳纖維(昭和電工公司製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)乾式混合，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備OLO-1混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用OLO-1正極。正極中之固形物成分比率係設

為OLO-1：導電劑1：導電劑2：PVDF = 85：4：1：10(質量比)。

<OLO-2正極之製作>

將 0.45[LiNi<sub>0.375</sub>Co<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.375</sub>O<sub>2</sub>] · 0.10[Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>] · 0.45[Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>](OLO-2)粉末及乙炔黑(導電劑1)、氣相法碳纖維(昭和電工公司製造之VGCF(註冊商標)-H)(導電劑2)乾式混合，使作為黏合劑之PVDF均勻地分散於預先溶解後之NMP中，並加以混合，進而添加黏度調整用NMP，而製備OLO-2混合劑糊劑。將該糊劑塗佈於鋁箔(集電體)上，進行乾燥、加壓後，獲得加工為特定尺寸之試驗用OLO-2正極。正極中之固形物成分比率係設為OLO-2：導電劑1：導電劑2：PVDF = 85：4：1：10(質量比)。

<非水電解液電池之製作(7-11、7-12)>

藉由組裝具備上述試驗用OLO-1正極或試驗用OLO-2正極、試驗用石墨負極、及滲入有表7中所記載之電解液(70、71)之纖維素製隔片之鋁層壓板外裝電池(電容30 mAh)，而獲得實施例7-11、7-12、比較例7-11、7-12之非水電解液電池。

<評價>循環後放電電容(0°C)+儲存後放電電容(0°C)

對實施例7-11及比較例7-11之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之充放電試驗(300次，2.5~4.6 V，充電：1 C率，放電：2 C率)。繼而冷卻至25°C並放電至2.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.6 V，並於該狀態下維持4.6 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行3 C率下之放電直至達到2.5 V，將此時所獲得之電容設為循環後放電電容(0°C)。

對實施例7-11及比較例7-11之非水電解液電池之各者，實施60°C之環境溫度下之儲存試驗(4.6 V充電後，保存10天)。繼而冷卻至25°C並放電至2.5 V，然後於0°C、0.2 C率下進行充電直至4.6 V，並於該狀態下維持4.6 V 1小時。進而於0°C之狀態下進行3 C率下之放電直至

達到2.5 V，將此時所獲得之電容設為儲存後放電電容(0°C)。

將實施例7-11之評價結果以將比較例7-11之評價結果設為100時之相對值之形式示於表15。

實施例7-12及比較例7-12之非水電解液電池亦與實施例7-11及比較例7-11同樣地進行評價。實施例7-12之評價結果係以將比較例7-12設為100時之相對值之形式示於表15。

(實施例7-1～7-12、比較例7-1～7-12)

[表15]

	正極	負極	電解液 編號	循環後放電電容 0°C相對值	儲存後放電電容 0°C相對值
實施例7-1	NCA	石墨	54	129	120
比較例7-1	同上	同上	7	100	100
實施例7-2	LMO	同上	54	126	115
比較例7-2	同上	同上	7	100	100
實施例7-3	LFP	同上	54	127	117
比較例7-3	同上	同上	7	100	100
實施例7-4	NMC	非晶質碳	62	128	116
比較例7-4	同上	同上	63	100	100
實施例7-5	同上	人造石墨+天然石墨	64	127	118
比較例7-5	同上	同上	65	100	100
實施例7-6	同上	SiO <sub>x</sub> 負極	66	125	114
比較例7-6	同上	同上	67	100	100
實施例7-7	同上	Si負極	66	122	112
比較例7-7	同上	同上	67	100	100
實施例7-8	同上	Sn負極	66	123	113
比較例7-8	同上	同上	67	100	100
實施例7-9	同上	Co、Sn合金負極	66	122	111
比較例7-9	同上	同上	67	100	100
實施例7-10	同上	LTO負極	68	131	121
比較例7-10	同上	同上	69	100	100
實施例7-11	OLO-1	石墨	70	125	118
比較例7-11	同上	同上	71	100	100
實施例7-12	OLO-2	石墨	70	120	116
比較例7-12	同上	同上	71	100	100

