(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 25 日(25.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/133169 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054748

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 18 日(18.02.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-030411 2015 年 2 月 19 日(19.02.2015) JP
特願 2015-254114 2015 年 12 月 25 日(25.12.2015) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 久保 誠(KUBO Makoto); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 森中 孝敬(MORINAKA Takayoshi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 高橋 幹弘(TAKAHASHI Mikihiro); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 新免 益隆(SHINMEN Masutaka); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 河端 渉(KAWABATA Wataru); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 松崎 寛樹(MATSUZAKI Hiroki); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 西島 孝喜, 外(NISHIJIMA Takaki et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内３丁目３番１号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

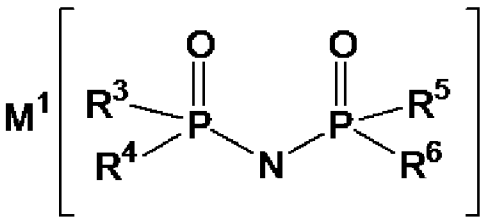
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: ELECTROLYTE FOR NONAQUEOUS-ELECTROLYTE CELL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL IN WHICH SAME IS USED

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



(3)

(57) **Abstract**: The present invention provides: an electrolyte for a nonaqueous-electrolyte cell having a high average discharge voltage at –30°C or lower and excellent low-temperature output characteristics, it being possible to achieve excellent cycle characteristics and storage characteristics at high temperatures of 50°C or higher; and a nonaqueous-electrolyte cell in which the electrolyte is used. This electrolyte for a nonaqueous-electrolyte cell contains: a nonaqueous solvent; a solute; at least one silane compound represented by general formula (1) below as a first compound; and, for example, the fluorine-containing compound represented by general formula (3) below as a second compound. $Si(R^1)_a(R^2)_{4-a}$ (1)

(57) 要約: 本発明は、－３０℃以下での平均放電電圧が高く優れた低温出力特性を有し、かつ５０℃以上の高温での優れたサイクル特性や貯蔵特性を発揮することができる非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池を提供する。本発明の非水電解液電池用電解液は、非水溶媒、溶質、第１の化合物として、下記一般式（１）で示される少なくとも１種のシラン化合物、及び、第２の化合物として、例えば、下記一般式（３）で示される含フッ素化合物を含有する。 Ｓｉ（Ｒ^{1}）$_{a}$（Ｒ^{2}）$_{4-a}$ （１）

WO 2016/133169 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池

技術分野

[0001] 本発明は、特定のシラン化合物とフルオロホスホリル構造及び／又はフルオロスルホニル構造を有する塩を含有する非水電解液電池用電解液及びそれを用いた非水電解液電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、情報関連機器、又は通信機器、即ちパソコン、ビデオカメラ、デジタルスチールカメラ、携帯電話等の小型機器で、かつ高エネルギー密度を必要とする用途向けの蓄電システムや電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源、電力貯蔵等の大型機器で、かつパワーを必要とする用途向けの蓄電システムが注目を集めている。その一つの候補としてリチウムイオン電池、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタ、ナトリウムイオン電池等の非水電解液電池が盛んに開発されている。

[0003] これらの非水電解液電池は既に実用化されているものも多いが、各特性に於いて種々の用途で満足できるものではない。特に、電気自動車等の車載用途等の場合、寒冷時期においても高い入出力特性が要求されるため、低温特性の向上が重要である。また、低温特性以外にも高温環境下で繰り返し充放電させた場合においても容量の低下が少ない（高温サイクル特性）、満充電状態で高温環境下に長期間置かれた場合においても自己放電が少ない（高温貯蔵特性）といった特性も要求される。

[0004] これまで非水電解液電池の高温特性及び充放電を繰り返した場合の電池特性（サイクル特性）を改善する手段として、正極や負極の活物質をはじめとする様々な電池構成要素の最適化が検討されてきた。非水電解液関連技術もその例外ではなく、活性な正極や負極の表面で電解液が分解することによる劣化を種々の添加剤で抑制することが提案されている。例えば、特許文献１

には、電解液にビニレンカーボネートを添加することにより、電池特性を向上させることが提案されている。しかしながら、高温での電池特性は向上するものの内部抵抗の上昇が著しく低温特性が低下してしまうことが課題となっている。また、電解液にケイ素化合物を添加する検討も行われており、例えば、特許文献２～６には、シリコーン化合物、フルオロシラン化合物などのケイ素化合物を非水電解液に添加することにより、非水電解液電池のサイクル特性や、内部抵抗の増加を抑制して高温貯蔵特性や低温特性を向上させる方法が提案されており、特許文献７には、フルオロシラン化合物やジフロロリン酸化合物を添加することによって、非水電解液電池の低温特性を向上させる方法が提案されている。また、電解液にホスホリル基やスルホニル基を有する塩を添加する検討も行われており、例えば、特定のスルホンイミド塩やホスホリルイミド塩とオキサラト錯体とを組み合わせることで高温サイクル特性や高温貯蔵特性を向上する方法（特許文献８）、特定のフルオロリン酸塩とスルホンイミド塩とを組み合わせることでサイクル特性や出力特性を向上する方法（特許文献９）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０００－１２３８６７号公報

特許文献2：特開平８－０７８０５３号公報

特許文献3：特開２００２－０３３１２７号公報

特許文献4：特開２００４－０３９５１０号公報

特許文献5：特開２００４－０８７４５９号公報

特許文献6：特開２００８－１８１８３１号公報

特許文献7：特開２００７－１４９６５６号公報

特許文献8：特開２０１３－０５１１２２号公報

特許文献9：特開２０１３－０３０４６５号公報

特許文献10：特開平１０－１３９７８４号公報

特許文献11：特開２００８－２２２４８４号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，４２（１１），２８２１－２８２９（１９８６）

非特許文献2：Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　ｔｈｅ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｓｏｃｉｅｔｙ，７２，４９５６－４９５８，（１９５０）

非特許文献3：Ｆａｒａｄａｙ　Ｄｉｓｃｕｓｓｉｏｎ，１４５，２８１－２９９，（２０１０）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 先行技術文献に開示されている電池により得られる低温出力特性や高温サイクル特性、及び高温貯蔵特性には、依然として改善の余地があった。特に、低温では、電池の内部抵抗の上昇により放電時の電圧降下が大きく、充分な放電電圧が得られ難いといった問題があった。さらに、シラン化合物中にＳｉ－Ｆ結合やＳｉ－Ｏ結合を有すると、電池の内部抵抗の増加が極めて大きく、出力特性が大きく低下するという問題があった。本発明は、－３０℃以下での平均放電電圧が高く優れた低温出力特性を有し、かつ５０℃以上の高温での優れたサイクル特性や貯蔵特性を発揮することができる非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、かかる問題を解決するために鋭意検討した結果、非水溶媒と溶質とを含む非水電解液電池用非水電解液において、

特定のシラン化合物と、

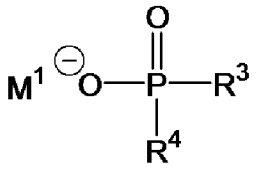
特定の構造の含フッ素化合物（特定の構造のフルオロリン酸塩、特定の構造のフルオロホスホリル構造及び／又はフルオロスルホニル構造を有するイミド塩）からなる群から選ばれる少なくとも１種とを含有させることにより、該電解液を非水電解液電池に用いた場合に、優れた低温特性や高温サイクル特性、及び高温貯蔵特性を発揮することができることを見出し、本発明に至

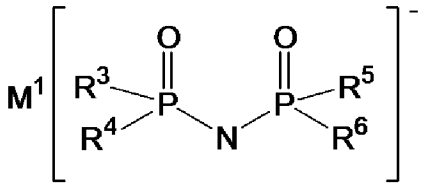
った。

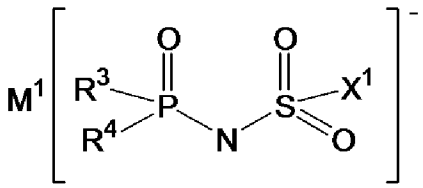
[0009] すなわち本発明は、

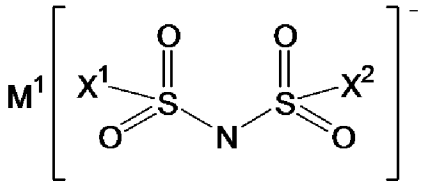
少なくとも、非水溶媒、溶質、第１の化合物として、下記一般式（１）で示される少なくとも１種のシラン化合物、及び、第２の化合物として、下記一般式（２）～（９）で示される含フッ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することを特徴とする、非水電解液電池用電解液（以降、単純に「非水電解液」又は「電解液」と記載する場合がある）を提供するものである。

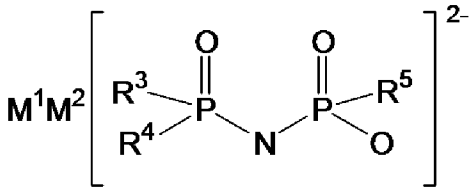
$Si(R^1)_a(R^2)_{4-a}$ (1)

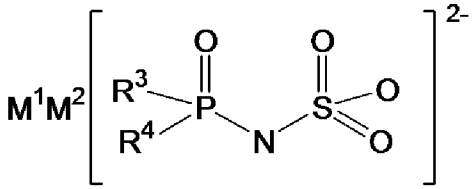

(2)

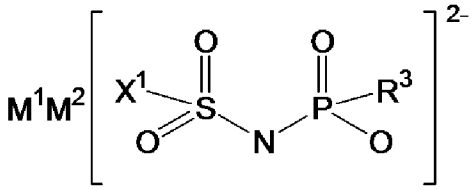

(3)


(4)

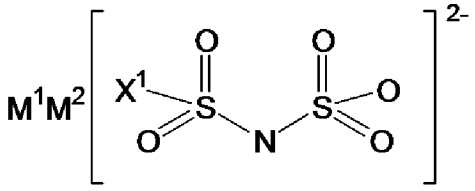

(5)


(6)


(7)



（８）



（９）

［一般式（１）中、R^1はそれぞれ互いに独立して炭素－炭素不飽和結合を有する基を表す。R^2はそれぞれ互いに独立して炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基を示し、これらの基はフッ素原子及び／又は酸素原子を有していても良い。aは２～４である。一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）中、R^3～R^6 はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルコキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。一般式（４）、（５）、（８）及び（９）中、X^1及びX^2はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基、炭素数が２～１０のアルケニル基、炭素数が２～１０のアルキニル基、炭素数が３～１０のシクロアルキル基、炭素数が３～１０のシクロアルケニル基、炭素数が６～１０のアリール基、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルコキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。また、一般式（２）～（９）中には

少なくとも一つのＰ－Ｆ結合及び／又はＳ－Ｆ結合を含む。M^1、M^2はそれぞれ互いに独立して、プロトン、金属カチオン又はオニウムカチオンである。

]

[0010] 本発明の非水電解液電池用電解液において、上記第１の化合物と、上記第２の化合物とを共に含むことが重要である。これらの化合物を共に含有することではじめて、該電解液を非水電解液電池に用いた場合に、－３０℃以下での平均放電電圧が高く優れた低温出力特性を有し、かつ５０℃以上の高温での優れたサイクル特性や貯蔵特性を発揮することができるためである。

[0011] 上記第１の化合物の添加量は非水電解液電池用電解液の総量に対して０．００１～１０．０質量％の範囲であることが好ましい。

[0012] また、上記第２の化合物の添加量は非水電解液電池用電解液の総量に対して０．００１～１０．０質量％の範囲であることが好ましい。

[0013] また、上記一般式（１）のR^1で表される基が、それぞれ互いに独立して、ビニル基、アリル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、エチニル基、及び２－プロピニル基からなる群から選ばれる基であることが好ましい。

[0014] また、上記一般式（１）のR^2で表される基が、それぞれ互いに独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、１，１，１－トリフルオロイソプロピル基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基からなる群から選ばれる基であることが好ましい。

[0015] また、上記一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）のR^3～R^6が、フッ素原子、炭素数が１～１０のフッ素原子を有する直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることが好ましい。

また、上記アルコキシ基が、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ基、１，１，１－トリフルオロイソプロポキシ基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロポキ

シ基からなる群から選択され、上記アルケニルオキシ基が、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、及び３－ブテニルオキシ基からなる群から選択され、上記アルキニルオキシ基が、２－プロピニルオキシ基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選ばれることがより好ましい。

[0016] また、上記一般式（４）、（５）、（８）及び（９）のX^1及びX^2が、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることが好ましい。

また、上記アルコキシ基が、メトキシ基、エトキシ基、及びプロポキシ基からなる群から選択され、上記アルケニルオキシ基が、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、及び３－ブテニルオキシ基からなる群から選択され、上記アルキニルオキシ基が、２－プロピニルオキシ基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選ばれる基であることが好ましい。

