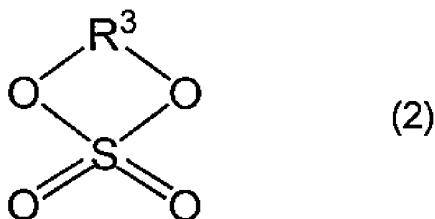


ていても良く、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。]

【請求項 2】

下記一般式 (2) で表される化合物を含む請求項 1 に記載の非水電解液。

【化 2】



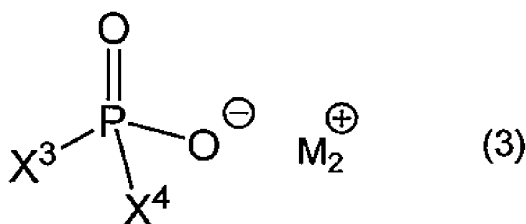
10

[一般式 (2) 中、 R^3 は炭素数 2 ~ 5 の炭化水素基を表す。当該炭化水素基中の炭素原子 - 炭素原子結合間には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。また、当該炭化水素基の任意の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。]

【請求項 3】

下記一般式 (3) で表される化合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液。

【化 3】



20

[一般式 (3) 中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 M_2^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。]

【請求項 4】

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

【請求項 5】

前記溶質が、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアニオンとの対からなるイオン性塩である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

30

40

【請求項 6】

正極と、リチウム金属を含む負極材料、リチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムの吸蔵放出が可能な負極材料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する負極と、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解液及び非水電解液電池に関する。

【背景技術】

【0002】

50

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

【0003】

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

10

【0004】

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

20

【0005】

サイクル特性や低温特性（0 以下）などを始めとする電池特性を向上させるためには、イオン伝導性が高く、かつ、電子伝導性が低い安定なSEIを形成させることが重要であり、添加剤と称される化合物を電解液中に少量（通常は0.001質量%以上10質量%以下）加えることで、積極的に良好なSEIを形成させる試みが広くなされている。

【0006】

例えば、特許文献1では、リン原子と硫黄原子という異なる2種のヘテロ原子を有する官能基を含む特定構造の添加剤が、高温での電池の寿命特性と保存特性を改善することが開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】国際公開第2019/103434号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に記載の特定構造の添加剤を含有する電解液は、確かに高温での電池の寿命特性と保存特性を改善できるものの、その実施例で開示されている濃度（具体的には1重量%）程度では、高温における長期サイクル後の電池容量の維持率及び高温貯蔵後の低温での抵抗増加の観点でさらなる改善が望まれることが、本発明者の検討により明らかになった。

40

【0009】

本開示は、上記事情を鑑みてなされたもので、高温（60 以上）における長期サイクル後の容量維持率の向上効果と、高温貯蔵後の低温（0 以下、特に-20 以下）での抵抗増加の抑制効果とを、バランスよく発揮できる非水電解液、及び非水電解液電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0010】

本発明者らは、かかる問題に鑑み、鋭意検討の結果、非水電解液中に、添加剤として一般式(1)で表される塩化合物を非水電解液の総量に対して特定の範囲の含有量で用いることにより、高温における長期サイクル後の容量維持率の向上効果と、高温貯蔵後の低温での抵抗増加の抑制効果とを、バランスよく発揮できることを見出した。

【0011】

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

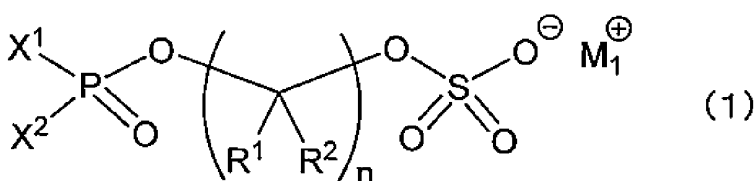
〔1〕

非水電解液であって、

下記一般式(1)で表される塩化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含み、

前記非水電解液の総量に対する前記一般式(1)で表される塩化合物の含有量が、0.003質量%~0.070質量%である、非水電解液。

【化1】



〔一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~6のアルキル基を表し、当該アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。〕

〔 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。〕

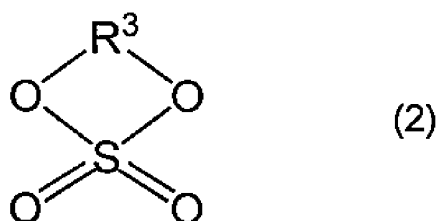
〔 M_1^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。〕

〔 n は1~6の整数を表す。 n が2以上の整数である場合、複数の R^1 は同一でも異なっても良く、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。〕

〔2〕

下記一般式(2)で表される化合物を含む〔1〕に記載の非水電解液。

【化2】

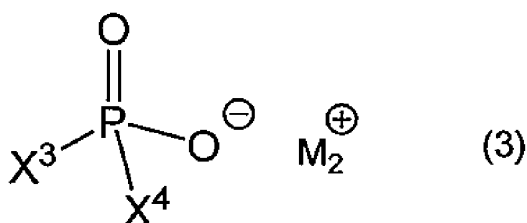


〔一般式(2)中、 R^3 は炭素数2~5の炭化水素基を表す。当該炭化水素基中の炭素原子-炭素原子結合間には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。また、当該炭化水素基の任意の水素原子はハロゲン原子に置換されていても良い。〕

〔3〕

下記一般式(3)で表される化合物を含む〔1〕又は〔2〕に記載の非水電解液。

【化3】



10

20

30

40

50

[一般式(3)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 M_2^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。]

[4]

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、[1]~[3]のいずれか1項に記載の非水電解液。

[5]

前記溶質が、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンとの対からなるイオン性塩である[1]~[4]のいずれか1項に記載の非水電解液。

[6]

正極と、リチウム金属を含む負極材料、リチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムの吸蔵放出が可能な負極材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する負極と、[1]~[5]のいずれか1項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

本発明は、上記[1]~[6]に係る発明であるが、以下、それ以外の事項(例えば、下記<1>~<6>)についても記載している。

【0012】

<1>

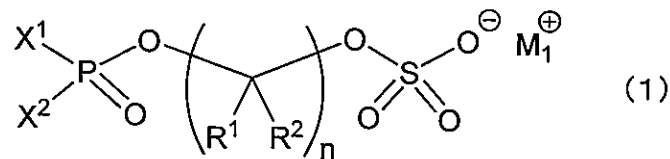
非水電解液であって、

下記一般式(1)で表される塩化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含み、

前記非水電解液の総量に対する前記一般式(1)で表される塩化合物の含有量が、0.003質量%~0.1質量%である、非水電解液。

【0013】

【化1】



【0014】

[一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~6のアルキル基を表し、当該アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。

X^1 及び X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

M_1^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。

n は1~6の整数を表す。 n が2以上の整数である場合、複数の R^1 は同一でも異なっても良く、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。]

<2>

下記一般式(2)で表される化合物を含む<1>に記載の非水電解液。

【0015】

10

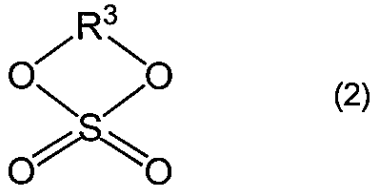
20

30

40

50

【化 2】



【0016】

[一般式(2)中、R³は炭素数2～5の炭化水素基を表す。当該炭化水素基中の炭素原子-炭素原子結合間には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。また、当該炭化水素基の任意の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。]

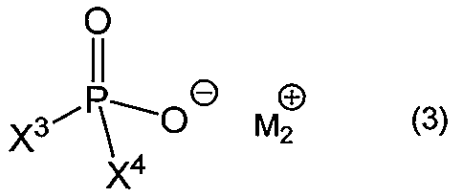
10

< 3 >

下記一般式(3)で表される化合物を含む< 1 >又は< 2 >に記載の非水電解液。

【0017】

【化 3】



20

【0018】

[一般式(3)中、X³及びX⁴はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。M₂⁺はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。]

< 4 >

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、< 1 >～< 3 >のいずれか1項に記載の非水電解液。

< 5 >

前記溶質が、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンとの対からなるイオン性塩である< 1 >～< 4 >のいずれか1項に記載の非水電解液。

30

< 6 >

正極と、リチウム金属を含む負極材料、リチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムの吸蔵放出が可能な負極材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する負極と、< 1 >～< 5 >のいずれか1項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

40

【発明の効果】

【0019】

本開示によれば、高温(60以上)における長期サイクル後の容量維持率の向上効果と、高温貯蔵後の低温(0以下、特に-20以下)における抵抗増加の抑制効果とを、バランスよく発揮することができる非水電解液、及び非水電解液電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

50

【図 1】実施例及び比較例に係る、成分 (I) の濃度に対する高温サイクル容量維持率及び高温貯蔵後の低温内部抵抗のプロットである。

【図 2】実施例及び比較例に係る、成分 (I) の濃度に対する高温サイクル容量維持率及び高温貯蔵後の低温内部抵抗のプロットである。

【図 3】実施例及び比較例に係る、成分 (I) の濃度に対する高温サイクル容量維持率及び高温貯蔵後の低温内部抵抗のプロットである。

【図 4】実施例及び比較例に係る、成分 (I) の濃度に対する高温サイクル容量維持率及び高温貯蔵後の低温内部抵抗のプロットである。

【図 5】実施例及び比較例に係る、成分 (I) の濃度に対する高温サイクル容量維持率及び高温貯蔵後の低温内部抵抗のプロットである。

10

【図 6】実施例及び比較例に係る、成分 (I) の濃度に対する高温サイクル容量維持率及び高温貯蔵後の低温内部抵抗のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下の実施形態における各構成及びそれらの組み合わせは例であり、本開示の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換及びその他の変更が可能である。また、本開示は実施形態によって限定されることはない。

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

【0022】

20

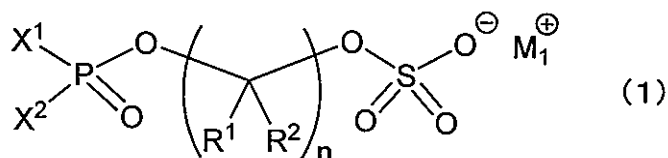
〔1. 非水電解液〕

本開示の非水電解液は、

下記一般式 (1) で表される塩化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含み、前記非水電解液の総量に対する前記一般式 (1) で表される塩化合物の含有量が、0.003質量%～0.1質量%である。

【0023】

【化 4】



30

【0024】

〔一般式 (1) 中、R¹ 及び R² はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を表し、当該アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。

X¹ 及び X² はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

M₁⁺ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。

n は 1～6 の整数を表す。n が 2 以上の整数である場合、複数の R¹ は同一でも異なっても良く、複数の R² は同一でも異なっても良い。]

