

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7376804号
(P7376804)

(45)発行日 令和5年11月9日(2023.11.9)

(24)登録日 令和5年10月31日(2023.10.31)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M 10/0568
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052

請求項の数 15 (全50頁)

(21)出願番号	特願2020-537109(P2020-537109)	(73)特許権者	000002200
(86)(22)出願日	令和1年8月16日(2019.8.16)		セントラル硝子株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/032140		山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地
(87)国際公開番号	WO2020/036222	(74)代理人	100094569
(87)国際公開日	令和2年2月20日(2020.2.20)		弁理士 田中 伸一郎
審査請求日	令和4年7月15日(2022.7.15)	(74)代理人	100103610
(31)優先権主張番号	特願2018-153181(P2018-153181)		弁理士 吉 田 和彦
(32)優先日	平成30年8月16日(2018.8.16)	(74)代理人	100109070
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 須田 洋之
		(74)代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74)代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		(74)代理人	100123777
			弁理士 市川 さつき

最終頁に続く

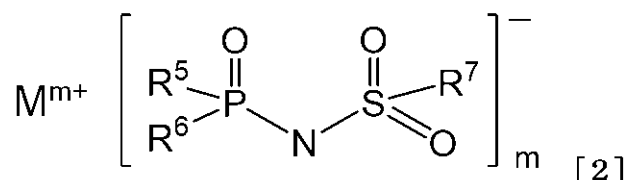
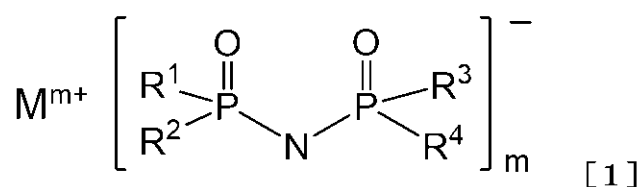
(54)【発明の名称】 非水系電解液、及び非水系電解液二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(I) 下記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩から選ばれる少なくとも1種、
 (II) 下記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物、
 (III) 非水有機溶媒又はイオン液体、及び、
 (IV) 溶質
 を含み、前記成分(I)の含有量が、前記成分(I)～(IV)の総量に対して、0.005～12.0質量%であり、前記成分(II)の含有量が、前記成分(I)～(IV)の総量に対して、0.01～10.0質量%であることを特徴とする非水系電解液。

【化 1】



10

[一般式 [1] において、

R¹ ~ R⁴ は、それぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基、炭素数が 3 ~ 10 の分岐状のアルキル基、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状のアルコキシ基、炭素数が 3 ~ 10 の分岐状のアルコキシ基、炭素数が 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数が 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、炭素数が 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数が 2 ~ 10 のアルキニルオキシ基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルコキシ基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルケニル基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルケニルオキシ基、炭素数が 6 ~ 10 のアリール基、及び、炭素数が 6 ~ 10 のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子又は不飽和結合が存在することもでき、但し、R¹ ~ R⁴ の少なくとも 1 つは、フッ素原子であり、

20

M^{m+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はオニウムカチオンであり、

m は、該当するカチオンの価数と同数の整数である。]

[一般式 [2] において、

R⁵ ~ R⁷ は、それぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基、炭素数が 3 ~ 10 の分岐状のアルキル基、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状のアルコキシ基、炭素数が 3 ~ 10 の分岐状のアルコキシ基、炭素数が 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数が 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、炭素数が 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数が 2 ~ 10 のアルキニルオキシ基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルコキシ基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルケニル基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルケニルオキシ基、炭素数が 6 ~ 10 のアリール基、及び、炭素数が 6 ~ 10 のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子又は不飽和結合が存在することもでき、但し、R⁵ ~ R⁷ の少なくとも 1 つは、フッ素原子であり、

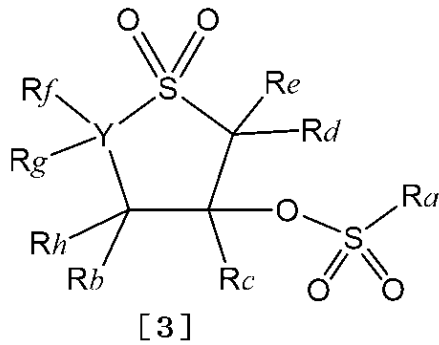
30

M^{m+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はオニウムカチオンであり、

m は、該当するカチオンの価数と同数の整数である。]

40

【化 2】



10

[式 [3] において、

R_a は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリールオキシ基であり、

20

$R_b \sim R_h$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基であり、

30

Y は、酸素原子又は炭素原子であり、Y が酸素原子の場合、 R_f 及び R_g は存在しない。]

【請求項 2】

前記一般式 [1] 及び [2] において、

$R^1 \sim R^7$ が、全てフッ素原子である、請求項 1 に記載の非水系電解液。

【請求項 3】

前記一般式 [1] において、

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも 1 つが、フッ素原子であり、

$R^1 \sim R^4$ の残りの少なくとも 1 つが、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数 6 以下の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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、請求項 1 に記載の非水系電解液。

40

【請求項 4】

前記一般式 [1] において、

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも 1 つが、フッ素原子であり、

$R^1 \sim R^4$ の残りの少なくとも 1 つが、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ビニル基、アリル基、アリルオキシ基、エチニル基、2-プロピニル基、2-プロピニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基

50

、 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ピル基、
2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオ
ロイソプロピル基、及び 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロポキシ基から
選ばれる基である、請求項 1 又は 3 に記載の非水系電解液。

【請求項 5】

前記一般式 [2] において、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも 1 つが、フッ素原子であり、

$R^5 \sim R^7$ の残りの少なくとも 1 つが、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数 6 以下の、
アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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、請求項 1 に記
載の非水系電解液。

10

【請求項 6】

前記一般式 [2] において、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも 1 つが、フッ素原子であり、

$R^5 \sim R^7$ の残りの少なくとも 1 つが、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、
 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、ビニル基、ア
リル基、アリルオキシ基、エチニル基、2 - プロピニル基、2 - プロピニルオキシ基、フ
ェニル基、フェノキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、2, 2 - ジ
フルオロエチル基、2, 2 - ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基
、 2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基、
2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオ
ロイソプロピル基、及び 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロポキシ基から
選ばれる基である、請求項 1 又は 5 に記載の非水系電解液。

20

【請求項 7】

前記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩の対カチオンが、リ
チウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイ
オンからなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項 8】

前記一般式 [3] の R_a が、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、メトキシ
基、エチル基、エトキシ基、 n - プロピル基、 n - プロポキシ基、イソプロピル基、イソ
プロポキシ基、2 - プロペニル基、2 - プロペニルオキシ基、2 - プロピニル基、 n - ブ
チル基、tert - ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフル
オロエトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、パーフルオロフェニル基、パ
ーフルオロフェノキシ基、ピロリル基、ピリジニル基であり、上記 $R_b \sim R_h$ は、それぞれ
独立して、水素原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、 n -
プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、tert - ブチル基、トリフルオロメチル
基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリ
ル基、又は、ピリジニル基である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水系電解液。

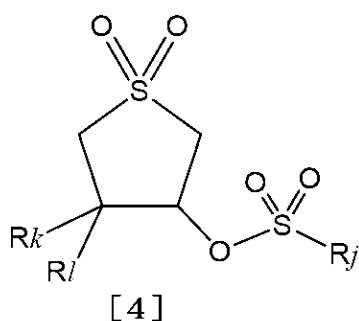
30

【請求項 9】

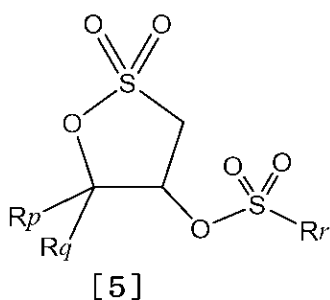
前記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物が、下記一般式 [4] 又は [5
] で表されるスルホン酸エステル化合物である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水系
電解液。

40

【化 3】



10



20

[式 [4] において、

R_j は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリールオキシ基であり、

30

R_k 及び R_l は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基である。]

40

[式 [5] において、

R_r は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されてい

50

てもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリールオキシ基であり、 R_p 及び R_q は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基である。]

【請求項 10】

前記式 [4] の R_k 及び R_l がいずれも水素原子である、請求項 9 に記載の非水系電解液。

【請求項 11】

前記式 [5] の R_p 及び R_q がいずれも水素原子である、請求項 9 に記載の非水系電解液。

【請求項 12】

前記一般式 [4] の R_j が、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、メトキシ基、2-プロピニル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であり、前記 R_k 及び R_l が、それぞれ独立して、水素原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基である、請求項 9 に記載の非水系電解液。

【請求項 13】

前記一般式 [5] の R_r が、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、メトキシ基、2-プロピニル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であり、前記 R_p 及び R_q が、それぞれ独立して、水素原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基である、請求項 9 に記載の非水系電解液。

【請求項 14】

前記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物が、下記の式 [6] ~ [23] で表される化合物から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 9、11 及び 13 のいずれかに記載の非水系電解液。

10

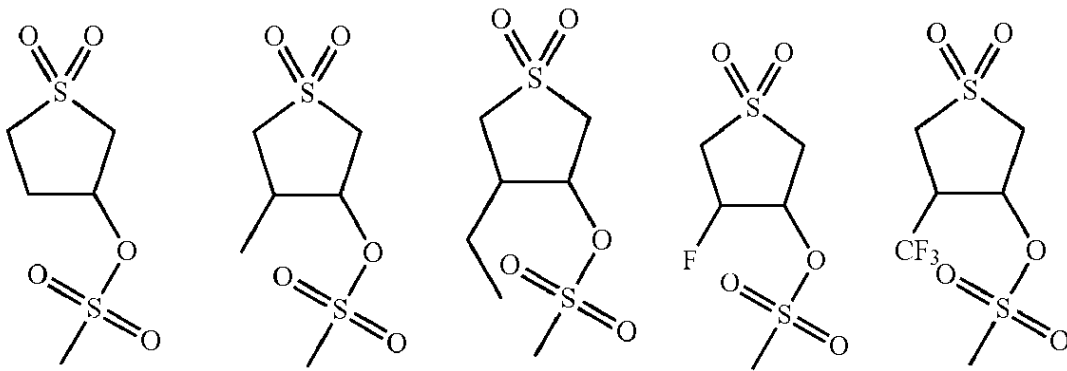
20

30

40

50

【化 4】



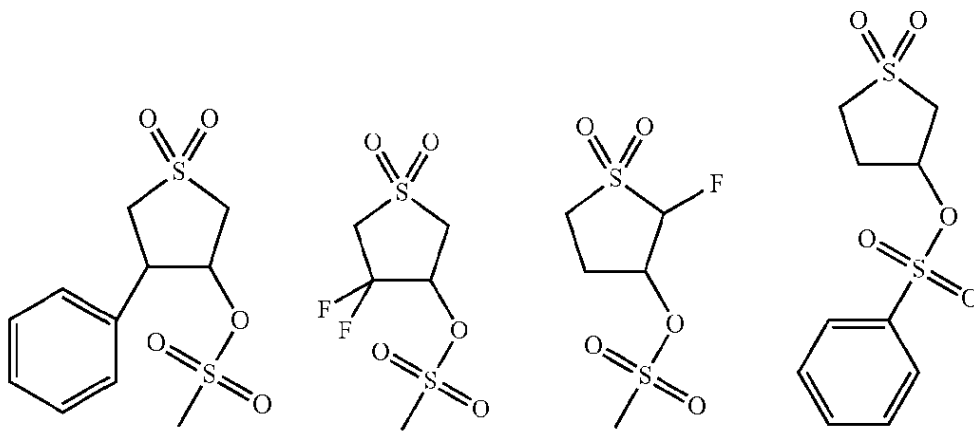
[6]

[7]

[8]

[9]

[10]

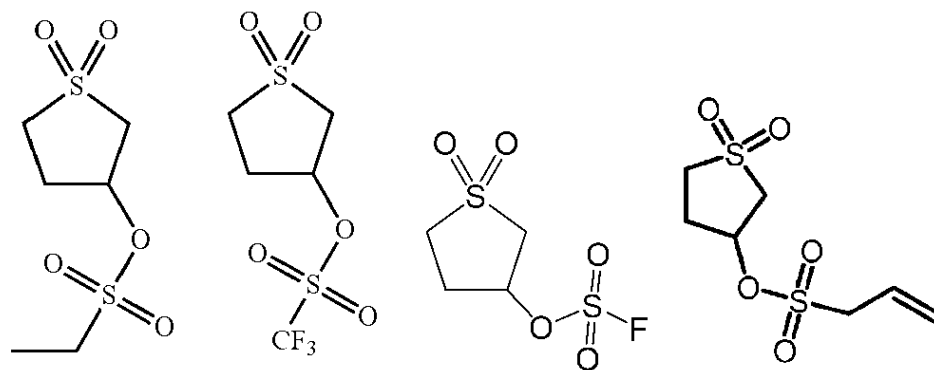


[11]

