

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6955165号
(P6955165)

(45) 発行日 令和3年10月27日 (2021. 10. 27)

(24) 登録日 令和3年10月5日 (2021. 10. 5)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/0567 (2010. 01) HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010. 01) HO 1 M 10/052

請求項の数 18 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2017-566915 (P2017-566915)	(73) 特許権者	000002200
(86) (22) 出願日	平成29年2月3日 (2017. 2. 3)		セントラル硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/003964		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(87) 国際公開番号	W02017/138452	(74) 代理人	110002505
(87) 国際公開日	平成29年8月17日 (2017. 8. 17)		特許業務法人航栄特許事務所
審査請求日	令和1年11月22日 (2019. 11. 22)	(72) 発明者	河端 渉
(31) 優先権主張番号	特願2016-21885 (P2016-21885)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セ
(32) 優先日	平成28年2月8日 (2016. 2. 8)		ントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		) 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 (宇部
			) 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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分：

- (I) 下記一般式 (1) で示される少なくとも 1 種のシラン化合物；
 (I I) 環状スルホン酸化合物及び環状硫酸エステル化合物からなる少なくとも 1 種；
 (I I I) 非水有機溶媒；及び
 (I V) 溶質

を含む、非水電解液電池用電解液であって、

前記 (I I) が、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ブテンスルトン、1, 3-プロパンスルトン、 α -ヘプタフルオロプロピル- γ -スルトン、1, 4-ブタンスルトン、下記化合物 No. 2-1、2-2、2-10、2-15、2-16、2-19、3-1、3-2、3-4、3-5、4-1、4-4、5-1、5-2、及び 5-3 からなる群から選択される少なくとも 1 種である、非水電解液電池用電解液。

【化 2 2】

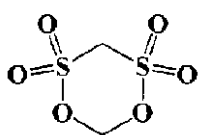


〔一般式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ互いに独立して、炭素-炭素不飽和結合を有する基を表す。 R^2 はそれぞれ互いに独立して、フッ素基、炭素数が 1~10 の直鎖あるいは炭素

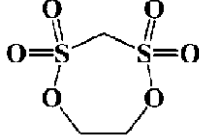
数が 3 ～ 10 の分岐状のアルキル基から選択され、前記アルキル基はフッ素原子及び／又は酸素原子を有していても良い。x は 2 ～ 4 である。]

【化 2 3】

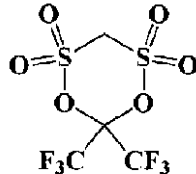
化合物No. 2-1



化合物No. 2-2

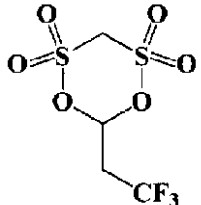


化合物No. 2-10

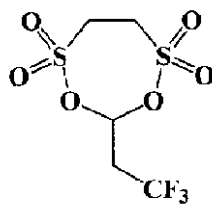


10

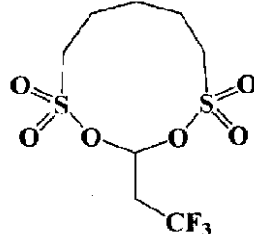
化合物No. 2-15



化合物No. 2-16



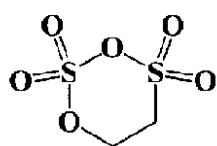
化合物No. 2-19



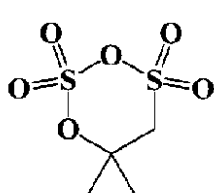
【化 2 4】

20

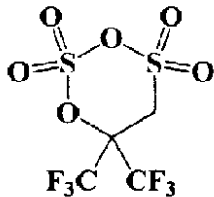
化合物No. 3-1



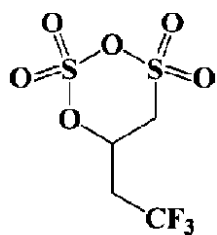
化合物No. 3-2



化合物No. 3-4



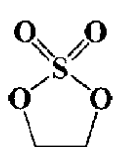
化合物No. 3-5



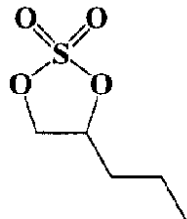
30

【化 2 5】

化合物No. 4-1

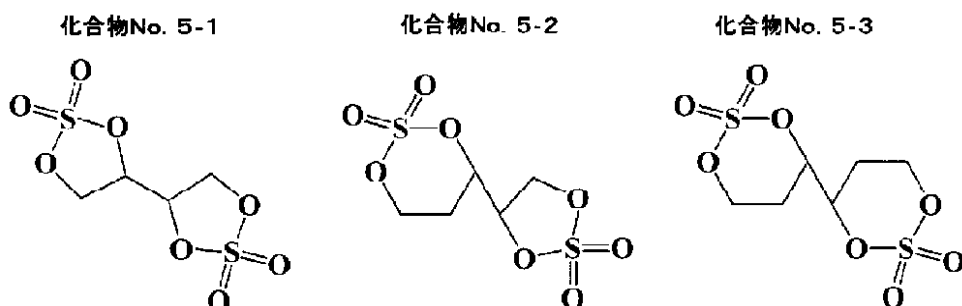


化合物No. 4-4



40

【化 2 6】



10

【請求項 2】

前記 (I I) が、1, 3-プロペンスルトン、及び 1, 4-ブテンスルトンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、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 (I I) が、前記化合物 No. 2-1、2-2、2-10、2-15、及び 2-16 からなる群から選択される少なくとも 1 種である、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 (I I) が、前記化合物 No. 3-1、3-2、及び 3-5 からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の非水電解液電池用電解液。

20

【請求項 5】

前記 (I I) が、1, 3-プロパンスルトン、及び 1, 4-ブタンスルトンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、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 (I I) が、前記化合物 No. 5-1～5-3 からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の非水電解液電池用電解液。

【請求項 7】

前記一般式 (1) の R^1 が、それぞれ互いに独立して、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、エチニル基、及び 2-プロピニル基からなる群から選択される、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液電池用電解液。

30

【請求項 8】

前記一般式 (1) の R^2 が、それぞれ互いに独立して、フッ素基、メチル基、エチル基、プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、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、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロポキシ基、及び 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基からなる群から選択される基である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の非水電解液電池用電解液。

【請求項 9】

前記一般式 (1) の x が 3～4 である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の非水電解液電池用電解液。

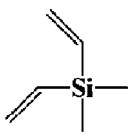
40

【請求項 10】

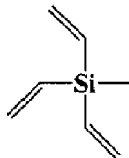
前記 (I) が、下記化合物 No. 1-1～1-25 からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の非水電解液電池用電解液。

【化 2 7】

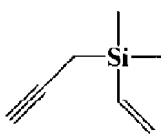
化合物No. 1-1



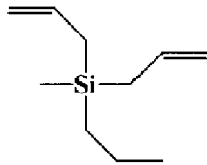
化合物No. 1-2



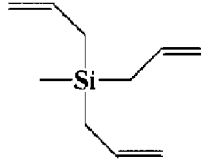
化合物No. 1-3



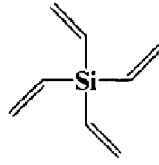
化合物No. 1-4



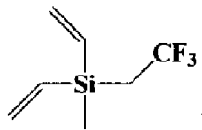
化合物No. 1-5



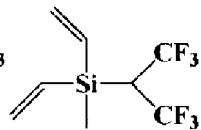
化合物No. 1-6



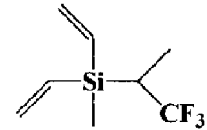
化合物No. 1-7



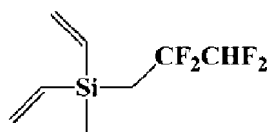
化合物No. 1-8



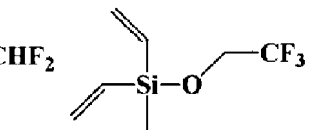
化合物No. 1-9



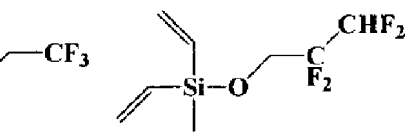
化合物No. 1-10



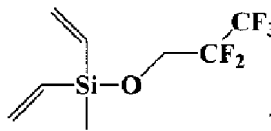
化合物No. 1-11



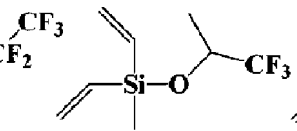
化合物No. 1-12



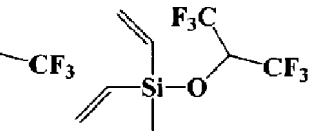
化合物No. 1-13



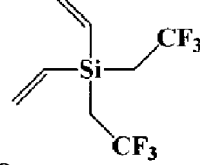
化合物No. 1-14



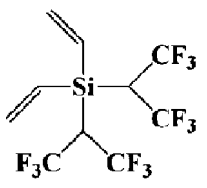
化合物No. 1-15



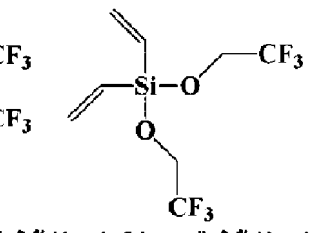
化合物No. 1-16



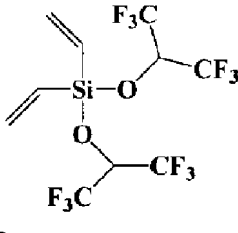
化合物No. 1-17



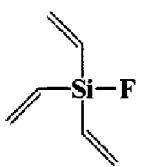
化合物No. 1-18



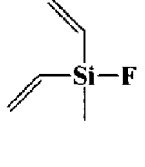
化合物No. 1-19



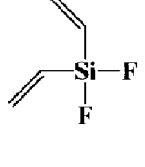
化合物No. 1-20



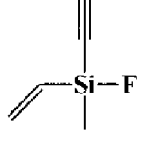
化合物No. 1-21



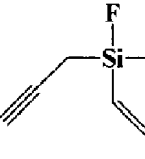
化合物No. 1-22



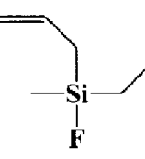
化合物No. 1-23



化合物No. 1-24



化合物No. 1-25



【請求項 1 1】

(I)、(II)、(III)、(IV)の総量100質量%に対する、(I)の総量が0.001質量%以上10.0質量%以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

(I)、(II)、(III)、(IV)の総量100質量%に対する、(II)の総量が0.01質量%以上10.0質量%以下である、請求項1～11のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

【請求項 1 3】

前記 (IV) が、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、ビス(ジフルオロホスホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも一つを含む溶質である、請求項1～12のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

10

【請求項 1 4】

前記 (III) 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を含む非水有機溶媒である、請求項1～13のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

【請求項 1 5】

さらに、フッ素原子を有するカーボネートを含有する、請求項1～14のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

【請求項 1 6】

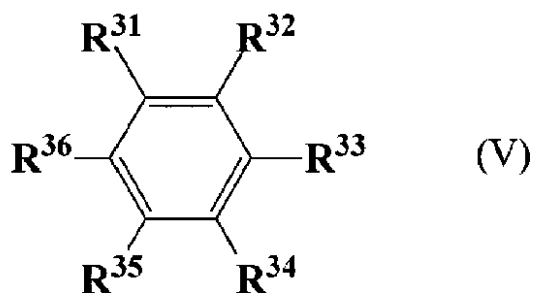
20

前記フッ素原子を有するカーボネートが、フルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項15に記載の非水電解液電池用電解液。

【請求項 1 7】

下記一般式 (V) で表される化合物を更に含有する、請求項1～16のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液。

【化 2 8】



30

[一般式 (V) 中、 $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに結合して環を形成してもよい。]

40

【請求項 1 8】

少なくとも正極と、負極と、請求項1～17のいずれか1項に記載の非水電解液電池用電解液とを備える、非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のシラン化合物と、環状スルホン酸化合物及び環状硫酸エステル化合物からなる少なくとも1種とを含有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。

50

【背景技術】

【0002】

近年、情報関連機器、通信機器、即ちパソコン、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン等の小型、高エネルギー密度用途向けの蓄電システムに加え、電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源として搭載可能な、高容量で高出力かつエネルギー密度の高い電池の要望が急拡大している。また、電力貯蔵等の大型、パワー用途向け蓄電システムでも長期間使用可能な電池の要望が高まっている。これら各種蓄電システム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等の非水系電解液電池が盛んに開発されている。

【0003】

10

リチウム二次電池は、主に正極、非水系電解液及び負極から構成されている。

【0004】

リチウム二次電池を構成する負極としては、例えば金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（例えば金属単体、酸化物、リチウムとの合金等）、炭素材料等が知られており、特にリチウムを吸蔵・放出することが可能な、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料を用いたリチウム二次電池が広く実用化されている。しかし例えば天然黒鉛や人造黒鉛等の高結晶化した炭素材料を負極材料として用いたリチウム二次電池は、非水系電解液中の非水系溶媒が充電時に負極表面で還元分解されるため、これにより発生した分解物やガスが電池の本来の電気化学的反応を阻害するため、サイクル特性が低下することが報告されている。

20

【0005】

また、リチウム金属やその合金、ケイ素、スズ等の金属単体や酸化物等を負極材料として用いたリチウム二次電池は、初期容量は高いもののサイクル中に負極材料の微粉化が進むため、炭素材料の負極に比べて非水系溶媒の還元分解が起こりやすいことから、結果として電池の初期不可逆容量の増加に伴う1サイクル目充放電効率の低下、それに伴う電池容量やサイクル特性のような電池性能が大きく低下することが知られている。

【0006】

1サイクル目充電時に負極にリチウムカチオンが挿入される際に、負極とリチウムカチオン、又は負極と電解液溶媒が反応し、負極表面上に酸化リチウムや炭酸リチウム、アルキル炭酸リチウムを主成分とする皮膜を形成する。この電極表面上の皮膜はSolid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれ、溶媒の還元分解を抑制し電池性能の劣化を抑える等、その性質が電池性能に大きな影響を与えている。

30

【0007】

上述のように、非水系溶媒の分解物の蓄積やガスの発生、負極材料の微粉化による悪影響等により、負極へのリチウムの吸蔵及び放出がスムーズにできなくなり、結果としてサイクル特性等の電池特性の低下が著しいという問題を有している。

【0008】

また、正極としては、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等が知られている。これらを用いたリチウム二次電池は、充電状態で高温になった場合、正極材料と非水系電解液との界面において非水系電解液中の非水系溶媒が局部的に一部酸化分解してしまうため、これにより発生した分解物やガスが電池本来の電気化学的反応を阻害し、結果として、サイクル特性等の電池性能を低下させることが報告されている。負極と同様に正極表面上にも酸化分解物による皮膜が形成され、これも溶媒の酸化分解を抑制し、ガス発生量を抑える等といった重要な役割を果たすことが知られている。

40

【0009】

以上のように、通常のリチウム二次電池は、正極上や負極上で非水系電解液が分解する際に発生する分解物やガスにより、リチウムイオンの移動を阻害したり、電池が膨れたりすることにより電池性能を低下させる原因を有していた。

【0010】

これらの課題を克服することに加え、長期耐久性や出力特性を始めとする電池性能を向

50

上させるためには、イオン伝導性が高く、且つ電子伝導性が低く、長期に渡って安定なSEIを形成させることが重要であり、添加剤と称される化合物を電解液中に少量（通常は0.01質量%以上10質量%以下）加えることで、積極的に良好なSEIを形成させる試みが広くなされている

【0011】

例えば、特許文献1には、非水系溶媒に1,3-プロパンスルトン、又は1,4-ブタンスルトンを0.1重量%以上4重量%以下含有することにより炭素表面の活性で高結晶化した部分を不働態化することで、電池のサイクル特性、保存特性を改善させることが記載されている。

【0012】

特許文献2や特許文献3では、不飽和スルトンを含有する非水系電解液や、不飽和スルトンと、フッ素で置換されたエチレンカーボネートとを含有する非水系電解液を用いることで、負極上での溶媒の分解反応が抑制され、高温貯蔵時の電池の容量低下が抑制され、ガス発生が抑制され、及び電池の負荷特性の劣化が抑制されることが記載されている。

【0013】

特許文献4では、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド誘導体又は1,3-プロパンジオールサイクリックスルフェート誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有した非水系電解液を用いることで、高温貯蔵特性の向上を図る試みが記載されている。

【0014】

特許文献5では、スルホニル基を少なくとも2個有する環状スルホン酸エステルを含有した非水系電解液を用いることで、電解液の溶媒の分解を抑制することや、リチウムマンガン複合酸化物正極においてMnの溶出の抑制や、溶出するMnが負極に付着することを防ぐ効果等で電池のサイクル寿命を向上させるとともに、抵抗上昇を抑制することが記載されている。

【0015】

特許文献6では、多量体化した環状ジスルホン酸エステル化合物を含有した非水系電解液を用いることで、溶媒の分解を抑制し、電池のサイクル寿命を向上させるとともに、抵抗上昇を抑制することが記載されている。

【0016】

特許文献7～8には、フルオロシラン化合物などのケイ素化合物を非水電解液に添加することにより、非水電解液電池のサイクル特性や、内部抵抗の増加を抑制して高温貯蔵特性や低温特性を向上させることが記載されている。

また、特許文献9には、フルオロシラン化合物やジフオロリン酸化合物を添加することによって、非水電解液電池の低温特性を向上させることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2000-003724号公報

【特許文献2】特開2002-329528号公報

【特許文献3】国際公開第2007/043624号パンフレット

【特許文献4】特開2004-185931号公報

【特許文献5】特開2004-281368号公報

【特許文献6】特開2010-219011号公報

【特許文献7】特開2004-039510号公報

【特許文献8】特開2004-087459号公報

【特許文献9】特開2007-149656号公報

【特許文献10】特開平10-139784号公報

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献 1】Journal of Organic Chemistry (1957), 22, 1200-2.