40

【0025】

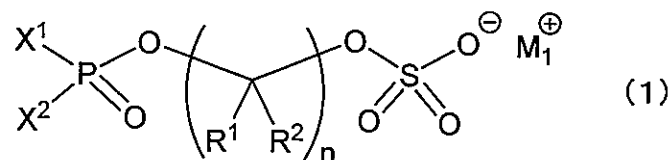
< (I) 一般式 (1) で表される塩化合物について >

一般式 (1) で表される塩化合物について説明する。一般式 (1) で表される塩化合物を (I) 成分とも呼ぶ。

【0026】

50

【化5】



【0027】

〔一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表し、当該アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。]

10

X^1 及び X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

M_1^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。

n は1～6の整数を表す。 n が2以上の整数である場合、複数の R^1 は同一でも異なっても良く、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。]

【0028】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

【0029】

R^1 及び R^2 が炭素数1～6のアルキル基を表す場合のアルキル基としては、直鎖又は分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。

20

アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。任意の水素原子がフッ素原子に置換されたアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2-フルオロエチル基等が挙げられる。

アルキル基は、フッ素置換又は無置換の炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、トリフルオロメチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

30

【0030】

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、フッ素置換又は無置換の炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、 R^1 及び R^2 がいずれも水素原子であることが特に好ましい。

【0031】

一般式(1)中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

X^1 及び X^2 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

X^1 及び X^2 は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましく、いずれもフッ素原子であることが好ましい。

40

【0032】

一般式(1)中、 M_1^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン(NH_4^+)又は有機カチオンを表す。

M_1^+ が表すアルカリ金属カチオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン等が挙げられる。

M_1^+ が表す有機カチオンとしては、メチルアンモニウムイオン($MeNH_3^+$)、ジメチルアンモニウムイオン($Me_2NH_2^+$)、トリメチルアンモニウムイオン(Me_3NH^+)、エチルアンモニウムイオン($EtNH_3^+$)、ジエチルアンモニウムイオン($Et_2NH_2^+$)、トリエチルアンモニウムイオン(Et_3NH^+)、トリ- n -プロピルアンモニウムイオン($n-Pr_3NH^+$)、トリ- i -プロピルアンモニウムイオン($i-Pr_3$

50

NH^+)、 n -ブチルアンモニウムイオン ($n\text{-BuNH}_3^+$)、トリ- n -ブチルアンモニウムイオン ($n\text{-Bu}_3\text{NH}^+$)、*sec*-ブチルアンモニウムイオン (*sec*- BuNH_3^+)、*tert*-ブチルアンモニウムイオン (*t*- BuNH_3^+)、ジイソプロピルエチルアンモニウム (*i*- Pr_2EtNH^+)、フェニルアンモニウムイオン (PhNH_3^+)、ジフェニルアンモニウムイオン (Ph_2NH_2^+)、トリフェニルアンモニウムイオン (Ph_3NH^+)、テトラメチルアンモニウムイオン (Me_4N^+)、テトラエチルアンモニウムイオン (Et_4N^+)、トリメチルエチルアンモニウムイオン (Me_3EtN^+)、テトラ- n -プロピルアンモニウムイオン ($n\text{-Pr}_4\text{N}^+$)、テトラ-*i*-プロピルアンモニウムイオン (*i*- Pr_4N^+)、テトラ- n -ブチルアンモニウムイオン ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$) 等が挙げられる。

10

M_1^+ はアルカリ金属カチオンであることが好ましく、リチウムカチオンであることがより好ましい。

【0033】

一般式(1)中、 n は1~6の整数を表す。

n は、1~4の整数であることが好ましく、2又は3であることがより好ましく、2であることが特に好ましい。

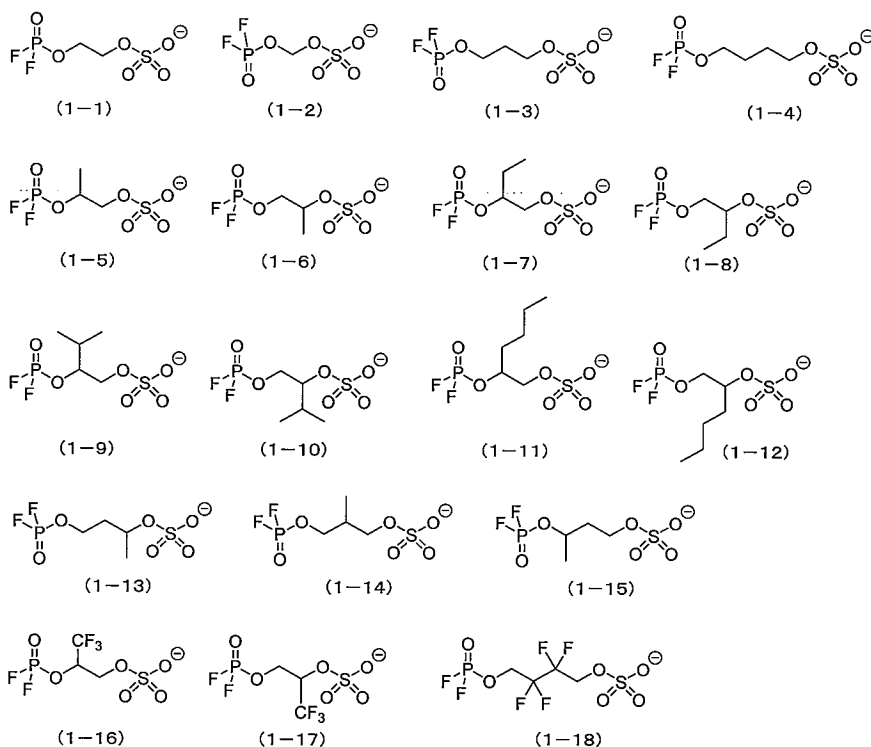
【0034】

一般式(1)で表される塩化合物におけるアニオンは、具体的には下記式(1-1)~(1-18)からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。より好ましくは、式(1-1)、(1-3)、(1-5)、(1-6)、(1-6)、(1-13)及び(1-15)からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくは、式(1-1)、(1-3)、及び(1-6)からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

20

【0035】

【化6】



30

40

【0036】

一般式(1)で表される塩化合物の合成方法については、特に限定されるものではなく、種々の公知の合成方法を用いることができる。

例えば、環状硫酸エステルとアルカリ金属の水酸化物とを反応させ前記環状硫酸エステルを開環させた後、オキシハロゲン化リンとさらに付加反応させることにより得ることが

50

できる。

ここで、一般式(1)で表される塩化合物中の X^1 及び X^2 がフッ素原子である場合、上記オキシハロゲン化リンとしては例えば、オキシクロロジフルオロリン、オキシフッ化リン、オキシ塩化リン等を用いることができる。オキシ塩化リンを用いた場合には、さらに公知のフッ化物(例えば、HF、NaF、KF等)を用いて、反応生成物中の塩素原子をフッ素原子に変換すればよい。

【0037】

本開示の非水電解液の総量に対する上記一般式(1)で表される塩化合物の含有量は、0.003質量%(30質量ppm)~0.1質量%(1000質量ppm)であり、0.0045質量%(45質量ppm)~0.070質量%(700質量ppm)であることが好ましく、0.006質量%(60質量ppm)~0.060質量%(600質量ppm)であることがより好ましく、0.0075質量%(75質量ppm)~0.055質量%(550質量ppm)であることがさらに好ましい。

10

【0038】

一般式(1)で表される塩化合物は、1種のみ用いてもよいし、複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0039】

<(II)溶質について>

本開示の非水電解液は溶質を含む。

溶質はイオン性塩であることが好ましく、例えば、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンとの対からなるイオン性塩であることが好ましい。

20

【0040】

また、上記溶質であるイオン性塩のカチオンがリチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムであり、アニオンがヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが、非水有機溶媒に対する溶解度の高さや、その電気化学安定性の点から好ましい。

30

【0041】

これら溶質の好適濃度については、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2.5mol/L以下、好ましくは2.2mol/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以上とすることで、イオン伝導度が低下することによる非水電解液電池のサイクル特性、出力特性の低下を抑制でき、2.5mol/L以下とすることで、非水電解液の粘度が上昇することによるイオン伝導度の低下、非水電解液電池のサイクル特性、出力特性の低下を抑制できる。また、これら溶質は単独で用いても良いし、複数種を組み合わせ使用しても良い。

40

【0042】

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

50

【 0 0 4 3 】

< (I I I) 非水有機溶媒について >

本開示の非水電解液に用いる非水有機溶媒の種類は、特に限定されず、任意の非水有機溶媒を用いることができる。具体的には、エチルメチルカーボネート（以降「EMC」と記載する）、ジメチルカーボネート（以降「DMC」と記載する）、ジエチルカーボネート（以降「DEC」と記載する）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルエチルカーボネート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルプロピルカーボネート、ビス(2, 2, 2 - トリフルオロエチル)カーボネート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピルメチルカーボネート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピルエチルカーボネート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピルプロピルカーボネート、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - プロピル)カーボネート、エチレンカーボネート（以降「EC」と記載する）、プロピレンカーボネート（以降「PC」と記載する）、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（以降「FEC」と記載する）、ジフルオロエチレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、2 - フルオロプロピオン酸メチル、2 - フルオロプロピオン酸エチル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、フラン、テトラヒドロピラン、1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ - ブチロラクトン、及び ϵ - バレロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

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

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

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

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

【 0 0 4 5 】

本開示の非水電解液は、ポリマーを含む事もでき、一般にポリマー固体電解質と呼ばれる。ポリマー固体電解質には、可塑剤として非水有機溶媒を含有するものも含まれる。

【 0 0 4 6 】

ポリマーは、上記塩化合物、溶質及び後述のその他添加剤を溶解できる非プロトン性のポリマーであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレンオキシドを主鎖又は側鎖に持つポリマー、ポリビニリデンフ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、上記の非水有機溶媒のうち非プロトン性非水有機溶媒が好ましい。

【 0 0 4 7 】

<その他の添加剤について>

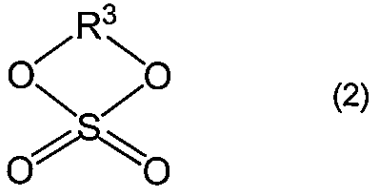
本開示の要旨を損なわない限りにおいて、本開示の非水電解液には、一般に用いられる添加成分を任意の比率でさらに添加しても良い。

【 0 0 4 8 】

本開示の非水電解液は、下記一般式(2)～(6)で表される化合物のいずれかを含むことが、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上や、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制の観点から好ましく、一般式(2)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含むことがより好ましい。