[12]

[13]

[14]



[15]

[16]

[17]

[18]

10

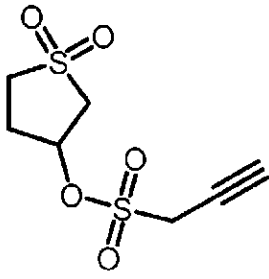
20

30

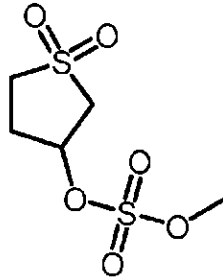
40

50

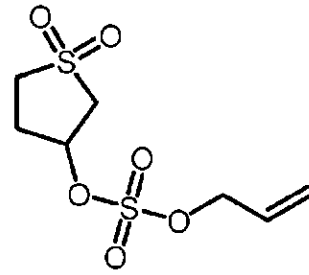
【化5】



[19]

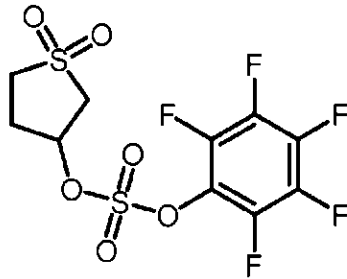


[20]

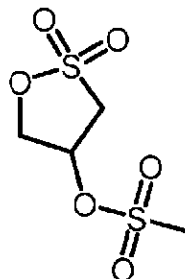


[21]

10



[22]



[23]

20

【請求項15】

少なくとも正極と、負極と、請求項1～14のいずれかに記載の非水系電解液とを備えた、非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解液、及び非水系電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

これまで非水系電解液二次電池の耐久性を向上するための手段として、正極や負極の活物質をはじめとする様々な電池構成要素の最適化が検討されてきた。非水系電解液もその例外ではなく、種々の耐久性向上剤によって、電解液が活性な正極や負極の表面で分解することによる劣化を抑制することが提案されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、リチウム電池の高温特性や寿命特性（サイクル特性）を向上するために、環状スルホン基（cyclic sulfone group）がスルホン酸エステル基（sulfonate group）に結合したスルホン酸エステル系化合物を添加剤として電解液に含有させることが開示されている。更に、上記電解液に、 $N(SO_2F)_2^-$ を含む第2のリチウム塩を含有させてもよいことが開示されており、当該第2のリチウム塩として、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（以降「LiFSI」と記載する場合がある）が例示されている。また、例えば、特許文献2、3では、シュウ酸などのジカルボン酸や、ホスホリル基を有するイミド塩を添加剤として含有する電解液を用いることで、高温保存性（高温貯蔵特性）等の耐久性を向上させることが開示されている。しかしながら、これらの添加剤について、環状スルホン酸エステル系化合物などとの併用については、全く開示も示唆もしていない。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】米国公開特許第2017/0271715号明細書

50

【文献】国際公開第 2011/024251 号パンフレット

【文献】特開 2013-051122 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に記載のように、添加剤として環状スルホン基 (cyclic sulfone group) がスルホン酸エステル基 (sulfonate group) に結合したスルホン酸エステル系化合物を含有し、更に L i F S I を含有するような電解液は、リチウム電池の高温特性や寿命特性 (サイクル特性) を向上する傾向を示すものの、車載用電池や大型定置用電池で求められるような、高温貯蔵特性や貯蔵後の内部抵抗特性の更なる向上が望まれていた。

10

そこで本発明は、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をよりバランス良く向上することができる非水系電解液、及び、当該非水系電解液を備えた非水系電解液二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる問題に鑑み鋭意検討の結果、非水溶媒と溶質とスルホン酸エステル化合物とを含む非水系電解液において、特定の構造のイミドアニオンを有する塩を電解液に含有させることにより、該電解液を非水系電解液二次電池に用いた場合に、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をよりバランス良く向上できることを見出し、本発明に至った。

20

【0007】

すなわち、本発明は、

(I) 下記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩から選ばれる少なくとも 1 種、

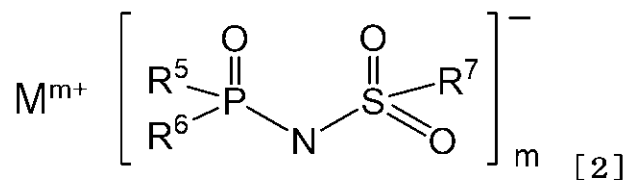
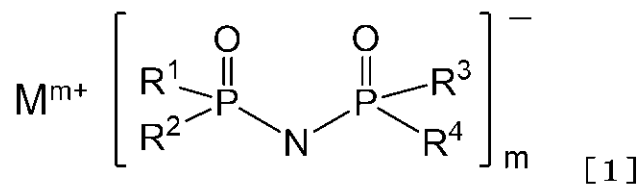
(I I) 下記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物、

(I I I) 非水有機溶媒又はイオン液体、及び、

(I V) 溶質

を含む、非水系電解液である。

30



40

[一般式 [1] において、

R¹ ~ R⁴ は、それぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状のアルキル基、炭素数が 3 ~ 10 の分岐状のアルキル基、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状のアルコキシ基、炭素数が 3 ~ 10 の分岐状のアルコキシ基、炭素数が 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数が 2 ~ 10 のアルケニルオキシ基、炭素数が 2 ~ 10 のアルキニル基、炭素数が 2 ~ 10 のアルキニルオキシ基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルコキシ基、炭素数が 3 ~ 10 のシクロアルケニル基、炭素数が 3 ~ 10 のシク

50

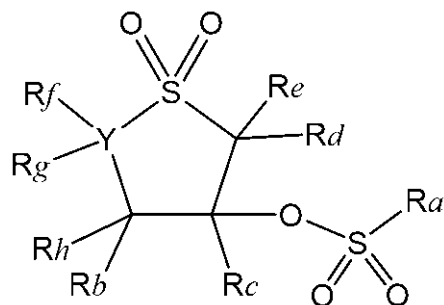
ロアルケニルオキシ基、炭素数が6～10のアリール基、及び、炭素数が6～10のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子又は不飽和結合が存在することもでき、但し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは、フッ素原子であり、 M^{m+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はオニウムカチオンであり、

m は、該当するカチオンの価数と同数の整数である。]

[一般式[2]において、

$R^5 \sim R^7$ は、それぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が1～10の直鎖状のアルキル基、炭素数が3～10の分岐状のアルキル基、炭素数が1～10の直鎖状のアルコキシ基、炭素数が3～10の分岐状のアルコキシ基、炭素数が2～10のアルケニル基、炭素数が2～10のアルケニルオキシ基、炭素数が2～10のアルキニル基、炭素数が2～10のアルキニルオキシ基、炭素数が3～10のシクロアルキル基、炭素数が3～10のシクロアルコキシ基、炭素数が3～10のシクロアルケニル基、炭素数が3～10のシクロアルケニルオキシ基、炭素数が6～10のアリール基、及び、炭素数が6～10のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子又は不飽和結合が存在することもでき、但し、 $R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つは、フッ素原子であり、 M^{m+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はオニウムカチオンであり、

m は、該当するカチオンの価数と同数の整数である。]



[3]

[式[3]において、

R_a は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～40のヘテロアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～40のヘテロアリールオキシ基であり、

$R_b \sim R_h$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換され

ていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリール基であり、

Y は、酸素原子又は炭素原子であり、Y が酸素原子の場合、 R_f 及び R_g は存在しない。]

【0008】

本発明による電池特性向上の作用機構は、明確ではないが、上記(I)一般式[1]及び[2]で示されるイミドアニオンを有する塩から選ばれる少なくとも1種と、上記(II)一般式[3]で表されるスルホン酸エステル化合物とを併用することが重要である。

上記(I)と上記(II)は、正極と電解液との界面、及び負極と電解液との界面において一部分解し、皮膜を形成すると考えられる。この皮膜は、非水有機溶媒や溶質と活物質との間の直接の接触を抑制して、高温貯蔵時の非水有機溶媒や溶質の分解を防ぎ、電池性能の劣化(容量の低下や抵抗の上昇)を抑制する。また、メカニズムは定かではないが、イミドアニオンにホスホリル部位($-P(=O)RR$)を有することが重要であり、上記複合皮膜に上記(I)由来のホスホリル部位と上記(II)由来のスルホン部位との両方が取り込まれることで、形成した皮膜がより強固で且つリチウム導電性の高い、すなわち、抵抗の小さい皮膜(出力特性が良好な皮膜)となっていると考えられる。更に、上記の効果は、イミドアニオンに電子吸引性の高い部位(例えば、フッ素原子や含フッ素アルコキシ基)が含まれることで電荷の偏りがより大きくなり、より抵抗の小さい皮膜(出力特性がより良好な皮膜)が形成されることが考えられる。更に、ヘキサフルオロリン酸アニオンもしくはテトラフルオロホウ酸アニオンが含まれると、これらのフッ化物を含んだ複合皮膜が形成され、高温でもより安定な皮膜が形成されると推定される。以上の理由から、本発明の非水系電解液により、高温貯蔵特性及び貯蔵時の内部抵抗上昇を抑制する効果がバランスよく発現すると推測される。

【0009】

上記イミドアニオンを有する塩が、P-F結合やS-F結合を有すると、優れた「貯蔵後の内部抵抗特性」が得られる。上記イミドアニオンを有する塩中のP-F結合やS-F結合の数が多ければ「貯蔵後の内部抵抗特性」を更に向上させることができるため好ましく、上記一般式[1]及び[2]において、 $R^1 \sim R^7$ が全てフッ素原子であると、更に好ましい。

【0010】

また、上記一般式[1]において、

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが、フッ素原子であり、

$R^1 \sim R^4$ の残りの少なくとも1つが、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数6以下の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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。

【0011】

また、上記一般式[1]において、

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが、フッ素原子であり、

$R^1 \sim R^4$ の残りの少なくとも1つが、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ビニル基、アリル基、アリルオキシ基、エチニル基、2-プロピニル基、2-プロピニルオキシ基、フェニル基、フェノキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、及び1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基から選ばれる基であることが好ましい。

【0012】

また、上記一般式[2]において、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つが、フッ素原子であり、

$R^5 \sim R^7$ の残りの少なくとも1つが、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数6以下の、

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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。

【0013】

また、上記一般式 [2] において、

$R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つが、フッ素原子であり、

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

10

【0014】

上記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩の対カチオンが、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群から選ばれることが好ましい。

【0015】

上記一般式 [3] の R_a が、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、*n*-プロピル基、*n*-プロポキシ基、イソプロピル基、イソプロポキシ基、2-プロペニル基、2-プロペニルオキシ基、2-プロピニル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロエトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、パーフルオロフェニル基、パーフルオロフェノキシ基、ピロリル基、ピリジニル基であり、上記 $R_b \sim R_h$ は、それぞれ独立して、水素原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であることが好ましい。

20

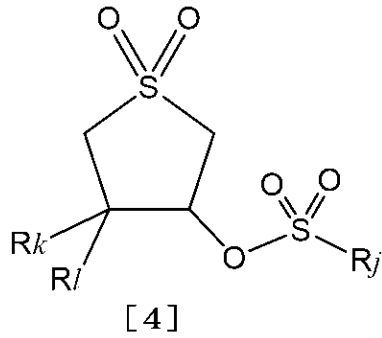
【0016】

上記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物が、下記一般式 [4] 又は [5] で表されるスルホン酸エステル化合物であることが好ましい。

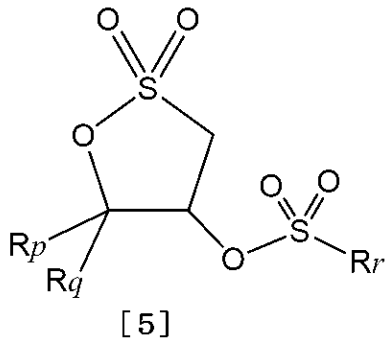
30

40

50



10



20

[式[4]において、 R_j は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～40のヘテロアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～40のヘテロアリールオキシ基であり、

30

R_k 及び R_l は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリール基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～40のヘテロアリール基である。]

40

[式[5]において、 R_r は、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～40のヘテロアリール基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数5～20のシクロアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数2～20のアルキニルオキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数6～40のアリールオキシ基、又は、ハロゲン原子に置換されて

50

いてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリアルオキシ基であり、

R_p 及び R_q は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 6 ~ 40 のアリアル基、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい炭素数 2 ~ 40 のヘテロアリアル基である。]