根據對表15之實施例7-1~7-3、7-11、7-12與比較例7-1~7-3、7-11、7-12進行比較之結果可知，於分別使用於正極活性物質中含有鎳、錳、鈷之至少1種以上之金屬且具有層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物、具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物、含鋰之橄欖石型磷酸鐵鹽、具有層狀岩鹽型結構之鋰過量之層狀過渡金屬氧化物時之任一情形時，順式構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)均大幅度提高非水電解液電池之循環後放電電容(0°C)，且反式構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)提高儲存後放電電容(0°C)。

又，根據對表15之實施例7-4～7-10與比較例7-4～7-10進行比較之結果可知，於負極活性物質分別使用X射線繞射中之晶格面(002面)之d值超過0.340 nm之碳材料、X射線繞射中之晶格面(002面)之d值為0.340 nm以下之碳材料、選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬之氧化物、選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金或該等金屬或合金與鋰之合金、鋰鈦氧化物時之任一種情形時，順式構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)均大幅度提高非水電解液電池之循環後放電電容(0°C)，且反式構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)提高儲存後放電電容(0°C)。

即，可明確本發明之非水系電解液及使用其之電池不依賴於特定之正極活性物質及負極活性物質，於電池被某種程度使用之狀態下亦可於低溫下發揮較高之輸出特性，進而於高溫下儲存後亦可同樣地於低溫下發揮充分之性能。

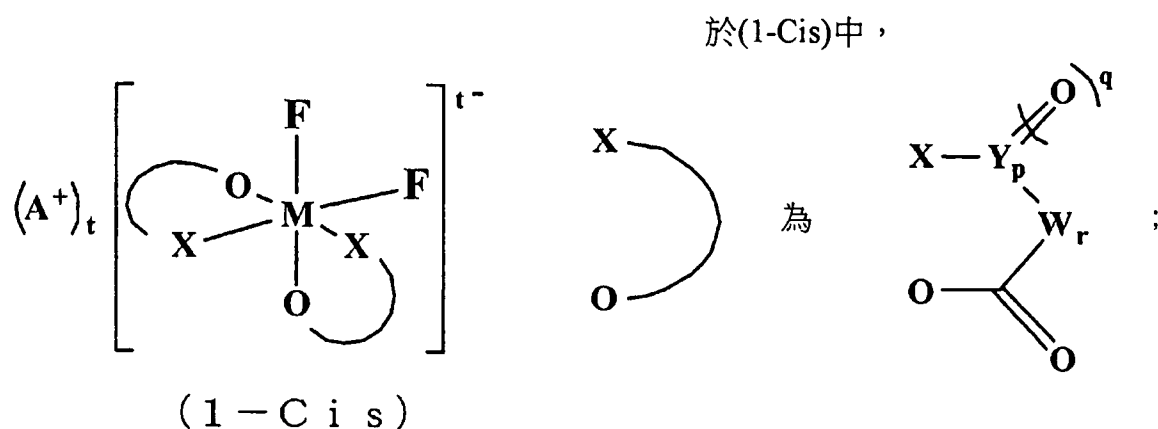
#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種非水電解液電池用電解液，其包含通式(1-Cis)所表示之採取順式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Cis)、非水有機溶劑及溶質，

[化1]

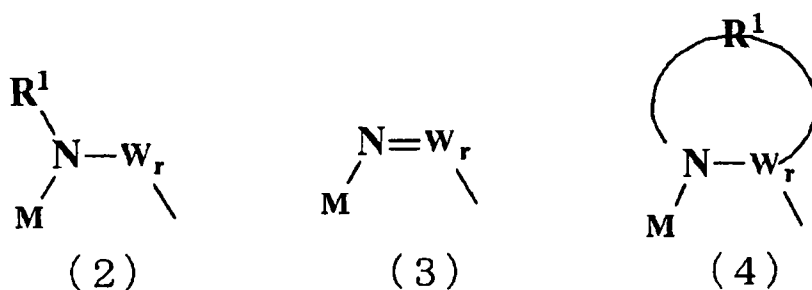


於通式(1-Cis)中， $A^+$ 係選自由金屬離子、質子及鎘離子所組成之群中之任一種， $M$ 係選自由Si、P、As及Sb所組成之群中之任一種； $F$ 為氟原子； $O$ 為氧原子；於 $M$ 為Si之情形時， $t$ 為2，於 $M$ 為P、As或Sb之情形時， $t$ 為1；