【 0 0 4 9 】

【化7】



【 0 0 5 0 】

[一般式(2)中、R³は炭素数2～5の炭化水素基を表す。当該炭化水素基中の炭素原子-炭素原子結合間には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。また、当該炭化水素基の任意の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。]

【 0 0 5 1 】

一般式(2)中、R³は炭素数2～5の炭化水素基を表す。R³が表す炭化水素基としては、直鎖又は分岐状のアルキレン基、アルケニレン基やアルキニレン基等が挙げられる。

R³がアルキレン基を表す場合のアルキレン基としては具体的には、エチレン基、n-プロピレン基、i-プロピレン基、n-ブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、n-ペンチレン基、-CH₂CH(C₃H₇)-基等が挙げられる。

R³がアルケニレン基を表す場合のアルケニレン基としては具体的には、エチニレン基、プロペニレン基等が挙げられる。

R³がアルキニレン基を表す場合のアルキニレン基としては具体的には、エチニレン基、プロピニレン基等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

R³が表す炭化水素基は、炭素原子-炭素原子結合間にヘテロ原子が含まれていてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

R³が表す炭化水素基は、任意の水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。任意の水素原子がフッ素原子に置換された炭化水素基としては、テトラフルオロエチレン基、1,2-ジフルオロエチレン基、2,2-ジフルオロエチレン基、フルオロエチレン基、(トリフルオロメチル)エチレン基等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

R³は、無置換の炭素数2～3のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

【 0 0 5 5 】

本開示の非水電解液が一般式(2)で表される化合物を含有する場合、非水電解液中の一般式(2)で表される化合物含有量は、非水電解液の総量に対して、0.01質量%以上、8.0質量%以下が好ましい。

本開示の非水電解液が一般式(2)で表される化合物を含む場合、一般式(2)で表される化合物を1種のみ含んでも良いし、2種以上を含んでも良い。

【 0 0 5 6 】

10

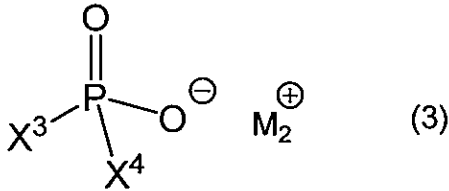
20

30

40

50

【化 8】



【0057】

〔一般式(3)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 M_2^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。〕

10

【0058】

一般式(3)中、 X^3 及び X^4 は、ハロゲン原子を表す。 X^3 及び X^4 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

X^3 及び X^4 は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましく、いずれもフッ素原子であることが好ましい。

【0059】

一般式(3)中、 M_2^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン(NH_4^+)又は有機カチオンを表す。

20

M_2^+ が表すアルカリ金属カチオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン等が挙げられる。

M_2^+ が表す有機カチオンとしては、メチルアンモニウムイオン(MeNH_3^+)、ジメチルアンモニウムイオン(Me_2NH_2^+)、トリメチルアンモニウムイオン(Me_3NH^+)、エチルアンモニウムイオン(EtNH_3^+)、ジエチルアンモニウムイオン(Et_2NH_2^+)、トリエチルアンモニウムイオン(Et_3NH^+)、トリ-*n*-プロピルアンモニウムイオン($n\text{-Pr}_3\text{NH}^+$)、トリ-*i*-プロピルアンモニウムイオン($i\text{-Pr}_3\text{NH}^+$)、*n*-ブチルアンモニウムイオン($n\text{-BuNH}_3^+$)、トリ-*n*-ブチルアンモニウムイオン($n\text{-Bu}_3\text{NH}^+$)、*sec*-ブチルアンモニウムイオン($sec\text{-BuNH}_3^+$)、*tert*-ブチルアンモニウムイオン($t\text{-BuNH}_3^+$)、ジイソプロピルエチルアンモニウムイオン($i\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+$)、フェニルアンモニウムイオン(PhNH_3^+)、ジフェニルアンモニウムイオン(Ph_2NH_2^+)、トリフェニルアンモニウムイオン(Ph_3NH^+)、テトラメチルアンモニウムイオン(Me_4N^+)、テトラエチルアンモニウムイオン(Et_4N^+)、トリメチルエチルアンモニウムイオン(Me_3EtN^+)、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムイオン($n\text{-Pr}_4\text{N}^+$)、テトラ-*i*-プロピルアンモニウムイオン($i\text{-Pr}_4\text{N}^+$)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオン($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$)等が挙げられる。

30

M_2^+ はアルカリ金属カチオンであることが好ましく、リチウムカチオンであることがより好ましい。

【0060】

40

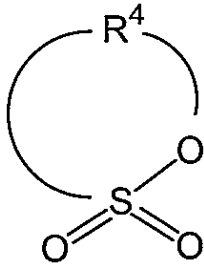
本開示の非水電解液が一般式(3)で表される化合物を含有する場合、非水電解液中の一般式(3)で表される化合物の含有量は、非水電解液の総量に対して、0.01質量%以上、8.0質量%以下が好ましい。

本開示の非水電解液が一般式(3)で表される化合物を含む場合、一般式(3)で表される化合物を1種のみ含んでも良いし、2種以上を含んでも良い。

【0061】

50

【化9】



(4)

【0062】

[一般式(4)中、 R^4 は炭素数2～6の炭化水素基を表す。当該炭化水素基中の炭素原子-炭素原子結合間には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。また、当該炭化水素基の任意の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。]

10

【0063】

一般式(4)中、 R^4 は炭素数2～6の炭化水素基を表す。 R^4 が表す炭化水素基としては、直鎖又は分岐状のアルキレン基、アルケニレン基やアルキニレン基等が挙げられる。

R^4 がアルキレン基を表す場合のアルキレン基としては具体的には、エチレン基、*n*-プロピレン基、*i*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*s*-ブチレン基、*t*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、 $-CH_2CH(C_3H_7)-$ 基、*n*-ヘキシレン基等が挙げられる。

R^4 がアルケニレン基を表す場合のアルケニレン基としては具体的には、エテニレン基、プロペニレン基等が挙げられる。

20

R^4 がアルキニレン基を表す場合のアルキニレン基としては具体的には、プロピニレン基等が挙げられる。

【0064】

R^4 が表す炭化水素基は、炭素原子-炭素原子結合間にヘテロ原子が含まれていてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

【0065】

R^4 が表す炭化水素基は、任意の水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。任意の水素原子がフッ素原子に置換された炭化水素基としては、テトラフルオロエチレン基、1,2-ジフルオロエチレン基、2,2-ジフルオロエチレン基、フルオロエチレン基、(トリフルオロメチル)エチレン基等が挙げられる。

30

【0066】

R^4 は、無置換の炭素数3～4のアルキレン基が好ましく、プロピレン基がより好ましい。

【0067】

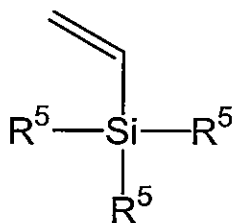
本開示の非水電解液が一般式(4)で表される化合物を含有する場合、非水電解液中の一般式(4)で表される化合物の含有量は、非水電解液の総量に対して、0.01質量%以上、8.0質量%以下が好ましい。

本開示の非水電解液が一般式(4)で表される化合物を含む場合、一般式(4)で表される化合物を1種のみ含んでも良いし、2種以上を含んでも良い。

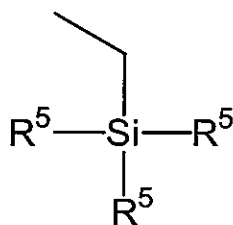
40

【0068】

【化10】



(5)



(6)

10

【0069】

[一般式(5)及び(6)中、 R^5 は、それぞれ独立して、不飽和結合及び芳香環のうち少なくとも1種を有する置換基である。]

【0070】

上記 R^5 が、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、及びアリールオキシ基から選ばれる基であることが好ましい。

【0071】

アルケニル基はエテニル基及び2-プロペニル基(アリル基)から選ばれる基が好ましく、アルキニル基はエチニル基が好ましい。また、アリール基はフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-アミルフェニル基が好ましい。

20

【0072】

アルケニルオキシ基はビニロキシ基及び2-プロペニルオキシ基(アリルオキシ基)から選ばれる基が好ましい。また、アルキニルオキシ基はプロパルギルオキシ基が好ましく、アリールオキシ基はフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-フルオロフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、4-tert-アミルフェノキシ基が好ましい。

【0073】

また、上記一般式(5)及び(6)における3つの R^5 のうち、少なくとも2つがエテニル基、エチニル基、又はその両方であることが、耐久性向上効果が高い観点から好ましい。

30

【0074】

本開示の非水電解液が一般式(5)で表される化合物を含有する場合、非水電解液中の一般式(5)で表される化合物の含有量は、非水電解液の総量に対して、0.01質量%以上、8.0質量%以下が好ましい。

本開示の非水電解液が一般式(5)で表される化合物を含む場合、一般式(5)で表される化合物を1種のみ含んでも良いし、2種以上を含んでも良い。

本開示の非水電解液が一般式(6)で表される化合物を含有する場合、非水電解液中の一般式(6)で表される化合物の含有量は、非水電解液の総量に対して、0.01質量%以上、8.0質量%以下が好ましい。

40

本開示の非水電解液が一般式(6)で表される化合物を含む場合、一般式(6)で表される化合物を1種のみ含んでも良いし、2種以上を含んでも良い。

【0075】

上記一般式(2)~(6)で表される化合物以外の“その他の添加剤”の具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフルオロベンゼン、フルオロベンゼン(以降、FBと記載する場合がある)、ビフェニル、ジフルオロアニソール、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、2-フルオロトルエン、2-フルオロビフェニル、ビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、メチルプロパルギルカーボネート、エチルプロパルギ

50

ルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸メチル、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム(以降、LDFBOPと記載する場合がある)、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸カリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム(以降、LDFOBと記載する場合がある)、ジフルオロオキサラトホウ酸ナトリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸カリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸ナトリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸カリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム(以降、LTFOPと記載する場合がある)、テトラフルオロオキサラトリン酸ナトリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸カリウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸ナトリウム、トリス(オキサラト)リン酸カリウム、エチルフルオロリン酸リチウム(以降、LEFPと記載する場合がある)、プロピルフルオロリン酸リチウム、フルオロリン酸リチウム、エテンスルホニルフルオリド(以降、ESFと記載する場合がある)、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド(以降、TSFと記載する場合がある)、メタンスルホニルフルオリド(以降、MSFと記載する場合がある)、ジフルオロリン酸フェニル(以降、PDFPと記載する場合がある)等の過充電防止効果、負極皮膜形成効果や正極保護効果を有する化合物が挙げられる。

10

【0076】

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

20

【0077】

その他の添加剤として、上述した中でも、上記一般式(2)~(6)で表される化合物の少なくとも1種を含むことが、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上や、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制の観点から好ましく、一般式(2)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含むことがより好ましい。