【0017】

内部抵抗が低くなりやすいという観点から、上記式 [4] の R_k 及び R_l がいずれも水素原子であることが好ましい。また、同様に上記式 [5] の R_p 及び R_q がいずれも水素原子であることが好ましい。

10

【0018】

上記一般式 [4] の R_j が、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、メトキシ基、2 - プロピニル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であり、上記 R_k 及び R_l が、それぞれ独立して、水素原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であることが好ましい。

20

【0019】

上記一般式 [5] の R_r が、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、メトキシ基、2 - プロピニル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であり、上記 R_p 及び R_q が、それぞれ独立して、水素原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、フェニル基、ナフチル基、トリフルオロフェニル基、ピロリル基、又は、ピリジニル基であることが好ましい。

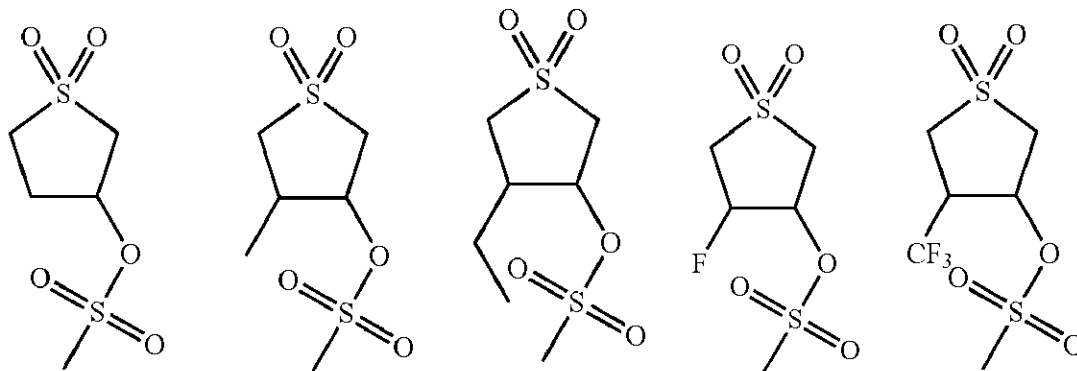
30

【0020】

上記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物が、下記の式 [6] ~ [23] で表される化合物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

50



[6]

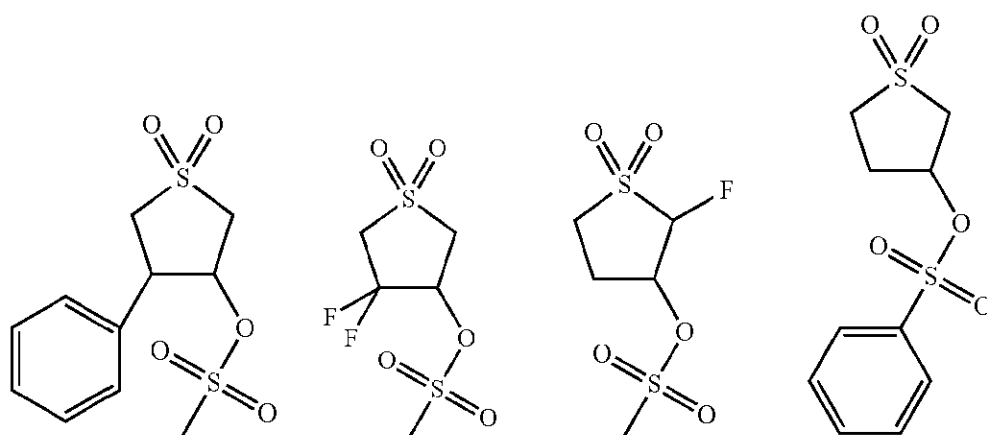
[7]

[8]

[9]

[10]

10



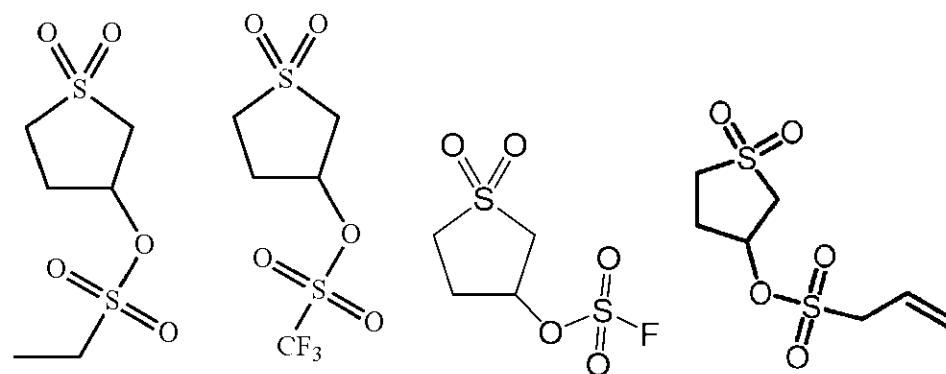
[11]

[12]

[13]

[14]

20



[15]

[16]

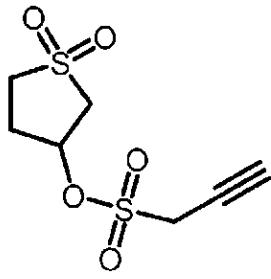
[17]

[18]

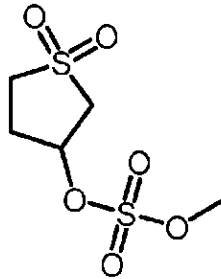
30

40

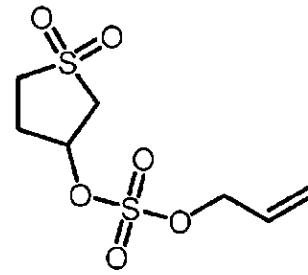
50



[19]

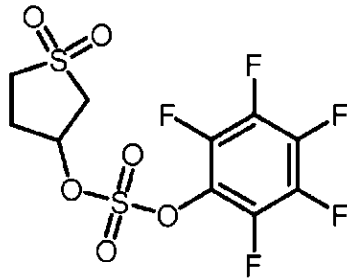


[20]

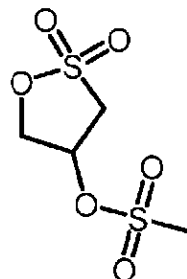


[21]

10



[22]



[23]

20

【0021】

上記式 [3] の R_b 及び R_h や、上記式 [4] の R_k 及び R_l や、上記式 [5] の R_p 及び R_q は、いずれも水素原子であることが、内部抵抗が低くなりやすいという観点から好ましい。例えば、上述の式 [6] の化合物を用いた場合は、上述の式 [11] の化合物を用いた場合に比べて内部抵抗が優れる。従って、上記式 [3] の R_b 及び R_h や、上記式 [4] の R_k 及び R_l や、上記式 [5] の R_p 及び R_q がいずれも水素原子である上述の式 [6] 、及び [13] ~ [23] がより好ましい。その中でも、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をとともに向上する観点から、上述の式 [6] 、 [13] 、 [14] 、 [16] 、 [17] 、 [19] 、 [20] 、及び [23] がより好ましく、式 [6] 、 [13] 、 [14] 、 [17] 、及び [23] が特に好ましい。

30

【0022】

上記 (I I) 成分であるスルホン酸エステル化合物は、種々の方法により製造できる。例えば、上記式 [6] の化合物は、特許文献 1 の段落 [0107] ~ [0116] に記載の製法で得ることができる。他のスルホン酸エステル化合物についても、対応する原料を変更することで同様の製法で得ることができる。

【0023】

上記 (I) ~ (I V) の総量に対する、上記 (I) の含有量が、0.005 ~ 12.0 質量%であることが好ましい。該含有量が 12.0 質量%を超えると、電解液の粘度が増大し、低温時に特性が低下する恐れがあり、また、0.005 質量%未満の場合、被膜の形成が不十分となり、特性向上効果が発現し難くなる恐れがある。

40

【0024】

上記 (I) ~ (I V) の総量に対する、上記 (I I) の含有量が、0.01 ~ 10.0 質量%であることが好ましく、0.1 ~ 5.0 質量%であることがより好ましく、0.2 ~ 1.5 質量%であることが特に好ましい。

【0025】

上記 (I I I) 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 1 つであることが好ましい。環状カーボネートが含まれていることが更に好ましく、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート

50

、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートから選ばれる一種以上を含有させることが好ましい。

【0026】

上記(IV)が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 $2 \leq x \leq 20$ 及び $2 \leq y \leq 20$)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 LiSO_3F 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 NaAlO_2 、 NaAlCl_4 、 $\text{NaN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ここで、 $2 \leq x \leq 20$ 及び $2 \leq y \leq 20$)、 NaCl 、 NaI 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、及び NaSO_3F からなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

また、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合には、上記(IV)として、少なくとも LiPF_6 を含有することが好ましい。 LiPF_6 と、それ以外の(IV)成分とを併用する場合、当該それ以外の(IV)成分として、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、及び LiSO_3F からなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

また、ナトリウムイオン電池の場合には、上記(IV)として、少なくとも NaPF_6 を含有することが好ましい。 NaPF_6 と、それ以外の(IV)成分とを併用する場合、当該それ以外の(IV)成分として、 NaBF_4 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 NaAlO_2 、 NaAlCl_4 、 NaCl 、 NaI 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、及び NaSO_3F からなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

【0027】

上記非水系電解液には、更に、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、1,6-ジイソシアナトヘキサン、エチニルエチレンカーボネート、trans-ジフルオロエチレンカーボネート、プロパンサルトン、プロペンサルトン、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキソド、4-プロピル-1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキソド、メタンスルホニルフルオリド、メチレンメタンジスルホネート、1,2-エタンジスルホン酸無水物、トリス(トリメチルシリル)ボレート、スクシノニトリル、(エトキシ)ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、メタンスルホニルフルオリド、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、フルオロベンゼン、及び、シクロヘキシルベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1つの添加剤を含有させてもよい。

【0028】

また、本発明は、少なくとも正極と、負極と、上記の非水系電解液とを備えた、非水系電解液二次電池に関するものである。

【発明の効果】

【0029】

本発明によると、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をよりバランス良く向上することができる非水系電解液、及び、当該非水系電解液を備えた非水系電解液二次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】

【0030】

以下、本発明について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0 0 3 1 】

1. 非水系電解液について

本発明の非水系電解液は、(I) 上記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩から選ばれる少なくとも1種、(I I) 上記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物、(I I I) 非水有機溶媒又はイオン液体、及び、(I V) 溶質とを含む。

【 0 0 3 2 】

(I) 上記一般式 [1] で示されるイミドアニオンを有する塩について

上記一般式 [1] において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはフッ素原子であることが重要である。理由は定かではないが、少なくとも1つはフッ素原子でないと該電解液を用いた電池の内部抵抗を抑制する効果が十分でない。

【 0 0 3 3 】

また、上記一般式 [1] において、 $R^1 \sim R^4$ で表される、アルキル基及びアルコキシ基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基、及び1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル基等の炭素数が1 ~ 10のアルキル基や含フッ素アルキル基、及びこれらの基から誘導されるアルコキシ基が挙げられる。

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

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

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

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

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

【 0 0 3 4 】

上記一般式 [1] で表されるイミドアニオンを有する塩の陰イオンとしては、より具体的には、例えば、以下の化合物 No. 1 ~ No. 9 等が挙げられる。但し、本発明で用いられるイミドアニオンを有する塩は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