$X$ 為氧原子或 $-N(R^1)-$ ； $N$ 為氮原子， $R^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)；

於 $X$ 為 $-N(R^1)-$ 且 $p$ 為0之情形時， $X$ 與 $W$ 直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構；於直接鍵成為雙鍵之下述通式(3)之情形時，不存在 $R^1$ ；

[化2]

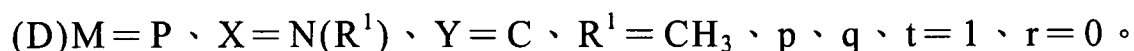
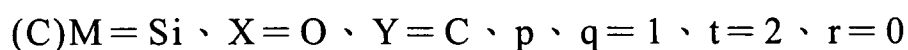
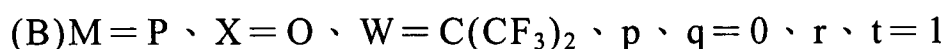
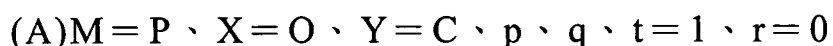


Y為碳原子或硫原子；於Y為碳原子之情形時q為1；於Y為硫原子之情形時q為1或2；

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或-N(R<sup>2</sup>)-；此時，R<sup>2</sup>表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基；於碳數為3以上之情形時，R<sup>2</sup>亦可採取支鏈或環狀結構；

p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且p+r≥1。

2. 如請求項1之非水電解液電池用電解液，其中上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之陰離子部分之各元素係選自由以下所表示之(A)、(B)、(C)及(D)所組成之群中之至少一種，

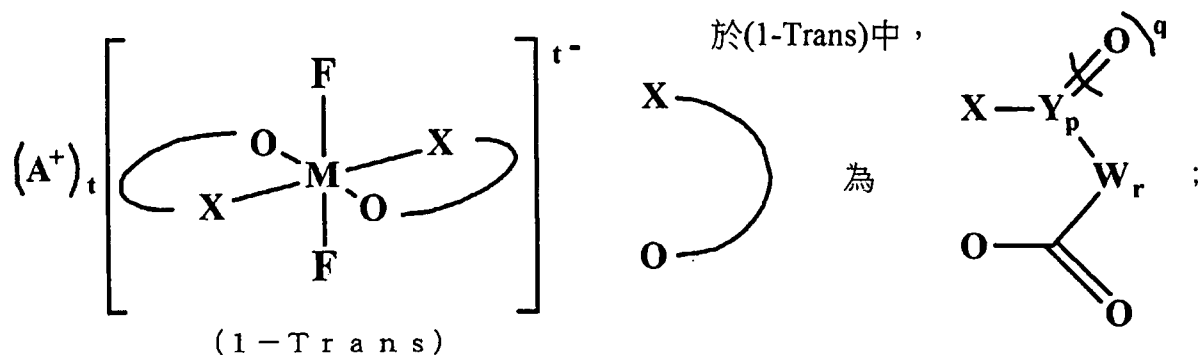


3. 如請求項1或2之非水電解液電池用電解液，其中上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之上述A<sup>+</sup>係選自由鋰離子、鈉離子、鉀離子及四級烷基銨離子所組成之群中之至少1種離子。
4. 如請求項1至3中任一項之非水電解液電池用電解液，其中上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之濃度相對於非水電解液電池用電解液

為0.001質量%以上且20質量%以下之範圍。

5. 如請求項1至4中任一項之非水電解液電池用電解液，其進而包含通式(1-Trans)所表示之採取反式型之立體構形之二氟離子性錯合物(1-Trans)，

[化3]

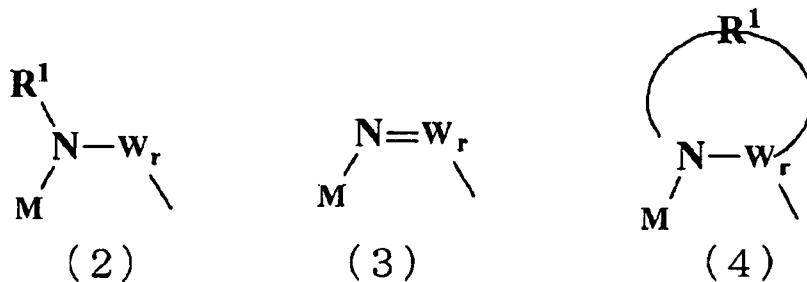


於通式(1-Trans)中， $A^+$ 係選自由金屬離子、質子及鎢離子所組成之群中之任一種，M係選自由Si、P、As及Sb所組成之群中之任一種；F為氟原子；O為氧原子；於M為Si之情形時，t為2，於M為P、As或Sb之情形時，t為1；