【0078】

また、シュウ酸基を有するホウ素錯体のリチウム塩、シュウ酸基を有するリン錯体のリチウム塩、 $O=S-F$ 結合を有する化合物、及び $O=P-F$ 結合を有する化合物のうち1種以上の化合物を含むことも好ましい態様として挙げられる。上記化合物を含むと、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率を向上、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制を達成できるだけでなく、更にはNi含有電極を用いた際に該電極から電解液へのNi成分の溶出を低減できる観点から好ましい。

30

上記シュウ酸基を有するホウ素錯体のリチウム塩が、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウムであり、シュウ酸基を有するリン錯体のリチウム塩が、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、及びジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上や、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制に加えて、正極からのNi成分の溶出抑制効果が特に優れているため、より好ましい。

上記 $O=S-F$ 結合を有する化合物としては、例えば、フルオロスルホン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、フルオロ硫酸プロピル、フルオロ硫酸フェニル、フルオロ硫酸-4-フルオロフェニル、フルオロ硫酸-4-tertブチルフェニル、フルオロ硫酸-4-tertアミルフェニル、エテンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、メタンスルホニルフルオリド、フッ化ベンゼンスルホニル、フッ化-4-フルオロフェニルスルホニル、フッ化-4-tertブチルフェニルスルホニル、フッ化-4-tertアミルフェニルスルホニル、フッ化-2-メチルフェニルスルホニル等が挙げられ、中でも、フルオロスルホン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、更なる高温における長期サイク

40

50

ル後の容量維持率の向上、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制に加えて、正極からの Ni 成分の溶出を抑制できるため特に好ましい。

上記 O = P - F 結合を有する化合物としては、例えば、ジフルオロリン酸リチウム等の上記一般式 (3) で表される化合物、エチルフルオロリン酸リチウム、ビス (ジフルオロホスホリル) イミドリチウム、ジフルオロリン酸フェニルが挙げられ、中でも、ジフルオロリン酸リチウム、エチルフルオロリン酸リチウム、ビス (ジフルオロホスホリル) イミドリチウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であると、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制、及び正極からの Ni 成分の溶出抑制効果がある程度有しつつ、上述のシュウ酸基を有するホウ素錯体のリチウム塩、シュウ酸基を有するリン錯体のリチウム塩、O = S - F 結合を有する化合物に比べて特に生産性が高く、製造コストが安い点から好ましい。

10

上述のその他添加剤の中には、前記溶質と重複するものがあるが、その他添加剤として用いる場合は、前述の溶質濃度よりも低濃度で添加する。

【 0 0 7 9 】

更には、ポリマー電池と呼ばれる非水電解液電池に使用される場合のように非水電解液をゲル化剤や架橋ポリマーにより擬固体化して使用することも可能である。

【 0 0 8 0 】

< 非水電解液の調製方法 >

本開示の非水電解液の調製方法について説明する。非水電解液は、(I I) 溶質及び (I) 一般式 (1) で表される塩化合物を、(I I I) 非水有機溶媒に溶解することで調製できる。

20

(I I) 溶質を (I I I) 非水有機溶媒に溶解する操作において、非水有機溶媒の液温が 4 0 を超えないようにすることが、非水有機溶媒及び溶質の劣化防止の観点から有効である。液温を 4 0 以下とすることによって、溶質が溶解する際に、当該溶質が系内の水分と反応、分解することによるフッ化水素 (H F) などの遊離酸の生成を抑制でき、結果として非水有機溶媒の分解も抑制することが可能となるためである。また、溶質を少量ずつ加えて溶解、調合することも、H F などの遊離酸の生成を抑制する観点から有効である。

非水有機溶媒に溶質を溶解する際は、当該非水有機溶媒を冷却しながら行っても良く、液温は特に限定されないが、- 2 0 ~ 4 0 が好ましく、0 ~ 4 0 がより好ましい。

30

【 0 0 8 1 】

また、(I) 一般式 (1) で表される塩化合物やその他添加剤を添加するときは、非水電解液の液温を、- 1 0 以上、4 0 以下に制御することが好ましい。液温の上限は、3 0 以下であることがより好ましく、2 0 以下であることが特に好ましい。

【 0 0 8 2 】

本開示の非水電解液は、非水電解液電池 (好ましくは二次電池) に好ましく用いることができる。

【 0 0 8 3 】

[2 . 非水電解液電池]

本開示の非水電解液電池は、少なくとも、(a) 上記の本開示の非水電解液と、(b) 正極と、(c) リチウム金属を含む負極材料、リチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムの吸蔵放出が可能な負極材料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する負極とを含む。さらには、(d) セパレータや外装体等を含むことが好ましい。

40

【 0 0 8 4 】

< (b) 正極 >

(b) 正極は、少なくとも 1 種の酸化物及び / 又はポリアニオン化合物を正極活物質として含むことが好ましい。

【 0 0 8 5 】

[正極活物質]

非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、(b)

50

正極を構成する正極活物質は、充放電が可能な種々の材料であれば特に限定されるものではないが、例えば、(A)ニッケル、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上の金属を含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、(B)スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、(C)リチウム含有オリビン型リン酸塩、及び(D)層状岩塩型構造を有するリチウム過剰層状遷移金属酸化物から少なくとも1種を含有するものが挙げられる。

【0086】

((A)リチウム遷移金属複合酸化物)

正極活物質の一例である(A)ニッケル、マンガン、コバルトの少なくとも1種以上の金属を含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物、リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物等が挙げられる。また、これらリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を、Al、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、B、Ba、Y、Sn等の他の元素で置換したものをを用いても良い。

10

【0087】

リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ やMg、Zr、Al、Ti等の異種元素を添加したコバルト酸リチウム($LiCo_{0.98}Mg_{0.01}Zr_{0.01}O_2$ 、 $LiCo_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_2$ 、 $LiCo_{0.975}Mg_{0.01}Zr_{0.005}Al_{0.01}O_2$ 等)、WO2014/034043号公報に記載の表面に希土類の化合物を固着させたコバルト酸リチウム等を用いても良い。また、特開2002-151077号公報等に記載されているように、 $LiCoO_2$ 粒子粉末の粒子表面の一部に酸化アルミニウムが被覆したものをを用いても良い。

20

【0088】

リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物については、一般式[11]で示される。



30

式[11]中、 M^{11} はAl、Fe、Mg、Zr、Ti、Bからなる群より選ばれた少なくとも1つの元素であり、aは0.9 <math>a < 1.2</math>であり、b、cは、0.1 <math>b < 0.3</math>、0 <math>c < 0.1</math>の条件を満たす。

これらは、例えば、特開2009-137834号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。具体的には、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.87}Co_{0.10}Al_{0.03}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Al_{0.1}O_2$ 等が挙げられる。

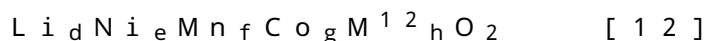
【0089】

リチウム・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の具体例としては、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 等が挙げられる。

40

【0090】

リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物としては、一般式[12]で示されるリチウム含有複合酸化物が挙げられる。



式[12]中、 M^{12} はAl、Fe、Mg、Zr、Ti、B、Snからなる群より選ばれた少なくとも1つの元素であり、dは0.9 <math>d < 1.2</math>であり、e、f、g及びhは、 $e + f + g + h = 1$ 、0 <math>e < 0.7</math>、0 <math>f < 0.5</math>、0 <math>g < 0.5</math>、及びh 0の条件を満たす。

リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物は、構造安定性を高め、リチウム

50

二次電池における高温での安全性を向上させるためにマンガンを一般式 [1 2] に示す範囲で含有するものが好ましく、特にリチウムイオン二次電池の高率特性を高めるためにコバルトを一般式 [1 2] に示す範囲でさらに含有するものがより好ましい。

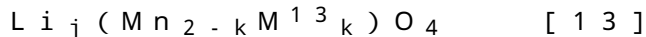
具体的には、例えば 4.3V 以上に充放電領域を有する、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0091】

((B) スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物)

10

正極活物質の一例である (B) スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、一般式 [1 3] で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。



式 [1 3] 中、 M^{13} は Ni 、 Co 、 Fe 、 Mg 、 Cr 、 Cu 、 Al 及び Ti からなる群より選ばれる少なくとも1つの金属元素であり、 j は $1.05 \leq j \leq 1.15$ であり、 k は $0 \leq k \leq 0.20$ である。

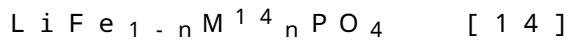
具体的には、例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

20

【0092】

((C) リチウム含有オリビン型リン酸塩)

正極活物質の一例である (C) リチウム含有オリビン型リン酸塩としては、例えば一般式 [1 4] で示されるものが挙げられる。



式 [1 4] 中、 M^{14} は Co 、 Ni 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Nb 、 Mg 、 Al 、 Ti 、 W 、 Zr 及び Cd から選ばれる少なくとも1つであり、 n は、 $0 \leq n \leq 1$ である。

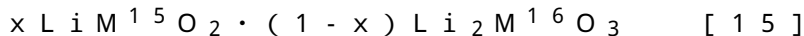
具体的には、例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられ、中でも LiFePO_4 及び / 又は LiMnPO_4 が好ましい。

【0093】

30

((D) リチウム過剰層状遷移金属酸化物)

正極活物質の一例である (D) 層状岩塩型構造を有するリチウム過剰層状遷移金属酸化物としては、例えば一般式 [1 5] で示されるものが挙げられる。



式 [1 5] 中、 x は、 $0 < x < 1$ を満たす数であり、 M^{15} は、平均酸化数が 3^+ である少なくとも1種以上の金属元素であり、 M^{16} は、平均酸化数が 4^+ である少なくとも1種の金属元素である。式 [1 5] 中、 M^{15} は、好ましくは3価の Mn 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 V 、 Cr から選ばれてなる1種の金属元素であるが、2価と4価の等量の金属で平均酸化数を3価にしてもよい。

また、式 [1 5] 中、 M^{16} は、好ましくは Mn 、 Zr 、 Ti から選ばれてなる1種以上の金属元素である。具体的には、 $0.5[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.5[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.5[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 、 $0.45[\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10[\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45[\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 等が挙げられる。

40

この一般式 [1 5] で表される正極活物質は、 4.4V (Li 基準) 以上の高電圧充電で高容量を発現することが知られている (例えば、米国特許 7, 135, 252)。

これら正極活物質は、例えば特開 2008 - 270201 号公報、WO 2013 / 118661 号公報、特開 2013 - 030284 号公報等に記載される製造方法等に準じて