【非特許文献 2】Chemické Zvesti (1964), 18, 21-7.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

リチウムイオン電池を主とする非水電解液電池用電解液は既に実用化されているものも多いものの、車載用を始め、より過酷な条件で使用される可能性のある用途においては、より優れた特性を有する電解液が依然として求められている状況である。

【0020】

例えば、特許文献 1 に記載のような 1, 3-プロパンスルトン等を含有した非水電解液電池用電解液や、特許文献 2 に記載のような不飽和スルトンを含有した非水電解液電池用電解液や、特許文献 3 に記載のような不飽和スルトンとフッ素で置換されたエチレンカーボネートとを含有した非水電解液電池用電解液や、特許文献 4 に記載のような 1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド (1, 2-エチレンスルファート) 誘導体等を含有した非水電解液電池用電解液や、特許文献 5 に記載のようなスルホニル基を少なくとも 2 個有する環状スルホン酸エステルを含有した非水電解液電池用電解液や、特許文献 6 に記載のような多量体化した環状ジスルホン酸エステル化合物を含有した非水電解液電池用電解液や、特許文献 7~9 に記載のようなビニル基を有するフルオロシラン化合物を含有した非水電解液電池用電解液であっても、70℃以上での高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果をバランスよく発揮することが充分であるとは言えず、更なる改善が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、

(I) 下記一般式 (1) で示される少なくとも 1 種のシラン化合物、

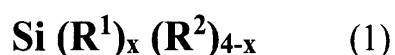
(II) 環状スルホン酸化合物及び環状硫酸エステル化合物からなる少なくとも 1 種、

(III) 非水有機溶媒、及び、

(IV) 溶質

とを含む、非水電解液電池用電解液（以降、単純に「非水電解液」又は「電解液」と記載する場合がある）である。

【化 1】



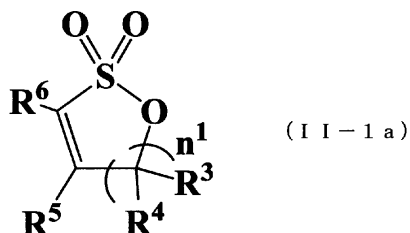
[一般式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ互いに独立して、炭素-炭素不飽和結合を有する基を表す。 R^2 はそれぞれ互いに独立して、フッ素基、炭素数が 1~10 の直鎖あるいは炭素数が 3~10 の分岐状のアルキル基から選択され、前記アルキル基はフッ素原子及び／又は酸素原子を有していても良い。 x は 2~4 である。]

【0022】

本発明の非水電解液電池用電解液において、上記 (I) 一般式 (1) で示される少なくとも 1 種のシラン化合物と、上記 (II) 環状スルホン酸化合物及び環状硫酸エステル化合物からなる少なくとも 1 種と、を共に含むことが重要である。これらの化合物を共に含有することではじめて、該電解液を非水電解液電池に用いた場合に、70℃以上の高温での優れた高温貯蔵特性の向上、及び該高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果をバランスよく発揮することができるためである。

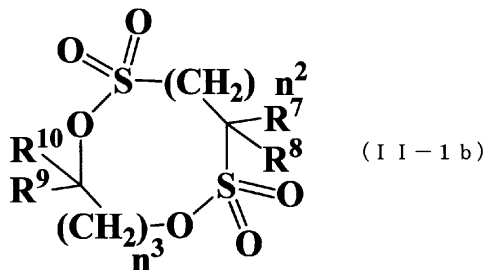
【0023】

上記 (II) が、下記一般式 (II-1a)、(II-1b)、(II-1c)、(II-1d)、(II-1e)、及び、(II-1f) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。



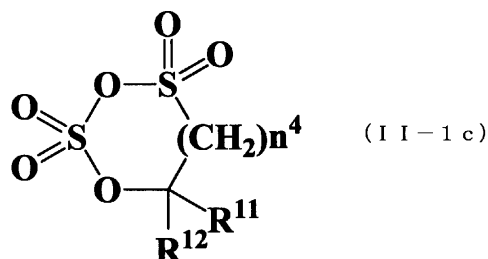
〔一般式 (II-1a) 中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子である。R³～R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、置換又は無置換の炭素数1～5のアルキル基、及び、置換又は無置換の炭素数1～4のフルオロアルキル基からなる群から選択される。n¹は1～3の整数である。〕

10



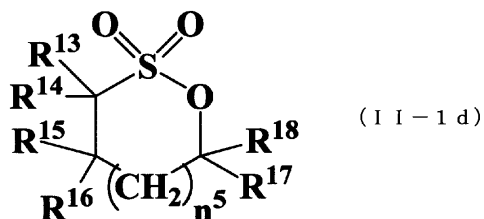
〔一般式 (II-1b) 中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子である。R⁷、R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数1～5のアルキル基、及びフェニル基からなる群から選択され、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数1～5のアルキル基、及び、置換又は無置換の炭素数1～4のフルオロアルキル基からなる群から選択される。n²は0～4の整数であり、n³は0～4の整数である。〕

20



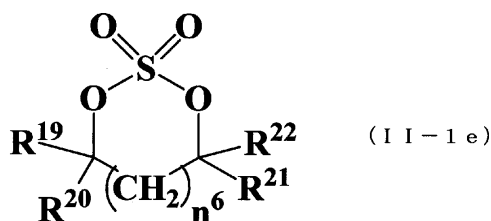
30

〔一般式 (II-1c) 中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子である。R¹¹、R¹²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数1～5のアルキル基、及び、置換又は無置換の炭素数1～4のフルオロアルキル基からなる群から選択される。n⁴は0～3の整数である。〕



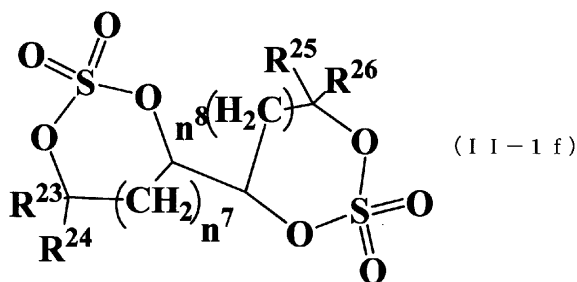
40

〔一般式 (II-1d) 中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子である。R¹³～R¹⁸は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は無置換の炭素数1～6のアルキル基、及び、置換又は無置換の炭素数1～4のフルオロアルキル基からなる群から選択される。n⁵は0～2の整数である。〕



〔一般式 (II-1e) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子である。R¹⁹ ~ R²² は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、置換又は無置換の炭素数 2 ~ 5 のアルケニル基、置換又は無置換の炭素数 2 ~ 5 のアルキニル基、及び、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基からなる群から選択される。n⁶ は 0 ~ 1 の整数である。但し、n⁶ が 0 のとき、R¹⁹ 又は R²⁰ と R²¹ 又は R²² とは互いに単結合を形成してもよい。〕

10



20

〔一般式 (II-1f) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子である。R²³ ~ R²⁶ は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、及び、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基からなる群から選択される。n⁷ 及び n⁸ は 0 ~ 1 の整数である。〕

【0024】

上記一般式 (II-1a) で示される環状スルホン酸化合物が、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、2, 4-ペンテンスルトン、3, 5-ペンテンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロペンスルトン、1-トリフルオロメチル-1, 3-プロペンスルトン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ブテンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、及び 1, 5-ペンテンスルトンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

30

【0025】

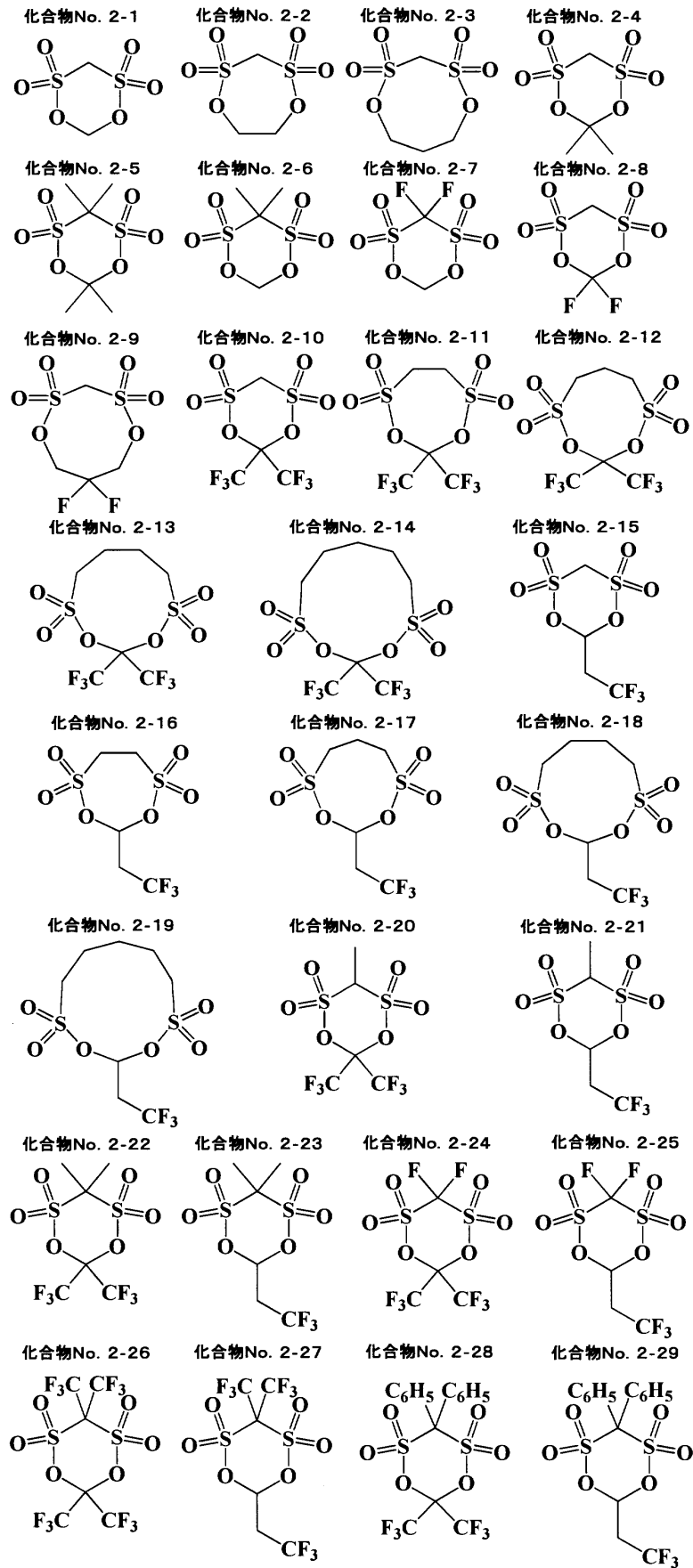
上記一般式 (II-1a) で示される環状スルホン酸化合物が、1, 3-プロペンスルトン、及び 1, 4-ブテンスルトンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0026】

上記一般式 (II-1b) で示される環状スルホン酸化合物が、下記化合物 No. 2-1 ~ 2-29 からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

40

【化 8】



【0027】

上記一般式 (I I - 1 b) で示される環状スルホン酸化合物が、下記化合物 No. 2-1、2-2、2-10、2-15、及び 2-16 からなる群から選択される少なくとも 1

10

20

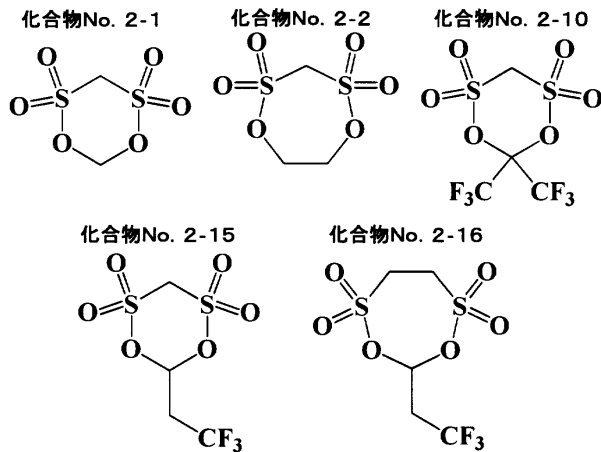
30

40

50

種であることが好ましい。

【化 9】



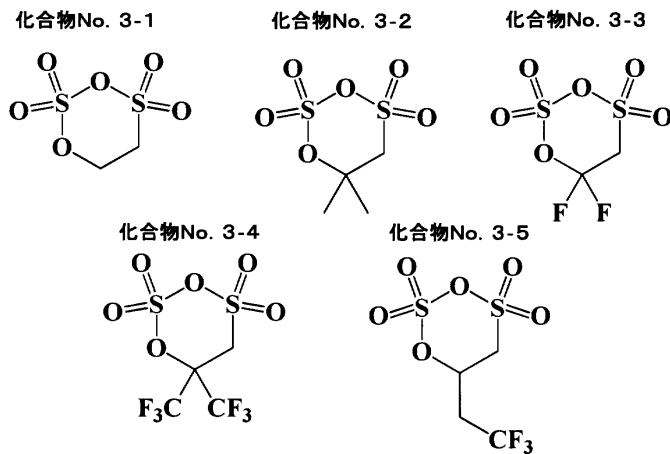
10

【0028】

上記一般式 (I I - 1 c) で示される環状スルホン酸化合物が、下記化合物 No. 3-1 ~ 3-5 からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【化 10】

20

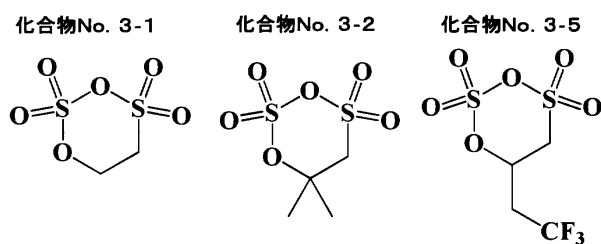


30

【0029】

上記一般式 (I I - 1 c) で示される環状スルホン酸化合物が、下記化合物 No. 3-1、3-2、及び 3-5 からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【化 11】



40

【0030】

上記一般式 (I I - 1 d) で示される環状スルホン酸化合物が、1,3-プロパンスルホン、 α -トリフルオロメチル- γ -スルホン、 β -トリフルオロメチル- γ -スルホン、 γ -トリフルオロメチル- γ -スルホン、 α -メチル- γ -スルホン、 α , β -ジ (ト

50

リフルオロメチル) - γ -スルトン、 α , α -ジ(トリフルオロメチル) - γ -スルトン、 α -ヘプタフルオロプロピル - γ -スルトン、1, 4-ブタンスルトン、及び1, 5-ペンタンスルトンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0031】

上記一般式(II-1d)で示される環状スルホン酸化合物が、1, 3-プロパンスルトン、及び1, 4-ブタンスルトンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

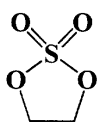
【0032】

上記一般式(II-1e)で示される環状硫酸エステル化合物が、下記化合物No. 4-1~4-8からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