【 0 0 3 5 】

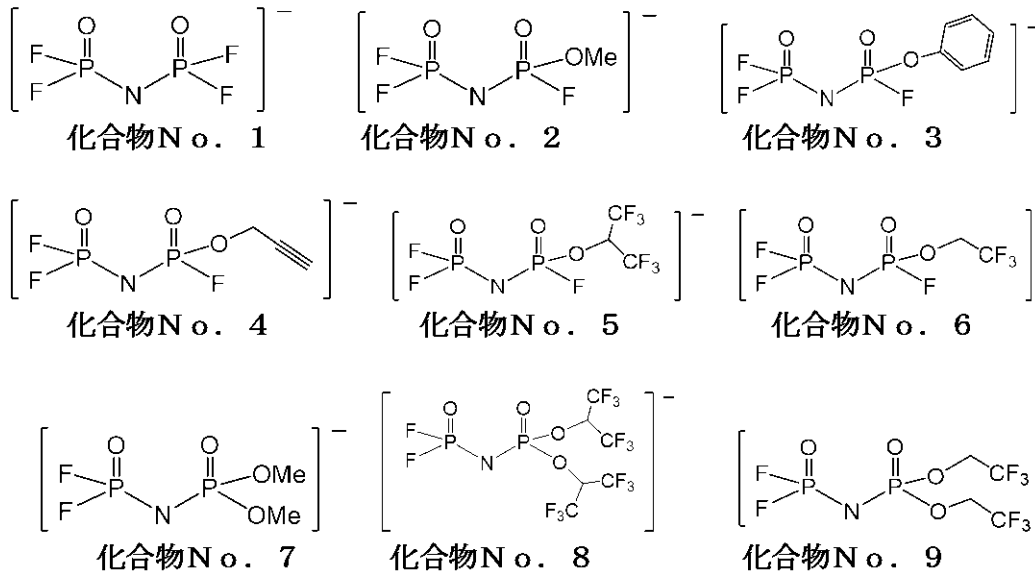
10

20

30

40

50



10

【0036】

上記一般式[1]において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つがフッ素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つがフッ素原子を含んでもよい炭素数6以下の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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。上記の炭素数が6より多いと、電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。上記の炭素数が6以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、2-プロピニル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、及びこれらの基から誘導されるアルコキシ基やアルケニルオキシ基やアルキニルオキシ基から選ばれる少なくとも1つの基であると、サイクル特性及び内部抵抗特性をバランスよく発揮できる非水系電解液二次電池が得られるため好ましい。その中でも、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をともに向上する観点から、上記化合物No.1、No.2、No.3、及びNo.5が特に好ましい。

20

30

【0037】

上記一般式[1]で示されるイミドアニオンを有する塩は、高純度であることが好ましく、特に、電解液中に溶解させる前の原料として当該イミドアニオンを有する塩中のCl(塩素)の含有量が5000質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1000質量ppm以下、更に好ましくは100質量ppm以下である。Cl(塩素)が高濃度に残留するイミドアニオンを有する塩を用いると電池部材を腐食させてしまう傾向があるため好ましくない。

40

【0038】

上記一般式[1]で示されるイミドアニオンを有する塩は、種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、以下の方法で得ることができる。

対応するリン酸アミド($H_2NP(=O)R^1R^2$)と、対応するホスホリルハライド($P(=O)R^3R^4X$; Xはハロゲン原子)を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させる方法。

また、特開2010-254554号公報で示されるように、有機塩基又は無機塩基の存在下、対応するハロゲン化ホスホリルとアンモニアを反応させイミドアニオンを得る方法を採用することもできる。更に、当該方法によって、イミドアニオンを得た後に、対応する置換基(アルコキシド等)を導入することもできる。

50

【 0 0 3 9 】

(I) 上記一般式 [2] で示されるイミドアニオンを有する塩について

上記一般式 [2] において、 $R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つはフッ素原子であることが重要である。理由は定かではないが、少なくとも1つはフッ素原子でないと該電解液を用いた電池の内部抵抗を抑制する効果が十分でない。

【 0 0 4 0 】

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

10

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

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

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

20

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

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

【 0 0 4 1 】

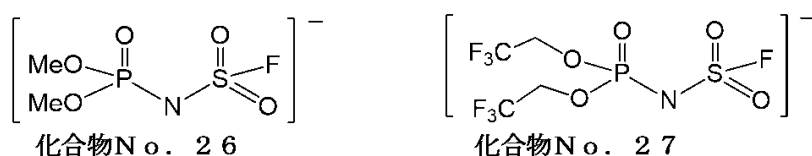
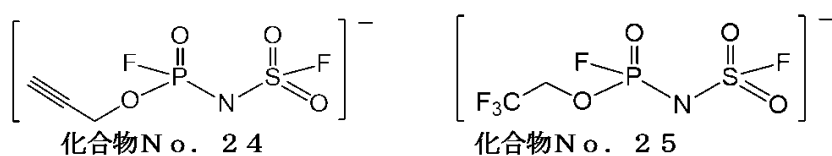
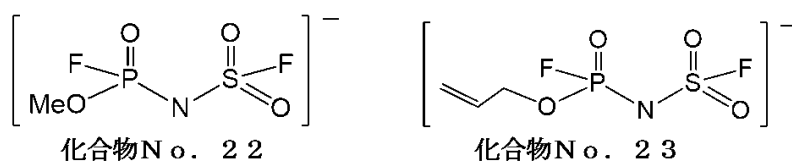
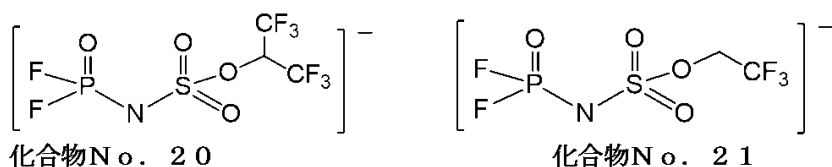
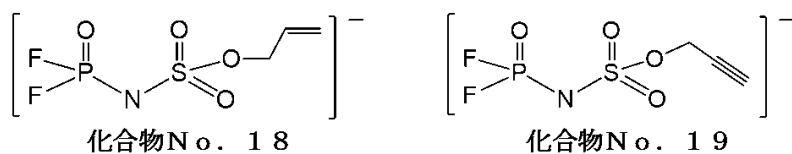
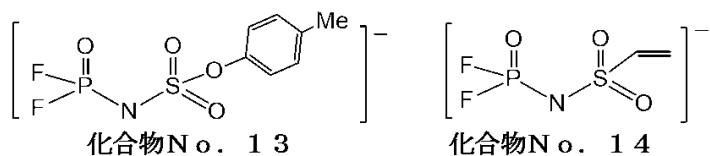
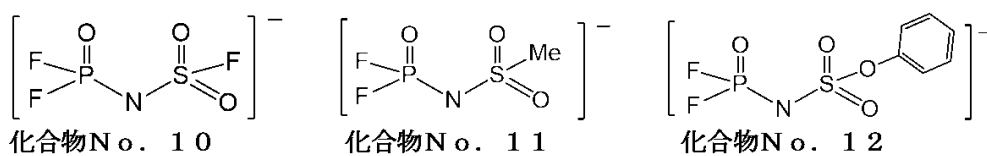
上記一般式 [2] で表されるイミドアニオンを有する塩の陰イオンとしては、より具体的には、例えば、以下の化合物No. 10 ~ No. 27等が挙げられる。但し、本発明で用いられるイミドアニオンを有する塩は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

30

【 0 0 4 2 】

40

50



【 0 0 4 3 】

上記一般式 [2] において、 $R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つがフッ素原子であり、 $R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つがフッ素原子を含んでもよい炭素数6以下の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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。上記の炭素数が6より多いと、電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。上記の炭素数が6以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、2-プロピニル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフル

10

20

30

40

50

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, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル基、及びこれらの基から誘導されるアルコキシ基やアルケニルオキシ基やアルキニルオキシ基から選ばれる少なくとも1つの基であると、サイクル特性及び内部抵抗特性をバランスよく発揮できる非水系電解液二次電池が得られるため好ましい。その中でも、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をとともに向上する観点から、上記化合物 No. 10、No. 11、No. 14、及び No. 15 が特に好ましい。

【0044】

上記一般式 [2] で示されるイミドアニオンを有する塩は、高純度であることが好ましく、特に、電解液中に溶解させる前の原料として当該イミドアニオンを有する塩中の Cl (塩素) の含有量が 5000 質量 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 1000 質量 ppm 以下、更に好ましくは 100 質量 ppm 以下である。Cl (塩素) が高濃度に残留するイミドアニオンを有する塩を用いると電池部材を腐食させてしまう傾向があるため好ましくない。

10

【0045】

上記一般式 [2] で示されるイミドアニオンを有する塩は、種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、以下の方法で得ることができる。

対応するリン酸アミド ($H_2NP(=O)R^5R^6$) と、対応するスルホニルハライド (R^7SO_2X ; X はハロゲン原子) を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させる方法。

対応するスルホニルアミド ($H_2NSO_2R^7$) と対応するホスホリルハライド ($R^5R^6P(=O)X$; X はハロゲン原子) を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させる方法。

20

また、例えば、CN101654229A、CN102617414A で示されるように、対応するイミドアニオンを有する塩のフッ素原子の部位がフッ素原子以外のハロゲン原子であるイミドアニオンを有する塩を上記方法で得た後、フッ素化することによって得ることができる。

【0046】

本発明で用いる (I) イミドアニオンを有する塩の添加量は、上記 (I) ~ (IV) の総量に対して、好適な下限は 0.005 質量% 以上、好ましくは 0.05 質量% 以上、更に好ましくは 0.1 質量% 以上であり、また、好適な上限は 12.0 質量% 以下、好ましくは 6.0 質量% 以下、更に好ましくは 3.0 質量% 以下である。

上記添加量が 0.005 質量% を下回ると、電池特性を向上させる効果が十分に得られ難いため好ましくない。一方、上記添加量が 12.0 質量% を超えると、電解液の粘度が増大し、低温時に特性が低下する恐れがある。これらのイミドアニオンを有する塩は、12.0 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

【0047】

(II) 上記一般式 [3] で表されるスルホン酸エステル化合物について

上記一般式 [3] で示されるスルホン酸エステル化合物としては、内部抵抗が低くなりやすいという観点から、スルホン基の位の炭素原子に結合する炭素数がより少ない一般式 [4] 又は、一般式 [5] で示されるスルホン酸エステル化合物が好ましい。更に、一般式 [4] の R_k 及び R_l 、一般式 [5] の R_p 及び R_q は、いずれも水素原子であることがより好ましい。

40

【0048】

同様の観点から、一般式 [4] の R_j 、一般式 [5] の R_r は、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数 6 以下の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、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。上記の炭素数が 6 より多いと、電極上に皮膜を形成した際の内部抵抗が比較的大きい傾向がある。上記の炭素数が 6 以下であると、上記の内部抵抗がより小さい傾向があるため好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、2 - プロピニル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、2, 2 - ジフルオロエチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピル基、及びこれら

50

の基から誘導されるアルコキシ基やアルケニルオキシ基やアルキニルオキシ基から選ばれる少なくとも1つの基であると、貯蔵特性及び内部抵抗特性をバランスよく発揮できる非水系電解液二次電池が得られるため好ましい。

【0049】

上記一般式〔3〕で示されるスルホン酸エステル化合物は、高純度であることが好ましく、特に、電解液中に溶解させる前の原料として当該スルホン酸エステル化合物中のCl（塩素）の含有量が5000質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1000質量ppm以下、更に好ましくは100質量ppm以下である。Cl（塩素）が高濃度に残留するスルホン酸エステル化合物を用いると電池部材を腐食させてしまう傾向があるため好ましくない。

10

【0050】

本発明で用いる（II）スルホン酸エステル化合物の添加量は、上記（I）～（IV）の総量に対して、好適な下限は0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また、好適な上限は10.0質量%以下、好ましくは5.0質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下である。

上記添加量が0.01質量%を下回ると、電池特性を向上させる効果が十分に得られ難いため好ましくない。一方、上記添加量が10.0質量%を超えると、それ以上の効果は得られずに無駄であるだけでなく、過剰な皮膜形成により抵抗が増加し電池性能の劣化を引き起こし易いため好ましくない。これらのスルホン酸エステル化合物は、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。

20

【0051】

（III）非水有機溶媒について

（III）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。具体例としては、プロピレンカーボネート（以下、「PC」と記載する場合がある）、エチレンカーボネート（以下、「EC」と記載する場合がある）、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート（以下、「DEC」と記載する場合がある）、ジメチルカーボネート（以下、「DMC」と記載する場合がある）、エチルメチルカーボネート（以下、「EMC」と記載する場合がある）等の鎖状カーボネート、

ブチロラクトン、バレロラクトン等の環状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル（以下、「EP」と記載する場合がある）等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホン化合物やスルホキシド化合物等が挙げられる。また、非水有機溶媒とはカテゴリーが異なるがイオン液体等も挙げることができる。また、本発明に用いる非水有機溶媒は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。これらの中ではその酸化還元に対する電気化学的な安定性と熱や上記溶質との反応に関わる化学的安定性の観点から、特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

30

例えば、非水有機溶媒として、誘電率の高い環状カーボネートから1種類以上と、液粘度が低い鎖状カーボネートもしくは鎖状エステルから1種類以上とを含有すると、電解液のイオン伝導度が高まるため好ましい。具体的には、以下の組合せを含むものがより好ましい。

40

- （1）ECとEMCの組合せ、
- （2）ECとDECの組合せ、
- （3）ECとDMCとEMCの組合せ、
- （4）ECとDECとEMCの組合せ、
- （5）ECとEMCとEPの組合せ、
- （6）PCとDECの組合せ、