50

調製することができる。

【0094】

正極活物質としては、上記(A)～(D)から選ばれる少なくとも1つを主成分として含有すればよいが、それ以外に含まれるものとしては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等の遷移元素カルコゲナイド、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、カーボン材料等が挙げられる。

【0095】

[正極集電体]

(b)正極は、正極集電体を有する。正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

10

【0096】

[正極活物質層]

(b)正極は、例えば正極集電体の少なくとも一方の面に正極活物質層が形成される。正極活物質層は、例えば、前述の正極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とにより構成される。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、酢酸フタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

20

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、炭素繊維、黒鉛(粒状黒鉛や鱗片状黒鉛)、フッ素化黒鉛等の炭素材料を用いることができる。正極においては、結晶性の低いアセチレンブラックやケッチェンブラックを用いることが好ましい。

【0097】

<(c)負極>

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

30

【0098】

炭素材料とは、例えば、易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素(ハードカーボン)や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解性炭素、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵及び放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られるので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。また、非晶質炭素や非晶質炭素を表面に被覆した黒鉛材料は、材料表面と非水電解液との反応性が低くなるため、より好ましい。

40

【0099】

(c)負極は、少なくとも1種の負極活物質を含むことが好ましい。

【0100】

[負極活物質]

非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、(c)負極を構成する負極活物質としては、リチウムイオンのド-プ・脱ド-プが可能なものであり、例えば(E)X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nm以下の炭素材料、(F)X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nmを超える

50

炭素材料、(G) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物、(H) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属若しくはこれら金属を含む合金又はこれら金属若しくは合金とリチウムとの合金、及び (I) リチウムチタン酸化物から選ばれる少なくとも 1 種を含有するものが挙げられる。これら負極活物質は、1 種を単独で用いることができ、2 種以上を組合せて用いることもできる。

【0101】

((E) X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nm以下の炭素材料)

負極活物質の一例である(E) X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nm以下の炭素材料としては、例えば熱分解炭素類、コークス類(例えばピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体(例えばフェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等が挙げられ、これらは黒鉛化したものでもよい。当該炭素材料は、X線回折法で測定した(002)面の面間隔(d002)が0.340nm以下のものであり、中でも、その真密度が 1.70 g/cm^3 以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が好ましい。

10

【0102】

((F) X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nmを超える炭素材料)

負極活物質の一例である(F) X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nmを超える炭素材料としては、非晶質炭素が挙げられ、これは、2000 以上の高温で熱処理してもほとんど積層秩序が変化しない炭素材料である。例えば難黒鉛化炭素(ハードカーボン)、1500 以下で焼成したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソペースピッチカーボンファイバー(MCF)等が例示される。株式会社クレハ製のカーボトロン(登録商標)P等は、その代表的な事例である。

20

【0103】

((G) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物)

負極活物質の一例である(G) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物としては、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な、例えば酸化シリコン、酸化スズ等が挙げられる。

Siの超微粒子がSiO₂中に分散した構造を持つSiO_x等がある。この材料を負極活物質として用いると、Liと反応するSiが超微粒子であるために充放電がスムーズに行われる一方で、上記構造を有するSiO_x粒子自体は表面積が小さいため、負極活物質層を形成するための組成物(ペースト)とした際の塗料性や負極合剤層の集電体に対する接着性も良好である。

30

なお、SiO_xは充放電に伴う体積変化が大きいため、SiO_xと上述負極活物質(E)の黒鉛とを特定比率で負極活物質に併用することで高容量化と良好な充放電サイクル特性とを両立することができる。

【0104】

((H) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属若しくはこれら金属を含む合金又はこれら金属若しくは合金とリチウムとの合金)

負極活物質の一例である(H) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属若しくはこれら金属を含む合金又はこれら金属若しくは合金とリチウムとの合金としては、例えばシリコン、スズ、アルミニウム等の金属、シリコン合金、スズ合金、アルミニウム合金等が挙げられ、これらの金属や合金が、充放電に伴いリチウムと合金化した材料も使用できる。

40

これらの好ましい具体例としては、WO2004/100293号や特開2008-016424号等に記載される、例えばケイ素(Si)、スズ(Sn)等の金属単体(例えば粉末状のもの)、該金属合金、該金属を含有する化合物、該金属にスズ(Sn)とコバルト(Co)とを含む合金等が挙げられる。当該金属を電極に使用した場合、高い充電容量を発現することができ、かつ、充放電に伴う体積の膨張・収縮が比較的少ないことから好ましい。また、これらの金属は、これをリチウムイオン二次電池の負極に用いた場合に

50

、充電時にLiと合金化するため、高い充電容量を発現することが知られており、この点でも好ましい。

さらに、例えばWO2004/042851号、WO2007/083155号等に記載される、サブミクロン直径のシリコンのピラーから形成された負極活物質、シリコンで構成される繊維からなる負極活物質等を用いてもよい。

【0105】

((I) リチウムチタン酸化物)

負極活物質の一例である (I) リチウムチタン酸化物としては、例えば、スピネル構造を有するチタン酸リチウム、ラムステライト構造を有するチタン酸リチウム等を挙げることができる。

スピネル構造を有するチタン酸リチウムとしては、例えば、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ (は充放電反応により 0 ≤ x ≤ 3 の範囲内で変化する) を挙げることができる。また、ラムステライト構造を有するチタン酸リチウムとしては、例えば、 $Li_{2+x}Ti_3O_7$ (は充放電反応により 0 ≤ x ≤ 3 の範囲内で変化する) を挙げることができる。これら負極活物質は、例えば特開2007-018883号公報、特開2009-176752号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。

例えば、非水電解液中のカチオンがナトリウム主体となるナトリウムイオン二次電池の場合、負極活物質としてハードカーボンや TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物等が用いられる。例えば、非水電解液中のカチオンがナトリウム主体となるナトリウムイオン二次電池の場合、正極活物質として $NaFeO_2$ 、 $NaCrO_2$ 、 $NaNiO_2$ 、 $NaMnO_2$ 、 $NaCoO_2$ 等のナトリウム含有遷移金属複合酸化物、それらのナトリウム含有遷移金属複合酸化物のFe、Cr、Ni、Mn、Co等の遷移金属が複数混合したものの、それらのナトリ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、 $Na_2FeP_2O_7$ 、 $NaCo_3(PO_4)_2P_2O_7$ 等の遷移金属のリン酸化合物、 TiS_2 、 FeS_2 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。

【0106】

[負極集電体]

(c) 負極は、負極集電体を有する。負極集電体としては、例えば、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

【0107】

[負極活物質層]

(c) 負極は、例えば負極集電体の少なくとも一方の面に負極活物質層が形成される。負極活物質層は、例えば、前述の負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とにより構成される。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、スチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、酢酸フタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、炭素繊維、黒鉛 (粒状黒鉛や鱗片状黒鉛)、フッ素化黒鉛等の炭素材料を用いることができる。

【0108】

< 電極 ((b) 正極及び (c) 負極) の製造方法 >

電極は、例えば、活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを所定の配合量でN-メチル-2-ピロリドン (NMP) や水等の溶媒中に分散混練し、得られたペーストを集電体に塗布、乾燥して活物質層を形成することで得ることができる。得られた電極は、ロールプレス等の方法により圧縮して、適当な密度の電極に調節することが好ましい。

【0109】

10

20

30

40

50

< (d) セパレータ >

上記の非水電解液電池は、(d) セパレータを備えることができる。(b) 正極と(c) 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、ポリエチレン等のポリオレフィンや、セルロース、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。これらのフィルムは、非水電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化されているものが好ましい。

ポリオレフィンセパレータとしては、例えば多孔性ポリオレフィンフィルム等の微多孔性高分子フィルムといった正極と負極とを電氣的に絶縁し、かつリチウムイオンが透過可能な膜が挙げられる。多孔性ポリオレフィンフィルムの具体例としては、例えば多孔性ポリエチレンフィルム単独、又は多孔性ポリエチレンフィルムと多孔性ポリプロピレンフィルムとを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。また、多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとを複合化したフィルム等が挙げられる。

10

【 0 1 1 0 】

< 外装体 >

非水電解液電池を構成するにあたり、非水電解液電池の外装体としては、例えばコイン型、円筒型、角型等の金属缶や、ラミネート外装体を用いることができる。金属缶材料としては、例えばニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が挙げられる。

ラミネート外装体としては、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、SUS製ラミネートフィルム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルム等を用いることができる。

20

【 0 1 1 1 】

本実施形態にかかる非水電解液電池の構成は、特に制限されるものではないが、例えば、正極及び負極が対向配置された電極素子と、非水電解液とが、外装体に内包されている構成とすることができる。非水電解液電池の形状は、特に限定されるものではないが、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 】

【 0 1 1 2 】

以下、実施例により、本開示をさらに詳細に説明するが、本開示はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

30

【 0 1 1 3 】

〔 一般式 (1) で表される塩化合物の合成 〕

〔 合成例 1 : 塩化合物 (1 - 1 - L i) の合成 〕

攪拌機を備え付けた 500 mL ホウケイ酸ガラス製反応器へ、エチレンスルフェート (東京化成工業株式会社製) 50.1 g (404 mmol、1 当量) とエチルメチルカーボネート 101.3 g を加え、攪拌した。この溶液を 5 に冷却した後、水酸化リチウム 22.3 g (無水、東京化成工業株式会社製、929 mmol、2.3 当量) を加えた。その後、40 で 12 時間攪拌を行い、反応液を $^1\text{H-NMR}$ にて解析したところ、エチレンスルフェートは未検出であることを確認した。次いで、この溶液を 5 に冷却した後、オキシクロロジフルオロリン 48.6 g (404 mmol、1.0 当量) を 1 時間かけて加え、その後、室温 (20) で 3 時間攪拌を行った。得られた反応液を減圧濾過し、濾液を 1 ~ 5 kPa の減圧下、温度 50 にてエバポレーターで濃縮することで、前記式 (1 - 1) で表されるアニオンを有する塩化合物 (1 - 1 - L i) を 81.4 g (351 mmol、収率 87%) 得た。

40

【 0 1 1 4 】

〔 合成例 2 : 塩化合物 (1 - 3 - L i) の合成 〕

攪拌機を備え付けた 200 mL ホウケイ酸ガラス製反応器へ、1,3-プロピレンスルフェート (1,3,2-ジオキサチアン-2,2-ジオキソド、東京化成工業株式会社製) 10.0 g (72 mmol、1 当量) とエチルメチルカーボネート 30.1 g を加え、