[0017] また、上記一般式（２）～（９）のM^1及びM^2が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及びテトラアルキルホスホニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一つのカチオンであることが好ましい。

[0018] また、上記溶質が、ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）、テトラフルオロホウ酸リチウム（$LiBF_4$）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（$LiN(CF_3SO_2)_2$）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（$LiN(FSO_2)_2$）、ビス（ジフルオロホスホリル）イミドリチウム（$LiN(POF_2)_2$）、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム（$NaPF_6$）、テトラフルオロホウ酸ナトリウム（$NaBF_4$）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドナトリウム（$NaN(CF_3SO_2)_2$）、ビス（フルオロスルホニル）イミドナトリウム（$NaN(FSO_2)_2$）、及びビス（ジフルオロホスホリル）イミドナトリウム（$NaN(POF_2)_2$）からなる群か

ら選ばれる少なくとも一つの溶質であることが好ましい。

[0019] また、上記非水溶媒が、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、スルホキシド化合物、及びイオン液体からなる群から選ばれる少なくとも一つの非水溶媒であることが好ましい。

[0020] また、本発明は、少なくとも正極と、負極と、セパレータと、上記の非水電解液電池用電解液とを含む非水電解液電池（以降、単純に「非水電池」又は「電池」と記載する場合がある）を提供するものである。

発明の効果

[0021] 本発明により、非水電解液電池に用いた場合に、－３０℃以下での平均放電電圧が高く優れた低温出力特性を有し、かつ５０℃以上の高温での優れたサイクル特性や貯蔵特性を発揮することができる、非水電解液電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] 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。

[0023] 本発明の非水電解液電池用電解液は、少なくとも、非水溶媒、溶質、第１の化合物として、上記一般式（１）で示される少なくとも１種のシラン化合物、及び、第２の化合物として、上記一般式（２）～（９）で示される含フッ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することを特徴とする、非水電解液電池用電解液である。

[0024] 上記第１の化合物は、いずれも正極、及び負極上で分解することにより安定な皮膜を形成し、電池の劣化を抑制する効果があるが、第１の化合物と第２の化合物を併用せずに、第１の化合物のみを用いた場合、電極上に形成した皮膜は充放電に伴うリチウムイオンの移動に対して極めて高い抵抗となり、得られる非水電解液電池の低温特性が著しく低下してしまうという問題がある。また、５０℃以上の高温での高温サイクル特性及び高温貯蔵特性も十

分ではない。

[0025] 上記第２の化合物も一部が正極、及び負極上で分解し、イオン伝導性の良い皮膜を正極、及び負極表面に形成する。この皮膜は、非水溶媒や溶質と電極活物質との間の直接の接触を抑制して非水溶媒や溶質の分解を防ぎ、電池性能の劣化を抑制する。しかし、第１の化合物と第２の化合物を併用せずに、第２の化合物のみを用いた場合、形成される皮膜成分が少なく、得られる非水電解液電池の５０℃以上の高温での高温サイクル特性及び高温貯蔵特性や低温特性は十分ではない。

[0026] 本発明の非水電解液電池用電解液において、第１の化合物と第２の化合物を併用することにより、第１の化合物群を単独で添加した場合に比べて５０℃以上の高温での高温サイクル特性及び高温貯蔵特性、低温特性が向上し、本発明の目的を達成することができる。そのメカニズムの詳細は明らかでないが、第１の化合物と第２の化合物が共存することで、第１の化合物と共に第２の化合物が積極的に正極、負極上で分解し、よりイオン伝導性が高く、より耐久性に優れた皮膜が形成されると考えられる。このことから、高温での溶媒や溶質の分解が抑制され、かつ低温での抵抗増加を抑制していると考えられる。特に、皮膜中に多くのフルオロホスホリル構造及び／又はフルオロスルホニル構造が取り込まれることで、形成した皮膜の電荷に偏りが生じ、リチウム導電性の高い、すなわち抵抗の小さい皮膜（出力特性が良好な皮膜）となっていると考えられる。さらに、第１の化合物及び第２の化合物中に不飽和結合を含む部位が多く含まれるほど、より正極、負極上で分解されやすくなり、耐久性に優れた皮膜が形成されやすいため、上記の効果はより良好なものとなると思われる。また、第２の化合物中に電子吸引性の高い部位（例えばフッ素原子や含フッ素アルコキシ基）が含まれることで電荷の偏りがより大きくなり、より抵抗の小さい皮膜（出力特性がより良好な皮膜）が形成されると考えられる。

[0027] 以上の理由から、第１の化合物と第２の化合物を併用すると、それぞれを単独で用いる場合に比べて、－３０℃以下での平均放電電圧（出力特性）、

及び５０℃以上の高温でのサイクル特性や貯蔵特性が向上すると推測される。

[0028] 本発明の非水電解液電池用電解液は、第１の化合物と、第２の化合物と、非水有機溶媒と、溶質とを含有する。また、必要であれば一般に良く知られている別の添加剤の併用も可能である。以下、本発明の非水電解液電池用電解液の各構成要素について詳細に説明する。

[0029] （第一化合物について）

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

[0030] また、aで表される炭素－炭素不飽和結合を有する基の数は、電極上に皮膜を形成させるために、ひいては本発明の目的を達成するために、２～４である必要があり、より強固な皮膜を形成させるためには、３～４であることが好ましい。

[0031] また、上記一般式（１）において、R^2で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基等の炭素原子数

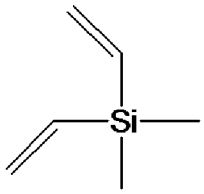
１～１２のアルキル基が挙げられる。また、上記の基はフッ素原子及び／又は酸素原子を有していても良い（なお、酸素原子を有する場合は、アルコキシ基以外の構造を意味する。すなわち一般式（１）のケイ素原子に結合する原子が酸素原子ではない構造を意味する。）。それらの中でも、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、１，１，１－トリフルオロイソプロピル基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基からなる群から選択される基であると、電池の内部抵抗を大きくすることなく高温サイクル特性及び高温貯蔵特性に、より優れた非水電解液電池を得られるため好ましい。

[0032] 第１の化合物の好適添加量は、非水電解液電池用電解液の総量に対して下限は、０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上であり、また、上限は１０．０質量％以下、より好ましくは５．０質量％以下、さらに好ましくは２．０質量％以下の範囲である。０．００１質量％未満であると非水電解液電池の高温貯蔵特性を向上させる効果が十分に得られない恐れがある。一方、１０．０質量％を越えると電池の内部抵抗が大きく増加することで、低温出力特性が低下するという問題が起こる恐れがある。なお、第１の化合物を１種類添加してもよいし、複数種類添加してもよい。なお、本発明において、「非水電解液電池用電解液の総量」とは、非水溶媒、溶質、第１の化合物、及び、第２の化合物の合計量を意味する。

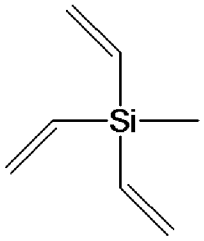
[0033] 上記一般式（１）で表されるシラン化合物としては、より具体的には、例えば以下の化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１３等が挙げられる。但し、本発明で用いられるシラン化合物は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

[0034]

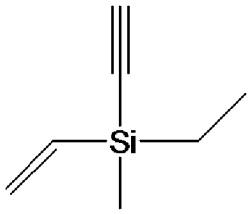
化合物Ｎｏ．１



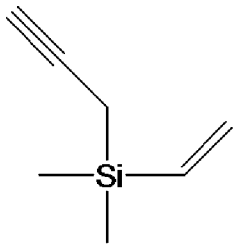
化合物Ｎｏ．２



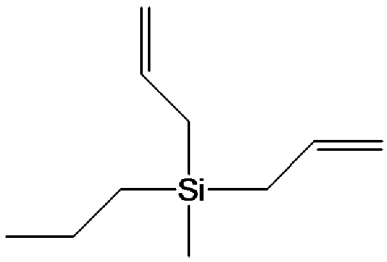
化合物Ｎｏ．３



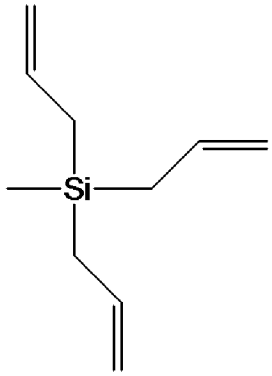
化合物Ｎｏ．４



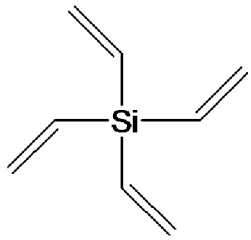
化合物Ｎｏ．５



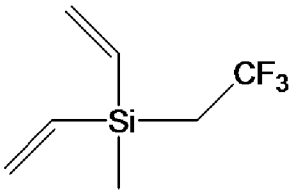
化合物Ｎｏ．６



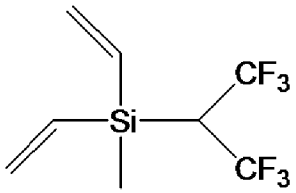
化合物Ｎｏ．７



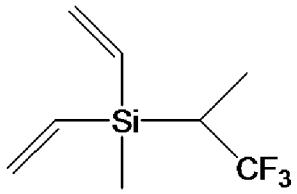
化合物Ｎｏ．８



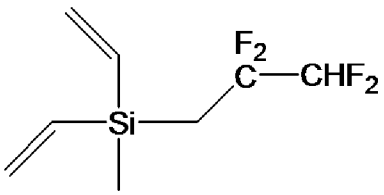
化合物Ｎｏ．９



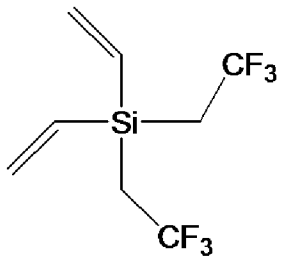
化合物Ｎｏ．１０



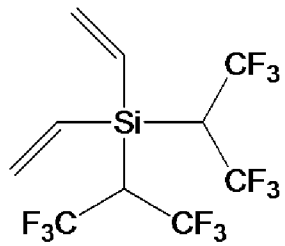
化合物Ｎｏ．１１



化合物Ｎｏ．１２



化合物Ｎｏ．１３



[0035] 上記一般式（１）で示されるシラン化合物は、例えば、特許文献１０、非特許文献１に記載のように、シラノール基又は加水分解性基を有するケイ素化合物と炭素－炭素不飽和結合含有有機金属試薬とを反応させて、該ケイ素化合物中のシラノール基又は加水分解性基を炭素－炭素不飽和結合基に置換

し、炭素－炭素不飽和結合含有ケイ素化合物を製造する方法により製造できる。

[0036]（第二化合物について）

上記一般式（２）～（９）において、Ｐ－Ｆ結合及び／又はＳ－Ｆ結合を少なくとも一つ含むことが本発明の目的を達成する上で重要である。Ｐ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を含まない場合、低温特性を向上することができない。Ｐ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合の数が多いほど、より優れた低温特性が得られるため好ましい。

[0037] 上記一般式（２）～（９）において、M^1及びM^2で表されるカチオンとしては、プロトン、金属カチオンやオニウムカチオンが挙げられる。本発明の非水電解液電池用電解液及び非水電解液電池の性能を損なうものでなければその種類に特に制限はなく上記の中から様々なものを選択することができる。具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、銀、銅、鉄、等の金属カチオン、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、イミダゾリウム誘導体、等のオニウムカチオンが挙げられるが、特に非水電解液電池中でのイオン伝導を助ける役割をするという観点から、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン等が好ましい。

[0038] 上記一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）のR^3～R^6で表される、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基、ペンチルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、２，２－ジフルオロエトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ基、１，１，１－トリフルオロイソプロポキシ基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロポキシ基等の炭素原子数１～１０のアルコキシ基や含フッ素アルコキシ基が挙げられ、アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキ

シ基、イソプロペニルオキシ基、２－ブテニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基、及び１，３－ブタジエニルオキシ基等の炭素原子数２～１０のアルケニルオキシ基や含フッ素アルケニルオキシ基が挙げられ、アルキニルオキシ基としては、例えば、エチニルオキシ基、２－プロピニルオキシ基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基等の炭素原子数２～１０のアルキニルオキシ基や含フッ素アルキニルオキシ基が挙げられ、シクロアルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基等の炭素数が３～１０のシクロアルコキシ基や含フッ素シクロアルコキシ基が挙げられ、シクロアルケニルオキシ基としては、例えば、シクロペンテニルオキシ基、及びシクロヘキセニルオキシ基等の炭素数が３～１０のシクロアルケニルオキシ基や含フッ素シクロアルケニルオキシ基が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、及びキシリルオキシ基等の炭素原子数６～１０のアリールオキシ基や含フッ素アリールオキシ基が挙げられる。

