

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6098684号
(P6098684)

(45) 発行日 平成29年3月22日 (2017. 3. 22)

(24) 登録日 平成29年3月3日 (2017. 3. 3)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010. 01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/0568 (2010. 01)

HO 1 M 10/0568

HO 1 M 10/0569 (2010. 01)

HO 1 M 10/0569

HO 1 M 10/052 (2010. 01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 4/505 (2010. 01)

HO 1 M 4/505

請求項の数 20 (全 142 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-159321 (P2015-159321)

(22) 出願日 平成27年8月12日 (2015. 8. 12)

(65) 公開番号 特開2017-37808 (P2017-37808A)

(43) 公開日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)

審査請求日 平成28年11月10日 (2016. 11. 10)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74) 代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(74) 代理人 100120891

弁理士 林 一好

(74) 代理人 100165157

弁理士 芝 哲央

(74) 代理人 100126000

弁理士 岩池 満

(74) 代理人 100131705

弁理士 新山 雄一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用電解液及びそれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水系溶媒と、

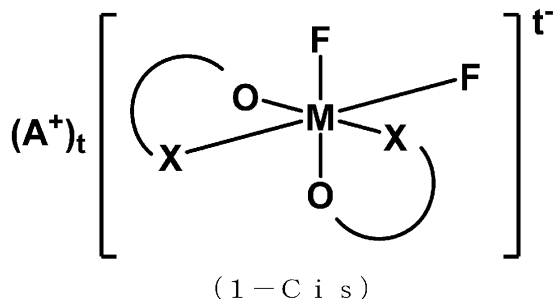
前記非水系溶媒に溶解される電解質と、

(I) 一般式 (1-C i s) で示されるシス型の立体配座をとるジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) と、

(II) 環状スルホン酸エステル、不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状ジスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸無水物、ニトリル基含有化合物、リン酸シリルエステル誘導体及びホウ酸シリルエステル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を含む非水系電解液であって、

前記非水系電解液に含まれるジフルオロイオン性錯体のうち、95モル%以上が前記ジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) であることを特徴とする非水電解液二次電池用電解液。

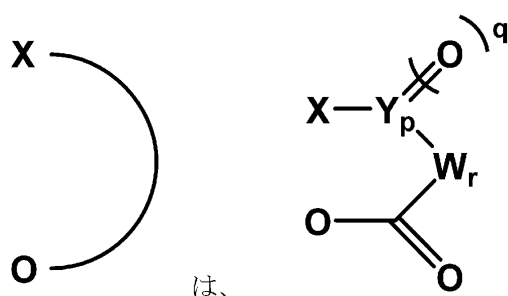
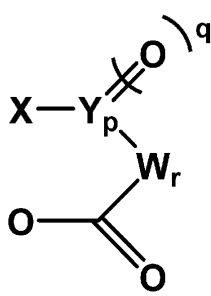
【化 1】



10

【化 2】

一般式 (1-Cis) において、

は、である。

20

[一般式 (1-Cis) において、 A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか 1 つであり、 M は Si 、 P 、 As 及び Sb からなる群から選ばれるいずれか 1 つである。

F はフッ素原子、 O は酸素原子である。

M が Si の場合、 t は 2 であり、 M が P 、 As 又は Sb の場合、 t は 1 である。

X は酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。 N は窒素原子であり、 R^1 は炭素数 1～10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）である。

30

X が $-N(R^1)-$ で p が 0 の場合、 X と W は直接結合し、その際は下記一般式 (1-Cis-1) ～ (1-Cis-3) のような構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式 (1-Cis-2) の場合、 R^1 は存在しない。

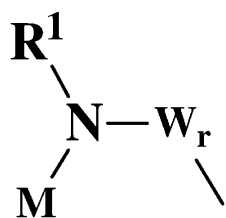
Y は炭素原子又は硫黄原子である。 Y が炭素原子である場合 q は 1 である。 Y が硫黄原子である場合 q は 1 又は 2 である。

W は炭素数 1～10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数 1～10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が 3 以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。

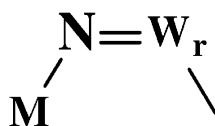
40

p は 0 又は 1、 q は 0～2 の整数、 r は 0～2 の整数をそれぞれ表す。また、 $p+r \geq 1$ である。]

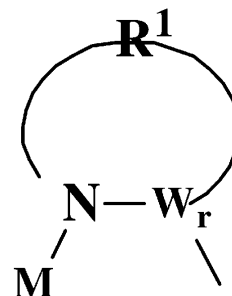
【化 3】



(1-C i s -1)



(1-C i s -2)



(1-C i s -3)

10

【請求項 2】

前記 (I I) に示される化合物が環状スルホン酸エステルを含む場合、該環状スルホン酸エステルは、下記 (I I-1 a) で表され、

前記 (I I) に示される化合物が不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含む場合、該不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルは、下記 (I I-1 b) で表され、

前記 (I I) に示される化合物が環状硫酸エステルを含む場合、該環状硫酸エステルは、下記 (I I-2 a) 及び／又は (I I-2 b) で表され、

前記 (I I) に示される化合物が環状ジスルホン酸エステルを含む場合、該環状ジスルホン酸エステルは、下記 (I I-3 a)、(I I-3 b) 及び (I I-3 c) から選択される群のいずれか一以上で表され、

20

前記 (I I) に示される化合物が鎖状ジスルホン酸エステルを含む場合、該鎖状ジスルホン酸エステルは、下記 (I I-4 a) 及び／又は (I I-4 b) で表され、

前記 (I I) に示される化合物が環状ジスルホン酸無水物を含む場合、該環状ジスルホン酸無水物は、下記 (I I-5 a) で表され、

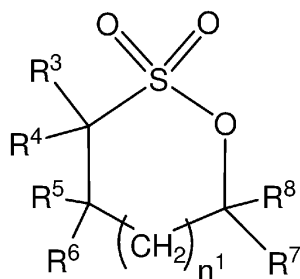
前記 (I I) に示される化合物がニトリル基含有化合物を含む場合、該ニトリル基含有化合物は、下記 (I I-6 a) で表され、

前記 (I I) に示される化合物がリン酸シリルエステル誘導体を含む場合、該リン酸シリルエステル誘導体は、下記 (I I-7 a) で表され、

30

前記 (I I) に示される化合物がホウ酸シリルエステル誘導体を含む場合、該ホウ酸シリルエステル誘導体は、下記 (I I-7 b) で表される、請求項 1 に記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【化 4】

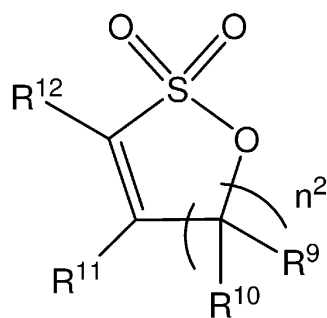


(I I-1 a)

40

(式 (I I-1 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^1 は 0 以上 2 以下の整数である。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 ~ 4 以下のフルオロアルキル基である。)

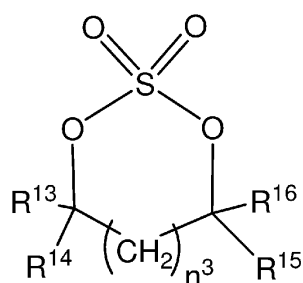
【化 5】



(I I - 1 b)

(式 (I I - 1 b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^2 は 1 以上 3 以下の整数である。また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。)

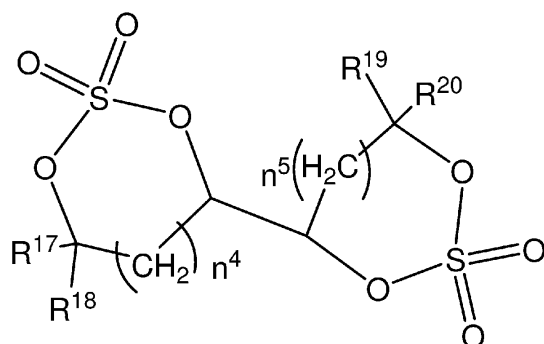
【化 6】



(I I - 2 a)

(式 (I I - 2 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^3 は 0 以上 1 以下の整数であり、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 5 以下のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 5 以下のアルキニル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基であり、但し、 n^3 が 0 のとき、 R^{13} 又は R^{14} と R^{15} 又は R^{16} とは互いに単結合を形成してもよい。)

【化 7】



(I I - 2 b)

10

20

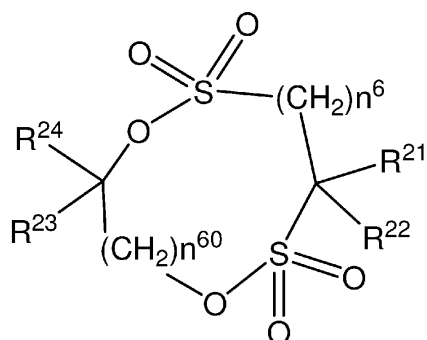
30

40

50

(式 (I I - 2 b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^4 、 n^5 はそれぞれ 0 以上 1 以下の整数であり、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。)

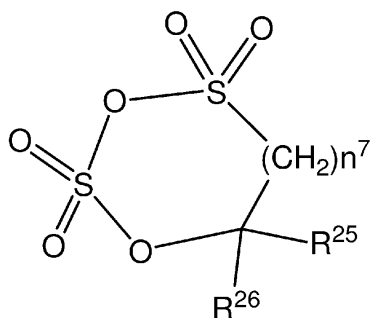
【化 8】



(I I - 3 a)

(式 (I I - 3 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^6 は 0 以上 4 以下の整数であり、 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 R^{23} 、 R^{24} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。 n^{60} は、0 以上 4 以下の整数である。)

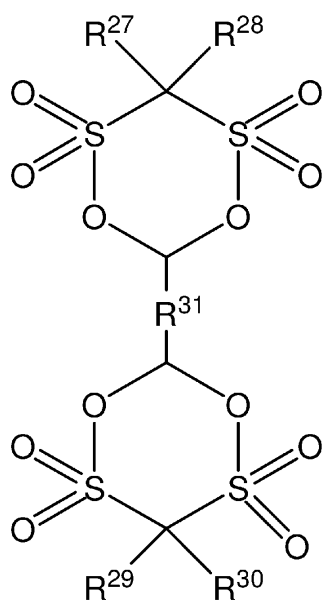
【化 9】



(I I - 3 b)

(式 (I I - 3 b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^7 は 0 ~ 3 の整数であり、 R^{25} 、 R^{26} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。)

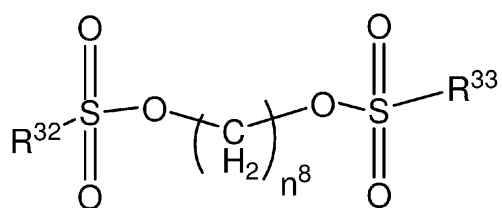
【化 10】



(II-3c)

(式 (II-3c) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 R^{31} は、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。)

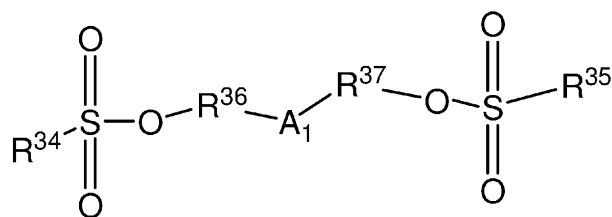
【化 11】



(II-4a)

(式 (II-4a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^8 は 1 以上 4 以下の整数であり、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 6 以下の分枝してもよいアルキル基である。)

【化 12】



(II-4b)

(式 (II-4b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 6 以下の分枝してもよいアルキル基であり、 R^{36} 、 R^{37} は、無置換又

10

20

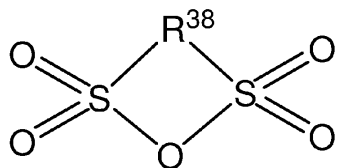
30

40

50

は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を有するメチレン基を示し、 A_1 はビニレン基、2-ブテニレン基又はエチニレン基である。)

【化 1 3】

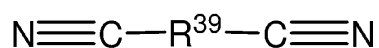


(II-5a)

10

(式 (II-5a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 R^{38} は、炭素数 2 以上 4 以下のアルキレン基若しくはフッ素化されたアルキレン基、炭素数 2 以上 4 以下のアルケニレン基若しくはフッ素化されたアルケニレン基、又はアリーレン基若しくはフッ素化されたアリーレン基である。)

【化 1 4】

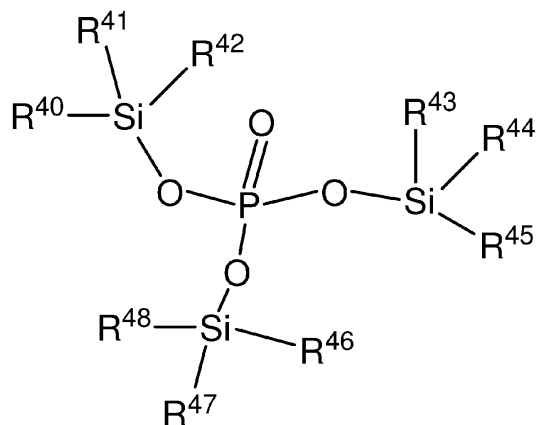


(II-6a)

20

(式 (II-6a) 中、N は窒素原子、C は炭素原子、 R^{39} は、炭素数 1 以上 10 以下の直鎖又は分岐の炭化水素鎖で表される化合物である。)

【化 1 5】



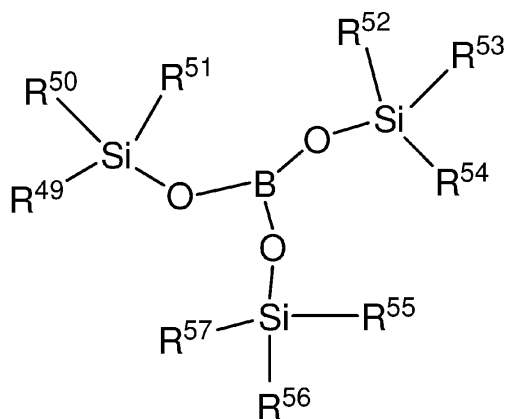
(II-7a)

30

(式 (II-7a) 中、O は酸素原子、P はリン原子、Si はケイ素原子、 $R^{40} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基である。)

40

【化 1 6】



(I I - 7 b)

(式 (I I - 7 b) 中、O は酸素原子、B はホウ素原子、S i はケイ素原子、R⁴⁹ ~ R⁵⁷ は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基である。)

【請求項 3】

前記 (I) に示されるジフルオロイオン性錯体 (1 - C i s) のアニオン部分の各元素が (C i s - a)、(C i s - b)、(C i s - c)、(C i s - d) から選ばれる少なくとも一つの組み合わせである、請求項 1 又は 2 に記載の 非水電解液二次電池用電解液。

(C i s - a) M = P、X = O、Y = C、p、q、t = 1、r = 0

(C i s - b) M = P、X = O、W = C (C F₃)₂、p、q = 0、r、t = 1

(C i s - c) M = S i、X = O、Y = C、p、q = 1、t = 2、r = 0

(C i s - d) M = P、X = N (R¹)、Y = C、R¹ = C H₃、p、q、t = 1、r = 0

【請求項 4】

前記 A⁺ 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四級アルキルアンモニウムイオンからなる群から選択される一以上を含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 5】

前記 (I) に示されるジフルオロイオン性錯体 (1 - C i s) の合計含有量は、非水系電解液に対して 0.001 質量% 以上 10 質量% 以下であり、

前記 (I I) に示される化合物の合計含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量% 以上 10 質量% 以下であり、

前記 (I I) に示される化合物が前記環状スルホン酸エステルを含む場合、前記環状スルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量% 以上 5 質量% 以下であり、

前記 (I I) に示される化合物が前記不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含む場合、前記不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量% 以上 3 質量% 以下であり、

前記 (I I) に示される化合物が前記環状硫酸エステルを含む場合、前記環状硫酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量% 以上 5 質量% 以下であり、

前記 (I I) に示される化合物が前記環状ジスルホン酸エステルを含む場合、前記環状ジスルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量% 以上 5 質量% 以下であり、

前記 (I I) に示される化合物が前記鎖状ジスルホン酸エステルを含む場合、前記鎖状ジスルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量% 以上 5 質量% 以

10

20

30

40

50

下であり、

前記（I I）に示される化合物が前記環状ジスルホン酸無水物を含む場合、前記環状ジスルホン酸無水物の含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上3質量%以下であり、

前記（I I）に示される化合物が前記ニトリル基含有化合物を含む場合、前記ニトリル基含有化合物の含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上5質量%以下であり、

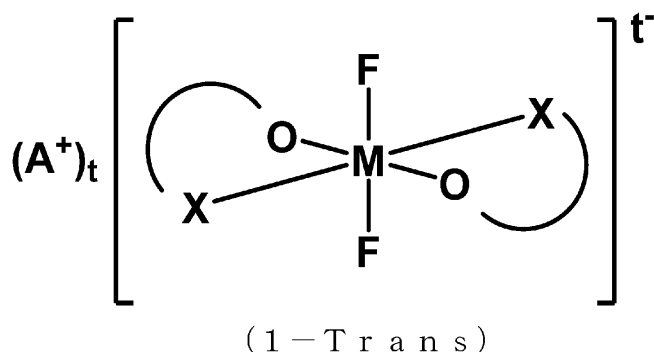
前記（I I）に示される化合物が前記リン酸シリルエステル誘導体を含む場合、前記リン酸シリルエステル誘導体の含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上5質量%以下であり、

前記（I I）に示される化合物が前記ホウ酸シリルエステル誘導体を含む場合、前記ホウ酸シリルエステル誘導体の含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上5質量%以下である、請求項1から4のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電解液。

【請求項6】

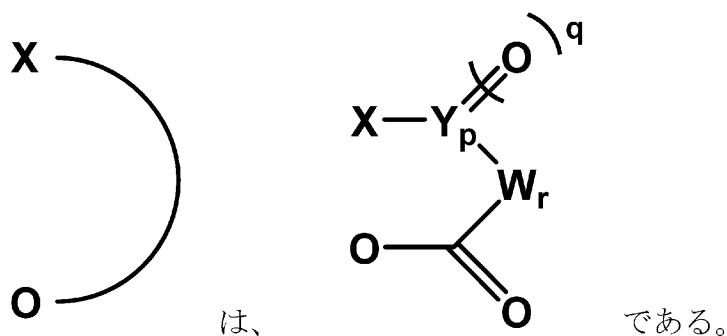
さらに、（I I I）一般式（1-Trans）で示されるトランス型の立体配座をとるジフルオロイオン性錯体（1-Trans）を含有する、請求項1から5のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電解液。

【化17】



【化18】

一般式（1-Trans）において、



〔一般式（1-Trans）において、

A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか1つであり、MはSi、P、As及びSbからなる群から選ばれるいずれか1つである。

Fはフッ素原子、Oは酸素原子である。MがSiの場合、tは2であり、MがP、As又はSbの場合、tは1である。

Xは酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。Nは窒素原子であり、 R^1 は炭素数1～10

10

20

30

40

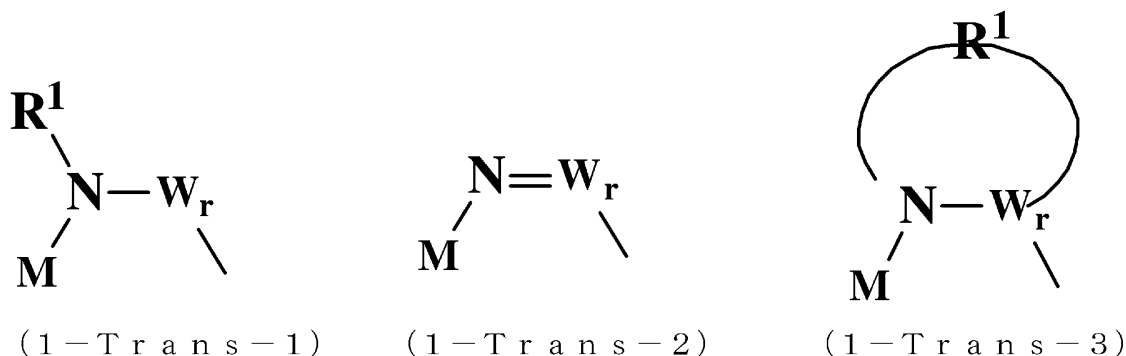
50

のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）である。Xが $-N(R^1)-$ でpが0の場合、XとWは直接結合し、その際は下記一般式(1-Trans-1)～(1-Trans-3)から選択されるいずれか1以上の構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式(1-Trans-2)の場合、 R^1 は存在しない。

Yは炭素原子又は硫黄原子である。Yが炭素原子である場合qは1である。Yが硫黄原子である場合qは1又は2である。

Wは炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が3以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。pは0又は1、qは0～2の整数、rは0～2の整数をそれぞれ表す。また、 $p+r \geq 1$ である。]

【化19】



【請求項7】

前記ジフルオロイオン性錯体(1-Trans)のアニオン部分の各元素が(Trans-a)、(Trans-b)、(Trans-c)、(Trans-d)から選ばれる少なくとも一つの組み合わせである、請求項6に記載の非水電解液二次電池用電解液。

(Trans-a) $M=P$ 、 $X=O$ 、 $Y=C$ 、 $p, q, t=1$ 、 $r=0$

(Trans-b) $M=P$ 、 $X=O$ 、 $W=C(CF_3)_2$ 、 $p, q=0$ 、 $r, t=1$

(Trans-c) $M=Si$ 、 $X=O$ 、 $Y=C$ 、 $p, q=1$ 、 $t=2$ 、 $r=0$

(Trans-d) $M=P$ 、 $X=N(R^1)$ 、 $Y=C$ 、 $R^1=CH_3$ 、 $p, q, t=1$ 、 $r=0$

【請求項8】

前記 A^+ 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四級アルキルアンモニウムイオンからなる群から選択される一以上を含む、請求項6又は7に記載の非水電解液二次電池用電解液。

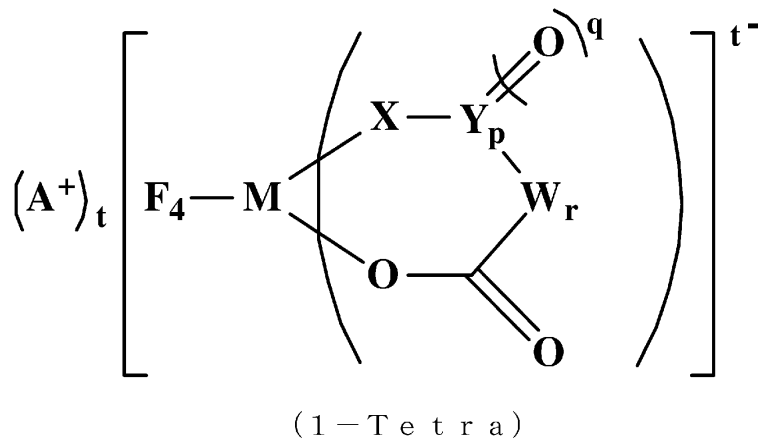
【請求項9】

前記ジフルオロイオン性錯体(1-Trans)の前記ジフルオロイオン性錯体(1-Cis)に対する質量比(1-Trans)/(1-Cis)が0.0001以上0.05以下である、請求項6から8のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電解液。

【請求項10】

さらに、(IV)一般式(1-Tetra)で示されるテトラフルオロイオン性錯体を含有する、請求項1から9のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電解液。

【化 2 0】



10

〔一般式 (1-Tetra) において、 A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか 1 つであり、 M は Si 、 P 、 As 及び Sb からなる群から選ばれるいずれか 1 つである。

F はフッ素原子、 O は酸素原子である。

M が Si の場合、 t は 2 であり、 M が P 、 As 又は Sb の場合、 t は 1 である。

20

X は酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。 N は窒素原子であり、 R^1 は炭素数 1～10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）である。

X が $-N(R^1)-$ で p が 0 の場合、 X と W は直接結合し、その際は下記一般式 (1-Tetra-1) から (1-Tetra-3) から選択される一以上の構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式 (1-Tetra-2) の場合、 R^1 は存在しない。

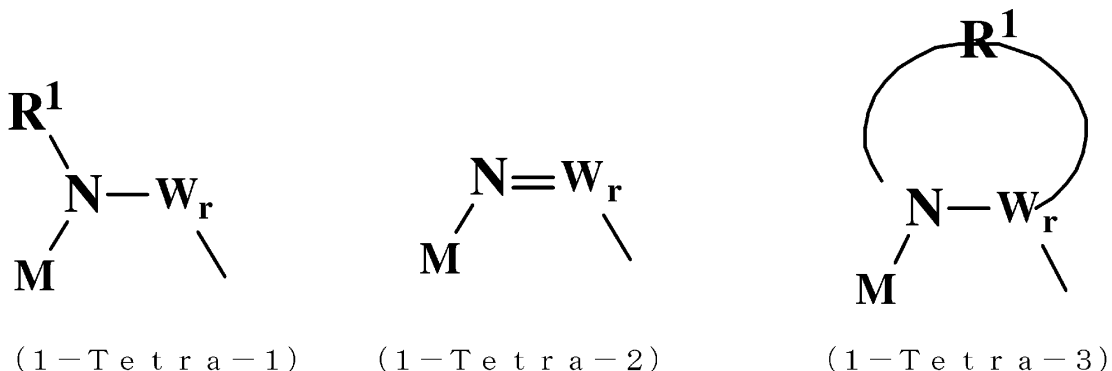
Y は炭素原子又は硫黄原子である。 Y が炭素原子である場合 q は 1 である。

Y が硫黄原子である場合 q は 1 又は 2 である。 W は炭素数 1～10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数 1 以上 10 以下のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が 3 以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。

30

p は 0 又は 1、 q は 0～2 の整数、 r は 0～2 の整数をそれぞれ表す。また、 $p+r \geq 1$ である。]

【化 2 1】



40

【請求項 11】

50

前記テトラフルオロイオン性錯体 (1-Tetra) のアニオン部分の各元素が (Tetra-a)、(Tetra-b)、(Tetra-c)、(Tetra-d) から選ばれる少なくとも一つの組み合わせである、請求項 10 に記載の 非水電解液二次電池用電解液。

(Tetra-a) $M=P$ 、 $X=O$ 、 $Y=C$ 、 p 、 q 、 $t=1$ 、 $r=0$

(Tetra-b) $M=P$ 、 $X=O$ 、 $W=C(CF_3)_2$ 、 p 、 $q=0$ 、 r 、 $t=1$

(Tetra-c) $M=Si$ 、 $X=O$ 、 $Y=C$ 、 p 、 $q=1$ 、 $t=2$ 、 $r=0$

(Tetra-d) $M=P$ 、 $X=N(R^1)$ 、 $Y=C$ 、 $R^1=CH_3$ 、 p 、 q 、 $t=1$ 、 $r=0$

【請求項 12】

前記 A^+ 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四級アルキルアンモニウムイオンからなる群から選択される一以上を含む、請求項 10 又は 11 に記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 13】

前記テトラフルオロイオン性錯体 (1-Tetra) の前記ジフルオロイオン性錯体 (1-Cis) に対する質量比 (1-Tetra) / (1-Cis) が 0.02 以上 0.25 以下である、請求項 10 から 12 のいずれかに記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 14】

前記非水系溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 から 13 のいずれかに記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 15】

前記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含み、

前記鎖状カーボネートが、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 14 に記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 16】

前記非水系溶媒が、さらにエステル類、エーテル類、ラクトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 14 又は 15 に記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 17】

前記非水系溶媒が、さらに、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチ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からなる (V) 群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 14 から 16 のいずれかに記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 18】

前記電解質が、リチウム、ナトリウム、カリウム、及び四級アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミド、(ペンタフルオロエタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミド、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド、及びビス(ジフルオロホスホニル)イミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアニオンの対からなる塩を含む、請求項 1 から 17 のいずれかに記載の 非水電解液二次電池用電解液。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれかに記載の 非水電解液二次電池用電解液 と、正極と、負極と、セパレータとを備える 非水電解液二次電池。

10

20

30

40

50

【請求項 20】

(ア) 請求項 1 から 18 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用電解液と、

(イ) 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正極と、

(ウ) 負極活物質を含む負極と、

(エ) ポリオレフィン又はセルロースを主成分とするセパレータとを備え、

前記正極活物質は、(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、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なる群から選択される少なくとも 1 種以上であり、

10

前記負極活物質は、(E) X線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.340 nm 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 0.340 nm を超える炭素材料、(G) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物、(H) Si、Sn、Al から選ばれる 1 種以上の金属若しくはこれら金属を含む合金又はこれら金属若しくは合金とリチウムとの合金、及び (I) リチウムチタン酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上である、非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、低温において優れた出力特性を有する非水電解液二次電池用電解液、それを用いたリチウム二次電池等の非水電解液を用いた二次電池に関する。さらに、非水電解液二次電池用電解液の添加剤として有用な添加剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

40

【0004】

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

1 サイクル目充電時に負極にリチウムカチオンが挿入される際に、負極とリチウムカチオン、又は負極と電解液溶媒が反応し、負極表面上に酸化リチウムや炭酸リチウム、アル

50

キル炭酸リチウムを主成分とする被膜を形成する。この電極表面上の被膜はSolid Electrolyte Interface (SEI) と呼ばれ、溶媒の還元分解を抑制し電池性能の劣化を抑える等、その性質が電池性能に大きな影響を与えている。

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

【0005】

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

10

【0006】

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

【0007】

これらの課題を克服することに加え、長期耐久性や出力特性を始めとする電池性能を向上させるためには、イオン伝導性が高く、且つ電子伝導性が低く、長期に渡って安定なSEIを形成させることが重要であり、添加剤と称される化合物を電解液中に少量（通常は0.01質量%以上10質量%以下）加えることで、積極的に良好なSEIを形成させる試みが広くなされている。

20

【0008】

例えば、結晶度の高い黒鉛系負極を使用する二次電池において、例えばビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートや無水マレイン酸、無水フタル酸等を含有する非水系電解液にて、非水系電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られることや、高温下の保存特性、サイクル特性を改善する試みがなされている（例えば、特許文献1～3参照）。しかしながら、未だ十分とは言えるレベルではない。例えば、エチレンカーボネートを主溶媒に用いた非水系電解液において、ビニレンカーボネートをエチレンカーボネートに対して0.01～10.0質量%添加させた非水系電解液を用いた場合においても、高温で貯蔵した場合に、電池の内部抵抗が増加するのを十分に抑制することができない状況であった。

30

【0009】

そこで、高温貯蔵後の特性改善のため、種々の試みがなされている。

【0010】

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

40

【0011】

特許文献5や特許文献6では、不飽和スルトンを含有する非水系電解液や、不飽和スルトンと、フッ素で置換されたエチレンカーボネート、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、さらにリン酸シリルエステルを含有する非水系電解液を用いることで、負極上での溶媒の分解反応が抑制され、高温貯蔵時の電池の容量低下、ガス発生の抑制、及び電池の負荷特性の劣化が抑制されることが記載されている。

【0012】

特許文献7では、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド誘導体又は1,

50

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

【0013】

特許文献8では、スルホニル基を少なくとも2個有する環状スルホン酸エステルを含有した非水系電解液を用いることで、電解液の溶媒の分解を抑制することや、リチウム-マンガン複合酸化物正極においてMnの溶出の抑制や、溶出するMnが負極に付着することを防ぐ効果等で電池のサイクル寿命を向上させるとともに、抵抗上昇を抑制することが記載されている。

【0014】

特許文献9では、多量体化した環状ジスルホン酸エステル化合物を含有した非水系電解液を用いることで、溶媒の分解を抑制し、電池のサイクル寿命を向上させるとともに、抵抗上昇を抑制することが記載されている。

【0015】

また、充放電サイクル特性及び貯蔵特性等の改善のために非水電解液中に、ニトリル基を含有する化合物を含有させた試みもなされている。

【0016】

例えば、特許文献10には、分子内にニトリル基を2以上有する化合物を含有した非水系電解液を用いることにより、正極と非水電解質との反応抑制作用と、安定性の高い正極活物質の使用との相乗効果により、充放電サイクル特性及び貯蔵特性（高温で貯蔵した場合の電池膨れの抑制）の向上を図ることが記載されている。

【0017】

特許文献11には、非水電解液中に、ニトリル化合物（モノニトリル化合物、ジニトリル化合物）と環状もしくは鎖状のサルファイト類、スルホン類、スルホン酸エステル類、及び硫酸エステル類からなる群より選ばれるS=O基含有化合物とを添加した非水電解液、及びその非水電解液を使用することが提示されており、ジニトリル化合物が正極を保護する作用を有することが記載されている。加えて、ジニトリル化合物を非水系電解液へ添加することにより、電池の外装缶や電極等の金属部材の腐食を低減する効果があることも記載されている。

【0018】

特許文献12には、ジスルホン酸無水物基（ $-S(=O)_2-O-S(=O)_2-$ ）を有する環状の化合物及びスクシノニトリルとを含んでいる非水系電解液を用いることで、サイクル特性を向上させることが記載されている。また同特許文献では、さらにビス（オキサラト）ホウ酸リチウムやビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（LiTFSI）を含有することで、更なる特性改善を図っていることも記載されている。

【0019】

一方、一般的なLi塩であるLiPF₆やLiBF₄に代わって、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムをLi塩として用いることで、電解液の熱安定性の向上や、正極活物質に含まれる遷移金属の溶出を引き起こすフッ酸の発生の抑制によって寿命性能を改善する方法が検討されている（特許文献13）。また、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム等のオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩と、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、フルオロエチレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種の被膜形成剤とを含有する非水系電解液（特許文献14）が開示されている。さらに特許文献15には、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム0.1～1.0質量%と不飽和スルトン化合物0.2～1.5質量%とを含有する非水系電解液を用いることで、サイクル特性が良好で、かつサイクルが進行しても低温放電性能を改善することが記載されている。

【0020】

有効なSEIを形成させる添加剤として、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウムを始めとするリン、ホウ素錯体等を含有する非水系電解液が開示されており（特許文献16）、

10

20

30

40

50

また、優れた回生出力を示すことができるリチウムイオン二次電池を提供する手段として、ハードカーボン負極を用い、所定の正極／負極容量比とした電池の構成にて非水系電解液として同様のリン、ホウ素錯体を含有した事例（特許文献１７）が開示されている。

【００２１】

また、ジフルオロ（オキサラト－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウムやテトラフルオロ（オキサラト－Ｏ，Ｏ’）リン酸リチウムと、添加剤としてビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネート等の不飽和化合物の炭酸エステルとを含有する電解液を用いることで、電池容量、サイクル特性及び保存特性等の電池特性を向上させる提案（特許文献１８）が開示されている。

【００２２】

特許文献１９には、ジフルオロ（ビスオキサラト）リン酸塩とテトラフルオロ（オキサラト）リン酸塩を共に含有することにより、サイクル特性、高温貯蔵特性とともに、０℃以下の低温特性（－２０℃／２５℃の放電容量比）が改善できる電解液が開示されている。

【００２３】

特許文献２０には、ジフルオロ（ビスオキサラト）リン酸リチウムとテトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウムとを含むリン酸リチウム化合物を非水系電解液の総重量に対して、０質量％より大きく４．０質量％以下含み、かつ環状スルホン化合物（不飽和スルホン化合物等）を非水系電解液の総重量に対して、０質量％より大きく３．０質量％以下含む非水系電解液を用いることで、電池の初回充放電に伴うガス発生と、高温環境下で長期にわたって電池を使用した際のガス発生をも抑制することが記載されている。

【００２４】

特許文献２１には、環状硫酸エステル化合物やビニレンカーボネート誘導体、ジフルオロ（オキサラト－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ジフルオロ（ビスオキサラト）リン酸リチウムとテトラフルオロ（オキサラト）リン酸リチウムとを含有することにより、電池の低温特性の改善と、電池の保存特性の改善とを両立させる提案が開示されている。

【００２５】

さらに、特許文献２２には、第１添加剤として、オキサラトボレート系化合物及びオキサラトホスフェート系化合物と、第２添加剤は、トリス（トリアルキルシリル）ボレート系化合物を含有することで、リチウム二次電池の寿命特性及び低温での安定性を改善することが記載されている。

【００２６】

なお、特許文献２４には、電気化学デバイス用電解質として用いられるジフルオロオキサラトホウ酸リチウムを始めとするリン、ホウ素錯体の製造方法も開示されている。また、特許文献２３には、トリス（オキサラト）リン酸リチウムの製造方法が開示されている。

【００２７】

非特許文献１には、シリコン等を錯体中心としたフルオロ錯体の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００２８】

【特許文献１】特開平０８－０４５５４５公報

【特許文献２】特開２００１－００６７２９号公報

【特許文献３】特開平５－７４４８６号公報

【特許文献４】特開２０００－００３７２４号公報

【特許文献５】特開２００２－３２９５２８号公報

【特許文献６】国際公開ＷＯ２００７／０４３６２４号

【特許文献７】特開２００４－１８５９３１号公報

【特許文献８】特開２００４－２８１３６８号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 9】特開 2010-219011 号公報
【特許文献 10】特開 2008-108586 号公報
【特許文献 11】特開 2004-179146 号公報
【特許文献 12】国際公開 WO 2010/110159 号公報
【特許文献 13】特表 2002-519352
【特許文献 14】特開 2006-196250 号公報
【特許文献 15】特開 2007-179883 号公報
【特許文献 16】特開 2002-110235 号公報
【特許文献 17】特開 2007-335143 号公報
【特許文献 18】特開 2005-005115 号公報
【特許文献 19】特開 2011-222193 号公報
【特許文献 20】国際公開 WO 2014/038174 号公報
【特許文献 21】国際公開 WO 2012/053644 号公報
【特許文献 22】特開 2013-232417 号公報
【特許文献 23】特表 2003-505464 号公報
【特許文献 24】特開 2003-137890 号公報

【非特許文献】

【0029】

【非特許文献 1】J. Chem. Soc. (A), 1970, 15, 2569-2574

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

しかしながら、上記のような非水系電解液では、低温特性や高温貯蔵特性が充分であるとは言えず、近年の電池に対する高性能化への要求を満足できるものではなく、更なる改善が望まれていた。すなわち、リチウムイオン電池を主とする非水系電解液電池は既に実用化されているものも多いものの、車載用を始め、より過酷な条件で使用される可能性のある用途においては、十分な特性を有する電解液が得られているとは言えない状況であった。

【0031】

具体的には、寒冷地においても保温、加熱による補助無しに高出力で非水系電解液電池を作動させるため、低温での出力特性が強く求められている。それを克服するために様々な電解液の提案がなされている状況にあるが、その大部分は初期における出力特性は改善されているものの、ある程度電池が使用された（充放電サイクル回数が進む、高温での貯蔵履歴が重なる）状態になると、出力特性が大幅に低下するといった課題が残るものが多い。そのため、充放電サイクルが進んだ後や高温貯蔵後においても低温にて高い出力特性を与える非水系電解液が強く求められている。また、高速な充電と大出力での放電を可能するために、充放電サイクルが進んだ後でも良好な高レート特性を示すことが求められている。

【課題を解決するための手段】

【0032】

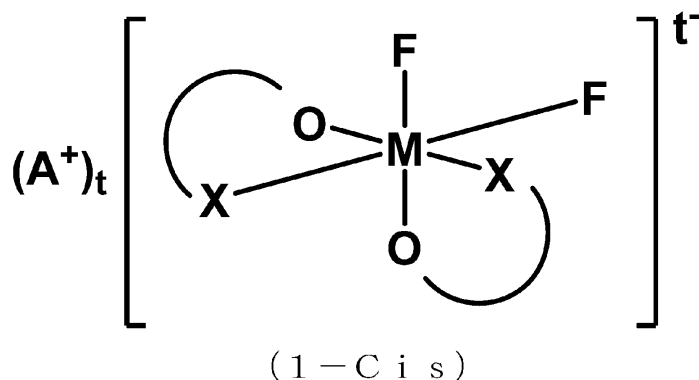
本発明者らは、上記問題に鑑み、シス、トランス異性体が存在し得る六配位のイオン性錯体について鋭意検討を重ね、シス体、トランス体を別々に添加し、その効果を比較した結果、シス体の方がサイクル耐久試験後において低温での出力特性の向上効果が高い事を明らかにした。さらに、本発明は、そのシス体六配位のイオン性錯体と、特定の化合物の両方を含むことで、ある程度電池が使用された状態においても低温にて高い出力特性を発揮でき、常温にて高レートでの大きな充放電容量を示し、さらに高温にて貯蔵された後においても同様に低温にて十分な性能を発揮できる非水系電解液及び非水系電解液電池を提供するものである。具体的に、本発明では、以下のようなものを提供する。

【0033】

(1) 本発明は、非水系溶媒と、前記非水系溶媒に溶解される電解質と、を含む非水系電解液において、(I)一般式(1-C i s)で示されるシス型の立体配座をとるジフルオロイオン性錯体(1-C i s)と、(II)環状スルホン酸エステル、不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状ジスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸無水物、ニトリル基含有化合物、リン酸シリルエステル誘導体及びホウ酸シリルエステル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を含む非水系電解液であって、前記非水系電解液に含まれるジフルオロイオン性錯体のうち、95モル%以上が前記ジフルオロイオン性錯体(1-C i s)であることを特徴とする非水電解液二次電池用電解液を提供するものである。

【化1】

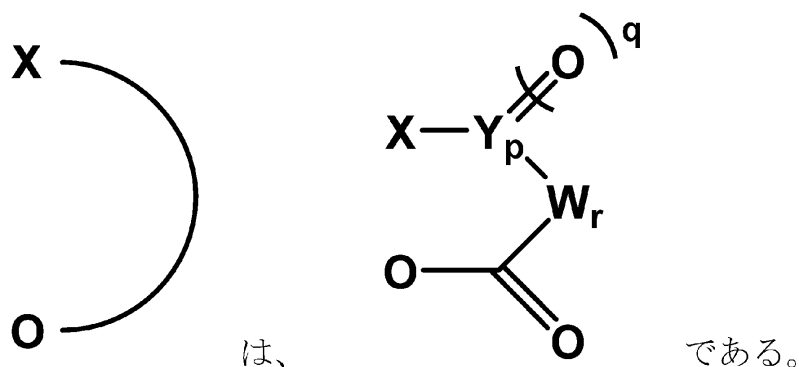
10



20

【化2】

一般式(1-C i s)において、



30

【0034】

一般式(1-C i s)において、 A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか1つであり、MはSi、P、As及びSbからなる群から選ばれるいずれか1つである。