50

- (7) PCとEMCの組合せ、
- (8) PCとEPの組合せ、
- (9) PCとDMCとEMCの組合せ、
- (10) PCとDECとEMCの組合せ、
- (11) PCとDECとEPの組合せ、
- (12) PCとECとEMCの組合せ、
- (13) PCとECとDMCとEMCの組合せ、
- (14) PCとECとDECとEMCの組合せ、
- (15) PCとECとEMCとEPの組合せ

【0052】

(IV) 溶質について

本発明の非水系電解液の溶質の具体例としては、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2$) (ここで、 $2 \leq x \leq 20$ 及び $2 \leq y \leq 20$)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 LiSO_3F 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ などに代表される電解質塩が挙げられ、ナトリウムイオン電池の場合には、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 NaAlO_2 、 NaAlCl_4 、 $\text{NaN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2$) (ここで、 $2 \leq x \leq 20$ 及び $2 \leq y \leq 20$)、 NaCl 、 NaI 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 、 NaSO_3F 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{NaPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{NaB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{NaBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ などに代表される電解質塩が挙げられる。これらの溶質は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。中でも、電池としてのエネルギー密度、出力特性、寿命等から考えると、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合には、上記(IV)として、少なくとも LiPF_6 を含有することが好ましい。また、 LiPF_6 と、それ以外の(IV)成分とを併用する場合、当該それ以外の(IV)成分としては、 LiBF_4 、 LiSbPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、及び LiSO_3F からなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

また、ナトリウムイオン電池の場合には、上記(IV)として、少なくとも NaPF_6 を含有することが好ましい。 NaPF_6 と、それ以外の(IV)成分とを併用する場合、当該それ以外の(IV)成分として、 NaBF_4 、 NaSbF_6 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 NaAlO_2 、 NaAlCl_4 、 NaCl 、 NaI 、 $\text{NaPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 NaPO_2F_2 、及び NaSO_3F からなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。

【0053】

(IV) 溶質の濃度については、特に制限はないが、好適な下限は 0.5 mol/L 以上、好ましくは 0.7 mol/L 以上、更に好ましくは 0.9 mol/L 以上であり、また、好適な上限は 2.5 mol/L 以下、好ましくは 2.0 mol/L 以下、更に好ましくは 1.5 mol/L 以下の範囲である。 0.5 mol/L を下回るとイオン伝導度が低下することにより非水系電解液二次電池のサイクル特性、出力特性が低下する傾向があり、一方、 2.5 mol/L を超えると非水系電解液の粘度が上昇することにより、やはり

10

20

30

40

50

イオン伝導度を低下させる傾向があり、非水系電解液二次電池のサイクル特性、出力特性を低下させる恐れがある。

【 0 0 5 4 】

一度に多量の上記溶質を非水溶媒に溶解すると、溶質の溶解熱のため非水系電解液の温度が上昇することがある。該液温が著しく上昇すると、フッ素原子を含有するリチウム塩の分解が促進されてフッ化水素が生成する恐れがある。フッ化水素は電池性能の劣化の原因となるため好ましくない。このため、該溶質を非水溶媒に溶解する際の液温は特に限定されないが、 $-20 \sim 80$ が好ましく、 $0 \sim 60$ がより好ましい。

【 0 0 5 5 】

その他添加剤について

以上が本発明の非水系電解液の基本的な構成についての説明であるが、本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水系電解液に一般的に用いられる添加剤を任意の比率で添加しても良い。具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ピフェニル、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、フルオロベンゼン、ビニレンカーボネート（以降「*V C*」と記載する場合がある）、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フルオロエチレンカーボネート（以降「*F E C*」と記載する場合がある）、*1, 6*-ジイソシアナトヘキサン、エチルエチレンカーボネート、*trans*-ジフルオロエチレンカーボネート、プロパンサルトン、プロペンスルトン、ジメチルビニレンカーボネート、*1, 3, 2*-ジオキサチオラン-*2, 2*-ジオキソド、*4*-プロピル-*1, 3, 2*-ジオキサチオラン-*2, 2*-ジオキソド、メチレンメタンジスルホネート、*1, 2*-エタンジスルホン酸無水物、トリス（トリメチルシリル）ボレート、スクシノニトリル、（エトキシ）ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、メタンスルホニルフルオリド等が挙げられる。また、上記溶質（リチウム塩、ナトリウム塩）や上記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩（リチウム塩、ナトリウム塩）以外のアルカリ金属塩を添加剤として用いてもよい。具体的には、アクリル酸リチウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸ナトリウムなどのカルボン酸塩、リチウムメチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェートなどの硫酸エステル塩などが挙げられる。

また、リチウムポリマー電池と呼ばれる非水系電解液二次電池に使用される場合のように非水系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 5 6 】

また、本発明の非水系電解液は、要求特性に応じて、複数種類の、上記溶質（リチウム塩、ナトリウム塩）や、上記一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩（リチウム塩、ナトリウム塩）を併用して、アルカリ金属塩の合計を4種以上としてもよい。

例えば、4種のリチウム塩を含有する場合は、第1の溶質として $LiPF_6$ を用い、更に第2の溶質として、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 LiI 、 $LiPF_2(C_2O_4)_2$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)$ 、 $LiP(C_2O_4)_3$ 、 $LiBF_2(C_2O_4)$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiPO_2F_2$ 、及び $LiSO_3F$ などから1種用い、一般式 [1] 及び [2] で示されるイミドアニオンを有する塩として上記化合物 *No. 1* ~ *27* などのリチウム塩から2種用いることや、

第1の溶質として $LiPF_6$ を用い、更に上記第2の溶質から2種用い、上記イミドアニオンを有するリチウム塩から1種用いることが考えられる。

具体的には、

(1) $LiPF_6$ と化合物 *No. 1* のリチウム塩と化合物 *No. 2* のリチウム塩と $LiPF_2(C_2O_4)_2$ の組み合わせ、

(2) $LiPF_6$ と化合物 *No. 1* のリチウム塩と化合物 *No. 5* のリチウム塩と $LiPO_2F_2$ の組み合わせ、

(3) $LiPF_6$ と化合物 *No. 1* のリチウム塩と化合物 *No. 10* のリチウム塩と LiP

10

20

30

40

50

O_2F_2 との組み合わせ、

(4) $LiPF_6$ と化合物No. 10のリチウム塩と $LiPF_2(C_2O_4)_2$ と $LiPO_2F_2$ の組み合わせ、

のように4種のリチウム塩を含有すると、低温時の内部抵抗の上昇を抑制する効果が、より大きいので好ましい。

また、必要に応じてそれら以外の上記添加剤を更に併用添加してもよい。

更に、上記アルカリ金属塩の合計を5種以上としてもよい。例えば、5種のリチウム塩を含有する場合は、第1の溶質として $LiPF_6$ を用い、更に上記第2の溶質から1種用い、上記化合物No. 1~27などのリチウム塩から3種用いることや、第1の溶質として $LiPF_6$ を用い、更に上記第2の溶質から2種用い、上記化合物No. 1~27などのリチウム塩から2種用いることや、第1の溶質として $LiPF_6$ を用い、更に上記第2の溶質から3種用い、上記化合物No. 1~27などのリチウム塩から1種用いることが考えられる。

10

具体的には、

(1) $LiPF_6$ と化合物No. 1のリチウム塩と化合物No. 4のリチウム塩と $LiPF_4(C_2O_4)$ と $LiPF_2(C_2O_4)_2$ との組み合わせ、

(2) $LiPF_6$ と化合物No. 10のリチウム塩と $LiBF_2(C_2O_4)$ と $LiPO_2F_2$ と $LiSO_3F$ の組み合わせ、

(3) $LiPF_6$ と化合物No. 1のリチウム塩と化合物No. 2のリチウム塩と化合物No. 15のリチウム塩と $LiPO_2F_2$ との組み合わせ、

20

(4) $LiPF_6$ と化合物No. 14のリチウム塩と $LiPF_4(C_2O_4)$ と $LiPF_2(C_2O_4)_2$ と $LiPO_2F_2$ との組み合わせ、

(5) $LiPF_6$ と化合物No. 15のリチウム塩と $LiBF_2(C_2O_4)$ と $LiPO_2F_2$ と $LiSO_3F$ の組み合わせ、

のように5種のリチウム塩を含有すると、低温時の内部抵抗の上昇を抑制する効果が、より大きいので好ましい。また、必要に応じてそれら以外のリチウム塩(上記添加剤)を更に併用添加してもよい。

【0057】

2. 非水系電解液二次電池について

次に本発明の非水系電解液二次電池の構成について説明する。本発明の非水系電解液二次電池は、上記の本発明の非水系電解液を用いることが特徴であり、その他の構成部材には一般の非水系電解液二次電池に使用されているものが用いられる。即ち、リチウムの吸蔵及び放出が可能な正極及び負極、集電体、セパレータ、容器等から成る。

30

【0058】

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

炭素材料とは、例えば、易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素(ハードカーボン)や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解性炭素、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵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、材料表面と電解液との反応性が低くなるため、より好ましい。

40

【0059】

50

正極材料としては、特に限定されないが、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物の Co 、 Mn 、 Ni 等の遷移金属が複数混合したもの、それらのリチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部が他の遷移金属以外の金属に置換されたもの、オリビンと呼ばれる LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 等の遷移金属のリン酸化合物、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物、 TiS_2 、 FeS 等の硫化物、あるいはポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、及びポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマー、カーボン材料等が使用される。

【0060】

10

正極や負極材料には、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、黒鉛、結着材としてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、SBR樹脂、ポリイミド等が加えられ、シート状に成型されることにより電極シートにすることができる。

【0061】

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

【0062】

以上の各要素からコイン形、円筒形、角形、アルミラミネートシート型等の形状の非水系電解液二次電池が組み立てられる。

20

【0063】

また、非水系電解液二次電池は、以下に記載するような、(ア)上記の非水系電解液と、(イ)正極と、(ウ)負極と、(エ)セパレータとを備える非水系電解液二次電池であってもよい。

【0064】

〔(イ)正極〕

(イ)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。

【0065】

[正極活物質]

30

非水系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、(イ)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。

【0066】

((A)リチウム遷移金属複合酸化物)

正極活物質(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。

40

【0067】

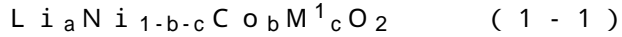
リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 や Mg 、 Zr 、 Al 、 Ti 等の異種元素を添加したコバルト酸リ

50

チウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 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。

【0068】

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(1-1)で示される。



式(1-1)中、 M^1 はAl、Fe、Mg、Zr、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、 a は0.9 a 1.2であり、 b 及び c は、0.01 b 0.3及び0 c 0.1の条件を満たす。

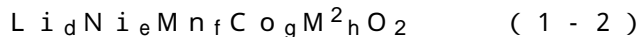
これらは、例えば、特開2009-137834号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。具体的には、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0069】

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、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0070】

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(1-2)で示されるリチウム含有複合酸化物が挙げられる。



式(1-2)中、 M^2 はAl、Fe、Mg、Zr、Ti、B及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、 d は0.9 d 1.2であり、 e 、 f 、 g 及び h は、 $e + f + g + h = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.9$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、及び $h \geq 0$ の条件を満たす。

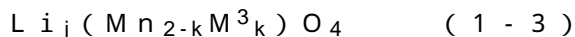
リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物は、構造安定性を高め、リチウム二次電池における高温での安全性を向上させるためにマンガンを一般式(1-2)に示す範囲で含有するものが好ましく、特にリチウムイオン二次電池の高率特性を高めるためにコバルトを一般式(1-2)に示す範囲で更に含有するものがより好ましい。

具体的には、例えば、4.3V以上に充放電領域を有する、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}]\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0071】

((B)スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物)

正極活物質(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^3 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 j 1.15であり、 k は、0 k 0.20である。

具体的には、例えば、 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。

【0072】

((C)リチウム含有オリビン型リン酸塩)

正極活物質(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。

10

20

30

40

50



式(1-4)中、 M^4 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、 $0 < n < 1$ 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。

【0073】

((D) リチウム過剰層状遷移金属酸化物)

正極活物質(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^5 は、平均酸化数が 3^+ である少なくとも1種の金属元素であり、 M^6 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^5 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^6 は、好ましくは、Mn、Zr、Tiから選ばれる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。

この一般式(1-5)で表される正極活物質(D)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号明細書)。

これら正極活物質は、例えば特開2008-270201号公報、WO2013/118661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調製することができる。

【0074】

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 、 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。

【0075】

[正極集電体]

(イ)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。

【0076】

[正極活物質層]

(イ)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、又はスチレンブタジエンゴム(SBR)樹脂等が挙げられる。

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、炭素繊維、又は黒鉛(粒状黒鉛や鱗片状黒鉛)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。

【0077】

((ウ) 負極)

10

20

30

40

50

(ウ)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。

【0078】

[負極活物質]