X為氧原子或 $-N(R^1)-$ ；N為氮原子， $R^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)；

於X為 $-N(R^1)-$ 且p為0之情形時，X與W直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構；於直接鍵結成為雙鍵之下述通式(3)之情形時，不存在 $R^1$ ；

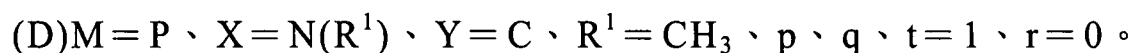
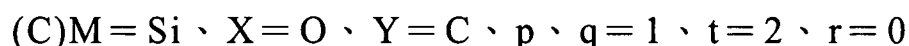
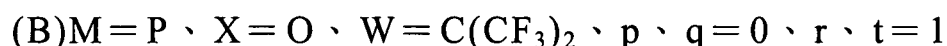
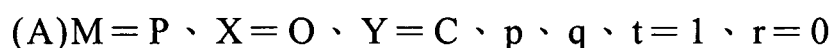
[化4]



Y為碳原子或硫原子；於Y為碳原子之情形時q為1；於Y為硫原子之情形時q為1或2；

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或-N(R<sup>2</sup>)-；此時，R<sup>2</sup>表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基；於碳數為3以上之情形時，R<sup>2</sup>亦可採取支鏈或環狀結構；p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且p+r ≥ 1。

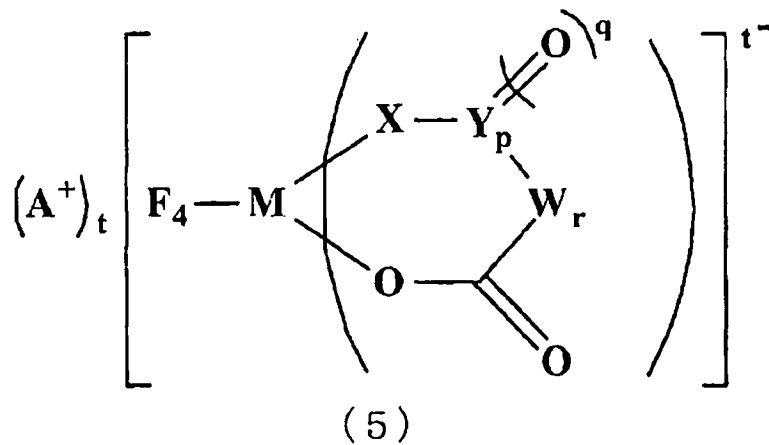
6. 如請求項5之非水電解液電池用電解液，其中上述二氟離子性錯合物(1-Trans)之陰離子部分之各元素係選自由以下所表示之(A)、(B)、(C)及(D)所組成之群中之至少一種，



7. 如請求項5或6之非水電解液電池用電解液，其中上述二氟離子性錯合物(1-Trans)之上述A<sup>+</sup>係選自由鋰離子、鈉離子、鉀離子及四級烷基銨離子所組成之群中之至少1種。
8. 如請求項5至7中任一項之非水電解液電池用電解液，其中上述二氟離子性錯合物(1-Trans)之含量相對於上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之質量之比率為0.0001以上且0.05以下。

9. 如請求項1至8中任一項之非水電解液電池用電解液，其進而包含通式(5)所表示之四氟離子性錯合物(5)，

[化5]