50

攪拌した。この溶液を 5 に冷却した後、水酸化リチウム 4.0 g (無水、東京化成工業株式会社製、167 mmol、2.3 当量) を加えた。その後、40 で 12 時間攪拌を行い、反応液を $^1\text{H-NMR}$ にて解析したところ、1,3-プロピレンスルフェートは未検出であることを確認した。次いで、この溶液を 5 に冷却した後、オキシクロロジフルオロリン 8.7 g (72 mmol、1.0 当量) を 30 分かけて加え、その後、室温 (20) で 3 時間攪拌を行った。得られた反応液を減圧濾過し、濾液を 1~5 kPa の減圧下、温度 50 にてエバポレーターで濃縮することで、前記式 (1-3) で表されるアニオンを有する塩化合物 (1-3-Li) を 14.8 g (60 mmol、収率 83%) 得た。
【0115】

[合成例 3: 塩化合物 (1-6-Li) の合成]

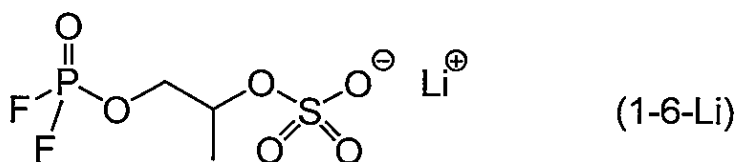
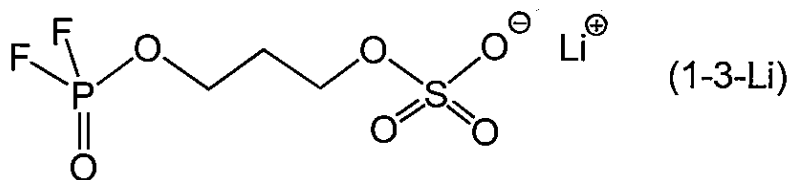
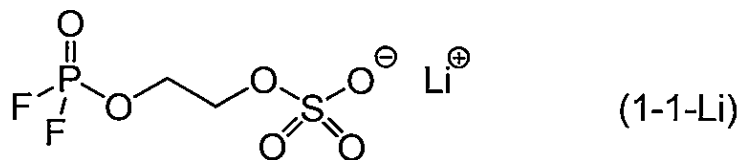
攪拌機を備え付けた 200 mL ホウケイ酸ガラス製反応器へ、1,2-プロピレンスルフェート (1,3,2-ジオキサチオラン-4-メチル-2,2-ジオキソド、東京化成工業株式会社製) 10.2 g (74 mmol、1 当量) とエチルメチルカーボネート 30.0 g を加え、攪拌した。この溶液を 5 に冷却した後、水酸化リチウム 4.1 g (無水、東京化成工業株式会社製、170 mmol、2.3 当量) を加えた。その後、40 で 12 時間攪拌を行い、反応液を $^1\text{H-NMR}$ にて解析したところ、1,2-プロピレンスルフェートは未検出であることを確認した。次いで、この溶液を -10 に冷却した後、オキシクロロジフルオロリン 8.9 g (74 mmol、1.0 当量) を 1 時間かけて加え、その後、0 で 3 時間攪拌を行った。得られた反応液を減圧濾過し、濾液を 1~5 kPa の減圧下、温度 50 にてエバポレーターで濃縮することで、前記式 (1-6) で表されるアニオンを有する塩化合物 (1-6-Li) を 14.3 g (58 mmol、収率 79%) 得た。

【0116】

以下に上記合成例にて得られた一般式 (1) で表される塩化合物の構造を示す。

【0117】

【化 11】



【0118】

[実施例及び比較例に係る非水電解液の調製]

<実施例 1-1>

(非水電解液 No. 1-1 の調製)

非水有機溶媒としてエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカー

10

20

30

40

50

ボネートの体積比 2.5 : 4 : 3.5 の混合溶媒を用い、当該溶媒中に溶質として LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度となるよう添加した。当該添加は、液温が 20 ~ 30 の範囲となるよう注意し行った。

次いで、前記塩化合物 (1-1-Li) を、非水電解液の総量に対して 0.005 質量% (50 質量 ppm) の濃度となるように溶解した。上記の調製においても、液温を 20 ~ 30 の範囲に維持しながら行った。

非水電解液の調製条件を表 1 に示す。以降、全ての表中「-」は未添加を表す。

【0119】

<実施例 1-2 ~ 1-5 >

(非水電解液 No. 1-2 ~ 1-5 の調製)

前記塩化合物 (1-1-Li) の濃度をそれぞれ表 1 に記載の通りに変更したこと以外は、非水電解液 No. 1-1 と同様に、非水電解液 No. 1-2 ~ 1-5 を調製した。

【0120】

<比較例 0 >

(比較非水電解液 No. 0 の調製)

塩化合物 (1-1-Li) を添加しなかったこと以外は、非水電解液 No. 1-1 と同様に、比較非水電解液 No. 0 を調製した。

【0121】

<比較例 1-1 ~ 1-4 >

(比較非水電解液 No. 1-1 ~ 1-4)

前記塩化合物 (1-1-Li) の濃度をそれぞれ表 1 に記載の通り、本開示の範囲外に変更したこと以外は、非水電解液 No. 1-1 と同様に、比較非水電解液 No. 1-1 ~ 1-4 を調製した。

【0122】

<実施例 2-1 ~ 2-5、比較例 2-1 ~ 2-4 >

(非水電解液 No. 2-1 ~ 2-5、比較電解液 No. 2-1 ~ 2-4 の調製)

表 2 に示すように、前記塩化合物 (1-1-Li) の代わりに、前記塩化合物 (1-3-Li) を用いたこと以外は、非水電解液 No. 1-1 ~ 1-5、比較電解液 No. 1-1 ~ 1-4 と同様に、非水電解液 No. 2-1 ~ 2-5、比較電解液 No. 2-1 ~ 2-4 を調製した。

【0123】

<実施例 3-1 ~ 3-5、比較例 3-1 ~ 3-4 >

(非水電解液 No. 3-1 ~ 3-5、比較電解液 No. 3-1 ~ 3-4 の調製)

表 3 に示すように、前記塩化合物 (1-1-Li) の代わりに、前記塩化合物 (1-6-Li) を用いたこと以外は、非水電解液 No. 1-1 ~ 1-5、比較電解液 No. 1-1 ~ 1-4 と同様に、非水電解液 No. 3-1 ~ 3-5、比較電解液 No. 3-1 ~ 3-4 を調製した。

【0124】

<実施例 4-1 ~ 4-5、比較例 4-1 ~ 4-4、比較例 0-1 >

(非水電解液 No. 4-1 ~ 4-5、比較電解液 No. 4-1 ~ 4-4、比較電解液 No. 0-1 の調製)

塩化合物 (1-1-Li) の溶解後に、その他添加剤として、さらに、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2) を、表 4 に記載の濃度となるように添加したこと以外は、非水電解液 No. 1-1 ~ 1-5、比較電解液 No. 1-1 ~ 1-4、比較電解液 No. 0 と同様に、非水電解液 No. 4-1 ~ 4-5、比較電解液 No. 4-1 ~ 4-4、比較電解液 No. 0-1 を調製した。

【0125】

<実施例 5-1 ~ 5-5、比較例 5-1 ~ 5-4、比較例 0-2 >

(非水電解液 No. 5-1 ~ 5-5、比較電解液 No. 5-1 ~ 5-4、比較電解液 No. 0-2 の調製)

10

20

30

40

50

塩化合物 (1 - 1 - L i) の溶解後に、その他添加剤として、さらに、エチレンスルフェート (E s a) を、表 5 に記載の濃度となるように添加したこと以外は、非水電解液 N o . 1 - 1 ~ 1 - 5 、比較電解液 N o . 1 - 1 ~ 1 - 4 、比較電解液 N o . 0 と同様に、非水電解液 N o . 5 - 1 ~ 5 - 5 、比較電解液 N o . 5 - 1 ~ 5 - 4 、比較電解液 N o . 0 - 2 を調製した。

【 0 1 2 6 】

< 実施例 6 - 1 ~ 6 - 5 、比較例 6 - 1 ~ 6 - 4 、比較例 0 - 3 >

(非水電解液 N o . 6 - 1 ~ 6 - 5 、比較電解液 N o . 6 - 1 ~ 6 - 4 、比較電解液 N o . 0 - 3 の調製)

塩化合物 (1 - 1 - L i) の溶解後に、その他添加剤として、さらに、ジフルオロリン酸リチウム (L i P O ₂ F ₂) 及びエチレンスルフェート (E s a) を、それぞれ表 6 に記載の濃度となるように添加したこと以外は、非水電解液 N o . 1 - 1 ~ 1 - 5 、比較電解液 N o . 1 - 1 ~ 1 - 4 、比較電解液 N o . 0 と同様に、非水電解液 N o . 6 - 1 ~ 6 - 5 、比較電解液 N o . 6 - 1 ~ 6 - 4 、比較電解液 N o . 0 - 3 を調製した。

【 0 1 2 7 】

[非水電解液電池の作製]

上記非水電解液を用いて、L i N i _{0.6} C o _{0.2} M n _{0.2} O ₂ を正極材料、黒鉛を負極材料として、非水電解液電池 (試験用セル) を以下のように作製した。

【 0 1 2 8 】

(正極体の作製)

L i N i _{0.6} C o _{0.2} M n _{0.2} O ₂ 粉末 9 0 質量 % にバインダーとして 5 質量 % のポリフッ化ビニリデン (以降「 P V D F 」と記載する) 、導電材としてアセチレンブラックを 5 質量 % 混合し、さらに N - メチルピロリドン (以降「 N M P 」と記載する) を添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより、試験用正極体とした。

【 0 1 2 9 】

(負極体の作製)

黒鉛粉末 9 0 質量 % に、バインダーとして 1 0 質量 % の P V D F を混合し、さらに N M P を添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、1 2 0 で 1 2 時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。

【 0 1 3 0 】

(非水電解液電池の作製)

ポリエチレン製セパレータに非水電解液を浸み込ませてアルミラミネート外装の 5 0 m A h セルを組み立てた。

【 0 1 3 1 】

[評価]

< 評価 1 : 6 0 、 5 0 0 サイクル後の容量維持率 (高温サイクル容量維持率) >

表 1 ~ 6 に記載の非水電解液を用いた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、2 5 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 . 3 V 、 0 . 1 C レート (5 m A) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 3 . 0 V まで 0 . 2 C レート (1 0 m A) 定電流で放電を行い、その後、充電上限電圧 4 . 3 V 、 0 . 2 C レート (1 0 m A) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 3 . 0 V まで 0 . 2 C レート (1 0 m A) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 3 回繰り返した。このときに得られる容量を初期放電容量 (2 5) とした。

このコンディショニング後、6 0 の環境温度での充放電試験を実施した。充電は、充電上限電圧 4 . 3 V まで 3 C レート (1 5 0 m A) で定電流定電圧充電を実施し、放電は、放電終止電圧 3 . 0 V まで 3 C レート (1 5 0 m A) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 5 0 0 回繰り返した。