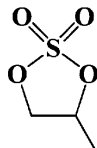
10

【化12】

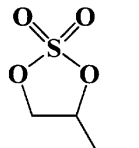
化合物No. 4-1



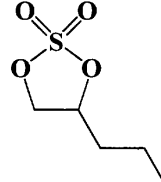
化合物No. 4-2



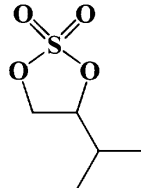
化合物No. 4-3



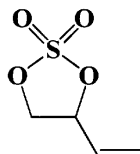
化合物No. 4-4



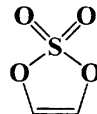
化合物No. 4-5



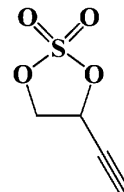
化合物No. 4-6



化合物No. 4-7



化合物No. 4-8



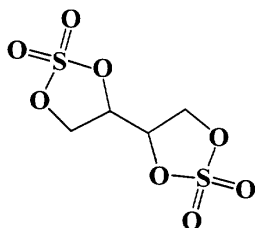
20

【0033】

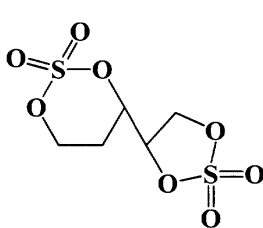
上記一般式(II-1f)で示される環状硫酸エステル化合物が、下記化合物No. 5-1~5-3からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【化13】

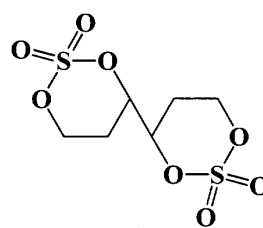
化合物No. 5-1



化合物No. 5-2



化合物No. 5-3



30

【0034】

上記一般式(1)の R^1 が、それぞれ互いに独立して、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、エチニル基、及び2-プロピニル基からなる群から選択されることが好ましい。

40

【0035】

上記一般式(1)の R^2 が、それぞれ互いに独立して、フッ素基、メチル基、エチル基、プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、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、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロポキシ基、及び1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基からなる群から選択される基であることが好ましい。

50

【0036】

上記一般式(1)のxが3～4であることが好ましい。

【0037】

また、(I)、(II)、(III)、(IV)の総量100質量%に対する、(I)の総量が0.001質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【0038】

また、(I)、(II)、(III)、(IV)の総量100質量%に対する、(II)の総量が0.01質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【0039】

上記(IV)が、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム(LiN(FSO₂)₂)、ビス(ジフルオロホスホニル)イミドリチウム(LiN(POF₂)₂)、(ジフルオロホスホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム((LiN(POF₂)(FSO₂)))、及びジフルオロリン酸リチウム(LiPO₂F₂)からなる群から選ばれる少なくとも一つを含む溶質であることが好ましい。

10

【0040】

上記(III)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を含む非水有機溶媒であることが好ましい。

20

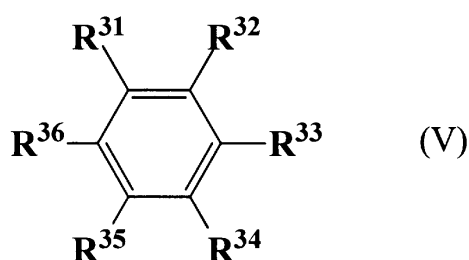
【0041】

さらに、フッ素原子を有するカーボネートを含有することが好ましく、上記フッ素原子を有するカーボネートが、フルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,5-ジメチルエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、より好ましい。

【0042】

また、下記一般(V)で表される化合物を更に含有することが好ましい。

【化14】



30

[一般式(V)中、R³¹～R³⁶は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、ハロゲン原子であり、R³¹～R³⁶は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0043】

また、本発明は、少なくとも正極と、負極と、上記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、非水電解液電池(以降、単に「電池」と記載する場合がある)である。

40

【0044】

本発明により、70℃以上での高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果をバランスよく発揮することができる電解液、及びこれを用いた非水電解液電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0045】

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

50

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。

【0046】

本発明は、

(I) 下記一般式 (1) で示される少なくとも 1 種のシラン化合物、

(II) 環状スルホン酸化合物及び環状硫酸エステル化合物からなる少なくとも 1 種、

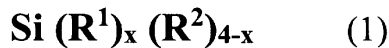
(III) 非水有機溶媒、及び、

(IV) 溶質、

とを含む、非水電解液電池用電解液である。

【化15】

10



[一般式 (1) 中、 R^1 はそれぞれ互いに独立して、炭素－炭素不飽和結合を有する基を表す。 R^2 はそれぞれ互いに独立して、フッ素基、炭素数が 1～10 の直鎖あるいは炭素数が 3～10 の分岐状のアルキル基から選択され、前記アルキル基はフッ素原子及び／又は酸素原子を有していても良い。 x は 2～4 である。]

【0047】

1. 非水電解液電池用電解液

(I) について

20

(I) は、いずれも正極及び負極上で分解することによりイオン伝導性の良い皮膜を正極及び負極表面に形成するために、非水電解液に含有させる成分である。この皮膜は、非水溶媒や溶質と電極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。その結果、非水電解液電池の高温サイクル特性や高温貯蔵特性の向上効果を奏する。

【0048】

上記一般式 (1) において、 R^1 で表される炭素－炭素不飽和結合を有する基としては、ビニル基、アリル基、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、1, 3-ブタジエニル基等の炭素原子数 2～8 のアルケニル基又はこれらの基から誘導されるアルケニルオキシ基、エチニル基、2-プロピニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基等の炭素原子数 2～8 のアルキニル基又はこれらの基から誘導されるアルキニルオキシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素原子数 6～12 のアリール基又はこれらの基から誘導されるアリールオキシ基が挙げられる。また、上記の基はフッ素原子及び酸素原子を有していても良い。それらの中でも、炭素数が 6 以下の炭素－炭素不飽和結合を含有する基が好ましい。上記炭素数が 6 より多いと、電極上に皮膜を形成した際の抵抗が比較的大きい傾向がある。具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、エチニル基、及び 2-プロピニル基からなる群から選択される基が好ましい。

30

【0049】

また、上記一般式 (1) において、 R^2 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基等の炭素原子数 1～12 のアルキル基等が挙げられる。また、上記の基はフッ素原子及び酸素原子を有していても良い。酸素原子を有する基として上記アルキル基から誘導されるアルコキシ基等が挙げられる。アルキル基及びアルコキシ基から選択される基であると電極上に皮膜を形成した際の抵抗がより小さい傾向があり、その結果出力特性の観点で好ましい。特にメチル基、エチル基、プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、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ボキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロボキシ基、1, 1, 1-トリフルオロイソ

40

50

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からなる群から選択される基であると、上記の抵抗を大きくすることなく高温サイクル特性及び高温貯蔵特性に、より優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

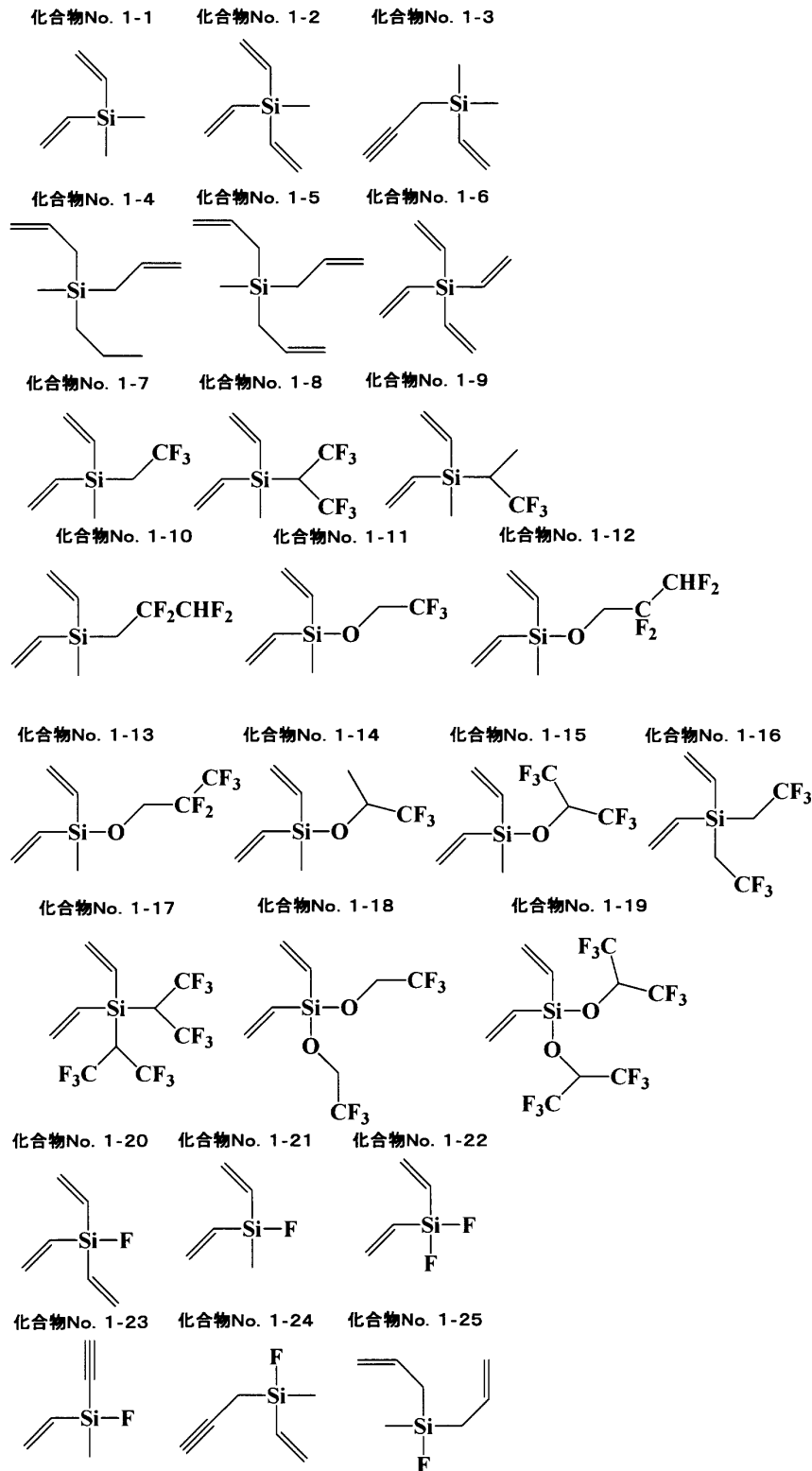
【0050】

上記一般式(1)のxで表される炭素-炭素不飽和結合を有する基の数は、電極上に皮膜を形成させるために、ひいては本発明の目的を達成するために、2~4である必要があり、3~4であると高温サイクル特性及び高温貯蔵特性をより向上し易いため好ましい。詳細は不明だがより強固な皮膜を形成し易いからと考えられる。

【0051】

上記一般式(1)で表されるシラン化合物としては、より具体的には、例えば以下の化合物No. 1-1~1-25等が挙げられる。但し、本発明で用いられるシラン化合物は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

【化 1 6】



【0052】

上記一般式(1)で示されるシラン化合物は、例えば、特許文献10、非特許文献1、2に記載のように、シラノール基又は加水分解性基を有するケイ素化合物と炭素-炭素不飽和結合含有有機金属試薬とを反応させて、該ケイ素化合物中のシラノール基のOH基又は加水分解性基を炭素-炭素不飽和結合基に置換するような、炭素-炭素不飽和結合含有ケイ素化合物を製造する方法により製造できる。

【0053】

(I)、(II)、(III)、(IV)の総量100質量%に対する、(I)の総量(以降、「(I)の濃度」と記載する)は、下限が0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、上限が10.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%以下、さらに好ましくは2.0質量%以下である。(I)の濃度が0.001質量%を下回ると該非水電解液を用いた非水電解液電池の高温サイクル特性や高温貯蔵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、(I)の濃度が10.0質量%を超えると、該非水電解液の粘度が高いため、該非水電解液を用いた非水電解液電池の高温サイクル特性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。(I)は、10.0質量%を超えない範囲であれば一種類のシラン化合物を単独で用いても良く、二種類以上のシラン化合物を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。

10

【0054】

(II)について

(II)は、正極及び負極表面に安定な皮膜を形成するために、非水電解液に含有させる成分である。この皮膜は電池の劣化を抑制し、その結果、非水電解液電池の高温サイクル特性や高温貯蔵特性の向上効果を奏する。

【0055】

上記(II)が、上記一般式(II-1a)、(II-1b)、(II-1c)、(II-1d)、(II-1e)、及び、(II-1f)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

20

【0056】

上記一般式(II-1a)で示される環状スルホン酸化合物(以降、「不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル」と記載する)として、例えば、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブテンスルトン、2,4-ペンテンスルトン、3,5-ペンテンスルトン、1-フルオロ-1,3-プロペンスルトン、1-トリフルオロメチル-1,3-プロペンスルトン、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ブテンスルトン、1,4-ブテンスルトン及び1,5-ペンテンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。中でも電池系内での反応性を考慮すると、1,3-プロペンスルトン(1,3-PRS)や1,4-ブテンスルトンを用いることがより好ましい。不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。

30

【0057】

上記一般式(II-1b)で示される環状スルホン酸化合物(以降、「環状ジスルホン酸エステル」と記載する)として、例えば、上記の化合物No.2-1~2-29で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。中でも、化合物No.2-1、2-2、2-10、2-15、及び2-16からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。なお、一般式(II-1b)で示される環状ジスルホン酸エステルは、化合物No.2-1~2-29に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

【0058】

上記一般式(II-1c)で示される環状スルホン酸化合物(以降、「環状ジスルホン酸エステル」と記載する)としては、上記の化合物No.3-1~3-5で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。中でも化合物No.3-1、3-2、及び3-5からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。なお、一般式(II-1c)で示される環状ジスルホン酸エステルは、化合物No.3-1~3-5に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

40

【0059】

上記一般式(II-1d)で示される環状スルホン酸化合物(以降、「環状スルホン酸エステル」と記載する)として、例えば、1,3-プロパンスルトン(1,3-PS)、 α -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 β -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 γ -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 α -メチル- γ -スルトン、 α , β -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン、 α , α -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン、 α -

50

ヘプタフルオロプロピル-γ-スルトン、1, 4-ブタンスルトン (1, 4-B S)、1, 5-ペンタンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、1, 3-プロパンスルトン (1, 3-P S)、及び1, 4-ブタンスルトン (1, 4-B S) からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。中でも1, 3-プロパンスルトン (1, 3-P S) は、特開2009-070827号等にも記載の通り、非水系電解液電池の負極上で分解皮膜を形成すると考えられており、より好適である。環状スルホン酸エステルは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。

【0060】

上記一般式 (I I - 1 e) で示される環状硫酸エステル化合物 (以降、「環状硫酸エステル」と記載する) として、例えば、上記化合物 No. 4-1~4-8 からなる群から選択される少なくとも1種等が挙げられ、中でも化合物 No. 4-1、4-4 が好ましい。上記の環状硫酸エステルは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。ただしこれらの中には電解液中での安定性がやや低いものもあるため、これらを用いる場合、上記安定性と、70℃以上での高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果をバランスよく発揮する観点から、上述の一般式 (I I - 1 a) ~ (I I - 1 d) からなる群から選ばれる少なくとも1種と、当該環状硫酸エステルとを併用することが好ましい。

10

【0061】

上記一般式 (I I - 1 f) で示される環状硫酸エステル化合物 (以降、「環状硫酸エステル」と記載する) として、例えば、上記化合物 No. 5-1~5-3 からなる群から選択される少なくとも1種等が挙げられ、中でも化合物 No. 5-1 が好ましい。上記の環状硫酸エステルは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。ただしこれらの中には電解液中での安定性がやや低いものもあるため、これらを用いる場合、上記安定性と、70℃以上での高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果をバランスよく発揮する観点から、上述の一般式 (I I - 1 a) ~ (I I - 1 d) からなる群から選ばれる少なくとも1種と、当該環状硫酸エステルとを併用することが好ましい。