[0039] 上記一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）のR^3～R^6が、フッ素原子又はフッ素原子を有するアルコキシ基であると、その強い電子吸引性によるイオン解離度の向上により、溶液中や組成物中でのイオン伝導度が高くなるため好ましい。さらに、上記一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）のR^3～R^6がフッ素原子であると、アニオンサイズが小さくなることによる移動度の向上の効果により、溶液中や組成物中でのイオン伝導度が非常に高くなるためより好ましい。これにより、上記一般式（２）～（９）におけるＰ－Ｆ結合の数が多いほど低温特性がさらに向上されると考えられる。また、上記R^3～R^6が、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることが好ましい。上記のアルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基とは異なり、酸素原子を介在しない炭化水素基であると、電子吸引性が小さくイオン解離度が低下し、溶液中や組成物中でのイオン伝導度が低下してしまうため好ましくない。また、上記のアルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基のように、不飽和結合を有する基であると、正極

、負極上で積極的に分解し、より耐久性に優れた皮膜を形成できるため好ましい。また、炭素数が多いとアニオンサイズが大きくなり、溶液中や組成物中でのイオン伝導度が低下する傾向があるため、上記R^3～R^6の炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が６以下であると、上記イオン伝導度が比較的高い傾向があるため好ましく、特に、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基、２－プロピニルオキシ基、１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択される基であると、比較的アニオンサイズが小さいため、好ましい。

[0040] 上記一般式（４）、（５）、（８）及び（９）において、X^1及びX^2で表される、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、トリフルオロメチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基等の炭素原子数１～１０のアルキル基や含フッ素アルキル基が挙げられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、及び１，３－ブタジエニル基等の炭素原子数２～１０のアルケニル基や含フッ素アルケニル基が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、２－プロピニル基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニル基等の炭素原子数２～１０のアルキニル基や含フッ素アルキニル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数が３～１０のシクロアルキル基や含フッ素シクロアルキル基が挙げられ、シクロアルケニル基としては、例えば、シクロペンテニル基、及びシクロヘキセニル基等の炭素数が３～１０のシクロアルケニル基や含フッ素シクロアルケニル基が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、及びキシリル基等の炭素原子数６～１０のアリール基や含フッ素アリール基が挙げられる。また、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポ

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

[0041] 上記一般式（４）、（５）、（８）及び（９）のX^1及びX^2が、フッ素原子であると、その強い電子吸引性によるイオン解離度の向上と、アニオンサイズが小さくなることによる移動度の向上の効果により、溶液中や組成物中でのイオン伝導度が非常に高くなるため好ましい。また、上記X^1及びX^2が、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることが好ましい。上記のアルコキシ基、アルケニルオキシ基、及びアルキニルオキシ基とは異なり、酸素原子を介在しない炭化水素基であると、電子吸引性が小さくイオン解離度が低下し、溶液中や組成物

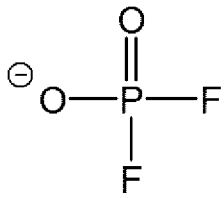
中でのイオン伝導度が低下してしまうため好ましくない。また、炭素数が多いとアニオンサイズが大きくなり、溶液中や組成物中でのイオン伝導度が低下する傾向があるため、上記Ｘの炭素数が６以下であることが好ましい。炭素数が６以下であると、上記イオン伝導度が比較的高い傾向があるため好ましく、特に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、３－ブテニルオキシ基、２－プロピニルオキシ基、１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択される基であると、比較的アニオンサイズが小さいため、好ましい。

[0042] なお、上記一般式（２）、（６）、（７）及び（８）のR^3～R^5及びX^1がすべて酸素原子を介在する炭化水素基（アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アリールオキシ基）であるような構造の化合物、即ち、Ｐ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を全く含まない化合物は、非水電解液中の溶解度が極めて低い（例えば、０．００１質量％未満）ため、非水電解液に添加し、本発明の目的を達成することは困難である。

[0043] 第２の化合物の好適添加量は、非水電解液電池用電解液の総量に対して下限は、０．００１質量％以上、より好ましくは０．０１質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上であり、また、上限は１０．０質量％以下、より好ましくは５．０質量％以下、さらに好ましくは２．０質量％以下の範囲である。０．００１質量％未満であると非水電解液電池の低温での出力特性を向上させる効果が十分に得られない恐れがある。一方、１０．０質量％を越えると、それ以上の効果は得られずに無駄であるだけでなく、電解液の粘度が上昇しイオン伝導度が低下する傾向があり、抵抗が増加し電池性能の劣化を引き起こし易いため好ましくない。なお、第２の化合物を１種類添加してもよいし、複数種類添加してもよい。

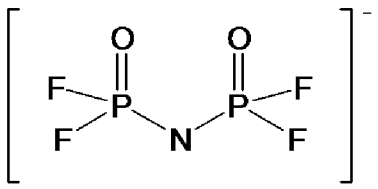
[0044] 上記一般式（２）で表されるリン酸塩の陰イオンとしては、より具体的には、例えば以下の化合物Ｎｏ．１４等が挙げられる。但し、本発明で用いられるリン酸塩は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

[0045] 化合物Ｎｏ．１４

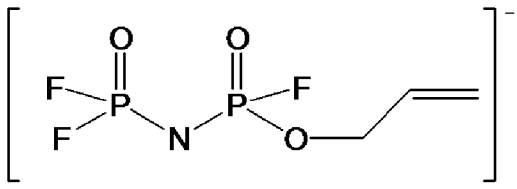


[0046] 上記一般式（３）～（９）で表されるイミド塩の陰イオンとしては、より具体的には、例えば以下の化合物Ｎｏ．１５～Ｎｏ．５０等が挙げられる。但し、本発明で用いられるイミド塩は、以下の例示により何ら制限を受けるものではない。