40

Fはフッ素原子、Oは酸素原子である。

MがSiの場合、tは2であり、MがP、As又はSbの場合、tは1である。

Xは酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。Nは窒素原子であり、 R^1 は炭素数1~10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基(炭素数が3以上の場合にあつては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる)である。

Xが $-N(R^1)-$ でpが0の場合、XとWは直接結合し、その際は下記一般式(1-C i s-1)~(1-C i s-3)のような構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式(1-C i s-2)の場合、 R^1 は存在しない。

50

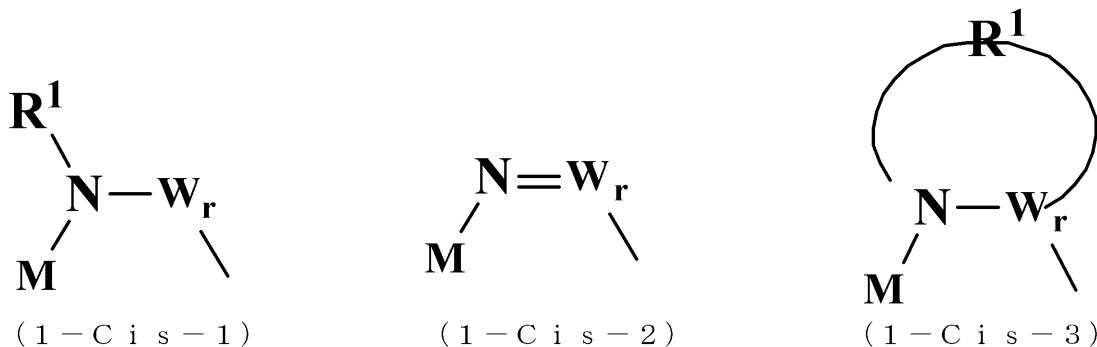
Yは炭素原子又は硫黄原子である。Yが炭素原子である場合qは1である。Yが硫黄原子である場合qは1又は2である。

Wは炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は-N(R²)-を表す。このとき、R²は水素原子、アルカリ金属、炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が3以上の場合にあっては、R²は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。

pは0又は1、qは0～2の整数、rは0～2の整数をそれぞれ表す。また、p+r≥1である。

【化3】

10



20

【0035】

(2) 本発明は、

前記(II)に示される化合物が環状スルホン酸エステルを含む場合、該環状スルホン酸エステルは、下記(II-1a)で表され、

前記(II)に示される化合物が不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含む場合、該不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルは、下記(II-1b)で表され、

前記(II)に示される化合物が環状硫酸エステルを含む場合、該環状硫酸エステルは、下記(II-2a)及び／又は(II-2b)で表され、

前記(II)に示される化合物が環状ジスルホン酸エステルを含む場合、該環状ジスルホン酸エステルは、下記(II-3a)、(II-3b)及び(II-3c)から選択される群のいずれか一以上で表され、

30

前記(II)に示される化合物が鎖状ジスルホン酸エステルを含む場合、該鎖状ジスルホン酸エステルは、下記(II-4a)及び／又は(II-4b)で表され、

前記(II)に示される化合物が環状ジスルホン酸無水物を含む場合、該環状ジスルホン酸無水物は、下記(II-5a)で表され、

前記(II)に示される化合物がニトリル基含有化合物を含む場合、該ニトリル基含有化合物は、下記(II-6a)で表され、

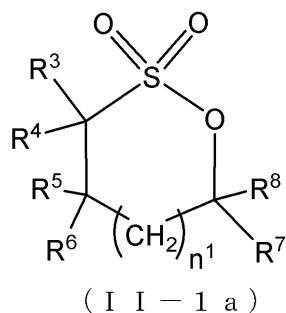
前記(II)に示される化合物がリン酸シリルエステル誘導体を含む場合、該リン酸シリルエステル誘導体は、下記(II-7a)で表され、

40

前記(II)に示される化合物がホウ酸シリルエステル誘導体を含む場合、該ホウ酸シリルエステル誘導体は、下記(II-7b)で表されることが好ましい。

【0036】

【化 4】

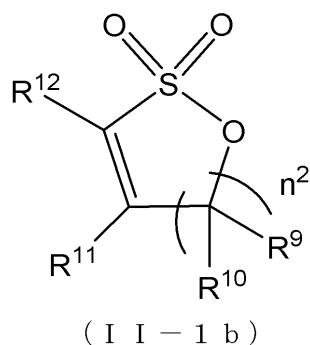


10

式 (I I - 1 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^1 は 0 以上 2 以下の整数である。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 ~ 4 以下のフルオロアルキル基である。

【 0 0 3 7 】

【化 5】



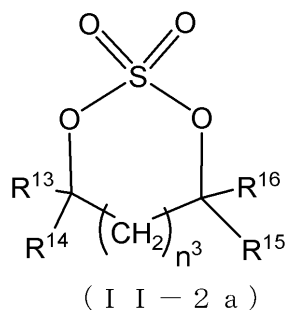
20

式 (I I - 1 b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^2 は 1 以上 3 以下の整数である。また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。

30

【 0 0 3 8 】

【化 6】



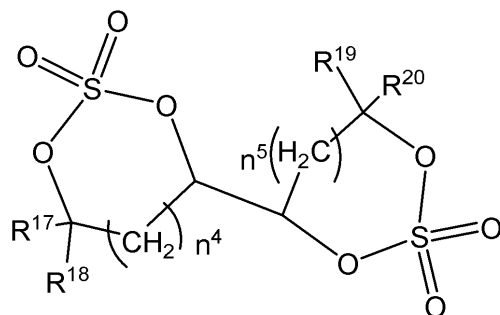
40

式 (I I - 2 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^3 は 0 以上 1 以下の整数であり、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 5 以下のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 5 以下のアルキニル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基であり、但し、 n^3 が 0 のとき、 R^{13} 又は R^{14} と R^{15} 又は R^{16} とは互いに単結合を形成してもよい。

【 0 0 3 9 】

50

【化 7】



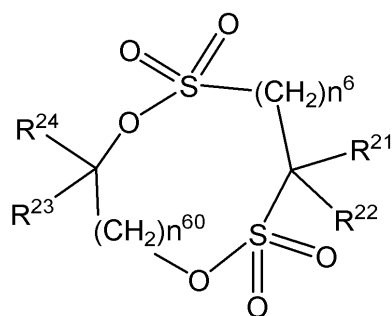
(II-2b)

10

式 (II-2b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^4 、 n^5 はそれぞれ 0 以上 1 以下の整数であり、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。

【0040】

【化 8】



(II-3a)

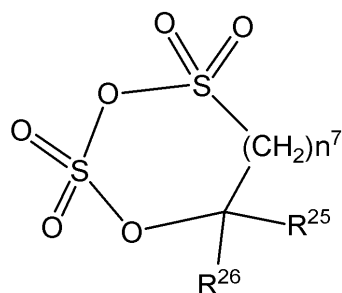
20

式 (II-3a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^6 は 0 以上 4 以下の整数であり、 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 R^{23} 、 R^{24} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。 n^{60} は、0 以上 4 以下の整数である。

30

【0041】

【化 9】



(II-3b)

40

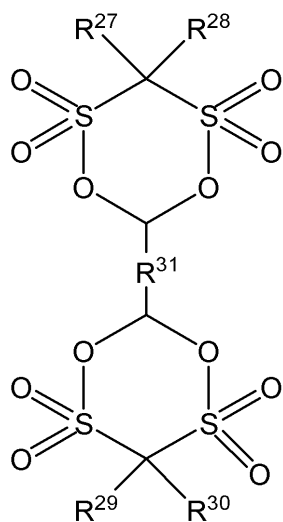
式 (II-3b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^7 は 0～3 の整数であり、 R^{25} 、 R^{26} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロア

50

ルキル基である。

【0042】

【化10】

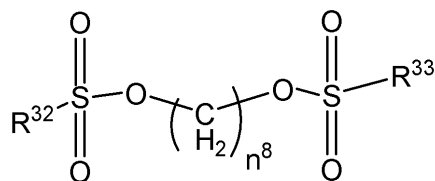


(II-3c)

式(II-3c)中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数1以上5以下のアルキル基であり、 R^{31} は、置換若しくは無置換の炭素数1以上5以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数1以上4以下のフルオロアルキル基である。

【0043】

【化11】

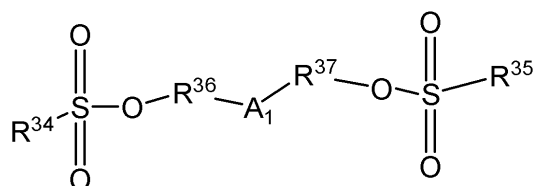


(II-4a)

式(II-4a)中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子、Cは炭素原子、 n^8 は1以上4以下の整数であり、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ独立して炭素数1以上6以下の分枝してもよいアルキル基である。

【0044】

【化12】

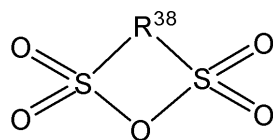


(II-4b)

式(II-4b)中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ独立して炭素数1以上6以下の分枝してもよいアルキル基であり、 R^{36} 、 R^{37} は、無置換又は炭素数1以上4以下のアルキル基を有するメチレン基を示し、 A_1 はビニレン基、2-ブテニレン基又はエチニレン基である。

【0045】

【化 1 3】



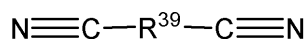
(I I - 5 a)

式 (I I - 5 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、R³⁸ は、炭素数 2 以上 4 以下のアルキレン基若しくはフッ素化されたアルキレン基、炭素数 2 以上 4 以下のアルケニレン基若しくはフッ素化されたアルケニレン基、又はアリーレン基若しくはフッ素化されたア

10

【 0 0 4 6 】

【化 1 4】



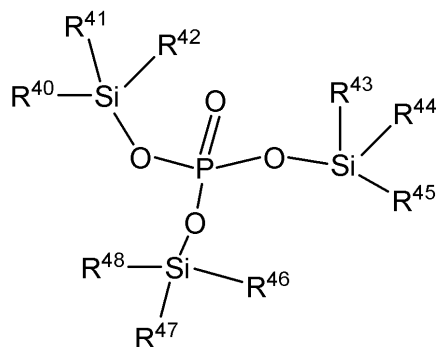
(I I - 6 a)

式 (I I - 6 a) 中、N は窒素原子、C は炭素原子、R³⁹ は、炭素数 1 以上 10 以下の直鎖又は分岐の炭化水素鎖で表される化合物である。

20

【 0 0 4 7 】

【化 1 5】



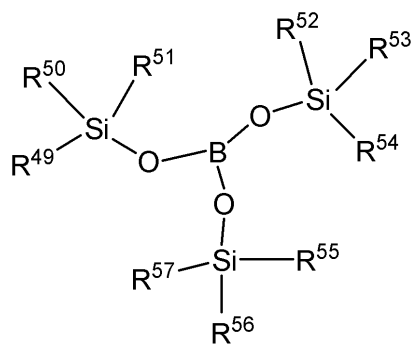
(I I - 7 a)

式 (I I - 7 a) 中、O は酸素原子、P はリン原子、S i はケイ素原子、R⁴⁰ ~ R⁴⁸ は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基である。

30

【 0 0 4 8 】

【化 1 6】



(I I - 7 b)

式 (I I - 7 b) 中、O は酸素原子、B はホウ素原子、S i はケイ素原子、R⁴⁹ ~ R

40

50

⁵⁷ は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基である。

【0049】

(3) また、本発明は、前記 (I) に示されるジフルオロイオン性錯体 (1-Cis) のアニオン部分の各元素が (Cis-a)、(Cis-b)、(Cis-c)、(Cis-d) から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることが好ましい。

(Cis-a) M=P、X=O、Y=C、p、q、t=1、r=0

(Cis-b) M=P、X=O、W=C(CF₃)₂、p、q=0、r、t=1

(Cis-c) M=Si、X=O、Y=C、p、q=1、t=2、r=0

(Cis-d) M=P、X=N(R¹)、Y=C、R¹=CH₃、p、q、t=1、
r=0 10

【0050】

(4) また、本発明は、前記 A⁺ 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四級アルキルアンモニウムイオンからなる群から選択される一以上を含むことが好ましい。

【0051】

(5) また、本発明は、

前記 (I) に示されるジフルオロイオン性錯体 (1-Cis) の合計含有量は、非水系電解液に対して 0.001 質量%以上 10 質量%以下であり、

前記 (II) に示される化合物の合計含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 10 質量%以下であり、 20

前記 (II) に示される化合物が前記環状スルホン酸エステルを含む場合、前記環状スルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であり、

前記 (II) に示される化合物が前記不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含む場合、前記不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 3 質量%以下であり、

前記 (II) に示される化合物が前記環状硫酸エステルを含む場合、前記環状硫酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であり、

前記 (II) に示される化合物が前記環状ジスルホン酸エステルを含む場合、前記環状ジスルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であり、 30

前記 (II) に示される化合物が前記鎖状ジスルホン酸エステルを含む場合、前記鎖状ジスルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であり、

前記 (II) に示される化合物が前記環状ジスルホン酸無水物を含む場合、前記環状ジスルホン酸無水物の含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 3 質量%以下であり、

前記 (II) に示される化合物が前記ニトリル基含有化合物を含む場合、前記ニトリル基含有化合物の含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であり、 40

前記 (II) に示される化合物が前記リン酸シリルエステル誘導体を含む場合、前記リン酸シリルエステル誘導体の含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であり、

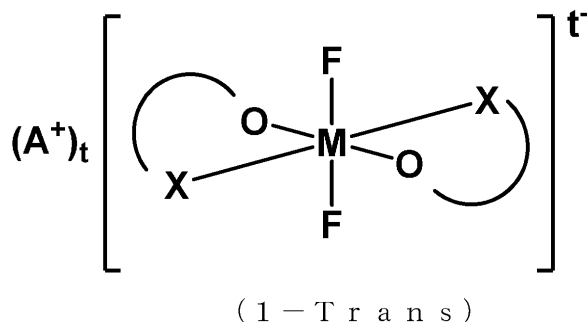
前記 (II) に示される化合物が前記ホウ酸シリルエステル誘導体を含む場合、前記ホウ酸シリルエステル誘導体の含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましい。

【0052】

(6) また、本発明は、さらに、(III) 一般式 (1-Trans) で示されるトランス型の立体配座をとるジフルオロイオン性錯体 (1-Trans) を含有することが好 50

ましい。

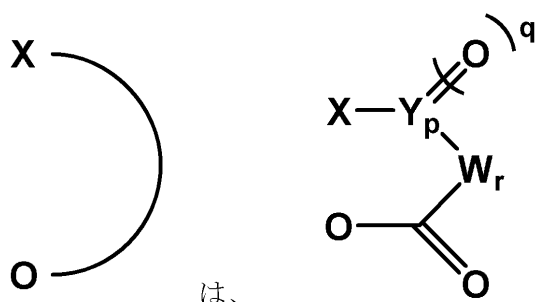
【化 1 7】



10

【化 1 8】

一般式 (1-Trans) において、



は、

である。

20

【0053】

一般式 (1-Trans) において、

A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか 1 つであり、 M は Si 、 P 、 As 及び Sb からなる群から選ばれるいずれか 1 つである。

F はフッ素原子、 O は酸素原子である。 M が Si の場合、 t は 2 であり、 M が P 、 As 又は Sb の場合、 t は 1 である。

30

X は酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。 N は窒素原子であり、 R^1 は炭素数 1 ～ 10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）である。 X が $-N(R^1)-$ で p が 0 の場合、 X と W は直接結合し、その際は下記一般式 (1-Trans-1) ～ (1-Trans-3) から選択されるいずれか 1 以上の構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式 (1-Trans-2) の場合、 R^1 は存在しない。

Y は炭素原子又は硫黄原子である。 Y が炭素原子である場合 q は 1 である。 Y が硫黄原子である場合 q は 1 又は 2 である。

W は炭素数 1 ～ 10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数 1 ～ 10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が 3 以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。 p は 0 又は 1、 q は 0 ～ 2 の整数、 r は 0 ～ 2 の整数をそれぞれ表す。また、 $p + r \geq 1$ である。

40

(1-Trans-1)

(1-Trans-2)

(1-Trans-3)

10

(7) また、本発明は、前記ジフルオロイオン性錯体 (1-Trans) のアニオン部分の各元素が (Trans-a)、(Trans-b)、(Trans-c)、(Trans-d) から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることが好ましい。

(T r a n s - b) $M = P$ 、 $X = O$ 、 $W = C(CF_3)_2$ 、 p 、 $q = 0$ 、 r 、 $t = 1$

(T r a n s - d) $M = P$ 、 $X = N(R^{-1})$ 、 $Y = C$ 、 $R^{-1} = CH_3$ 、 p 、 q 、 $t =$

$$1, \quad r = 0$$

20

(8) また、本発明は、前記 A^+ 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四級アルキルアンモニウムイオンからなる群から選択される一以上を含むことが好ましい。

(9) また、本発明は、前記ジフルオロイオン性錯体(1-Trans)の前記ジフルオロイオン性錯体(1-Cis)に対する質量比(1-Trans)/(1-Cis)が0.0001以上0.05以下であることが好ましい。

(10) また、本発明は、さらに、(IV)一般式(1-Tetra)で示されるテトラフルオロイオン性錯体を含有することが好ましい。

$$\left(A^+ \right)_t \left[F_4 - M \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ X - Y_p \quad \diagup O^q \\ \diagdown \quad \diagup \\ O - C \quad \diagdown O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right) \right] t^-$$

40

一般式 (1-Tetra) において、

A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか1つであり、 M はSi、P、As及びSbからなる群から選ばれるいずれか1つである。

Fはフッ素原子、Oは酸素原子である。

MがS i の場合、tは2であり、MがP、A s 又はS b の場合、tは1である。

50

Xは酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。Nは窒素原子であり、 R^1 は炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）である。

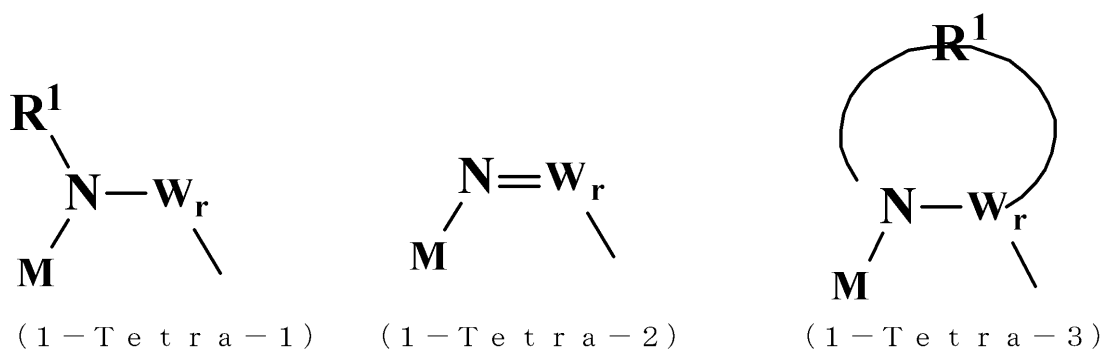
Xが $-N(R^1)-$ でpが0の場合、XとWは直接結合し、その際は下記一般式（1-Tetra-1）～（1-Tetra-3）から選択される一以上の構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式（1-Tetra-2）の場合、 R^1 は存在しない。

Yは炭素原子又は硫黄原子である。Yが炭素原子である場合qは1である。

Yが硫黄原子である場合qは1又は2である。Wは炭素数1～10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数1以上10以下のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が3以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。

pは0又は1、qは0～2の整数、rは0～2の整数をそれぞれ表す。また、 $p+r \geq 1$ である。

【化21】



【0059】

(11) また、本発明は、前記テトラフルオロイオン性錯体（1-Tetra）のアニオン部分の各元素が（Tetra-a）、（Tetra-b）、（Tetra-c）、（Tetra-d）から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることが好ましい。

（Tetra-a）M=P、X=O、Y=C、p、q、t=1、r=0

（Tetra-b）M=P、X=O、W=C(CF₃)₂、p、q=0、r、t=1

（Tetra-c）M=Si、X=O、Y=C、p、q=1、t=2、r=0

（Tetra-d）M=P、X=N(R¹)、Y=C、R¹=CH₃、p、q、t=1、r=0

【0060】

(12) また、本発明は、前記A⁺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四級アルキルアンモニウムイオンからなる群から選択される一以上を含むことが好ましい。

【0061】

(13) また、本発明は、前記テトラフルオロイオン性錯体（1-Tetra）の前記ジフルオロイオン性錯体（1-Cis）に対する質量比（1-Tetra）／（1-Cis）が0.02以上0.25以下であることが好ましい。

【0062】

(14) また、本発明は、前記非水系溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0063】

(15) また、本発明は、前記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、前記鎖状カーボネートが

、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0064】

(16) また、本発明は、前記非水系溶媒が、さらにエステル類、エーテル類、ラクトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン類からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0065】

(17) また、本発明は、前記非水系溶媒が、さらに、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチ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からなる(V)群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

10

【0066】

(18) また、本発明は、前記電解質が、リチウム、ナトリウム、カリウム、及び四級アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミド、(ペンタフルオロエタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミド、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド、及びビス(ジフルオロホスホニル)イミドからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンの対からなる塩を含むことが好ましい。

20

【0067】

(19) また、本発明は、上記の非水電解液二次電池用電解液と、正極と、負極と、セパレータとを備える非水電解液二次電池であることが好ましい。

【0068】

(20) また、本発明は、

(ア) 上記の非水電解液二次電池用電解液と、

(イ) 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正極と、

(ウ) 負極活物質を含む負極と、

30

(エ) ポリオレフィン又はセルロースを主成分とするセパレータとを備え、

前記正極活物質は、(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、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なる群から選択される少なくとも1種以上であり、

前記負極活物質は、(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、Alから選ばれる1種以上の金属の酸化物、(H) Si、Sn、Alから選ばれる1種以上の金属若しくはこれら金属を含む合金又はこれら金属若しくは合金とリチウムとの合金、及び(I) リチウムチタン酸化物からなる群から選択される少なくとも1種以上である、非水電解液二次電池であることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0069】

本発明により、ある程度電池が使用された状態においても低温にて高い出力特性を発揮でき、さらに高温にて貯蔵された後においても、同様に低温にて十分な性能を発揮できる非水電解液二次電池電解液及び非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】 合成例1に係る(1a-Cis)の単結晶X線構造解析の解析結果を示す。

50

【発明を実施するための形態】

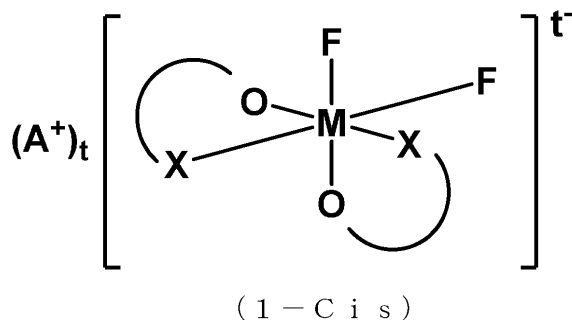
【0071】

<1. 非水系電解液>

本発明の非水系電解液は、(I) 一般式(1-C i s)で示されるシス型の立体配座をとるジフルオロイオン性錯体(1-C i s)と、(II) 環状スルホン酸エステル、不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状ジスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸無水物、ニトリル基含有化合物、リン酸シリルエステル誘導体及びホウ酸シリルエステル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有する。

【化22】

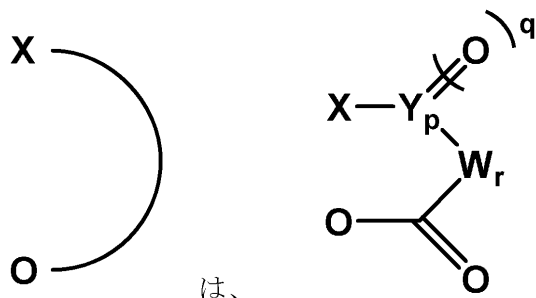
10



20

【化23】

一般式(1-C i s)において、



である。

30

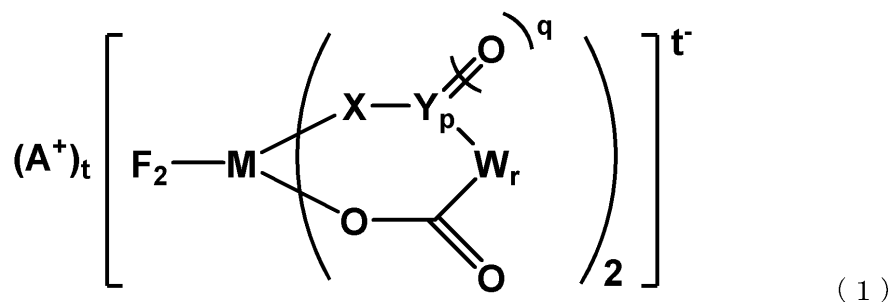
【0072】

〔(I) ジフルオロイオン性シス型錯体(1-C i s)〕

まず、(I) ジフルオロイオン性シス型錯体(1-C i s)について説明する。下記一般式(1)で表されるジフルオロイオン性錯体は、二座配位子が中心元素Mに対して二分子配位し、さらにフッ素(以下F)が二分子配位した六配位錯体である。中心元素M(S i、P、A s、S b)に対して酸素、又は窒素を介して配位子が配位した錯体は安定であり、触媒の存在しない条件下での配位子の交換による異性化は極めて遅い。そのため、ジフルオロイオン性錯体(1)は、二分子のフッ素が中心元素から見て同一方向に結合したシス体(1-C i s)と、逆方向に結合し、下記一般式で表されるトランス体(1-T r a n s)との2種類の配座異性体に、それぞれ単離することが可能である。

40

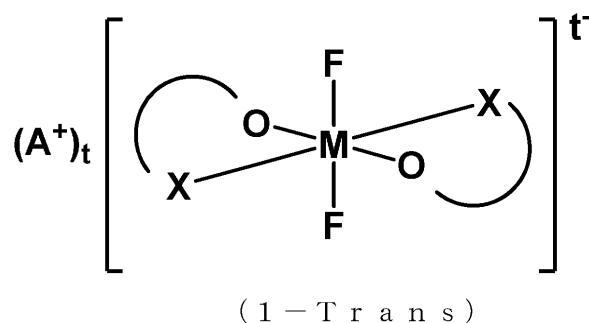
【化 2 4】



10

【0073】

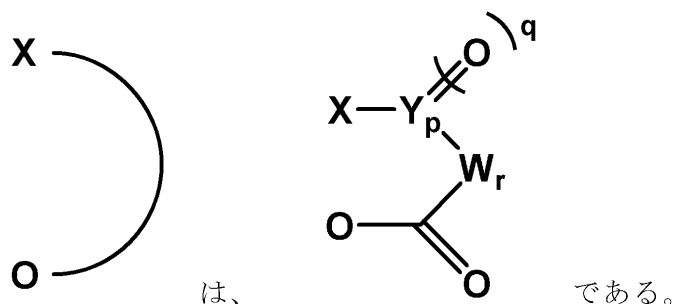
【化 2 5】



20

【化 2 6】

一般式 (1-Trans) において、



30

【0074】

配座異性体の単離は、例えば、次のようにして行うことができる。特許文献 24（特開 2003-137890 号公報）に記載された条件を改良し、過剰に反応を進行させた後に得られるジフルオロイオン性錯体（1）の反応液、又は特許文献 23（特表 2003-505464 号公報）を参考に合成された三分子配位体をフッ素化することで得たジフルオロイオン性錯体（1）の反応液を濃縮するとシス／トランス混合物が得られる。炭酸エステルと塩素系溶媒との混合溶媒中にてこの混合物の晶析を繰り返すことで（濾液側、母液側それぞれ）、純度 99.9 モル％以上の（1-Cis）と（1-Trans）をそれぞれ別に得ることができる。また、（1-Cis）と（1-Trans）のそれぞれを選択的に合成して得てもよい。（1-Cis）と（1-Trans）のそれぞれの純度は、95 モル％以上であることが好ましく、98 モル％以上であることがより好ましく、99 モル％以上であることがさらに好ましい。

40

【0075】

本発明の非水電解液電池用電解液に加えるジフルオロイオン性錯体は、シス／トランス等量混合物ではなく、非水電解液電池用電解液に含まれるジフルオロイオン性錯体のうち

50

、95モル%以上が(1-*Cis*)であることが好ましい。すなわち、非水電解液電池用電解液に(1-*Trans*)を含む場合であっても、(1-*Cis*)と(1-*Trans*)の質量比(1-*Trans*)/(1-*Cis*)は、0.05以下であることが好ましい。

【0076】

ジフルオロイオン性錯体がシス体であるかトランス体であるかに関わらず、一般式(1)において、 A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか1つであり、 M はSi、P、As及びSbからなる群から選ばれるいずれか1つである。

【0077】

Fはフッ素原子、Oは酸素原子である。

【0078】

M がSiの場合、 t は2であり、 M がP、As又はSbの場合、 t は1である。

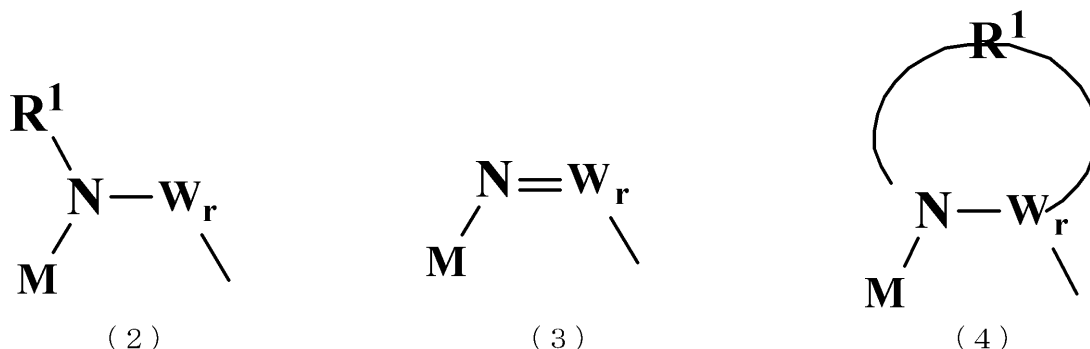
【0079】

X は酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。 N は窒素原子であり、 R^1 は炭素数1~10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基(炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる)である。

【0080】

X が $-N(R^1)-$ で p が0の場合、 X と W は直接結合し、その際は下記一般式(2)~(4)のような構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式(3)の場合、 R^1 は存在しない。

【化27】



【0081】

Y は炭素原子又は硫黄原子である。 Y が炭素原子である場合 q は1である。 Y が硫黄原子である場合 q は1又は2である。

【0082】

W は炭素数1~10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基(炭素数が3以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる)、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数1~10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が3以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。

【0083】

p は0又は1、 q は0~2の整数、 r は0~2の整数をそれぞれ表す。また、 $p+r \geq 1$ である。

【0084】

ジフルオロイオン性錯体がシス体であるかトランス体であるかに関わらず、ジフルオロイオン性錯体(1)を構成する各元素が、以下の(1a)~(1d)から選ばれる元素の組み合わせのうちいずれかであることが好ましい。

(1a) $M=P$ 、 $X=O$ 、 $Y=C$ 、 p 、 q 、 $t=1$ 、 $r=0$

(1b) $M = P$ 、 $X = O$ 、 $W = C(CF_3)_2$ 、 $p, q = 0$ 、 $r, t = 1$

(1c) $M = Si$ 、 $X = O$ 、 $Y = C$ 、 $p, q = 1$ 、 $t = 2$ 、 $r = 0$

(1d) $M = P$ 、 $X = N(R_1)$ 、 $Y = C$ 、 $R^1 = CH_3$ 、 $p, q, t = 1$ 、 $r = 0$

【0085】

また、ジフルオロイオン性錯体(1)を構成するカチオンである A^+ は、金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか1つで、本発明の非水系電解液及び非水系電解液電池の性能を損なうものでなければ、その種類は特に制限はないが、非水系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、又は四級アルキルアンモニウムイオンが好ましい。四級アルキルアンモニウムイオンとしては、特に限定はされないが、例えばトリメチルプロピルアンモニウムや、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムが挙げられる。

10

【0086】

例えば、 $A = Li$ 、 $M = P$ 、 $X = O$ 、 $Y = C$ 、 $p, q, t = 1$ 、 $r = 0$ であるジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と(1a-Trans)は中性条件下では容易に異性化する事は無く、(1a-Cis)と(1a-Trans)をそれぞれ1:9、5:5で混合させたエチルメチルカーボネート溶液は、40℃、4時間後においてもその(1a-Cis)と(1a-Trans)の割合に変化は見られない。

【0087】

本発明の非水系電解液は、電解質と、非水系溶媒又はポリマーの混合物、そして前記一般式(1-Cis)で表されるシス配座のイオン性錯体から選ばれる1種類以上のイオン性錯体が非水系電解液に対し0.001質量%以上、10.0質量%以下含まれることが好ましい。(1-Cis)が含まれる事により出力特性(特に充放電を繰り返した後の低温出力特性)が大きく向上する。(1-Cis)の非水系電解液への含有量は好ましくは0.01質量%以上、5.0質量%以下である。さらに好ましくは0.1質量%以上、3.0質量%以下である。0.001質量%を下回ると非水系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り、一方、10.0質量%を越えると電解液の粘度が上昇し過ぎるために、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられることにより、電池性能の低下を引き起こす恐れがある。なお、本発明において、非水系電解液に対する含有量とは、非水系溶媒、電解質、前記(1-Cis)、前記(II)に示される化合物、前記(1-Trans)、前記(1-Tetra)、前記(V)群、その他の添加剤の総量を100質量%としたときの含有量(質量%)を意味する。

20

30

【0088】

〔(II)環状スルホン酸エステル等から選ばれる特定の化合物〕

続いて、(II)環状スルホン酸エステル等から選ばれる特定の化合物について説明する。本発明の非水系電解液は、(II)環状スルホン酸エステル、不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状ジスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸無水物、ニトリル基含有化合物、リン酸シリルエステル誘導体及びホウ酸シリルエステル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する。

【0089】

本発明の非水系電解液に含まれる、(II)に示される化合物の合計含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。(II)に示される化合物を過度に含有する場合は、負極活物質表面に不動態被膜が過度に形成されることや、正極側でも過度に被膜形成されるなどの理由から、電池特性が悪化する場合がある。

40

(II)に示される化合物が環状スルホン酸エステルを含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

(II)に示される化合物が不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して0.01質量%以上3質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上1質量%以下であることがより好ましい。

50

(I I) に示される化合物が環状硫酸エステルを含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることが特に好ましい。

(I I) に示される化合物が環状ジスルホン酸エステルを含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましい。

(I I) に示される化合物が鎖状ジスルホン酸エステルを含む場合、前記鎖状ジスルホン酸エステルの含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましい。

10

(I I) に示される化合物が環状ジスルホン酸無水物を含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 3 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましい。

(I I) に示される化合物がニトリル基含有化合物を含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましい。

20

(I I) に示される化合物がリン酸シリルエステル誘導体を含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましい。

(I I) に示される化合物がホウ酸シリルエステル誘導体を含む場合、その含有量は、非水系電解液に対して 0.01 質量%以上 5 質量%以下であることが好ましく、0.1 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましく、0.5 質量%以上 2 質量%以下であることがより好ましい。

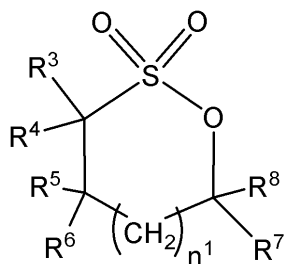
【0090】

[環状スルホン酸エステル等]

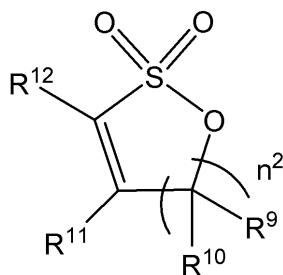
30

(I I) に示される化合物が環状スルホン酸エステルを含む場合、該環状スルホン酸エステルは、下記 (I I-1 a) で表されることが好ましい。また、(I I) に示される化合物が不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含む場合、該不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルは、下記 (I I-1 b) で表されることが好ましい。

【化 28】



(I I-1 a)



(I I-1 b)

40

【0091】

(式 (I I-1 a) で表される環状スルホン酸エステル)

式 (I I-1 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^1 は 0 以上 2 以下の整数である。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上

50

4以下のフルオロアルキル基である。

【0092】

式(I I-1 a)で示される環状スルホン酸エステルとして、例えば、1, 3-プロパンスルトン(1, 3-PS)、 α -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 β -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 γ -トリフルオロメチル- γ -スルトン、 α -メチル- γ -スルトン、 α , β -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン、 α , α -ジ(トリフルオロメチル)- γ -スルトン、 α -ウンデカフルオロペンチル- γ -スルトン、 α -ヘプタフルオロプロピル- γ -スルトン、1, 4-ブタンスルトン(1, 4-BS)、1, 3-ペントンスルトン等が挙げられる。

【0093】

中でも1, 3-プロパンスルトン(1, 3-PS)は、特開2009-70827号等にも記載の通り、非水系電解液電池の負極上での分解被膜を形成すると考えられており、好適である。

【0094】

環状スルホン酸エステルは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。上述の環状スルホン酸エステルを含有した非水系電解液を電池に用いた場合、正極及び負極に被膜が形成される。

【0095】

例えば、一般式(1-Cis)で示される化合物と1, 3-PSとを非水系電解液に含有させ、非水系電解液電池を試作し、充電した際には、まず、一般式(1-Cis)で示される化合物が負極にて被膜を形成し、次に1, 3-PSが被膜を形成するものと思われ、結果として一般式(1-Cis)で示される化合物と1, 3-PSの複合被膜が形成されるものと考えられる。また、正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解を抑制することができる。

【0096】

(式(I I-1 b)で表される、不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル)

式(I I-1 b)中、Oは酸素原子、Sは硫黄原子、 n^2 は1以上3以下の整数である。また、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上5以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数1以上4以下のフルオロアルキル基である。

【0097】

一般式(I I-1 b)で示される不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルとして、例えば、1, 3-プロペンスルトン、1, 4-ブテンスルトン、2, 4-ペンテンスルトン、3, 5-ペンテンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロペンスルトン、1-トリフルオロメチル-1, 3-プロペンスルトン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ブテンスルトン、1, 4-ブテンスルトン及び1, 5-ペンテンスルトン等が挙げられる。中でも電池系内での反応性を考慮すると、1, 3-プロペンスルトン(1, 3-PRS)や1, 4-ブテンスルトンを用いることがより好ましい。

【0098】

不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。上述の不飽和結合を有する環状スルホン酸エステルを含有した非水系電解液を電池に用いた場合、正極及び負極に被膜が形成される。

【0099】

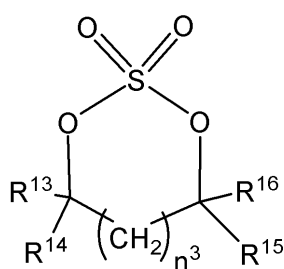
例えば、一般式(1-Cis)で示される化合物と1, 3-PRSとを非水系電解液に含有させ、非水系電解液電池を試作し、充電した際には、まず、一般式(1-Cis)で示される化合物が負極にて被膜を形成し、次に1, 3-PRSが被膜を形成するものと思われ、結果として一般式(1-Cis)で示される化合物と1, 3-PRSの複合被膜が形成されるものと考えられる。また、正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解を抑制することができる。

【0100】

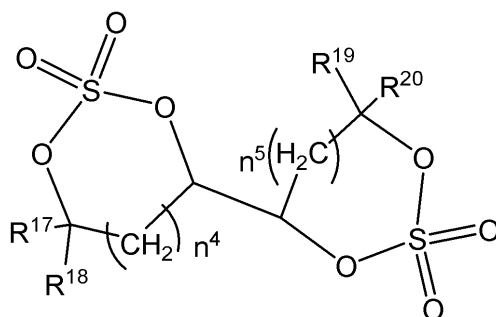
〔環状硫酸エステル〕

(I I) に示される化合物が環状硫酸エステルを含む場合、該環状硫酸エステルは、下記 (I I-2 a) 及び／又は (I I-2 b) で表されることが好ましい。

【化 2 9】



(I I-2 a)



(I I-2 b)

【0101】

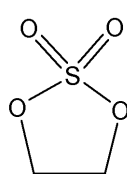
式 (I I-2 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^3 は 0 以上 1 以下の整数であり、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立して水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 5 以下のアルケニル基、置換若しくは無置換の炭素数 2 以上 5 以下のアルキニル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。但し、 n^3 が 0 のとき、 R^{13} 又は R^{14} と R^{15} 又は R^{16} とは互いに単結合を形成してもよい。

【0102】

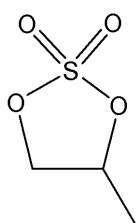
一般式 (I I-2 a) で示される環状硫酸エステルとして、例えば、式 (I I-2 a-1) ~ (I I-2 a-8) で表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (I I-2 a-4) に示した化合物がより好ましい。高い特性改善効果が得られるとともに、化学的安定性の点でも好ましい。なお、一般式 (I I-2 a) で示される環状硫酸エステルは、式 (I I-2 a-1) ~ (I I-2 a-8) に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

【0103】

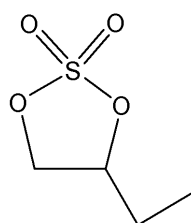
【化 3 0】



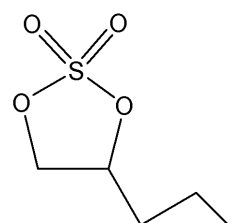
(II-2a-1)



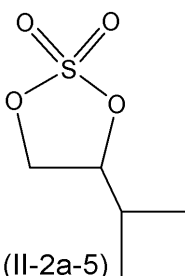
(II-2a-2)



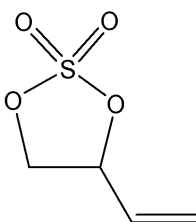
(II-2a-3)



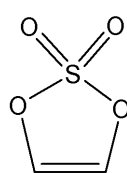
(II-2a-4)