20

【0062】

(I)、(I I)、(I I I)、(I V) の総量100質量%に対する、(I I) の総量 (以降、「(I I) の濃度」と記載する) は、下限が0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、上限が10.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%以下、さらに好ましくは2.0質量%以下である。(I I) の濃度が0.01質量%を下回ると該非水電解液を用いた非水電解液電池の高温サイクル特性や高温貯蔵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、(I I) の濃度が10.0質量%を超えると、該非水電解液を用いた非水電解液電池の高温サイクル特性や高温貯蔵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。(I I) は、10.0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。

30

【0063】

上述したように、上記 (I) は、いずれも正極及び負極上で分解することによりイオン伝導性の良い皮膜を正極、及び負極表面に形成する。この皮膜は、非水溶媒や溶質と電極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。しかし、上記 (I) と上記 (I I) を併用せずに、上記 (I) のみを用いた場合、電極上に形成した皮膜成分が十分でなく、得られる非水電解液電池の70℃以上の高温での高温貯蔵特性は十分ではない場合がある。

40

また、上記 (I I) も、正極及び負極表面に安定な皮膜を形成し、電池の劣化を抑制する効果があるが、上記 (I) と上記 (I I) を併用せずに、上記 (I I) のみを用いた場合、得られる非水電解液電池の70℃以上の高温での高温貯蔵特性は十分ではない場合がある。

50

従って、本発明の非水電解液電池用電解液において、上記（Ⅰ）と上記（ⅠⅠ）を併用することが重要である。上記（Ⅰ）と上記（ⅠⅠ）を併用することにより、（Ⅰ）又は（ⅠⅠ）をそれぞれ単独で添加した場合に比べて、70℃以上の高温での高温貯蔵特性が向上するメカニズムの詳細は明らかでないが、（Ⅰ）と（ⅠⅠ）が共存することで、（Ⅰ）と（ⅠⅠ）の混合組成に由来するより良好な皮膜が形成されることにより、高温での溶媒や溶質の分解が抑制される、あるいは、（Ⅰ）によって形成された皮膜の表面を、（ⅠⅠ）によって形成された皮膜が覆うことにより、（Ⅰ）が形成する皮膜が高温下にて溶媒や溶質と反応することを抑制するためと推測される。

また、（Ⅰ）又は（ⅠⅠ）をそれぞれ単独で添加した場合に比べて、（Ⅰ）と（ⅠⅠ）を併用した場合は、70℃以上の高温での電解液からの分解ガスの発生量がより少ない傾向がある。該分解ガス発生量の低減効果は上述のような良好な皮膜がもたらす効果であると考えられる。

10

このように（Ⅰ）と（ⅠⅠ）を併用すると、（Ⅰ）又は（ⅠⅠ）をそれぞれ単独で用いる場合に比べて、70℃以上の高温での電池の高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果をバランスよく発揮することができる。

【0064】

（ⅠⅠⅠ）について

非水電解液電池用電解液は非水系溶媒を用いれば、一般に非水電解液と呼ばれ、ポリマーを用いれば、ポリマー固体電解質と呼ばれるものになる。ポリマー固体電解質には可塑剤として非水系溶媒を含有するものも含まれる。

20

【0065】

非水有機溶媒である（ⅠⅠⅠ）としては、本発明の（Ⅰ）、（ⅠⅠ）、（ⅠⅤ）を溶解できる非プロトン性の溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ラクトン類、ニトリル類、イミド類、スルホン類等が使用できる。また、単一の溶媒だけでなく、二種類以上の混合溶媒でもよい。具体例としては、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、2-フルオロプロピオン酸メチル、2-フルオロプロピオン酸エチル、ジエチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムイミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、及びγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等を挙げることができる。

30

【0066】

ポリマー固体電解質を得るために用いるポリマーとしては、（Ⅰ）、（ⅠⅠ）、（ⅠⅤ）を溶解できる非プロトン性のポリマーであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレンオキシドを主鎖又は側鎖に持つポリマー、ポリビニリデンフロライドのホモポリマー又はコポリマー、メタクリル酸エステルポリマー、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。これらのポリマーに可塑剤を加える場合は、上記の非プロトン性非水溶媒が使用可能である。

40

【0067】

（ⅠⅤ）について

溶質は特に限定されず、任意のカチオンとアニオンの対からなる塩を用いることができる。具体例としては、カチオンとしてリチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、四級アンモニウム等が挙げられ、アニオンとして、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド、（トリフルオロメタンスルホニル）（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホ

50

ニル)イミド、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミド、(ペンタフルオロエタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミド、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド、ビス(ジフルオロホスホニル)イミド、(ジフルオロホスホニル)(フルオロスルホニル)イミド、ジフルオロリン酸等が挙げられる。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合せ、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、カチオンはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、四級アンモニウムが、アニオンはヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、ビス(ジフルオロホスホニル)イミド、(ジフルオロホスホニル)(フルオロスルホニル)イミド、ジフルオロリン酸が好ましい。

10

【0068】

(I)、(II)、(III)、(IV)の総量100質量%に対する、(IV)の総量(以降、「溶質濃度」と記載する)は、特に制限はないが、下限は0.5mol/L以上、好ましくは0.7mol/L以上、さらに好ましくは0.9mol/L以上であり、また、上限は5.0mol/L以下、好ましくは4.0mol/L以下、さらに好ましくは2.0mol/L以下の範囲である。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、出力特性が低下し、一方、5.0mol/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を低下させ、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。

20

【0069】

その他の添加剤について

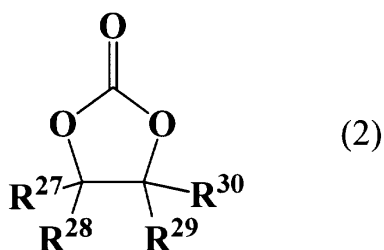
さらには、本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水電解液電池用電解液に一般に用いられる添加剤を任意の比率で添加しても良い。具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、*m*-ブチルベンゼン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フッ素原子を有するカーボネート等の過充電防止効果、負極皮膜形成効果、正極保護効果を有する化合物が挙げられる。

【0070】

中でもフッ素原子を有するカーボネートを含有することが、70℃以上の高温での電池の高温貯蔵特性や、高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果の更なる向上の観点から好ましく、上記フッ素原子を有するカーボネートとしては下記一般式(2)で示される化合物が挙げられる。

30

【化17】



40

[一般式(2)中、Oは酸素原子、 $R^{27} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有するアルキル基、及び、ハロゲン原子を有するアリール基からなる群から選択され、かつ、 $R^{27} \sim R^{30}$ のうち少なくとも一つがフッ素原子である。なお、 $R^{27} \sim R^{30}$ はエーテル結合を含んでもよい。]

【0071】

上記一般式(2)で示される化合物の中でも、特に、フルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、及び4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチルエチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する非水電解液電池用電解液は、より優れた70℃以上

50

の高温での電池の高温貯蔵特性や、高温貯蔵時に発生したガス量の低減効果を発揮し易いため好ましい。

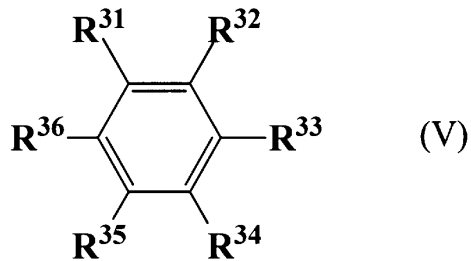
【0072】

また、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。

【0073】

また、その他の添加剤として下記一般（V）で表される化合物を更に含有することが好ましい。

【化18】



10

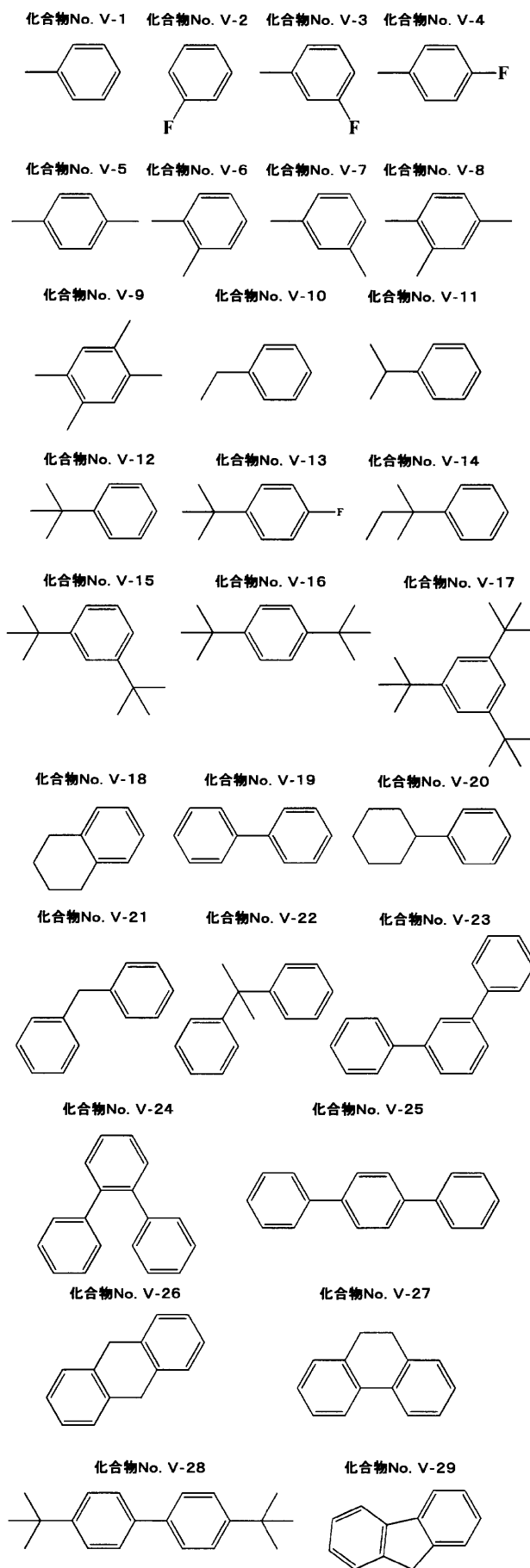
〔一般式（V）中、 $R^{31} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12の炭化水素基、及びハロゲン原子から選択され、 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに結合して環を形成してもよい。〕

20

【0074】

上記一般式（V）で表される化合物としては、より具体的には、例えば以下の化合物No. V-1～V-29等が挙げられ、中でも化合物No. V-12及び化合物No. V-2を少なくとも1種含有することが特に好ましい。

【化 1 9】



【0 0 7 5】

2. 非水電解液電池

非水電解液電池用電解液と、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンが可逆的に挿入－脱離可能な負極材料と、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンが可逆的に挿入－脱離可能な正極材料を用いる電気化学デバイスを非水電解液電池と呼ぶ。

【0076】

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

10

【0077】

例えばカチオンがリチウムの場合、負極材料としてリチウム金属、リチウムと他の金属との合金及び金属間化合物やリチウムを吸蔵および放出することが可能な種々の炭素材料、金属酸化物、金属窒化物、活性炭、導電性ポリマー等が用いられる。上記の炭素材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素や(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素(ハードカーボンとも呼ばれる)や(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などが挙げられ、後者は、人造黒鉛、天然黒鉛などが用いられる。

20

【0078】

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

【0079】

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

30

【0080】

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

【0081】

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

【実施例】

40

【0082】

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。

【0083】

＜電解液No. 1-1～1-58、比較電解液No. 1-1～1-43の調製＞

非水溶媒としてエチレンカーボネート(以降「EC」)、プロピレンカーボネート(以降「PC」)、ジメチルカーボネート(以降「DMC」)、エチルメチルカーボネート(以降「EMC」)の体積比2:1:3:4の混合溶媒を用い、以下の手順にて電解液を調製した。

【0084】

50

(電解液No. 1-1~1-41、比較電解液No. 1-1~1-18)

上述混合溶媒中に溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム（以降「 LiPF_6 」）を 1.0mol/L の濃度となるように溶解し、表1及び表3に記載の(I)、(II)及びその他の添加剤を該表1及び表3に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-1~1-41、比較電解液No. 1-1~1-18をそれぞれ調製した。

【0085】

(電解液No. 1-42~1-44)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、そしてビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（以降「 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 」）を 0.10mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)及び(II)を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-42~1-44をそれぞれ調製した。

【0086】

(電解液No. 1-45~1-47)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、そしてビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（以降「 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 」）を 0.10mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)及び(II)を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-45~1-47をそれぞれ調製した。

【0087】

(電解液No. 1-48~1-50)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、そしてジフルオロリン酸リチウム（以降「 LiPO_2F_2 」）を 0.10mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)及び(II)を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-48~1-50をそれぞれ調製した。

【0088】

(電解液No. 1-51~1-53)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、そしてビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（以降「 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 」）を 0.10mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)及び(II)を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-51~1-53をそれぞれ調製した。

【0089】

(電解液No. 1-54~1-56)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、そしてジフルオロリン酸リチウム（以降「 LiPO_2F_2 」）を 0.10mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)及び(II)を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-54~1-56をそれぞれ調製した。

【0090】

(電解液No. 1-57)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、 LiPO_2F_2 を 0.10mol/L 、テトラフルオロホウ酸リチウム（以降「 LiBF_4 」）を 0.025mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)、(II)及びその他の添加剤を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-57を調製した。

【0091】

(電解液No. 1-58)

上述混合溶媒中に、溶質として LiPF_6 を 1.0mol/L 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を 0.10mol/L 、 LiPO_2F_2 を 0.10mol/L 、 LiBF_4 を 0.025mol/L の濃度となるように溶解し、表2に記載の(I)、(II)及びその他の添加剤を該表2に記載したように所定量溶解することで、電解液No. 1-58を調製した。

【0092】

(比較電解液No. 1-19)

表3に記載のように、(I)、(II)及びその他の添加剤を含有させないこと以外は電解液No. 1-42と同様にして、比較電解液No. 1-19を調製した。

【0093】

(比較電解液No. 1-20、1-21)

表3に記載のように、(II)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-42、1-43と同様にして、比較電解液No. 1-20、1-21を調製した。

【0094】

(比較電解液No. 1-22、1-23)

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-42、1-44と同様にして、比較電解液No. 1-22、1-23を調製した。

10

【0095】

(比較電解液No. 1-24)

表3に記載のように、(I)、(II)及びその他の添加剤を含有させないこと以外は電解液No. 1-45と同様にして、比較電解液No. 1-24を調製した。

【0096】

(比較電解液No. 1-25、1-26)

表3に記載のように、(II)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-45、1-46と同様にして、比較電解液No. 1-25、1-26を調製した。

【0097】

(比較電解液No. 1-27、1-28)

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-45、1-47と同様にして、比較電解液No. 1-27、1-28を調製した。

20

【0098】

(比較電解液No. 1-29)

表3に記載のように、(I)、(II)及びその他の添加剤を含有させないこと以外は電解液No. 1-48と同様にして、比較電解液No. 1-29を調製した。

【0099】

(比較電解液No. 1-30、1-31)

表3に記載のように、(II)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-48、1-49と同様にして、比較電解液No. 1-30、1-31を調製した。

30

【0100】

(比較電解液No. 1-32、1-33)

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-48、1-50と同様にして、比較電解液No. 1-32、1-33を調製した。

【0101】

(比較電解液No. 1-34、1-35)

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-51、1-53と同様にして、比較電解液No. 1-34、1-35を調製した。

【0102】

(比較電解液No. 1-36、1-37)

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外はそれぞれ電解液No. 1-54、1-56と同様にして、比較電解液No. 1-36、1-37を調製した。

40

【0103】

(比較電解液No. 1-38~1-40)

表3に記載のように、(I)、(II)を含有させないこと以外は電解液No. 1-57と同様にして、比較電解液No. 1-38を調製した。

表3に記載のように、(II)を含有させないこと以外は電解液No. 1-57と同様にして、比較電解液No. 1-39を調製した。

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外は電解液No. 1-57と同様にして、比較電解液No. 1-40を調製した。

50

【0104】

(比較電解液No. 1-41~1-43)