非水系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、(ウ)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ーブ・脱ドーブ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を超える炭素材料、(G)Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属の酸化物、(H)Si、Sn及び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

10

【0079】

((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

20

【0080】

((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)、メソフェーズ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。

30

【0081】

((G)Si、Sn及びAlから選ばれる1種以上の金属の酸化物)負極活物質である(G)Si、Sn及び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、前記構造を有する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。

40

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。

【0082】

((H)Si、Sn及び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)

負極活物質である(H)Si、Sn及び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、ケイ素、スズ、アルミニウム等の金属、ケイ素合金、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。

50

これらの好ましい具体例としては、WO2004/100293号公報や、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、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。

更に、例えば、WO2004/042851号、WO2007/083155号等の公報に記載される、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。

10

【0083】

(I)リチウムチタン酸化物)

負極活物質(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、ラムスデ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、 $Li_{4+}Ti_5O_{12}$ (は充放電反応により0から3の範囲内で変化する)を挙げることができる。また、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウムとしては、例えば、 $Li_{2+}Ti_3O_7$ (は充放電反応により0から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

20

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、非水系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、非水系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、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。

30

【0084】

[負極集電体]

(ウ)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、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。

【0085】

[負極活物質層]

(ウ)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。

40

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、又はスチレンブタジエンゴム(SBR)樹脂等が挙げられる。

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、炭素繊維、又は黒鉛(粒状黒鉛や鱗片状黒鉛)等の炭素材料を用いることができる。

【0086】

[電極((イ)正極及び(ウ)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

50

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。

【0087】

〔(エ)セパレータ〕

上記の非水系電解液二次電池は、(エ)セパレータを備える。(イ)正極と(ウ)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、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

【0088】

〔外装体〕

非水系電解液二次電池を構成するにあたり、非水系電解液二次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。

20

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。

【0089】

本実施形態にかかる非水系電解液二次電池の構成は、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、非水系電解液とが、外装体に内包されている構成とすることができる。非水系電解液二次電池の形状は、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。

30

【実施例】

【0090】

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。

【0091】

<リチウムイオン電池について>

(電解液No. 1 Li1 - [6] 1の作製)

(III)非水有機溶媒として、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネートと、エチルメチルカーボネートとの体積比2.5 : 4 : 3.5の混合溶媒を用い、該溶媒中に、(IV)溶質としてLiPF₆、(I)イミドアニオンを有する塩として化合物No. 1のリチウム塩(電解液中に溶解させる前の原料としての当該イミドアニオンを有する塩中のCl含有量は40質量ppm)、及び(II)スルホン酸エステル化合物として式[6]の化合物を、それぞれ表1に記載の濃度となるように溶解し、電解液No. 1 Li1 - [6] 1を調製した。上記の調製は、液温を20 ~ 30 の範囲に維持しながら行った。なお、電解液中の遊離酸濃度は35質量ppmであった。

40

【0092】

50

【表 1】

電解液No.	(I)		(II)		(III)	(IV)		その他の 添加剤又は成分	
	対カチオン	イミドアニオン 化合物No.	濃度 [質量%]	化合物 No.		濃度 [質量%]	種類	濃度 [mol/L]	種類
1Li1-[6]1	Li ⁺	1	1.000	[6]	1.000	EC/ DMC/ EMC =2.5/4 /3.5 体積 比	LiPF ₆	なし	-
1Li1-[7]1									
1Li1-[11]1									
1Li1-[13]1									
1Li1-[15]1									
1Li1-[16]1									
1Li1-[17]1									
1Li1-[18]1									
1Li1-[19]1									
1Li1-[20]1									
1Li1-[21]1									
1Li1-[22]1									
1Li1-[23]1									
10Li1-[6]1									
10Li1-[7]1									
10Li1-[16]1									
10Li1-[23]1									
11Li1-[6]1									
11Li1-[7]1									
11Li1-[16]1									
11Li1-[23]1									
15Li1-[6]1									
15Li1-[7]1									
15Li1-[16]1									
15Li1-[23]1									
0-[6]1-LFSI1	なし		-	[6]	1.000			LFSI	1.000
0-[7]1-LFSI1									
0-[11]1-LFSI1									
0-[13]1-LFSI1									
0-[15]1-LFSI1									
0-[16]1-LFSI1									
0-[17]1-LFSI1									
0-[18]1-LFSI1									
0-[19]1-LFSI1									
0-[20]1-LFSI1									
0-[21]1-LFSI1									
0-[22]1-LFSI1									
0-[23]1-LFSI1									

10

20

30

【0093】

(電解液No. 1Li1-[7]1~1Li1-[23]1、電解液No. 10Li1-[6]1~10Li1-[23]1、電解液No. 11Li1-[6]1~11Li1-[23]1、及び電解液No. 15Li1-[6]1~15Li1-[23]1の作製) 表1に示すように、

40

(I) イミドアニオンを有する塩として、化合物No. 1のリチウム塩の代わりに、それぞれ化合物No. 10、11、及び15のリチウム塩(電解液中に溶解させる前の原料としての当該イミドアニオンを有する塩中のCl含有量はいずれも約40質量ppm)を用いること、や

(II) スルホン酸エステル化合物として、式[6]の化合物の代わりに、それぞれ式[7]、[11]、[13]、及び[15]~[23]の化合物を用いること、

以外は電解液No. 1Li1-[6]1と同様に各種電解液を調製した。なお、いずれの

50

電解液中の遊離酸濃度も約40質量ppmであった。

【0094】

(電解液No. 0 - [6]1 - LiFSI1 ~ 0 - [23]1 - LiFSI1の作製)

表1に示すように、(I)イミドアニオンを有する塩を用いずに、代わりにLiFSIを表1に記載の濃度となるように溶解した以外は電解液No. 1 Li1 - [6]1 ~ 1 Li1 - [23]1と同様に電解液No. 0 - [6]1 - LiFSI1 ~ 0 - [23]1 - LiFSI1を調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約45質量ppmであった。

【0095】

(電解液No. 2 Li1 - [6]1 ~ 27 Li1 - [6]1の作製)

表2に示すように、(I)イミドアニオンを有する塩として、化合物No. 1のリチウム塩の代わりに、それぞれ化合物No. 2、3、5、8、9、12 ~ 14、及び16 ~ 27のリチウム塩(電解液中に溶解させる前の原料としての当該イミドアニオンを有する塩中のCl含有量はいずれも約40質量ppm)を用いた以外は電解液No. 1 Li1 - [6]1と同様に電解液No. 2 Li1 - [6]1 ~ 27 Li1 - [6]1を調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約40質量ppmであった。

【0096】

10

20

30

40

50

【表 2】

電解液No.	(I)		(II)		(III) 種類	(IV)		その他の 添加剤又は成分	
	対カチオン	イトリアニオン 化合物No.	濃度 [質量%]	化合物 No.		濃度 [質量%]	種類	濃度 [mol/L]	種類
2Li1-[6]1	Li ⁺	2	1.000	[6]	EC/ DMC/ EMC =2.5/4 /3.5 体積 比	LiPF ₆	1.000	なし	-
3Li1-[6]1		3							
5Li1-[6]1		5							
8Li1-[6]1		8							
9Li1-[6]1		9							
12Li1-[6]1		12							
13Li1-[6]1		13							
14Li1-[6]1		14							
16Li1-[6]1		16							
17Li1-[6]1		17							
18Li1-[6]1		18							
19Li1-[6]1		19							
20Li1-[6]1		20							
21Li1-[6]1		21							
22Li1-[6]1		22							
23Li1-[6]1		23							
24Li1-[6]1		24							
25Li1-[6]1		25							
26Li1-[6]1		26							
27Li1-[6]1		27							

10

20

30

40

【0097】

((I) 成分の濃度、又は (I I) 成分の濃度を変えた電解液の作製)

表 3 に示すように (I) 成分の濃度や、(I I) 成分の濃度を変更した以外は電解液 N o . 1 L i 1 - [6] 1 と同様に電解液をそれぞれ調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約 4 0 質量 p p m であった。

【0098】

50

【表 3】

電解液No.	(I)		(II)		(III)	(IV)		その他の 添加剤又は成分		
	対カチオン	イノアニオン 化合物No.	濃度 [質量%]	化合物 No.		濃度 [質量%]	種類	濃度 [mol/L]	種類	濃度 [質量%]
0-[6]1	なし									
1L10.004-[6]1			0.004							
1L10.03-[6]1			0.030							
1L10.08-[6]1			0.080							
1L10.3-[6]1		1	0.300							
1L11-[6]1			1.000							
1L12.5-[6]1			2.500							
1L15-[6]1			5.000							
1L18-[6]1			8.000							
1L113-[6]1			13.000	[6]	1.000					
10L10.5-[6]1			0.500							
10L11-[6]1		10	1.000							
10L12.5-[6]1			2.500							
11L10.5-[6]1			0.500							
11L11-[6]1		11	1.000							
11L12.5-[6]1			2.500							
15L10.5-[6]1			0.500							
15L11-[6]1		15	1.000							
15L12.5-[6]1			2.500							
1L11-0		1								
10L11-0		10	1.000	なし						
11L11-0		11								
15L11-0		15								
1L11-[6]0.008										0.008
1L11-[6]0.05										0.050
1L11-[6]0.15										0.150
1L11-[6]0.3										0.300
1L11-[6]0.5										0.500
1L11-[6]0.8										0.800
1L11-[6]1										1.000
10L11-[6]0.3		10	1.000	[6]						0.300
10L11-[6]0.5										0.500
11L11-[6]0.3		11								0.300
11L11-[6]0.5										0.500
15L11-[6]0.3		15								0.300
15L11-[6]0.5										0.500

10

20

30

【0099】

[実施例1-1~1-25及び比較例1-1~1-13]

表1に記載の電解液を用いてLiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂を正極材料、黒鉛(ケイ素含有)を負極材料としてセルを作製し、貯蔵後の放電容量維持率と内部抵抗特性を評価した。評価結果を表4に示す。なお、試験用セルは以下のように作製した。

【0100】

LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂粉末90質量%にバインダーとして5質量%のポリフッ化ビニリデン(以下「PVDF」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、更にN-メチルピロリドンを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより、試験用正極体とした。

また、黒鉛粉末85質量%に、ケイ素粉末5質量%、バインダーとして10質量%のP

40

50

VDFを混合し、更にN-メチルピロリドンを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、120 で12時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。

そして、ポリエチレン製セパレータに電解液を浸み込ませてアルミラミネート外装の50 mA hセルを組み立てた。

【0101】

[高温貯蔵特性評価]

25 において、0.2 mA/cm²の定電流で、4.3 Vまで充電した後、0.2 mA/cm²の定電流で3.0 Vまで放電した。同じ充放電を10サイクル繰り返した。10サイクル目の放電容量を初期放電容量と定義する。このあと、0.2 mA/cm²の定電流で、4.3 Vまで充電後、4.3 Vの定電圧で電流値が0.1 mA/cm²になるまで充電した。これを65 で4週間保存し、電池を室温まで冷却させた後、25 において、0.2 mA/cm²の定電流で3.0 Vまで放電させた。0.2 mA/cm²の定電流で、4.3 Vまで充電後、4.3 Vの定電圧で電流値が0.1 mA/cm²になるまで充電した後、0.2 mA/cm²の定電流で3.0 Vまで放電した。このときの放電容量を回復容量と定義する。貯蔵時における容量維持率を下記式で求めた。

< 貯蔵時における容量維持率 >

貯蔵時における容量維持率(%) = (回復容量 / 初期放電容量) × 100

【0102】

[貯蔵後の内部抵抗特性評価]

上記の回復容量を求めた後のセルを用いて、0.2 mA/cm²の定電流で、4.3 Vまで充電後、4.3 Vの定電圧で電流値が0.1 mA/cm²になるまで充電したあと、-20 の環境温度で電池の内部抵抗を測定した。