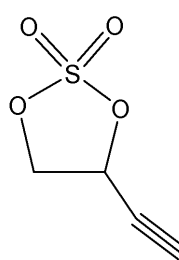
(II-2a-5)



(II-2a-6)



(II-2a-7)



(II-2a-8)

【0104】

式 (I I-2 b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^4 、 n^5 はそれぞれ 0 以上 1 以下の整数であり、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は、それぞれ独立して

水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1以上5以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数1以上4以下のフルオロアルキル基である。

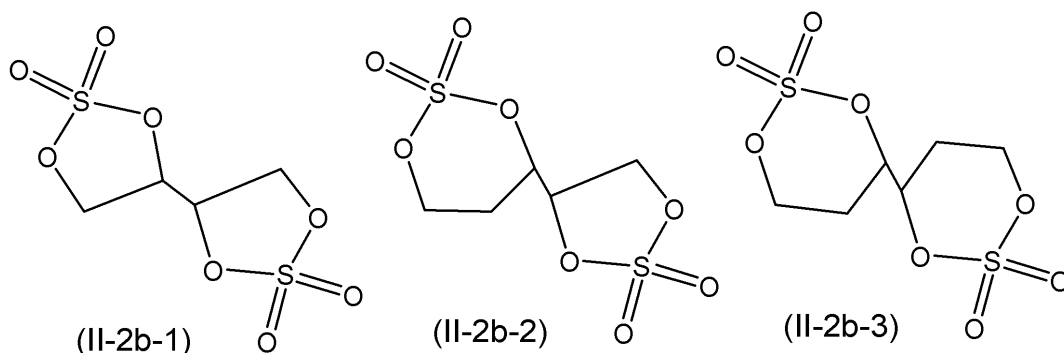
【0105】

一般式 (I I - 2 b) で示される環状硫酸エステルとして、例えば、式 (I I - 2 b - 1) ~ (I I - 2 b - 3) で表される化合物等が挙げられる。中でも式 (I I - 2 b - 1) に示した化合物がより好ましい。なお、一般式 (I I - 2 b) で示される環状硫酸エステルは、式 (I I - 2 b - 1) ~ (I I - 2 b - 3) に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

【0106】

【化31】

10



20

【0107】

一般式 (I I - 2 a) や (I I - 2 b) で示される環状硫酸エステルは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組合せて用いても良い。

【0108】

上述の環状硫酸エステルを含有した非水系電解液を電池に用いた場合、正極及び負極に被膜が形成される。例えば、一般式 (1 - C i s) で示される化合物と式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物とを非水系電解液に含有させ、非水系電解液電池を試作し、充電した際には、まず、一般式 (1 - C i s) で示される化合物が負極にて被膜を形成し、次に式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物が被膜を形成するものと思われ、結果として一般式 (1 - C i s) で示される化合物と式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物の複合被膜が形成されるものと考えられる。また、正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解を抑制することができる。

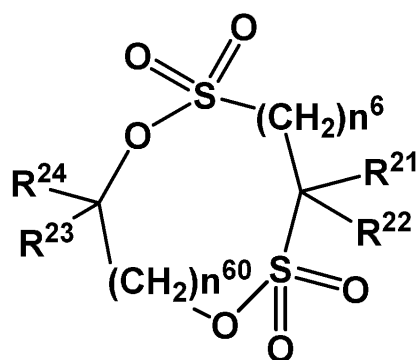
30

【0109】

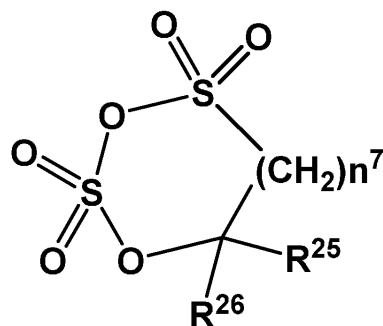
[環状ジスルホン酸エステル]

(I I) に示される化合物が環状ジスルホン酸エステルを含む場合、該環状ジスルホン酸エステルは、下記 (I I - 3 a)、(I I - 3 b) 及び (I I - 3 c) から選択される群のいずれか一以上で表されることが好ましい。

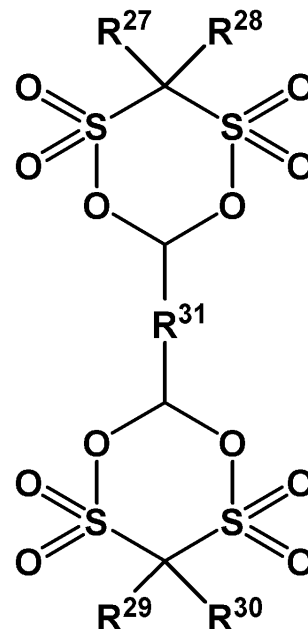
【化 3 2】



(II-3a)



(II-3b)



(II-3c)

【0110】

式 (II-3a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^6 は 0 以上 4 以下の整数であり、 R^{21} 、 R^{22} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 R^{23} 、 R^{24} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。 n^{60} は、0 以上 4 以下の整数である。

【0111】

一般式 (II-3a) で示される環状ジスルホン酸エステルとして、例えば、式 (II-3a-1) ～ (II-3a-29) で表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (II-3a-1)、式 (II-3a-2)、式 (II-3a-10)、式 (II-3a-15)、又は式 (II-3a-16) に示した化合物がより好ましい。なお、一般式 (II-3a) で示される環状ジスルホン酸エステルは、式 (II-3a-1) ～ (II-3a-29) に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

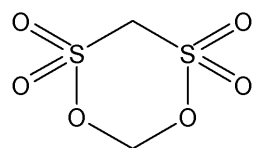
【0112】

10

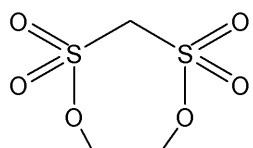
20

30

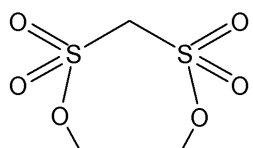
【化 3 3】



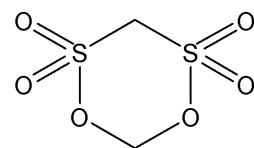
(II-3a-1)



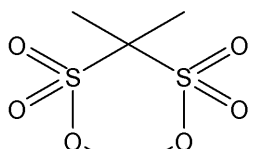
(II-3a-2)



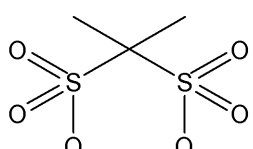
(II-3a-3)



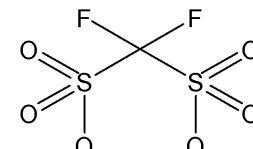
(II-3a-4)



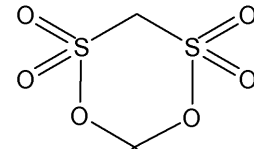
(II-3a-5)



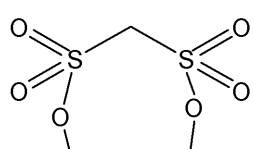
(II-3a-6)



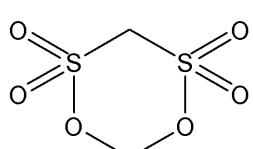
(II-3a-7)



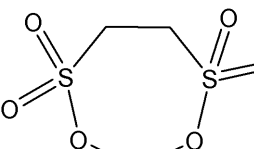
(II-3a-8)



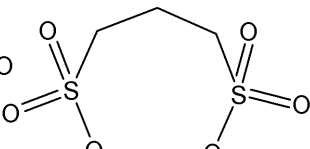
(II-3a-9)



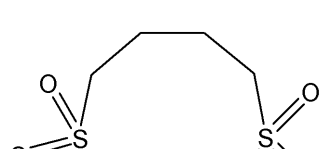
(II-3a-10)



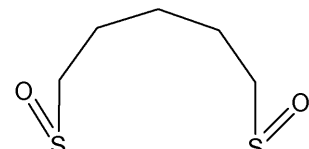
(II-3a-11)



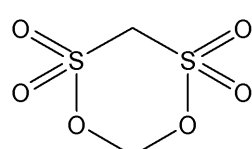
(II-3a-12)



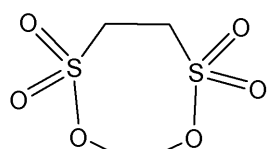
(II-3a-13)



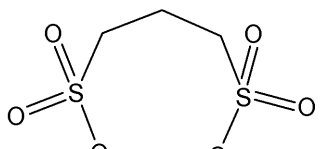
(II-3a-14)



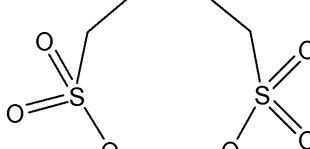
(II-3a-15)



(II-3a-16)



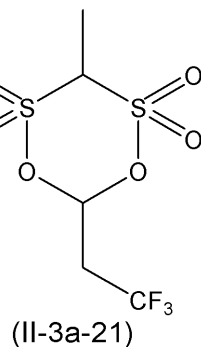
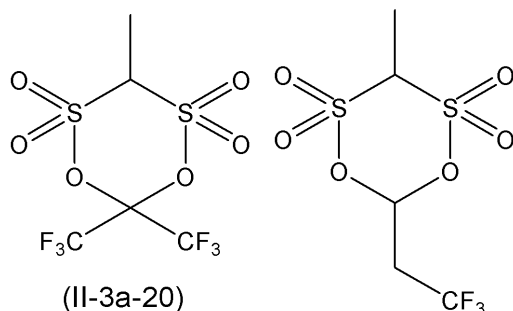
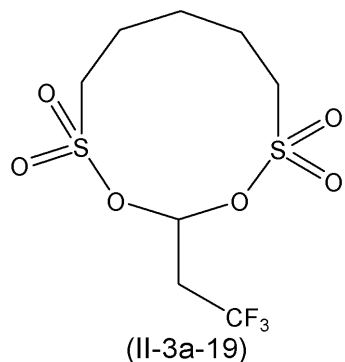
(II-3a-17)



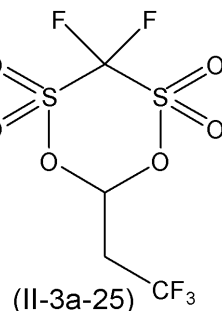
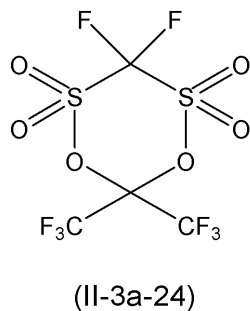
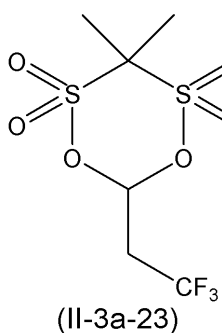
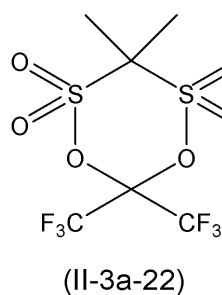
(II-3a-18)

【 0 1 1 3 】

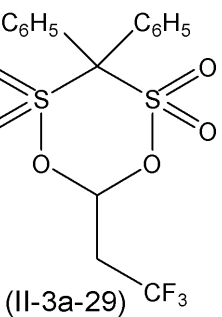
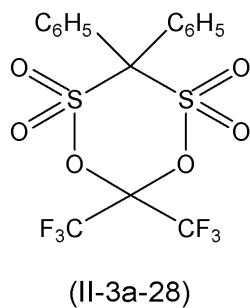
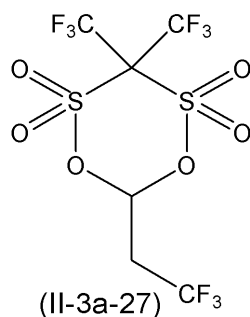
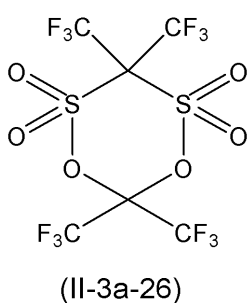
【化 3 4】



10



20



30

【0114】

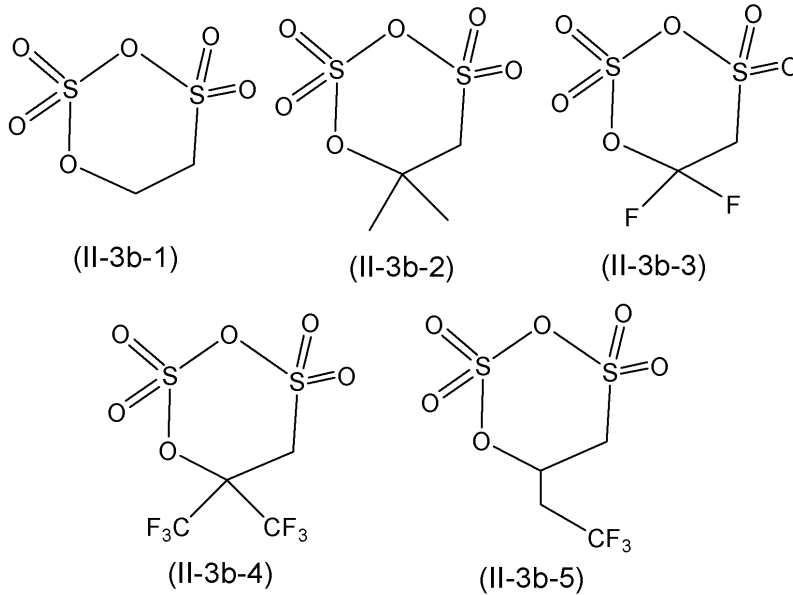
式 (II-3b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 n^7 は 0 ~ 3 の整数であり、 R^{25} 、 R^{26} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。

【0115】

一般式 (II-3b) で示される環状ジスルホン酸エステルとしては、式 (II-3b-1) ~ (II-3b-5) で表される化合物等が挙げられる。中でも式 (II-3b-1)、式 (II-3b-2) 又は式 (II-3b-5) に示した化合物がより好ましい。なお、一般式 (II-3b) で示される環状ジスルホン酸エステルは、式 (II-3b-1) ~ (II-3b-5) に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

40

【化 3 5】



10

【0116】

式 (II-3c) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 R^{31} は、置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 4 以下のフルオロアルキル基である。

20

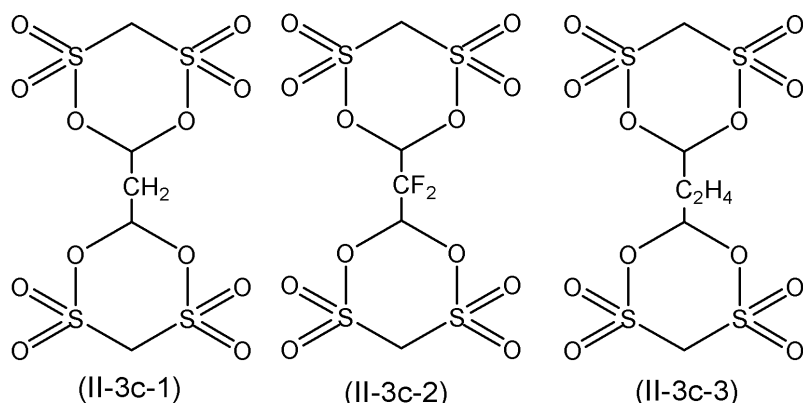
【0117】

一般式 (II-3c) で示される環状ジスルホン酸エステルとしては、式 (II-3c-1) ~ (II-3c-6) で表される化合物等が挙げられる。中でも式 (II-3c-1) 又は式 (II-3c-2) に示した化合物がより好ましい。なお、一般式 (II-3c) で示される環状ジスルホン酸エステルは、式 (II-3c-1) ~ (II-3c-6) に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

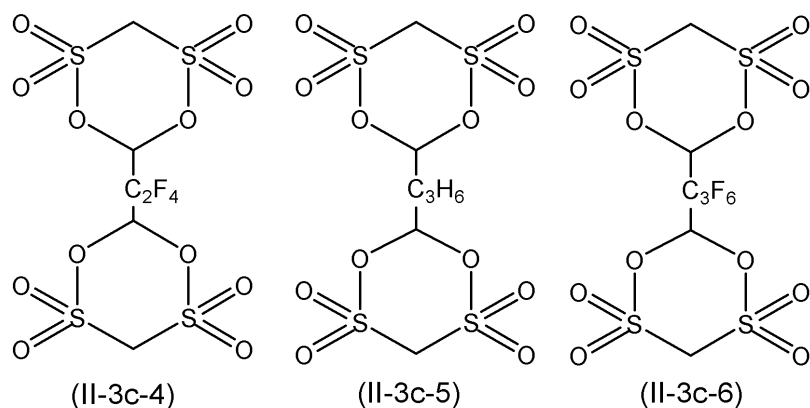
【0118】

30

【化 3 6】



10



20

【0119】

一般式 (II-3a)、(II-3b)、(II-3c) で示される環状ジスルホン酸エステルは、1 種のみを単独で用いてもよく、2 種以上を組合せて用いても良い。

【0120】

上述の環状ジスルホン酸エステルを含有した非水系電解液を電池に用いた場合、正極及び負極に被膜が形成される。例えば、一般式 (1-Cis) で示される化合物と式 (II-3a-15) に示した化合物とを非水系電解液に含有させ、非水系電解液電池を試作し、充電した際には、まず、一般式 (1-Cis) で示される化合物が負極にて被膜を形成し、次に式 (II-3a-15) に示した化合物が被膜を形成するものと思われ、結果として一般式 (1-Cis) で示される化合物と式 (II-3a-15) に示した化合物の複合被膜が形成されるものと考えられる。また、正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解を抑制することができる。

30

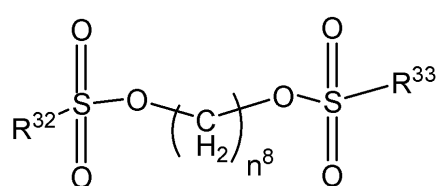
【0121】

[鎖状ジスルホン酸エステル]

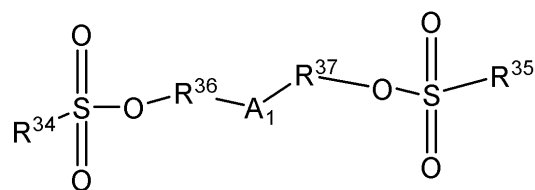
(II) に示される化合物が鎖状ジスルホン酸エステルを含む場合、該鎖状ジスルホン酸エステルは、下記 (II-4a) 及び／又は (II-4b) で表されることが好ましい。

40

【化 3 7】



(II-4a)



(II-4b)

【0122】

50

式 (I I - 4 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、C は炭素原子、 n^8 は 1 以上 4 以下の整数であり、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 6 以下の分枝してもよいアルキル基である。

【0123】

式 (I I - 4 a) で示される鎖状ジスルホン酸エステルとして、例えばエチレングリコールジメタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジエタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジエタンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジプロパンスルホネート、エチレングリコールジベンゼンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジベンゼンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジベンゼンスルホネート、1, 4-ブタンジオールジ-p-トルエンスルホネート等が挙げられるが、中でも 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート、1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネートがより好ましい。高い特性改善効果が得られるとともに、容易に入手できる点でも好ましい。

【0124】

式 (I I - 4 b) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ独立して炭素数 1 以上 6 以下の分枝してもよいアルキル基であり、 R^{36} 、 R^{37} は、無置換又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を有するメチレン基を示し、 A_1 はビニレン基又は 2-ブテニレン基又はエチニレン基である。

【0125】

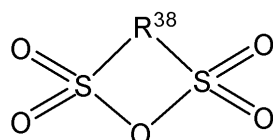
式 (I I - 4 b) で示される鎖状ジスルホン酸エステルとしては、例えば、2-ブテン-1, 4-ジオールジメタンスルホネート、3-ヘキセン-2, 5-ジオールジメタンスルホネート、2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオールジメタンスルホネート、2-ブテン-1, 4-ジオールジエタンスルホネート、2-ブテン-1, 4-ジオールジ(2-プロパン)スルホネート、2-ブテン-1, 4-ジオールジブタンスルホネート、2-ブテン-1, 4-ジオールジメタンイソプロパンスルホネート、2-ブテン-1, 4-ジオールジメタンエタンスルホネート、3-ヘキセン-1, 6-ジオールジメタンスルホネート、3-ヘキセン-1, 6-ジオールジエタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジメタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジエタンスルホネート、2-ブテン-1, 4-ジオールジブタンスルホネート等が挙げられるが、中でも 2-ブテン-1, 4-ジオールジメタンスルホネートや 2-ブテン-1, 4-ジオールジエタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジオールジメタンスルホネートがより好ましい。高い特性改善効果が得られるとともに、容易に入手できる点でも好ましい。

【0126】

[環状ジスルホン酸無水物]

(I I) に示される化合物が環状ジスルホン酸無水物を含む場合、該環状ジスルホン酸無水物は、下記 (I I - 5 a) で表されることが好ましい。

【化 38】



(I I - 5 a)

【0127】

式 (I I - 5 a) 中、O は酸素原子、S は硫黄原子、 R^{38} は、炭素数 2 以上 4 以下のアルキレン基若しくはフッ素化されたアルキレン基、炭素数 2 以上 4 以下のアルケニレン基若しくはフッ素化されたアルケニレン基、又はアリーレン基若しくはフッ素化されたアリーレン基である。

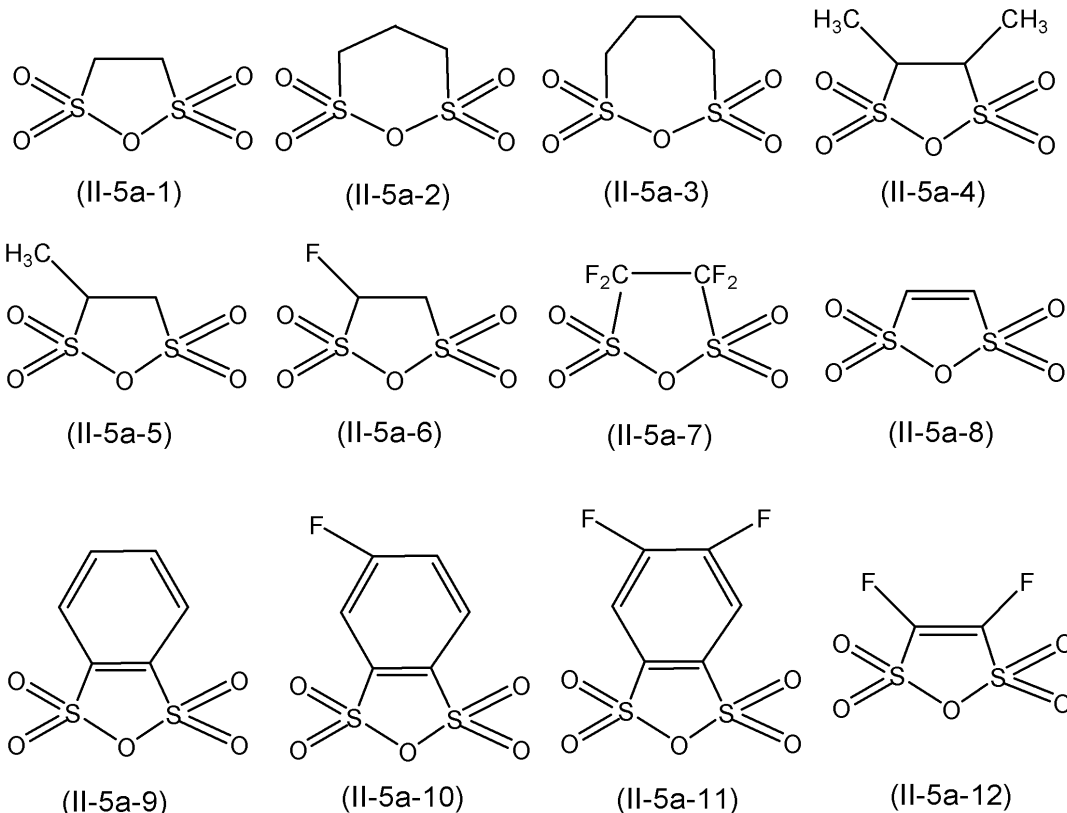
【0128】

式 (I I - 5 a) で示される環状ジスルホン酸無水物として、式 (I I - 5 a - 1) ~

(II-5a-12) で表される化合物等が挙げられる。これらの化合物には、幾何異性体も含まれる。中でも、式 (II-5a-1) 又は式 (II-5a-2) に示した化合物がより好ましい。なお、一般式 (II-5a) で示される環状ジスルホン酸無水物は、式 (II-5a-1) ~ (II-5a-12) に示した化合物に限定されず、他の化合物でも良い。

【0129】

【化39】

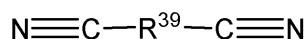


【0130】

[ニトリル基含有化合物]

(II) に示される化合物がニトリル基含有化合物を含む場合、該ニトリル基含有化合物は、下記 (II-6a) で表されることが好ましい。

【化40】



(II-6a)

【0131】

式 (II-6a) 中、Nは窒素原子、Cは炭素原子、R³⁹は、炭素数1以上10以下の直鎖又は分岐の炭化水素鎖で表される化合物である。

【0132】

一般式 (II-6a) で示されるジニトリル化合物として、マロニニトリル、スクシニニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 12-ジシアノドデカン、テトラメチルスクシニニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2, 4-ジメチルグルタロニトリル、2, 2, 4, 4-テトラメチルグルタロニトリル、1, 4-ジシアノペンタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジカルボニトリル、2, 6-ジシアノヘプタン、2, 7-ジシ

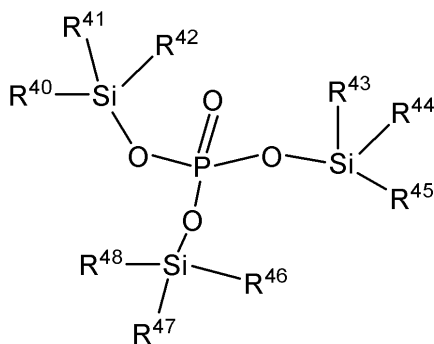
アノオクタン、2, 8-ジシアノノナン、1, 6-ジシアノデカン、1, 2-ジシアノベンゼン、1, 3-ジシアノベンゼン、1, 4-ジシアノベンゼン等が挙げられる。

【0133】

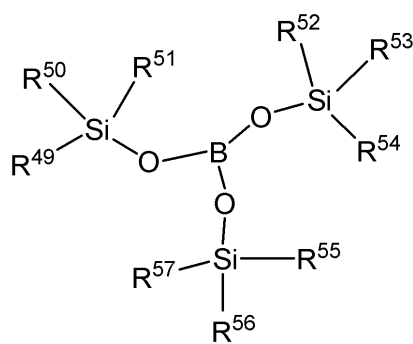
[シリルエステル誘導体]

(I I) に示される化合物がリン酸シリルエステル誘導体を含む場合、該リン酸シリルエステル誘導体は、下記 (I I-7 a) で表されることが好ましい。また、(I I) に示される化合物がホウ酸シリルエステル誘導体を含む場合、該ホウ酸シリルエステル誘導体は、下記 (I I-7 b) で表されることが好ましい。

【化41】



(I I-7 a)



(I I-7 b)

【0134】

式 (I I-7 a) 中、O は酸素原子、P はリン原子、Si はケイ素原子、 $R^{40} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基である。

【0135】

一般式 (I I-7 a) で示されるリン酸シリルエステル誘導体として、リン酸トリス (トリメチルシリル)、リン酸トリス (トリエチルシリル)、リン酸トリス (ビニルジメチルシリル)、リン酸トリス (トリイソプロピルシリル)、リン酸トリス (ジメチルエチルシリル)、リン酸トリス (ブチルジメチルシリル) 等が挙げられる。中でも、リン酸トリス (トリメチルシリル) がより好ましい。高い特性改善効果が得られるとともに、容易に入手できる点でも好ましい。

【0136】

式 (I I-7 b) 中、O は酸素原子、B はホウ素原子、Si はケイ素原子、 $R^{49} \sim R^{57}$ は、それぞれ独立して水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基である。

【0137】

一般式 (I I-7 b) で示されるホウ酸シリルエステル誘導体として、ホウ酸トリス (トリメチルシリル)、ホウ酸トリス (トリエチルシリル)、ホウ酸トリス (トリイソプロピルシリル)、ホウ酸トリス (ジメチルエチルシリル)、ホウ酸トリス (ブチルジメチルシリル) 等が挙げられる。中でも、ホウ酸トリス (トリメチルシリル) がより好ましい。高い特性改善効果が得られるとともに、容易に入手できる点でも好ましい。

【0138】

[(I I I) ジフルオロイオン性トランス型錯体 (1-Trans)]

本発明において、非水系電解液に含まれるジフルオロイオン性錯体はシス/トランス等量混合物でなければ足り、非水電解液電池用電解液に含まれるジフルオロイオン性錯体のうち、95モル%以上が (1-Cis) であることが好ましい。すなわち、非水電解液電池用電解液に、ジフルオロイオン性錯体 (1-Cis) のトランス型異性体であるジフルオロイオン性錯体 (1-Trans) を含む場合であっても、ジフルオロイオン性錯体 (1-Cis) に対する質量比 (1-Trans) / (1-Cis) は、0.05 以下であ

ることが好ましい。

【0139】

しかしながら、高温貯蔵後の低温出力特性が高まる点で、本発明の非水系電解液は、(1-Cis)に対して一定量の(1-Trans)を含有することが好ましい。

【0140】

ジフルオロイオン性錯体(1-Trans)のジフルオロイオン性錯体(1-Cis)に対する質量比(1-Trans)/(1-Cis)は特に限定されるものでないが、0.0001以上0.05以下であることが好ましく、0.001以上0.03以下であることがより好ましく、0.002以上0.01以下であることがさらに好ましい。

【0141】

本明細書において、電解液中の(1-Cis)と(1-Trans)の質量比(1-Trans)/(1-Cis)の定量を行う方法として、NMR分析や液体クロマトグラフィー質量分析(LC-MS)などが挙げられる。NMR分析においては、(1-Trans)と(1-Cis)は、NMRで異なる位置にピークを有することから、それぞれに同定されるピークの面積から質量比を定量可能である。また、LC-MSにおいては、カラムを用いて、(1-Trans)と(1-Cis)のピークを分離させることができるため、それぞれのピーク面積から質量比を定量可能である。

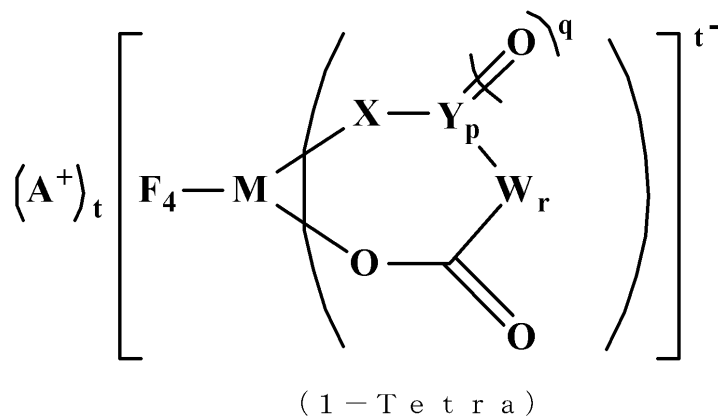
【0142】

〔(IV)テトラフルオロイオン性錯体(1-Tetra)〕

必須の態様ではないが、非水系電解液を長期保存した際の容器内圧上昇を抑制できる点で、本発明の非水系電解液は、下記一般式(1-Tetra)で表され、Fが四分子結合したテトラフルオロイオン性錯体(1-Tetra)をさらに含有することが好ましい。

【0143】

【化42】



【0144】

一般式(1-Tetra)において、 A^+ は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか1つであり、MはSi、P、As及びSbからなる群から選ばれるいずれか1つである。

【0145】

Fはフッ素原子、Oは酸素原子である。

【0146】

MがSiの場合、tは2であり、MがP、As又はSbの場合、tは1である。

【0147】

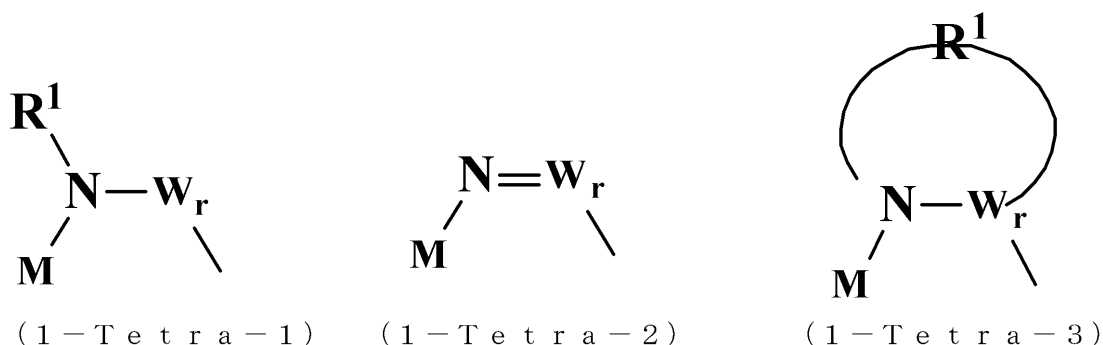
Xは酸素原子又は $-N(R^1)-$ である。Nは窒素原子であり、 R^1 は炭素数1~10のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基(炭素数が3以上の場合にあつては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる)である。

【0148】

Xが $-N(R^1)-$ でpが0の場合、XとWは直接結合し、その際は下記一般式(1-

Tetra-1) ~ (1-Tetra-3) から選択される一以上の構造をとることもできる。直接結合が二重結合となる下記一般式 (1-Tetra-2) の場合、 R^1 は存在しない。

【化 4 3】



10

【0149】

Y は炭素原子又は硫黄原子である。Y が炭素原子である場合 q は 1 である。

【0150】

Y が硫黄原子である場合 q は 1 又は 2 である。W は炭素数 1 ~ 10 のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が 3 以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は $-N(R^2)-$ を表す。このとき、 R^2 は水素原子、アルカリ金属、炭素数 1 以上 10 以下のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が 3 以上の場合にあっては、 R^2 は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。

20

【0151】

p は 0 又は 1、q は 0 ~ 2 の整数、r は 0 ~ 2 の整数をそれぞれ表す。また、 $p + r \geq 1$ である。

【0152】

テトラフルオロイオン性錯体 (1-Tetra) のアニオン部分の各元素は、(Tetra-a)、(Tetra-b)、(Tetra-c)、(Tetra-d) から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることが好ましい。

30

(Tetra-a) $M = P$ 、 $X = O$ 、 $Y = C$ 、p、q、t = 1、r = 0

(Tetra-b) $M = P$ 、 $X = O$ 、 $W = C(CF_3)_2$ 、p、q = 0、r、t = 1

(Tetra-c) $M = Si$ 、 $X = O$ 、 $Y = C$ 、p、q = 1、t = 2、r = 0

(Tetra-d) $M = P$ 、 $X = N(R^1)$ 、 $Y = C$ 、 $R^1 = CH_3$ 、p、q、t = 1、r = 0

【0153】

また、テトラフルオロイオン性錯体 (1-Tetra) を構成するカチオンである A^+ は、金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか 1 つで、本発明の非水系電解液及び非水系電解液電池の性能を損なうものでなければ、その種類は特に制限はないが、非水系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、又は四級アルキルアンモニウムイオンが好ましい。四級アルキルアンモニウムイオンとしては、特に限定はされないが、例えばトリメチルプロピルアンモニウムや、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムが挙げられる。

40

【0154】

テトラフルオロイオン性錯体 (1-Tetra) のジフルオロイオン性錯体 (1-Cis) に対する質量比 (1-Tetra) / (1-Cis) は特に制限されるものでないが、0.02 以上 0.25 以下であることが好ましく、0.05 以上 0.22 以下であることがより好ましく、0.07 以上 0.20 以下であることが特に好ましい。

【0155】

50

本明細書において、(1-Tetra)/(1-Cis)の定量を行う方法として、NMR分析や液体クロマトグラフィー質量分析(LC-MS)などが挙げられる。NMR分析においては、(1-Tetra)と(1-Cis)は、NMRで異なる位置にピークを有することから、それぞれに同定されるピークの面積から質量比を定量可能である。また、LC-MSにおいては、カラムを用いて、(1-Tetra)と(1-Cis)のピークを分離させることができるため、それぞれのピーク面積から質量比を定量可能である。

【0156】

イオン性錯体は、 $A = Li$ 、 $M = P$ 、 $X = O$ 、 $Y = C$ 、 p 、 q 、 $t = 1$ 、 $r = 0$ であるテトラフルオロイオン性錯体(5a、後の合成例2)と、 $A = Li$ 、 $M = P$ 、 $X = O$ 、 $Y = C$ 、 p 、 q 、 $t = 1$ 、 $r = 0$ であるジフルオロイオン性錯体(1a、後の合成例1)との両方を含有することが特に好ましい。テトラフルオロイオン性錯体(5a)とジフルオロイオン性錯体(1a)とが共に含まれる電解液を用いると、サイクル特性、高温貯蔵特性とともに、 $0^{\circ}C$ 以下の低温特性($-20^{\circ}C/25^{\circ}C$ の放電容量比)が改善される。なお、テトラフルオロイオン性錯体(1-Tetra)に配座異性体は存在しない。

【0157】

[考察]

前記特許文献16(特開2002-110235号公報)に示されるように、今までにジフルオロイオン性錯体(1)の様に配位子が2種類存在し(1つはF)、シス、トランス異性体が存在し得る六配位のイオン性錯体を使用されているものの、そのシス体、トランス体それぞれの効果について詳しく検証されたことは、なかった。今回、シス体、トランス体を別々に添加し、その効果を比較した結果、シス体の方がサイクル耐久試験後において低温での出力特性の向上効果が高いことが明らかになった。

【0158】

ジフルオロイオン性錯体(1)のうち、中心元素がPであるジフルオロリン酸錯体が含まれた非水系電解液に電圧をかけると、ジフルオロリン酸錯体が還元分解され、系中に寿命が極めて短い還元反応分解物(中間体)が発生し、それが負極表面に存在する官能基と反応することで負極上にジフルオロリン酸誘導体と炭酸誘導体を主成分とするSEIが形成される。

【0159】

シス体とトランス体では立体的要因、電子的要因に因り、還元反応による還元反応分解物の発生から、それらの電極表面官能基との反応の選択性、速度が異なることが推測される。

【0160】

[立体的要因からの考察]

負極とジフルオロリン酸錯体(シス、トランス)の還元反応の開始について、まずは立体的要因から考察する。ジフルオロリン酸錯体が負極から電子を受け取り、還元が最初に進行する箇所はF以外の配位子部分である。(1aであればカルボニル基の炭素)そのため、還元が進行するためにはFが結合していない面から負極に接近する必要がある。トランス体はFが分子の上と下に結合しているため、必然的に右、又は左から、すなわち上下 180° を除いた左右の計 180° の範囲の中で分子が電極に接近した場合にのみ還元反応が進行する。それに対してシス体は、Fの位置が同一方向にまとまっているため、その逆方向の $200^{\circ} \sim 250^{\circ}$ の範囲の中で接近できれば良く、還元反応が進行する確率がトランス体よりも高くなる。

【0161】

[電子的要因からの考察]

次に電子的要因から考察する。LUMO準位は、シス体の方が僅かではあるがトランス体よりも低い値となっている。そのため、シス体の方が電極から電子を受け取りやすく、より速く還元反応が進行する。

【0162】

また、分解前のジフルオロリン酸錯体は6配位のリン化合物であるが、分解後のSEI

の主成分の一つとなるジフルオロリン酸誘導体は5配位のリン化合物である。ジフルオロリン酸錯体が分解して、高活性な中間体が生成し、その中間体が負極表面上の官能基と反応する際に、6配位から5配位へ変化する事になる。トランス体の場合、分解前（6配位）のF-P-Fの結合角度は180度であるが、分解後（5配位）のF-P-Fの結合角度は約100度であり、大きな構造変化を必要とする。それに対してシス体は90度（分解前、6配位）から約100度（分解後、5配位）への僅かな変化のみである。このことから還元分解反応の遷移状態のエネルギーは大きな構造変化を伴わないシス体の方が小さく、シス体の還元分解の方がトランス体の還元分解よりも有利であることが分かる。また、これは中心元素がリンに限ったことではなく、ヒ素、アンチモン、珪素の場合も同様のことが言える。

10

【0163】

[SEIの性能の違いについての考察]

シス体とトランス体の還元分解反応の進行に速度的な差がある事を踏まえた上で、それらから形成されるSEIの性能の違いについて考察する。

【0164】

シス体は還元分解反応の進行が速く、ジフルオロリン酸誘導体と炭酸誘導体を主成分とするSEIが素早く形成される。ジフルオロリン酸誘導体からなるSEIは電池のサイクル特性、高温貯蔵特性、出力特性を向上させる効果が優れており、炭酸誘導体からなるSEIはサイクル特性、高温貯蔵特性向上効果に優れていることがこれまでに明らかになっている。シス体と比較するとトランス体の還元分解反応は遅く、速やかにジフルオロリン酸誘導体と炭酸誘導体のみからなるSEIが形成され難い。そのため、それと並行して溶媒の還元反応も進行し、結果的にジフルオロリン酸錯体由来のジフルオロリン酸誘導体と炭酸誘導体、そして溶媒由来の炭酸とアルキル炭酸塩の混合物を主成分とするSEIが形成される事となる。（ジフルオロリン酸錯体は溶媒に比べて遥かに分解しやすいが、溶媒分子の数は膨大であり、僅かではあるが溶媒の分解も進行する。）ここに含まれるアルキル炭酸塩からなるSEIはサイクル特性、高温貯蔵特性を向上させるが、酸素の割合が低下する事により炭酸誘導体からなるSEIに比べてカチオン伝導性が低下し、出力特性を向上させる効果は限定的、又は逆に低下させる場合もある。

20

【0165】

以上の様に、シス体とトランス体の還元分解反応の速度が異なるために、還元分解反応の選択性（溶媒の分解の有無）に変化が生じ、それによって形成されるSEIの主成分が変わり、最終的にSEIからもたらされる電池性能の向上効果に差が現れた可能性が高いと考えられる。