表3に記載のように、(I)、(II)を含有させないこと以外は電解液No. 1-58と同様にして、比較電解液No. 1-41を調製した。

表3に記載のように、(II)を含有させないこと以外は電解液No. 1-58と同様にして、比較電解液No. 1-42を調製した。

表3に記載のように、(I)を含有させないこと以外は電解液No. 1-58と同様にして、比較電解液No. 1-43を調製した。

【0105】

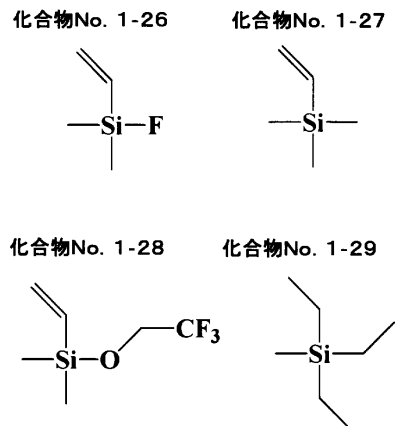
上述の電解液の調製は、液温を25℃に維持しながら行った。

表中において、1, 3-PRSは1, 3-プロペンスルトンを意味し、1, 4-BTSは1, 4-ブテンスルトンを意味し、TFBTSは1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ブテンスルトンを意味し、4, 5-DFECは4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートを意味し、1, 2-ESは上記化合物No. 4-1である1, 2-エチレンスルファートを意味し、1, 3-PSは1, 3-プロパンスルトンを意味する。

【0106】

なお、比較電解液No. 1-15~1-18の調製では、(I)の代わりに以下の化合物No. 1-26~1-29を用いた。

【化20】



【0107】

<NCM正極の作製>

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) 粉末及びアセチレンブラック (導電剤) を乾式混合し、結着剤であるポリフッ化ビニリデン (以降「PVDF」) を予め溶解させたN-メチル-2-ピロリドン (以降「NMP」) 中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用NMPを加え、NCM合剤ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用NMC正極を得た。正極中の固形分比率は、NCM：導電剤：PVDF = 85：5：10 (質量比) とした。

【0108】

<黒鉛負極の作製>

負極活物質として、黒鉛粉末を、結着剤であるPVDFを予め溶解させたNMP中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用NMPを加え、黒鉛合剤ペーストを調製した。このペーストを銅箔 (集電体) 上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用黒鉛負極を得た。負極中の固形分比率は、黒鉛粉末：PVDF = 90：10 (質量比) とした。

【0109】

<非水電解液電池の作製>

上記の試験用N C M正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表1～表3に記載の電解液No. 1-1～1-58、及び比較電解液No. 1-1～1-43をそれぞれ含浸させ、実施例1-1～1-58、比較例1-1～1-43に係る非水電解液電池を得た。

【0110】

【表1】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類	質量%	種類	質量%
電解液 No. 1-1	No. 1-2	0.005	1,3-PRS	1.0	なし	
電解液 No. 1-2		0.01		1.0		
電解液 No. 1-3		0.05		1.0		
電解液 No. 1-4		0.1		1.0		
電解液 No. 1-5		0.5		1.0		
電解液 No. 1-6		2.0		1.0		
電解液 No. 1-7		5.0		1.0		
電解液 No. 1-8		10.0		1.0		
電解液 No. 1-9	No. 1-2	0.5	1,3-PRS	0.05		
電解液 No. 1-10		0.5		0.1		
電解液 No. 1-11		0.5		2.0		
電解液 No. 1-12		0.5		3.0		
電解液 No. 1-13	No. 1-1	0.5	1,3-PRS	1.0		
電解液 No. 1-14	No. 1-3	0.5		1.0		
電解液 No. 1-15	No. 1-4	0.5		1.0		
電解液 No. 1-16	No. 1-5	0.5		1.0		
電解液 No. 1-17	No. 1-6	0.5		1.0		
電解液 No. 1-18	No. 1-7	0.5		1.0		
電解液 No. 1-19	No. 1-8	0.5		1.0		
電解液 No. 1-20	No. 1-9	0.5		1.0		
電解液 No. 1-21	No. 1-10	0.5		1.0		
電解液 No. 1-22	No. 1-11	0.5		1.0		
電解液 No. 1-23	No. 1-12	0.5		1.0		
電解液 No. 1-24	No. 1-13	0.5		1.0		
電解液 No. 1-25	No. 1-14	0.5		1.0		
電解液 No. 1-26	No. 1-15	0.5		1.0		
電解液 No. 1-27	No. 1-16	0.5		1.0		
電解液 No. 1-28	No. 1-17	0.5		1.0		
電解液 No. 1-29	No. 1-18	0.5		1.0		
電解液 No. 1-30	No. 1-19	0.5		1.0		
電解液 No. 1-31	No. 1-20	0.5		1.0		
電解液 No. 1-32	No. 1-21	0.5		1.0		
電解液 No. 1-33	No. 1-22	0.5		1.0		
電解液 No. 1-34	No. 1-23	0.5		1.0		
電解液 No. 1-35	No. 1-24	0.5		1.0		
電解液 No. 1-36	No. 1-25	0.5		1.0		
電解液 No. 1-37	No. 1-2	0.5	1,4-BTS	1.0		
電解液 No. 1-38	No. 1-2	0.5	TFBTS	1.0		
電解液 No. 1-39	No. 1-2	0.5	1,3-PRS	0.5		
			1,4-BTS	0.5		
			1,3-PRS	0.5		
電解液 No. 1-40	No. 1-6	0.5	1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-41	No. 1-2	0.5	1,3-PRS	0.5	4,5-DFEC	1.0

【0111】

【表 2】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%
電解液 No. 1-42	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5	なし	
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-43	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-44	No. 1-6	0.5	1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-45	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-46	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-47	No. 1-6	0.5	1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-48	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-49	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-50	No. 1-6	0.5	1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-51	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
電解液 No. 1-52	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
電解液 No. 1-53	No. 1-6	0.5	1,3-PRS	0.5		
			No.5-1	0.5		
電解液 No. 1-54	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
電解液 No. 1-55	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
電解液 No. 1-56	No. 1-6	0.5	1,3-PRS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
電解液 No. 1-57	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5	No. V-12	2.0
			1,2-ES	0.5		
電解液 No. 1-58	No. 1-6	0.5	1,3-PS	0.5	No. V-2	4.0
			1,2-ES	0.5		

10

20

【 0 1 1 2 】

30

【表 3】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%
比較電解液 No. 1-1	なし		なし		なし	
比較電解液 No. 1-2	No. 1-1	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-3	No. 1-2	0.5				
比較電解液 No. 1-4	No. 1-6	0.5				
比較電解液 No. 1-5	No. 1-11	0.5				
比較電解液 No. 1-6	No. 1-16	0.5				
比較電解液 No. 1-7	No. 1-20	0.5				
比較電解液 No. 1-8	No. 1-21	0.5				
比較電解液 No. 1-9	No. 1-22	0.5				
比較電解液 No. 1-10	なし		1,3-PRS	1.0		
比較電解液 No. 1-11			1,4-BTS	1.0		
比較電解液 No. 1-12			TFBTS	1.0		
比較電解液 No. 1-13			1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-14	なし		1,3-PRS	0.5	4,5-DFEC	1.0
比較電解液 No. 1-15	No. 1-26	0.5	1,3-PRS		なし	
比較電解液 No. 1-16	No. 1-27	0.5				
比較電解液 No. 1-17	No. 1-28	0.5				
比較電解液 No. 1-18	No. 1-29	0.5				
比較電解液 No. 1-19	なし		なし		なし	
比較電解液 No. 1-20	No. 1-2	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-21	No. 1-6	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-22	なし		1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-23	なし		1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-24	なし		なし			
比較電解液 No. 1-25	No. 1-2	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-26	No. 1-6	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-27	なし		1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-28	なし		1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-29	なし		なし			
比較電解液 No. 1-30	No. 1-2	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-31	No. 1-6	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-32	なし		1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-33	なし		1,3-PRS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-34	なし		1,3-PS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
比較電解液 No. 1-35	なし		1,3-PRS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
比較電解液 No. 1-36	なし		1,3-PS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
比較電解液 No. 1-37	なし		1,3-PRS	0.5		
			No. 5-1	0.5		
比較電解液 No. 1-38	なし		なし		No. V-12	2.0
比較電解液 No. 1-39	No. 1-6	0.5	なし		No. V-12	2.0
比較電解液 No. 1-40	なし		1,3-PS	0.5	No. V-12	2.0
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-41	なし		なし		No. V-2	4.0
比較電解液 No. 1-42	No. 1-6	0.5	なし		No. V-2	4.0
比較電解液 No. 1-43	なし		1,3-PS	0.5	No. V-2	4.0
			1,2-ES	0.5		

【0113】

[実施例 1-1～1-58、比較例 1-1～1-43] 非水電解液電池の評価

<評価 1> 高温貯蔵特性 (70℃)

実施例 1-1～1-58、比較例 1-1～1-43に係る非水電解液電池のそれぞれについて、以下の評価を実施した。

まず、作製したセルを用いて、25℃の環境温度で、以下の条件でコンディショニングを実施した。すなわち、初回充放電として、充電上限電圧 4.3V、0.1Cレート (3mA) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 3.0Vまで 0.2Cレート (6mA) 定電

10

20

30

40

50

流で放電を行い、その後、充電上限電圧4.3V、0.2Cレート(6mA)で定電流定電圧充電し、放電終止電圧3.0Vまで0.2Cレート(6mA)定電流で放電を行う充放電サイクルを3回繰り返した。

【0114】

上記コンディショニングを実施後、25℃の環境温度で充電上限電圧4.3V、0.2Cレート(6mA)で定電流定電圧充電した後、70℃の環境温度で10日間保存した。その後、放電終止電圧3.0Vまで0.2Cレート(6mA)定電流で放電し、このときの放電容量の、初期の放電容量(上記コンディショニングを実施後70℃保存前に測っておいた放電容量)に対する割合を残存容量比とし、セルの貯蔵特性(貯蔵後放電容量維持率)を評価した。

10

【0115】

なお、表4及び5において、実施例1-1~1-41、比較例1-1~1-18については、比較例1-1の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

また、実施例1-42~1-44、比較例1-19~1-23については、比較例1-19の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

また、実施例1-45~1-47、比較例1-24~1-28については、比較例1-24の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

20

また、実施例1-48~1-50、比較例1-29~1-33については、比較例1-29の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

また、実施例1-51~1-53、比較例1-34~1-35については、比較例1-24の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

また、実施例1-54~1-56、比較例1-36~1-37については、比較例1-29の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

また、実施例1-57、比較例1-38~1-40については、比較例1-38の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

30

また、実施例1-58、比較例1-41~1-43については、比較例1-41の残存容量比を100とした場合の、各実施例・比較例の残存容量比の相対値である「70℃貯蔵後放電容量維持率」を記載した。

【0116】

＜評価2＞高温貯蔵時に発生したガス量(70℃)

上記コンディショニングを実施後、及び上記70℃、10日間保存後に、電池の容積を測定し、その差分をガス発生量とした。

【0117】

40

なお、表4及び5において、実施例1-1~1-41、比較例1-1~1-18に記載のガス発生量の数値は、比較例1-1のガス発生量を100とした場合の相対値である。

また、実施例1-42~1-44、比較例1-19~1-23に記載のガス発生量の数値は、比較例1-19のガス発生量を100とした場合の相対値である。

また、実施例1-45~1-47、比較例1-24~1-28に記載のガス発生量の数値は、比較例1-24のガス発生量を100とした場合の相対値である。

また、実施例1-48~1-50、比較例1-29~1-33に記載のガス発生量の数値は、比較例1-29のガス発生量を100とした場合の相対値である。

また、実施例1-51~1-53、比較例1-34~1-35のガス発生量の数値は、比較例1-24のガス発生量を100とした場合の相対値である。

50

また、実施例 1-54~1-56、比較例 1-36~1-37 のガス発生量の数値は、比較例 1-29 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。

また、実施例 1-57、比較例 1-38~1-40 のガス発生量の数値は、比較例 1-38 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。

また、実施例 1-58、比較例 1-41~1-43 のガス発生量の数値は、比較例 1-41 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。

【0118】

【表 4】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 1-1	電解液 No. 1-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	黒鉛	117	88
実施例 1-2	電解液 No. 1-2			118	88
実施例 1-3	電解液 No. 1-3			120	85
実施例 1-4	電解液 No. 1-4			128	82
実施例 1-5	電解液 No. 1-5			134	75
実施例 1-6	電解液 No. 1-6			133	77
実施例 1-7	電解液 No. 1-7			132	79
実施例 1-8	電解液 No. 1-8			130	80
実施例 1-9	電解液 No. 1-9			117	88
実施例 1-10	電解液 No. 1-10			120	85
実施例 1-11	電解液 No. 1-11			134	80
実施例 1-12	電解液 No. 1-12			135	81
実施例 1-13	電解液 No. 1-13			128	81
実施例 1-14	電解液 No. 1-14			120	85
実施例 1-15	電解液 No. 1-15			124	83
実施例 1-16	電解液 No. 1-16			128	78
実施例 1-17	電解液 No. 1-17			129	77
実施例 1-18	電解液 No. 1-18			126	80
実施例 1-19	電解液 No. 1-19			127	78
実施例 1-20	電解液 No. 1-20			128	80
実施例 1-21	電解液 No. 1-21			126	81
実施例 1-22	電解液 No. 1-22			123	82
実施例 1-23	電解液 No. 1-23			125	80
実施例 1-24	電解液 No. 1-24			121	82
実施例 1-25	電解液 No. 1-25			120	83
実施例 1-26	電解液 No. 1-26			122	81
実施例 1-27	電解液 No. 1-27			132	76
実施例 1-28	電解液 No. 1-28			130	80
実施例 1-29	電解液 No. 1-29			122	85
実施例 1-30	電解液 No. 1-30			120	84
実施例 1-31	電解液 No. 1-31			128	82
実施例 1-32	電解液 No. 1-32			130	79
実施例 1-33	電解液 No. 1-33			129	80
実施例 1-34	電解液 No. 1-34			121	83
実施例 1-35	電解液 No. 1-35			122	83
実施例 1-36	電解液 No. 1-36			126	82
実施例 1-37	電解液 No. 1-37			133	74
実施例 1-38	電解液 No. 1-38			125	81
実施例 1-39	電解液 No. 1-39			135	75
実施例 1-40	電解液 No. 1-40			130	76
実施例 1-41	電解液 No. 1-41			136	75
実施例 1-42	電解液 No. 1-42			133	75
実施例 1-43	電解液 No. 1-43			132	75
実施例 1-44	電解液 No. 1-44			129	77
実施例 1-45	電解液 No. 1-45			127	79
実施例 1-46	電解液 No. 1-46			125	80
実施例 1-47	電解液 No. 1-47			124	81
実施例 1-48	電解液 No. 1-48			132	78
実施例 1-49	電解液 No. 1-49			127	77
実施例 1-50	電解液 No. 1-50			126	79

【0119】

【表 5】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 1-51	電解液 No. 1-51	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	黒鉛	124	81
実施例 1-52	電解液 No. 1-52			124	81
実施例 1-53	電解液 No. 1-53			121	82
実施例 1-54	電解液 No. 1-54			129	80
実施例 1-55	電解液 No. 1-55			125	80
実施例 1-56	電解液 No. 1-56			124	81
実施例 1-57	電解液 No. 1-57			130	75
実施例 1-58	電解液 No. 1-58			128	78
比較例 1-1	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 1-2	比較電解液 No. 1-2			111	90
比較例 1-3	比較電解液 No. 1-3			108	94
比較例 1-4	比較電解液 No. 1-4			109	93
比較例 1-5	比較電解液 No. 1-5			115	89
比較例 1-6	比較電解液 No. 1-6			113	90
比較例 1-7	比較電解液 No. 1-7			109	95
比較例 1-8	比較電解液 No. 1-8			112	92
比較例 1-9	比較電解液 No. 1-9			110	93
比較例 1-10	比較電解液 No. 1-10			116	106
比較例 1-11	比較電解液 No. 1-11			115	104
比較例 1-12	比較電解液 No. 1-12			115	105
比較例 1-13	比較電解液 No. 1-13			117	107
比較例 1-14	比較電解液 No. 1-14			117	104
比較例 1-15	比較電解液 No. 1-15			99	110
比較例 1-16	比較電解液 No. 1-16			98	112
比較例 1-17	比較電解液 No. 1-17			100	109
比較例 1-18	比較電解液 No. 1-18			95	110
比較例 1-19	比較電解液 No. 1-19			100	100
比較例 1-20	比較電解液 No. 1-20			107	95
比較例 1-21	比較電解液 No. 1-21			109	94
比較例 1-22	比較電解液 No. 1-22			117	106
比較例 1-23	比較電解液 No. 1-23			116	107
比較例 1-24	比較電解液 No. 1-24			100	100
比較例 1-25	比較電解液 No. 1-25			106	97
比較例 1-26	比較電解液 No. 1-26			107	96
比較例 1-27	比較電解液 No. 1-27			112	104
比較例 1-28	比較電解液 No. 1-28			110	105
比較例 1-29	比較電解液 No. 1-29			100	100
比較例 1-30	比較電解液 No. 1-30			104	95
比較例 1-31	比較電解液 No. 1-31			106	93
比較例 1-32	比較電解液 No. 1-32			113	105
比較例 1-33	比較電解液 No. 1-33			111	106
比較例 1-34	比較電解液 No. 1-34			109	103
比較例 1-35	比較電解液 No. 1-35			108	104
比較例 1-36	比較電解液 No. 1-36			111	105
比較例 1-37	比較電解液 No. 1-37			110	107
比較例 1-38	比較電解液 No. 1-38			100	100
比較例 1-39	比較電解液 No. 1-39			109	91
比較例 1-40	比較電解液 No. 1-40			111	107
比較例 1-41	比較電解液 No. 1-41			100	100
比較例 1-42	比較電解液 No. 1-42			109	93
比較例 1-43	比較電解液 No. 1-43			110	106