10

20

30

40

50

続いて25℃まで非水電解液電池を冷却し、再度3.0Vまで放電させた後に、25℃、0.2Cレートにて4.3Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに25℃のまま、放電は、放電終止電圧3.0Vまで0.2Cレート(10mA)での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃、500サイクル後の放電容量とした。

そして、上述のように得られた初期放電容量と60℃、500サイクル後の放電容量を用いて下記の式から60℃、500サイクル後の容量維持率を求めた。

$$60℃、500サイクル後の容量維持率[\%] \\ = (60℃、500サイクル後の放電容量) \times 100 / \text{初期放電容量}$$

【0132】

非水電解液No. 1-1~1-5、比較非水電解液No. 1-1~1-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0を用いた比較例0を基準とし、その60℃、500サイクル後の容量維持率を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表7及び図1に示す。

10

【0133】

非水電解液No. 2-1~2-5、比較非水電解液No. 2-1~2-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0を用いた比較例0を基準とし、その60℃、500サイクル後の容量維持率を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表8及び図2に示す。

【0134】

非水電解液No. 3-1~3-5、比較非水電解液No. 3-1~3-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0を用いた比較例0を基準とし、その60℃、500サイクル後の容量維持率を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表9及び図3に示す。

20

【0135】

非水電解液No. 4-1~4-5、比較非水電解液No. 4-1~4-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0-1を用いた比較例0-1を基準とし、その60℃、500サイクル後の容量維持率を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表10及び図4に示す。

【0136】

非水電解液No. 5-1~5-5、比較非水電解液No. 5-1~5-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0-2を用いた比較例0-2を基準とし、その60℃、500サイクル後の容量維持率を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表11及び図5に示す。

30

【0137】

非水電解液No. 6-1~6-5、比較非水電解液No. 6-1~6-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0-3を用いた比較例0-3を基準とし、その60℃、500サイクル後の容量維持率を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表12及び図6に示す。

図1~6のプロットの横軸は対数目盛である。

なお、図1~6において、横軸における成分(I)の濃度は、非水電解液の総量に対する成分(I)の濃度を示す。

40

【0138】

<評価2: 60℃、10日間貯蔵後の非水電解液電池の内部抵抗値測定(高温貯蔵後の低温内部抵抗)>

上述の評価1と同様のコンディショニングを実施した電池を、充電上限電圧4.3V、0.1Cレート(5mA)で定電流定電圧充電した後、25℃に維持された充放電装置から取り出し、60℃恒温槽に入れ10日間貯蔵した。その後、25℃に維持された充放電装置に入れ、放電終止電圧3.0Vまで0.2Cレート(10mA)定電流放電を行い、0.2Cレート(10mA)充電上限電圧4.3Vで定電流定電圧充電を行った。

次に、電気化学測定装置(エレクトロフィールド社製、自動電池評価装置)に接続した

50

うえで - 20 の恒温槽に入れた。その状態で1時間静置させた後に、I V測定を行って直流抵抗の絶対値を求めた。

【0139】

非水電解液No. 1-1~1-5、比較非水電解液No. 1-1~1-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0を用いた比較例0を基準とし、その直流抵抗の絶対値を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表7及び図1に示す。

【0140】

非水電解液No. 2-1~2-5、比較非水電解液No. 2-1~2-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0を用いた比較例0を基準とし、その直流抵抗の絶対値を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表8及び図2に示す。

10

【0141】

非水電解液No. 3-1~3-5、比較非水電解液No. 3-1~3-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0を用いた比較例0を基準とし、その直流抵抗の絶対値を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表9及び図3に示す。

【0142】

非水電解液No. 4-1~4-5、比較非水電解液No. 4-1~4-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0-1を用いた比較例0-1を基準とし、その直流抵抗の絶対値を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表10及び図4に示す。

20

【0143】

非水電解液No. 5-1~5-5、比較非水電解液No. 5-1~5-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0-2を用いた比較例0-2を基準とし、その直流抵抗の絶対値を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表11及び図5に示す。

【0144】

非水電解液No. 6-1~6-5、比較非水電解液No. 6-1~6-4の結果を対比した。より詳細には、比較非水電解液No. 0-3を用いた比較例0-3を基準とし、その直流抵抗の絶対値を100として、その他の各実施例、比較例の結果を相対値で表した。結果を表12及び図6に示す。

30

【0145】

なお、下記表1~6において、一般式(1)で表される塩化合物、その他の添加剤又は他の成分における濃度は、非水電解液の総量に対する濃度を示す。また、表5において、Esaはエチレンスルフェートを表す。

【0146】

【表1】

表1

| 非水電解液No. | (I)成分 | | (II)溶質 | | (III)非水有機溶媒 | その他の添加剤または成分 | |
|----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------------------|--------------|---------|
| | 種類 | 濃度(質量ppm) | 種類 | 濃度(mol/L) | 種類 | 種類 | 濃度(質量%) |
| 比較0 | --- | --- | LiPF ₆ | 1.0 | EC/DMC/EMC =2.5/4/3.5 (体積比) | --- | --- |
| 比較1-1 | (1-1-Li) | 10 | | | | | |
| 1-1 | | 50 | | | | | |
| 1-2 | | 80 | | | | | |
| 1-3 | | 100 | | | | | |
| 1-4 | | 300 | | | | | |
| 1-5 | | 500 | | | | | |
| 比較1-2 | | 1800 | | | | | |
| 比較1-3 | | 2500 | | | | | |
| 比較1-4 | | 5000 | | | | | |

40

50

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】

表 2

| 非水電解液No. | (I)成分 | | (II)溶質 | | (III)非水有機溶媒 | その他の添加剤または成分 | |
|----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------------------|--------------|---------|
| | 種類 | 濃度(質量ppm) | 種類 | 濃度(mol/L) | 種類 | 種類 | 濃度(質量%) |
| 比較0 | — | — | LiPF ₆ | 1.0 | EC/DMC/EMC =2.5/4/3.5 (体積比) | — | — |
| 比較2-1 | (1-3-Li) | 10 | | | | | |
| 2-1 | | 50 | | | | | |
| 2-2 | | 80 | | | | | |
| 2-3 | | 100 | | | | | |
| 2-4 | | 300 | | | | | |
| 2-5 | | 500 | | | | | |
| 比較2-2 | | 1800 | | | | | |
| 比較2-3 | | 2500 | | | | | |
| 比較2-4 | | 5000 | | | | | |

10

【 0 1 4 8 】

【 表 3 】

表 3

| 非水電解液No. | (I)成分 | | (II)溶質 | | (III)非水有機溶媒 | その他の添加剤または成分 | |
|----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------------------|--------------|---------|
| | 種類 | 濃度(質量ppm) | 種類 | 濃度(mol/L) | 種類 | 種類 | 濃度(質量%) |
| 比較0 | — | — | LiPF ₆ | 1.0 | EC/DMC/EMC =2.5/4/3.5 (体積比) | — | — |
| 比較3-1 | (1-6-Li) | 10 | | | | | |
| 3-1 | | 50 | | | | | |
| 3-2 | | 80 | | | | | |
| 3-3 | | 100 | | | | | |
| 3-4 | | 300 | | | | | |
| 3-5 | | 500 | | | | | |
| 比較3-2 | | 1800 | | | | | |
| 比較3-3 | | 2500 | | | | | |
| 比較3-4 | | 5000 | | | | | |

20

【 0 1 4 9 】

【 表 4 】

表 4

| 非水電解液No. | (I)成分 | | (II)溶質 | | (III)非水有機溶媒 | その他の添加剤または成分 | |
|----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|---------|
| | 種類 | 濃度(質量ppm) | 種類 | 濃度(mol/L) | 種類 | 種類 | 濃度(質量%) |
| 比較0-1 | — | — | LiPF ₆ | 1.0 | EC/DMC/EMC =2.5/4/3.5 (体積比) | LiPO ₂ F ₂ | 1.0 |
| 比較4-1 | (1-1-Li) | 10 | | | | | |
| 4-1 | | 50 | | | | | |
| 4-2 | | 80 | | | | | |
| 4-3 | | 100 | | | | | |
| 4-4 | | 300 | | | | | |
| 4-5 | | 500 | | | | | |
| 比較4-2 | | 1800 | | | | | |
| 比較4-3 | | 2500 | | | | | |
| 比較4-4 | | 5000 | | | | | |

40

【 0 1 5 0 】

50

【表 5】

表 5

| 非水電解液No. | (I)成分 | | (II)溶質 | | (III)非水有機溶媒 | その他の添加剤または成分 | |
|----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------------------|--------------|---------|
| | 種類 | 濃度(質量ppm) | 種類 | 濃度(mol/L) | 種類 | 種類 | 濃度(質量%) |
| 比較0-2 | --- | --- | LiPF ₆ | 1.0 | EC/DMC/EMC =2.5/4/3.5 (体積比) | Esa | 1.0 |
| 比較5-1 | (1-1-Li) | 10 | | | | | |
| 5-1 | | 50 | | | | | |
| 5-2 | | 80 | | | | | |
| 5-3 | | 100 | | | | | |
| 5-4 | | 300 | | | | | |
| 5-5 | | 500 | | | | | |
| 比較5-2 | | 1800 | | | | | |
| 比較5-3 | | 2500 | | | | | |
| 比較5-4 | | 5000 | | | | | |

10

【 0 1 5 1 】

【表 6】

表 6

| 非水電解液No. | (I)成分 | | (II)溶質 | | (III)非水有機溶媒 | その他の添加剤または成分 | |
|----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------------------|---|------------|
| | 種類 | 濃度(質量ppm) | 種類 | 濃度(mol/L) | 種類 | 種類 | 濃度(質量%) |
| 比較0-3 | --- | --- | LiPF ₆ | 1.0 | EC/DMC/EMC =2.5/4/3.5 (体積比) | LiPO ₂ F ₂ Esa | 1.0 1.0 |
| 比較6-1 | (1-1-Li) | 10 | | | | | |
| 6-1 | | 50 | | | | | |
| 6-2 | | 80 | | | | | |
| 6-3 | | 100 | | | | | |
| 6-4 | | 300 | | | | | |
| 6-5 | | 500 | | | | | |
| 比較6-2 | | 1800 | | | | | |
| 比較6-3 | | 2500 | | | | | |
| 比較6-4 | | 5000 | | | | | |

20

【 0 1 5 2 】

【表 7】

表 7

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-----------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0 (基準) | 比較0 | 100 | 100 |
| 比較例1-1 | 比較1-1 | 102 | 99 |
| 実施例1-1 | 1-1 | 105 | 94 |
| 実施例1-2 | 1-2 | 107 | 94 |
| 実施例1-3 | 1-3 | 110 | 92 |
| 実施例1-4 | 1-4 | 111 | 93 |
| 実施例1-5 | 1-5 | 105 | 97 |
| 比較例1-2 | 比較1-2 | 104 | 97 |
| 比較例1-3 | 比較1-3 | 100 | 103 |
| 比較例1-4 | 比較1-4 | 99 | 110 |