30

【0166】

前述の通り、（1-Cis）に対して一定量の（1-Trans）を加えることで高温貯蔵後の低温出力特性を向上させることが可能である。この理由を同様にシス体とトランス体由来のSEIの性質の差の点から考察する。リチウムイオン電池の場合、高温貯蔵時には、高い電位に維持された正極表面上での溶媒の酸化分解が進むと同時に、満充電状態の負極から徐々にリチウムが抜け出し溶媒と反応する。それにより、正負極上に高抵抗な分解物が堆積するだけでなく、可逆的に利用可能なリチウムが減少し、電池性能の低下（充放電レートの低下、容量の減少）を引き起こす。アルキル炭酸塩からなる負極SEIはイオン伝導度が低いいため、出力特性には不利であるが、高温貯蔵時に負極からのリチウムの放出を抑制し、高温貯蔵後の容量低下を抑えることが可能である。その結果、高温貯蔵後でも高い容量を維持しており、その後に低温での高レート放電容量を比較した場合（出力特性）、低レートと比較して高レート放電時に得られる電気量の割合は（1-Cis）のみの電解液と比べて低いものの、元の容量が多いために高レート放電時において得られる電気量の絶対値は（1-Cis）に対して一定量の（1-Trans）を加えた電解液の方が（1-Cis）のみを添加した電解液よりも多くなる。

40

【0167】

Fが四分子結合したテトラフルオロイオン性錯体（1-Tetra）はFが二分子結合

50

したジフルオロイオン性錯体（１）に比べて、Fの強い電子吸引効果によりF以外の配位子の電子密度が低下し、求核攻撃を受けやすい状態となっている。そのため、電解液中に微量の水が存在すると、（１）よりも（１－T e t r a）の方が選択的に加水分解される事となる。例えば中心元素MがPの場合、加水分解によって（１－T e t r a）を構成しているテトラフルオロリン酸部位はヘキサフルオロリン酸塩へと変換される（F以外の配位子が脱離後に不均化）。F以外の配位子部分は中心元素Pから脱離、分解し二酸化炭素、一酸化炭素を放出する。このときの二酸化炭素、一酸化炭素の放出量は、（１）に比べて1／2モル相当であり、結果として内圧上昇の原因となる二酸化炭素、一酸化炭素の発生量を大幅に減らすことができる。

【0168】

10

〔その他〕

ところで、非水系電解液は非水系溶媒を用いれば、一般に非水電解液と呼ばれ、ポリマーを用いれば、ポリマー固体電解質と呼ばれるものになる。ポリマー固体電解質には可塑剤として非水系溶媒を含有するものも含まれる。なお、この非水系電解液と、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンが可逆的に挿入－脱離可能な負極材料と、リチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンが可逆的に挿入－脱離可能な正極材料を用いる電気化学デバイスを非水系電解液電池と呼ぶ。

【0169】

20

〔電解質〕

電解質は特に限定されず、任意のカチオンとアニオンの対からなる塩を用いることができる。具体例としては、カチオンとしてリチウムイオンやナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、四級アルキルアンモニウムイオン等が挙げられ、アニオンとして、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド、（トリフルオロメタンスルホニル）（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、（トリフルオロメタンスルホニル）（フルオロスルホニル）イミド、（ペンタフルオロエタンスルホニル）（フルオロスルホニル）イミド、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド、ビス（ジフルオロホスホニル）イミド等のアニオンが挙げられる。これらの電解質は、一種類を単独で用いても良く、二種類以上を用途に合わせて任意の組合せ、比率で混合して用いても良い。中でも、電池としてのエネルギー密度、出力特性、寿命等から考えると、カチオンはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、四級アルキルアンモニウムのカチオンが、アニオンはヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、ビス（ジフルオロホスホニル）イミドのアニオンが好ましい。

30

【0170】

〔非水系溶媒〕

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

40

50

【0171】

また、本発明のイオン性錯体や前述の電解質の溶解性が高い非水系溶媒としては、高誘電率溶媒や低粘性溶媒から選ばれることが好ましい。具体的には高誘電率溶媒である環状カーボネート及び低粘性溶媒である鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましく、さらに好ましくは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを組み合わせた混合溶媒が好ましい。高誘電率溶媒である環状カーボネートは粘度が高く、イオン移送が遅いため、その粘度を下げてイオンの移送能力を高め、幅広い温度範囲にてイオン伝導度を高くすることが可能となる。環状カーボネートの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを挙げることができ、鎖状カーボネートの例としては、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネートを挙げることができる。

10

【0172】

さらに、非水系溶媒が、さらに、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチ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からなる(V)群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。(V)群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することにより、該化合物が負極表面で還元分解することにより、負極表面に非水系電解液の還元分解を抑制する安定な被膜を形成するため、この反応被膜層が負極表面を覆うことによって、負極表面で発生していた非水系溶媒の分解など副反応を抑制することができる。

20

【0173】

[ポリマー]

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

20

【0174】

[電解質濃度]

これらのイオン伝導体中における本発明の電解質濃度は、特に制限はないが、下限は0.5mol/L以上、好ましくは0.7mol/L以上、さらに好ましくは0.9mol/L以上であり、また、上限は5.0mol/L以下、好ましくは4.0mol/L以下、さらに好ましくは2.0mol/L以下の範囲である。0.5mol/Lを下回るとイオン伝導度が低下することにより非水系電解液電池のサイクル特性、出力特性が低下し、一方、5.0mol/Lを越えると非水系電解液の粘度が上昇することにより、やはりイオン伝導を低下させ、非水系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。

30

【0175】

[非水系電解液の製造方法]

非水系電解液の製造時において、例えばリチウムイオン二次電池用非水系電解液の場合、リチウム塩を溶解する場合に、非水系電解液の液温が40℃を越えないようにすることで、非水系電解液中のリチウム塩が系内の水分と反応、分解することによるフッ化水素(HF)等の遊離酸の生成を抑制でき、結果として非水系溶媒の分解も抑制することが可能となるため、非水系電解液の劣化防止に有効である。また、リチウム塩溶解工程では、全リチウム塩が0.5~4.0mol/Lの濃度となるように少量ずつ加えて前記リチウム塩を溶解、調合すれば、同様にHF等の遊離酸を生成させることを抑制することが可能となる。

40

【0176】

例えば、非水系溶媒中にまず全リチウム塩の10~35質量%の範囲を加えて溶解した後、次いで、さらに全リチウム塩の10~35質量%の範囲を加えて、溶解する操作を2

50

～9回実施し、最後に、残りのリチウム塩を徐々に加えて溶解することで、液温が40℃を越えないようにすることが好ましい。

【0177】

特に、本発明の非水系電解液を調合する場合は、調合時の非水系電解液の液温上昇により、前記副反応が進行しやすくなるため、非水系電解液の液温が40℃を越えないように温度上昇を抑えることで、非水系電解液の劣化を防ぐことが可能となり、その品質を維持することが可能となる。

【0178】

[添加剤]

さらには、本発明の要旨を損なわない限りにおいて、本発明の非水系電解液に一般に用いられる添加剤を任意の比率で添加しても良い。具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、ビフェニル、o-ターフェニル、4-フルオロビフェニル、フルオロベンゼン、2,4-ジフルオロベンゼン、ジフルオロアニソール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、ポリマー電池と呼ばれる非水系電解液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。

【0179】

<2. 非水系電解液電池>

本発明の非水系電解液電池は、(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。

【0180】

[(ア) 上記の非水系電解液]

本発明の非水系電解液電池は、<1. 非水系電解液>で説明した非水系電解液を備える。

【0181】

[(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。

【0182】

[正極活物質]

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、(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なる群から選択される少なくとも1種を含有するものが挙げられる。

【0183】

((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。

【0184】

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、L

10

20

30

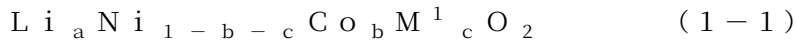
40

50

LiCoO_2 、 LiNiO_2 や Mg 、 Zr 、 Al 、 Ti 等の異種元素を添加したコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 等)、国際出願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。

【0185】

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。



【0186】

式(1-1)中、 M^1 は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti 、 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 $0.9 \leq a \leq 1.2$ であり、 b 、 c は、 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ の条件を満たす。

【0187】

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、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0188】

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。

【0189】

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。



【0190】

式(1-2)中、 M^2 は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti 、 B 、 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 $0.9 \leq d \leq 1.2$ であり、 e 、 f 、 g 及び h は、 $e+f+g+h=1$ 、 $0 \leq e \leq 0.7$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、及び $h \geq 0$ の条件を満たす。

【0191】

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)に示す範囲でさらに含有するものがより好ましい。

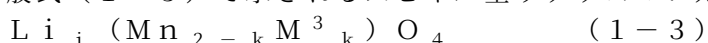
【0192】

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

【0193】

((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。



【0194】

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 $1.05 \leq j \leq 1.15$ であり、 k は $0 \leq k \leq 0.20$ である。

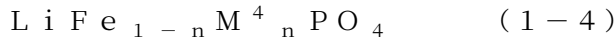
【0195】

具体的には、例えば、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_{1.95}Al_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ 、 $LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_4$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 等が挙げられる。

【0196】

((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



【0197】

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、 $0 \leq n \leq 1$ である。

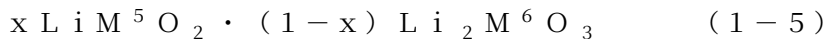
【0198】

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。

【0199】

((D)リチウム過剰層状遷移金属酸化物) 20

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。



【0200】

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種以上の金属元素であり、 M^6 は、平均酸化数が 4^+ である少なくとも1種以上の金属元素である。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種以上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。

【0201】

また、式(1-5)中、 M^6 は、好ましくはMn、Zr、Tiから選ばれてなる1種以上の金属元素である。具体的には、 $0.5[LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$ 、 $0.5[LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$ 、 $0.5[LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$ 、 $0.5[LiNi_{0.375}Co_{0.125}Fe_{0.125}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.5[Li_2MnO_3]$ 、 $0.45[LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.10[Li_2TiO_3] \cdot 0.45[Li_2MnO_3]$ 等が挙げられる。 30

【0202】

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)。 40

【0203】

これら正極活物質は、例えば特開2008-270201号公報、国際公開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。

【0204】

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 50

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。

【0205】

[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。

【0206】

[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。

【0207】

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。

【0208】

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。

【0209】

[(ウ) 負極]

(ウ) 負極は、負極活物質を含む。

【0210】

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

【0211】

((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 (E) X線回折における格子面 (002面) のd値が0.340nm以下の炭素材料としては、例えば熱分解炭素類、コークス類 (例えばピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体 (例えばフェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等が挙げられ、これらは黒鉛化したものでもよい。当該炭素材料は、X線回折法で測定した (002) 面の面間隔 (d002) が0.340nm以下のものであり、中でも、その真密度が1.70g/cm³以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が好ましい。

【0212】

((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 (F) X線回折における格子面 (002面) のd値が0.340nmを超える炭素材料としては、非晶質炭素が挙げられ、これは、2000℃以上の高温で熱処理してもほとんど積層秩序が変化しない炭素材料である。例えば難黒鉛化炭素 (ハードカーボン)、1500℃以下で焼成したメソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、メソペー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

10

20

30

40

50

(登録商標) P等は、その代表的な事例である。

【0213】

((G) Si、Sn、Alから選ばれる1種以上の金属の酸化物)

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

【0214】

Siの超微粒子が SiO_2 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。

10

【0215】

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。

【0216】

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

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

20

【0217】

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

30

【0218】

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

【0219】

((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。

40

【0220】

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、 $\text{Li}_{4+\alpha}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (α は充放電反応により $0 \leq \alpha \leq 3$ 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、 $\text{Li}_{2+\beta}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (β は充放電反応により $0 \leq \beta \leq 3$ の範囲内で変化する)を挙げることができる。これら負極活物質は、例えば特開2007-018883号公報、特開2009-176752号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。

【0221】

例えば、非水電解液中のカチオンがナトリウム主体となるナトリウムイオン二次電池の場合、負極活物質としてハードカーボンや TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の酸化物等が

50

用いられる。例えば、非水電解液中のカチオンがナトリウム主体となるナトリウムイオン二次電池の場合、正極活物質として NaFeO_2 、 NaCrO_2 、 NaNiO_2 、 NaMnO_2 、 NaCoO_2 等のナトリウム含有遷移金属複合酸化物、それらのナトリウム含有遷移金属複合酸化物の Fe 、 Cr 、 Ni 、 Mn 、 Co 等の遷移金属が複数混合したもの、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、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaCo}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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。

【0222】

10

〔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、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。

【0223】

〔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。

【0224】

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。

20

【0225】

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。

【0226】

〔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。

30

【0227】

〔(エ)セパレータ〕

本発明の非水系電解液電池は、(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。

【0228】

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の複合化したフィルム等が挙げられる。

40

【0229】

〔外装体〕

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

50

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。

【0230】

本実施形態にかかる非水系電解液電池の構成は、特に制限されるものではないが、例えば、正極及び負極が対向配置された電極素子と、非水系電解液とが、外装体に内包されている構成とすることができる。非水系電解液電池の形状は、特に限定されるものではないが、以上の各要素からコイン状、円筒状、角形、又はアルミラミネートシート型等の形状の電気化学デバイスが組み立てられる。

【実施例】

10

【0231】

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

【0232】

＜合成例1～12＞

以下に、12種類のジフルオロイオン性錯体（シス体／トランス体）、テトラフルオロイオン性錯体の合成法を示す。ここでは特許文献24（特開2003-137890号公報）に開示された方法を使用して、又は非特許文献1（J. Chem. Soc. (A), 1970, 15, 2569-2574）、特許文献23（特表2003-505464号公報）に開示された方法を応用してイオン性錯体を合成したが、これ以外の方法でも合成

20

〔合成例1〕中心金属MがPであり、配位子がシュウ酸であり、カチオンAがLiであるジフルオロイオン性シス型錯体（1a-Cis）及びジフルオロイオン性トランス型錯体（1a-Trans）の合成

〔合成例2〕中心金属MがPであり、配位子がシュウ酸であり、カチオンAがLiであるテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の合成

〔合成例3〕中心金属MがPであり、配位子がヘキサフルオロイソブタン酸（HHIB）であり、カチオンAがLiであるジフルオロイオン性シス型錯体（1b-Cis）及びジフルオロイオン性トランス型錯体（1b-Trans）の合成

〔合成例4〕（1a-Cis）、（1a-Trans）のNa体である（6a-Cis）

30

（6a-Trans）の合成

〔合成例5〕（5a-Tetra）のNa体である（5b-Tetra）の合成

〔合成例6〕（1a-Cis）、（1a-Trans）のK体である（6b-Cis）

（6b-Trans）の合成

〔合成例7〕（1a-Cis）、（1a-Trans）のトリメチルプロピルアンモニウムカチオン（TMPA）体である（6c-Cis）、（6c-Trans）の合成

〔合成例8〕（1a-Cis）、（1a-Trans）の1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン（PP13）体である（6d-Cis）、（6d-Trans）の

合成

40

〔合成例9〕（1-Cis）のアニオン部分が（Cis-c）で、AがLiである（1c-Cis）、及び（1-Trans）のアニオン部分が（Trans-c）で、AがLiである（1c-Trans）の合成。ここで、（Cis-c）及び（Trans-c）は、いずれも、M=Si、X=O、Y=C、p、q=1、t=2、r=0である。

〔合成例10〕（5a-Tetra）のK体である（5c-Tetra）の合成

〔合成例11〕（5a-Tetra）のTMPA体である（5d-Tetra）の合成

〔合成例12〕（5a-Tetra）のPP13体である（5e-Tetra）の合成

【0233】

いずれも原料や、生成物の取り扱いは露点が-50℃以下の窒素雰囲気下にて行った。

50

また、使用する硝子製反応器は150℃で12時間以上乾燥させた後に、露点が-50℃以下の窒素気流下で室温まで冷却させたものを用いた。

【0234】

〔合成例1〕 (1a-Cis)、(1a-Trans)の合成

特許文献23(特表2003-505464号公報)に開示された方法に従って、シュウ酸の三配位であるトリスオキサトリン酸リチウムを得た。トリスオキサトリン酸リチウム(30g、99.4mmol)をジメチルカーボネート(以下DMC)(120mL)に溶解させ、フッ化水素(以下HF)(11.9g、596.4mmol)を添加した。25℃にて48時間攪拌させた後、減圧にて残留するHFとDMCの除去を行った。そしてDMC(60mL)を加えて濃縮残渣を可能な限り溶解させた後に、Li塩濃度が約45質量%となるまで濃縮を行った。シュウ酸を始めとする不溶解成分をろ過にて除去した後、(1a-Cis)と(1a-Trans)とが含まれた混合物のDMC溶液49gを得た。

10

【0235】

混合物のDMC溶液に対してジクロロメタン(以下、「CH₂Cl₂」という。)を室温にて添加して12時間攪拌することで固体が析出した。ろ過にて固体と母液に分離し、母液は減圧にて固形物が得られるまでDMCを留去した。析出した固体と、母液から得た固形物を別々にDMCに溶解させ、濃度45質量%のDMCを別々に調製した後にCH₂Cl₂を加えて固体を析出させた。ろ過にてそれぞれ固体を回収し、さらに同様の手順にて数回の濃度約45質量%DMC溶液調製と固体析出を繰り返すことで、F、P純度99.9mol%(NMRより)の(1a-Cis)と(1a-Trans)が得られた。

20

【0236】

(1a-Cis)と(1a-Trans)を別々にアセトニトリルに溶解させ、LC/MS(ESI法、negative極性、フラグメント電圧50V)にて分子量を測定したところ、どちらもm/z244.9に親イオンが観測され、これは計算による質量数244.93(アニオン部分)と一致している。また、(1a-Cis)について、単結晶X線構造解析により立体配座の確認を行った。図1に(1a-Cis)の解析結果を示す。

【0237】

(1a-Trans)についても、単結晶X線構造解析により立体配座の確認を行った。(1a-Cis)と(1a-Trans)は、質量が同じ、且つF、P-NMRでそれぞれ異なる位置にピークが見られることから原子組成は同じで異なる構造の化合物である事は明らかである。

30

【0238】

〔合成例2〕 (5a-Tetra)の合成

特許文献24(特開2003-137890号公報)に記載された方法を参考に反応を実施した。20.0g(132mmol)のLiPF₆とジメチルカーボネート(DMC)110mL、そしてシュウ酸11.9g(132mmol)を容積500mLの硝子製フラスコに加えた。このとき、LiPF₆は完全に溶解したが、シュウ酸の大部分は溶け残っていた。25℃攪拌下、13.4g(79mmol)のSiCl₄をフラスコ内へ滴下した後、攪拌を4時間継続した。続いて、減圧にてテトラフルオロシラン及び塩酸を除去し、イオン性錯体(5a-Tetra)を主成分とする粗体(純度91mol%)のDMC溶液を得た。

40

【0239】

この溶液を、Li塩濃度が約50質量%となるまで濃縮し、濃縮液51gを得た。濾過にて不溶解成分を除去した後にCH₂Cl₂を攪拌しながら室温にて添加した。12時間攪拌後、ろ過にて析出した固体を回収した。再度、DMCへ溶解させてLi塩濃度約50質量%のDMC溶液を調整した後、同様の手順にてCH₂Cl₂添加と、固体の析出、固体の回収を行うことでF、P純度99.9%である(5a-Tetra)を得た。

【0240】

50

〔合成例3〕 (1b-Cis)、(1b-Trans)の合成

原料のシュウ酸をヘキサフルオロ-2-ヒドロキシソ酪酸に変更した以外は合成例1と同様の手法にて、(1b-Cis)、(1b-Trans)をそれぞれ得た。

【0241】

〔合成例4〕 (1a-Cis)、(1a-Trans)のNa体である(6a-Cis)、(6a-Trans)の合成

ダウケミカル製強酸性陽イオン交換樹脂252(以後、イオン交換樹脂)を500g量り取り、0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液(2.5kg)に浸漬させ、25℃で6時間攪拌を行った。ろ過でイオン交換樹脂を回収し、洗液のpHが8以下になるまで純水で十分に洗浄した。その後、12時間の減圧乾燥(120℃、1.3kPa)にて水分を除去した。

10

【0242】

濃度10質量%の(1a-Cis)/EMC溶液を調製し、そこに液重量の半分の重量の乾燥済み前記イオン交換樹脂を加え、25℃にて6時間攪拌を行った。その後、ろ過にてイオン交換樹脂を取り除くことで、カチオンがLi⁺からNa⁺へ交換された(6a-Cis)/EMC溶液(濃度約10質量%)が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、Na⁺/Li⁺の比率は99.5であった。

【0243】

また、上述の方法にて(1a-Cis)/EMC溶液の代わりに同濃度の(1a-Trans)/EMC溶液を用いることで同様に濃度約10質量%の(6a-Trans)/EMC溶液が得られた。

20

【0244】

〔合成例5〕 (5a-Tetra)のNa体である(5b-Tetra)の合成

合成例4で使用される(1a-Cis)/EMC溶液の代わりに(5a-Tetra)/EMC溶液を用いることで、カチオンがLi⁺からNa⁺へ交換された濃度約10質量%の(5b-Tetra)/EMC溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、Na⁺/Li⁺の比率は99.4であった。

【0245】

〔合成例6〕 (1a-Cis)、(1a-Trans)のK体である(6b-Cis)、(6b-Trans)の合成

30

合成例4で使用される0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液(2.5kg)を0.1規定の水酸化カリウム水溶液(2.5kg)に変更することで、カチオンがLi⁺からK⁺へ交換された濃度約10質量%の(6b-Cis)/EMC、(6b-Trans)/EMC溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、どちらの溶液もK⁺/Li⁺の比率は99.6であった。

【0246】

〔合成例7〕 (1a-Cis)、(1a-Trans)のTMPA体である(6c-Cis)、(6c-Trans)の合成

EMC 90gにトリメチルプロピルアンモニウムクロリド 5.7g(41.7mmol)と(1a-Cis) 10.0g(39.7mmol)を加え、45℃にて6時間攪拌を行った。5℃まで冷却した後に不溶解物をろ過で取り除くことでカチオンがLi⁺からトリメチルプロピルアンモニウムカチオン(以下、TMPA)へ交換された(6c-Cis)/EMC溶液(濃度約13質量%)が得られた。

40

【0247】

また、上述の方法にて(1a-Cis)の代わりに同重量の(1a-Trans)を用いることで同様に濃度約13質量%の(6c-Trans)/EMC溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、どちらの溶液もTMPA/Li⁺の比率は98.5であった。

【0248】

〔合成例8〕 (1a-Cis)、(1a-Trans)のPP13体である(6d-C

50

is)、(6d-Trans)の合成

EMC 90gに1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド 7.4g(41.7mmol)と(1a-Cis) 10.0g(39.7mmol)を加え、45℃にて6時間攪拌を行った。5℃まで冷却した後に不溶解物をろ過で取り除くことでカチオンが Li^+ から1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン(以下、PP13)へ交換された(6d-Cis)/EMC溶液(濃度約15質量%)が得られた。

【0249】

また、上述の方法にて(1a-Cis)の代わりに同重量の(1a-Trans)を用いることで同様に濃度約15質量%の(6d-Trans)/EMC溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、どちらの溶液もPP13/ Li^+ の比率は98.3であった。

10

【0250】

〔合成例9〕 (1c-Cis)、(1c-Trans)の合成

非特許文献1(J. Chem. Soc. (A), 1970, 15, 2569-2574)に記載の方法を応用して前記(1-Cis)のアニオン部分が(Cis-c)でA=Liである(1c-Cis)、前記(1-Trans)のアニオン部分が(Trans-c)でA=Liである(1c-Trans)をそれぞれ得た。

【0251】

〔合成例10〕 (5a-Tetra)のK体である(5c-Tetra)の合成

合成例4で使用される0.1規定の水酸化ナトリウム水溶液(2.5kg)の代わりに0.1規定の水酸化カリウム水溶液(2.5kg)を用い、(1a-Trans)/EMC溶液の代わりに(5a-Tetra)/EMC溶液を用いる事で、カチオンが Li^+ から K^+ へ交換された濃度約10質量%の(5c-Tetra)/EMC溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、 K^+ / Li^+ の比率は99.2であった。

20

【0252】

〔合成例11〕 (5a-Tetra)のTMPA体である(5d-Tetra)の合成

合成例7で使用される(1a-Trans)10.0g(39.7mmol)の代わりに(5a-Tetra)7.9g(39.7mmol)を用いる事で、カチオンが Li^+ からトリメチルプロピルアンモニウムカチオン(以下、TMPA)へ交換された(5d-Tetra)/EMC溶液(濃度約11質量%)が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、TMPA/ Li^+ の比率は98.6であった。

30

【0253】

〔合成例12〕 (5a-Tetra)のPP13体である(5e-Tetra)の合成

合成例8で使用される(1a-Trans)10.0g(39.7mmol)を(5a-Tetra)7.9g(39.7mmol)へ変更する事で、カチオンが Li^+ から1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン(以下、PP13)へ交換された(5e-Tetra)/EMC溶液(濃度約13質量%)が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、PP13/ Li^+ の比率は98.2であった。

【0254】

<本発明の非水系電解液No. 1-1~1-56の調製>

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたエチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)の非水系溶媒(体積比1:2)に、電解質として LiPF_6 を濃度が1mol/リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体/EMC溶液や前述(II)群の化合物等とを加えることで、以下に示す本発明の非水系電解液No. 1-1~1-56を調製した。

【0255】

なお、これら調製の際には、液温が40℃を超えないように冷却しながら、先ず、所定量のEMC中に全 LiPF_6 の30質量%を加えて溶解した後、次いで全 LiPF_6 の30質量%を加えて、溶解する操作を2回繰り返し、最後に残りの10質量%の LiPF_6

50

を加えて溶解するという操作を実施した後、ECとEMCとを所定量加えて、混合した後、下記表1に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（II）群の化合物等とを加え、ECとEMCの体積比が1：2となるように最終調整し、1時間攪拌するという手順にて行った。

【0256】

〔i-1〕非水系電解液No. 1-1～1-11の調製〕

本発明に係るイオン性錯体として合成例1の（1a-Cis）を後述の表1に記載した所定量添加し、さらに1, 3-プロパンスルホン（1, 3-PS）を同表1に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 1-1～1-11を調製した。

【0257】

〔i-2〕非水系電解液No. 1-12～1-24の調製〕

本発明に係るイオン性錯体として合成例1の（1a-Cis）を後述の表1に記載した所定量添加し、前述（II）群の化合物として1, 3-PSを同表1に記載した所定量添加し、さらに前述（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、及び／又は前述（IV）群の化合物として合成例2の（5a-Tetra）を下記表1に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 1-12～1-24を調製した。

【0258】

〔i-3〕非水系電解液No. 1-25～1-31の調製〕

本発明に係るイオン性錯体として合成例1の（1a-Cis）や合成例3の（1b-Cis）を後述の表1に記載した所定量添加し、前述（II）群の化合物として1, 3-PSや1, 4-ブタンスルホン（1, 4-BS）、前述（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）や合成例3の（1b-Trans）、さらに前述（IV）群の化合物として合成例2の（5a-Tetra）や合成例5の（5b-Tetra）を同表1に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 1-25～1-31を調製した。

【0259】

〔i-4〕非水系電解液No. 1-32～1-41の調製〕

本発明に係るイオン性錯体として合成例1、合成例4、合成例6～合成例9のそれぞれのCis体を所定量添加し、前述（II）群の化合物として1, 3-PS、前述（III）群の化合物として合成例1、合成例4、合成例6～合成例9のそれぞれのTrans体、さらに前述（IV）群の化合物として合成例2の（5a-Tetra）を後述の表1に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 1-32～1-41を調製した。

【0260】

〔i-5〕非水系電解液No. 1-42～1-53の調製〕

本発明に係るイオン性錯体として合成例1の（1a-Cis）を後述の表1に記載した所定量添加し、前述（II）群の化合物として1, 3-PS、前述（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、前述（IV）群の化合物として合成例2の（5a-Tetra）、さらに前述（V）群の化合物としてビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、エチニルエチレンカーボネート（EEC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を同表1に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 1-42～1-53を調製した。

【0261】

〔i-6〕非水系電解液No. 1-54～1-56の調製〕

本発明に係るイオン性錯体として合成例1の（1a-Cis）を後述の表1に記載した所定量添加し、前述（II）群の化合物として1, 3-PS、前述（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、前述（IV）群の化合物として合成例10～12の（5c-Tetra）～（5e-Tetra）、を同表1に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 1-54～1-56を調製した。

【0262】

<比較電解液No. 1-1～1-6の調製>

比較例として、以下の非水系電解液（比較電解液No. 1-1～1-6）を調製した。

【0263】

〔ii-1〕比較電解液No. 1-1の調製

露点が -50°C 以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒（体積比1：2）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol／リットルになるように溶解、調製することで、比較電解液No. 1-1を得た。なお、後述の表1に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や上述（II）群の化合物を加えないほかは、本発明の非水系電解液1-1～1-41と同じ手順にて調製した。

【0264】

〔ii-2〕比較電解液No. 1-2の調製

露点が -50°C 以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒（体積比1：2）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol／リットルになるように溶解、調製した後、合成例1の（1a-Cis）を後述の表1に記載した所定量添加することで、比較電解液No. 1-2を調製した。

【0265】

〔ii-3〕比較電解液No. 1-3の調製

比較電解液No. 1-2と同様に、合成例1の（1a-Cis）と合成例3の（1b-Cis）とを後述の表1に記載した所定量添加することで、比較電解液No. 1-3を調製した。

【0266】

〔ii-4〕比較電解液No. 1-4の調製

比較電解液No. 1-2と同様に、表1に記載した通り、比較電解液No. 1-2で添加した（1a-Cis）の代わりに、1, 3-PSを2.0質量％添加することで、比較電解液No. 1-4を調製した。

【0267】

〔ii-5〕比較電解液No. 1-5の調製

比較電解液No. 1-4と同様に、1, 3-PSを2.0質量％添加し、さらに合成例1の（1a-Trans）を後述の表1に記載した所定量添加することで、比較電解液No. 1-5を調製した。

【0268】

〔ii-6〕比較電解液No. 1-6の調製

比較電解液No. 1-4と同様に、1, 3-PSを2.0質量％添加し、さらに合成例1の（1a-Trans）、合成例2の（5a-Tetra）を後述の表1に記載した所定量添加することで、比較電解液No. 1-6を調製した。

【0269】

<評価> 保存時の安定性

非水系電解液No. 1-1～1-56及び比較電解液No. 1-1～1-6のそれぞれについて、保存時の安定性を評価するため加速試験を行った。

【0270】

圧力計を備え付けた20Lのステンレス製耐圧容器に非水系電解液21kgをそれぞれ充填し、 45°C の環境温度にて2ヶ月間保管した。その後、 25°C 環境温度下にて容器内の内圧を計測して保管中に発生したガス量の算出を行った。非水系電解液No. 1-1～1-56及び比較電解液No. 1-2～1-6のガス発生量については、比較電解液No. 1-1のガス発生量を100としたときの相対値として表1に示す。

【0271】

合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）、1, 3-PS、合成例2のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の3種類の化合物を含む非水系電解液（電解液No. 1-15～1-17）、そして同様に（1a-Cis）、1, 3-PS、（1a-Trans）と、テトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の4種類の化合物を含む非水系電解液（電解液No. 1-18～1-24）については、テト

10

20

30

40

50

ラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) を含まない非水系電解液と比較すると、保存時のガス発生量が少なく、内圧の上昇を抑制することが明らかになった (例えば、「電解液 No. 1-4」と「電解液 No. 1-15~1-17」との比較、「電解液 No. 1-13」と「電解液 No. 1-21」との比較)。

【0272】

また、このガス発生抑制効果は、テトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) に対する割合、すなわち、テトラフルオロイオン性錯体 (1-T e t r a) /ジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) (質量比) が 0.07 から、0.14、0.20 へと大きくなるのに伴って、そのガス発生抑制効果が高まることが確認された (例えば「電解液 No. 1-15~1-17」参照)。

10

【0273】

【表 1】

電解液 No.	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物	含有量 (質量%)	電解液保存時の ガス発生量
電解液No.1-1		0.05		2.0		—	—	—	—	—	—	—	125.2
電解液No.1-2		0.1		2.0		—	—	—	—	—	—	—	130.6
電解液No.1-3		0.8		2.0		—	—	—	—	—	—	—	155.6
電解液No.1-4		1.0		2.0		—	—	—	—	—	—	—	175.3
電解液No.1-5		3.0		2.0		—	—	—	—	—	—	—	205.2
電解液No.1-6		5.0		2.0		—	—	—	—	—	—	—	225.4
電解液No.1-7		1.0		0.05		—	—	—	—	—	—	—	155.0
電解液No.1-8		1.0		0.1		—	—	—	—	—	—	—	155.3
電解液No.1-9		1.0		0.5		—	—	—	—	—	—	—	180.3
電解液No.1-10		1.0		1.0		—	—	—	—	—	—	—	195.3
電解液No.1-11		1.0		5.0		—	—	—	—	—	—	—	215.3
電解液No.1-12		1.0		2.0		0.002	0.002	—	—	—	—	—	180.2
電解液No.1-13		1.0		2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	—	—	—	—	—	180.7
電解液No.1-14		1.0		2.0		0.01	0.01	—	—	—	—	—	185.6
電解液No.1-15		1.0		2.0		—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	165.3
電解液No.1-16		1.0		2.0		—	—		0.14	0.14	—	—	155.3
電解液No.1-17		1.0		2.0		—	—		0.20	0.20	—	—	140.6
電解液No.1-18		0.5		0.2		0.001	0.002		0.035	0.07	—	—	145.7
電解液No.1-19		0.5		0.2		0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—	135.1
電解液No.1-20		1.0		2.0		0.002	0.002		0.07	0.07	—	—	145.2
電解液No.1-21		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	155.6
電解液No.1-22		1.0		3.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—	160.7
電解液No.1-23		3.0		2.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—	180.9
電解液No.1-24		3.0		3.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—	205.3
電解液No.1-25	合成例1 (1a-Cis) 合成例3 (1b-Cis)	0.5 0.5	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	152.8
電解液No.1-26	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS 1,4-BS	1.0 1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	155.2
電解液No.1-27	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans) 合成例3 (1b-Trans)	0.002 0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	154.0
電解液No.1-28	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra) 合成例5 (5b-Tetra)	0.07 0.07	0.07 0.07	—	—	159.3
電解液No.1-29	合成例3 (1b-Cis)	1.0		2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	154.3
電解液No.1-30	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例3 (1b-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	155.4
電解液No.1-31	合成例1 (1a-Cis)	1.0		2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例5 (5b-Tetra)	0.14	0.14	—	—	158.3
電解液No.1-32	合成例4 (6a-Cis)	1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	160.0
電解液No.1-33	合成例6 (6b-Cis)	1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	163.0
電解液No.1-34	合成例7 (6c-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	161.5
電解液No.1-35	合成例8 (6d-Cis)	1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	162.5
電解液No.1-36	合成例9 (1c-Cis)	0.8		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	163.9
電解液No.1-37		1.0		2.0	合成例4 (6a-Trans)	0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	159.8
電解液No.1-38		1.0		2.0	合成例6 (6b-Trans)	0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	162.6
電解液No.1-39	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例7 (6c-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	161.4
電解液No.1-40		1.0		2.0	合成例8 (6d-Trans)	0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	162.2
電解液No.1-41		1.0		2.0	合成例9 (1c-Trans)	0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	163.5
電解液No.1-42	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1	160.0
電解液No.1-43		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	171.4
電解液No.1-44		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	215.2
電解液No.1-45	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1	160.9
電解液No.1-46		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	172.4
電解液No.1-47		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	216.4
電解液No.1-48	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1	161.6
電解液No.1-49		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	173.1
電解液No.1-50		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	217.4
電解液No.1-51	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5	162.1
電解液No.1-52		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0	173.6
電解液No.1-53		1.0		2.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0	217.9
電解液No.1-54		1.0		2.0		0.004	0.004	合成例10 (5c-Tetra)	0.14	0.14	—	—	157.3
電解液No.1-55	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例11 (5d-Tetra)	0.14	0.14	—	—	157.7
電解液No.1-56		1.0		2.0		0.004	0.004	合成例12 (5e-Tetra)	0.14	0.14	—	—	157.0
比較電解液No.1-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	170.5
比較電解液No.1-3	合成例1 (1a-Cis) 合成例3 (1b-Cis)	0.5 0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	171.2
比較電解液No.1-4	—	—	1,3-PS	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	124.9
比較電解液No.1-5	—	—	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—	177.6
比較電解液No.1-6	—	—	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—	155.7

【0274】

< NMC正極の作製 >

10

20

30

40

50

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

【0275】

<黒鉛負極の作製>

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

【0276】

<非水系電解液電池の作製>

上記の試験用NMC正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル (容量30mAh) に、表1に記載の非水系電解液No. 1-1～1-56及び比較電解液No. 1-1～1-6をそれぞれ含浸させ、実施例1-1～1-56及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池を得た。

【0277】

<実施例1-1～実施例1-56、比較例1-1～比較例1-6 — 試作セルの評価>
[評価1] 60℃500サイクル後の低温特性 (0℃)

実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、以下の評価を実施した。

【0278】

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

【0279】

このコンディショニング後、60℃の環境温度での充放電試験を実施した。充電は、充電上限電圧4.3Vまで3Cレート (90mA) で定電流定電圧充電を実施し、放電は、放電終止電圧3.0Vまで3Cレート (90mA) 定電流で放電を行う充放電サイクルを500回繰り返した。

【0280】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、再度3.0Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて4.3Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電は、放電終止電圧3.0Vまで5Cレート (150mA) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) とした。なお、本評価では安全面等を考慮し、全ての評価中、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0281】

実施例1-1～1-56、比較例1-2～1-6に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) については、比較例1-1に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を100としたときの相対値として表2に示す。

【0282】

[評価2] 60℃500サイクル後の5Cレート特性

上述評価1にて60℃の環境温度で500サイクルを実施後、続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、再度3.0Vまで放電させた後に、25℃、5Cレートにて4.3Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに25℃のまま、放電は、放電終止電圧3.0Vまで5Cレート(150mA)での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)とした。なお、[評価1]と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0283】

実施例1-1～1-56、比較例1-2～1-6に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)については、比較例1-1に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)を100としたときの相対値として表2に示す。

10

【0284】

[評価3] 60℃貯蔵後の低温特性(0℃)

実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、60℃の環境温度での貯蔵試験(4.3V充電後、10日間保存)を実施した。

【0285】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、3.0Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて4.3Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電は、放電終止電圧3.0Vまで5Cレート(150mA)での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)とした。なお、[評価1]、[評価2]と同様、安全面等を考慮し、評価中は各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

20

【0286】

実施例1-1～1-56、比較例1-2～1-6に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性(0℃)については、比較例1-1に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を100としたときの相対値として表2に示す。

【0287】

【表 2】

(正極 ; NMC、負極 ; 黒鉛)

	電解液 No.	60°C長期サイクル後の 低温特性(0°C)	60°C長期サイクル後の 5Cレート特性(25°C)	60°C貯蔵後の 低温特性(0°C)
実施例1-1	電解液No.1-1	127.3	120.0	117.9
実施例1-2	電解液No.1-2	131.2	124.1	121.5
実施例1-3	電解液No.1-3	133.3	127.2	124.4
実施例1-4	電解液No.1-4	134.5	128.6	125.3
実施例1-5	電解液No.1-5	133.4	127.8	124.4
実施例1-6	電解液No.1-6	127.7	118.9	117.6
実施例1-7	電解液No.1-7	129.0	119.8	118.0
実施例1-8	電解液No.1-8	132.5	127.5	118.8
実施例1-9	電解液No.1-9	133.8	128.1	125.1
実施例1-10	電解液No.1-10	132.9	126.7	124.5
実施例1-11	電解液No.1-11	129.3	119.7	117.3
実施例1-12	電解液No.1-12	135.3	128.8	125.9
実施例1-13	電解液No.1-13	136.7	129.1	126.0
実施例1-14	電解液No.1-14	137.9	129.4	126.1
実施例1-15	電解液No.1-15	135.5	128.7	126.0
実施例1-16	電解液No.1-16	136.9	129.5	126.2
実施例1-17	電解液No.1-17	137.0	129.0	126.1
実施例1-18	電解液No.1-18	127.6	125.9	124.0
実施例1-19	電解液No.1-19	132.4	127.6	124.8
実施例1-20	電解液No.1-20	133.6	127.8	124.9
実施例1-21	電解液No.1-21	137.2	131.1	126.7
実施例1-22	電解液No.1-22	134.0	128.4	125.6
実施例1-23	電解液No.1-23	133.6	127.9	125.3
実施例1-24	電解液No.1-24	128.2	123.0	119.8
実施例1-25	電解液No.1-25	137.0	130.7	125.6
実施例1-26	電解液No.1-26	136.8	130.8	126.1
実施例1-27	電解液No.1-27	137.1	130.9	126.4
実施例1-28	電解液No.1-28	136.7	130.6	125.9
実施例1-29	電解液No.1-29	136.7	130.1	125.4
実施例1-30	電解液No.1-30	136.9	130.6	125.6
実施例1-31	電解液No.1-31	136.6	130.3	125.2
実施例1-32	電解液No.1-32	136.7	129.8	125.3
実施例1-33	電解液No.1-33	136.5	129.7	124.9
実施例1-34	電解液No.1-34	136.3	128.5	124.2
実施例1-35	電解液No.1-35	136.1	128.8	123.6
実施例1-36	電解液No.1-36	136.5	129.6	125.2
実施例1-37	電解液No.1-37	136.3	129.5	125.0
実施例1-38	電解液No.1-38	136.1	129.3	124.6
実施例1-39	電解液No.1-39	135.9	128.1	123.9
実施例1-40	電解液No.1-40	136.0	129.0	123.0
実施例1-41	電解液No.1-41	136.0	129.1	124.8
実施例1-42	電解液No.1-42	137.0	131.0	128.1
実施例1-43	電解液No.1-43	140.7	134.3	129.8
実施例1-44	電解液No.1-44	136.3	129.8	127.7
実施例1-45	電解液No.1-45	136.0	130.1	127.2
実施例1-46	電解液No.1-46	139.7	133.4	128.9
実施例1-47	電解液No.1-47	135.3	129.0	126.8
実施例1-48	電解液No.1-48	136.3	130.3	127.4
実施例1-49	電解液No.1-49	140.0	133.7	129.2
実施例1-50	電解液No.1-50	135.6	129.2	127.0
実施例1-51	電解液No.1-51	136.7	130.7	127.8
実施例1-52	電解液No.1-52	140.4	134.1	129.6
実施例1-53	電解液No.1-53	136.0	129.6	127.4
実施例1-54	電解液No.1-54	136.7	130.5	126.1
実施例1-55	電解液No.1-55	137.0	130.8	126.4
実施例1-56	電解液No.1-56	136.6	130.4	126.0
比較例1-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例1-2	比較電解液No.1-2	125.1	117.8	114.9
比較例1-3	比較電解液No.1-3	124.7	116.2	108.2
比較例1-4	比較電解液No.1-4	121.1	113.0	109.8
比較例1-5	比較電解液No.1-5	125.5	119.2	117.5
比較例1-6	比較電解液No.1-6	127.6	117.2	117.9