【0120】

以上の結果を比較すると、(I)と(II)を併用することで、(I)を単独で用いる比較例1-2～1-9に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。また同様に、(II)を単独で用いる比較例1-10～1-14に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。また、溶質、(I)、及び(II)の組合せやその他の添加剤を種々変更した実施例1-42～1-58においても上記と同様の傾向が確認された。

【0121】

また、比較例 1-15～1-18 のように、上記一般式 (1) から外れた構造 (R^2 が、フッ素基や炭素数が 1～10 の直鎖あるいは分岐状のアルキル基でない構造、 x が 1 以下の構造) のケイ素化合物を用いた場合では高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減は確認されなかった。

【0122】

＜電解液 No. 2-1～2-47、比較電解液 No. 2-1～2-13 の調製＞

電解液 No. 2-1～2-47、比較電解液 No. 2-1～2-13 については、上述の電解液 No. 1-1 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水溶媒として EC、PC、DMC、EMC 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 1.0 mol/L の濃度となるように溶解し、表 6、表 7 に記載の (I)、(I

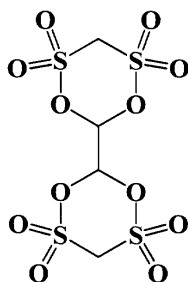
10

【0123】

なお、化合物 No. 2-30 は以下の構造である。

【化 21】

化合物No. 2-30



20

【0124】

【表 6】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類	質量%
電解液 No. 2-1	No. 1-2	0.005	No. 2-1	1.0	なし	
電解液 No. 2-2		0.01		1.0		
電解液 No. 2-3		0.05		1.0		
電解液 No. 2-4		0.1		1.0		
電解液 No. 2-5		0.5		1.0		
電解液 No. 2-6		2.0		1.0		
電解液 No. 2-7		5.0		1.0		
電解液 No. 2-8		10.0		1.0		
電解液 No. 2-9	No. 1-2	0.5	No. 2-1	0.05		
電解液 No. 2-10		0.5		0.1		
電解液 No. 2-11		0.5		0.5		
電解液 No. 2-12		0.5		2.0		
電解液 No. 2-13		0.5		5.0		
電解液 No. 2-14	No. 1-1	0.5	No. 2-1	1.0		
電解液 No. 2-15	No. 1-3	0.5		1.0		
電解液 No. 2-16	No. 1-4	0.5		1.0		
電解液 No. 2-17	No. 1-5	0.5		1.0		
電解液 No. 2-18	No. 1-6	0.5		1.0		
電解液 No. 2-19	No. 1-7	0.5		1.0		
電解液 No. 2-20	No. 1-8	0.5		1.0		
電解液 No. 2-21	No. 1-9	0.5		1.0		
電解液 No. 2-22	No. 1-10	0.5		1.0		
電解液 No. 2-23	No. 1-11	0.5		1.0		
電解液 No. 2-24	No. 1-12	0.5		1.0		
電解液 No. 2-25	No. 1-13	0.5		1.0		
電解液 No. 2-26	No. 1-14	0.5		1.0		
電解液 No. 2-27	No. 1-15	0.5		1.0		
電解液 No. 2-28	No. 1-16	0.5		1.0		
電解液 No. 2-29	No. 1-17	0.5		1.0		
電解液 No. 2-30	No. 1-18	0.5		1.0		
電解液 No. 2-31	No. 1-19	0.5		1.0		
電解液 No. 2-32	No. 1-20	0.5		1.0		
電解液 No. 2-33	No. 1-21	0.5		1.0		
電解液 No. 2-34	No. 1-22	0.5		1.0		
電解液 No. 2-35	No. 1-23	0.5		1.0		
電解液 No. 2-36	No. 1-24	0.5		1.0		
電解液 No. 2-37	No. 1-25	0.5		1.0		
電解液 No. 2-38	No. 1-2	0.5	No. 2-2	1.0		
電解液 No. 2-39		0.5	No. 2-10	1.0		
電解液 No. 2-40		0.5	No. 2-15	1.0		
電解液 No. 2-41		0.5	No. 2-16	1.0		
電解液 No. 2-42		0.5	No. 2-19	1.0		
電解液 No. 2-43	No. 1-2	0.5	No. 2-1	0.5		
			No. 2-15	0.5		
電解液 No. 2-44	No. 1-2	0.5	No. 2-1	0.5	4,5-DFEC	1.0
電解液 No. 2-45	No. 1-2	0.5	No. 2-1	0.5	なし	
			1,3-PRS	0.5		
電解液 No. 2-46	No. 1-6	0.5	No. 2-1	0.5		
			No. 2-30	0.5		
電解液 No. 2-47	No. 1-6	0.5	No. 2-1	0.5		
			1,2-ES	0.5		

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【表 7】

	(I)		(II)		その他の添加剤			
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類	質量%		
比較電解液 No. 2-1	なし		No. 2-1	1.0	なし			
比較電解液 No. 2-2			No. 2-2	1.0				
比較電解液 No. 2-3			No. 2-10	1.0				
比較電解液 No. 2-4			No. 2-15	1.0				
比較電解液 No. 2-5			No. 2-16	1.0				
比較電解液 No. 2-6			No. 2-19	1.0				
比較電解液 No. 2-7			No. 2-30	1.0				
比較電解液 No. 2-8			No. 2-1	0.5				
			No. 2-30	0.5				
比較電解液 No. 2-9			No. 2-1	0.5				
			1,2-ES	0.5				
比較電解液 No. 2-10			No. 1-26	0.5			No. 2-1	1.0
比較電解液 No. 2-11			No. 1-27	0.5				1.0
比較電解液 No. 2-12	No. 1-28	0.5	1.0					
比較電解液 No. 2-13	No. 1-29	0.5	1.0					

10

【0126】

[実施例 2-1～2-47、比較例 2-1～2-13] 非水電解液電池の作製と評価

上述の実施例 1-1 に係る非水電解液電池と同様の手順にて、試験用 NCM 正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30mAh）に、表 6、表 7 に記載の電解液 No. 2-1～2-47、比較電解液 No. 2-1～2-13 をそれぞれ含浸させ、実施例 2-1～2-47、比較例 2-1～2-13 に係る非水電解液電池を作製した。これら非水電解液電池については、上述の実施例 1-1 と同様、それぞれ以下の評価を実施した。

20

<評価 1> 高温貯蔵特性（70℃）

<評価 2> 高温貯蔵時に発生したガス量（70℃）

【0127】

実施例 2-1～2-47、比較例 2-1～2-13 に係る非水電解液電池の各種評価（<評価 1>、<評価 2>）については、比較例 1-1 に係る非水電解液電池の各種評価（<評価 1>、<評価 2>）での結果を 100 としたときの相対値として表 8 にそれぞれ示す。

30

【0128】

【表 8】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 2-1	電解液 No. 2-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	黒鉛	118	90
実施例 2-2	電解液 No. 2-2			118	89
実施例 2-3	電解液 No. 2-3			120	85
実施例 2-4	電解液 No. 2-4			126	81
実施例 2-5	電解液 No. 2-5			134	76
実施例 2-6	電解液 No. 2-6			133	78
実施例 2-7	電解液 No. 2-7			133	80
実施例 2-8	電解液 No. 2-8			129	82
実施例 2-9	電解液 No. 2-9			117	88
実施例 2-10	電解液 No. 2-10			125	86
実施例 2-11	電解液 No. 2-11			131	79
実施例 2-12	電解液 No. 2-12			132	82
実施例 2-13	電解液 No. 2-13			128	85
実施例 2-14	電解液 No. 2-14			124	77
実施例 2-15	電解液 No. 2-15			120	84
実施例 2-16	電解液 No. 2-16			120	81
実施例 2-17	電解液 No. 2-17			122	78
実施例 2-18	電解液 No. 2-18			129	75
実施例 2-19	電解液 No. 2-19			127	77
実施例 2-20	電解液 No. 2-20			130	74
実施例 2-21	電解液 No. 2-21			128	76
実施例 2-22	電解液 No. 2-22			126	76
実施例 2-23	電解液 No. 2-23			120	79
実施例 2-24	電解液 No. 2-24			118	85
実施例 2-25	電解液 No. 2-25			120	83
実施例 2-26	電解液 No. 2-26			119	83
実施例 2-27	電解液 No. 2-27			120	82
実施例 2-28	電解液 No. 2-28			132	77
実施例 2-29	電解液 No. 2-29			129	75
実施例 2-30	電解液 No. 2-30			119	84
実施例 2-31	電解液 No. 2-31			118	83
実施例 2-32	電解液 No. 2-32			127	81
実施例 2-33	電解液 No. 2-33			130	78
実施例 2-34	電解液 No. 2-34			128	78
実施例 2-35	電解液 No. 2-35			122	82
実施例 2-36	電解液 No. 2-36			121	83
実施例 2-37	電解液 No. 2-37			125	81
実施例 2-38	電解液 No. 2-38			131	75
実施例 2-39	電解液 No. 2-39			128	74
実施例 2-40	電解液 No. 2-40			129	77
実施例 2-41	電解液 No. 2-41			129	76
実施例 2-42	電解液 No. 2-42			125	83
実施例 2-43	電解液 No. 2-43			133	76
実施例 2-44	電解液 No. 2-44			133	76
実施例 2-45	電解液 No. 2-45			134	76
実施例 2-46	電解液 No. 2-46			128	75
実施例 2-47	電解液 No. 2-47			131	75
比較例 2-1	比較電解液 No. 2-1			116	108
比較例 2-2	比較電解液 No. 2-2			115	106
比較例 2-3	比較電解液 No. 2-3			114	105
比較例 2-4	比較電解液 No. 2-4			116	107
比較例 2-5	比較電解液 No. 2-5			115	106
比較例 2-6	比較電解液 No. 2-6			116	106
比較例 2-7	比較電解液 No. 2-7			115	108
比較例 2-8	比較電解液 No. 2-8			115	108
比較例 2-9	比較電解液 No. 2-9			117	109
比較例 2-10	比較電解液 No. 2-10			97	111
比較例 2-11	比較電解液 No. 2-11			94	113
比較例 2-12	比較電解液 No. 2-12			99	108
比較例 2-13	比較電解液 No. 2-13			96	112

【0129】

以上の結果を比較すると、(I)と(I I)を併用することで、(I)を単独で用いる比較例1-2～1-9に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。また同様に、(I I)を単独で用いる比較例2-1～2

10

20

30

40

50

－ 9 に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。

【 0 1 3 0 】

また、比較例 2－10～2－13 のように、上記一般式 (1) から外れた構造 (R^2 が、フッ素基や炭素数が 1～10 の直鎖あるいは分岐状のアルキル基でない構造、 x が 1 以下の構造) のケイ素化合物を用いた場合では高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減は確認されなかった。

【 0 1 3 1 】

＜電解液 No. 3－1～3－45、比較電解液 No. 3－1～3－9 の調製＞

電解液 No. 3－1～3－45、比較電解液 No. 3－1～3－9 については、上述の
電解液 No. 1－1 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水溶媒として EC、PC、
DMC、EMC 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 LiPF₆ を 1.0 mol/L の濃度となるように溶解し、表 9 に記載の (I)、(II) 及び
その他の添加剤を該表 9 に記載したように所定量溶解することで、電解液 No. 3－1～
3－45、比較電解液 No. 3－1～3－9 をそれぞれ調製した。

【 0 1 3 2 】

【表 9】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類	質量%
電解液 No. 3-1	No. 1-2	0.005	No. 3-1	1.0	なし	
電解液 No. 3-2		0.01		1.0		
電解液 No. 3-3		0.05		1.0		
電解液 No. 3-4		0.1		1.0		
電解液 No. 3-5		0.5		1.0		
電解液 No. 3-6		2.0		1.0		
電解液 No. 3-7		5.0		1.0		
電解液 No. 3-8		10.0		1.0		
電解液 No. 3-9	No. 1-2	0.5	No. 3-1	0.05		
電解液 No. 3-10		0.5		0.1		
電解液 No. 3-11		0.5		0.5		
電解液 No. 3-12		0.5		2.0		
電解液 No. 3-13		0.5		5.0		
電解液 No. 3-14	No. 1-1	0.5	No. 3-1	1.0		
電解液 No. 3-15	No. 1-3	0.5		1.0		
電解液 No. 3-16	No. 1-4	0.5		1.0		
電解液 No. 3-17	No. 1-5	0.5		1.0		
電解液 No. 3-18	No. 1-6	0.5		1.0		
電解液 No. 3-19	No. 1-7	0.5		1.0		
電解液 No. 3-20	No. 1-8	0.5		1.0		
電解液 No. 3-21	No. 1-9	0.5		1.0		
電解液 No. 3-22	No. 1-10	0.5		1.0		
電解液 No. 3-23	No. 1-11	0.5		1.0		
電解液 No. 3-24	No. 1-12	0.5		1.0		
電解液 No. 3-25	No. 1-13	0.5		1.0		
電解液 No. 3-26	No. 1-14	0.5		1.0		
電解液 No. 3-27	No. 1-15	0.5		1.0		
電解液 No. 3-28	No. 1-16	0.5		1.0		
電解液 No. 3-29	No. 1-17	0.5		1.0		
電解液 No. 3-30	No. 1-18	0.5		1.0		
電解液 No. 3-31	No. 1-19	0.5		1.0		
電解液 No. 3-32	No. 1-20	0.5		1.0		
電解液 No. 3-33	No. 1-21	0.5		1.0		
電解液 No. 3-34	No. 1-22	0.5		1.0		
電解液 No. 3-35	No. 1-23	0.5		1.0		
電解液 No. 3-36	No. 1-24	0.5		1.0		
電解液 No. 3-37	No. 1-25	0.5		1.0		
電解液 No. 3-38	No. 1-2	0.5	No. 3-2	1.0		
電解液 No. 3-39		0.5	No. 3-4	1.0		
電解液 No. 3-40		0.5	No. 3-5	1.0		
電解液 No. 3-41	No. 1-2	0.5	No. 3-1	0.5		
			No. 3-5	0.5		
電解液 No. 3-42	No. 1-2	0.5	No. 3-1	0.5	4,5-DFEC	1.0
電解液 No. 3-43	No. 1-2	0.5	No. 3-1	0.5	なし	
			1,3-PRS	0.5		
電解液 No. 3-44	No. 1-2	0.5	No. 3-1	0.5		
			No. 2-1	0.5		
電解液 No. 3-45	No. 1-6	0.5	No. 3-1	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 3-1	なし		No. 3-1	1.0		
比較電解液 No. 3-2			No. 3-2	1.0		
比較電解液 No. 3-3			No. 3-4	1.0		
比較電解液 No. 3-4			No. 3-5	1.0		
比較電解液 No. 3-5			No. 3-1	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 3-6	No. 1-26	0.5	No. 3-1	1.0		
比較電解液 No. 3-7	No. 1-27	0.5		1.0		
比較電解液 No. 3-8	No. 1-28	0.5		1.0		
比較電解液 No. 3-9	No. 1-29	0.5		1.0		

【0133】

〔実施例 3-1～3-45、比較例 3-1～3-9〕 非水電解液電池の作製と評価

上述の実施例 1-1 に係る非水電解液電池と同様の手順にて、試験用 NCM 正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30 mAh）に、表 9 に記載の電解液 No. 3-1～3-45、比較電解液 No. 3-1～3-9 をそれぞれ含浸させ、実施例 3-1～3-45、比較例 3-1～3-9 に係る非水