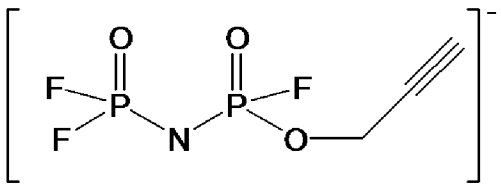
[0047] 化合物Ｎｏ．１５



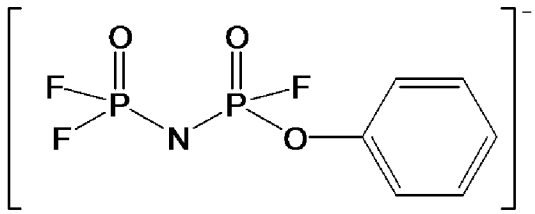
化合物Ｎｏ．１６



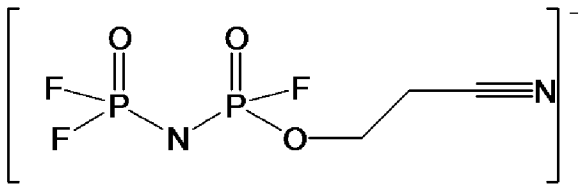
化合物Ｎｏ．１７



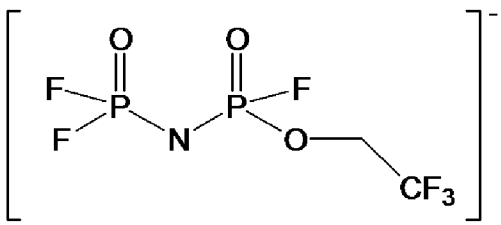
化合物Ｎｏ．１８



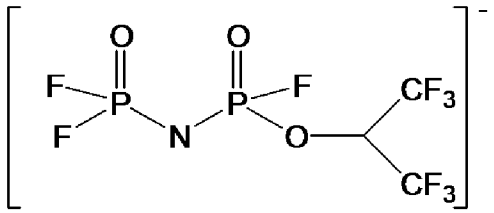
化合物Ｎｏ．１９



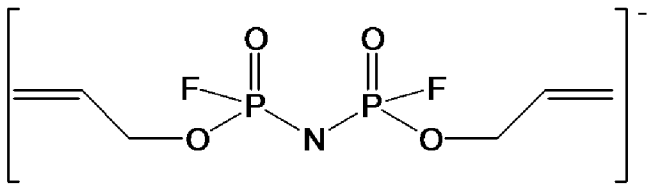
化合物Ｎｏ．２０



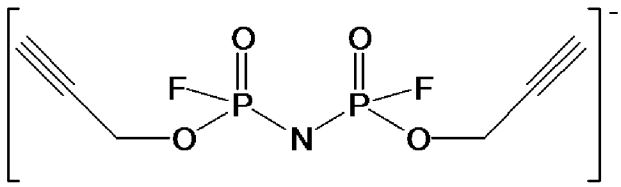
化合物Ｎｏ．２１



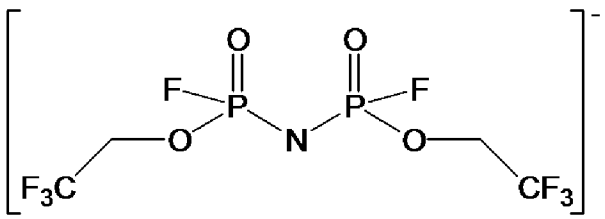
化合物Ｎｏ．２２



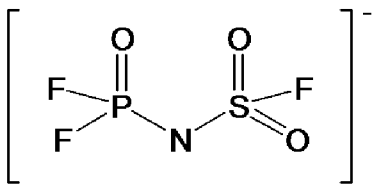
化合物Ｎｏ．２３



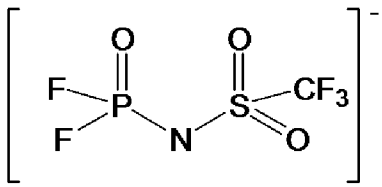
化合物Ｎｏ．２４



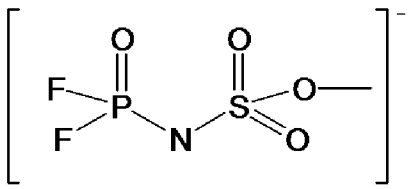
化合物Ｎｏ．２５



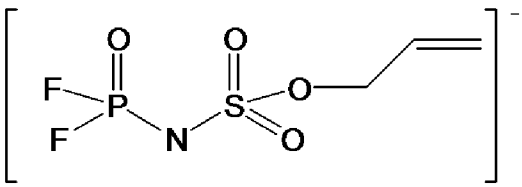
化合物Ｎｏ．２６



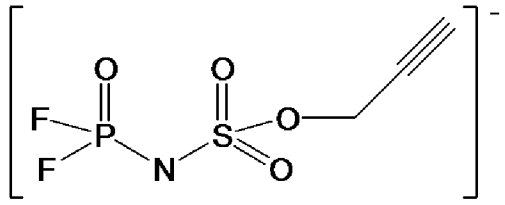
化合物Ｎｏ．２７



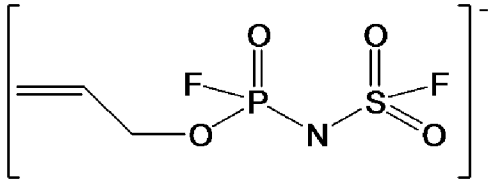
化合物Ｎｏ．２８



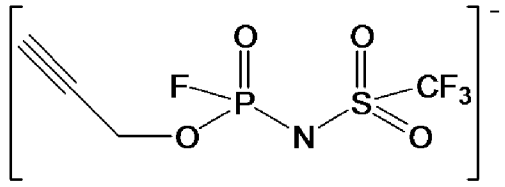
化合物Ｎｏ．２９



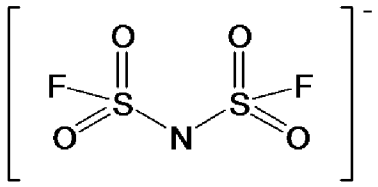
化合物Ｎｏ．３０



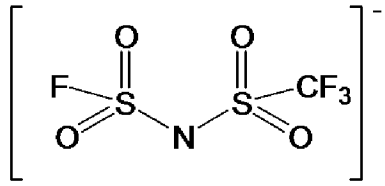
化合物Ｎｏ．３１



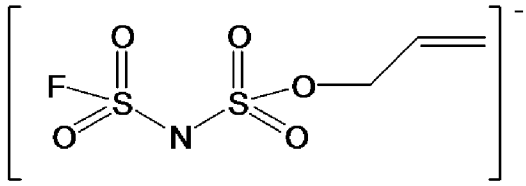
化合物Ｎｏ．３２



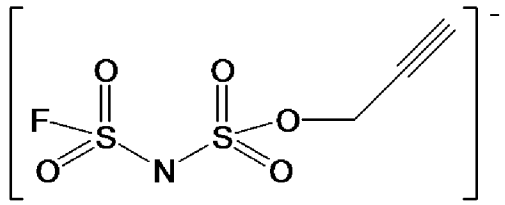
化合物Ｎｏ．３３



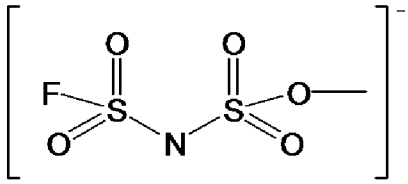
化合物Ｎｏ．３４



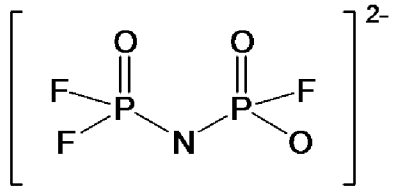
化合物Ｎｏ．３５



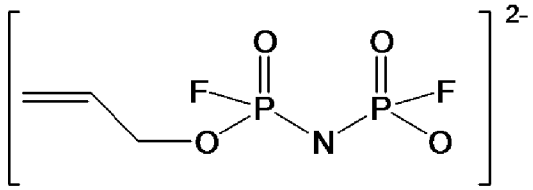
化合物Ｎｏ．３６



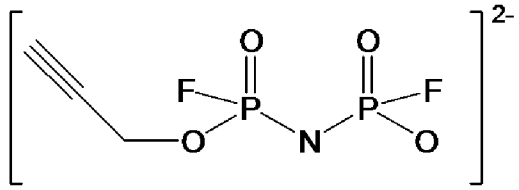
化合物Ｎｏ．３７



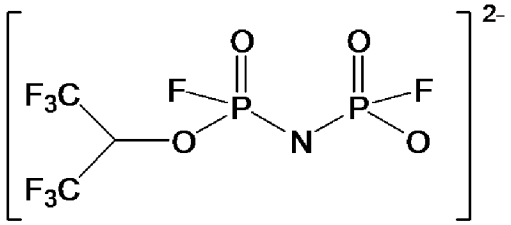
化合物Ｎｏ．３８



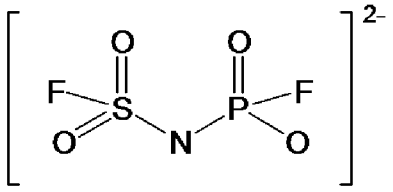
化合物Ｎｏ．３９



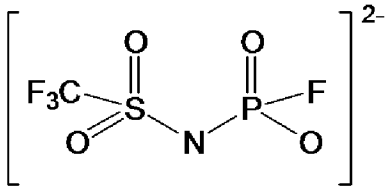
化合物Ｎｏ．４０



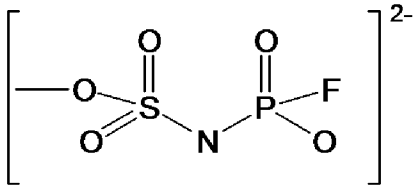
化合物Ｎｏ．４１



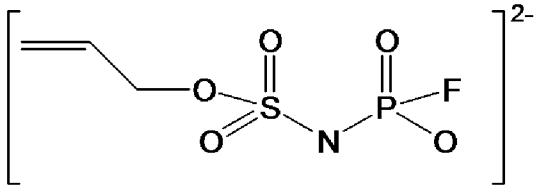
化合物Ｎｏ．４２



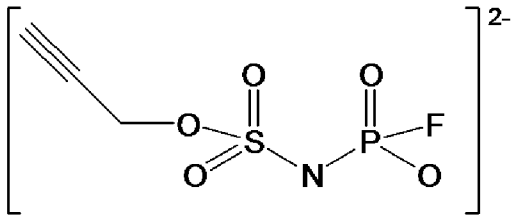
化合物Ｎｏ．４３



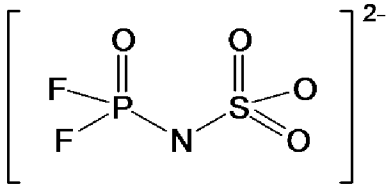
化合物Ｎｏ．４４



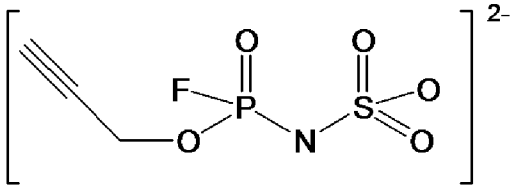
化合物Ｎｏ．４５



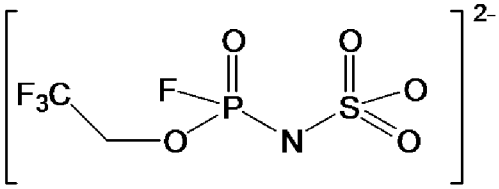
化合物Ｎｏ．４６



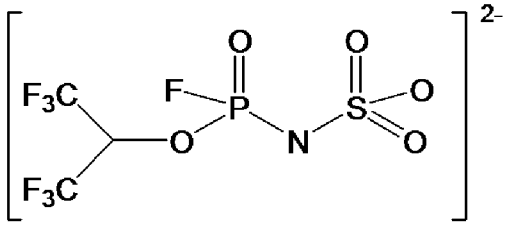
化合物Ｎｏ．４７



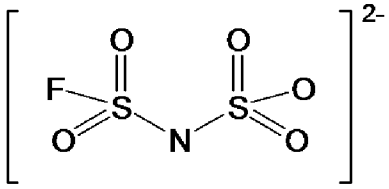
化合物Ｎｏ．４８



化合物Ｎｏ．４９



化合物Ｎｏ．５０



[0048] 上記一般式（２）で示されるリン酸塩の陰イオンを有する塩は、例えば、特許文献１１、非特許文献２及び非特許文献３に記載のように、フッ化物以外のハロゲン化物とＬｉＰＦ$_6$と水とを非水溶媒中で反応させる方法や、対応するアルコキシ基を有するピロリン酸エステルとフッ化水素を反応させる方法により製造できる。

[0049] 上記一般式（３）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するホスホリルクロリド（Ｐ（＝Ｏ）R^3R^4Ｃｌ）とリン酸アミド（H_2ＮＰ（＝Ｏ）R^5R^6)を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0050] 上記一般式（４）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するホスホリルクロリド（Ｐ（＝Ｏ）R^3R^4Ｃｌ）とスルホンアミド（H_2ＮＳＯ$_2X^1$)を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0051] 上記一般式（５）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するスルホニルクロリド（X^1ＳＯ$_2$Ｃｌ）と、対応するスルホンアミド（H_2ＮＳＯ$_2X^2$)を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0052] 上記一般式（６）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するホスホリルクロリド（Ｐ（＝Ｏ）R^3R^4Ｃｌ）と、対応するリン酸アミド（H_2ＮＰ（＝Ｏ）R^5O^-)を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0053] 上記一般式（７）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するホスホリルクロリド（Ｐ（＝Ｏ）R^3R^4Ｃｌ）と、スルファミン酸（H_2ＮＳＯ$_3^-$）を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0054] 上記一般式（８）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するスルホニルクロリド（X^1ＳＯ$_2$Ｃｌ）と、対応するリン酸アミド（H_2ＮＰ（

＝Ｏ）R^3O^-)を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0055] 上記一般式（９）で示されるイミドアニオンを有する塩は種々の方法により製造できる。製造法としては、限定されることはないが、例えば、対応するスルホニルクロリド（X^1SO_2Cl）と、対応するスルファミン酸（$H_2NSO_3^-$）を有機塩基又は無機塩基の存在下で反応させることで得ることができる。

[0056] また、上述のような、一般式（２）～（９）の塩の製法において、適宜カチオン交換を行ってもよい。

[0057] （非水溶媒について）

本発明の非水電解液電池用電解液に用いる非水溶媒の種類は、特に限定されず、任意の非水溶媒を用いることができる。具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホン化合物やスルホキシド化合物等が挙げられる。また、非水溶媒とはカテゴリーが異なるがイオン液体等も挙げることができる。また、本発明に用いる非水溶媒は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。これらの中ではその酸化還元に対する電気化学的な安定性と熱や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、フルオロエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

[0058] （溶質について）

本発明の非水電解液電池用電解液に用いる溶質の種類は、特に限定されず、任意の電解質塩を用いることができる。具体例としては、リチウム電池及びリチウムイオン電池の場合には、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_3(C_3F_7)_3$、$LiB(CF_3)_4$、$LiBF_3(C_2F_5)$、$LiN(POF_2)_2$など、ナトリウムイオン電池の場合には、$NaPF_6$、$NaBF_4$、$NaCF_3SO_3$、$NaN(CF_3SO_2)_2$、$NaN(FSO_2)_2$、$NaN(POF_2)_2$などに代表される電解質塩が挙げられる。これらの溶質は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いても良い。中でも、電池としてのエネルギー密度、出力特性、寿命等から考えると、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(POF_2)_2$、$NaPF_6$、$NaBF_4$、$NaN(CF_3SO_2)_2$、$NaN(FSO_2)_2$、$NaN(POF_2)_2$が好ましい。

[0059] これら溶質の濃度については、特に制限はないが、好適濃度範囲の、下限は０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、より好ましくは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、より好ましくは２．０ｍｏｌ／Ｌ以下、さらに好ましくは１．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲である。０．５ｍｏｌ／Ｌを下回るとイオン伝導度が低下することにより非水電解液電池のサイクル特性、出力特性が低下する恐れがある。一方、２．５ｍｏｌ／Ｌを超えると非水電解液電池用電解液の粘度が上昇することにより、やはりイオン伝導度を低下させる恐れがあり、非水電解液電池のサイクル特性、出力特性を低下させる恐れがある。

[0060] 一度に多量の該溶質を非水溶媒に溶解すると、溶質の溶解熱のため液温が上昇することがある。該液温が著しく上昇すると、フッ素を含有した電解質塩の分解が促進されてフッ化水素が生成する恐れがある。フッ化水素は電池性能の劣化の原因となるため好ましくない。このため、該溶質を非水溶媒に

溶解する際の液温は特に限定されないが、－２０～８０℃が好ましく、０～６０℃がより好ましい。

[0061] 以上が本発明の非水電解液電池用電解液の基本的な構成成分として少なくとも含有すべき成分についての説明であるが、本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水電解液電池用電解液に一般的に用いられる添加剤を任意の比率で添加しても良い。具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ｔ－ブチルベンゼン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フルオロエチレンカーボネート、プロパンサルトン、スクシノニトリル、ジメチルビニレンカーボネート等の過充電防止効果、負極皮膜形成効果、正極保護効果を有する化合物が挙げられる。また、リチウムポリマー電池と呼ばれる非水電解液電池に使用される場合のように非水電解液電池用電解液をゲル化剤や架橋ポリマーにより擬固体化して使用することも可能である。

[0062] 次に本発明の非水電解液電池の構成について説明する。本発明の非水電解液電池は、上記の本発明の非水電解液電池用電解液を用いることが特徴であり、その他の構成部材には一般の非水電解液電池に使用されているものが用いられる。即ち、カチオンの吸蔵及び放出が可能な正極及び負極、集電体、セパレータ、容器等から成る。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 正極や負極の材料には、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、黒鉛、結着材としてポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ＳＢＲ樹脂等が加えられ、シート状に成型されることにより電極シートにすることができる。

[0067] 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。

[0068] 以上の各要素からコイン形、円筒形、角形、アルミラミネートシート型等の形状の非水電解液電池が組み立てられる。

実施例

[0069] 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。

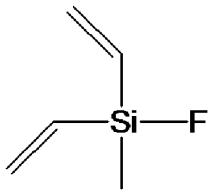
[0070] ［非水電解液の調製］

非水溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの体積比２：１：４：３の混合溶媒を用い、該溶媒中に溶質として$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解した。その後、第１の化合物として上記化合物Ｎｏ．２を０．５質量％の濃度となるように、第２の化合物として上記化合物Ｎｏ．１５のリチウム塩を１．０質量％の濃度となるように添加、撹拌し、電解液Ｎｏ．１を調製した。なお、上記の調製は、液温を２５℃に維持しながら行った。電解液Ｎｏ．１の調製条件を表１に示す。

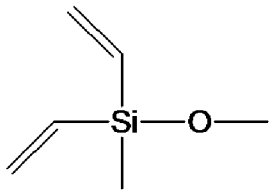
また、第１の化合物の種類や濃度、第２の化合物の種類や濃度、及び対カチオンを表１、及び表２のように変えて、それ以外は上記と同様の手順で電解液Ｎｏ．２～１２９を調製した。なお、電解液Ｎｏ．１１７～１１９の調製で第１の化合物として用いた化合物Ｎｏ．５１～５３、及び、電解液Ｎｏ．１２０～１２９の調製で第２の化合物として用いた化合物Ｎｏ．５４～６３の陰イオンを以下に示す。