表1、表2の結果から、本発明の非水系電解液の必須成分である上記(I)群化合物と(I I)群化合物を含有する実施例1-1~1-56は、それらをいずれも含まない比較例1-1や、それらのうち(I)群化合物を含有しない比較例1-4~1-6や、それらのうち(I I)群化合物を含有しない比較例1-2、1-3に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、及び、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を示した。

【0289】

〔(I)群化合物と(I I)群化合物の併用添加について〕

例えば、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と1,3-PSとを含む実施例1-1~1-11は、該イオン性錯体と1,3-PSの両方を含まない比較例1-1、上記のうち(1a-Cis)のみを含む比較例1-2、上記のうち1,3-PSのみを含む比較例1-4に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、及び、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を示した。

【0290】

これは、本発明の非水系電解液のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と1,3-PS等の環状スルホン酸エステルを含有することで、これら添加剤が1サイクル目充電時にジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)、1,3-PSの順に負極上で還元分解することにより、負極表面に安定な被膜(SEI)を形成するためと思われる。この反応被膜層が高イオン伝導性を有し、長期的に安定なSEIが負極表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制されるため、非水系電解液電池の初期不可逆容量が抑えられるだけでなく、長期耐久性や出力特性を向上させるものと推察される。また、1,3-PSにより正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解が抑制されたものと推察される。

従って、表2に示されるように、60℃長期サイクル後の放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)等で格段の特性改善が確認されたものと思われ、このジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と1,3-PS等の環状スルホン酸エステルとを組み合わせるという新規な構成により、他に類を見ない特性改善効果が得られたものと思われる。

【0291】

また、実施例1-4と比較例1-5を比較すると、実施例1-4のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と1,3-PSとを含む非水系電解液電池の方が、比較例1-5のトランス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Trans)と1,3-PSとを含む非水系電解液電池よりも、良好な結果を示すことが確認された。これは、シス配座の(1a-Cis)とトランス配座の(1a-Trans)の還元分解反応の速度が異なるために、還元分解反応の選択性(溶媒の分解の有無)に変化が生じ、それによって形成されたSEIの主成分が変わり、最終的にSEIからもたらされる電池性能の向上効果に差が現れた結果と推察される。

【0292】

実施例1-1~実施例1-11を比較すると、ジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)や1,3-PSの効果は、それぞれの含有量が0.05質量%である場合においても、僅かながら確認でき、イオン性錯体の含有量が0.05質量%から0.1、0.8、1.0質量%へと増えるにつれて高まることが確認された。

【0293】

ジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)の含有量が3.0質量%の場合(実施例1-5)、1.0質量%の場合(実施例1-4)に比べて効果が僅かに減少し、5.0質量%の場合(実施例1-6)、1.0質量%の場合に比べて大きく効果が減少した。これは、ジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)の含有量が3.0質量%以上に達すると、非水系電解液の粘度が高まり、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられ、電池性能が低下し得るためと予想される。

【0294】

1, 3-PSの含有量が1.0質量%の場合(実施例1-10)、0.5質量%の場合(実施例1-9)に比べて効果が僅かに減少し、5.0質量%の場合(実施例1-11)、0.5質量%の場合に比べて大きく効果が減少した。これは、1, 3-PSの含有量が1.0質量%以上に達すると、負極活物質表面に不動態被膜が過度に形成されることや、正極側でも過度に被膜形成されることなどの理由から、電池性能が低下し得るためと予想される。

【0295】

〔(III)群化合物をさらに添加することについて〕

シス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と1, 3-PSに加え、さらにトランス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Trans)を含む非水系電解液を用いた実施例1-12~1-14の場合は、同(1a-Cis)と1, 3-PSとを含む非水系電解液電池(実施例1-4)に比べて、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)を低下させる事なく、さらに60℃貯蔵後放電容量(0℃)を向上させる傾向があることが確認された。

10

【0296】

また、実施例1-12~1-14において、シス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)に対するトランス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Trans)の割合、すなわち、ジフルオロイオン性錯体(1-Trans)/ジフルオロイオン性錯体(1-Cis)(質量比)が0.002から0.004、0.01へと大きくなるに従って、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)に悪影響を与えることなく60℃貯蔵後放電容量(0℃)が幾分向上する傾向が確認できた。

20

【0297】

また、(IV)群の化合物として(5a-Tetra)を含有する場合であっても、トランス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Trans)をさらに含む場合は、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)を低下させる事なく、さらに60℃貯蔵後放電容量(0℃)を向上させる傾向があることが確認された(例えば、実施例1-21と実施例1-16の比較)。

【0298】

〔(IV)群化合物をさらに添加することについて〕

ジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と1, 3-PSに加え、さらにテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)を含む非水系電解液を用いた実施例1-15~1-17の場合は、同(1a-Cis)と1, 3-PSとを含む非水系電解液電池(実施例1-4)に比べて、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量を低減できることが確認された。

30

【0299】

また、実施例1-15~1-17において、シス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)に対するテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)の割合、すなわち、テトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)/ジフルオロイオン性錯体(1-Cis)(質量比)が0.07から、0.14、0.20へと大きくなるのに伴って、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量をより低減できる傾向が確認された。

40

【0300】

また、実施例1-18~1-24において、(III)群の化合物としてジフルオロイオン性錯体(1a-Trans)を含有する場合であっても、テトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)をさらに含む場合は、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量を低減できることが確認された(例えば、実施例1-21と実施例1-13の比較)。

50

【0301】

〔(I)群～(IV)群化合物の種類を変更した実施例について〕

(I)群化合物として合成例3のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1b-Cis)を用いたり、(III)群化合物として1, 4-BSを用いたり、(III)群化合物として合成例3のトランス配座のジフルオロイオン性錯体(1b-Trans)を用いたり、(IV)群化合物として合成例5のテトラフルオロイオン性錯体(5b-Tetra)を用いたりした、実施例1-25～1-31においても、上述と同様に、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)(及び電解液保存時のガス発生量の低減)を示した。

【0302】

〔(I)群化合物のカチオン種を変更した実施例について〕

Li⁺、Na⁺、K⁺をカチオンとして有するイオン性錯体(1a-Cis)、(6a-Cis)、(6b-Cis)を(I)群化合物として用いた実施例1-21、1-32、1-33を比較すると、その効果に大差はなく、いずれも優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)(及び電解液保存時のガス発生量の低減)を示した。

同様に、Li⁺、TMPA、PP13をカチオンとして有するイオン性錯体(1a-Cis)、(6c-Cis)、(6d-Cis)を(I)群化合物として用いた実施例1-21、1-34、1-35を比較すると、TMPA、PP13の場合でも効果はあるものの、Li⁺が一番優れている結果となった。これは、TMPA、PP13はカチオンの分子量が大きいため、有効部位であるアニオン側の含有量が減少した事と、TMPA、PP13の一部が還元又は酸化分解され、その分解残渣が高抵抗成分として電極表面上に堆積したためだと推測される。

【0303】

〔(I)群化合物の中心元素Mを変更した実施例について〕

実施例1-36に示されるように、中心元素をPからSiに変更した(1c-Cis)は溶解度が低く、1.0質量%は十分に溶解しなかったものの、0.8質量%添加にて比較的良好な効果が見られた(実施例1-21と1-36の比較)。

【0304】

〔(III)群化合物のカチオン種や中心元素Mを変更した実施例について〕

実施例1-37～1-41に示されるように、異なるカチオン種のトランス配座のジフルオロイオン性錯体(6a-Trans、6b-Trans、6c-Trans、6d-Trans)や、中心元素をPからSiに変更したトランス配座のジフルオロイオン性錯体(1c-Trans)を(III)群化合物として用いた実施例においても、上述と同様に、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)(及び電解液保存時のガス発生量の低減)を示した。

【0305】

〔(V)群化合物をさらに添加することについて〕

合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)、1, 3-PS、合成例1のトランス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Trans)、合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)に加え、さらにVC、VEC、EEC、FECといった(V)群を含む非水系電解液を用いた実施例1-42～1-56の場合は、同(1a-Cis)、1, 3-PS、同(1a-Trans)、同(5a-Tetra)とを含む非水系電解液電池(実施例1-21)に比べて、該(V)群の添加量にもよるが、60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)が向上する傾向があることが確認された。(V)群の添加量が多いと、非水系電解液の粘度が高まり、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられ、電池性能が低下している傾向も散見された。

【0306】

<本発明の非水系電解液No. 2-1~2-43、No. 3-1~3-43の調製>

本発明の非水系電解液No. 2-1~2-43、No. 3-1~3-43については、前述の非水系電解液No. 1-1~1-56と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒としてEC、EMC（体積比1：2）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol／リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表3、4に記載の通り、本発明に係る種々のイオン性錯体／EMC溶液や上述（II）群の化合物等を該表3、4に記載したように所定量加えることで、非水系電解液No. 2-1~2-43、No. 3-1~3-43をそれぞれ調製した。なお表中において、1, 3-PRSは1, 3-プロペンスルトンを意味し、1, 4-BTSは1, 4-ブテンスルトンを意味する。

【0307】

<比較電解液No. 2-1~2-3、No. 3-1~3-3の調製>

比較例に用いる比較電解液No. 2-1~2-3、No. 3-1~3-3については、前述の比較電解液No. 1-4~1-6と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒としてEC、EMC（体積比1：2）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol／リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表3、4に記載の通り、種々のイオン性錯体／EMC溶液や上述（II）群の化合物等を該表3、4に記載したように所定量加えることで、比較電解液No. 2-1~2-3、No. 3-1~3-3をそれぞれ調製した。

【0308】

<評価> 保存時の安定性

非水系電解液No. 2-1~2-43、No. 3-1~3-43及び比較電解液No. 1-1~1-3、No. 2-1~2-3、No. 3-1~3-3のそれぞれについて、保存時の安定性を評価するため上述と同様の加速試験を行った。

非水系電解液No. 2-1~2-43、No. 3-1~3-43及び比較電解液No. 1-2、1-3、No. 2-1~2-3、No. 3-1~3-3のガス発生量については、比較電解液No. 1-1のガス発生量を100としたときの相対値として表3、表4にそれぞれ示す。

【0309】

合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）、1, 3-PRS、合成例2のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の3種類の化合物を含む非水系電解液（電解液No. 2-15~2-17）、そして同様に（1a-Cis）、1, 3-PRS、（1a-Trans）と、テトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の4種類の化合物を含む非水系電解液（電解液No. 2-18~2-24）については、テトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）を含まない非水系電解液と比較すると、保存時のガス発生量が少なく、内圧の上昇を抑制することが明らかになった（例えば、「電解液No. 2-4」と「電解液No. 2-15~2-17」との比較、「電解液No. 2-13」と「電解液No. 2-21」との比較）。

【0310】

1, 3-PRSの代わりに式（II-2a-4）に示した化合物を用いた電解液の場合でも同様の傾向が確認された（例えば、「電解液No. 3-4」と「電解液No. 3-15~3-17」との比較、「電解液No. 3-13」と「電解液No. 3-21」との比較）。

【0311】

また、このガス発生抑制効果は、テトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）に対する割合、すなわち、テトラフルオロイオン性錯体（1-Tetra）／ジフルオロイオン性錯体（1-Cis）（質量比）が0.07から、0.14、0.20へと大きくなるのに伴って、そのガス発生抑制効果が高まることが確認された（例えば「電解液No. 2-15~2-17」や「電解液No. 3-15~3-17」参照）。

【0312】

【表 3】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)	電解液保存時の ガス発生量
電解液No.2-1	合成例1 (1a-Cis)	0.05	1,3-PRS	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	124.9
電解液No.2-2		0.1		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	130.3
電解液No.2-3		0.8		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	155.3
電解液No.2-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	175.0
電解液No.2-5		3.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	204.8
電解液No.2-6		5.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	224.9
電解液No.2-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	154.7
電解液No.2-8		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	155.0
電解液No.2-9		1.0		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	180.0
電解液No.2-10		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	194.9
電解液No.2-11		1.0		3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	214.9
電解液No.2-12		1.0		1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—	179.9
電解液No.2-13	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0		0.004	0.004	—	—	—	—	—	180.4
電解液No.2-14		1.0		1.0		0.01	0.01	—	—	—	—	—	185.2
電解液No.2-15	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	165.0
電解液No.2-16		1.0		1.0	—	—	—		0.14	0.14	—	—	155.0
電解液No.2-17		1.0		1.0	—	—	—		0.20	0.20	—	—	140.3
電解液No.2-18	合成例1 (1a-Cis)	0.5	1,3-PRS	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	—	—	145.4
電解液No.2-19		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—	134.8
電解液No.2-20		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	—	—	144.9
電解液No.2-21		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	155.3
電解液No.2-22		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—	160.4
電解液No.2-23		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—	180.6
電解液No.2-24		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—	204.9
電解液No.2-25	合成例1 (1a-Cis)	0.5	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	152.5
電解液No.2-26	合成例3 (1b-Cis)	0.5		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	154.9
電解液No.2-27	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	153.7
電解液No.2-28	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.002	0.002		0.14	0.14	—	—	159.0
電解液No.2-29	合成例3 (1b-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	154.0
電解液No.2-30	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.004	0.004		0.07	0.07	—	—	155.1
電解液No.2-31	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	158.0
電解液No.2-32	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1	159.7
電解液No.2-33	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	171.1
電解液No.2-34	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	214.8
電解液No.2-35	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1	160.6
電解液No.2-36		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	172.0
電解液No.2-37		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	215.9
電解液No.2-38	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1	161.3
電解液No.2-39		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	172.8
電解液No.2-40		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	216.9
電解液No.2-41	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5	161.8
電解液No.2-42		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0	173.3
電解液No.2-43		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0	217.5
比較電解液No.1-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	170.5
比較電解液No.1-3	合成例1 (1a-Cis)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	171.2
比較電解液No.2-1	合成例3 (1b-Cis)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	171.2
比較電解液No.2-1	—	—	1,3-PRS	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	124.7
比較電解液No.2-2	—	—	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—	177.3
比較電解液No.2-3	—	—	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—	155.4

【 0 3 1 3 】

10

20

30

【表 4】

電解液 No.	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 (Trans体)	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物	含有量 (質量%)	電解液保存時の ガス発生量
電解液No.3-1	合成例1 (1a-Cis)	0.05	式(II-2a-4)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	125.3
電解液No.3-2		0.1		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	130.7
電解液No.3-3		0.8		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	155.7
電解液No.3-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	175.5
電解液No.3-5		3.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	205.4
電解液No.3-6		5.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	225.6
電解液No.3-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	155.1
電解液No.3-8		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	155.4
電解液No.3-9		1.0		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	180.5
電解液No.3-10		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	195.5
電解液No.3-11		1.0		5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	215.6
電解液No.3-12		1.0		1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—	180.4
電解液No.3-13	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	—	0.004	0.004	—	—	—	—	—	180.9
電解液No.3-14		1.0		1.0	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	185.7
電解液No.3-15		1.0		1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	165.5
電解液No.3-16		1.0		1.0	—	—	—	—	0.14	0.14	—	—	155.4
電解液No.3-17		1.0		1.0	—	—	—	—	0.20	0.20	—	—	140.8
電解液No.3-18		0.5		0.1	—	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	—	—	145.9
電解液No.3-19	合成例1 (1a-Cis)	0.5	式(II-2a-4)	1.0	—	0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—	135.2
電解液No.3-20		1.0		0.1	—	0.002	0.002		0.07	0.07	—	—	145.4
電解液No.3-21		1.0		1.0	—	0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	155.7
電解液No.3-22		1.0		2.0	—	0.01	0.01		0.20	0.20	—	—	160.8
電解液No.3-23		3.0		1.0	—	0.015	0.005		0.36	0.12	—	—	181.1
電解液No.3-24		3.0		2.0	—	0.03	0.01		0.60	0.20	—	—	205.5
電解液No.3-25	合成例1 (1a-Cis)	0.5	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	152.9
	合成例3 (1b-Cis)	0.5		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.3-26	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	155.3
電解液No.3-27	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	154.1
電解液No.3-28	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	159.4
電解液No.3-29	合成例3 (1b-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	154.4
電解液No.3-30	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	合成例3 (1b-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	155.5
電解液No.3-31	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例5 (5b-Tetra)	0.14	0.14	—	—	158.4
電解液No.3-32	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1	160.2
電解液No.3-33	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		1.0	171.6
電解液No.3-34	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		3.0	215.4
電解液No.3-35	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1	161.1
電解液No.3-36	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		1.0	172.5
電解液No.3-37	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		3.0	216.6
電解液No.3-38	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1	161.8
電解液No.3-39	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		1.0	173.3
電解液No.3-40	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		3.0	217.6
電解液No.3-41	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5	162.2
電解液No.3-42	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		2.0	173.8
電解液No.3-43	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	—	0.004	0.004	—	0.14	0.14		5.0	218.2
比較電解液No.3-1	—	—	式(II-2a-4)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	125.0
比較電解液No.3-2	—	—	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—	177.8
比較電解液No.3-3	—	—	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—	155.9

【0314】

＜実施例 2-1～実施例 2-43、実施例 3-1～実施例 3-43、及び比較例 2-1～比較例 2-3、比較例 3-1～比較例 3-3 —非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例 1-1～1-56、及び比較例 1-1～1-6に係る非水系電解液電池と同様の手順にて、試験用 NMC 正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30mAh）に、表 3 に記載の非水系電解液 No. 2-1～2-43、比較電解液 No. 2-1～2-3、表 4 に記載の非水系電解液 No. 3-1～3-43、比較電解液 No. 3-1～3-3 をそれぞれ含浸させ、実施例 2-1～実施例 2-43、実施例 3-1～実施例 3-43、及び比較例 2-1～比較例 2-3、比較例 3-1～比較例 3-3 に係る非水系電解液電池を作製した。これら非水系電解液電池については、前述の実施例 1-1～1-56、及び比較例 1-1～1-6 と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 60℃500 サイクル後の低温特性（0℃）

〔評価 2〕 60℃500 サイクル後の 5C レート特性

〔評価 3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

【0315】

実施例 2-1～実施例 2-43、実施例 3-1～実施例 3-43、及び比較例 2-1～比較例 2-3、比較例 3-1～比較例 3-3 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕については、比較例 1-1 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕

～〔評価3〕での結果を100としたときの相対値として表5、表6にそれぞれ示す。

【0316】

【表5】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No,	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例2-1	電解液No.2-1	127.5	119.5	117.7
実施例2-2	電解液No.2-2	131.4	123.6	121.3
実施例2-3	電解液No.2-3	133.5	126.7	124.2
実施例2-4	電解液No.2-4	134.7	128.1	125.1
実施例2-5	電解液No.2-5	133.6	127.3	124.2
実施例2-6	電解液No.2-6	127.9	118.4	117.4
実施例2-7	電解液No.2-7	129.2	119.3	117.8
実施例2-8	電解液No.2-8	132.7	127.0	118.6
実施例2-9	電解液No.2-9	134.0	127.6	124.9
実施例2-10	電解液No.2-10	133.1	126.2	124.3
実施例2-11	電解液No.2-11	129.5	119.2	117.1
実施例2-12	電解液No.2-12	135.5	128.3	125.6
実施例2-13	電解液No.2-13	136.9	128.6	125.7
実施例2-14	電解液No.2-14	138.1	128.9	125.8
実施例2-15	電解液No.2-15	135.7	128.2	125.7
実施例2-16	電解液No.2-16	137.1	129.0	125.9
実施例2-17	電解液No.2-17	137.2	128.5	125.8
実施例2-18	電解液No.2-18	127.8	125.4	123.8
実施例2-19	電解液No.2-19	132.6	127.1	124.6
実施例2-20	電解液No.2-20	133.8	127.3	124.7
実施例2-21	電解液No.2-21	137.4	130.5	126.4
実施例2-22	電解液No.2-22	134.2	127.9	125.4
実施例2-23	電解液No.2-23	133.8	127.4	125.1
実施例2-24	電解液No.2-24	128.4	122.5	119.6
実施例2-25	電解液No.2-25	137.2	130.1	125.4
実施例2-26	電解液No.2-26	137.0	130.2	125.8
実施例2-27	電解液No.2-27	137.3	130.3	126.1
実施例2-28	電解液No.2-28	136.9	130.0	125.6
実施例2-29	電解液No.2-29	136.9	129.5	125.2
実施例2-30	電解液No.2-30	137.1	130.0	125.4
実施例2-31	電解液No.2-31	136.8	129.7	125.0
実施例2-32	電解液No.2-32	137.1	130.4	127.8
実施例2-33	電解液No.2-33	140.8	133.8	129.6
実施例2-34	電解液No.2-34	136.4	129.3	127.4
実施例2-35	電解液No.2-35	136.2	129.6	126.9
実施例2-36	電解液No.2-36	139.8	132.9	128.7
実施例2-37	電解液No.2-37	135.5	128.4	126.5
実施例2-38	電解液No.2-38	136.4	129.8	127.2
実施例2-39	電解液No.2-39	140.1	133.2	128.9
実施例2-40	電解液No.2-40	135.7	128.7	126.8
実施例2-41	電解液No.2-41	136.8	130.2	127.6
実施例2-42	電解液No.2-42	140.5	133.5	129.3
実施例2-43	電解液No.2-43	136.1	129.1	127.2
比較例1-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例1-2	比較電解液No.1-2	125.1	117.8	114.9
比較例1-3	比較電解液No.1-3	124.7	116.2	108.2
比較例2-1	比較電解液No.2-1	121.2	112.6	109.6
比較例2-2	比較電解液No.2-2	125.6	118.7	117.3
比較例2-3	比較電解液No.2-3	127.7	119.6	117.6

【0317】

【表 6】

(正極 ; NMC、負極 ; 黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例3-1	電解液No.3-1	126.8	120.2	117.6
実施例3-2	電解液No.3-2	130.7	124.3	121.2
実施例3-3	電解液No.3-3	132.8	127.4	124.1
実施例3-4	電解液No.3-4	134.0	128.8	125.0
実施例3-5	電解液No.3-5	132.9	128.0	124.1
実施例3-6	電解液No.3-6	127.2	119.1	117.3
実施例3-7	電解液No.3-7	128.5	120.0	117.7
実施例3-8	電解液No.3-8	132.0	127.7	118.5
実施例3-9	電解液No.3-9	133.3	128.3	124.8
実施例3-10	電解液No.3-10	132.4	126.9	124.2
実施例3-11	電解液No.3-11	128.8	119.9	116.9
実施例3-12	電解液No.3-12	134.8	129.0	125.5
実施例3-13	電解液No.3-13	136.2	129.3	125.6
実施例3-14	電解液No.3-14	137.4	129.6	125.7
実施例3-15	電解液No.3-15	135.0	128.9	125.6
実施例3-16	電解液No.3-16	136.4	129.7	125.8
実施例3-17	電解液No.3-17	136.5	129.2	125.7
実施例3-18	電解液No.3-18	127.1	126.1	123.7
実施例3-19	電解液No.3-19	131.9	127.8	124.5
実施例3-20	電解液No.3-20	133.1	128.0	124.6
実施例3-21	電解液No.3-21	136.7	131.3	126.3
実施例3-22	電解液No.3-22	133.5	128.6	125.3
実施例3-23	電解液No.3-23	133.1	128.1	125.0
実施例3-24	電解液No.3-24	127.7	123.2	119.5
実施例3-25	電解液No.3-25	136.5	130.9	125.3
実施例3-26	電解液No.3-26	136.3	131.0	125.7
実施例3-27	電解液No.3-27	136.6	131.1	126.0
実施例3-28	電解液No.3-28	136.2	130.8	125.5
実施例3-29	電解液No.3-29	136.2	130.3	125.1
実施例3-30	電解液No.3-30	136.4	130.8	125.3
実施例3-31	電解液No.3-31	136.1	130.5	124.9
実施例3-32	電解液No.3-32	136.4	131.2	127.7
実施例3-33	電解液No.3-33	140.1	134.6	129.4
実施例3-34	電解液No.3-34	135.7	130.1	127.3
実施例3-35	電解液No.3-35	135.5	130.3	126.8
実施例3-36	電解液No.3-36	139.1	133.7	128.6
実施例3-37	電解液No.3-37	134.8	129.2	126.4
実施例3-38	電解液No.3-38	135.8	130.6	127.1
実施例3-39	電解液No.3-39	139.4	134.0	128.8
実施例3-40	電解液No.3-40	135.0	129.5	126.7
実施例3-41	電解液No.3-41	136.2	131.0	127.4
実施例3-42	電解液No.3-42	139.8	134.4	129.2
実施例3-43	電解液No.3-43	135.4	129.8	127.0
比較例3-1	比較電解液No.3-1	120.6	113.2	109.5
比較例3-2	比較電解液No.3-2	125.0	119.4	117.2
比較例3-3	比較電解液No.3-3	127.1	120.3	117.5

【0318】

表3～表6の結果から、本発明の非水系電解液の必須成分である上記（I）群化合物と（II）群化合物を含有する実施例2-1～2-43及び実施例3-1～3-43は、それらをいずれも含まない比較例1-1や、それらのうち（I）群化合物を含有しない比較例2-1～2-3、比較例3-1～3-3や、それらのうち（II）群化合物を含有しない比較例1-2、1-3に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性（0℃）、60℃長期サイクル後の5Cレート特性（25℃）、及び、60℃貯蔵後の低温特性（0℃）を示した。

【0319】

〔（I）群化合物と（II）群化合物の併用添加について〕

例えば、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）と、1，3-

10

20

30

40

50

P R S又は式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物とを含む実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 1 1、実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 1 1 は、該イオン性錯体と、1, 3 - P R S又は式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物の両方を含まない比較例 1 - 1、上記のうち (1 a - C i s) のみを含む比較例 1 - 2、上記のうち 1, 3 - P R Sのみを含む比較例 2 - 1、上記のうち式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物のみを含む比較例 3 - 1 に比べて、優れた、6 0 ° C 長期サイクル後の低温特性 (0 ° C)、6 0 ° C 長期サイクル後の 5 C レート特性 (2 5 ° C)、及び、6 0 ° C 貯蔵後の低温特性 (0 ° C) を示した。

【 0 3 2 0 】

これは、前述の結果と同様に、本発明の非水系電解液のジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s) と 1, 3 - P R S 等の不飽和結合を有する環状スルホン酸エステル (又は、式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物等の環状硫酸エステル) を含有することで、これら添加剤が 1 サイクル目充電時に同 (1 a - C i s)、1, 3 - P R S (又は、式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物) の順に負極上で還元分解することにより、負極表面に安定な被膜 (S E I) を形成するためと思われる。この反応被膜層が高イオン伝導性を有し、長期的に安定な S E I が負極表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制されるため、非水系電解液電池の初期不可逆容量が抑えられるだけでなく、長期耐久性や出力特性を向上させるものと推察される。また、1, 3 - P R S (又は、式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物) により、正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解が抑制されたものと推察される。

【 0 3 2 1 】

また、実施例 2 - 4 と比較例 2 - 2 との比較、及び、実施例 2 - 1 6 と比較例 2 - 3 との比較から、シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s) と 1, 3 - P R S とを含む非水系電解液電池の方が、トランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a - T r a n s) と 1, 3 - P R S とを含む非水系電解液電池よりも効果が高いことが確認されており、実施例 3 - 4 と比較例 3 - 2 との比較、及び、実施例 3 - 1 6 と比較例 3 - 3 との比較から、同様に、同 (1 a - C i s) と式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物とを含む非水系電解液電池の方が、同 (1 a - T r a n s) と式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物とを含む非水系電解液電池よりも良好な結果を示すことが確認された。これは、シス配座の (1 a - C i s) とトランス配座の (1 a - T r a n s) の還元分解反応の速度が異なるために、還元分解反応の選択性 (溶媒の分解の有無) に変化が生じ、それによって形成された S E I の主成分が変わり、最終的に S E I からもたらされる電池性能の向上効果に差が現れた結果と推察される。

【 0 3 2 2 】

実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 1 1 を比較すると、ジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s) や 1, 3 - P R S の効果は、それぞれの含有量が 0 . 0 5 質量%である場合においても、僅かながら確認でき、イオン性錯体の含有量が 0 . 0 5 質量%から 0 . 1、0 . 8、1 . 0 質量%へと増えるにつれて高まることが確認された。

【 0 3 2 3 】

ジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s) の含有量が 3 . 0 質量%の場合 (実施例 2 - 5) は、1 . 0 質量%の場合 (実施例 2 - 4) に比べて効果が僅かに減少し、5 . 0 質量%の場合 (実施例 2 - 6)、1 . 0 質量%の場合に比べて大きく効果が減少した。これは、前述の実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 1 1 と同様、ジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s) の含有量が 3 . 0 質量%以上に達すると、非水系電解液の粘度が高まり、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられ、電池性能が低下し得るためと予想される。

【 0 3 2 4 】

同様にジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s) や式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物のそれぞれの含有量を変更した実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 1 1 においても、上述と同様の傾向が確認された。

【 0 3 2 5 】

[(I I I) 群化合物をさらに添加することについて]

シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) と 1, 3-PRS (又は、式 (I I-2 a-4) に示した化合物) に加え、さらにトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) を含む非水系電解液を用いた実施例 2-12~2-14 (又は、実施例 3-12~3-14) の場合は、同 (1 a-C i s) と 1, 3-PRS (又は、式 (I I-2 a-4) に示した化合物) とを含む非水系電解液電池 (実施例 2-4 (又は、実施例 3-4)) に比べて、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を低下させる事なく、さらに 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) を向上させる傾向があることが確認された。

【0326】

また、実施例 2-12~2-14 (又は、実施例 3-12~3-14) において、シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) に対するトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) の割合、すなわち、ジフルオロイオン性錯体 (1-T r a n s) /ジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) (質量比) が 0.002 から 0.004、0.01 へと大きくなるに従って、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) に悪影響を与えることなく 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) が幾分向上する傾向が確認できた。

【0327】

また、(I V) 群の化合物として (5 a-T e t r a) を含有する場合であっても、トランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) をさらに含む場合は、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を低下させる事なく、さらに 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) を向上させる傾向があることが確認された (例えば、実施例 2-21 と実施例 2-16 との比較、実施例 3-21 と実施例 3-16 との比較)。

【0328】

〔(I V) 群化合物をさらに添加することについて〕

ジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) と 1, 3-PRS (又は、式 (I I-2 a-4) に示した化合物) に加え、さらにテトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) を含む非水系電解液を用いた実施例 2-15~2-17 (又は、実施例 3-15~3-17) の場合は、同 (1 a-C i s) と 1, 3-PRS (又は、式 (I I-2 a-4) に示した化合物) とを含む非水系電解液電池 (実施例 2-4 (又は、実施例 3-4)) に比べて、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5C レート特性 (25℃) や 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量を低減できることが確認された。

【0329】

また、実施例 2-15~2-17 (又は、実施例 3-15~3-17) において、シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) に対するテトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) の割合、すなわち、テトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) /ジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) (質量比) が 0.07 から、0.14、0.20 へと大きくなるのに伴って、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5C レート特性 (25℃) や 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量をより低減できる傾向が確認された。

【0330】

また、(I I I) 群の化合物としてジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) を含有する場合であっても、テトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) をさらに含む場合は、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5C レート特性 (25℃) や 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量を低減できることが確認された (例えば、実施例 2-21 と実施例 2-13 との比較、実施例 3-21 と実施例 3-13 との比較)。

【0331】

〔(I) 群~(I V) 群化合物の種類を変更した実施例について〕

(I) 群化合物として合成例 3 のシス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 b-C i s) を用いたり、(I I) 群化合物として 1, 4-B T S (又は、式 (I I-2 b-1) に示した化合物) を用いたり、(I I I) 群化合物として合成例 3 のトランス配座のジフルオ

10

20

30

40

50

ロイオン性錯体 (1 b - T r a n s) を用いたり、(I V) 群化合物として合成例 5 のテトラフルオロイオン性錯体 (5 b - T e t r a) を用いたりした、実施例 2 - 1 8 ~ 実施例 2 - 3 1 (又は、実施例 3 - 1 8 ~ 実施例 3 - 3 1) においても、上述と同様に、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃)、60℃長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃)、60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) (及び電解液保存時のガス発生量の低減) を示した。

【0332】

〔(V) 群化合物をさらに添加することについて〕

合成例 1 のシス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a - C i s)、1, 3 - P R S (又は、式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物)、合成例 1 のトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a - T r a n s)、合成例 2 に示されるテトラフルオロイオン性錯体 (5 a - T e t r a) に加え、さらに V C や V E C、E E C、F E C といった (V) 群を含む非水系電解液を用いた実施例 2 - 3 2 ~ 2 - 4 3 (又は、実施例 3 - 3 2 ~ 3 - 4 3) の場合は、同 (1 a - C i s)、1, 3 - P R S (又は、式 (I I - 2 a - 4) に示した化合物)、同 (1 a - T r a n s)、同 (5 a - T e t r a) とを含む非水系電解液電池 (実施例 2 - 2 1 (又は、実施例 3 - 2 1)) に比べて、該 (V) 群の添加量にもよるが、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5 C レート特性 (25℃) や 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) が向上する傾向があることが確認された。(V) 群の添加量が多いと、非水系電解液の粘度が高まり、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられ、電池性能が低下している傾向も散見された。

【0333】

＜本発明の非水系電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 5 1、No. 5 - 1 ~ 5 - 4 0 の調製＞

本発明の非水系電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 5 1、No. 5 - 1 ~ 5 - 4 0 についても、前述の非水系電解液 No. 1 - 1 ~ 1 - 5 6 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒として E C、E M C (体積比 1 : 2) に、電解質として L i P F₆ を濃度が 1 m o l / リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表 7、8 に記載の通り、本発明に係る種々のイオン性錯体 / E M C 溶液や前述 (I I) 群の化合物等を該表 7、8 に記載したように所定量加えることで、非水系電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 5 1、No. 5 - 1 ~ 5 - 4 0 をそれぞれ調製した。

【0334】

＜比較電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 6、No. 5 - 1 ~ 5 - 3 の調製＞

比較例に用いる比較電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 6、No. 5 - 1 ~ 5 - 3 については、前述の比較電解液 No. 1 - 4 ~ 1 - 6 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒として E C、E M C (体積比 1 : 2) に、電解質として L i P F₆ を濃度が 1 m o l / リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表 7、8 に記載の通り、種々のイオン性錯体 / E M C 溶液や上述 (I I) 群の化合物等を該表 7、8 に記載したように所定量加えることで、比較電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 6、No. 5 - 1 ~ 5 - 3 をそれぞれ調製した。

【0335】

＜評価＞ 保存時の安定性

上記の各電解液について、保存時の安定性を評価するため前述と同様の加速試験を行ったところ、ガス発生量の傾向は前述の評価結果と同様であった。非水系電解液 No. 4 - 1 ~ 4 - 5 1、No. 5 - 1 ~ 5 - 4 0 及び比較電解液 No. 1 - 2、1 - 3、No. 4 - 1 ~ 4 - 6、No. 5 - 1 ~ 5 - 3 のガス発生量については、比較電解液 No. 1 - 1 のガス発生量を 100 としたときの相対値として表 7、表 8 にそれぞれ示す。

【0336】

【表 7】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 / Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体 / Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)	電解液保存時の ガス発生量
電解液No.4-1		0.05		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	125.8
電解液No.4-2		0.1		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	131.2
電解液No.4-3	合成例1 (1a-Cis)	0.8	式(II-3a-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	156.3
電解液No.4-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	176.2
電解液No.4-5		3.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	206.2
電解液No.4-6		5.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	226.5
電解液No.4-7		1.0		0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	155.7
電解液No.4-8		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	156.0
電解液No.4-9	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	181.2
電解液No.4-10		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	196.3
電解液No.4-11		1.0		5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	216.4
電解液No.4-12		1.0	式(II-3b-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	176.4
電解液No.4-13	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—	181.1
電解液No.4-14		1.0		1.0		0.004	0.004	—	—	—	—	—	181.6
電解液No.4-15		1.0		1.0		0.01	0.01	—	—	—	—	—	186.5
電解液No.4-16	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	166.1
電解液No.4-17		1.0		1.0	—	—	—		0.14	0.14	—	—	156.0
電解液No.4-18		1.0		1.0	—	—	—		0.20	0.20	—	—	141.3
電解液No.4-19		0.5		0.1	—	0.001	0.002		0.035	0.07	—	—	146.5
電解液No.4-20		0.5		1.0	—	0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—	135.8
電解液No.4-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	146.0
電解液No.4-22		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	156.3
電解液No.4-23		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—	161.5
電解液No.4-24		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—	181.8
電解液No.4-25		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—	206.3
電解液No.4-26	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3b-1)	1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	166.0
電解液No.4-27		1.0		1.0	—	—	—		0.14	0.14	—	—	156.0
電解液No.4-28		1.0		1.0	—	—	—		0.20	0.20	—	—	141.3
電解液No.4-29		0.5		0.1	—	0.001	0.002		0.035	0.07	—	—	146.4
電解液No.4-30		0.5		1.0	—	0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—	135.7
電解液No.4-31	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3b-1)	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	145.9
電解液No.4-32		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	156.3
電解液No.4-33		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—	161.4
電解液No.4-34		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—	181.8
電解液No.4-35		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—	206.2
電解液No.4-36	合成例1 (1a-Cis) 合成例3 (1b-Cis)	0.5 0.5	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	153.5
電解液No.4-37	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1) 式(II-3b-1)	0.5 0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	155.9
電解液No.4-38	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans) 合成例3 (1b-Trans)	0.002 0.002	0.002 0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	154.7
電解液No.4-39	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra) 合成例5 (5b-Tetra)	0.07 0.07	0.07 0.07	—	—	160.1
電解液No.4-40	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1	160.8
電解液No.4-41		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	172.3
電解液No.4-42		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	216.3
電解液No.4-43	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1	161.7
電解液No.4-44		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	173.2
電解液No.4-45		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	217.5
電解液No.4-46	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1	162.5
電解液No.4-47		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	174.0
電解液No.4-48		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	218.4
電解液No.4-49	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5	162.9
電解液No.4-50		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0	174.5
電解液No.4-51		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0	219.0
比較電解液No.1-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100.0
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	170.5
比較電解液No.1-3	合成例1 (1a-Cis) 合成例3 (1b-Cis)	0.5 0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	171.2
比較電解液No.4-1	—	—	式(II-3a-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	125.5
比較電解液No.4-2	—	—	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—	178.5
比較電解液No.4-3	—	—	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—	156.5
比較電解液No.4-4	—	—	式(II-3b-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	125.5
比較電解液No.4-5	—	—	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—	178.4
比較電解液No.4-6	—	—	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—	156.4

【表 8】

電解液 No.	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 (Trans体)	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物	含有量 (質量%)	電解液保存時の ガス発生量
電解液No.5-1	合成例1 (1a-Cis)	0.05	式(II-3a-15)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	125.0
電解液No.5-2		0.1		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	130.4
電解液No.5-3		0.8		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	155.4
電解液No.5-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	175.1
電解液No.5-5		3.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	204.9
電解液No.5-6		5.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	225.1
電解液No.5-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	154.8
電解液No.5-8		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	155.1
電解液No.5-9		1.0		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	180.1
電解液No.5-10		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	195.0
電解液No.5-11		1.0		5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	215.1
電解液No.5-12		1.0		1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—	180.0
電解液No.5-13	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	—	0.004	0.004	—	—	—	—	—	180.5
電解液No.5-14		1.0		1.0	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	185.3
電解液No.5-15		1.0		1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	165.1
電解液No.5-16		1.0		1.0	—	—	—	—	0.14	0.14	—	—	155.1
電解液No.5-17		1.0		1.0	—	—	—	—	0.20	0.20	—	—	140.4
電解液No.5-18		0.5		0.1	—	0.001	0.002	—	0.035	0.07	—	—	145.5
電解液No.5-19	合成例1 (1a-Cis)	0.5	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0025	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.06	0.12	—	—	134.9
電解液No.5-20		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	—	—	145.0
電解液No.5-21		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—	155.4
電解液No.5-22		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—	160.5
電解液No.5-23		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—	180.7
電解液No.5-24		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—	205.0
電解液No.5-25	合成例1 (1a-Cis)	0.5	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	152.6
	合成例3 (1b-Cis)	0.5		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.5-26	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	155.0
			式(II-3a-10)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.5-27	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—	153.8
					合成例3 (1b-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—	—
電解液No.5-28	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—	159.1
								合成例5 (5b-Tetra)	0.07	0.07	—	—	—
電解液No.5-29	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1	159.8
電解液No.5-30		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	171.2
電解液No.5-31		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	214.9
電解液No.5-32	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1	160.7
電解液No.5-33		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	172.1
電解液No.5-34		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	216.1
電解液No.5-35	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1	161.4
電解液No.5-36		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0	172.9
電解液No.5-37		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0	217.1
電解液No.5-38	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5	161.9
電解液No.5-39		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0	173.4
電解液No.5-40		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0	217.7
比較電解液No.5-1	—	—	式(II-3a-15)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	124.7
比較電解液No.5-2	—	—	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—	177.4
比較電解液No.5-3	—	—	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—	155.5

【0338】

＜実施例4-1～実施例4-51、実施例5-1～実施例5-40、及び比較例4-1～比較例4-6、比較例5-1～比較例5-3—非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池と同様の手順にて、試験用NMC正極と、試験用黒鉛負極と、セルローズ製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表7に記載の非水系電解液No.4-1～4-51、比較電解液No.4-1～4-6、表8に記載の非水系電解液No.5-1～5-40、比較電解液No.5-1～5-3をそれぞれ含浸させ、実施例4-1～実施例4-51、実施例5-1～実施例5-40、及び比較例4-1～比較例4-6、比較例5-1～比較例5-3に係る非水系電解液電池を作製した。これら非水系電解液電池については、前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価1〕 60℃500サイクル後の低温特性（0℃）