10

20

30

40

50

電解液電池を作製した。これら非水電解液電池については、上述の実施例 1－1 と同様、それぞれ以下の評価を実施した。

＜評価 1＞高温貯蔵特性（70℃）

＜評価 2＞高温貯蔵時に発生したガス量（70℃）

【0134】

実施例 3－1～3－45、比較例 3－1～3－9 に係る非水電解液電池の各種評価（＜評価 1＞、＜評価 2＞）については、比較例 1－1 に係る非水電解液電池の各種評価（＜評価 1＞、＜評価 2＞）での結果を 100 としたときの相対値として表 10 にそれぞれ示す。

【0135】

【表 10】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 3-1	電解液 No. 3-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	黒鉛	117	89
実施例 3-2	電解液 No. 3-2			118	89
実施例 3-3	電解液 No. 3-3			120	84
実施例 3-4	電解液 No. 3-4			127	79
実施例 3-5	電解液 No. 3-5			134	77
実施例 3-6	電解液 No. 3-6			134	79
実施例 3-7	電解液 No. 3-7			133	80
実施例 3-8	電解液 No. 3-8			130	81
実施例 3-9	電解液 No. 3-9			117	88
実施例 3-10	電解液 No. 3-10			126	86
実施例 3-11	電解液 No. 3-11			132	81
実施例 3-12	電解液 No. 3-12			129	82
実施例 3-13	電解液 No. 3-13			127	86
実施例 3-14	電解液 No. 3-14			125	77
実施例 3-15	電解液 No. 3-15			120	84
実施例 3-16	電解液 No. 3-16			119	81
実施例 3-17	電解液 No. 3-17			121	78
実施例 3-18	電解液 No. 3-18			130	75
実施例 3-19	電解液 No. 3-19			128	77
実施例 3-20	電解液 No. 3-20			129	75
実施例 3-21	電解液 No. 3-21			127	76
実施例 3-22	電解液 No. 3-22			126	77
実施例 3-23	電解液 No. 3-23			121	80
実施例 3-24	電解液 No. 3-24			119	85
実施例 3-25	電解液 No. 3-25			119	84
実施例 3-26	電解液 No. 3-26			120	82
実施例 3-27	電解液 No. 3-27			120	82
実施例 3-28	電解液 No. 3-28			131	76
実施例 3-29	電解液 No. 3-29			130	76
実施例 3-30	電解液 No. 3-30			119	84
実施例 3-31	電解液 No. 3-31			118	83
実施例 3-32	電解液 No. 3-32			128	82
実施例 3-33	電解液 No. 3-33			129	79
実施例 3-34	電解液 No. 3-34			128	80
実施例 3-35	電解液 No. 3-35			121	82
実施例 3-36	電解液 No. 3-36			121	83
実施例 3-37	電解液 No. 3-37			126	82
実施例 3-38	電解液 No. 3-38			132	78
実施例 3-39	電解液 No. 3-39			124	84
実施例 3-40	電解液 No. 3-40			129	76
実施例 3-41	電解液 No. 3-41			130	77
実施例 3-42	電解液 No. 3-42			133	74
実施例 3-43	電解液 No. 3-43			133	77
実施例 3-44	電解液 No. 3-44			134	78
実施例 3-45	電解液 No. 3-45			132	75
比較例 3-1	比較電解液 No. 3-1			116	108
比較例 3-2	比較電解液 No. 3-2			114	109
比較例 3-3	比較電解液 No. 3-3			115	108
比較例 3-4	比較電解液 No. 3-4			116	108
比較例 3-5	比較電解液 No. 3-5			117	109
比較例 3-6	比較電解液 No. 3-6			98	110
比較例 3-7	比較電解液 No. 3-7			95	110
比較例 3-8	比較電解液 No. 3-8			98	109
比較例 3-9	比較電解液 No. 3-9			96	111

【0136】

以上の結果を比較すると、(I)と(I I)を併用することで、(I)を単独で用いる比較例1-2～1-9に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。また同様に、(I I)を単独で用いる比較例3-1～3-5に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していること

が確認された。

【0137】

また、比較例 3-6～3-9 のように、上記一般式 (1) から外れた構造 (R^2 が、フッ素基や炭素数が 1～10 の直鎖あるいは分岐状のアルキル基でない構造、 x が 1 以下の構造) のケイ素化合物を用いた場合では高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減は確認されなかった。

【0138】

＜電解液 No. 4-1～4-45、比較電解液 No. 4-1～4-9 の調製＞

電解液 No. 4-1～4-45、比較電解液 No. 4-1～4-9 については、上述の電解液 No. 1-1 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水溶媒として EC、PC、DMC、EMC 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 1.0 mol/L の濃度となるように溶解し、表 11 に記載の (I)、(II) 及びその他の添加剤を該表 11 に記載したように所定量溶解することで、電解液 No. 4-1～4-45、比較電解液 No. 4-1～4-9 をそれぞれ調製した。なお表中において、1, 4-BS は 1, 4-ブタンスルトンを意味し、HFPS は α -ヘプタフルオロプロピル- γ -スルトンを意味する。

【0139】

【表 1 1】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類	質量%
電解液 No. 4-1	No. 1-2	0.005	1,3-PS	1.0	なし	
電解液 No. 4-2		0.01		1.0		
電解液 No. 4-3		0.05		1.0		
電解液 No. 4-4		0.1		1.0		
電解液 No. 4-5		0.5		1.0		
電解液 No. 4-6		2.0		1.0		
電解液 No. 4-7		5.0		1.0		
電解液 No. 4-8		10.0		1.0		
電解液 No. 4-9	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.05		
電解液 No. 4-10		0.5		0.1		
電解液 No. 4-11		0.5		2.0		
電解液 No. 4-12		0.5		3.0		
電解液 No. 4-13	No. 1-1	0.5	1,3-PS	1.0		
電解液 No. 4-14	No. 1-3	0.5		1.0		
電解液 No. 4-15	No. 1-4	0.5		1.0		
電解液 No. 4-16	No. 1-5	0.5		1.0		
電解液 No. 4-17	No. 1-6	0.5		1.0		
電解液 No. 4-18	No. 1-7	0.5		1.0		
電解液 No. 4-19	No. 1-8	0.5		1.0		
電解液 No. 4-20	No. 1-9	0.5		1.0		
電解液 No. 4-21	No. 1-10	0.5		1.0		
電解液 No. 4-22	No. 1-11	0.5		1.0		
電解液 No. 4-23	No. 1-12	0.5		1.0		
電解液 No. 4-24	No. 1-13	0.5		1.0		
電解液 No. 4-25	No. 1-14	0.5		1.0		
電解液 No. 4-26	No. 1-15	0.5		1.0		
電解液 No. 4-27	No. 1-16	0.5		1.0		
電解液 No. 4-28	No. 1-17	0.5		1.0		
電解液 No. 4-29	No. 1-18	0.5		1.0		
電解液 No. 4-30	No. 1-19	0.5		1.0		
電解液 No. 4-31	No. 1-20	0.5		1.0		
電解液 No. 4-32	No. 1-21	0.5		1.0		
電解液 No. 4-33	No. 1-22	0.5		1.0		
電解液 No. 4-34	No. 1-23	0.5		1.0		
電解液 No. 4-35	No. 1-24	0.5		1.0		
電解液 No. 4-36	No. 1-25	0.5		1.0		
電解液 No. 4-37	No. 1-2	0.5	1,4-BS	1.0		
電解液 No. 4-38		0.5	HFPS	1.0		
電解液 No. 4-39	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			1,4-BS	0.5		
電解液 No. 4-40	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5	4,5-DFEC	1.0
電解液 No. 4-41	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5	なし	
			1,3-PRS	0.5		
電解液 No. 4-42	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			No. 2-1	0.5		
電解液 No. 4-43	No. 1-2	0.5	1,3-PS	0.5		
			No. 3-1	0.5		
電解液 No. 4-44	No. 1-6	0.5	1,2-ES	1.0		
			1,3-PS	0.5		
電解液 No. 4-45	No. 1-6	0.5	1,2-ES	0.5		
			1,3-PS	0.5		
比較電解液 No. 4-1	なし		1,3-PS	1.0		
比較電解液 No. 4-2			1,4-BS	1.0		
比較電解液 No. 4-3			HFPS	1.0		
比較電解液 No. 4-4			1,2-ES	1.0		
比較電解液 No. 4-5			1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 4-6	No. 1-26	0.5	1,3-PS	1.0		
比較電解液 No. 4-7	No. 1-27	0.5		1.0		
比較電解液 No. 4-8	No. 1-28	0.5		1.0		
比較電解液 No. 4-9	No. 1-29	0.5		1.0		

【0 1 4 0】

[実施例 4-1～4-45、比較例 4-1～4-9] 非水電解液電池の作製と評価
 上述の実施例 1-1 に係る非水電解液電池と同様の手順にて、試験用 NCM 正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30 mAh）に、表 1 1 に記載の電解液 No. 4-1～4-45、比較電解液 No. 4-1

10

20

30

40

50

～４－９をそれぞれ含浸させ、実施例４－１～４－４５、比較例４－１～４－９に係る非水電解液電池を作製した。これら非水電解液電池については、上述の実施例１－１と同様、それぞれ以下の評価を実施した。

＜評価１＞高温貯蔵特性（７０℃）

＜評価２＞高温貯蔵時に発生したガス量（７０℃）

【０１４１】

実施例４－１～４－４５、比較例４－１～４－９に係る非水電解液電池の各種評価（＜評価１＞、＜評価２＞）については、比較例１－１に係る非水電解液電池の各種評価（＜評価１＞、＜評価２＞）での結果を１００としたときの相対値として表１２にそれぞれ示す。

【０１４２】

【表 1 2】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 4-1	電解液 No. 4-1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	黒鉛	117	88
実施例 4-2	電解液 No. 4-2			118	88
実施例 4-3	電解液 No. 4-3			119	86
実施例 4-4	電解液 No. 4-4			124	83
実施例 4-5	電解液 No. 4-5			132	77
実施例 4-6	電解液 No. 4-6			131	78
実施例 4-7	電解液 No. 4-7			129	81
実施例 4-8	電解液 No. 4-8			128	82
実施例 4-9	電解液 No. 4-9			117	88
実施例 4-10	電解液 No. 4-10			119	85
実施例 4-11	電解液 No. 4-11			131	78
実施例 4-12	電解液 No. 4-12			134	81
実施例 4-13	電解液 No. 4-13			126	81
実施例 4-14	電解液 No. 4-14			119	85
実施例 4-15	電解液 No. 4-15			123	82
実施例 4-16	電解液 No. 4-16			127	79
実施例 4-17	電解液 No. 4-17			128	78
実施例 4-18	電解液 No. 4-18			126	80
実施例 4-19	電解液 No. 4-19			126	79
実施例 4-20	電解液 No. 4-20			127	80
実施例 4-21	電解液 No. 4-21			125	80
実施例 4-22	電解液 No. 4-22			121	82
実施例 4-23	電解液 No. 4-23			124	81
実施例 4-24	電解液 No. 4-24			122	83
実施例 4-25	電解液 No. 4-25			120	83
実施例 4-26	電解液 No. 4-26			121	82
実施例 4-27	電解液 No. 4-27			131	77
実施例 4-28	電解液 No. 4-28			129	79
実施例 4-29	電解液 No. 4-29			120	84
実施例 4-30	電解液 No. 4-30			120	84
実施例 4-31	電解液 No. 4-31			126	83
実施例 4-32	電解液 No. 4-32			129	80
実施例 4-33	電解液 No. 4-33			128	81
実施例 4-34	電解液 No. 4-34			120	83
実施例 4-35	電解液 No. 4-35			121	84
実施例 4-36	電解液 No. 4-36			125	82
実施例 4-37	電解液 No. 4-37			131	79
実施例 4-38	電解液 No. 4-38			123	86
実施例 4-39	電解液 No. 4-39			132	78
実施例 4-40	電解液 No. 4-40			134	77
実施例 4-41	電解液 No. 4-41			133	74
実施例 4-42	電解液 No. 4-42			133	77
実施例 4-43	電解液 No. 4-43			132	77
実施例 4-44	電解液 No. 4-44			127	80
実施例 4-45	電解液 No. 4-45			129	79
比較例 4-1	比較電解液 No. 4-1			116	105
比較例 4-2	比較電解液 No. 4-2			114	103
比較例 4-3	比較電解液 No. 4-3			114	105
比較例 4-4	比較電解液 No. 4-4			115	106
比較例 4-5	比較電解液 No. 4-5			115	106
比較例 4-6	比較電解液 No. 4-6			99	111
比較例 4-7	比較電解液 No. 4-7			98	111
比較例 4-8	比較電解液 No. 4-8			99	108
比較例 4-9	比較電解液 No. 4-9			97	109

10

20

30

40

【0 1 4 3】

以上の結果を比較すると、(I)と(I I)を併用することで、(I)を単独で用いる比較例 1-2～1-9 に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。また同様に、(I I)を単独で用いる比較例 4-1～4-5 に対し、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していること

50

が確認された。

【0144】

また、比較例4-6～4-9のように、上記一般式(1)から外れた構造(R^2 が、フッ素基や炭素数が1～10の直鎖あるいは分岐状のアルキル基でない構造、 x が1以下の構造)のケイ素化合物を用いた場合では高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量の低減は確認されなかった。

【0145】

[実施例5-1～5-39、比較例5-1～5-27] 非水電解液電池の作製と評価
実施例5-1～5-39及び比較例5-1～5-27においては、表13～表15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 $Li_4Ti_5O_{12}$ である実施例5-1～5-13及び比較例5-1～5-9において、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NMP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2.7V、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)である実施例5-14～5-26及び比較例5-10～5-18において、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NMP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実施例5-27～5-39及び比較例5-19～5-27において、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NMP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。高温貯蔵特性と高温貯蔵時に発生したガス量の評価結果を表14及び表15に示す。

【0146】

なお、表14及び表15中の評価結果(70℃貯蔵後放電容量維持率の数値、及びガス発生量の数値)は、各電極構成において、比較電解液No. 1-1の電解液を用いた比較例の評価結果を100とした場合の相対値である。

【0147】

10

20

30

【表 1 3】

	(I)		(II)		その他の添加剤	
	種類(化合物 No.)	質量%	種類(化合物 No.)	質量%	種類	質量%
電解液 No. 1-5	No. 1-2	0.5	1,3-PRS	1.0	なし	
電解液 No. 2-5			No. 2-1	1.0		
電解液 No. 3-5			No. 3-1	1.0		
電解液 No. 4-5			1,3-PS	1.0		
電解液 No. 1-31	No. 1-20	0.5	1,3-PRS	1.0		
電解液 No. 2-32			No. 2-1	1.0		
電解液 No. 3-32			No. 3-1	1.0		
電解液 No. 4-31			1,3-PS	1.0		
電解液 No. 1-17	No. 1-6	0.5	1,3-PRS	1.0		
電解液 No. 2-18			No. 2-1	1.0		
電解液 No. 3-18			No. 3-1	1.0		
電解液 No. 4-17			1,3-PS	1.0		
電解液 No. 4-45			1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		
比較電解液 No. 1-1	なし		なし			
比較電解液 No. 1-3	No. 1-2	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-7	No. 1-20	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-4	No. 1-6	0.5	なし			
比較電解液 No. 1-10	なし		1,3-PRS	1.0		
比較電解液 No. 2-1			No. 2-1	1.0		
比較電解液 No. 3-1			No. 3-1	1.0		
比較電解液 No. 4-1			1,3-PS	1.0		
比較電解液 No. 4-5			1,3-PS	0.5		
			1,2-ES	0.5		