[0071]

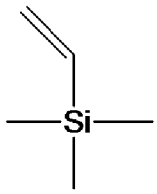
化合物Ｎｏ．５１



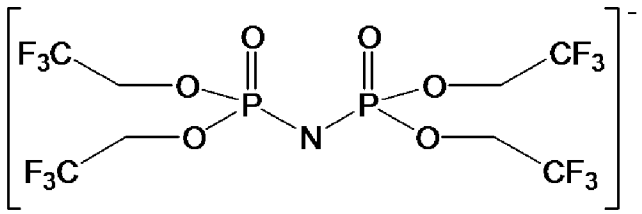
化合物Ｎｏ．５２



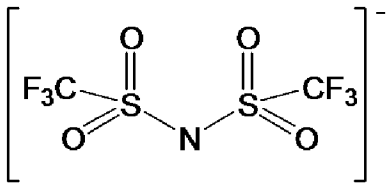
化合物Ｎｏ．５３



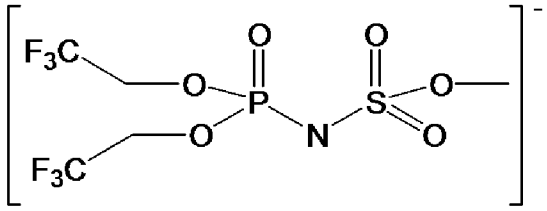
化合物Ｎｏ．５４



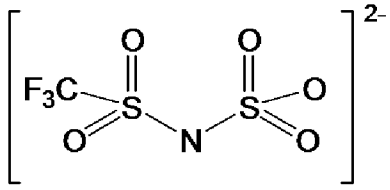
化合物Ｎｏ．５５



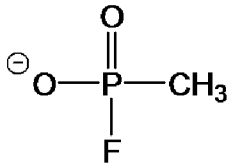
化合物Ｎｏ．５６



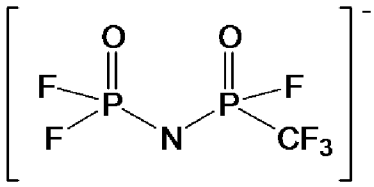
化合物Ｎｏ．５７



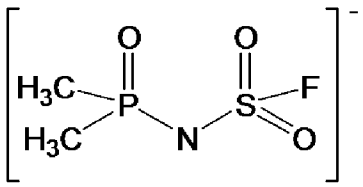
化合物Ｎｏ．５８



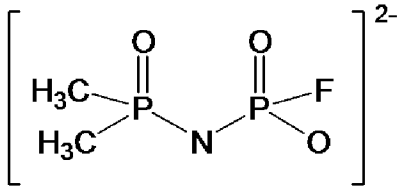
化合物Ｎｏ．５９



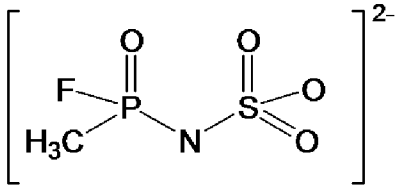
化合物Ｎｏ．６０



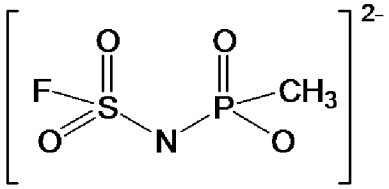
化合物Ｎｏ．６１



化合物Ｎｏ．６２



化合物Ｎｏ．６３



[0072] ［実施例１－１］

非水電解液として電解液Ｎｏ．１を用いて、ＬｉＮｉ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｃｏ$_{1/3}$Ｏ$_2$を正極材料、黒鉛を負極材料としてセルを作製し、実際に電池の高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性を評価した。試験用セルは以下のように作製した。

[0073] ＬｉＮｉ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｃｏ$_{1/3}$Ｏ$_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、ペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより、試験用正極体とした。また、黒鉛粉末９０質量％に、バインダーとして１０質量％

のＰＶＤＦを混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、スラリー状にした。このスラリーを銅箔上に塗布して、１５０℃で１２時間乾燥させることにより、試験用負極体とした。そして、ポリエチレン製セパレータに電解液を浸み込ませてアルミラミネート外装の１００ｍＡｈセルを組み立てた。

以上のような方法で作製したセルを用いて充放電試験を実施し、後述の方法で高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性を評価した。評価結果を表３に示す。

[0074] ［高温サイクル特性試験］

５０℃の環境温度での充放電試験を実施し、サイクル特性を評価した。充電は４．３Ｖまで、放電は３．０Ｖまで行い、電流密度１．９ｍＡ／ｃｍ^{2}で充放電サイクルを繰り返した。そして、２００サイクル後の放電容量維持率でセルの劣化の具合を評価した（サイクル特性評価）。放電容量維持率は下記式で求めた。

＜２００サイクル後の放電容量維持率＞

放電容量維持率（％）＝（２００サイクル後の放電容量／初放電容量）×１００

なお、表３に記載の２００サイクル後の放電容量維持率の数値は、比較例１－１の２００サイクル後の放電容量維持率を１００とした場合の相対値である。

[0075] ［高温貯蔵特性試験］

上記サイクル試験後、２５℃の環境温度において充電上限電圧４．３Ｖまで定電流定電圧法で、電流密度０．３８ｍＡ／ｃｍ^{2}で充電した後、５０℃の環境温度で１０日間保存した。その後、放電終止電圧３．０Ｖまで電流密度０．３８ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で放電し、この放電容量の初期の放電容量（上記サイクル試験後５０℃保存前に測っておいた放電容量）に対する割合を残存容量比とし、セルの貯蔵特性を評価した。なお、表３に記載の残存容量比の数値は、比較例１－１の残存容量比を１００とした場合の相対値である。

[0076] ［低温出力特性試験］

上記貯蔵試験後、２５℃の環境温度において充電上限電圧４．３Ｖまで定電流定電圧法で、電流密度０．３８ｍＡ／ｃｍ^{2}で充電した後、－３０℃の環境温度で放電下限電圧３．０Ｖまで定電流法で、電流密度９．５ｍＡ／ｃｍ^{2}で放電し、その際の平均放電電圧を測定した。なお、表２に記載の平均放電電圧の数値は、比較例１－１の平均放電電圧を１００とした場合の相対値である。

[0077] ［実施例１－２～１－６５、比較例１－１～１－６４］

電解液Ｎｏ．１の代わりに、それぞれ、電解液Ｎｏ．２～１２９を用いて、実施例１－１と同様のセルを作製し、同様に高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性を評価した。評価結果を表３、及び表４に示す。

[0078]

[表1]

	第1の化合物		第2の化合物		
	化合物 No.	濃度 [質量%]	化合物 No.	対カチオン	濃度 [質量%]
電解液No. 1	No.2	0.5	No.15	Li^+	1.0
電解液No. 2		0.5			0.005
電解液No. 3		0.5			0.05
電解液No. 4		0.5			0.1
電解液No. 5		0.5			0.5
電解液No. 6		0.5			2.0
電解液No. 7		0.5			10.0
電解液No. 8		1.0			1.0
電解液No. 9		0.005			1.0
電解液No. 10		0.05			1.0
電解液No. 11		0.1			1.0
電解液No. 12		2.0			1.0
電解液No. 13		10.0			1.0
電解液No. 14	No.1	0.5			1.0
電解液No. 15	No.3	0.5			1.0
電解液No. 16	No.4	0.5			1.0
電解液No. 17	No.5	0.5			1.0
電解液No. 18	No.6	0.5			1.0
電解液No. 19	No.7	0.5			1.0
電解液No. 20	No.8	0.5			1.0
電解液No. 21	No.9	0.5			1.0
電解液No. 22	No.10	0.5			1.0
電解液No. 23	No.11	0.5			1.0
電解液No. 24	No.12	0.5			1.0
電解液No. 25	No.13	0.5			1.0
電解液No. 26	No.2	0.5	No.14		1.0
電解液No. 27		0.5	No.16		1.0
電解液No. 28		0.5	No.17		1.0
電解液No. 29		0.5	No.18		1.0
電解液No. 30		0.5	No.19		1.0
電解液No. 31		0.5	No.20		1.0
電解液No. 32		0.5	No.21		1.0
電解液No. 33		0.5	No.22		1.0
電解液No. 34		0.5	No.23		1.0
電解液No. 35		0.5	No.24		1.0
電解液No. 36		0.5	No.25		1.0
電解液No. 37		0.5	No.26		1.0
電解液No. 38		0.5	No.27		1.0
電解液No. 39		0.5	No.28		1.0
電解液No. 40		0.5	No.29		1.0
電解液No. 41		0.5	No.30		1.0
電解液No. 42		0.5	No.31		1.0
電解液No. 43		0.5	No.32		1.0
電解液No. 44		0.5	No.33		1.0
電解液No. 45		0.5	No.34		1.0
電解液No. 46		0.5	No.35		1.0
電解液No. 47		0.5	No.36		1.0
電解液No. 48		0.5	No.37	$2Li^+$	1.0
電解液No. 49		0.5	No.38		1.0
電解液No. 50		0.5	No.39		1.0
電解液No. 51		0.5	No.40		1.0
電解液No. 52		0.5	No.41		1.0
電解液No. 53		0.5	No.42		1.0
電解液No. 54		0.5	No.43		1.0
電解液No. 55		0.5	No.44		1.0
電解液No. 56		0.5	No.45		1.0
電解液No. 57		0.5	No.46		1.0
電解液No. 58		0.5	No.47		1.0
電解液No. 59		0.5	No.48		1.0
電解液No. 60		0.5	No.49		1.0
電解液No. 61		0.5	No.50		1.0
電解液No. 62		0.5	No.15	Na^+	1.0
電解液No. 63		0.5		K^+	1.0
電解液No. 64		0.5		$(C_2H_5)_4N^+$	1.0
電解液No. 65		0.5		$(C_2H_5)_4P^+$	1.0

[0079] [表2]

	第1の化合物		第2の化合物		
	化合物No.	濃度[質量%]	化合物No.	対カチオン	濃度[質量%]
電解液No. 66	なし	-			-
電解液No. 67	No.1	0.5			-
電解液No. 68	No.2	0.5			-
電解液No. 69	No.3	0.5			-
電解液No. 70	No.4	0.5			-
電解液No. 71	No.5	0.5			-
電解液No. 72	No.6	0.5	なし	-	-
電解液No. 73	No.7	0.5			-
電解液No. 74	No.8	0.5			-
電解液No. 75	No.9	0.5			-
電解液No. 76	No.10	0.5			-
電解液No. 77	No.11	0.5			-
電解液No. 78	No.12	0.5			-
電解液No. 79	No.13	0.5			-
電解液No. 80		-	No.14		1.0
電解液No. 81		-	No.15		1.0
電解液No. 82		-	No.16		1.0
電解液No. 83		-	No.17		1.0
電解液No. 84		-	No.18		1.0
電解液No. 85		-	No.19		1.0
電解液No. 86		-	No.20		1.0
電解液No. 87		-	No.21		1.0
電解液No. 88		-	No.22		1.0
電解液No. 89		-	No.23		1.0
電解液No. 90		-	No.24		1.0
電解液No. 91		-	No.25	Li^+	1.0
電解液No. 91		-	No.26		1.0
電解液No. 93		-	No.27		1.0
電解液No. 94		-	No.28		1.0
電解液No. 95		-	No.29		1.0
電解液No. 96		-	No.30		1.0
電解液No. 97		-	No.31		1.0
電解液No. 98	なし	-	No.32		1.0
電解液No. 99		-	No.33		1.0
電解液No. 100		-	No.34		1.0
電解液No. 101		-	No.35		1.0
電解液No. 102		-	No.36		1.0
電解液No. 103		-	No.37		1.0
電解液No. 104		-	No.38		1.0
電解液No. 105		-	No.39		1.0
電解液No. 106		-	No.40		1.0
電解液No. 107		-	No.41		1.0
電解液No. 108		-	No.42		1.0
電解液No. 109		-	No.43	$2Li^+$	1.0
電解液No. 110		-	No.44		1.0
電解液No. 111		-	No.45		1.0
電解液No. 112		-	No.46		1.0
電解液No. 113		-	No.47		1.0
電解液No. 114		-	No.48		1.0
電解液No. 115		-	No.49		1.0
電解液No. 116		-	No.50		1.0
電解液No. 117	No.51	0.5			1.0
電解液No. 118	No.52	0.5	No.15		1.0
電解液No. 119	No.53	0.5		Li^+	1.0
電解液No. 120		0.5	No.54		1.0
電解液No. 121		0.5	No.55		1.0
電解液No. 122		0.5	No.56		1.0
電解液No. 123		0.5	No.57	$2Li^+$	1.0
電解液No. 124	No.2	0.5	No.58		1.0
電解液No. 125		0.5	No.59	Li^+	1.0
電解液No. 126		0.5	No.60		1.0
電解液No. 127		0.5	No.61		1.0
電解液No. 128		0.5	No.62	$2Li^+$	1.0
電解液No. 129		0.5	No.63		1.0