〔評価2〕 60℃500サイクル後の5Cレート特性

〔評価3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

【0339】

実施例4-1～実施例4-51、実施例5-1～実施例5-40、及び比較例4-1～比較例4-6、比較例5-1～比較例5-3に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕については、比較例1-1に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕での結果を100としたときの相対値として表9、表10にそれぞれ示す。

【0340】

10

20

30

40

50

【表 9】

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例4-1	電解液No.4-1	127.1	120.3	117.8
実施例4-2	電解液No.4-2	131.0	124.4	121.4
実施例4-3	電解液No.4-3	133.1	127.6	124.3
実施例4-4	電解液No.4-4	134.3	129.0	125.2
実施例4-5	電解液No.4-5	133.2	128.2	124.3
実施例4-6	電解液No.4-6	127.5	119.2	117.5
実施例4-7	電解液No.4-7	128.8	120.1	117.9
実施例4-8	電解液No.4-8	132.3	127.9	118.7
実施例4-9	電解液No.4-9	133.6	128.5	125.0
実施例4-10	電解液No.4-10	132.7	127.1	124.4
実施例4-11	電解液No.4-11	129.1	120.0	117.2
実施例4-12	電解液No.4-12	133.9	128.4	124.6
実施例4-13	電解液No.4-13	135.1	129.2	125.7
実施例4-14	電解液No.4-14	136.5	129.5	125.8
実施例4-15	電解液No.4-15	137.7	129.8	125.9
実施例4-16	電解液No.4-16	135.3	129.1	125.8
実施例4-17	電解液No.4-17	136.7	129.9	126.0
実施例4-18	電解液No.4-18	136.8	129.4	125.9
実施例4-19	電解液No.4-19	127.4	126.3	123.9
実施例4-20	電解液No.4-20	132.2	128.0	124.7
実施例4-21	電解液No.4-21	133.4	128.2	124.8
実施例4-22	電解液No.4-22	137.0	131.5	126.5
実施例4-23	電解液No.4-23	133.8	128.8	125.5
実施例4-24	電解液No.4-24	133.4	128.3	125.2
実施例4-25	電解液No.4-25	128.0	123.3	119.7
実施例4-26	電解液No.4-26	135.0	128.4	125.2
実施例4-27	電解液No.4-27	136.4	129.2	125.4
実施例4-28	電解液No.4-28	136.5	128.7	125.3
実施例4-29	電解液No.4-29	127.2	125.6	123.3
実施例4-30	電解液No.4-30	132.0	127.3	124.1
実施例4-31	電解液No.4-31	133.2	127.5	124.2
実施例4-32	電解液No.4-32	136.7	130.8	125.9
実施例4-33	電解液No.4-33	133.6	128.1	124.9
実施例4-34	電解液No.4-34	133.2	127.6	124.6
実施例4-35	電解液No.4-35	127.8	122.7	119.1
実施例4-36	電解液No.4-36	136.8	131.1	125.5
実施例4-37	電解液No.4-37	136.6	131.2	125.9
実施例4-38	電解液No.4-38	136.9	131.3	126.2
実施例4-39	電解液No.4-39	136.5	131.0	125.7
実施例4-40	電解液No.4-40	136.7	131.4	127.9
実施例4-41	電解液No.4-41	140.4	134.7	129.7
実施例4-42	電解液No.4-42	136.0	130.2	127.5
実施例4-43	電解液No.4-43	135.8	130.5	127.1
実施例4-44	電解液No.4-44	139.4	133.8	128.8
実施例4-45	電解液No.4-45	135.1	129.3	126.7
実施例4-46	電解液No.4-46	136.0	130.7	127.3
実施例4-47	電解液No.4-47	139.7	134.1	129.1
実施例4-48	電解液No.4-48	135.3	129.6	126.9
実施例4-49	電解液No.4-49	136.4	131.1	127.7
実施例4-50	電解液No.4-50	140.1	134.5	129.4
実施例4-51	電解液No.4-51	135.7	130.0	127.3
比較例1-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例1-2	比較電解液No.1-2	125.1	117.8	114.9
比較例1-3	比較電解液No.1-3	124.7	116.2	108.2
比較例4-1	比較電解液No.4-1	120.9	113.3	109.7
比較例4-2	比較電解液No.4-2	125.3	119.6	117.4
比較例4-3	比較電解液No.4-3	127.3	120.4	117.7
比較例4-4	比較電解液No.4-4	120.7	112.8	109.3
比較例4-5	比較電解液No.4-5	125.1	116.8	116.9
比較例4-6	比較電解液No.4-6	127.1	117.0	117.3

【表 10】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例5-1	電解液No.5-1	126.7	119.6	117.3
実施例5-2	電解液No.5-2	130.6	123.7	120.9
実施例5-3	電解液No.5-3	132.7	126.8	123.8
実施例5-4	電解液No.5-4	133.9	128.2	124.7
実施例5-5	電解液No.5-5	132.8	127.4	123.8
実施例5-6	電解液No.5-6	127.1	118.5	117.0
実施例5-7	電解液No.5-7	128.4	119.4	117.4
実施例5-8	電解液No.5-8	131.9	127.1	118.2
実施例5-9	電解液No.5-9	133.2	127.7	124.5
実施例5-10	電解液No.5-10	132.3	126.3	123.9
実施例5-11	電解液No.5-11	128.7	119.3	116.7
実施例5-12	電解液No.5-12	134.7	128.4	125.2
実施例5-13	電解液No.5-13	136.1	128.7	125.3
実施例5-14	電解液No.5-14	137.2	129.0	125.4
実施例5-15	電解液No.5-15	134.9	128.3	125.3
実施例5-16	電解液No.5-16	136.3	129.1	125.5
実施例5-17	電解液No.5-17	136.4	128.6	125.4
実施例5-18	電解液No.5-18	127.0	125.5	123.4
実施例5-19	電解液No.5-19	131.8	127.2	124.2
実施例5-20	電解液No.5-20	133.0	127.4	124.3
実施例5-21	電解液No.5-21	136.6	130.7	126.0
実施例5-22	電解液No.5-22	133.4	128.0	125.0
実施例5-23	電解液No.5-23	133.0	127.5	124.7
実施例5-24	電解液No.5-24	127.6	122.6	119.2
実施例5-25	電解液No.5-25	136.4	130.3	125.0
実施例5-26	電解液No.5-26	136.2	130.4	125.4
実施例5-27	電解液No.5-27	136.5	130.5	125.7
実施例5-28	電解液No.5-28	136.1	130.2	125.2
実施例5-29	電解液No.5-29	136.3	130.6	127.4
実施例5-30	電解液No.5-30	140.0	133.9	129.2
実施例5-31	電解液No.5-31	135.6	129.5	127.0
実施例5-32	電解液No.5-32	135.4	129.7	126.6
実施例5-33	電解液No.5-33	139.0	133.0	128.3
実施例5-34	電解液No.5-34	134.6	128.6	126.2
実施例5-35	電解液No.5-35	135.6	129.9	126.8
実施例5-36	電解液No.5-36	139.3	133.3	128.5
実施例5-37	電解液No.5-37	134.9	128.8	126.4
実施例5-38	電解液No.5-38	136.0	130.3	127.2
実施例5-39	電解液No.5-39	139.7	133.7	128.9
実施例5-40	電解液No.5-40	135.3	129.2	126.8
比較例5-1	比較電解液No.5-1	120.5	112.7	109.3
比較例5-2	比較電解液No.5-2	124.9	118.8	116.9
比較例5-3	比較電解液No.5-3	127.0	116.9	117.3

【0342】

表7～表10の結果から、本発明の非水系電解液の必須成分である上記（I）群化合物と（II）群化合物を含有する実施例4-1～4-51及び実施例5-1～5-40は、それらをいずれも含まない比較例1-1や、それらのうち（I）群化合物を含有しない比較例4-1～4-6、比較例5-1～5-3や、それらのうち（II）群化合物を含有しない比較例1-2、1-3に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性（0℃）、60℃長期サイクル後の5Cレート特性（25℃）、及び、60℃貯蔵後の低温特性（0℃）を示した。

【0343】

〔（I）群化合物と（II）群化合物の併用添加について〕

例えば、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）と、式（II-3a-1）に示した化合物又は式（II-3a-15）に示した化合物とを含む実施例4-1～実施例4-11、実施例5-1～実施例5-11は、該イオン性錯体と、式（I

I-3a-1) に示した化合物又は式 (I I-3a-15) に示した化合物の両方を含まない比較例 1-1、上記のうち (1a-Cis) のみを含む比較例 1-2、上記のうち式 (I I-3a-1) に示した化合物のみを含む比較例 4-1、上記のうち式 (I I-3a-15) に示した化合物のみを含む比較例 5-1 に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃)、60℃長期サイクル後の 5C レート特性 (25℃)、及び、60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) を示した。

【0344】

これは、前述の結果と同様に、本発明の非水系電解液のジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis) と式 (I I-3a-1) に示した化合物等の環状ジスルホン酸エステル (又は、式 (I I-3a-15) に示した化合物等の環状ジスルホン酸エステル) を含有することで、これら添加剤が 1 サイクル目充電時に同 (1a-Cis)、式 (I I-3a-1) に示した化合物 (又は式 (I I-3a-15) に示した化合物) の順に負極上で還元分解することにより、負極表面に安定な被膜 (SEI) を形成するためと思われる。この反応被膜層が高イオン伝導性を有し、長期的に安定な SEI が負極表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制されるため、非水系電解液電池の初期不可逆容量が抑えられるだけでなく、長期耐久性や出力特性を向上させるものと推察される。また、式 (I I-3a-1) に示した化合物 (又は、式 (I I-3a-15) に示した化合物) により正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解が抑制されたものと推察される。

【0345】

また、実施例 4-4 と比較例 4-2 との比較、及び、実施例 4-17 と比較例 4-3 との比較から、シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis) と式 (I I-3a-1) に示した化合物とを含む非水系電解液電池の方が、トランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1a-Trans) と式 (I I-3a-1) に示した化合物とを含む非水系電解液電池よりも効果が高いことが確認されており、実施例 5-4 と比較例 5-2 との比較、及び、実施例 5-16 と比較例 5-3 との比較から、同様に、同 (1a-Cis) と式 (I I-3a-15) に示した化合物とを含む非水系電解液電池の方が、同 (1a-Trans) と式 (I I-3a-15) に示した化合物とを含む非水系電解液電池よりも良好な結果を示すことが確認された。これは、シス配座の (1a-Cis) とトランス配座の (1a-Trans) の還元分解反応の速度が異なるために、還元分解反応の選択性 (溶媒の分解の有無) に変化が生じ、それによって形成された SEI の主成分が変わり、最終的に SEI からもたらされる電池性能の向上効果に差が現れた結果と推察される。

【0346】

実施例 4-1 ～実施例 4-11 を比較すると、ジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis) や式 (I I-3a-1) に示した化合物の効果は、それぞれの含有量が 0.05 質量% である場合においても、僅かながら確認でき、イオン性錯体の含有量が 0.05 質量% から 0.1、0.8、1.0 質量% へと増えるにつれて高まることが確認された。

【0347】

ジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis) の含有量が 3.0 質量% の場合 (実施例 4-5) は、1.0 質量% の場合 (実施例 4-4) に比べて効果が僅かに減少し、5.0 質量% の場合 (実施例 4-6) は、1.0 質量% の場合に比べて大きく効果が減少した。これは、前述の実施例 1-1 ～実施例 1-11 と同様、ジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis) の含有量が 3.0 質量% 以上に達すると、非水系電解液の粘度が高まり、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられ、電池性能が低下し得るためと予想される。

【0348】

同様にジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis) や式 (I I-3a-15) に示した化合物のそれぞれの含有量を変更した実施例 5-1 ～実施例 5-11 においても、上述と同様の傾向が確認された。

【0349】

〔(I I I) 群化合物をさらに添加することについて〕

シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) と式 (I I-3 a-1) に示した化合物 (又は、式 (I I-3 a-1 5) に示した化合物) に加え、さらにトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) を含む非水系電解液を用いた実施例 4-1 3~4-1 5 (又は、実施例 5-1 2~5-1 4) の場合は、同 (1 a-C i s) と式 (I I-3 a-1) に示した化合物 (又は、式 (I I-3 a-1 5) に示した化合物) とを含む非水系電解液電池 (実施例 4-4 (又は、実施例 5-4)) に比べて、6 0℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を低下させる事なく、さらに 6 0℃貯蔵後放電容量 (0℃) を向上させる傾向があることが確認された。

【0350】

また、実施例 4-1 3~4-1 5 (又は、実施例 5-1 2~5-1 4) において、シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) に対するトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) の割合、すなわち、ジフルオロイオン性錯体 (1-T r a n s) /ジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) (質量比) が 0.002 から 0.004、0.01 へと大きくなるに従って、6 0℃長期サイクル後放電容量 (0℃) に悪影響を与えることなく 6 0℃貯蔵後放電容量 (0℃) が幾分向上する傾向が確認できた。

【0351】

また、(I V) 群の化合物として (5 a-T e t r a) を含有する場合であっても、トランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) をさらに含む場合は、6 0℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を低下させる事なく、さらに 6 0℃貯蔵後放電容量 (0℃) を向上させる傾向があることが確認された (例えば、実施例 4-2 2 と実施例 4-1 7 との比較、実施例 5-2 1 と実施例 5-1 6 との比較)。

【0352】

〔(I V) 群化合物をさらに添加することについて〕

ジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) と式 (I I-3 a-1) に示した化合物 (又は、式 (I I-3 a-1 5) に示した化合物) に加え、さらにテトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) を含む非水系電解液を用いた実施例 4-1 6~4-1 8 (又は、実施例 5-1 5~5-1 7) の場合は、同 (1 a-C i s) と式 (I I-3 a-1) に示した化合物 (又は、式 (I I-3 a-1 5) に示した化合物) とを含む非水系電解液電池 (実施例 4-4 (又は、実施例 5-4)) に比べて、6 0℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5 C レート特性 (2 5℃) や 6 0℃貯蔵後放電容量 (0℃) を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量を低減できることが確認された。

【0353】

また、実施例 4-1 6~4-1 8 (又は、実施例 5-1 5~5-1 7) において、シス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 a-C i s) に対するテトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) の割合、すなわち、テトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) /ジフルオロイオン性錯体 (1-C i s) (質量比) が 0.07 から、0.14、0.20 へと大きくなるのに伴って、6 0℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5 C レート特性 (2 5℃) や 6 0℃貯蔵後放電容量 (0℃) を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量をより低減できる傾向が確認された。

【0354】

また、(I I I) 群の化合物としてジフルオロイオン性錯体 (1 a-T r a n s) を含有する場合であっても、テトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a) をさらに含む場合は、6 0℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5 C レート特性 (2 5℃) や 6 0℃貯蔵後放電容量 (0℃) を損なうことなく、電解液保存時のガス発生量を低減できることが確認された (例えば、実施例 4-2 2 と実施例 4-1 4 との比較、実施例 5-2 1 と実施例 5-1 3 との比較)。

【0355】

〔(I) 群~(I V) 群化合物の種類を変更した実施例について〕

(I) 群化合物として合成例 3 のシス配座のジフルオロイオン性錯体 (1 b-C i s) を用いたり、(I I) 群化合物として式 (I I-3 b-1) に示した化合物 (又は、式 (

10

20

30

40

50

II-3a-10) に示した化合物) を用いたり、(III) 群化合物として合成例 3 のトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1b-Trans) を用いたり、(IV) 群化合物として合成例 5 のテトラフルオロイオン性錯体 (5b-Tetra) を用いたりした、実施例 4-26 ~ 実施例 4-39 (又は、実施例 5-25 ~ 実施例 5-28) においても、上述と同様に、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃)、60℃長期サイクル後の 5C レート特性 (25℃)、60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) (及び電解液保存時のガス発生量の低減) を示した。

【0356】

〔(V) 群化合物をさらに添加することについて〕

合成例 1 のシス配座のジフルオロイオン性錯体 (1a-Cis)、式 (II-3a-1) に示した化合物 (又は、式 (II-3a-15) に示した化合物)、合成例 1 のトランス配座のジフルオロイオン性錯体 (1a-Trans)、合成例 2 に示されるテトラフルオロイオン性錯体 (5a-Tetra) に加え、さらに VC や VEC、EEC、FEC といった (V) 群を含む非水系電解液を用いた実施例 4-40 ~ 4-51 (又は、実施例 5-29 ~ 5-40) の場合は、同 (1a-Cis)、式 (II-3a-1) に示した化合物 (又は、式 (II-3a-15) に示した化合物)、同 (1a-Trans)、同 (5a-Tetra) とを含む非水系電解液電池 (実施例 4-22 (又は、実施例 5-21)) に比べて、該 (V) 群の添加量にもよるが、60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) や 5C レート特性 (25℃) や 60℃貯蔵後放電容量 (0℃) が向上する傾向があることが確認された。(V) 群の添加量が多いと、非水系電解液の粘度が高まり、非水系電解液電池内でのカチオンの移動が妨げられ、電池性能が低下している傾向も散見された。

【0357】

<本発明の非水系電解液 No. 6-1 ~ 6-35、No. 7-1 ~ 7-53 の調製>

本発明の非水系電解液 No. 6-1 ~ 6-35、No. 7-1 ~ 7-53 についても、前述の非水系電解液 No. 1-1 ~ 1-56 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒として EC、EMC (体積比 1:2) に、電解質として、LiPF₆ を濃度が 1mol/リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表 11、12 に記載の通り、本発明に係る種々のイオン性錯体/EMC 溶液や前述 (II) 群の化合物等を該表 11、12 に記載したように所定量加えることで、非水系電解液 No. 6-1 ~ 6-35、No. 7-1 ~ 7-53 をそれぞれ調製した。なお表中において、Butane-DMS は 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートを意味し、Propane-DMS は 1, 3-プロパンジオールジメタンスルホネートを意味し、2-Butene-DMS は 2-ブテン-1, 4-ジオールジメタンスルホネートを意味し、2-Butene-DES は 2-ブテン-1, 4-ジオールジエタンスルホネートを意味し、2-Butyne-DMS は 2-ブチン-1, 4-ジオールジメタンスルホネートを意味する。

【0358】

<比較電解液 No. 6-1 ~ 6-3、No. 7-1 ~ 7-6 の調製>

比較例に用いる比較電解液 No. 6-1 ~ 6-3、No. 7-1 ~ 7-6 については、前述の比較電解液 No. 1-4 ~ 1-6 と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒として EC、EMC (体積比 1:2) に、電解質として LiPF₆ を濃度が 1mol/リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表 11、12 に記載の通り、種々のイオン性錯体/EMC 溶液や上述 (II) 群の化合物等を該表 11、12 に記載したように所定量加えることで、比較電解液 No. 6-1 ~ 6-3、No. 7-1 ~ 7-6 をそれぞれ調製した。

【0359】

【表 1 1】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.6-1	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.6-2		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.6-3		1.0		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.6-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.6-5		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.6-6		1.0		5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.6-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—
電解液No.6-8		1.0		1.0		0.004	0.004	—	—	—	—	—
電解液No.6-9		1.0		1.0		0.01	0.01	—	—	—	—	—
電解液No.6-10	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—
電解液No.6-11		1.0		1.0	—	—	—		0.14	0.14	—	—
電解液No.6-12		1.0		1.0	—	—	—		0.20	0.20	—	—
電解液No.6-13	合成例1 (1a-Cis)	0.5	Butane-DMS	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	—	—
電解液No.6-14		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—
電解液No.6-15		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	—	—
電解液No.6-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.6-17		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—
電解液No.6-18		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—
電解液No.6-19		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—
電解液No.6-20	合成例1 (1a-Cis)	0.5	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
	合成例3 (1b-Cis)	0.5		0.5		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.6-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
			Propane-DMS	0.5								
電解液No.6-22	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
					合成例3 (1b-Trans)	0.002	0.002					
電解液No.6-23	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—
								合成例5 (5b-Tetra)	0.07	0.07		
電解液No.6-24	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1
電解液No.6-25		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.6-26		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.6-27	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1
電解液No.6-28		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.6-29		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.6-30	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1
電解液No.6-31		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.6-32		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.6-33	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5
電解液No.6-34		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0
電解液No.6-35		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0
比較電解液No.1-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.1-3	合成例1 (1a-Cis)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
比較電解液No.6-1	—	—	Butane-DMS	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.6-2	—	—	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.6-3	—	—	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—

【0 3 6 0】

10

20

30

【表 1 2】

電解液 No.	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錫体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錫体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物	含有量 (質量%)
電解液No.7-1	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.7-2		1.0		0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.7-3		1.0		0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.7-4		1.0		1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.7-5		1.0		2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.7-6		1.0		5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.7-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	-	-	-	-	-
電解液No.7-8		1.0		1.0		0.004	0.004	-	-	-	-	-
電解液No.7-9		1.0		1.0		0.01	0.01	-	-	-	-	-
電解液No.7-10	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	-	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	-	-
電解液No.7-11		1.0		1.0		-	-		0.14	0.14	-	-
電解液No.7-12		1.0		1.0		-	-		0.20	0.20	-	-
電解液No.7-13	合成例1 (1a-Cis)	0.5	2-Butene-DMS	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	-	-
電解液No.7-14		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	-	-
電解液No.7-15		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	-	-
電解液No.7-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	-	-
電解液No.7-17		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	-	-
電解液No.7-18		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	-	-
電解液No.7-19		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	-	-
電解液No.7-20		1.0		1.0		-	-		-	-	-	-
電解液No.7-21	合成例1 (1a-Cis)	0.5	2-Butyne-DMS	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	-	-
電解液No.7-22		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	-	-
電解液No.7-23		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	-	-
電解液No.7-24		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	-	-
電解液No.7-25		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	-	-
電解液No.7-26	合成例1 (1a-Cis)	0.5	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
	合成例3 (1b-Cis)	0.5		0.5		0.004	0.004		0.14	0.14	-	-
電解液No.7-27	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.7-28	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.7-29	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	-	-
電解液No.7-30	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1
電解液No.7-31	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.7-32	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.7-33	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1
電解液No.7-34		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.7-35		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.7-36	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1
電解液No.7-37		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.7-38		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.7-39	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5
電解液No.7-40		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0
電解液No.7-41		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0
電解液No.7-42	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butyne-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	0.1
電解液No.7-43		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.7-44		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.7-45	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butyne-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	0.1
電解液No.7-46		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.7-47		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.7-48	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butyne-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	0.1
電解液No.7-49		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		1.0
電解液No.7-50		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		3.0
電解液No.7-51	合成例1 (1a-Cis)	1.0	2-Butyne-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	0.5
電解液No.7-52		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		2.0
電解液No.7-53		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14		5.0
比較電解液No.7-1	-	-	2-Butene-DMS	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.7-2	-	-	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.7-3	-	-	2-Butene-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.7-4	-	-	2-Butyne-DMS	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.7-5	-	-	2-Butyne-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.7-6	-	-	2-Butyne-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-

【0 3 6 1】

＜実施例 6-1～実施例 6-35、実施例 7-1～実施例 7-53、及び比較例 6-1～比較例 6-3、比較例 7-1～比較例 7-6 ー非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例 1-1～1-56、及び比較例 1-1～1-6に係る非水系電解液電池と同様の手順にて、試験用NMC正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表11に記載の非水系電解液No. 6-1～6-35、比較電解液No. 6-1～6-3、表12に記載の非水系電解液No. 7-1～7-53、比較電解液No. 7-1～7-6をそれぞれ含浸させ、実施例 6-1～実施例 6-35、実施例 7-1～実施例 7-53、及び比較例 6-1～比較例 6-3、比較例 7-1～比較例 7-6に係る非水系電解液電池を作製した。これら非水系電

10

20

30

40

50

解液電池については、前述の実施例 1-1～1-56、及び比較例 1-1～1-6 と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 60℃500 サイクル後の低温特性 (0℃)

〔評価 2〕 60℃500 サイクル後の 5C レート特性

〔評価 3〕 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃)

【0362】

実施例 6-1～実施例 6-35、実施例 7-1～実施例 7-53、及び比較例 6-1～比較例 6-3、比較例 7-1～比較例 7-6 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕については、比較例 1-1 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕での結果を 100 としたときの相対値として表 13、表 14 にそれぞれ示す。

【0363】

【表 13】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 5C レート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例 6-1	電解液 No. 6-1	128.3	119.2	117.2
実施例 6-2	電解液 No. 6-2	131.7	126.8	118.0
実施例 6-3	電解液 No. 6-3	133.0	127.4	124.3
実施例 6-4	電解液 No. 6-4	133.8	127.8	124.7
実施例 6-5	電解液 No. 6-5	132.1	126.0	123.7
実施例 6-6	電解液 No. 6-6	128.6	119.1	116.5
実施例 6-7	電解液 No. 6-7	134.5	128.1	125.0
実施例 6-8	電解液 No. 6-8	135.9	128.4	125.1
実施例 6-9	電解液 No. 6-9	137.1	128.7	125.2
実施例 6-10	電解液 No. 6-10	134.7	128.0	125.1
実施例 6-11	電解液 No. 6-11	136.1	128.8	125.3
実施例 6-12	電解液 No. 6-12	136.2	128.3	125.2
実施例 6-13	電解液 No. 6-13	126.9	125.2	123.2
実施例 6-14	電解液 No. 6-14	131.6	126.9	124.0
実施例 6-15	電解液 No. 6-15	132.8	127.1	124.1
実施例 6-16	電解液 No. 6-16	136.4	130.4	125.8
実施例 6-17	電解液 No. 6-17	133.2	127.7	124.8
実施例 6-18	電解液 No. 6-18	132.8	127.2	124.5
実施例 6-19	電解液 No. 6-19	127.5	122.4	119.0
実施例 6-20	電解液 No. 6-20	136.2	130.0	124.8
実施例 6-21	電解液 No. 6-21	136.0	130.1	125.2
実施例 6-22	電解液 No. 6-22	136.3	130.2	125.5
実施例 6-23	電解液 No. 6-23	135.9	129.9	125.0
実施例 6-24	電解液 No. 6-24	136.2	130.3	127.2
実施例 6-25	電解液 No. 6-25	139.8	133.7	128.9
実施例 6-26	電解液 No. 6-26	135.4	129.2	126.8
実施例 6-27	電解液 No. 6-27	135.2	129.4	126.3
実施例 6-28	電解液 No. 6-28	138.9	132.8	128.0
実施例 6-29	電解液 No. 6-29	134.5	128.3	125.9
実施例 6-30	電解液 No. 6-30	135.5	129.7	126.6
実施例 6-31	電解液 No. 6-31	139.1	133.0	128.3
実施例 6-32	電解液 No. 6-32	134.8	128.6	126.1
実施例 6-33	電解液 No. 6-33	135.9	130.1	126.9
実施例 6-34	電解液 No. 6-34	139.6	133.4	128.7
実施例 6-35	電解液 No. 6-35	135.2	128.9	126.5
比較例 6-1	比較電解液 No. 6-1	120.4	112.4	109.1
比較例 6-2	比較電解液 No. 6-2	124.2	114.9	115.2
比較例 6-3	比較電解液 No. 6-3	126.8	116.7	117.0

【0364】

【表 1 4】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例7-1	電解液No.7-1	128.0	119.1	116.9
実施例7-2	電解液No.7-2	131.5	126.7	117.7
実施例7-3	電解液No.7-3	132.8	127.3	124.0
実施例7-4	電解液No.7-4	133.6	127.7	124.3
実施例7-5	電解液No.7-5	131.9	125.9	123.4
実施例7-6	電解液No.7-6	128.3	119.0	116.3
実施例7-7	電解液No.7-7	134.3	128.0	124.7
実施例7-8	電解液No.7-8	135.6	128.3	124.8
実施例7-9	電解液No.7-9	136.8	128.6	124.9
実施例7-10	電解液No.7-10	134.5	127.9	124.8
実施例7-11	電解液No.7-11	135.8	128.7	125.0
実施例7-12	電解液No.7-12	135.9	128.2	124.9
実施例7-13	電解液No.7-13	126.6	125.1	122.9
実施例7-14	電解液No.7-14	131.4	126.8	123.7
実施例7-15	電解液No.7-15	132.6	127.0	123.8
実施例7-16	電解液No.7-16	136.1	130.3	125.5
実施例7-17	電解液No.7-17	133.0	127.6	124.5
実施例7-18	電解液No.7-18	132.6	127.1	124.2
実施例7-19	電解液No.7-19	127.2	122.2	118.7
実施例7-20	電解液No.7-20	133.9	128.6	124.6
実施例7-21	電解液No.7-21	126.9	125.3	123.1
実施例7-22	電解液No.7-22	131.7	127.0	123.9
実施例7-23	電解液No.7-23	132.9	127.2	124.0
実施例7-24	電解液No.7-24	136.5	130.5	125.7
実施例7-25	電解液No.7-25	133.3	127.8	124.7
実施例7-26	電解液No.7-26	135.9	129.9	124.5
実施例7-27	電解液No.7-27	135.7	130.0	124.9
実施例7-28	電解液No.7-28	136.0	130.1	125.2
実施例7-29	電解液No.7-29	135.6	129.8	124.7
実施例7-30	電解液No.7-30	135.9	130.2	126.9
実施例7-31	電解液No.7-31	139.5	133.5	128.7
実施例7-32	電解液No.7-32	135.2	129.1	126.5
実施例7-33	電解液No.7-33	135.0	129.3	126.1
実施例7-34	電解液No.7-34	138.6	132.6	127.8
実施例7-35	電解液No.7-35	134.2	128.2	125.7
実施例7-36	電解液No.7-36	135.2	129.5	126.3
実施例7-37	電解液No.7-37	138.9	132.9	128.0
実施例7-38	電解液No.7-38	134.5	128.4	125.9
実施例7-39	電解液No.7-39	135.6	129.9	126.7
実施例7-40	電解液No.7-40	139.3	133.3	128.4
実施例7-41	電解液No.7-41	134.9	128.8	126.3
実施例7-42	電解液No.7-42	136.2	130.4	127.1
実施例7-43	電解液No.7-43	139.9	133.8	128.8
実施例7-44	電解液No.7-44	135.5	129.3	126.7
実施例7-45	電解液No.7-45	135.3	129.5	126.2
実施例7-46	電解液No.7-46	138.9	132.9	127.9
実施例7-47	電解液No.7-47	134.6	128.4	125.8
実施例7-48	電解液No.7-48	135.6	129.8	126.5
実施例7-49	電解液No.7-49	139.2	133.1	128.2
実施例7-50	電解液No.7-50	134.8	128.7	126.1
実施例7-51	電解液No.7-51	136.0	130.2	126.8
実施例7-52	電解液No.7-52	139.6	133.5	128.6
実施例7-53	電解液No.7-53	135.2	129.0	126.4
比較例7-1	比較電解液No.7-1	120.2	112.3	108.9
比較例7-2	比較電解液No.7-2	123.8	114.9	114.9
比較例7-3	比較電解液No.7-3	126.6	116.5	116.8
比較例7-4	比較電解液No.7-4	120.5	112.5	109.0
比較例7-5	比較電解液No.7-5	124.0	115.1	115.4
比較例7-6	比較電解液No.7-6	126.9	116.8	117.0

表11～表14の結果から、本発明の非水系電解液の必須成分である上記(I)群化合物と(II)群化合物を含有する実施例6-1～6-35及び実施例7-1～7-53は、それらをいずれも含まない比較例1-1や、それらのうち(I)群化合物を含有しない比較例6-1～6-3、比較例7-1～7-6や、それらのうち(II)群化合物を含有しない比較例1-2、1-3に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、及び、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を示した。

【0366】

これは、前述の結果と同様に、本発明の非水系電解液のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と鎖状ジスルホン酸エステルを含有することで、これら添加剤が1サイクル目充電時にジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)、鎖状ジスルホン酸エステルの順に負極上で還元分解することにより、負極表面に安定な被膜(SEI)を形成するためと思われる。この反応被膜層が高イオン伝導性を有し、長期的に安定なSEIが負極表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制されるため、非水系電解液電池の初期不可逆容量が抑えられるだけでなく、長期耐久性や出力特性を向上させるものと推察される。また、鎖状ジスルホン酸エステルにより正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解が抑制されたものと推察される。それ以外の傾向も、上述の結果と同様であった。

【0367】

<本発明の非水系電解液No. 8-1～8-27、No. 9-1～9-27の調製>

本発明の非水系電解液No. 8-1～8-27、No. 9-1～9-27についても、前述の非水系電解液No. 1-1～1-56と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒としてEC、EMC(体積比1:2)に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol/リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表15、16に記載の通り、本発明に係る種々のイオン性錯体/EMC溶液や前述(II)群の化合物等を該表15、16に記載したように所定量加えることで、非水系電解液No. 8-1～8-27、No. 9-1～9-27をそれぞれ調製した。

【0368】

<比較電解液No. 8-1～8-3、No. 9-1～9-3の調製>

比較例に用いる比較電解液No. 8-1～8-3、No. 9-1～9-3については、前述の比較電解液No. 1-4～1-6と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒としてEC、EMC(体積比1:2)に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol/リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表15、16に記載の通り、種々のイオン性錯体/EMC溶液や上述(II)群の化合物等を該表15、16に記載したように所定量加えることで、比較電解液No. 8-1～8-3、No. 9-1～9-3をそれぞれ調製した。

【0369】

【表 15】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.8-1	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.8-2		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.8-3		1.0		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.8-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.8-5		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.8-6	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.8-7		1.0		1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—
電解液No.8-8		1.0		1.0		0.004	0.004	—	—	—	—	—
電解液No.8-9		1.0		1.0		0.01	0.01	—	—	—	—	—
電解液No.8-10	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—
電解液No.8-11		1.0		1.0	—	—	—		0.14	0.14	—	—
電解液No.8-12		1.0		1.0	—	—	—		0.20	0.20	—	—
電解液No.8-13	合成例1 (1a-Cis)	0.5	式(II-5a-1)	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	—	—
電解液No.8-14		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—
電解液No.8-15		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	—	—
電解液No.8-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.8-17		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—
電解液No.8-18		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—
電解液No.8-19		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—
電解液No.8-20	合成例1 (1a-Cis)	0.5	式(II-5a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
電解液No.8-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
			式(II-5a-2)	0.5								
電解液No.8-22	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
					合成例3 (1b-Trans)	0.002	0.002					
電解液No.8-23	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—
								合成例5 (5b-Tetra)	0.07	0.07		
電解液No.8-24	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-5a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.8-25		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.8-26		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.8-27		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
比較電解液No.1-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.1-3	合成例1 (1a-Cis)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
比較電解液No.8-1	—	—	式(II-5a-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.8-2	—	—	式(II-5a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.8-3	—	—	式(II-5a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—

【0370】

10

20

30

【表 16】

電解液 No.	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物	含有量 (質量%)
電解液No.9-1	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.9-2		1.0		0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.9-3		1.0		0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.9-4		1.0		1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.9-5		1.0		2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.9-6		1.0		5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.9-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	-	-	-	-	-
電解液No.9-8		1.0		1.0		0.004	0.004	-	-	-	-	-
電解液No.9-9		1.0		1.0		0.01	0.01	-	-	-	-	-
電解液No.9-10	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	1.0	-	-	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	-	-
電解液No.9-11		1.0		1.0	-	-	-		0.14	0.14	-	-
電解液No.9-12		1.0		1.0	-	-	-		0.20	0.20	-	-
電解液No.9-13	合成例1 (1a-Cis)	0.5	スクシノニトリル	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	-	-
電解液No.9-14		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	-	-
電解液No.9-15		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	-	-
電解液No.9-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	-	-
電解液No.9-17		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	-	-
電解液No.9-18		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	-	-
電解液No.9-19		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	-	-
電解液No.9-20	合成例1 (1a-Cis)	0.5	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
電解液No.9-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
			アジボニトリル	0.5								
電解液No.9-22	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
					合成例3 (1b-Trans)	0.002	0.002					
電解液No.9-23	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	-	-
								合成例5 (5b-Tetra)	0.07	0.07		
電解液No.9-24	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.9-25		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.9-26		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.9-27		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
比較電解液No.9-1	-	-	スクシノニトリル	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.9-2	-	-	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.9-3	-	-	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-

【0371】

＜実施例8-1～実施例8-27、実施例9-1～実施例9-27、及び比較例8-1～比較例8-3、比較例9-1～比較例9-3 ー非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池と同様の手順にて、試験用NMC正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表15に記載の非水系電解液No. 8-1～8-27、比較電解液No. 8-1～8-3、表16に記載の非水系電解液No. 9-1～9-27、比較電解液No. 9-1～9-3をそれぞれ含浸させ、実施例8-1～実施例8-27、実施例9-1～実施例9-27、及び比較例8-1～比較例8-3、比較例9-1～比較例9-3に係る非水系電解液電池を作製した。これら非水系電解液電池については、前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価1〕 60℃500サイクル後の低温特性（0℃）

〔評価2〕 60℃500サイクル後の5Cレート特性

〔評価3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

【0372】

実施例8-1～実施例8-27、実施例9-1～実施例9-27、及び比較例8-1～比較例8-3、比較例9-1～比較例9-3に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕については、比較例1-1に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕での結果を100としたときの相対値として表17、表18にそれぞれ示す。

【0373】

10

20

30

40

【表 17】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後 の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後 の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後 の低温特性(0℃)
実施例8-1	電解液No.8-1	128.1	119.5	117.1
実施例8-2	電解液No.8-2	131.6	127.2	117.9
実施例8-3	電解液No.8-3	132.9	127.8	124.2
実施例8-4	電解液No.8-4	133.5	128.1	124.3
実施例8-5	電解液No.8-5	132.0	126.4	123.6
実施例8-6	電解液No.8-6	128.4	119.4	116.4
実施例8-7	電解液No.8-7	134.4	128.5	124.8
実施例8-8	電解液No.8-8	135.8	128.8	124.9
実施例8-9	電解液No.8-9	137.0	129.1	125.0
実施例8-10	電解液No.8-10	134.6	128.4	124.9
実施例8-11	電解液No.8-11	136.0	129.2	125.1
実施例8-12	電解液No.8-12	136.1	128.7	125.0
実施例8-13	電解液No.8-13	126.7	125.6	123.1
実施例8-14	電解液No.8-14	131.5	127.3	123.9
実施例8-15	電解液No.8-15	132.7	127.5	124.0
実施例8-16	電解液No.8-16	136.3	130.8	125.6
実施例8-17	電解液No.8-17	133.1	128.1	124.7
実施例8-18	電解液No.8-18	132.7	127.6	124.4
実施例8-19	電解液No.8-19	127.3	122.7	118.9
実施例8-20	電解液No.8-20	136.1	130.4	124.7
実施例8-21	電解液No.8-21	135.9	130.5	125.0
実施例8-22	電解液No.8-22	136.2	130.6	125.3
実施例8-23	電解液No.8-23	135.8	130.3	124.8
実施例8-24	電解液No.8-24	139.7	134.1	128.8
実施例8-25	電解液No.8-25	138.7	133.2	127.9
実施例8-26	電解液No.8-26	139.0	133.4	128.2
実施例8-27	電解液No.8-27	139.4	133.8	128.5
比較例1-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例1-2	比較電解液No.1-2	125.1	117.8	114.9
比較例1-3	比較電解液No.1-3	124.7	116.2	108.2
比較例8-1	比較電解液No.8-1	120.3	112.8	109.0
比較例8-2	比較電解液No.8-2	124.6	115.2	115.5
比較例8-3	比較電解液No.8-3	126.7	117.0	116.9

【0374】

【表 18】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例9-1	電解液No.9-1	127.9	119.1	116.8
実施例9-2	電解液No.9-2	131.3	126.7	117.6
実施例9-3	電解液No.9-3	132.6	127.3	123.9
実施例9-4	電解液No.9-4	133.4	127.6	124.2
実施例9-5	電解液No.9-5	131.7	125.9	123.3
実施例9-6	電解液No.9-6	128.2	119.0	116.1
実施例9-7	電解液No.9-7	134.1	128.0	124.6
実施例9-8	電解液No.9-8	135.5	128.3	124.7
実施例9-9	電解液No.9-9	136.7	128.6	124.8
実施例9-10	電解液No.9-10	134.3	127.9	124.7
実施例9-11	電解液No.9-11	135.7	128.7	124.9
実施例9-12	電解液No.9-12	135.8	128.2	124.8
実施例9-13	電解液No.9-13	126.5	125.1	122.8
実施例9-14	電解液No.9-14	131.2	126.8	123.6
実施例9-15	電解液No.9-15	132.4	127.0	123.7
実施例9-16	電解液No.9-16	136.0	130.3	125.4
実施例9-17	電解液No.9-17	132.8	127.6	124.4
実施例9-18	電解液No.9-18	132.4	127.1	124.1
実施例9-19	電解液No.9-19	127.1	122.2	118.6
実施例9-20	電解液No.9-20	135.8	129.9	124.4
実施例9-21	電解液No.9-21	135.6	130.0	124.8
実施例9-22	電解液No.9-22	135.9	130.1	125.1
実施例9-23	電解液No.9-23	135.5	129.8	124.6
実施例9-24	電解液No.9-24	139.4	133.5	128.5
実施例9-25	電解液No.9-25	138.5	132.6	127.7
実施例9-26	電解液No.9-26	138.7	132.9	127.9
実施例9-27	電解液No.9-27	139.1	133.3	128.3
比較例9-1	比較電解液No.9-1	120.0	112.3	108.7
比較例9-2	比較電解液No.9-2	124.1	114.7	115.2
比較例9-3	比較電解液No.9-3	126.4	116.5	116.7

【0375】

表15～表18の結果から、本発明の非水系電解液の必須成分である上記（I）群化合物と（II）群化合物を含有する実施例8-1～8-27及び実施例9-1～9-27は、それらをいずれも含まない比較例1-1や、それらのうち（I）群化合物を含有しない比較例8-1～8-3、比較例9-1～9-3や、それらのうち（II）群化合物を含有しない比較例1-2、1-3に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性（0℃）、60℃長期サイクル後の5Cレート特性（25℃）、及び、60℃貯蔵後の低温特性（0℃）を示した。