【0103】

10

20

30

40

50

【表 4】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
実施例1-1	1Li1-[6]1	109	80
実施例1-2	1Li1-[7]1	103	92
実施例1-3	1Li1-[11]1	102	94
実施例1-4	1Li1-[13]1	113	81
実施例1-5	1Li1-[15]1	102	90
実施例1-6	1Li1-[16]1	103	89
実施例1-7	1Li1-[17]1	107	88
実施例1-8	1Li1-[18]1	101	91
実施例1-9	1Li1-[19]1	105	88
実施例1-10	1Li1-[20]1	107	89
実施例1-11	1Li1-[21]1	105	91
実施例1-12	1Li1-[22]1	104	94
実施例1-13	1Li1-[23]1	110	87
実施例1-14	10Li1-[6]1	110	82
実施例1-15	10Li1-[7]1	103	88
実施例1-16	10Li1-[16]1	107	84
実施例1-17	10Li1-[23]1	106	85
実施例1-18	11Li1-[6]1	106	84
実施例1-19	11Li1-[7]1	103	89
実施例1-20	11Li1-[16]1	105	88
実施例1-21	11Li1-[23]1	104	83
実施例1-22	15Li1-[6]1	110	83
実施例1-23	15Li1-[7]1	106	85
実施例1-24	15Li1-[16]1	108	84
実施例1-25	15Li1-[23]1	107	84
比較例1-1	0-[6]1-LiFSI1	100	100
比較例1-2	0-[7]1-LiFSI1	100	100
比較例1-3	0-[11]1-LiFSI1	100	100
比較例1-4	0-[13]1-LiFSI1	100	100
比較例1-5	0-[15]1-LiFSI1	100	100
比較例1-6	0-[16]1-LiFSI1	100	100
比較例1-7	0-[17]1-LiFSI1	100	100
比較例1-8	0-[18]1-LiFSI1	100	100
比較例1-9	0-[19]1-LiFSI1	100	100
比較例1-10	0-[20]1-LiFSI1	100	100
比較例1-11	0-[21]1-LiFSI1	100	100
比較例1-12	0-[22]1-LiFSI1	100	100
比較例1-13	0-[23]1-LiFSI1	100	100

各実施例の評価結果は、それぞれ対応する（II）成分を用いた比較例の評価結果を100とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【0104】

表4の評価結果から、LiFSIと（II）成分とを併用する場合に比べ、本発明の（I）成分と（II）成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性（貯蔵時における容量維持率）と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。（II）として式[6]、[13]、[16]、[17]、[19]、[20]、及び[23]の化合物を用いた実施例では、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をともに向上できることが確認され、特に式[6]、[13]、[17]、及び[23]の化合物を用いた実施例では上述の向上効果が大きいことが確認された。なお、実施例には記載していないが、式[14]の化合物を用いた場合にも上述の向上効果が大きいことが確認されている。

【0105】

[実施例2-1~2-20]

表2に記載の電解液を用いた以外は実施例1-1と同様にセルを作製し、貯蔵時におけ

10

20

30

40

50

る容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性を評価した。評価結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 6 】

【 表 5 】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
実施例1-1	1Li1-[6]1	109	80
実施例2-1	2Li1-[6]1	105	84
実施例2-2	3Li1-[6]1	104	85
実施例2-3	5Li1-[6]1	105	84
実施例2-4	8Li1-[6]1	102	93
実施例2-5	9Li1-[6]1	101	94
実施例1-14	10Li1-[6]1	110	83
実施例1-18	11Li1-[6]1	106	84
実施例2-6	12Li1-[6]1	106	85
実施例2-7	13Li1-[6]1	104	87
実施例2-8	14Li1-[6]1	108	85
実施例1-22	15Li1-[6]1	110	85
実施例2-9	16Li1-[6]1	105	86
実施例2-10	17Li1-[6]1	104	89
実施例2-11	18Li1-[6]1	104	90
実施例2-12	19Li1-[6]1	102	92
実施例2-13	20Li1-[6]1	103	89
実施例2-14	21Li1-[6]1	105	87
実施例2-15	22Li1-[6]1	106	88
実施例2-16	23Li1-[6]1	110	85
実施例2-17	24Li1-[6]1	108	87
実施例2-18	25Li1-[6]1	106	88
実施例2-19	26Li1-[6]1	101	96
実施例2-20	27Li1-[6]1	102	94
比較例1-1	0-[6]1-LIFSI1	100	100

10

20

それぞれの実施例の評価結果は、比較例 1 - 1 の評価結果を 1 0 0 とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

30

【 0 1 0 7 】

表 5 の評価結果から、L i F S I と (I I) 成分とを併用する場合に比べ、本発明の (I) 成分と (I I) 成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性 (貯蔵時における容量維持率) と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。なお、P - F 結合及び S - F 結合の多い (I) 成分を併用した方がより良好な「貯蔵後の内部抵抗特性」を示す傾向が見られた。

【 0 1 0 8 】

[実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 4 及び比較例 3 - 1]

表 3 に記載の電解液を用いた以外は実施例 1 - 1 と同様にセルを作製し、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性を評価した。評価結果を表 6 に示す。

40

【 0 1 0 9 】

50

【表 6】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
比較例3-1	0-[6]1	100	100
実施例3-1	1Li0.004-[6]1	102	99
実施例3-2	1Li0.03-[6]1	102	96
実施例3-3	1Li0.08-[6]1	104	93
実施例3-4	1Li0.3-[6]1	107	89
実施例1-1	1Li1-[6]1	110	81
実施例3-5	1Li2.5-[6]1	109	81
実施例3-6	1Li5-[6]1	109	83
実施例3-7	1Li8-[6]1	109	85
実施例3-8	1Li13-[6]1	105	89
実施例3-9	10Li0.5-[6]1	109	83
実施例1-14	10Li1-[6]1	111	84
実施例3-10	10Li2.5-[6]1	112	83
実施例3-11	11Li0.5-[6]1	104	86
実施例1-18	11Li1-[6]1	108	83
実施例3-12	11Li2.5-[6]1	107	84
実施例3-13	15Li0.5-[6]1	104	87
実施例1-22	15Li1-[6]1	111	83
実施例3-14	15Li2.5-[6]1	112	82

10

20

それぞれの実施例の評価結果は、比較例3-1の評価結果を100とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【0110】

表6の評価結果から、(I)成分を添加しない比較例3-1に比べ、本発明の(I)成分と(II)成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性(貯蔵時における容量維持率)と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。(I)成分の好適添加量範囲である、(I)~(IV)の総量に対して「0.005~12.0質量%」である実施例において、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性とをともに良好に向上できることが確認された。また、(I)成分のより好適な添加量範囲(0.05~6.0質量%)内の実施例においては上記の添加効果がより大きく、(I)成分の特に好適な添加量範囲(0.1~3.0質量%)内の実施例においては上記の添加効果が特に大きくなることが確認された。

30

【0111】

[実施例3-15~3-26及び比較例3-2~3-5]

表3に記載の電解液を用いた以外は実施例1-1と同様にセルを作製し、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性を評価した。評価結果を表7に示す。

【0112】

40

50

【表 7】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
比較例3-2	1Li1-0	100	100
比較例3-3	10Li1-0	100	100
比較例3-4	11Li1-0	100	100
比較例3-5	15Li1-0	100	100
実施例3-15	1Li1-[6]0.008	100	99
実施例3-16	1Li1-[6]0.05	103	97
実施例3-17	1Li1-[6]0.15	104	96
実施例1-1	1Li1-[6]1	114	80
実施例3-18	1Li1-[6]2	111	81
実施例3-19	1Li1-[6]8	112	84
実施例3-20	1Li1-[6]11	109	86
実施例3-21	10Li1-[6]0.3	104	89
実施例3-22	10Li1-[6]0.5	108	86
実施例1-14	10Li1-[6]1	113	82
実施例3-23	11Li1-[6]0.3	104	89
実施例3-24	11Li1-[6]0.5	105	84
実施例1-18	11Li1-[6]1	109	83
実施例3-25	15Li1-[6]0.3	103	90
実施例3-26	15Li1-[6]0.5	105	85
実施例1-22	15Li1-[6]1	110	81

各実施例の評価結果は、それぞれ対応する（Ⅰ）成分を用いた比較例の評価結果を100とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【0113】

表7の評価結果から、（Ⅱ）成分を添加しない比較例に比べ、本発明の（Ⅰ）成分と（Ⅱ）成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性（貯蔵時における容量維持率）と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。（Ⅱ）成分の好適添加量範囲である、（Ⅰ）～（Ⅳ）の総量に対して「0.01～10.0質量%」である実施例において、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性とをともに良好に向上できることが確認された。また、（Ⅱ）成分のより好適な添加量範囲（0.1～5.0質量%）内の実施例においては上記の添加効果がより大きく、（Ⅱ）成分の特に好適な添加量範囲（0.2～1.5質量%）内の実施例においては上記の添加効果が特に大きくなることが確認された。

【0114】

<ナトリウムイオン電池について>

（電解液No. 1Na1-[6]1の作製）

（Ⅲ）非水有機溶媒として、プロピレンカーボネートと、エチレンカーボネートと、ジエチルカーボネートとの体積比1：2：7の混合溶媒を用い、該溶媒中に、（Ⅳ）溶質としてNaPF₆、（Ⅰ）イミドアニオンを有する塩として化合物No. 1のナトリウム塩（電解液中に溶解させる前の原料としての当該イミドアニオンを有する塩中のCl含有量は30質量ppm）、及び（Ⅱ）スルホン酸エステル化合物として式[6]の化合物を、それぞれ表8に記載の濃度となるように溶解し、電解液No. 1Na1-[6]1を調製した。上記の調製は、液温を20～30の範囲に維持しながら行った。なお、電解液中の遊離酸濃度は10質量ppmであった。

【0115】

10

20

30

40

50

【表 8】

電解液No.	(I)		(II)		(III)	(IV)		その他の 添加剤又は成分		
	対カチオン	イミドアニオン 化合物No.	濃度 [質量%]	化合物 No.		濃度 [質量%]	種類	濃度 [質量%]	種類	
1Na1-[6]1	Na ⁺	1	1.000	[6]	1.000	PC/ EC/ DEC =1/2/ 7 体積 比	NaPF ₆	-	-	
1Na1-[7]1				[7]						
1Na1-[13]1				[13]						
1Na1-[16]1				[16]						
1Na1-[18]1				[18]						
1Na1-[20]1				[20]						
1Na1-[21]1				[21]						
1Na1-[23]1				[23]						
10Na1-[6]1				[6]						
10Na1-[7]1				[7]						
10Na1-[16]1		[16]								
10Na1-[23]1		[23]								
11Na1-[6]1		[6]								
11Na1-[7]1		[7]								
11Na1-[16]1		[16]								
11Na1-[23]1		[23]								
15Na1-[6]1		[6]								
15Na1-[7]1		[7]								
15Na1-[16]1		[16]								
15Na1-[23]1		[23]								
0-[6]1-NaFSI		なし	-	-	[6]	1.000				1.000
0-[7]1-NaFSI					[7]					
0-[13]1-NaFSI					[13]					
0-[16]1-NaFSI	[16]									
0-[18]1-NaFSI	[18]									
0-[20]1-NaFSI	[20]									
0-[21]1-NaFSI	[21]									
0-[23]1-NaFSI	[23]									

10

20

30

40

【0116】

(電解液No. 1Na1-[7]1~1Na1-[23]1、電解液No. 10Na1-[6]1~10Na1-[23]1、電解液No. 11Na1-[6]1~11Na1-[23]1、及び電解液No. 15Na1-[6]1~15Na1-[23]1の作製)

表8に示すように、

(I)イミドアニオンを有する塩として、化合物No. 1のナトリウム塩の代わりに、それぞれ化合物No. 10、11及び15のナトリウム塩(電解液中に溶解させる前の原料としての当該イミドアニオンを有する塩中のCl含有量はいずれも約30質量ppm)を用いること、や

50

(I I) スルホン酸エステル化合物として、式 [6] の化合物の代わりに、それぞれ式 [7]、[13]、[16]、[18]、[20]、[21]、及び [23] の化合物を用いること、

以外は電解液 No . 1 Na 1 - [6] 1 と同様に各種電解液を調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約 10 質量 ppm であった。

【 0 1 1 7 】

(電解液 No . 0 - [6] 1 - Na F S I 1 ~ 0 - [2 3] 1 - Na F S I 1 の作製)

表 8 に示すように、(I) イミドアニオンを有する塩を用いずに、代わりにビス(フルオロスルホニル)イミドナトリウム(以降「Na F S I」と記載する場合があります)を表 8 に記載の濃度となるように溶解した以外は電解液 No . 1 Na 1 - [6] 1 ~ 1 Na 1 - [2 3] 1 と同様に電解液 No . 0 - [6] 1 - Na F S I 1 ~ 0 - [2 3] 1 - Na F S I 1 を調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約 20 質量 ppm であった。

10

【 0 1 1 8 】

(電解液 No . 2 Na 1 - [6] 1 ~ 2 7 Na 1 - [6] 1 の作製)

表 9 に示すように、(I) イミドアニオンを有する塩として、化合物 No . 1 のナトリウム塩の代わりに、それぞれ化合物 No . 2、3、5、8、14、18、20、21、25、及び 27 のナトリウム塩(電解液中に溶解させる前の原料としての当該イミドアニオンを有する塩中の Cl 含有量はいずれも約 30 質量 ppm) を用いた以外は電解液 No . 1 Na 1 - [6] 1 と同様に電解液 No . 2 Na 1 - [6] 1 ~ 2 7 Na 1 - [6] 1 を調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約 20 質量 ppm であった。