[0080] [表3]

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量維持率*[%]	残存容量比* [%]	平均放電電圧* [%]
実施例1-1	No.1	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	黒鉛	136	151	106
実施例1-2	No.2			122	143	103
実施例1-3	No.3			124	144	104
実施例1-4	No.4			130	146	105
実施例1-5	No.5			135	149	105
実施例1-6	No.6			132	139	106
実施例1-7	No.7			123	137	105
実施例1-8	No.8			137	151	105
実施例1-9	No.9			105	107	103
実施例1-10	No.10			110	111	104
実施例1-11	No.11			113	115	104
実施例1-12	No.12			137	149	104
実施例1-13	No.13			133	140	103
実施例1-14	No.14			130	137	105
実施例1-15	No.15			132	136	106
実施例1-16	No.16			127	133	105
実施例1-17	No.17			125	130	105
実施例1-18	No.18			129	133	104
実施例1-19	No.19			137	150	105
実施例1-20	No.20			131	134	104
実施例1-21	No.21			130	134	104
実施例1-22	No.22			130	133	104
実施例1-23	No.23			129	133	104
実施例1-24	No.24			129	132	104
実施例1-25	No.25			129	130	103
実施例1-26	No.26			126	129	104
実施例1-27	No.27			136	147	104
実施例1-28	No.28			135	147	104
実施例1-29	No.29			133	145	104
実施例1-30	No.30			133	144	103
実施例1-31	No.31			135	146	104
実施例1-32	No.32			136	145	105
実施例1-33	No.33			130	131	103
実施例1-34	No.34			131	131	103
実施例1-35	No.35			127	129	104
実施例1-36	No.36			135	146	103
実施例1-37	No.37			128	127	104
実施例1-38	No.38			127	128	103
実施例1-39	No.39			127	130	103
実施例1-40	No.40			126	130	103
実施例1-41	No.41			127	131	103
実施例1-42	No.42			121	114	102
実施例1-43	No.43			126	128	103
実施例1-44	No.44			112	110	102
実施例1-45	No.45			113	112	103
実施例1-46	No.46			113	111	102
実施例1-47	No.47			108	105	102
実施例1-48	No.48			137	148	104
実施例1-49	No.49			128	130	103
実施例1-50	No.50			127	130	102
実施例1-51	No.51			122	115	102
実施例1-52	No.52			125	127	103
実施例1-53	No.53			120	113	102
実施例1-54	No.54			105	105	102
実施例1-55	No.55			107	106	102
実施例1-56	No.56			107	107	102
実施例1-57	No.57			123	127	104
実施例1-58	No.58			108	109	102
実施例1-59	No.59			107	108	104
実施例1-60	No.60			110	109	103
実施例1-61	No.61			103	103	102
実施例1-62	No.62			130	149	106
実施例1-63	No.63			130	150	106
実施例1-64	No.64			129	151	105
実施例1-65	No.65			128	150	105

＊比較例1－1の値を100とした場合の相対値

[0081] [表4]

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量維持率*[%]	残存容量比* [%]	平均放電電圧* [%]
比較例 1-1	No.66	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	黒鉛	100	100	100
比較例 1-2	No.67			95	93	97
比較例 1-3	No.68			100	99	96
比較例 1-4	No.69			98	98	95
比較例 1-5	No.70			95	94	95
比較例 1-6	No.71			92	91	95
比較例 1-7	No.72			94	92	94
比較例 1-8	No.73			99	100	94
比較例 1-9	No.74			98	97	97
比較例 1-10	No.75			96	96	97
比較例 1-11	No.76			97	96	97
比較例 1-12	No.77			96	97	97
比較例 1-13	No.78			94	95	96
比較例 1-14	No.79			92	92	95
比較例 1-15	No.80			104	97	98
比較例 1-16	No.81			102	91	100
比較例 1-17	No.82			102	93	98
比較例 1-18	No.83			103	94	97
比較例 1-19	No.84			102	90	97
比較例 1-20	No.85			101	88	97
比較例 1-21	No.86			101	90	99
比較例 1-22	No.87			102	96	96
比較例 1-23	No.88			103	97	96
比較例 1-24	No.89			102	92	96
比較例 1-25	No.90			101	89	96
比較例 1-26	No.91			101	90	99
比較例 1-27	No.92			102	92	97
比較例 1-28	No.93			102	93	96
比較例 1-29	No.94			103	94	97
比較例 1-30	No.95			104	93	97
比較例 1-31	No.96			104	92	96
比較例 1-32	No.97			103	87	96
比較例 1-33	No.98			102	93	97
比較例 1-34	No.99			103	94	96
比較例 1-35	No.100			102	95	96
比較例 1-36	No.101			102	93	96
比較例 1-37	No.102			103	92	96
比較例 1-38	No.103			104	97	99
比較例 1-39	No.104			103	95	97
比較例 1-40	No.105			102	96	97
比較例 1-41	No.106			101	93	97
比較例 1-42	No.107			101	92	97
比較例 1-43	No.108			101	89	96
比較例 1-44	No.109			102	90	96
比較例 1-45	No.110			102	93	96
比較例 1-46	No.111			101	92	96
比較例 1-47	No.112			102	94	97
比較例 1-48	No.113			102	94	96
比較例 1-49	No.114			101	90	96
比較例 1-50	No.115			101	88	96
比較例 1-51	No.116			101	90	96
比較例 1-52	No.117			99	100	94
比較例 1-53	No.118			71	82	96
比較例 1-54	No.119			93	89	97
比較例 1-55	No.120			100	95	98
比較例 1-56	No.121			101	88	99
比較例 1-57	No.122			100	94	97
比較例 1-58	No.123			102	91	97
比較例 1-59	No.124			100	85	95
比較例 1-60	No.125			101	91	95
比較例 1-61	No.126			102	87	94
比較例 1-62	No.127			101	89	95
比較例 1-63	No.128			102	93	96
比較例 1-64	No.129			102	93	96

＊比較例1－1の値を100とした場合の相対値

[0082] 以上の結果を比較すると、第１の化合物と第２の化合物を併用することで、第１の化合物を単独で用いる比較例１－２～１－１４に対し、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性が向上していることが確認できた。また同様に、第２の化合物を単独で用いる比較例１－１５～１－５１に対し、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性が向上していることが確認できた。

一方、比較例１－５２、１－５３のように、一般式（１）で表される第１の化合物のR^2が、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基でない場合（比較例１－５２ではフッ素基を有し、比較例１－５３ではメトキシ基を有する）は、低温出力特性が低下し、高温サイクル特性及び高温貯蔵特性の向上も確認できなかった。また、比較例１－５４のように、炭素－炭素不飽和結合を有する基が１つ以下では高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性の向上は確認できなかった。

また、比較例１－５５～１－５８のように、第２の化合物中にＰ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を含まない場合には、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性の向上は確認できなかった。また、比較例１－５９～１－６４のように、第２の化合物が、Ｐ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を含むものの、Ｐ原子に結合する置換基として、酸素原子を介在する炭化水素基（例えば、アルコキシ基等）を含む構造ではなく、酸素原子を介在しない炭化水素基（例えば、アルキル基等）を含む構造である場合には、低温出力特性が低下し、高温サイクル特性及び高温貯蔵特性の向上も確認できなかった。

[0083] 以降、第１の化合物と第２の化合物について代表的な組合せ及び濃度の電解液を用い、正極の種類、負極の種類、第２の化合物の対カチオンの種類等を変えて評価を行った結果について説明する。なお、以降で記載する第１の化合物と第２の化合物の組合せ及び濃度以外の電解液についても、上述と同様の傾向を示すことが確認されている。

[0084] ［実施例２－１～２－４３、比較例２－１～２－２０］

実施例２－１～２－４３及び比較例２－１～２－２０においては、表６に

示すように、負極体及び電解液を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。なお、負極活物質が$Li_4Ti_5O_{12}$である実施例２－１～２－１３及び比較例２－１～２－５において、負極体は、$Li_4Ti_5O_{12}$粉末９０質量％に、バインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電剤としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストを銅箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を２．８Ｖ、放電終止電圧を１．５Ｖとした。また、負極活物質が黒鉛（ケイ素含有）である実施例２－１４～２－３０及び比較例２－６～２－１５において、負極体は、黒鉛粉末８１質量％、ケイ素粉末９質量％に、バインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストを銅箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧と放電終止電圧は実施例１－１と同様とした。また、負極活物質がハードカーボンである実施例２－３１～２－４３及び比較例２－１６～２－２０において、負極体は、ハードカーボン粉末９０質量％に、バインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電剤としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストを銅箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を２．２Ｖとした。

また、実施例２－２７において使用した電解液は以下のように調製した。非水溶媒としてエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの体積比２．５：０．５：４：３の混合溶媒を用い、該溶媒中に溶質として$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解した。その後、第１の化合物として上記化合物Ｎｏ．２を０．５質量％の濃度となるように、第２の化合物として上記化合物Ｎｏ．１５のリチウム塩を１．０質量％の濃度となるように添加、撹拌し、電解液Ｎｏ．１３０を調製した。なお、上記の調製は、液温を２５℃に維持

しながら行った。電解液Ｎｏ．１３０の調製条件を表５に示す。また、第１の化合物、第２の化合物の種類等を表５のように変えて、それ以外は上記と同様の手順で電解液Ｎｏ．１３１～１３８を調製した。

高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性の評価結果を表６に示す。なお、表６において、実施例２－１～２－２６、実施例２－３１～２－４３、比較例２－１～２－１０、比較例２－１６～２－２０の評価結果（２００サイクル後の放電容量維持率の数値、残存容量比の数値、平均放電電圧の数値）は、各電極構成において、電解液Ｎｏ．６６の電解液を用いた比較例の評価結果を１００とした場合の相対値である。また、表６において、実施例２－２７～２－３０、比較例２－１１～２－１５の評価結果（２００サイクル後の放電容量維持率の数値、残存容量比の数値、平均放電電圧の数値）は、電解液Ｎｏ．１３４の電解液を用いた比較例の評価結果を１００とした場合の相対値である。

[0085] [表5]

	第1の化合物		第2の化合物		
	化合物 No.	濃度 [質量%]	化合物 No.	対カチオン	濃度 [質量%]
電解液No. 130	No.2	0.5	No.15	Li+	1.0
電解液No. 131	No.7	0.5			1.0
電解液No. 132	No.2	0.5	No.14		1.0
電解液No. 133	No.7	0.5			1.0
電解液No. 134	なし	-	なし	-	-
電解液No. 135	No.2	0.5			-
電解液No. 136	No.7	0.5			-
電解液No. 137	なし	-	No.15	Li+	1.0
電解液No. 138		-	No.14		1.0

[0086]

[表6]