【0376】

これは、前述の結果と同様に、本発明の非水系電解液のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）と環状ジスルホン酸無水物（又は、ニトリル基含有化合物）を含有することで、これら添加剤が1サイクル目充電時にジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）、環状ジスルホン酸無水物（又は、ニトリル基含有化合物）の順に負極上で還元分解することにより、負極表面に安定な被膜（SEI）を形成するためと思われる。この反応被膜層が高イオン伝導性を有し、長期的に安定なSEIが負極表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制されるため、非水系電解液電池の初期不可逆容量が抑えられるだけでなく、長期耐久性や出力特性を向上させるものと推察される。また、環状ジスルホン酸無水物（又は、ニトリル基含有化合物）により正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解が抑制されたものと推察される。それ以外の傾向も、上述の結果と同様であった。

【0377】

＜本発明の非水系電解液No. 10-1～10-27、No. 11-1～11-27、N

o. 12-1~12-26の調製>

本発明の非水系電解液No. 10-1~10-27、No. 11-1~11-27、No. 12-1~12-26についても、非水系電解液No. 1-1~1-56と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒としてEC、EMC（体積比1：2）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol／リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表19~21に記載の通り、本発明に係る種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（II）群の化合物等を該表19~21に記載したように所定量加えることで、以下に示す非水系電解液No. No. 10-1~10-27、No. 11-1~11-27、No. 12-1~12-26をそれぞれ調製した。なお表中において、TMSPはリン酸トリス（トリメチルシリル）を意味し、TMSBはホウ酸トリス（トリメチルシリル）を意味する。

10

【0378】

<比較電解液No. 10-1~10-3、No. 11-1~11-3、No. 12-1~12-9の調製>

比較例に用いる比較電解液No. 10-1~10-3、No. 11-1~11-3、No. 12-1~12-9については、前述の比較電解液No. 1-4~1-6と同様の手順にて調製した。すなわち、非水系溶媒としてEC、EMC（体積比1：2）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1mol／リットルになるように溶解、調製した後で、後述の表19~21に記載の通り、種々のイオン性錯体／EMC溶液や上述（II）群の化合物等を該表19~21に記載したように所定量加えることで、比較電解液No. 10-1~10-3、No. 11-1~11-3、No. 12-1~12-9をそれぞれ調製した。

20

【0379】

【表19】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.10-1	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
電解液No.10-2		1.0		0.1	-	-	-	-	-	-	-	
電解液No.10-3		1.0		0.5	-	-	-	-	-	-	-	
電解液No.10-4		1.0		1.0	-	-	-	-	-	-	-	
電解液No.10-5		1.0		2.0	-	-	-	-	-	-	-	
電解液No.10-6		1.0		5.0	-	-	-	-	-	-	-	
電解液No.10-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	-	-	-	-	-
電解液No.10-8		1.0		1.0		0.004	0.004	-	-	-	-	-
電解液No.10-9		1.0		1.0		0.01	0.01	-	-	-	-	-
電解液No.10-10	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP	1.0	-	-	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	-	-
電解液No.10-11		1.0		1.0	-	-	-		0.14	0.14	-	-
電解液No.10-12		1.0		1.0	-	-	-		0.20	0.20	-	-
電解液No.10-13	合成例1 (1a-Cis)	0.5	TMSP	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	-	-
電解液No.10-14		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	-	-
電解液No.10-15		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	-	-
電解液No.10-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	-	-
電解液No.10-17		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	-	-
電解液No.10-18		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	-	-
電解液No.10-19		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	-	-
電解液No.10-20	合成例1 (1a-Cis)	0.5	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
電解液No.10-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP 式(II-5a-2)	0.5 0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.10-22	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans) 合成例3 (1b-Trans)	0.002 0.002	0.002 0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.10-23	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra) 合成例5 (5b-Tetra)	0.07 0.07	0.07 0.07	-	-
電解液No.10-24	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.10-25		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.10-26		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.10-27		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
比較電解液No.1-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.1-3	合成例1 (1a-Cis)	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
比較電解液No.10-1	-	-	TMSP	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.10-2	-	-	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.10-3	-	-	TMSP	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-

30

40

50

【0380】

【表20】

電解液 No.	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物	含有量 (質量%)
電解液No.11-1	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.11-2		1.0		0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.11-3		1.0		0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.11-4		1.0		1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.11-5		1.0		2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.11-6		1.0		5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
電解液No.11-7	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	—	—	—	—	—
電解液No.11-8		1.0		1.0		0.004	0.004	—	—	—	—	—
電解液No.11-9		1.0		1.0		0.01	0.01	—	—	—	—	—
電解液No.11-10	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	1.0	—	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—
電解液No.11-11		1.0		1.0	—	—	—		0.14	0.14	—	—
電解液No.11-12		1.0		1.0	—	—	—		0.20	0.20	—	—
電解液No.11-13	合成例1 (1a-Cis)	0.5	TMSB	0.1	合成例1 (1a-Trans)	0.001	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.035	0.07	—	—
電解液No.11-14		0.5		1.0		0.0025	0.005		0.06	0.12	—	—
電解液No.11-15		1.0		0.1		0.002	0.002		0.07	0.07	—	—
電解液No.11-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.11-17		1.0		2.0		0.01	0.01		0.20	0.20	—	—
電解液No.11-18		3.0		1.0		0.015	0.005		0.36	0.12	—	—
電解液No.11-19		3.0		2.0		0.03	0.01		0.60	0.20	—	—
電解液No.11-20	合成例1 (1a-Cis)	0.5	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
	合成例3 (1b-Cis)	0.5										
電解液No.11-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	0.5	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
			式(II-5a-2)	0.5								
電解液No.11-22	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.002	0.002	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	—	—
					合成例3 (1b-Trans)	0.002	0.002					
電解液No.11-23	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.07	0.07	—	—
								合成例5 (5b-Tetra)	0.07	0.07		
電解液No.11-24	合成例1 (1a-Cis)	1.0	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.11-25		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.11-26		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.11-27		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
比較電解液No.11-1	—	—	TMSB	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.11-2	—	—	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.11-3	—	—	TMSB	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—

【0381】

10

20

【表 2 1】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錫体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錫体 / Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.4-12	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	—	—	合成例2 (5a-Tetra)	—	—	—	—
電解液No.12-1		1.0		1.0		0.004	0.004		—	—	—	—
電解液No.4-32		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.12-2		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.12-3		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.12-4		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.12-5	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3b-2)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	FEC	2.0
電解液No.12-6		1.0		1.0		—	—		—	—	—	—
電解液No.12-7		1.0		1.0		0.004	0.004		—	—	—	—
電解液No.12-8		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.12-9		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.12-10		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.12-11	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3c-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.12-12		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
電解液No.12-13		1.0		1.0		—	—		—	—	—	—
電解液No.12-14		1.0		1.0		0.004	0.004		—	—	—	—
電解液No.12-15		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.12-16		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.12-17	合成例1 (1a-Cis)	1.0	マロノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.12-18		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.12-19		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
電解液No.12-20		1.0		1.0		—	—		—	—	—	—
電解液No.12-21		1.0		1.0		0.004	0.004		—	—	—	—
電解液No.12-22		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	—	—
電解液No.12-23	合成例1 (1a-Cis)	1.0		1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.12-24		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.12-25		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.12-26		1.0		1.0		0.004	0.004		0.14	0.14	FEC	2.0
比較電解液No.4-4	—	—	式(II-3b-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.4-5	—	—	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.4-6	—	—	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—
比較電解液No.12-1	—	—	式(II-3b-2)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.12-2	—	—	式(II-3b-2)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.12-3	—	—	式(II-3b-2)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—
比較電解液No.12-4	—	—	式(II-3c-1)	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.12-5	—	—	式(II-3c-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.12-6	—	—	式(II-3c-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—
比較電解液No.12-7	—	—	マロノニトリル	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.12-8	—	—	マロノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	—	—	—	—	—
比較電解液No.12-9	—	—	マロノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.0	—	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	—	—	—

【0382】

＜実施例10-1～実施例10-27、実施例11-1～実施例11-27、実施例12-1～実施例12-26及び比較例10-1～比較例10-3、比較例11-1～比較例11-3、比較例12-1～比較例12-9 —非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-5に係る非水系電解液電池と同様の手順にて、試験用NMC正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表19に記載の非水系電解液No. 10-1～10-27、比較電解液No. 10-1～10-3、表20に記載の非水系電解液No. 11-1～11-27、比較電解液No. 11-1～11-3、表21に記載の非水系電解液No. 12-1～12-26、比較電解液No. 12-1～12-9をそれぞれ含浸させ、実施例10-1～実施例10-27、実施例11-1～実施例11-27、実施例12-1～実施例12-26、及び比較例10-1～比較例10-3、比較例11-1～比較例11-3、比較例12-1～比較例12-9に係る非水系電解液電池を作製した。これら非水系電解液電池については、前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価1〕 60℃500サイクル後の低温特性（0℃）

〔評価2〕 60℃500サイクル後の5Cレート特性

〔評価3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

【0383】

実施例10-1～実施例10-27、実施例11-1～実施例11-27、実施例4-12、実施例4-32、実施例12-1～実施例12-26及び比較例10-1～比較例

10

20

30

40

50

10-3、比較例11-1～比較例11-3、比較例4-4～4-6、比較例12-1～比較例12-9に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕については、比較例1-1に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕での結果を100としたときの相対値として表22～表24にそれぞれ示す。

【0384】

【表22】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例10-1	電解液No.10-1	127.6	118.8	116.5
実施例10-2	電解液No.10-2	131.1	126.5	117.3
実施例10-3	電解液No.10-3	132.4	127.0	123.5
実施例10-4	電解液No.10-4	133.4	127.4	124.0
実施例10-5	電解液No.10-5	131.5	125.7	122.9
実施例10-6	電解液No.10-6	127.9	118.7	115.8
実施例10-7	電解液No.10-7	133.8	127.7	124.2
実施例10-8	電解液No.10-8	135.2	128.0	124.3
実施例10-9	電解液No.10-9	136.4	128.3	124.4
実施例10-10	電解液No.10-10	134.0	127.6	124.3
実施例10-11	電解液No.10-11	135.4	128.4	124.5
実施例10-12	電解液No.10-12	135.5	127.9	124.4
実施例10-13	電解液No.10-13	126.2	124.9	122.4
実施例10-14	電解液No.10-14	131.0	126.6	123.2
実施例10-15	電解液No.10-15	132.2	126.7	123.3
実施例10-16	電解液No.10-16	135.7	130.0	125.0
実施例10-17	電解液No.10-17	132.6	127.3	124.0
実施例10-18	電解液No.10-18	132.2	126.8	123.7
実施例10-19	電解液No.10-19	126.8	122.0	118.3
実施例10-20	電解液No.10-20	135.5	129.6	124.0
実施例10-21	電解液No.10-21	135.3	129.7	124.4
実施例10-22	電解液No.10-22	135.6	129.8	124.7
実施例10-23	電解液No.10-23	135.2	129.5	124.2
実施例10-24	電解液No.10-24	139.1	133.3	128.1
実施例10-25	電解液No.10-25	138.2	132.4	127.3
実施例10-26	電解液No.10-26	138.4	132.6	127.5
実施例10-27	電解液No.10-27	138.9	133.0	127.9
比較例1-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例1-2	比較電解液No.1-2	125.1	117.8	114.9
比較例1-3	比較電解液No.1-3	124.7	116.2	108.2
比較例10-1	比較電解液No.10-1	119.8	112.1	108.4
比較例10-2	比較電解液No.10-2	124.2	114.3	114.7
比較例10-3	比較電解液No.10-3	126.2	116.3	116.3

【0385】

【表 2 3】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No,	60℃長期サイクル後 の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後 の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後 の低温特性(0℃)
実施例11-1	電解液No.11-1	127.5	118.7	116.6
実施例11-2	電解液No.11-2	130.9	126.3	117.4
実施例11-3	電解液No.11-3	132.2	126.9	123.7
実施例11-4	電解液No.11-4	133.3	127.2	123.9
実施例11-5	電解液No.11-5	131.3	125.5	123.1
実施例11-6	電解液No.11-6	127.8	118.6	115.9
実施例11-7	電解液No.11-7	133.7	127.6	124.3
実施例11-8	電解液No.11-8	135.1	127.9	124.4
実施例11-9	電解液No.11-9	136.3	128.2	124.5
実施例11-10	電解液No.11-10	133.9	127.5	124.4
実施例11-11	電解液No.11-11	135.3	128.3	124.6
実施例11-12	電解液No.11-12	135.4	127.8	124.5
実施例11-13	電解液No.11-13	126.1	124.7	122.6
実施例11-14	電解液No.11-14	130.8	126.4	123.4
実施例11-15	電解液No.11-15	132.0	126.6	123.5
実施例11-16	電解液No.11-16	135.6	129.9	125.1
実施例11-17	電解液No.11-17	132.4	127.2	124.2
実施例11-18	電解液No.11-18	132.0	126.7	123.9
実施例11-19	電解液No.11-19	126.7	121.9	118.4
実施例11-20	電解液No.11-20	135.4	129.5	124.2
実施例11-21	電解液No.11-21	135.2	129.6	124.5
実施例11-22	電解液No.11-22	135.5	129.7	124.8
実施例11-23	電解液No.11-23	135.1	129.4	124.3
実施例11-24	電解液No.11-24	139.0	133.1	128.3
実施例11-25	電解液No.11-25	138.0	132.2	127.4
実施例11-26	電解液No.11-26	138.3	132.5	127.6
実施例11-27	電解液No.11-27	138.7	132.9	128.0
比較例11-1	比較電解液No.11-1	119.7	112.0	108.5
比較例11-2	比較電解液No.11-2	123.9	114.4	114.8
比較例11-3	比較電解液No.11-3	126.1	116.2	116.5

【0 3 8 6】

10

20

30

【表 2 4】

(正極；NMC、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例4-12	電解液No.4-12	133.9	128.4	124.6
実施例12-1	電解液No.12-1	136.2	128.8	125.3
実施例4-32	電解液No.4-32	136.7	130.8	125.9
実施例12-2	電解液No.12-2	140.1	134.1	129.2
実施例12-3	電解液No.12-3	139.1	133.2	128.3
実施例12-4	電解液No.12-4	139.4	133.4	128.5
実施例12-5	電解液No.12-5	139.8	133.8	128.9
実施例12-6	電解液No.12-6	134.1	128.4	124.7
実施例12-7	電解液No.12-7	136.1	128.6	125.1
実施例12-8	電解液No.12-8	136.6	130.5	125.8
実施例12-9	電解液No.12-9	140.0	133.8	128.9
実施例12-10	電解液No.12-10	139.0	132.9	128.0
実施例12-11	電解液No.12-11	139.3	133.2	128.3
実施例12-12	電解液No.12-12	139.7	133.5	128.7
実施例12-13	電解液No.12-13	134.3	128.6	124.8
実施例12-14	電解液No.12-14	136.3	128.9	125.5
実施例12-15	電解液No.12-15	136.8	130.9	126.2
実施例12-16	電解液No.12-16	140.2	134.2	129.3
実施例12-17	電解液No.12-17	139.3	133.3	128.4
実施例12-18	電解液No.12-18	139.6	133.6	128.7
実施例12-19	電解液No.12-19	140.0	133.9	129.1
実施例12-20	電解液No.12-20	133.7	127.9	123.9
実施例12-21	電解液No.12-21	135.4	128.2	124.6
実施例12-22	電解液No.12-22	135.9	130.2	125.3
実施例12-23	電解液No.12-23	139.3	133.4	128.4
実施例12-24	電解液No.12-24	138.3	132.5	127.5
実施例12-25	電解液No.12-25	138.6	132.8	127.8
実施例12-26	電解液No.12-26	139.0	133.1	128.2
比較例4-4	比較電解液No.4-4	120.7	112.8	109.3
比較例4-5	比較電解液No.4-5	125.1	116.8	116.9
比較例4-6	比較電解液No.4-6	127.1	117.0	117.3
比較例12-1	比較電解液No.12-1	120.5	112.6	109.1
比較例12-2	比較電解液No.12-2	123.6	115.2	116.3
比較例12-3	比較電解液No.12-3	127.0	116.8	117.0
比較例12-4	比較電解液No.12-4	120.8	112.9	109.4
比較例12-5	比較電解液No.12-5	123.8	116.2	116.5
比較例12-6	比較電解液No.12-6	127.2	117.1	117.4
比較例12-7	比較電解液No.12-7	119.9	112.2	108.6
比較例12-8	比較電解液No.12-8	122.9	114.8	115.9
比較例12-9	比較電解液No.12-9	126.3	116.4	116.6

【0387】

表19～表24の結果から、本発明の非水系電解液の必須成分である上記(I)群化合物と(I I)群化合物を含有する実施例10-1～10-27、実施例11-1～11-27及び実施例4-12、4-32、実施例12-1～12-26は、それらをいずれも含まない比較例1-1や、それらのうち(I)群化合物を含有しない比較例10-1～10-3、比較例11-1～11-3、比較例4-4～4-6、比較例12-1～12-9や、それらのうち(I I)群化合物を含有しない比較例1-2、1-3に比べて、優れた、60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)、60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)、及び、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を示した。

【0388】

これは、例えば実施例10-1～10-27、実施例11-1～11-27の場合、前述の結果と同様に、本発明の非水系電解液のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)とリン酸シリルエステル誘導体(又は、ホウ酸シリルエステル誘導体)を含有することで、これら添加剤が1サイクル目充電時にジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)、リン酸シリルエステル誘導体(又は、ホウ酸シリルエステル誘導体)の順に負極上で還元分解す

ることにより、負極表面に安定な被膜（SEI）を形成するためと思われる。この反応被膜層が高イオン伝導性を有し、長期的に安定なSEIが負極表面を覆うことにより、負極表面で起こっていた溶媒の分解等の副反応が抑制されるため、非水系電解液電池の初期不可逆容量が抑えられるだけでなく、長期耐久性や出力特性を向上させるものと推察される。また、リン酸シリルエステル誘導体（又は、ホウ酸シリルエステル誘導体）により正極側にも被膜が形成されることから、高温環境下における正極側での非水系溶媒の酸化分解が抑制されたものと推察される。それ以外の傾向も、上述の結果と同様であった。

また、（II）群化合物の種類を種々変えた実施例4-12、実施例4-32、実施例12-1～12-26についても上述の結果と同様であった。

【0389】

<実施例13-1～実施例13-36、及び比較例13-1～比較例13-18 — 非水系電解液電池の作製と評価>

前述の実施例1-1～1-56、及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池にて用いた正極活物質（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （NMC））の代わりに、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （NCA）粉末を用いて、以下の手順にて試験用NCA正極を作製した。

【0390】

〔NCA正極の作製〕

$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （NCA）粉末（戸田工業製）及びアセチレンブラック（導電剤）を乾式混合し、結着剤であるPVDFを予め溶解させたNMP中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用NMPを加え、NCA合剤ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用NCA正極を得た。正極中の固形分比率は、NCA：導電剤：PVDF＝85：5：10（質量比）とした。

【0391】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用NCA正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表25に記載の種々の非水系電解液及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、実施例13-1～実施例13-32及び比較例13-1～13-18に係る非水系電解液電池を得た。なお、表25は既出の電解液の組成をまとめたものである。

【0392】

10

20

30

【表 25】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.1-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.1-43						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.1-46						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.1-49						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.2-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.2-33						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.2-36						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.2-39						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.3-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.3-33						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.3-36						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.3-39						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.4-22	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.4-41						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.4-44						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.4-47						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.5-21	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.5-30						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.5-33						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.5-36						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.6-16	合成例1 (1a-Cis)	1.0	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.6-25						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.6-28						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.6-31						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.9-16	合成例1 (1a-Cis)	1.0	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.9-24						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.9-25						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.9-26						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
電解液No.4-32	合成例1 (1a-Cis)	1.0	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.004	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	0.14	-	-
電解液No.12-2						0.004	0.004		0.14	0.14	VC	1.0
電解液No.12-3						0.004	0.004		0.14	0.14	VEC	1.0
電解液No.12-4						0.004	0.004		0.14	0.14	EEC	1.0
比較電解液No.1-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.1-2	合成例1 (1a-Cis)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.1-4	-	-	1,3-PS	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.1-6	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.2-1	-	-	1,3-PRS	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.2-3	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.3-1	-	-	式(II-2a-4)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.3-3	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.4-1	-	-	式(II-3a-1)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.4-3	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.5-1	-	-	式(II-3a-15)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.5-3	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.6-1	-	-	Butane-DMS	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.6-3	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.9-1	-	-	スクシノニトリル	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.9-3	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-
比較電解液No.4-4	-	-	式(II-3b-1)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.4-6	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.0	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.14	-	-	-

【0393】

<実施例13-1～13-32及び比較例13-1～13-18 ー 試作セルの評価>
 [評価1] 60℃500サイクル後の低温特性(0℃)

実施例13-1～13-32及び比較例13-1～13-18に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、実施例1-1～1-56及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池での[評価1]にて、25℃の環境温度でのコンディショニングの初回充放電にて、充電上限電圧4.3Vを4.2Vに変更し、0.1Cレート(3mA)で定電流定電圧充電し、放電終止電圧3.0Vまで0.2Cレート(6mA)定電流で放電を行い、その後、充電上限電圧4.3Vを4.2Vに変更し、0.2Cレート(6mA)で定電流定

10

20

30

40

50

電圧充電し、放電終止電圧 3.0 V まで 0.2 C レート (6 mA) 定電流で放電を行う充電放電サイクルを 3 回繰り返した。

【0394】

さらに、このコンディショニング後、60℃の環境温度で500サイクルを実施する際に、充電上限電圧 4.3 V を 4.2 V に変更したこと、0℃、0.2 C レートにて 4.3 V まで定電流定電圧充電することを 4.2 V まで定電流定電圧充電に変更したこと以外は、同様の評価とした。このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) とした。なお、本評価では安全面等を考慮し、全ての評価中、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0395】

実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) については、比較例 13-1 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を 100 としたときの相対値として表 26 に示す。

【0396】

[評価2] 60℃500サイクル後の5Cレート特性

実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 に係る非水系電解液電池の 60℃500サイクル後における5Cレート特性は、実施例 1-1 ~ 1-56 及び比較例 1-1 ~ 1-6 に係る非水系電解液電池での [評価2] において、25℃、5Cレートにて 4.3 V まで定電流定電圧充電することを、4.2 V まで定電流定電圧充電に変更したこと以外は、実施例 1-1 等に係る非水系電解液電池での [評価2] と同様の手法で評価した。このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の5Cレート特性 (25℃) とした。なお、[評価1] と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0397】

実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後の5Cレート特性 (25℃) については、比較例 13-1 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後の5Cレート特性 (25℃) を 100 としたときの相対値として表 20 に示す。

【0398】

[評価3] 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃)

実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 に係る非水系電解液電池の 60℃貯蔵後における低温特性 (0℃) は、実施例 1-1 ~ 1-56 及び比較例 1-1 ~ 1-6 に係る非水系電解液電池での [評価3] における 60℃の環境温度での貯蔵試験 (4.3 V 定電流定電圧充電後を 4.2 V 定電流定電圧充電後に変更して10日間保存) を実施したこと、そして、0℃、0.2 C レートにて 4.3 V まで定電流定電圧充電することを、4.2 V まで定電流定電圧充電に変更したこと以外は、実施例 1-1 等に係る非水系電解液電池での [評価3] と同様の手法で評価した。このときに得られる容量を、60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) とした。なお、[評価1]、[評価2] と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0399】

実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 に係る非水系電解液電池の 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) については、比較例 13-1 に係る非水系電解液電池の 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) を 100 としたときの相対値として表 26 に示す。

【0400】

10

20

30

40

【表 2 6】

(正極 ; N C A 負極 ; 黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例13-1	電解液No.1-21	137.9	131.7	127.3
実施例13-2	電解液No.1-43	141.4	135.0	130.5
実施例13-3	電解液No.1-46	140.4	134.1	129.6
実施例13-4	電解液No.1-49	140.7	134.4	129.8
実施例13-5	電解液No.2-21	137.9	131.0	126.9
実施例13-6	電解液No.2-33	141.3	134.3	130.0
実施例13-7	電解液No.2-36	140.4	133.4	129.2
実施例13-8	電解液No.2-39	140.6	133.6	129.4
実施例13-9	電解液No.3-21	137.0	131.6	126.5
実施例13-10	電解液No.3-33	140.4	134.9	129.7
実施例13-11	電解液No.3-36	139.4	134.0	128.8
実施例13-12	電解液No.3-39	139.7	134.2	129.1
実施例13-13	電解液No.4-22	137.4	131.9	126.9
実施例13-14	電解液No.4-41	140.8	135.2	130.1
実施例13-15	電解液No.4-44	139.8	134.2	129.2
実施例13-16	電解液No.4-47	140.1	134.5	129.4
実施例13-17	電解液No.5-21	136.9	131.0	126.3
実施例13-18	電解液No.5-30	140.3	134.2	129.5
実施例13-19	電解液No.5-33	139.3	133.3	128.6
実施例13-20	電解液No.5-36	139.6	133.6	128.8
実施例13-21	電解液No.6-16	136.7	130.7	126.1
実施例13-22	電解液No.6-25	140.2	134.0	129.2
実施例13-23	電解液No.6-28	139.2	133.1	128.3
実施例13-24	電解液No.6-31	139.5	133.3	128.6
実施例13-25	電解液No.9-16	136.3	130.5	125.6
実施例13-26	電解液No.9-24	139.7	133.8	128.8
実施例13-27	電解液No.9-25	138.7	132.9	127.9
実施例13-28	電解液No.9-26	139.0	133.2	128.2
実施例13-29	電解液No.4-32	136.7	130.6	125.9
実施例13-30	電解液No.12-2	140.1	133.9	129.0
実施例13-31	電解液No.12-3	139.1	133.0	128.1
実施例13-32	電解液No.12-4	139.4	133.3	128.4
比較例13-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例13-2	比較電解液No.1-2	125.1	117.8	114.9
比較例13-3	比較電解液No.1-4	121.7	113.6	110.4
比較例13-4	比較電解液No.1-6	128.2	117.8	118.5
比較例13-5	比較電解液No.2-1	121.7	113.0	110.1
比較例13-6	比較電解液No.2-3	128.2	117.2	118.1
比較例13-7	比較電解液No.3-1	120.9	113.5	109.7
比較例13-8	比較電解液No.3-3	127.3	117.7	117.7
比較例13-9	比較電解液No.4-1	121.2	113.7	110.1
比較例13-10	比較電解液No.4-3	127.7	117.9	118.1
比較例13-11	比較電解液No.5-1	120.8	112.9	109.6
比較例13-12	比較電解液No.5-3	127.3	117.2	117.6
比較例13-13	比較電解液No.6-1	120.7	112.7	109.3
比較例13-14	比較電解液No.6-3	127.1	116.9	117.3
比較例13-15	比較電解液No.9-1	120.3	112.6	109.0
比較例13-16	比較電解液No.9-3	126.7	116.8	116.9
比較例13-17	比較電解液No.4-4	120.9	113.4	109.7
比較例13-18	比較電解液No.4-6	127.3	120.5	117.8

【0 4 0 1】

〔実施例13-1～13-32について〕

表26の結果から、正極活物質としてNMCの代わりに、NCAを用いた場合においても、実施例に係る(I)群の化合物として、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯

10

20

30

40

50

体 (1 a-C i s) と、(I I) 群の化合物として、1, 3-P S、1, 3-P R S、式 (I I-2 a-4)、式 (I I-3 a-1)、式 (I I-3 a-15)、But a n e-D M S、スクシノニトリル、式 (I I-3 b-1) とを併用し、(I I I) 群の化合物として合成例 1 に示される (1 a-T r a n s) と、(I V) 群の化合物として合成例 2 に示されるテトラフルオロイオン性錯体 (5 a-T e t r a)、そして、(V) 群の化合物として V C、V E C、E E C から選ばれる化合物を含みうる非水系電解液電池は、比較例 13-1 ~ 13-18 よりも、高い 60℃ 長期サイクル後放電容量 (0℃)、60℃ 長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃)、60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃) が得られた。

【0402】

<実施例 14-1 ~ 実施例 14-32 及び比較例 14-1 ~ 比較例 14-18 — 非水系電解液電池の作製と評価> 10

実施例 14-1 ~ 実施例 14-32 及び比較例 14-1 ~ 比較例 14-18 に係る非水系電解液電池については、前述の実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 に係る非水系電解液電池にて用いた正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)) の代わりに、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 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ (LMO) 粉末を用いて、以下の手順にて試験用 LMO 正極を作製した。

【0403】

〔LMO 正極の作製〕

$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ (LMO) 粉末及びアセチレンブラック (導電剤) を乾式混合し、結着剤である P V D F を予め溶解させた N M P 中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用 N M P を加え、LMO 合剤ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用 LMO 正極を得た。正極中の固形分比率は、LMO : 導電剤 : P V D F = 85 : 5 : 10 (質量比) とした。 20

【0404】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 LMO 正極と、試験用黒鉛負極と、セルロース製セパレータの代わりに微多孔性ポリプロピレン-ポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル (容量 30 m A h) に、表 25 に記載の種々の非水系電解液及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、実施例 14-1 ~ 実施例 14-32 及び比較例 14-1 ~ 比較例 14-18 に係る非水系電解液電池を得た。なお、微多孔性ポリプロピレン-ポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータのポリプロピレン側を正極側に配置するように介して、正極、負極を対向させて電極群としたこと以外は、実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 と同様の作製方法とした。 30

【0405】

これら非水系電解液電池については、前述の実施例 13-1 ~ 13-32 及び比較例 13-1 ~ 13-18 と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 60℃ 500 サイクル後の低温特性 (0℃)

〔評価 2〕 60℃ 500 サイクル後の 5 C レート特性 40

〔評価 3〕 60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃)

【0406】

実施例 14-1 ~ 実施例 14-32 及び比較例 14-1 ~ 比較例 14-18 に係る非水系電解液電池の各種評価 [評価 1] ~ [評価 3] については、比較例 14-1 に係る非水系電解液電池の各種評価 [評価 1] ~ [評価 3] での結果を 100 としたときの相対値として表 27 に示す。

【0407】

【表 27】

(正極；LMO、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例14-1	電解液No.1-21	137.4	131.2	126.8
実施例14-2	電解液No.1-43	140.8	134.5	130.0
実施例14-3	電解液No.1-46	139.8	133.6	129.1
実施例14-4	電解液No.1-49	140.1	133.8	129.3
実施例14-5	電解液No.2-21	137.2	130.4	126.3
実施例14-6	電解液No.2-33	140.7	133.7	129.4
実施例14-7	電解液No.2-36	139.7	132.8	128.6
実施例14-8	電解液No.2-39	140.0	133.0	128.8
実施例14-9	電解液No.3-21	136.3	130.9	125.9
実施例14-10	電解液No.3-33	139.7	134.2	129.0
実施例14-11	電解液No.3-36	138.7	133.3	128.2
実施例14-12	電解液No.3-39	139.0	133.6	128.4
実施例14-13	電解液No.4-22	137.2	131.6	126.7
実施例14-14	電解液No.4-41	140.6	134.9	129.9
実施例14-15	電解液No.4-44	139.6	134.0	129.0
実施例14-16	電解液No.4-47	139.9	134.3	129.2
実施例14-17	電解液No.5-21	136.2	130.3	125.7
実施例14-18	電解液No.5-30	139.6	133.6	128.9
実施例14-19	電解液No.5-33	138.7	132.7	128.0
実施例14-20	電解液No.5-36	138.9	133.0	128.2
実施例14-21	電解液No.6-16	136.0	130.1	125.4
実施例14-22	電解液No.6-25	139.4	133.3	128.6
実施例14-23	電解液No.6-28	138.5	132.4	127.7
実施例14-24	電解液No.6-31	138.8	132.7	127.9
実施例14-25	電解液No.9-16	135.6	129.9	125.0
実施例14-26	電解液No.9-24	139.0	133.1	128.1
実施例14-27	電解液No.9-25	138.0	132.2	127.3
実施例14-28	電解液No.9-26	138.3	132.5	127.5
実施例14-29	電解液No.4-32	136.0	130.0	125.2
実施例14-30	電解液No.12-2	139.4	133.2	128.4
実施例14-31	電解液No.12-3	138.4	132.3	127.5
実施例14-32	電解液No.12-4	138.7	132.6	127.7
比較例14-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例14-2	比較電解液No.1-2	125.0	117.7	114.8
比較例14-3	比較電解液No.1-4	121.2	113.1	109.9
比較例14-4	比較電解液No.1-6	127.7	117.4	118.0
比較例14-5	比較電解液No.2-1	121.1	112.4	109.5
比較例14-6	比較電解液No.2-3	127.6	116.7	117.5
比較例14-7	比較電解液No.3-1	120.3	112.9	109.2
比較例14-8	比較電解液No.3-3	126.7	117.1	117.2
比較例14-9	比較電解液No.4-1	121.0	113.5	109.9
比較例14-10	比較電解液No.4-3	127.5	117.8	117.9
比較例14-11	比較電解液No.5-1	120.2	112.4	109.0
比較例14-12	比較電解液No.5-3	126.6	116.6	117.0
比較例14-13	比較電解液No.6-1	120.1	112.1	108.8
比較例14-14	比較電解液No.6-3	126.5	116.3	116.7
比較例14-15	比較電解液No.9-1	119.7	112.0	108.4
比較例14-16	比較電解液No.9-3	126.1	116.2	116.3
比較例14-17	比較電解液No.4-4	120.3	112.8	109.2
比較例14-18	比較電解液No.4-6	126.7	119.8	117.2

【0408】

〔実施例14-1～14-32について〕

表27の結果から、実施例14-1～実施例14-32については、実施例13-1～実施例13-32と同様の傾向を示した。すなわち、正極活物質としてNCAの代わりに

10

20

30

40

50

、LMOを用いた場合においても、実施例に係る（I）群の化合物として、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体（1a-Cis）と、（II）群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式（II-2a-4）、式（II-3a-1）、式（II-3a-15）、Butane-DMS、スクシノニトリル、式（II-3b-1）とを併用し、（III）群の化合物として合成例1に示される（1a-Trans）、（IV）群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）、そして、（V）群の化合物としてVC、VEC、EECから選ばれる化合物を含みうる非水系電解液を用いることで、比較例14-1～14-18よりも60℃長期サイクル後放電容量（0℃）や5Cレート特性（25℃）や60℃貯蔵後放電容量（0℃）のいずれも向上することが確認された。

10

【0409】

＜実施例15-1～実施例15-32及び比較例15-1～比較例15-18 — 非水系電解液電池の作製と評価＞

実施例15-1～実施例15-32及び比較例15-1～比較例15-18に係る非水系電解液電池については、前述の実施例14-1～14-32及び比較例14-1～14-18に係る非水系電解液電池にて用いた正極活物質（ $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ （LMO））の代わりに、リチウム含有オリビン型リン酸塩として LiFePO_4 （LFP）粉末を用いて、以下の手順にて試験用LFP正極を作製した。

【0410】

〔LFP正極の作製〕

20

LiFePO_4 （LFP）粉末及びアセチレンブラック（導電剤1）と、気相法炭素繊維（昭和電工社製VGC F（登録商標）-H）（導電剤2）とを乾式混合し、結着剤であるPVDFを予め溶解させたNMP中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用NMPを加え、LFP合剤ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用LFP正極を得た。正極中の固形分比率は、LFP：導電剤1：導電剤2：PVDF＝85：4：1：10（質量比）とした。

【0411】

〔非水系電解液電池の作製〕

30

上記の試験用LFP正極と、試験用黒鉛負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン2層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30mAh）に、表25に記載の種々の非水系電解液及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例14-1～14-32及び比較例14-1～14-18と同様の手順にて、実施例15-1～実施例15-32及び比較例15-1～比較例15-18に係る非水系電解液電池を得た。

【0412】

＜実施例15-1～15-32及び比較例15-1～15-18 — 試作セルの評価＞
〔評価1〕 60℃500サイクル後の低温特性（0℃）

実施例15-1～15-32及び比較例15-1～15-18に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、以下の評価を実施した。

40

【0413】

まず、前述の通り作製したセルを用いて、25℃の環境温度で、以下の条件でコンディショニングを実施した。すなわち、初回充放電として、充電上限電圧4.0V、0.1Cレート（3mA）で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.0Vまで0.2Cレート（6mA）定電流で放電を行い、その後、充電上限電圧4.0V、0.2Cレート（6mA）で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.0Vまで0.2Cレート（6mA）定電流で放電を行う充放電サイクルを3回繰り返した。

【0414】

このコンディショニング後、60℃の環境温度での充放電試験を実施した。充電は、充電上限電圧4.0Vまで3Cレート（90mA）で定電流定電圧充電を実施し、放電は、

50

放電終止電圧 2.0 V まで 3 C レート (90 mA) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 500 回繰り返した。

【0415】

続いて 25℃ まで非水系電解液電池を冷却し、再度 2.0 V まで放電させた後に、0℃、0.2 C レートにて 4.0 V まで定電流定電圧充電を実施した。さらに 0℃ のまま、放電は、放電終止電圧 2.0 V まで 5 C レート (150 mA) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃ 長期サイクル後の低温特性 (0℃) とした。

【0416】

実施例 15-1 ~ 15-32 及び比較例 15-1 ~ 15-18 に係る非水系電解液電池の 60℃ 長期サイクル後の低温特性 (0℃) については、比較例 15-1 に係る非水系電解液電池の 60℃ 長期サイクル後放電容量 (0℃) を 100 としたときの相対値として表 28 に示す。

10

【0417】

〔評価 2〕 60℃ 500 サイクル後の 5 C レート特性

上述〔評価 1〕にて 60℃ の環境温度で 500 サイクルを実施後、続いて 25℃ まで非水系電解液電池を冷却し、再度 2.0 V まで放電させた後に、25℃、5 C レートにて 4.0 V まで定電流定電圧充電を実施した。さらに 25℃ のまま、放電は、放電終止電圧 2.0 V まで 5 C レート (150 mA) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃ 長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃) とした。

【0418】

20

実施例 15-1 ~ 15-32 及び比較例 15-1 ~ 15-18 に係る非水系電解液電池の 60℃ 長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃) については、比較例 15-1 に係る非水系電解液電池の 60℃ 長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃) を 100 としたときの相対値として表 28 に示す。

【0419】

〔評価 3〕 60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃)

実施例 15-1 ~ 15-32 及び比較例 15-1 ~ 15-18 に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、60℃ の環境温度での貯蔵試験 (4.0 V 充電後、10 日間保存) を実施した。

【0420】

30

続いて 25℃ まで非水系電解液電池を冷却し、2.0 V まで放電させた後に、0℃、0.2 C レートにて 4.0 V まで定電流定電圧充電を実施した。さらに 0℃ のまま、放電は、放電終止電圧 2.0 V まで 5 C レート (150 mA) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃) とした。

【0421】

実施例 15-1 ~ 15-32 及び比較例 15-1 ~ 15-18 に係る非水系電解液電池の 60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃) については、比較例 15-1 に係る非水系電解液電池の 60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃) を 100 としたときの相対値として表 28 に示す。

【0422】

【表 28】

(正極；LFP、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例15-1	電解液No.1-21	137.1	130.9	126.5
実施例15-2	電解液No.1-43	140.5	134.2	129.7
実施例15-3	電解液No.1-46	139.6	133.3	128.8
実施例15-4	電解液No.1-49	139.8	133.6	129.1
実施例15-5	電解液No.2-21	137.1	130.3	126.2
実施例15-6	電解液No.2-33	140.5	133.5	129.3
実施例15-7	電解液No.2-36	139.6	132.6	128.4
実施例15-8	電解液No.2-39	139.8	132.9	128.7
実施例15-9	電解液No.3-21	136.1	130.8	125.8
実施例15-10	電解液No.3-33	139.5	134.1	128.9
実施例15-11	電解液No.3-36	138.6	133.2	128.0
実施例15-12	電解液No.3-39	138.9	133.4	128.3
実施例15-13	電解液No.4-22	136.7	131.3	126.3
実施例15-14	電解液No.4-41	140.2	134.5	129.5
実施例15-15	電解液No.4-44	139.2	133.6	128.6
実施例15-16	電解液No.4-47	139.5	133.9	128.9
実施例15-17	電解液No.5-21	136.1	130.3	125.6
実施例15-18	電解液No.5-30	139.5	133.5	128.8
実施例15-19	電解液No.5-33	138.6	132.6	127.9
実施例15-20	電解液No.5-36	138.8	132.9	128.1
実施例15-21	電解液No.6-16	135.9	129.9	125.3
実施例15-22	電解液No.6-25	139.3	133.2	128.4
実施例15-23	電解液No.6-28	138.4	132.3	127.6
実施例15-24	電解液No.6-31	138.6	132.5	127.8
実施例15-25	電解液No.9-16	135.3	129.6	124.7
実施例15-26	電解液No.9-24	138.6	132.8	127.8
実施例15-27	電解液No.9-25	137.7	131.9	127.0
実施例15-28	電解液No.9-26	138.0	132.2	127.2
実施例15-29	電解液No.4-32	135.8	129.8	125.1
実施例15-30	電解液No.12-2	139.2	133.0	128.2
実施例15-31	電解液No.12-3	138.2	132.1	127.3
実施例15-32	電解液No.12-4	138.5	132.4	127.6
比較例15-1	比較電解液No.1-1	100.0	100.0	100.0
比較例15-2	比較電解液No.1-2	124.8	117.6	114.7
比較例15-3	比較電解液No.1-4	121.0	112.9	109.7
比較例15-4	比較電解液No.1-6	127.5	117.1	117.7
比較例15-5	比較電解液No.2-1	121.0	112.3	109.4
比較例15-6	比較電解液No.2-3	127.5	116.5	117.4
比較例15-7	比較電解液No.3-1	120.2	112.8	109.1
比較例15-8	比較電解液No.3-3	126.6	117.0	117.0
比較例15-9	比較電解液No.4-1	120.7	113.2	109.6
比較例15-10	比較電解液No.4-3	127.1	117.4	117.6
比較例15-11	比較電解液No.5-1	120.1	112.3	108.9
比較例15-12	比較電解液No.5-3	126.5	116.5	116.9
比較例15-13	比較電解液No.6-1	119.9	112.0	108.7
比較例15-14	比較電解液No.6-3	126.4	116.2	116.6
比較例15-15	比較電解液No.9-1	119.4	111.7	108.1
比較例15-16	比較電解液No.9-3	125.7	115.9	116.0
比較例15-17	比較電解液No.4-4	120.1	112.7	109.0
比較例15-18	比較電解液No.4-6	126.5	119.7	117.0