30

40

50

【 0 1 5 3 】

【表 8】

表 8

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-----------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0 (基準) | 比較0 | 100 | 100 |
| 比較例2-1 | 比較2-1 | 100 | 100 |
| 実施例2-1 | 2-1 | 102 | 96 |
| 実施例2-2 | 2-2 | 104 | 97 |
| 実施例2-3 | 2-3 | 105 | 97 |
| 実施例2-4 | 2-4 | 107 | 95 |
| 実施例2-5 | 2-5 | 108 | 94 |
| 比較例2-2 | 比較2-2 | 100 | 98 |
| 比較例2-3 | 比較2-3 | 100 | 103 |
| 比較例2-4 | 比較2-4 | 99 | 110 |

10

20

【 0 1 5 4 】

【表 9】

表 9

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-----------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0 (基準) | 比較0 | 100 | 100 |
| 比較例3-1 | 比較3-1 | 99 | 100 |
| 実施例3-1 | 3-1 | 102 | 99 |
| 実施例3-2 | 3-2 | 103 | 96 |
| 実施例3-3 | 3-3 | 104 | 96 |
| 実施例3-4 | 3-4 | 104 | 95 |
| 実施例3-5 | 3-5 | 106 | 95 |
| 比較例3-2 | 比較3-2 | 102 | 105 |
| 比較例3-3 | 比較3-3 | 100 | 108 |
| 比較例3-4 | 比較3-4 | 98 | 109 |

30

40

【 0 1 5 5 】

50

【表 1 0】

表 1 0

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-------------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0-1 (基準) | 比較0-1 | 100 | 100 |
| 比較例4-1 | 比較4-1 | 101 | 100 |
| 実施例4-1 | 4-1 | 102 | 98 |
| 実施例4-2 | 4-2 | 105 | 96 |
| 実施例4-3 | 4-3 | 105 | 93 |
| 実施例4-4 | 4-4 | 106 | 91 |
| 実施例4-5 | 4-5 | 105 | 93 |
| 比較例4-2 | 比較4-2 | 100 | 101 |
| 比較例4-3 | 比較4-3 | 99 | 105 |
| 比較例4-4 | 比較4-4 | 98 | 106 |

10

20

【 0 1 5 6】

【表 1 1】

表 1 1

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-------------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0-2 (基準) | 比較0-2 | 100 | 100 |
| 比較例5-1 | 比較5-1 | 100 | 100 |
| 実施例5-1 | 5-1 | 101 | 99 |
| 実施例5-2 | 5-2 | 103 | 97 |
| 実施例5-3 | 5-3 | 105 | 93 |
| 実施例5-4 | 5-4 | 105 | 90 |
| 実施例5-5 | 5-5 | 104 | 92 |
| 比較例5-2 | 比較5-2 | 100 | 100 |
| 比較例5-3 | 比較5-3 | 99 | 102 |
| 比較例5-4 | 比較5-4 | 99 | 105 |

30

40

【 0 1 5 7】

50

【表 1 2】

表 1 2

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-------------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0-3 (基準) | 比較0-3 | 100 | 100 |
| 比較例6-1 | 比較6-1 | 100 | 100 |
| 実施例6-1 | 6-1 | 101 | 100 |
| 実施例6-2 | 6-2 | 103 | 95 |
| 実施例6-3 | 6-3 | 104 | 94 |
| 実施例6-4 | 6-4 | 105 | 92 |
| 実施例6-5 | 6-5 | 103 | 92 |
| 比較例6-2 | 比較6-2 | 100 | 102 |
| 比較例6-3 | 比較6-3 | 100 | 105 |
| 比較例6-4 | 比較6-4 | 99 | 106 |

10

20

【 0 1 5 8 】

【表 1 3】

表 1 3

| | 非水電解液No. | 高温サイクル 容量維持率 | 高温貯蔵後の 低温内部抵抗 |
|-----------|----------|-----------------|------------------|
| 比較例0 (基準) | 比較0 | 100 | 100 |
| 実施例1-3 | 1-3 | 110 | 92 |
| 実施例4-3 | 4-3 | 116 | 86 |
| 実施例5-3 | 5-3 | 111 | 89 |
| 実施例6-3 | 6-3 | 118 | 85 |

30

【 0 1 5 9 】

表 7 ~ 1 2、及び図 1 ~ 6 の結果から、一般式 (1) で表される塩化合物 (成分 (I)) の含有量 (濃度) が本開示の範囲内である実施例では、高温長期サイクル後の容量維持率の向上効果と、高温貯蔵後の低温における内部抵抗増加の抑制効果とを、バランスよく発揮できることが確認された。

40

一方、一般式 (1) で表される塩化合物を含まない、又は一般式 (1) で表される塩化合物の含有量が本開示の範囲外である比較例においては、本開示の範囲内である実施例と比較して劣る結果となった。

【 0 1 6 0 】

また表 1 3 では、比較例 0 を基準とし、その 6 0 、 5 0 0 サイクル後の容量維持率を 1 0 0 として、実施例 1 - 3、4 - 3、5 - 3、6 - 3 の結果を相対比較するとともに、比較例 0 を基準とし、その高温貯蔵後の低温内部抵抗を 1 0 0 として、実施例 1 - 3、4

50

- 3、5 - 3、6 - 3の結果を相対比較している。

その他添加剤として一般式(2)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含むと、高温(60以上)における長期サイクル後の容量維持率をさらに向上させることができ、高温貯蔵後の低温(0以下、特に-20以下)での抵抗増加をさらに抑制することができるため、高温における長期サイクル後の容量維持率の向上効果と、高温貯蔵後の低温での抵抗増加の抑制効果とを、さらにバランスよく発揮できる観点で好ましいことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0161】

本開示によれば、高温(60以上)における長期サイクル後の容量維持率の向上効果と、高温貯蔵後の低温(0以下、特に-20以下)での抵抗増加の抑制効果とを、バランスよく発揮できる非水電解液、及び非水電解液電池を提供することができる。

10

【0162】

本開示を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本開示の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2019年6月5日出願の日本特許出願(特願2019-105456)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

20

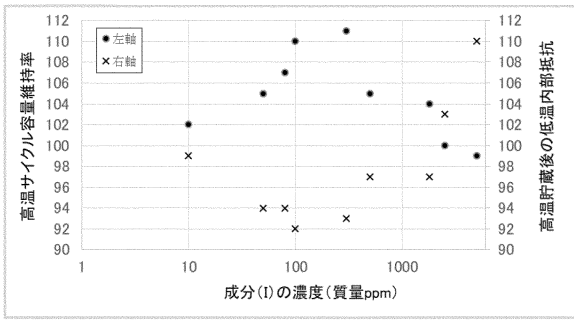
30

40

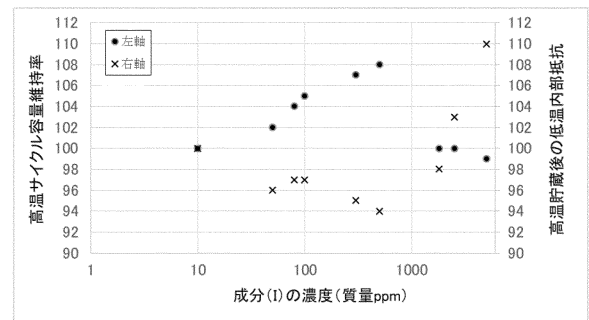
50

【 図 面 】

【 図 1 】

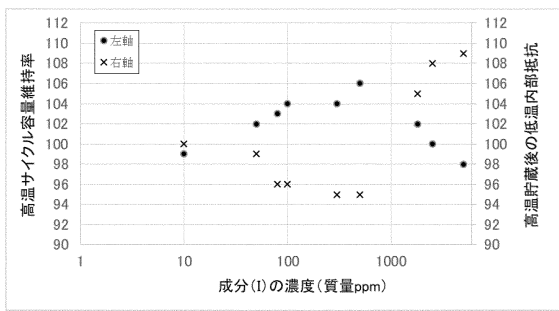


【 図 2 】

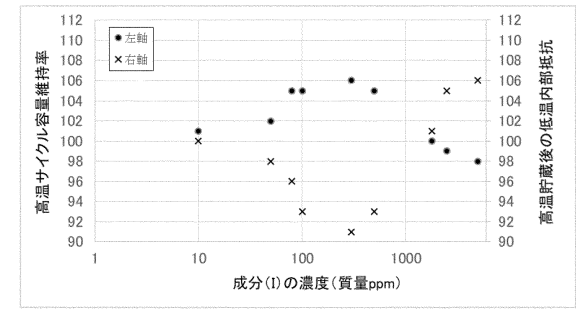


10

【 図 3 】

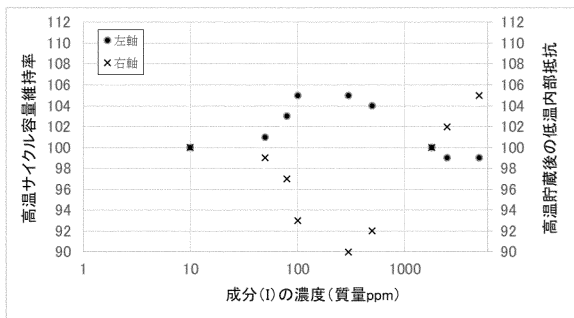


【 図 4 】

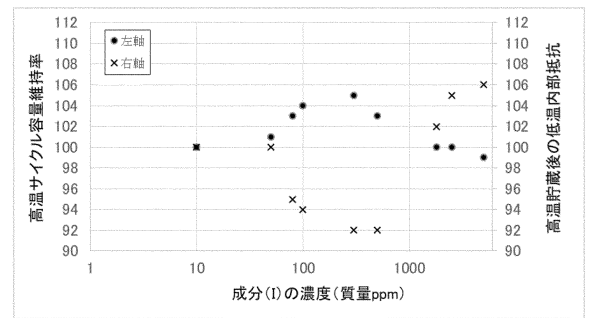


20

【 図 5 】



【 図 6 】



30

40

50

フロントページの続き

セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部) 内

(72)発明者 森中 孝敬

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部) 内

(72)発明者 高橋 幹弘

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部) 内

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 韓国公開特許第 10 - 2019 - 0057953 (KR, A)

国際公開第 2010 / 137571 (WO, A1)

国際公開第 2016 / 189769 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M10 / 05 - 10 / 0587

H01M10 / 36 - 10 / 39

H01G11 / 00 - 11 / 86