	電解液No.	正極活物質	負極活物質	200サイクル後放電容量維持率*[%]	残存容量比*[%]	平均放電電圧*[%]
実施例2-1	No.1	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	$Li_4Ti_5O_{12}$	119	125	105
実施例2-2	No.19			119	124	105
実施例2-3	No.26			113	114	103
実施例2-4	No.28			118	123	104
実施例2-5	No.36			117	123	103
実施例2-6	No.38			114	114	102
実施例2-7	No.40			113	114	102
実施例2-8	No.43			112	113	102
実施例2-9	No.46			106	105	103
実施例2-10	No.48			108	123	104
実施例2-11	No.52			113	113	104
実施例2-12	No.57			112	114	103
実施例2-13	No.61			102	101	102
比較例2-1	No.66			100	100	100
比較例2-2	No.68			99	99	97
比較例2-3	No.81			102	95	99
比較例2-4	No.117			100	99	96
比較例2-5	No.121			96	94	100
実施例2-14	No.1		黒鉛(ケイ素含有)	133	145	105
実施例2-15	No.19			132	145	104
実施例2-16	No.26			122	124	103
実施例2-17	No.28			130	141	103
実施例2-18	No.36			131	141	103
実施例2-19	No.38			122	123	102
実施例2-20	No.40			122	124	103
実施例2-21	No.43			121	124	102
実施例2-22	No.46			106	106	103
実施例2-23	No.48			132	144	105
実施例2-24	No.52			121	122	104
実施例2-25	No.57			119	121	103
実施例2-26	No.61			101	102	102
実施例2-27	No.130			132	146	105
実施例2-28	No.131			130	145	104
実施例2-29	No.132			121	124	102
実施例2-30	No.133			120	122	101
比較例2-6	No.66			100	100	100
比較例2-7	No.68			98	97	97
比較例2-8	No.81			101	89	98
比較例2-9	No.117			97	100	96
比較例2-10	No.121			94	91	100
比較例2-11	No.134			100	100	100
比較例2-12	No.135			99	98	96
比較例2-13	No.136			98	99	93
比較例2-14	No.137			102	93	98
比較例2-15	No.138			103	97	96
実施例2-31	No.1		ハードカーボン	129	141	105
実施例2-32	No.19			127	140	105
実施例2-33	No.26			117	120	104
実施例2-34	No.28			126	137	103
実施例2-35	No.36			125	136	103
実施例2-36	No.38			118	118	103
実施例2-37	No.40			116	120	102
実施例2-38	No.43			116	119	102
実施例2-39	No.46			105	104	104
実施例2-40	No.48			126	139	104
実施例2-41	No.52			114	118	103
実施例2-42	No.57			114	117	103
実施例2-43	No.61			102	102	103
比較例2-16	No.66			100	100	100
比較例2-17	No.68			99	100	98
比較例2-18	No.81			102	92	99
比較例2-19	No.117			99	99	97
比較例2-20	No.121			96	91	99

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No. 66を用いた比較例の値を100とした場合の相対値
(なお、実施例2-27～2-30、比較例2-11～2-15では、比較例2-11の値を100とした場合の相対値)

[0087] ［実施例３－１～３－５２、比較例３－１～３－２０］

実施例３－１～３－５２及び比較例３－１～３－２０においては、表７及び表８に示すように、正極体、負極体及び電解液を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。なお、正極活物質が$LiCoO_2$である正極体は、$LiCoO_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製した。実施例１－１と同様に負極活物質が黒鉛である実施例３－１～３－１３及び比較例３－１～３－５において、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。実施例２－１と同様に負極活物質が$Li_4Ti_5O_{12}$である実施例３－１４～３－２６及び比較例３－６～３－１０において、電池評価の際の充電終止電圧を２．７Ｖ、放電終止電圧を１．５Ｖとした。実施例２－１４と同様に負極活物質が黒鉛（ケイ素９質量％含有）である実施例３－２７～３－３９及び比較例３－１１～３－１５において、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。実施例２－３１と同様に負極活物質がハードカーボンである実施例３－４０～３－５２及び比較例３－１６～３－２０において、電池評価の際の充電終止電圧を４．１Ｖ、放電終止電圧を２．２Ｖとした。高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性の評価結果を表７及び表８に示す。なお、表７及び表８中の評価結果（２００サイクル後の放電容量維持率の数値、残存容量比の数値、平均放電電圧の数値）は、各電極構成において、電解液Ｎｏ．６６の電解液を用いた比較例の評価結果を１００とした場合の相対値である。

[0088]

[表7]

	電解液No.	正極活物質	負極活物質	200サイクル後放電容量維持率*[%]	残存容量比*[%]	平均放電電圧*[%]
実施例3-1	No.1	$LiCoO_2$	黒鉛	137	149	105
実施例3-2	No.19			136	149	104
実施例3-3	No.26			124	128	104
実施例3-4	No.28			133	147	103
実施例3-5	No.36			134	145	103
実施例3-6	No.38			127	127	103
実施例3-7	No.40			125	129	102
実施例3-8	No.43			124	127	103
実施例3-9	No.46			111	110	103
実施例3-10	No.48			136	148	105
実施例3-11	No.52			124	126	104
実施例3-12	No.57			122	126	103
実施例3-13	No.61			103	102	102
比較例3-1	No.66			100	100	100
比較例3-2	No.68			99	99	98
比較例3-3	No.81			102	90	100
比較例3-4	No.117			100	98	97
比較例3-5	No.121			94	89	99
実施例3-14	No.1		$Li_4Ti_5O_{12}$	120	124	104
実施例3-15	No.19			119	123	104
実施例3-16	No.26			112	112	102
実施例3-17	No.28			117	122	103
実施例3-18	No.36			117	121	103
実施例3-19	No.38			113	114	102
実施例3-20	No.40			113	113	102
実施例3-21	No.43			111	112	103
実施例3-22	No.46			105	103	102
実施例3-23	No.48			117	122	104
実施例3-24	No.52			112	111	103
実施例3-25	No.57			111	112	103
実施例3-26	No.61			102	102	103
比較例3-6	No.66			100	100	100
比較例3-7	No.68			100	98	97
比較例3-8	No.81			101	94	98
比較例3-9	No.117			99	100	97
比較例3-10	No.121			94	94	99
実施例3-27	No.1		黒鉛(ケイ素含有)	131	144	105
実施例3-28	No.19			130	143	104
実施例3-29	No.26			120	123	103
実施例3-30	No.28			129	140	103
実施例3-31	No.36			130	140	103
実施例3-32	No.38			122	122	102
実施例3-33	No.40			121	121	102
実施例3-34	No.43			120	122	103
実施例3-35	No.46			105	106	103
実施例3-36	No.48			130	142	103
実施例3-37	No.52			120	121	104
実施例3-38	No.57			117	120	102
実施例3-39	No.61			102	101	102
比較例3-11	No.66			100	100	100
比較例3-12	No.68			98	97	98
比較例3-13	No.81			102	88	98
比較例3-14	No.117			98	99	96
比較例3-15	No.121			95	92	100

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No. 66を用いた比較例の値を100とした場合の相対値

[0089]

[表8]

	電解液No.	正極活物質	負極活物質	200サイクル後放電容量維持率*[%]	残存容量比*[%]	平均放電電圧*[%]
実施例3-40	No.1	$LiCoO_2$	ハードカーボン	128	140	104
実施例3-41	No.19			127	139	104
実施例3-42	No.26			115	119	102
実施例3-43	No.28			125	135	103
実施例3-44	No.36			124	135	103
実施例3-45	No.38			117	118	103
実施例3-46	No.40			115	118	102
実施例3-47	No.43			115	118	102
実施例3-48	No.46			105	104	103
実施例3-49	No.48			125	138	104
実施例3-50	No.52			114	117	103
実施例3-51	No.57			113	115	102
実施例3-52	No.61			101	101	102
比較例3-16	No.66			100	100	100
比較例3-17	No.68			98	99	98
比較例3-18	No.81			103	93	99
比較例3-19	No.117			98	99	97
比較例3-20	No.121			97	92	100

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No. 66を用いた比較例の値を100とした場合の相対値

[0090] ［実施例４－１～４－３９、比較例４－１～４－１５］

実施例４－１～４－３９及び比較例４－１～４－１５においては、表９に示すように、正極体及び電解液を変えたこと以外は実施例１－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。なお、正極活物質が$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$である実施例４－１～４－１３及び比較例４－１～４－５において、正極体は、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．３Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。また、正極活物質が$LiMn_2O_4$である実施例４－１４～４－２６及び比較例４－６～４－１０において、正極体は、$LiMn_2O_4$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を３．０Ｖとした。また、正極

活物質が$LiFePO_4$である実施例４－２７～４－３９及び比較例４－１１～４－１５において、正極体は、非晶質炭素で被覆された$LiFePO_4$粉末９０質量％にバインダーとして５質量％のＰＶＤＦ、導電材としてアセチレンブラックを５質量％混合し、さらにＮ－メチルピロリドンを添加し、得られたペーストをアルミニウム箔上に塗布して、乾燥させることにより作製し、電池評価の際の充電終止電圧を４．２Ｖ、放電終止電圧を２．５Ｖとした。高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性の評価結果を表９に示す。なお、表９中の評価結果（２００サイクル後の放電容量維持率の数値、残存容量比の数値、平均放電電圧の数値）は、各電極構成において、電解液Ｎｏ．６６の電解液を用いた比較例の評価結果を１００とした場合の相対値である。

[0091]

[表9]

	電解液No.	正極活物質	負極活物質	200サイクル後放電容量維持率*[%]	残存容量比*[%]	平均放電電圧*[%]
実施例4-1	No.1	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	黒鉛	134	147	106
実施例4-2	No.19			133	145	105
実施例4-3	No.26			121	123	104
実施例4-4	No.28			130	141	104
実施例4-5	No.36			130	140	103
実施例4-6	No.38			121	123	103
実施例4-7	No.40			121	125	103
実施例4-8	No.43			120	123	102
実施例4-9	No.46			109	107	103
実施例4-10	No.48			131	144	103
実施例4-11	No.52			120	122	104
実施例4-12	No.57			117	122	103
実施例4-13	No.61			103	103	103
比較例4-1	No.66			100	100	100
比較例4-2	No.68			99	99	97
比較例4-3	No.81			101	91	100
比較例4-4	No.117			99	100	97
比較例4-5	No.121			94	88	100
実施例4-14	No.1	$LiMn_2O_4$	黒鉛	130	135	105
実施例4-15	No.19			128	133	104
実施例4-16	No.26			118	115	103
実施例4-17	No.28			126	131	103
実施例4-18	No.36			125	131	102
実施例4-19	No.38			119	113	102
実施例4-20	No.40			117	115	103
実施例4-21	No.43			118	114	103
実施例4-22	No.46			108	108	103
実施例4-23	No.48			129	134	104
実施例4-24	No.52			117	112	103
実施例4-25	No.57			115	113	102
実施例4-26	No.61			104	105	102
比較例4-6	No.66			100	100	100
比較例4-7	No.68			98	99	98
比較例4-8	No.81			102	92	99
比較例4-9	No.117			100	98	96
比較例4-10	No.121			95	93	100
実施例4-27	No.1	$LiFePO_4$	黒鉛	120	126	103
実施例4-28	No.19			118	125	103
実施例4-29	No.26			114	114	103
実施例4-30	No.28			117	123	102
実施例4-31	No.36			117	122	102
実施例4-32	No.38			113	114	102
実施例4-33	No.40			112	115	102
実施例4-34	No.43			113	116	102
実施例4-35	No.46			110	108	102
実施例4-36	No.48			119	123	103
実施例4-37	No.52			113	114	103
実施例4-38	No.57			111	114	102
実施例4-39	No.61			104	103	102
比較例4-11	No.66			100	100	100
比較例4-12	No.68			100	98	99
比較例4-13	No.81			103	96	100
比較例4-14	No.117			98	98	98
比較例4-15	No.121			96	94	99

＊それぞれ、対応する電池構成において、電解液No. 66を用いた比較例の値を100とした場合の相対値

[0092] 上記のように、負極活物質として、$Li_4Ti_5O_{12}$、黒鉛（ケイ素含有）、及びハードカーボンを用いたいずれの実施例においても、本発明の非水電解

液電池用電解液を用いることによって、それぞれの対応する比較例に比べて、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性を向上させることが確認された。したがって、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることで、負極活物質の種類によらず、優れた高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性を示す非水電解液電池を得られることが示された。

また、上記のように、正極活物質として、$LiCoO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiMn_2O_4$、及び$LiFePO_4$を用いたいずれの実施例においても、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることによって、それぞれの対応する比較例に比べて、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性を向上させることが確認された。したがって、本発明の非水電解液電池用電解液を用いることで、正極活物質の種類によらず、優れた高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性を示す非水電解液電池を得られることが示された。

[0093] ［実施例５－１］

非水溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比１：１の混合溶媒を用い、該溶媒中に、溶質として$NaPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解した。その後、第１の化合物として上記化合物Ｎｏ．２を０．５質量％の濃度となるように、第２の化合物として上記化合物Ｎｏ．１５のナトリウム塩を１．０質量％の濃度となるように添加、撹拌し、電解液Ｎｏ．１３９を調製した。電解液の調製条件を表１０に示す。

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

５Ｖとした。評価結果を表１１に示す。

[0094] ［実施例５－２～５－１３、比較例５－１～５－６］

実施例５－２～５－１３及び比較例５－１～５－６においては、表１０に示すように、第１の化合物及び第２の化合物の種類を変えたこと以外は実施例５－１と同様に非水電解液電池用電解液を調製し、セルを作製し、電池の評価を実施した。高温サイクル特性、高温貯蔵特性、及び低温出力特性の評価結果を表１１に示す。なお、表１１中の評価結果（２００サイクル後の放電容量維持率の数値、残存容量比の数値、平均放電電圧の数値）は、比較例５－１の評価結果を１００とした場合の相対値である。

[0095] [表10]