10

20

【0 1 4 8】

30

【表 1 4】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 5-1	電解液 No. 1-5	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	132	75
実施例 5-2	電解液 No. 2-5			134	77
実施例 5-3	電解液 No. 3-5			133	76
実施例 5-4	電解液 No. 4-5			131	75
実施例 5-5	電解液 No. 1-31			126	82
実施例 5-6	電解液 No. 2-32			125	81
実施例 5-7	電解液 No. 3-32			126	82
実施例 5-8	電解液 No. 4-31			125	83
実施例 5-9	電解液 No. 1-17			132	75
実施例 5-10	電解液 No. 2-18			132	76
実施例 5-11	電解液 No. 3-18			133	75
実施例 5-12	電解液 No. 4-17			134	76
実施例 5-13	電解液 No. 4-45			133	77
比較例 5-1	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 5-2	比較電解液 No. 1-3			113	88
比較例 5-3	比較電解液 No. 1-7			114	89
比較例 5-4	比較電解液 No. 1-4			113	87
比較例 5-5	比較電解液 No. 1-10			112	105
比較例 5-6	比較電解液 No. 2-1			113	107
比較例 5-7	比較電解液 No. 3-1			112	106
比較例 5-8	比較電解液 No. 4-1			111	104
比較例 5-9	比較電解液 No. 4-5			112	105
実施例 5-14	電解液 No. 1-5		黒鉛 (ケイ素含有)	134	76
実施例 5-15	電解液 No. 2-5			131	79
実施例 5-16	電解液 No. 3-5			131	78
実施例 5-17	電解液 No. 4-5			133	77
実施例 5-18	電解液 No. 1-31			129	81
実施例 5-19	電解液 No. 2-32			127	79
実施例 5-20	電解液 No. 3-32			128	82
実施例 5-21	電解液 No. 4-31			128	83
実施例 5-22	電解液 No. 1-17			133	77
実施例 5-23	電解液 No. 2-18			131	79
実施例 5-24	電解液 No. 3-18			132	79
実施例 5-25	電解液 No. 4-17			133	77
実施例 5-26	電解液 No. 4-45			132	78
比較例 5-10	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 5-11	比較電解液 No. 1-3			115	89
比較例 5-12	比較電解液 No. 1-7			116	90
比較例 5-13	比較電解液 No. 1-4			115	90
比較例 5-14	比較電解液 No. 1-10			112	103
比較例 5-15	比較電解液 No. 2-1			111	107
比較例 5-16	比較電解液 No. 3-1			111	106
比較例 5-17	比較電解液 No. 4-1			112	104
比較例 5-18	比較電解液 No. 4-5			113	106

10

20

30

【表 15】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 5-27	電解液 No. 1-5	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	ハード カーボン	131	77
実施例 5-28	電解液 No. 2-5			129	79
実施例 5-29	電解液 No. 3-5			130	78
実施例 5-30	電解液 No. 4-5			129	80
実施例 5-31	電解液 No. 1-31			124	82
実施例 5-32	電解液 No. 2-32			124	81
実施例 5-33	電解液 No. 3-32			125	82
実施例 5-34	電解液 No. 4-31			124	83
実施例 5-35	電解液 No. 1-17			129	76
実施例 5-36	電解液 No. 2-18			127	77
実施例 5-37	電解液 No. 3-18			127	76
実施例 5-38	電解液 No. 4-17			127	78
実施例 5-39	電解液 No. 4-45			126	79
比較例 5-19	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 5-20	比較電解液 No. 1-3			111	88
比較例 5-21	比較電解液 No. 1-7			112	90
比較例 5-22	比較電解液 No. 1-4			110	87
比較例 5-23	比較電解液 No. 1-10			112	102
比較例 5-24	比較電解液 No. 2-1			111	105
比較例 5-25	比較電解液 No. 3-1			111	104
比較例 5-26	比較電解液 No. 4-1			110	104
比較例 5-27	比較電解液 No. 4-5			111	105

【0150】

〔実施例 6-1～6-52、比較例 6-1～6-36〕 非水電解液電池の作製と評価
 実施例 6-1～6-52 及び比較例 6-1～6-36 においては、表 13、表 16 及び
 表 17 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
 に非水電解液電池を作製し、電池の評価を実施した。なお、正極活物質が LiCoO₂ で
 ある正極体は、LiCoO₂ 粉末 85 質量% にバインダーとして 10 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 NMP 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 6-1～6-13 及び比較例 6-1～6-9 におい
 て、電池評価の際の充電終止電圧を 4.2 V、放電終止電圧を 3.0 V とした。実施例 5
 -1 と同様に負極活物質が Li₄Ti₅O₁₂ である実施例 6-14～6-26 及び比較例 6
 -10～6-18 において、電池評価の際の充電終止電圧を 2.7 V、放電終止電圧を 1
 .5 V とした。実施例 5-14 と同様に負極活物質が黒鉛（ケイ素 9 質量% 含有）である
 実施例 6-27～6-39 及び比較例 6-19～6-27 において、電池評価の際の充電
 終止電圧を 4.2 V、放電終止電圧を 3.0 V とした。実施例 5-27 と同様に負極活物
 質がハードカーボンである実施例 6-40～6-52 及び比較例 6-28～6-36 にお
 いて、電池評価の際の充電終止電圧を 4.1 V、放電終止電圧を 2.2 V とした。高温貯
 蔵特性と高温貯蔵時に発生したガス量の評価結果を表 16 及び表 17 に示す。

【0151】

なお、表 16 及び表 17 中の評価結果（70℃貯蔵後放電容量維持率の数値、及びガス
 発生量の数値）は、各電極構成において、比較電解液 No. 1-1 の電解液を用いた比較
 例の評価結果を 100 とした場合の相対値である。

【0152】

【表 16】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 6-1	電解液 No. 1-5	LiCoO ₂	黒鉛	135	77
実施例 6-2	電解液 No. 2-5			135	78
実施例 6-3	電解液 No. 3-5			134	79
実施例 6-4	電解液 No. 4-5			134	78
実施例 6-5	電解液 No. 1-31			132	81
実施例 6-6	電解液 No. 2-32			131	81
実施例 6-7	電解液 No. 3-32			130	80
実施例 6-8	電解液 No. 4-31			130	82
実施例 6-9	電解液 No. 1-17			130	78
実施例 6-10	電解液 No. 2-18			129	77
実施例 6-11	電解液 No. 3-18			131	78
実施例 6-12	電解液 No. 4-17			130	77
実施例 6-13	電解液 No. 4-45			131	79
比較例 6-1	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 6-2	比較電解液 No. 1-3			115	89
比較例 6-3	比較電解液 No. 1-7			116	89
比較例 6-4	比較電解液 No. 1-4			116	88
比較例 6-5	比較電解液 No. 1-10			114	101
比較例 6-6	比較電解液 No. 2-1			114	102
比較例 6-7	比較電解液 No. 3-1			113	102
比較例 6-8	比較電解液 No. 4-1			114	102
比較例 6-9	比較電解液 No. 4-5			115	103
実施例 6-14	電解液 No. 1-5		Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	133	81
実施例 6-15	電解液 No. 2-5			131	80
実施例 6-16	電解液 No. 3-5			131	80
実施例 6-17	電解液 No. 4-5			132	82
実施例 6-18	電解液 No. 1-31			129	81
実施例 6-19	電解液 No. 2-32			129	82
実施例 6-20	電解液 No. 3-32			127	80
実施例 6-21	電解液 No. 4-31			128	81
実施例 6-22	電解液 No. 1-17			127	77
実施例 6-23	電解液 No. 2-18			129	79
実施例 6-24	電解液 No. 3-18			131	78
実施例 6-25	電解液 No. 4-17			132	79
実施例 6-26	電解液 No. 4-45			130	80
比較例 6-10	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 6-11	比較電解液 No. 1-3			112	89
比較例 6-12	比較電解液 No. 1-7			113	91
比較例 6-13	比較電解液 No. 1-4			113	88
比較例 6-14	比較電解液 No. 1-10			112	103
比較例 6-15	比較電解液 No. 2-1			112	102
比較例 6-16	比較電解液 No. 3-1			112	102
比較例 6-17	比較電解液 No. 4-1			113	103
比較例 6-18	比較電解液 No. 4-5			114	104

10

20

30

【0153】

【表 17】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 6-27	電解液 No. 1-5	LiCoO ₂	黒鉛 (ケイ素含有)	135	77
実施例 6-28	電解液 No. 2-5			133	79
実施例 6-29	電解液 No. 3-5			134	78
実施例 6-30	電解液 No. 4-5			133	77
実施例 6-31	電解液 No. 1-31			132	80
実施例 6-32	電解液 No. 2-32			131	80
実施例 6-33	電解液 No. 3-32			129	79
実施例 6-34	電解液 No. 4-31			128	82
実施例 6-35	電解液 No. 1-17			132	77
実施例 6-36	電解液 No. 2-18			131	80
実施例 6-37	電解液 No. 3-18			131	79
実施例 6-38	電解液 No. 4-17			132	78
実施例 6-39	電解液 No. 4-45			133	79
比較例 6-19	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 6-20	比較電解液 No. 1-3			117	88
比較例 6-21	比較電解液 No. 1-7			117	89
比較例 6-22	比較電解液 No. 1-4			118	87
比較例 6-23	比較電解液 No. 1-10			115	105
比較例 6-24	比較電解液 No. 2-1			114	107
比較例 6-25	比較電解液 No. 3-1			115	107
比較例 6-26	比較電解液 No. 4-1			115	104
比較例 6-27	比較電解液 No. 4-5			116	106
実施例 6-40	電解液 No. 1-5		ハード カーボン	133	78
実施例 6-41	電解液 No. 2-5			132	78
実施例 6-42	電解液 No. 3-5			131	77
実施例 6-43	電解液 No. 4-5			132	79
実施例 6-44	電解液 No. 1-31			127	80
実施例 6-45	電解液 No. 2-32			126	81
実施例 6-46	電解液 No. 3-32			128	81
実施例 6-47	電解液 No. 4-31			127	80
実施例 6-48	電解液 No. 1-17			131	77
実施例 6-49	電解液 No. 2-18			128	80
実施例 6-50	電解液 No. 3-18			129	80
実施例 6-51	電解液 No. 4-17			128	81
実施例 6-52	電解液 No. 4-45			130	78
比較例 6-28	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 6-29	比較電解液 No. 1-3			112	89
比較例 6-30	比較電解液 No. 1-7			112	91
比較例 6-31	比較電解液 No. 1-4			114	88
比較例 6-32	比較電解液 No. 1-10			113	104
比較例 6-33	比較電解液 No. 2-1			112	103
比較例 6-34	比較電解液 No. 3-1			111	103
比較例 6-35	比較電解液 No. 4-1			113	104
比較例 6-36	比較電解液 No. 4-5			113	106

10

20

30

【0154】

[実施例 7-1～7-39、比較例 7-1～7-27] 非水電解液電池の作製と評価

実施例 7-1～7-39 及び比較例 7-1～7-27 においては、表 13、表 18 及び表 19 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を作製し、電池の評価を実施した。なお、正極活物質が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ である実施例 7-1～7-13 及び比較例 7-1～7-9 において、正極体は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末 85 質量%にバインダーとして 10 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 NMP 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 4.3 V、放電終止電圧を 3.0 V とした。また、正極活物質が LiMn_2O_4 である実施例 7-14～7-26 及び比較例 7-10～7-18 において、正極体は、 LiMn_2O_4 粉末 85 質量%にバインダーとして 10 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 NMP 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

40

50

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 である実施例7-27～7-39及び比較例7-19～7-27において、正極体は、非晶質炭素で被覆された LiFePO_4 粉末85質量%にバインダーとして10質量%のPVD F、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NMP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。高温貯蔵特性と高温貯蔵時に発生したガス量の評価結果を表18及び表19に示す。

【0155】

なお、表18及び表19中の評価結果（70℃貯蔵後放電容量維持率の数値、及びガス発生量の数値）は、各電極構成において、比較電解液No. 1-1の電解液を用いた比較例の評価結果を100とした場合の相対値である。

【0156】

【表18】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯藏後 放電容量維持率	70℃貯藏後 ガス発生量
実施例 7-1	電解液 No. 1-5	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	黒鉛	135	75
実施例 7-2	電解液 No. 2-5			135	76
実施例 7-3	電解液 No. 3-5			134	76
実施例 7-4	電解液 No. 4-5			134	75
実施例 7-5	電解液 No. 1-31			131	79
実施例 7-6	電解液 No. 2-32			129	81
実施例 7-7	電解液 No. 3-32			129	80
実施例 7-8	電解液 No. 4-31			130	79
実施例 7-9	電解液 No. 1-17			130	76
実施例 7-10	電解液 No. 2-18			128	77
実施例 7-11	電解液 No. 3-18			130	79
実施例 7-12	電解液 No. 4-17			129	78
実施例 7-13	電解液 No. 4-45			129	80
比較例 7-1	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 7-2	比較電解液 No. 1-3			114	88
比較例 7-3	比較電解液 No. 1-7			114	89
比較例 7-4	比較電解液 No. 1-4			115	86
比較例 7-5	比較電解液 No. 1-10			115	106
比較例 7-6	比較電解液 No. 2-1			116	107
比較例 7-7	比較電解液 No. 3-1			115	107
比較例 7-8	比較電解液 No. 4-1	116		106	
比較例 7-9	比較電解液 No. 4-5	117		108	
実施例 7-14	電解液 No. 1-5	LiMn ₂ O ₄		134	77
実施例 7-15	電解液 No. 2-5			133	78
実施例 7-16	電解液 No. 3-5			133	78
実施例 7-17	電解液 No. 4-5			132	78
実施例 7-18	電解液 No. 1-31			128	80
実施例 7-19	電解液 No. 2-32			126	82
実施例 7-20	電解液 No. 3-32			127	81
実施例 7-21	電解液 No. 4-31			129	79
実施例 7-22	電解液 No. 1-17			129	75
実施例 7-23	電解液 No. 2-18			128	77
実施例 7-24	電解液 No. 3-18			129	79
実施例 7-25	電解液 No. 4-17			129	77
実施例 7-26	電解液 No. 4-45			131	79
比較例 7-10	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 7-11	比較電解液 No. 1-3			116	89
比較例 7-12	比較電解液 No. 1-7			117	90
比較例 7-13	比較電解液 No. 1-4			118	88
比較例 7-14	比較電解液 No. 1-10			113	103
比較例 7-15	比較電解液 No. 2-1		112	105	
比較例 7-16	比較電解液 No. 3-1		112	104	
比較例 7-17	比較電解液 No. 4-1	113	104		
比較例 7-18	比較電解液 No. 4-5	113	105		

【0157】

【表 19】

	電解液 No.	正極活物質	負極活物質	70℃貯蔵後 放電容量維持率	70℃貯蔵後 ガス発生量
実施例 7-27	電解液 No. 1-5	LiFePO ₄	黒鉛	132	78
実施例 7-28	電解液 No. 2-5			131	79
実施例 7-29	電解液 No. 3-5			130	78
実施例 7-30	電解液 No. 4-5			131	80
実施例 7-31	電解液 No. 1-31			127	80
実施例 7-32	電解液 No. 2-32			125	82
実施例 7-33	電解液 No. 3-32			126	82
実施例 7-34	電解液 No. 4-31			127	80
実施例 7-35	電解液 No. 1-17			127	76
実施例 7-36	電解液 No. 2-18			127	78
実施例 7-37	電解液 No. 3-18			128	77
実施例 7-38	電解液 No. 4-17			129	78
実施例 7-39	電解液 No. 4-45			127	80
比較例 7-19	比較電解液 No. 1-1			100	100
比較例 7-20	比較電解液 No. 1-3			112	86
比較例 7-21	比較電解液 No. 1-7			113	88
比較例 7-22	比較電解液 No. 1-4			114	87
比較例 7-23	比較電解液 No. 1-10			113	102
比較例 7-24	比較電解液 No. 2-1			112	103
比較例 7-25	比較電解液 No. 3-1			112	102
比較例 7-26	比較電解液 No. 4-1			113	101
比較例 7-27	比較電解液 No. 4-5			113	103

10

20

【0158】

上記のように、負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛（ケイ素含有）、及びハードカーボンを用いたいずれの実施例においても、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることによって、それぞれの対応する比較例に比べて、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。したがって、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることで、負極活物質の種類によらず、優れた高温貯蔵特性、及び高温貯蔵時に発生するガス量の低減を示す非水電解液電池を得られることが示された。

【0159】

また、上記のように、正極活物質として、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、及び LiFePO_4 を用いたいずれの実施例においても、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることによって、それぞれの対応する比較例に比べて、高温貯蔵特性の向上、及び高温貯蔵時に発生したガス量が低減していることが確認された。したがって、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることで、正極活物質の種類によらず、優れた高温貯蔵特性、及び高温貯蔵時に発生するガス量の低減を示す非水電解液電池を得られることが示された。

30

フロントページの続き

(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(宇部)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(宇部)内

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第2016/002774 (WO, A1)

特開2011-077029 (JP, A)

中国特許出願公開第103367804 (CN, A)

特開2010-092748 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0567

H01M 10/052

CAPLUS/REGISTRY (STN)