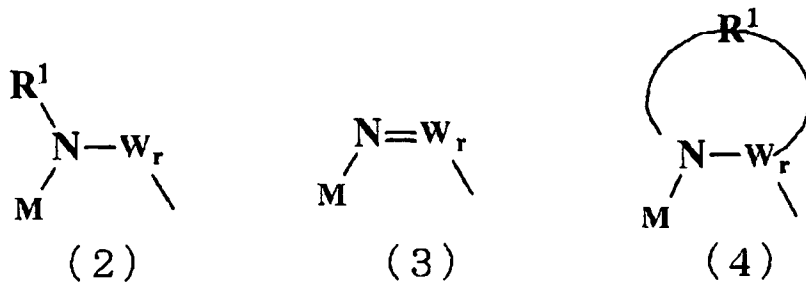


於通式(5)中， $A^+$ 係選自由金屬離子、質子及鎊離子所組成之群中之任一種， $M$ 係選自由Si、P、As及Sb所組成之群中之任一種； $F$ 為氟原子； $O$ 為氧原子；於 $M$ 為Si之情形時， $t$ 為2，於 $M$ 為P、As或Sb之情形時， $t$ 為1；

$X$ 為氧原子或 $-N(R^1)-$ ； $N$ 為氮原子， $R^1$ 為碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)；

於 $X$ 為 $-N(R^1)-$ 且 $p$ 為0之情形時， $X$ 與 $W$ 直接鍵結，此時亦可採取如下述通式(2)~(4)之結構；於直接鍵結成為雙鍵之下述通式(3)之情形時，不存在 $R^1$ ；

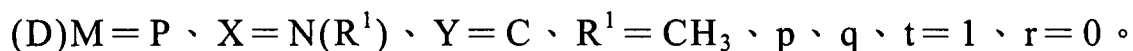
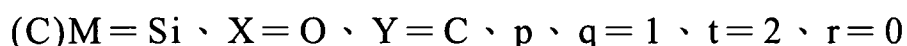
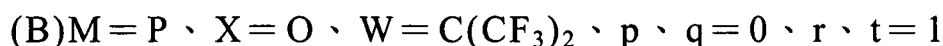
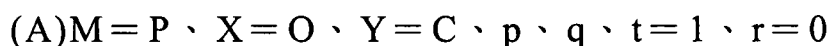
[化6]



Y為碳原子或硫原子；於Y為碳原子之情形時q為1；於Y為硫原子之情形時q為1或2；

W表示碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基(於碳數為3以上之情形時，亦可使用支鏈或環狀結構者)、或-N(R<sup>2</sup>)-；此時，R<sup>2</sup>表示氫原子、鹼金屬、碳數1~10之可具有雜原子或鹵素原子之烴基；於碳數為3以上之情形時，R<sup>2</sup>亦可採取支鏈或環狀結構；p表示0或1，q表示0~2之整數，r表示0~2之整數，且p+r≥1。

10. 如請求項9之非水電解液電池用電解液，其中上述四氟離子性錯合物(5)之陰離子部分之各元素係選自由(A)、(B)、(C)及(D)所組成之群中之任一種，



11. 如請求項9或10之非水電解液電池用電解液，其中上述四氟離子性錯合物(5)之上述A<sup>+</sup>係選自由鋰離子、鈉離子、鉀離子及四級烷基銨離子所組成之群中之至少1種離子。
12. 如請求項9至11中任一項之非水電解液電池用電解液，其中上述四氟離子性錯合物(5)之含量相對於上述二氟離子性錯合物(1-Cis)之質量之比率為0.02以上且0.25以下。

13. 如請求項1至12中任一項之非水電解液電池用電解液，其中上述非水有機溶劑係選自由碳酸酯類、酯類、醚類、內酯類、腈類、醯胺類、砜類所組成之群中之至少1種。
14. 如請求項13之非水電解液電池用電解液，其中上述非水有機溶劑係選自由碳酸乙酯甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯、碳酸乙酯丙酯、碳酸甲酯丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙醚、乙腈、丙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、呋喃、四氫吡喃、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、二丁醚、二異丙醚、1,2-二甲氧基乙烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砜、環丁砜、 $\gamma$ -丁內酯、及 $\gamma$ -戊內酯所組成之群中之至少1種。
15. 如請求項13之非水電解液電池用電解液，其中上述非水有機溶劑含有選自由環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯所組成之群中之至少1種。
16. 如請求項15之非水電解液電池用電解液，其中上述環狀碳酸酯係選自由碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯所組成之群中之至少1種，上述鏈狀碳酸酯係選自由碳酸乙酯甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯丙酯所組成之群中之至少1種。
17. 如請求項1至16中任一項之非水電解液電池用電解液，其中上述溶質係包含選自由鋰、鈉、鉀、及四級烷基銨所組成之群中之至少1種陽離子、與選自由六氟磷酸、四氟硼酸、過氯酸、六氟砷酸、六氟銻酸、三氟甲磺酸、雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、雙(五氟乙磺醯基)醯亞胺、(三氟甲磺醯基)(五氟乙磺醯基)醯亞胺、雙(氟磺醯基)醯亞胺、(三氟甲磺醯基)(氟磺醯基)醯亞胺、(五氟乙磺醯基)(氟磺醯基)醯亞胺、三(三氟甲磺醯基)甲基化物、及雙(二氟磷醯基)醯亞胺所組成之群中之至少1種陰離子之