	第1の化合物		第2の化合物		
	化合物No.	濃度[質量%]	化合物No.	対カチオン	濃度[質量%]
電解液No. 139	No.2	0.5	No.15	Na^+	1.0
電解液No. 140	No.7	0.5			1.0
電解液No. 141	No.2	0.5	No.14		1.0
電解液No. 142		0.5	No.17		1.0
電解液No. 143		0.5	No.25		1.0
電解液No. 144		0.5	No.27		1.0
電解液No. 145		0.5	No.29		1.0
電解液No. 146		0.5	No.32		1.0
電解液No. 147		0.5	No.35		1.0
電解液No. 148		0.5	No.37	$2Na^+$	1.0
電解液No. 149		0.5	No.41		1.0
電解液No. 150		0.5	No.46		1.0
電解液No. 151		0.5	No.50		1.0
電解液No. 152	なし	-	なし	-	-
電解液No. 153	No.2	0.5			-
電解液No. 154	なし	-	No.15	Na^+	1.0
電解液No. 155	No.51	0.5			1.0
電解液No. 156	No.2	0.5	No.55		1.0
電解液No. 157		0.5	No.59		1.0

[0096]

[表11]

	電解液 No.	正極 活物質	負極 活物質	200サイクル後 放電容量 維持率* [%]	残存容量比* [%]	平均放電電圧* [%]
実施例5-1	No.139	$NaFe_{0.5}Co_{0.5}O_2$	ハードカーボン	135	140	104
実施例5-2	No.140			134	138	104
実施例5-3	No.141			123	119	103
実施例5-4	No.142			131	138	103
実施例5-5	No.143			132	136	103
実施例5-6	No.144			124	118	103
実施例5-7	No.145			123	120	103
実施例5-8	No.146			122	120	103
実施例5-9	No.147			110	108	102
実施例5-10	No.148			133	139	103
実施例5-11	No.149			122	117	103
実施例5-12	No.150			120	118	103
実施例5-13	No.151			102	103	102
比較例5-1	No.152			100	100	100
比較例5-2	No.153			99	98	98
比較例5-3	No.154			102	94	99
比較例5-4	No.155			99	98	97
比較例5-5	No.156			93	90	99
比較例5-6	No.157			95	92	98

＊比較例5－1の結果を100とした時の相対値

[0097] 以上の結果を比較すると、ナトリウムイオン電池においても、第１の化合物と第２の化合物を併用することで、第１の化合物を単独で用いる比較例５－２に対し、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性が向上していることが確認できた。また同様に、第２の化合物を単独で用いる比較例５－３に対し、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性が向上していることが確認できた。また、比較例５－４のように、一般式（１）で表される第１の化合物のR^2が、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基でない場合（比較例５－４ではフッ素基を有する）は、低温出力特性が低下し、高温サイクル特性及び高温貯蔵特性の向上も確認できなかった。

また、比較例５－５のように、第２の化合物中にＰ－Ｆ結合やＳ－Ｆ結合を含まない場合には、高温サイクル特性、高温貯蔵特性および低温出力特性の向上は確認できなかった。

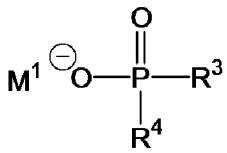
また、比較例５－６のように、第２の化合物が、Ｐ－Ｆ結合を含むものの

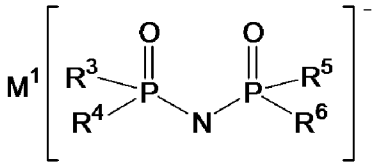
、Ｐ原子に結合する置換基として、酸素原子を介在する炭化水素基（例えば、アルコキシ基等）を含む構造ではなく、酸素原子を介在しない炭化水素基（例えば、アルキル基等）を含む構造である場合には、低温出力特性が低下し、高温サイクル特性及び高温貯蔵特性の向上も確認できなかった。

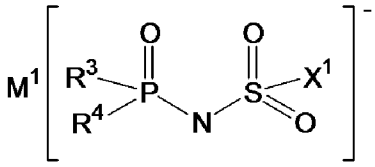
請求の範囲

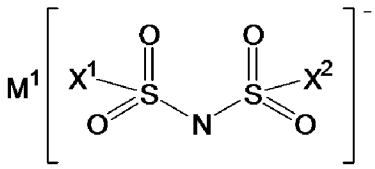
[請求項1] 少なくとも、非水溶媒、溶質、第１の化合物として、下記一般式（１）で示される少なくとも１種のシラン化合物、及び、第２の化合物として、下記一般式（２）～（９）で示される含フッ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有することを特徴とする、非水電解液電池用電解液。

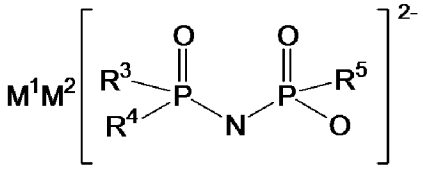
$$Si(R^1)_a(R^2)_{4-a} \quad (1)$$


(2)

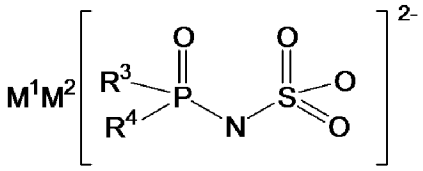

(3)


(4)

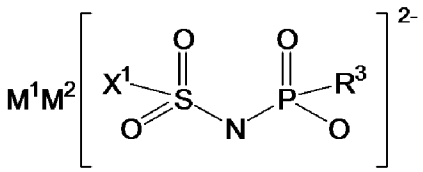

(5)



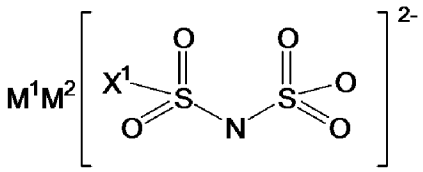
（６）



（７）



（８）



（９）

［一般式（１）中、R^1はそれぞれ互いに独立して炭素－炭素不飽和結合を有する基を表す。R^2はそれぞれ互いに独立して炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルキル基を示し、これらの基はフッ素原子及び／又は酸素原子を有していても良い。aは２～４である。一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）中、R^3～R^6 はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルコキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。一般式（４）、（５）、（８）及び（９）中、X^1及びX^2はそれぞれ互いに独立して、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐

状のアルキル基、炭素数が２～１０のアルケニル基、炭素数が２～１０のアルキニル基、炭素数が３～１０のシクロアルキル基、炭素数が３～１０のシクロアルケニル基、炭素数が６～１０のアリール基、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルコキシ基、炭素数が３～１０のシクロアルケニルオキシ基、及び、炭素数が６～１０のアリールオキシ基から選ばれる有機基であり、その有機基中にフッ素原子、酸素原子、不飽和結合が存在することもできる。また、一般式（２）～（９）中には少なくとも一つのＰ－Ｆ結合及び／又はＳ－Ｆ結合を含む。M^1、M^2はそれぞれ互いに独立して、プロトン、金属カチオン又はオニウムカチオンである。］

［請求項2］ 前記第１の化合物の添加量が非水電解液電池用電解液の総量に対して０．００１～１０．０質量％の範囲であることを特徴とする、請求項１に記載の非水電解液電池用電解液。

［請求項3］ 前記第２の化合物の添加量が非水電解液電池用電解液の総量に対して０．００１～１０．０質量％の範囲であることを特徴とする、請求項１又は２に記載の非水電解液電池用電解液。

［請求項4］ 前記一般式（１）のR^1で表される基が、それぞれ互いに独立して、ビニル基、アリル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、エチニル基、及び２－プロピニル基からなる群から選択される基であることを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

［請求項5］ 前記一般式（１）のR^2で表される基が、それぞれ互いに独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、１，１，１－トリフルオロイソプロピル基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基からなる群から選択される基であることを特徴

とする、請求項１～４のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項6] 前記一般式（２）～（４）、及び（６）～（８）のR^3～R^6が、フッ素原子、炭素数が１～１０のフッ素原子を有する直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項7] 前記アルコキシ基が、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、２，２，３，３－テトラフルオロプロポキシ基、１，１，１－トリフルオロイソプロポキシ基、及び１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロポキシ基からなる群から選択され、前記アルケニルオキシ基が、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、及び３－ブテニルオキシ基からなる群から選択され、前記アルキニルオキシ基が、２－プロピニルオキシ基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項６に記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項8] 前記一般式（４）、（５）、（８）及び（９）のX^1及びX^2が、フッ素原子、炭素数が１～１０の直鎖あるいは分岐状のアルコキシ基、炭素数が２～１０のアルケニルオキシ基、及び炭素数が２～１０のアルキニルオキシ基からなる群から選ばれる有機基であることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項9] 前記アルコキシ基が、メトキシ基、エトキシ基、及びプロポキシ基からなる群から選択され、前記アルケニルオキシ基が、１－プロペニルオキシ基、２－プロペニルオキシ基、及び３－ブテニルオキシ基からなる群から選択され、前記アルキニルオキシ基が、２－プロピニルオキシ基、及び１，１－ジメチル－２－プロピニルオキシ基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項８に記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項10] 前記一般式（２）～（９）のM^1及びM^2が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、及びテトラアルキルホスホニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一つのカチオンであることを特徴とする、請求項１～９のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項11] 前記溶質が、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＦＳＯ$_2$）$_2$）、ビス（ジフルオロホスホリル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＰＯＦ$_2$）$_2$）、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム（ＮａＰＦ$_6$）、テトラフルオロホウ酸ナトリウム（ＮａＢＦ$_4$）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドナトリウム（ＮａＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$）、ビス（フルオロスルホニル）イミドナトリウム（ＮａＮ（ＦＳＯ$_2$）$_2$）、及びビス（ジフルオロホスホリル）イミドナトリウム（ＮａＮ（ＰＯＦ$_2$）$_2$）からなる群から選ばれる少なくとも一つの溶質であることを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項12] 前記非水溶媒が、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、スルホキシド化合物、及びイオン液体からなる群から選ばれる少なくとも一つの非水溶媒であることを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液。

[請求項13] 少なくとも正極と、負極と、セパレータと、請求項１～１２のいずれかに記載の非水電解液電池用電解液とを含む非水電解液電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0568*(2010.01)n, *H01M10/0569*(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-257616 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; examples & US 2012/0028132 A1 claims; examples & WO 2010/122867 A1 & EP 2408051 A1 & KR 10-2011-0131264 A & CN 102414902 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)	10 May 2016 (10.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-180015 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; examples & US 2010/0015514 A1 claims; examples & US 2013/0022861 A1 & US 2015/0243936 A1 & WO 2007/055087 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & KR 10-2008-0056226 A & CN 102931434 A & KR 10-2013-0090913 A & KR 10-2014-0005341 A & KR 10-2015-0038605 A & CN 104659414 A & CN 104752642 A	1-13
A	JP 2008-181831 A (Denso Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2002-134169 A (Denso Corp.), 10 May 2002 (10.05.2002), claims; examples & US 2002/0076619 A1 claims; examples & EP 1202373 A2	1-13
A	WO 2014/163055 A1 (Ube Industries, Ltd.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; examples & US 2016/0027592 A claims; examples & JP 5729525 B & JP 2015-159120 A & CN 105074996 A & KR 10-2015-0139847 A	1-13
A	WO 2014/039886 A1 (SILATRONIX, INC.), 13 March 2014 (13.03.2014), claims; examples & US 2015/0221986 A1	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５４７４８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)n, H01M10/0569(2010.01)n

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-257616 A (セントラル硝子株式会社) 2010.11.11, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2012/0028132 A1, claims, examples & WO 2010/122867 A1 & EP 2408051 A1 & KR 10-2011-0131264 A & CN 102414902 A	1-13

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０４．２０１６	１０．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	神野　将志	４Ｘ　３３４５
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７	

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-180015 A (三菱化学株式会社) 2007.07.12, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2010/0015514 A1, claims, examples & US 2013/0022861 A1 & US 2015/0243936 A1 & WO 2007/055087 A1 & EP 1939971 A1 & EP 2560229 A2 & KR 10-2008-0056226 A & CN 102931434 A & KR 10-2013-0090913 A & KR 10-2014-0005341 A & KR 10-2015-0038605 A & CN 104659414 A	1-13
A	JP 2008-181831 A (株式会社デンソー) 2008.08.07, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-134169 A (株式会社デンソー) 2002.05.10, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2002/0076619 A1, claims, examples & EP 1202373 A2	1-13
A	WO 2014/163055 A1 (宇部興産株式会社) 2014.10.09, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2016/0027592 A, claims, examples & JP 5729525 B & JP 2015-159120 A & CN 105074996 A & KR 10-2015-0139847 A	1-13
A	WO 2014/039886 A1 (SILATRONIX, INC.) 2014.03.13, claims, examples & US 2015/0221986 A1	1-13