20

【 0 1 1 9 】

30

40

50

【表 9】

電解液No.	(I)		(II)	(III)	(IV)		その他の成分	
	対カチオン	イトロニオン 化合物No.			濃度 [質量%]	化合物 No.	種類	濃度 [mol/L]
2Na1-[6]1	Na ⁺	2	[6]	PC/ EC/ DEC =1/2/ 7 体積 比	NaPF ₆	1.000	なし	-
3Na1-[6]1		3						
5Na1-[6]1		5						
8Na1-[6]1		8						
14Na1-[6]1		14						
18Na1-[6]1		18						
20Na1-[6]1		20						
21Na1-[6]1		21						
25Na1-[6]1	25							
27Na1-[6]1	27							

10

20

30

40

【0120】

((I) 成分の濃度、(II) 成分の濃度を変えた電解液の作製)

表10に示すように(I)成分の濃度や、(II)成分の濃度を変更した以外は電解液No. 1Na1-[6]1と同様に電解液をそれぞれ調製した。なお、いずれの電解液中の遊離酸濃度も約20質量ppmであった。

【0121】

50

【表 10】

電解液No.	(I)		(II)		(III)	(IV)		その他の 添加剤又は成分	
	対カチオン	アニオン 化合物No.	濃度 [質量%]	化合物 No.	濃度 [質量%]	種類	濃度 [mol/L]	種類	濃度 [質量%]
0-[6]1	なし								
1Na0.004-[6]1			0.004						
1Na0.03-[6]1			0.030						
1Na0.08-[6]1			0.080						
1Na0.3-[6]1			0.300						
1Na1-[6]1	1		1.000						
1Na2.5-[6]1			2.500						
1Na5-[6]1			5.000						
1Na8-[6]1			8.000						
1Na13-[6]1			13.000	[6]	1.000				
10Na0.5-[6]1		10	0.500						
10Na1-[6]1			1.000						
10Na2.5-[6]1			2.500						
11Na0.5-[6]1		11	0.500						
11Na1-[6]1			1.000						
11Na2.5-[6]1			2.500						
15Na0.5-[6]1		15	0.500						
15Na1-[6]1			1.000						
15Na2.5-[6]1			2.500						
1Na1-0		1							
10Na1-0		10	1.000	なし	-				
11Na1-0		11							
15Na1-0		15							
1Na1-[6]0.008									0.008
1Na1-[6]0.05									0.050
1Na1-[6]0.15									0.150
1Na1-[6]2		1							2.000
1Na1-[6]8									8.000
1Na1-[6]11									11.000
10Na1-[6]0.3		10	1.000	[6]					0.300
10Na1-[6]0.5									0.500
11Na1-[6]0.3		11							0.300
11Na1-[6]0.5									0.500
15Na1-[6]0.3		15							0.300
15Na1-[6]0.5									0.500

10

20

30

【0122】

[実施例 4 - 1 ~ 4 - 2 0 及び比較例 4 - 1 ~ 4 - 8]

40

(電池の作製)

表 8 に記載の電解液を用いて、O3 型の $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を正極材料、ハードカーボンを負極材料とした以外は実施例 1 - 1 と同様にセルの作製を行い、実施例 1 - 1 と同様に電池の評価を実施した。なお、正極活物質が $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ である正極体は、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末 90 質量% にバインダーとして 5 質量% の P V D F、導電材としてアセチレンブラックを 5 質量% 混合し、更に N M P 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。負極活物質がハードカーボンである負極体は、ハードカーボン粉末 90 質量% にバインダーとして 8 質量% の P V D F、導電材としてアセチレンブラックを 2 質量% 混合し、更に N M P 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

50

り作製した。電池評価の際の充電終止電圧を 4.25 V、放電終止電圧を 1.7 V とした。評価結果を表 11 に示す。

【 0 1 2 3 】

【表 11】

	電解液No.	貯蔵時における容量維持率	貯蔵後の内部抵抗特性
実施例4-1	1Na1-[6]1	115	82
実施例4-2	1Na1-[7]1	108	93
実施例4-3	1Na1-[13]1	112	80
実施例4-4	1Na1-[16]1	102	90
実施例4-5	1Na1-[18]1	102	89
実施例4-6	1Na1-[20]1	108	87
実施例4-7	1Na1-[21]1	105	93
実施例4-8	1Na1-[23]1	110	81
実施例4-9	10Na1-[6]1	108	83
実施例4-10	10Na1-[7]1	107	92
実施例4-11	10Na1-[16]1	107	90
実施例4-12	10Na1-[23]1	111	85
実施例4-13	11Na1-[6]1	109	85
実施例4-14	11Na1-[7]1	101	93
実施例4-15	11Na1-[16]1	102	90
実施例4-16	11Na1-[23]1	116	84
実施例4-17	15Na1-[6]1	110	83
実施例4-18	15Na1-[7]1	104	87
実施例4-19	15Na1-[16]1	104	85
実施例4-20	15Na1-[23]1	112	81
比較例4-1	0-[6]1-NaFSI1	100	100
比較例4-2	0-[7]1-NaFSI1	100	100
比較例4-3	0-[13]1-NaFSI1	100	100
比較例4-4	0-[16]1-NaFSI1	100	100
比較例4-5	0-[18]1-NaFSI1	100	100
比較例4-6	0-[20]1-NaFSI1	100	100
比較例4-7	0-[21]1-NaFSI1	100	100
比較例4-8	0-[23]1-NaFSI1	100	100

各実施例の評価結果は、それぞれ対応する (I I) 成分を用いた比較例の評価結果を 100 とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【 0 1 2 4 】

表 11 の評価結果から、NaFSI と (I I) 成分とを併用する場合に比べ、本発明の (I) 成分と (I I) 成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性 (貯蔵時における容量維持率) と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。(I I) として式 [6]、[13]、[20]、及び [23] の化合物を用いた実施例では、高温貯蔵特性及び貯蔵後の内部抵抗特性をとともに向上できることが確認され、特に式 [6]、[13]、及び [23] の化合物を用いた実施例では上述の向上効果が大きいことが確認された。なお、実施例には記載していないが、式 [14] の化合物を用いた場合にも上述の向上効果が大きいことが確認されている。

【 0 1 2 5 】

[実施例 5 - 1 ~ 5 - 10]

表 9 に記載の電解液を用いた以外は実施例 4 - 1 と同様にセルを作製し、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性を評価した。評価結果を表 12 に示す。

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
実施例4-1	1Na1-[6]1	114	81
実施例5-1	2Na1-[6]1	106	84
実施例5-2	3Na1-[6]1	105	84
実施例5-3	5Na1-[6]1	103	83
実施例5-4	8Na1-[6]1	105	90
実施例4-9	10Na1-[6]1	113	82
実施例4-13	11Na1-[6]1	108	85
実施例5-5	14Na1-[6]1	109	86
実施例4-17	15Na1-[6]1	110	85
実施例5-6	18Na1-[6]1	101	93
実施例5-7	20Na1-[6]1	104	88
実施例5-8	21Na1-[6]1	105	86
実施例5-9	25Na1-[6]1	102	88
実施例5-10	27Na1-[6]1	101	97
比較例4-1	0-[6]1-NaFSI1	100	100

それぞれの実施例の評価結果は、比較例 4 - 1 の評価結果を 100 とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【0127】

表 1 2 の評価結果から、NaFSI と (I I) 成分とを併用する場合に比べ、本発明の (I) 成分と (I I) 成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性 (貯蔵時における容量維持率) と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。なお、P - F 結合及び S - F 結合の多い (I) 成分を併用した方がより良好な「貯蔵後の内部抵抗特性」を示す傾向が見られた。

【0128】

[実施例 6 - 1 ~ 6 - 1 4 及び比較例 6 - 1]

表 1 0 に記載の電解液を用いた以外は実施例 4 - 1 と同様にセルを作製し、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性を評価した。評価結果を表 1 3 に示す。

【0129】

10

20

30

40

50

【表 1 3】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
比較例6-1	0-[6]1	100	100
実施例6-1	1Na0.004-[6]1	100	99
実施例6-2	1Na0.03-[6]1	101	97
実施例6-3	1Na0.08-[6]1	103	95
実施例6-4	1Na0.3-[6]1	107	90
実施例4-1	1Na1-[6]1	110	83
実施例6-5	1Na2.5-[6]1	115	81
実施例6-6	1Na5-[6]1	109	83
実施例6-7	1Na8-[6]1	107	86
実施例6-8	1Na13-[6]1	103	91
実施例6-9	10Na0.5-[6]1	107	83
実施例4-9	10Na1-[6]1	110	83
実施例6-10	10Na2.5-[6]1	109	84
実施例6-11	11Na0.5-[6]1	103	87
実施例4-13	11Na1-[6]1	106	86
実施例6-12	11Na2.5-[6]1	108	84
実施例6-13	15Na0.5-[6]1	109	83
実施例4-17	15Na1-[6]1	114	80
実施例6-14	15Na2.5-[6]1	111	82

それぞれの実施例の評価結果は、比較例 6 - 1 の評価結果を 100 とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【0130】

表 1 3 の評価結果から、(I) 成分を添加しない比較例 6 - 1 に比べ、本発明の (I) 成分と (II) 成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性 (貯蔵時における容量維持率) と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。(I) 成分の好適添加量範囲である、(I) ~ (IV) の総量に対して「0.005 ~ 12.0 質量%」である実施例において、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性とをともに良好に向上できることが確認された。また、(I) 成分のより好適な添加量範囲 (0.05 ~ 6.0 質量%) 内の実施例においては上記の添加効果がより大きく、(I) 成分の特に好適な添加量範囲 (0.1 ~ 3.0 質量%) 内の実施例においては上記の添加効果が特に大きくなることが確認された。

【0131】

[実施例 6 - 15 ~ 6 - 26 及び比較例 6 - 2 ~ 6 - 5]

表 1 0 に記載の電解液を用いた以外は実施例 4 - 1 と同様にセルを作製し、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性を評価した。評価結果を表 1 4 に示す。

【0132】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

	電解液No.	貯蔵時における 容量維持率	貯蔵後の 内部抵抗特性
比較例6-2	1Na1-0	100	100
比較例6-3	10Na1-0	100	100
比較例6-4	11Na1-0	100	100
比較例6-5	15Na1-0	100	100
実施例6-15	1Na1-[6]0.008	99	98
実施例6-16	1Na1-[6]0.05	101	97
実施例6-17	1Na1-[6]0.15	106	92
実施例4-1	1Na1-[6]1	116	81
実施例6-18	1Na1-[6]2	115	82
実施例6-19	1Na1-[6]8	115	84
実施例6-20	1Na1-[6]11	110	85
実施例6-21	10Na1-[6]0.3	105	88
実施例6-22	10Na1-[6]0.5	107	84
実施例4-9	10Na1-[6]1	111	82
実施例6-23	11Na1-[6]0.3	101	89
実施例6-24	11Na1-[6]0.5	104	87
実施例4-13	11Na1-[6]1	109	84
実施例6-25	15Na1-[6]0.3	105	89
実施例6-26	15Na1-[6]0.5	107	86
実施例4-17	15Na1-[6]1	113	82

各実施例の評価結果は、それぞれ対応する（Ⅰ）成分を用いた比較例の評価結果を100とする相対値であり、「貯蔵時における容量維持率」は値が大きいほど望ましく、「貯蔵後の内部抵抗特性」は値が小さいほど望ましい。

【0133】

表14の評価結果から、（Ⅱ）成分を添加しない比較例に比べ、本発明の（Ⅰ）成分と（Ⅱ）成分とを併用する場合の方が、高温貯蔵特性（貯蔵時における容量維持率）と貯蔵後の内部抵抗特性とをバランスよく向上できることが確認された。（Ⅱ）成分の好適添加量範囲である、（Ⅰ）～（Ⅳ）の総量に対して「0.01～10.0質量%」である実施例において、貯蔵時における容量維持率と貯蔵後の内部抵抗特性とをともに良好に向上できることが確認された。また、（Ⅱ）成分のより好適な添加量範囲（0.1～5.0質量%）内の実施例においては上記の添加効果がより大きく、（Ⅱ）成分の特に好適な添加量範囲（0.2～1.5質量%）内の実施例においては上記の添加効果が特に大きくなることが確認された。

フロントページの続き

- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (72)発明者 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 河原 圭
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 河端 渉
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内
- (72)発明者 森 克将
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 長谷川 真一
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2017/0271715(US, A1)
国際公開第2017/111143(WO, A1)
特開2018-092778(JP, A)
特開2016-157679(JP, A)
特開2004-281368(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/05 - 10/0587
CAplus/REGISTRY(STN)