對的鹽。

18. 一種非水系電解液電池，其具備如請求項1至17中任一項之非水系電解液、正極、負極、及隔片。

19. 一種非水系電解液電池，其具備：

(i)如請求項1至17中任一項之非水系電解液、

(ii)包含至少1種氧化物及/或聚陰離子化合物作為正極活性物質之正極、

(iii)包含負極活性物質之負極、及

(iv)以聚烯烴或纖維素作為主成分之隔片，並且

上述正極活性物質係選自由(A)含有鎳、錳、鈷之至少1種以上之金屬且具有層狀結構之鋰過渡金屬複合氧化物、(B)具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物、(C)含鋰之橄欖石型磷酸鹽及(D)具有層狀岩鹽型結構之鋰過量之層狀過渡金屬氧化物所組成之群中之至少1種以上，

上述負極活性物質係選自由(E)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值為0.340 nm以下之碳材料、(F)X射線繞射中之晶格面(002面)之d值超過0.340 nm之碳材料、(G)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬之氧化物、(H)選自Si、Sn、Al中之1種以上之金屬或包含該等金屬之合金或者該等金屬或合金與鋰之合金、及(I)鋰鈦氧化物所組成之群中之至少1種以上。

圖式

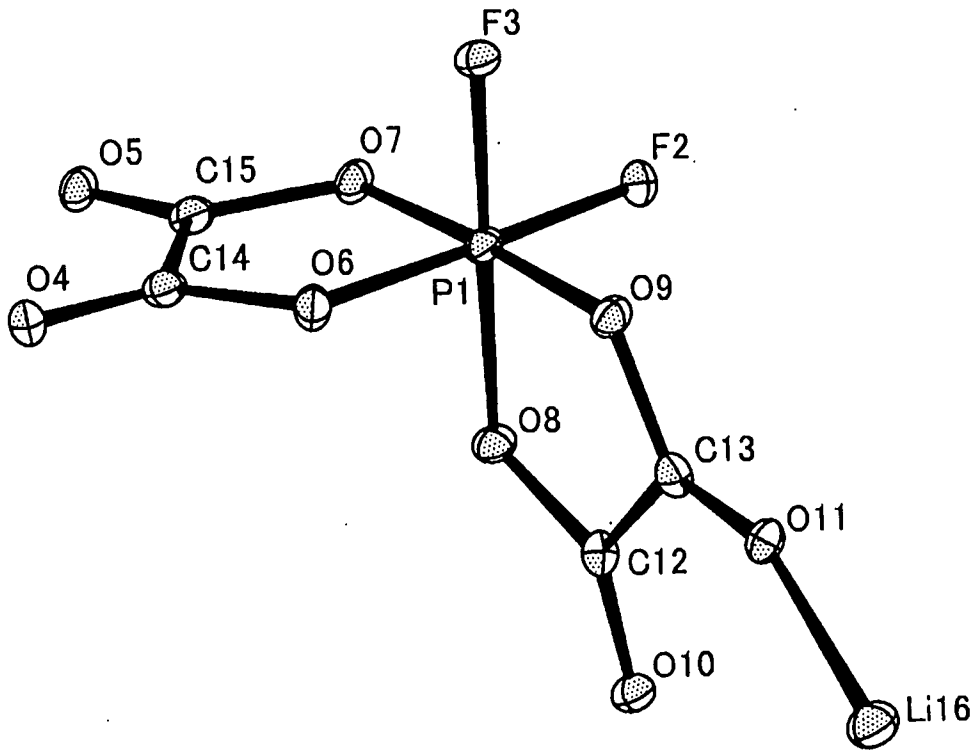


圖1