【0423】

〔実施例15-1～15-32について〕

表28の結果から、実施例15-1～実施例15-32については、実施例14-1～14-32と同様の傾向を示した。すなわち、正極活物質としてLMOの代わりに、LFP

10

20

30

40

50

Pを用いた場合においても、実施例に係る(I)群の化合物として、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と、(II)群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)とを併用し、(III)群の化合物として合成例1に示される(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、そして(V)群の化合物としてVC、VEC、EECから選ばれる化合物を含みうる非水系電解液を用いることで、比較例15-1~比較例15-18よりも60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)のいずれも向上することが確認された。

10

【0424】

＜実施例16-1~実施例16-16及び比較例16-1~比較例16-21 — 非水系電解液の調製＞

〔非水系電解液No. 16-1~16-8及び比較電解液No. 16-2~16-11の調製〕

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒と前述(V)群の化合物であるFEC(体積比25:70:5 / 質量比29.7:63.6:6.7)に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.2mol/リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体/EMC溶液や、前述(II)群、(III)群、(IV)群、(V)群の化合物のそれぞれを加えることで、本発明の非水系電解液No. 16-1~16-8及び比較電解液No. 16-2~16-11を調製した。

20

【0425】

すなわち、前述(I)群の化合物である合成例1の(1a-Cis)、前述(II)群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)、(III)群の化合物として合成例1の(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2のテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、(V)群の化合物2としてEECをそれぞれ後述の表29に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 16-1~16-8及び比較電解液No. 16-2~16-11を調製した。

30

【0426】

〔非水系電解液No. 16-9~16-16及び比較電解液No. 16-12~16-21の調製〕

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒と前述(V)群の化合物であるFEC(体積比20:70:10/質量比23.6:63.1:13.3)に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.2mol/リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体/EMC溶液や前述(II)群の化合物等を加えることで、本発明の非水系電解液No. 16-9~16-16及び比較電解液No. 16-12~16-21を調製した。

40

【0427】

すなわち、前述(I)群の化合物である合成例1の(1a-Cis)、前述(II)群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)、(III)群の化合物として合成例1の(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2のテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、(V)群の化合物2としてEECをそれぞれ後述の表29に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 16-9~16-16及び比較電解液No. 16-12~16-21を調製した。

【0428】

50

なお、これら調製の際には、液温が40℃を超えないように冷却しながら、先ず、所定量のEMC中に全LiPF₆の30質量%を加えて溶解した後、次いで全LiPF₆の30質量%を加えて、溶解する操作を2回繰り返し、最後に残りの10質量%のLiPF₆を加えて溶解するという操作を実施した後、予め加熱、溶解させたECとFEC、そしてEMCとを所定量加えて、混合した後、後述の表29に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述(II)群の化合物等を加え、ECとEMCとFECの体積比が前述の所定の比率となるように最終調整し、1時間攪拌するという手順にて行った。

【0429】

〔比較電解液No. 16-1の調製〕

比較例として、比較電解液No. 16-1を調製した。

【0430】

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒（体積比30：70／質量比35.9：64.1）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.2mol／リットルになるように溶解、調製することで、比較電解液No. 16-1を得た。なお、下記表29に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や上述(II)群の化合物を加えないほかは、本発明の非水系電解液No. 16-1～16-7と同じ手順にて比較電解液No. 16-1を調製した。

【0431】

【表29】

電解液 No.	Li塩	非水系溶媒		(Ⅴ)群化合物1	含有量(質量%)	(Ⅰ)群化合物(Cis体)	含有量(質量%)	(Ⅱ)群化合物	含有量(質量%)	(Ⅲ)群化合物 Trans体	含有量(質量%)	Trans体 / Cis体 (質量比)	(Ⅳ)群化合物 テトラフルオロ錯体	含有量(質量%)	テトラフルオロ錯体 / Cis体 (質量比)	(Ⅴ)群化合物2	含有量(質量%)
	LiPF ₆ (mol/リットル)	EC (質量%)	EMC (質量%)														
電解液No.16-1	1.2	29.7	63.6	FEC	6.7	合成例1 (1a-Cis)	1.2	1,3-PS	2.4	合成例1 (1a-Trans)	0.006	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12	EEC	1.0
電解液No.16-2								1,3-PRS	1.2								
電解液No.16-3								式(Ⅱ-2a-4)	1.2								
電解液No.16-4								式(Ⅱ-3a-1)	1.2								
電解液No.16-5								式(Ⅱ-3a-15)	1.2								
電解液No.16-6								Butane-DMS	1.2								
電解液No.16-7								スクシノニトリル	1.2								
電解液No.16-8								式(Ⅱ-3b-1)	1.2								
電解液No.16-9	1.2	23.6	63.1	FEC	13.3	合成例1 (1a-Cis)	1.2	1,3-PS	2.4	合成例1 (1a-Trans)	0.006	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12	EEC	1.0
電解液No.16-10								1,3-PRS	1.2								
電解液No.16-11								式(Ⅱ-2a-4)	1.2								
電解液No.16-12								式(Ⅱ-3a-1)	1.2								
電解液No.16-13								式(Ⅱ-3a-15)	1.2								
電解液No.16-14								Butane-DMS	1.2								
電解液No.16-15								スクシノニトリル	1.2								
電解液No.16-16								式(Ⅱ-3b-1)	1.2								
比較電解液No.16-1	1.2	35.9	64.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.16-2	1.2	29.7	63.6	FEC	6.7	合成例1 (1a-Cis)	1.2	-	-	合成例1 (1a-Trans)	1.2	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	-	EEC	1.0
比較電解液No.16-3								-	-								
比較電解液No.16-4								-	-								
比較電解液No.16-5								-	-								
比較電解液No.16-6								-	-								
比較電解液No.16-7								-	-								
比較電解液No.16-8								-	-								
比較電解液No.16-9								-	-								
比較電解液No.16-10	1.2	23.6	63.1	FEC	13.3	合成例1 (1a-Cis)	1.2	-	-	合成例1 (1a-Trans)	1.2	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	-	EEC	1.0
比較電解液No.16-11								-	-								
比較電解液No.16-12								-	-								
比較電解液No.16-13								-	-								
比較電解液No.16-14								-	-								
比較電解液No.16-15								-	-								
比較電解液No.16-16								-	-								
比較電解液No.16-17								-	-								
比較電解液No.16-18	1.2	23.6	63.1	FEC	13.3	合成例1 (1a-Cis)	1.2	-	-	合成例1 (1a-Trans)	1.2	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	-	EEC	1.0
比較電解液No.16-19								-	-								
比較電解液No.16-20								-	-								
比較電解液No.16-21								-	-								

【0432】

＜実施例16-1～実施例16-16及び比較例16-1～比較例16-21 ー 非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例14-1～14-32及び比較例14-1～14-18に係る非水系電解液電池にて用いた正極活物質（LiMn_{1.95}Al_{0.05}O₄（LMO））の代わりに、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0.5[LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂]・0.5[Li₂MnO₃]（OLO-1）粉末を用いて、以下の手順にて試験用OLO-1正極を作製した。

10

20

30

40

50

【0433】

〔OLO-1 正極の作製〕

0.5 [LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂]・0.5 [Li₂MnO₃] (OLO-1) 粉末及びアセチレンブラック (導電剤1)、気相法炭素繊維 (昭和電工社製VGC F (登録商標)-H)) (導電剤2)とを乾式混合し、結着剤であるP V D Fを予め溶解させたN M P中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用N M Pを加え、OLO-1 合剤ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用OLO-1 正極を得た。正極中の固形分比率は、OLO-1 : 導電剤1 : 導電剤2 : P V D F = 8 5 : 4 : 1 : 1 0 (質量比) とした。

10

【0434】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用OLO-1 正極と、試験用黒鉛負極と、微多孔性ポリプロピレン-ポリエチレン2層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル (容量30 m A h) に、表29に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例14-1~14-32及び比較例14-1~14-18と同様の手順にて、実施例16-1~16-16、及び比較例16-1~16-21に係る非水系電解液電池を得た。

【0435】

<実施例16-1~16-16及び比較例16-1~16-21 ー 試作セルの評価>
<評価1> 60℃300サイクル後の低温特性 (0℃)

20

実施例16-1~16-16及び比較例16-1~16-21に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、以下の評価を実施した。

【0436】

まず、25℃の環境温度で、以下の条件でコンディショニングを実施した。

【0437】

すなわち、作製したセルを用いて、25℃の環境温度で、初回充放電として、充電上限電圧4.2V、0.05Cレート (1.5mA) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.5Vまで0.1Cレート (3mA) 定電流で放電を実施した。その後、充電上限電圧4.4V、0.1Cレート (3mA) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.5Vまで0.1Cレート (3mA) 定電流で放電を行う充放電サイクルを5回繰り返した。

30

【0438】

このコンディショニング後、25℃の環境温度で、充電上限電圧4.6V、0.1Cレート (3mA) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.5Vまで0.2Cレート (6mA) 定電流で放電を行う充放電サイクルを3回繰り返した。

【0439】

その後、60℃の環境温度での充放電試験を実施した。充電は、充電上限電圧4.6Vまで1Cレート (30mA) で定電流定電圧充電を実施し、放電は、放電終止電圧2.5Vまで2Cレート (60mA) 定電流で放電を行う充放電サイクルを300回繰り返した。

40

【0440】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、再度2.5Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて4.6Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電は、放電終止電圧2.5Vまで3Cレート (90mA) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) とした。なお、本評価では安全面等を考慮し、全ての評価中、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0441】

実施例16-1~16-16及び比較例16-1~16-21に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) については、比較例16-1に係る非水系電

50

解液電池の60℃長期サイクル後放電容量(0℃)を100としたときの相対値として表30に示す。

【0442】

〔評価2〕 60℃300サイクル後の3Cレート特性(25℃)

上述〔評価1〕にて60℃の環境温度で300サイクルを実施後、続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、再度2.5Vまで放電させた後に、25℃、0.1Cレートにて4.6Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに25℃のまま、放電は、放電終止電圧2.5Vまで3Cレート(90mA)での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の3Cレート特性(25℃)とした。なお、＜評価1＞と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

10

【0443】

実施例16-1～16-16及び比較例16-1～16-21に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の3Cレート特性(25℃)については、比較例16-1に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の3Cレート特性(25℃)を100としたときの相対値として表30に示す。

【0444】

〔評価3〕 60℃貯蔵後の低温特性(0℃)

実施例16-1～16-16及び比較例16-1～16-21に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、60℃の環境温度での貯蔵試験(4.6V充電後、10日間保存)を実施した。

20

【0445】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、2.5Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて4.6Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電は、放電終止電圧2.5Vまで3Cレート(90mA)での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃貯蔵後の低温特性(0℃)とした。なお、〔評価1〕、〔評価2〕と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0446】

実施例16-1～16-16及び比較例16-1～16-21に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性(0℃)については、比較例16-1に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を100としたときの相対値として表30に示す。

30

【0447】

【表 30】

(正極；O L O-1、負極；黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の3Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例16-1	電解液No.16-1	134.4	128.3	124.0
実施例16-2	電解液No.16-2	134.1	128.1	123.8
実施例16-3	電解液No.16-3	133.3	127.3	123.0
実施例16-4	電解液No.16-4	133.0	127.1	122.8
実施例16-5	電解液No.16-5	132.9	126.9	122.7
実施例16-6	電解液No.16-6	133.4	127.4	123.2
実施例16-7	電解液No.16-7	133.2	127.2	122.9
実施例16-8	電解液No.16-8	132.8	126.9	122.6
実施例16-9	電解液No.16-9	137.5	131.3	126.9
実施例16-10	電解液No.16-10	137.2	131.0	126.6
実施例16-11	電解液No.16-11	136.4	130.2	125.8
実施例16-12	電解液No.16-12	136.1	130.0	125.6
実施例16-13	電解液No.16-13	136.0	129.8	125.5
実施例16-14	電解液No.16-14	136.5	130.4	126.0
実施例16-15	電解液No.16-15	136.2	130.1	125.7
実施例16-16	電解液No.16-16	135.9	129.8	125.4
比較例16-1	比較電解液No.16-1	100.0	100.0	100.0
比較例16-2	比較電解液No.16-2	118.8	113.3	110.4
比較例16-3	比較電解液No.16-3	121.6	114.7	111.7
比較例16-4	比較電解液No.16-4	127.2	121.5	117.4
比較例16-5	比較電解液No.16-5	127.0	121.3	117.2
比較例16-6	比較電解液No.16-6	126.2	120.6	116.5
比較例16-7	比較電解液No.16-7	126.0	120.3	116.3
比較例16-8	比較電解液No.16-8	125.8	120.2	116.1
比較例16-9	比較電解液No.16-9	126.4	120.7	116.6
比較例16-10	比較電解液No.16-10	126.1	120.4	116.4
比較例16-11	比較電解液No.16-11	125.8	120.1	116.1
比較例16-12	比較電解液No.16-12	120.8	113.7	110.7
比較例16-13	比較電解液No.16-13	124.7	117.6	114.5
比較例16-14	比較電解液No.16-14	130.3	124.5	120.3
比較例16-15	比較電解液No.16-15	130.1	124.2	120.0
比較例16-16	比較電解液No.16-16	129.3	123.5	119.3
比較例16-17	比較電解液No.16-17	129.0	123.2	119.1
比較例16-18	比較電解液No.16-18	128.9	123.1	119.0
比較例16-19	比較電解液No.16-19	129.4	123.6	119.4
比較例16-20	比較電解液No.16-20	129.2	123.3	119.2
比較例16-21	比較電解液No.16-21	128.8	123.0	118.9

【0448】

〔実施例16-1～16-16について〕

表30の結果から、実施例16-1～16-16については、正極活物質としてO L O-1を用いた場合においても、実施例に係る(I)群の化合物として、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と、(II)群の化合物として、1, 3-P S、1, 3-P R S、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、B u t a n e-D M S、スクシノニトリル、式(II-3b-1)とを併用し、さらに、(III)群の化合物として合成例1に示される(1a-T r a n s)、(I V)群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体(5a-T e t r a)、そして、(V)群の化合物2としてE E Cを含みうる非水系電解液を用いることで、比較例16-1～比較例16-21よりも60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や3Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)のいずれも向上することが確認された。

【0449】

<実施例17-1～実施例17-16及び比較例17-1～比較例17-21 - 非水

系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例 16-1～16-16 及び比較例 16-1～16-21 に係る非水系電解液電池にて用いた正極活物質 ($0.5 [\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2] \cdot 0.5 [\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ (OLO-1)) の代わりに、 $0.45 [\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10 [\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45 [\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ (OLO-2) 粉末を用いて、以下の手順にて試験用 OLO-2 正極を作製した。

【0450】

〔OLO-2 正極の作製〕

$0.45 [\text{LiNi}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}\text{O}_2] \cdot 0.10 [\text{Li}_2\text{TiO}_3] \cdot 0.45 [\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ (OLO-2) 粉末及びアセチレンブラック (導電剤 1)、気相法炭素繊維 (昭和電工社製 VGC F (登録商標) -H) (導電剤 2) とを乾式混合し、結着剤である P V D F を予め溶解させた N M P 中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用 N M P を加え、OLO-2 合剤ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔 (集電体) 上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用 OLO-2 正極を得た。正極中の固形分比率は、OLO-2 : 導電剤 1 : 導電剤 2 : P V D F = 85 : 4 : 1 : 10 (質量比) とした。

10

【0451】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 OLO-2 正極と、試験用黒鉛負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル (容量 30 m A h) に、表 29 に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例 16-1～16-16 及び比較例 16-1～16-21 と同様の手順にて、実施例 17-1～実施例 17-16 及び比較例 17-1～比較例 17-21 に係る非水系電解液電池を得た。

20

【0452】

〔実施例 17-1～実施例 17-16 及び比較例 17-1～比較例 17-21 —非水系電解液電池の評価〕

前述の実施例 16-1～16-16 及び比較例 16-1～16-21 に係る非水系電解液電池と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 60℃ 300 サイクル後の低温特性 (0℃)

30

〔評価 2〕 60℃ 300 サイクル後の 3 C レート特性

〔評価 3〕 60℃ 貯蔵後の低温特性 (0℃)

【0453】

実施例 17-1～実施例 17-16 及び比較例 17-1～17-21 に係る非水系電解液電池の各種評価 [評価 1] ～ [評価 3] については、比較例 17-1 に係る非水系電解液電池の各種評価 [評価 1] ～ [評価 3] での結果を 100 としたときの相対値として表 31 に示す。

【0454】

【表 3 1】

(正極 ; O L O - 2、負極 ; 黒鉛)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の 低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 3Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の 低温特性(0℃)
実施例17-1	電解液No.16-1	135.5	129.4	125.1
実施例17-2	電解液No.16-2	135.2	129.2	124.8
実施例17-3	電解液No.16-3	134.4	128.4	124.1
実施例17-4	電解液No.16-4	134.1	128.1	123.8
実施例17-5	電解液No.16-5	134.0	128.0	123.7
実施例17-6	電解液No.16-6	134.6	128.5	124.2
実施例17-7	電解液No.16-7	134.3	128.2	123.9
実施例17-8	電解液No.16-8	133.9	127.9	123.6
実施例17-9	電解液No.16-9	138.7	132.5	128.0
実施例17-10	電解液No.16-10	138.4	132.2	127.8
実施例17-11	電解液No.16-11	137.6	131.4	127.0
実施例17-12	電解液No.16-12	137.3	131.2	126.7
実施例17-13	電解液No.16-13	137.2	131.0	126.6
実施例17-14	電解液No.16-14	137.8	131.6	127.1
実施例17-15	電解液No.16-15	137.5	131.3	126.9
実施例17-16	電解液No.16-16	137.1	131.0	126.5
比較例17-1	比較電解液No.16-1	100.0	100.0	100.0
比較例17-2	比較電解液No.16-2	119.8	114.3	111.3
比較例17-3	比較電解液No.16-3	122.7	115.7	112.6
比較例17-4	比較電解液No.16-4	128.2	122.5	118.3
比較例17-5	比較電解液No.16-5	128.0	122.2	118.1
比較例17-6	比較電解液No.16-6	127.2	121.5	117.4
比較例17-7	比較電解液No.16-7	126.9	121.2	117.2
比較例17-8	比較電解液No.16-8	126.8	121.1	117.0
比較例17-9	比較電解液No.16-9	127.3	121.6	117.5
比較例17-10	比較電解液No.16-10	127.1	121.4	117.3
比較例17-11	比較電解液No.16-11	126.7	121.0	117.0
比較例17-12	比較電解液No.16-12	121.7	114.7	111.6
比較例17-13	比較電解液No.16-13	125.7	118.5	115.4
比較例17-14	比較電解液No.16-14	131.3	125.4	121.2
比較例17-15	比較電解液No.16-15	131.0	125.2	120.9
比較例17-16	比較電解液No.16-16	130.3	124.4	120.2
比較例17-17	比較電解液No.16-17	130.0	124.1	120.0
比較例17-18	比較電解液No.16-18	129.9	124.0	119.8
比較例17-19	比較電解液No.16-19	130.4	124.5	120.3
比較例17-20	比較電解液No.16-20	130.1	124.3	120.1
比較例17-21	比較電解液No.16-21	129.8	123.9	119.8

【0 4 5 5】

〔実施例17-1～17-16について〕

表31の結果から、実施例17-1～実施例17-16については、実施例16-1～実施例16-16と同様の傾向を示した。

【0 4 5 6】

すなわち、正極活物質としてOLO-1の代わりに、OLO-2を用いた場合においても、実施例に係る(I)群の化合物として、合成例1のシス配座のジフルオロイオン性錯体(1a-Cis)と、(II)群の化合物として、1,3-PS、1,3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)とを併用し、さらに、(III)群の化合物として合成例1に示される(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、そして、(V)群の化合物としてEECを含みうる非水系電解液を用いることで、比較例17-1～比較例17-21よりも60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や3Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)のいずれも向上することが確認された。

【0457】

前述の結果から、正極にニッケル、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、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有オリビン型リン酸鉄塩、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を用いた場合のいずれにおいても、本発明の非水系電解液は、良好な効果を示すことが確認された。

【0458】

つまり、本発明の非水系電解液及びこれを用いた電池には、特定の正極に依存せず、ある程度電池が使用された状態においても低温にて高い出力特性を発揮でき、さらに高温にて貯蔵された後においても同様に低温にて十分な性能を発揮できることは明らかである。

10

【0459】

＜実施例18-1～実施例18-32及び比較例18-1～比較例18-18 — 非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例1-1～1-56及び比較例1-1～1-6に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質（黒鉛粉末）の代わりに、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、非晶質炭素粉末を用いて、以下の手順にて試験用非晶質炭素負極を作製した。

【0460】

〔非晶質炭素負極の作製〕

非晶質炭素粉末としては、株式会社クレハ製のカーボトロン（登録商標）Pを用い、結着剤であるPVDfを予め溶解させたNMP中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用NMPを加え、非晶質炭素合剤ペーストを調製した。このペーストを銅箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用非晶質炭素負極を得た。負極中の固形分比率は、非晶質炭素粉末：PVDf＝90：10（質量比）とした。

20

【0461】

〔実施例18-1～実施例18-32及び比較例18-1～比較例18-18 — 非水系電解液の調製〕

〔非水系電解液No. 18-1～18-32、比較電解液No. 18-2～18-18の調製〕

30

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、プロピレンカーボネート（PC）とEMC、DECの非水系溶媒（体積比30：40：30 / 質量比34.1：38.3：27.6）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.1mol/リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（II）群の化合物とを加えることで、本発明の非水系電解液No. 18-1～18-32及び比較電解液No. 18-1～18-18を調製した。

【0462】

すなわち、前述（I）群の化合物である合成例1の（1a-Cis）と、前述（II）群の化合物として、1,3-PS、1,3-PRS、式（II-2a-4）、式（II-3a-1）、式（II-3a-15）、Butane-DMS、スクシノニトリル、式（II-3b-1）、（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、（IV）群の化合物として合成例2のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）、そして、（V）群の化合物としてVC、VEC、EECから選ばれる化合物をそれぞれ後述の表32に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 18-1～18-32及び比較電解液No. 18-2～18-18を調製した。

40

【0463】

なお、これら調製の際には、液温が40℃を超えないように冷却しながら、先ず、所定量のEMC中に全LiPF₆の30質量%を加えて溶解した後、次いで全LiPF₆の30質量%を加えて、溶解する操作を2回繰り返す、最後に残りの10質量%のLiPF₆を加えて溶解するという操作を実施した後、PCとEMCとDECとを所定量加えて、混

50

合した後、後述の表 3 2 に記載の種々のイオン性錯体／EMC 溶液や前述（I I）群の化合物とを加え、PC と EMC と DEC の体積比が前述の所定の比率となるように最終調整し、1 時間攪拌するという手順にて行った。

【0 4 6 4】

〔比較電解液 No. 1 8 - 1 の調製〕

比較例として、比較電解液 No. 1 8 - 1 を調製した。

【0 4 6 5】

露点が -50°C 以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、PC と EMC、DEC の非水系溶媒（体積比 3 0 : 4 0 : 3 0 / 質量比 3 4 . 1 : 3 8 . 3 : 2 7 . 6）に、電解質として LiPF_6 を濃度が 1.1 mol/l / リットルになるように溶解、調製することで、比較電解液 No. 1 8 - 1 を得た。

10

【0 4 6 6】

なお、後述する表 3 2 に記載の種々のイオン性錯体／EMC 溶液や上述（I I）群の化合物を加えないほかは、本発明の非水系電解液 No. 1 8 - 1 ~ 1 8 - 3 2 と同じ手順にて比較電解液 No. 1 8 - 1 を調製した。

【0 4 6 7】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 NMC 正極と、試験用非晶質炭素負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30 mAh ）に、表 3 2 に記載の種々の非水系電解液及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、実施例 1 8 - 1 ~ 1 8 - 3 2 及び比較例 1 8 - 1 ~ 1 8 - 1 8 に係る非水系電解液電池を得た。

20

【0 4 6 8】

【表 3 2】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 鉛体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 鉛体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.18-1	合成例1 (1a-Cis)	1.1	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-2						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-3						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-4						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-5	合成例1 (1a-Cis)	1.1	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-6						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-7						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-8						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-9	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-10						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-11						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-12						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-13	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-14						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-15						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-16						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-17	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-18						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-19						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-20						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-21	合成例1 (1a-Cis)	1.1	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-22						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-23						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-24						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-25	合成例1 (1a-Cis)	1.1	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-26						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-27						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-28						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
電解液No.18-29	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.18-30						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.18-31						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.18-32						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
比較電解液No.18-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-2	合成例1 (1a-Cis)	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-3	-	-	1,3-PS	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-4	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-5	-	-	1,3-PRS	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-6	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-7	-	-	式(II-2a-4)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-8	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-9	-	-	式(II-3a-1)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-10	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-11	-	-	式(II-3a-15)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-12	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-13	-	-	Butane-DMS	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-14	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-15	-	-	スクシノニトリル	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-16	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.18-17	-	-	式(II-3b-1)	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.18-18	-	-			合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-

【0469】

<実施例18-1～18-32及び比較例18-1～18-18 ー 試作セルの評価>
 [評価1] 60℃500サイクル後の低温特性(0℃)

実施例18-1～18-32及び比較例18-1～18-18に係る非水系電解液電池のそれぞれについては、実施例14-1～14-32及び比較例14-1～14-18に係る非水系電解液電池での「評価1」にて、25℃の環境温度で、以下の条件でコンディショニングを実施した。

【0470】

すなわち、作製したセルを用いて、25℃の環境温度で、初回充放電として、充電上限

10

20

30

40

50

電圧 4.2 V、0.1 C レート (3 mA) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 2.7 V まで 0.2 C レート (6 mA) 定電流で放電を行い、その後、充電上限電圧 4.2 V、0.2 C レート (6 mA) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 2.7 V まで 0.2 C レート (6 mA) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 3 回繰り返した。

【0471】

このコンディショニング後、60℃の環境温度で500サイクルを実施する際に、放電終止電圧 3.0 V を 2.7 V に変更したこと、0℃、0.2 C レートにて 4.2 V まで定電流定電圧充電し、さらに 0℃のまま放電の際、放電終止電圧 3.0 V を 2.7 V に変更し、5 C レート (150 mA) での定電流で放電に変更したこと以外は、同様の評価とした。このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) とした。

10

【0472】

実施例 18-1～18-32 及び比較例 18-1～18-18 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後の低温特性 (0℃) については、比較例 18-1 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後放電容量 (0℃) を 100 としたときの相対値として表 33 に示す。

【0473】

[評価2] 60℃500サイクル後の5Cレート特性

実施例 18-1～18-32 及び比較例 18-1～18-18 に係る非水系電解液電池のそれぞれについては、実施例 14-1～14-32 及び比較例 14-1～14-18 に係る非水系電解液電池での [評価2] である、25℃5 C レートでの放電の際、放電終止電圧 3.0 V を 2.7 V に変更したこと以外は、同様の評価とした。このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃) とした。

20

【0474】

実施例 18-1～18-32 及び比較例 18-1～18-18 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃) については、比較例 18-1 に係る非水系電解液電池の 60℃長期サイクル後の 5 C レート特性 (25℃) を 100 としたときの相対値として表 33 に示す。

【0475】

[評価3] 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃)

実施例 18-1～18-32 及び比較例 18-1～18-18 に係る非水系電解液電池のそれぞれについては、実施例 14-1～14-32 及び比較例 14-1～14-18 に係る非水系電解液電池での [評価3] である 60℃の環境温度での貯蔵試験 (4.2 V 定電流定電圧充電後、10日間保存) を実施し、0℃のまま、5 C レートでの放電の際、放電終止電圧 3.0 V を 2.7 V に変更したこと以外は、同様の評価とした。このときに得られる容量を、60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) とした。

30

【0476】

実施例 18-1～18-32 及び比較例 18-1～18-18 に係る非水系電解液電池の 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) については、比較例 18-1 に係る非水系電解液電池の 60℃貯蔵後の低温特性 (0℃) を 100 としたときの相対値として表 33 に示す。

【0477】

40

【表 3 3】

(正極 ; NMC、負極 ; 非晶質炭素)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例18-1	電解液No.18-1	135.3	129.2	124.9
実施例18-2	電解液No.18-2	138.7	132.5	128.0
実施例18-3	電解液No.18-3	137.8	131.6	127.1
実施例18-4	電解液No.18-4	138.0	131.8	127.4
実施例18-5	電解液No.18-5	135.3	128.6	124.5
実施例18-6	電解液No.18-6	138.7	131.8	127.6
実施例18-7	電解液No.18-7	137.7	130.9	126.7
実施例18-8	電解液No.18-8	138.0	131.2	127.0
実施例18-9	電解液No.18-9	134.4	129.1	124.1
実施例18-10	電解液No.18-10	137.7	132.3	127.2
実施例18-11	電解液No.18-11	136.8	131.4	126.4
実施例18-12	電解液No.18-12	137.1	131.7	126.6
実施例18-13	電解液No.18-13	135.0	129.5	124.7
実施例18-14	電解液No.18-14	138.3	132.8	127.8
実施例18-15	電解液No.18-15	137.4	131.9	126.9
実施例18-16	電解液No.18-16	137.7	132.1	127.2
実施例18-17	電解液No.18-17	134.3	128.6	124.0
実施例18-18	電解液No.18-18	137.7	131.8	127.1
実施例18-19	電解液No.18-19	136.8	130.9	126.2
実施例18-20	電解液No.18-20	137.0	131.1	126.5
実施例18-21	電解液No.18-21	134.1	128.2	123.7
実施例18-22	電解液No.18-22	137.5	131.4	126.8
実施例18-23	電解液No.18-23	136.6	130.5	125.9
実施例18-24	電解液No.18-24	136.8	130.8	126.1
実施例18-25	電解液No.18-25	133.5	127.9	123.1
実施例18-26	電解液No.18-26	136.8	131.1	126.2
実施例18-27	電解液No.18-27	135.9	130.2	125.3
実施例18-28	電解液No.18-28	136.2	130.4	125.5
実施例18-29	電解液No.18-29	134.3	128.5	123.7
実施例18-30	電解液No.18-30	137.6	131.7	126.9
実施例18-31	電解液No.18-31	136.7	130.8	126.0
実施例18-32	電解液No.18-32	136.9	131.0	126.3
比較例18-1	比較電解液No.18-1	100.0	100.0	100.0
比較例18-2	比較電解液No.18-2	122.6	115.4	112.6
比較例18-3	比較電解液No.18-3	119.4	111.4	108.3
比較例18-4	比較電解液No.18-4	125.8	115.6	116.2
比較例18-5	比較電解液No.18-5	119.4	110.9	108.0
比較例18-6	比較電解液No.18-6	125.8	115.0	115.9
比較例18-7	比較電解液No.18-7	118.6	111.3	107.6
比較例18-8	比較電解液No.18-8	124.9	115.5	115.5
比較例18-9	比較電解液No.18-9	119.1	111.7	108.1
比較例18-10	比較電解液No.18-10	125.5	115.9	116.0
比較例18-11	比較電解液No.18-11	118.6	110.8	107.5
比較例18-12	比較電解液No.18-12	124.9	115.0	115.4
比較例18-13	比較電解液No.18-13	118.4	110.6	107.3
比較例18-14	比較電解液No.18-14	124.7	114.7	115.1
比較例18-15	比較電解液No.18-15	117.8	110.3	106.7
比較例18-16	比較電解液No.18-16	124.1	114.4	114.5
比較例18-17	比較電解液No.18-17	118.5	110.8	107.3
比較例18-18	比較電解液No.18-18	124.9	117.6	115.1

【0478】

〔実施例18-1～18-32について〕

表33の結果から、実施例18-1～18-32については、負極活物質として黒鉛粉末の代わりに、非晶質炭素粉末（カーボトロン（登録商標）P）を用いた場合においても、実施例に係る（I）群の化合物として合成例1の（1a-Cis）と、（II）群の化

10

20

30

40

50

化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)とを併用し、さらに、(III)群の化合物として合成例1の(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、そして、(V)群の化合物としてVC、VEC、EECから選ばれる化合物を含みうる非水系電解液を用いることで、比較例18-1～比較例18-18よりも60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や5Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)のいずれも向上することが確認された。

【0479】

<実施例19-1～実施例19-32及び比較例19-1～比較例19-18 — 非水系電解液の調製>

[非水系電解液No. 19-1～19-32及び比較電解液No. 19-2～19-18の調製]

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMC、DECの非水系溶媒(体積比25:45:30 / 質量比30.7:42.2:27.1)に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.2mol/リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体/EMC溶液や前述(II)群の化合物とを加えることで、本発明の非水系電解液No. 19-1～19-32及び比較電解液No. 19-2～19-18を調製した。

【0480】

すなわち、前述(I)群の化合物である合成例1の(1a-Cis)、前述(II)群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)、(III)群の化合物として合成例1の(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2のテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、そして、(V)群の化合物としてVC、VEC、EECから選ばれる化合物をそれぞれ後述する表34に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 19-1～19-32及び比較電解液No. 19-2～19-18を調製した。

【0481】

なお、これら調製の際には、液温が40℃を超えないように冷却しながら、先ず、所定量のEMC中に全LiPF₆の30質量%を加えて溶解した後、次いで全LiPF₆の30質量%を加えて、溶解する操作を2回繰り返し、最後に残りの10質量%のLiPF₆を加えて溶解するという操作を実施した後、ECとEMCとDECとを所定量加えて、混合した後、後述する表34に記載の種々のイオン性錯体/EMC溶液や前述(II)群の化合物等に加え、ECとEMCとDECの体積比が前述の所定の比率となるように最終調整し、1時間攪拌するという手順にて行った。

【0482】

[比較電解液No. 19-1の調製]

比較例として、比較電解液No. 19-1を調製した。

【0483】

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMC、DECの非水系溶媒(体積比25:45:30/質量比30.7:42.2:27.1)に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.2mol/リットルになるように溶解、調製することで、比較電解液No. 19-1を得た。

【0484】

なお、後述の表34に記載の種々のイオン性錯体/EMC溶液や上述(II)群の化合物を加えないほかは、本発明の非水系電解液No. 19-1～19-32と同じ手順にて比較電解液No. 19-1を調製した。

【0485】

【表 3 4】

電解液 No.	(I)群化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群化合物	含有量 (質量%)	(III)群化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	(IV)群化合物 テトラフルオロ 錫体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錫体/Cis体 (質量比)	(V)群化合物	含有量 (質量%)
電解液No.19-1	合成例1 (1a-Cis)	1.1	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-2						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-3						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-4						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-5	合成例1 (1a-Cis)	1.1	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-6						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-7						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-8						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-9	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-10						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-11						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-12						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-13	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-14						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-15						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-16						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-17	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-18						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-19						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-20						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-21	合成例1 (1a-Cis)	1.1	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-22						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-23						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-24						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-25	合成例1 (1a-Cis)	1.1	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-26						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.5
電解液No.19-27						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.5
電解液No.19-28						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.5
電解液No.19-29	合成例1 (1a-Cis)	1.1	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	0.0055	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	0.12	-	-
電解液No.19-30						0.0055	0.005		0.132	0.12	VC	1.0
電解液No.19-31						0.0055	0.005		0.132	0.12	VEC	1.0
電解液No.19-32						0.0055	0.005		0.132	0.12	EEC	1.0
比較電解液No.19-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-2	合成例1 (1a-Cis)	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-3												
比較電解液No.19-4	-	-	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-5	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-6	-	-	1,3-PRS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-7	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-8	-	-	式(II-2a-4)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-9	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-10	-	-	式(II-3a-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-11	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-12	-	-	式(II-3a-15)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-13	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-14	-	-	Butane-DMS	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-15	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-16	-	-	スクシノニトリル	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-
比較電解液No.19-17	-	-			-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.19-18	-	-	式(II-3b-1)	1.0	合成例1 (1a-Trans)	1.1	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.132	-	-	-

【0 4 8 6】

＜実施例 1 9 - 1 ～実施例 1 9 - 3 2 及び比較例 1 9 - 1 ～比較例 1 9 - 1 8 - 非水系電解液電池の作製と評価＞

前述の実施例 1 8 - 1 ～1 8 - 3 2 及び比較例 1 8 - 1 ～1 8 - 1 8 に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質（非晶質炭素粉末）の代わりに、人造黒鉛と天然黒鉛とを混合した負極活物質を用いて、以下の手順にて試験用（人造黒鉛＋天然黒鉛混合）負極を作製した。

【0 4 8 7】

〔試験用（人造黒鉛＋天然黒鉛混合）負極の作製〕

人造黒鉛としては、昭和電工社製 S C M G（登録商標）- A R 粉末、天然黒鉛として関

10

20

30

40

50

西熱化学社製天然黒鉛粒子（平均粒子径 $25\text{ }\mu\text{m}$ ）を用い、結着剤である P V D F を予め溶解させた N M P 中に均一に分散させ、混合し、さらに粘度調整用 N M P を加え、（人造黒鉛＋天然黒鉛）混合の合剤ペーストを調製した。このペーストを銅箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用（人造黒鉛＋天然黒鉛混合）負極を得た。負極中の固形分比率は、人造黒鉛粉末：天然黒鉛粉末：P V D F = 72：18：10（質量比）とした。

【0488】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 N M C 正極と、試験用（人造黒鉛＋天然黒鉛混合）負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30 mA h ）に、表 3 4 に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例 18-1～18-32 及び比較例 18-1～18-18 と同様の手順にて、実施例 19-1～19-32 及び比較例 19-1～19-18 に係る非水系電解液電池を得た。

10

【0489】

〔非水系電解液電池の評価〕

これら非水系電解液電池については、前述の実施例 1-1～1-56、及び比較例 1-1～1-6 と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 60°C 500 サイクル後の低温特性（ 0°C ）

〔評価 2〕 60°C 500 サイクル後の 5 C レート特性

〔評価 3〕 60°C 貯蔵後の低温特性（ 0°C ）

20

【0490】

実施例 19-1～実施例 19-32 及び比較例 19-1～比較例 19-18 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕については、比較例 19-1 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕での結果を 100 としたときの相対値として表 3 5 に示す。

【0491】

【表 3 5】

(正極；NMC、負極；人造黒鉛＋天然黒鉛混合)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の 低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の 低温特性(0℃)
実施例19-1	電解液No.19-1	135.6	129.5	125.1
実施例19-2	電解液No.19-2	139.0	132.7	128.3
実施例19-3	電解液No.19-3	138.0	131.8	127.4
実施例19-4	電解液No.19-4	138.3	132.1	127.6
実施例19-5	電解液No.19-5	135.6	128.8	124.8
実施例19-6	電解液No.19-6	139.0	132.1	127.9
実施例19-7	電解液No.19-7	138.0	131.2	127.0
実施例19-8	電解液No.19-8	138.3	131.4	127.3
実施例19-9	電解液No.19-9	134.6	129.4	124.4
実施例19-10	電解液No.19-10	138.0	132.6	127.5
実施例19-11	電解液No.19-11	137.1	131.7	126.6
実施例19-12	電解液No.19-12	137.3	131.9	126.9
実施例19-13	電解液No.19-13	135.2	129.8	124.9
実施例19-14	電解液No.19-14	138.6	133.1	128.1
実施例19-15	電解液No.19-15	137.7	132.1	127.2
実施例19-16	電解液No.19-16	137.9	132.4	127.4
実施例19-17	電解液No.19-17	134.6	128.8	124.2
実施例19-18	電解液No.19-18	138.0	132.0	127.3
実施例19-19	電解液No.19-19	137.0	131.1	126.5
実施例19-20	電解液No.19-20	137.3	131.4	126.7
実施例19-21	電解液No.19-21	134.4	128.5	123.9
実施例19-22	電解液No.19-22	137.8	131.7	127.0
実施例19-23	電解液No.19-23	136.8	130.8	126.2
実施例19-24	電解液No.19-24	137.1	131.1	126.4
実施例19-25	電解液No.19-25	133.8	128.1	123.3
実施例19-26	電解液No.19-26	137.1	131.3	126.4
実施例19-27	電解液No.19-27	136.2	130.4	125.5
実施例19-28	電解液No.19-28	136.4	130.7	125.8
実施例19-29	電解液No.19-29	134.4	128.6	123.8
実施例19-30	電解液No.19-30	137.8	131.8	127.0
実施例19-31	電解液No.19-31	136.8	130.9	126.1
実施例19-32	電解液No.19-32	137.1	131.2	126.4
比較例19-1	比較電解液No.19-1	100.0	100.0	100.0
比較例19-2	比較電解液No.19-2	123.1	115.9	113.1
比較例19-3	比較電解液No.19-3	119.7	111.7	108.5
比較例19-4	比較電解液No.19-4	126.1	115.8	116.4
比較例19-5	比較電解液No.19-5	119.7	111.1	108.2
比較例19-6	比較電解液No.19-6	126.1	115.3	116.1
比較例19-7	比較電解液No.19-7	118.8	111.5	107.9
比較例19-8	比較電解液No.19-8	125.2	115.7	115.7
比較例19-9	比較電解液No.19-9	119.4	111.9	108.3
比較例19-10	比較電解液No.19-10	125.7	116.1	116.3
比較例19-11	比較電解液No.19-11	118.8	111.1	107.7
比較例19-12	比較電解液No.19-12	125.1	115.2	115.6
比較例19-13	比較電解液No.19-13	118.6	110.8	107.5
比較例19-14	比較電解液No.19-14	125.0	114.9	115.3
比較例19-15	比較電解液No.19-15	118.0	110.5	106.9
比較例19-16	比較電解液No.19-16	124.4	114.6	114.8
比較例19-17	比較電解液No.19-17	118.7	110.9	107.4
比較例19-18	比較電解液No.19-18	125.0	117.8	115.2

【0492】

〔実施例19-1～19-32について〕

表35の結果から、実施例19-1～実施例19-32については、実施例18-1～実施例18-18と同様の傾向を示した。

【0493】

10

20

30

40

50

すなわち、負極活物質として人造黒鉛と天然黒鉛とを混合した粉末を用いた場合においても、実施例に係る（Ⅰ）群の化合物として合成例１の（１a-Cis）と、（Ⅱ）群の化合物として、１，３-PS、１，３-PRS、式（Ⅱ-2a-4）、式（Ⅱ-3a-1）、式（Ⅱ-3a-15）、Butane-DMS、スクシノニトリル、式（Ⅱ-3b-1）とを併用し、さらに、（Ⅲ）群の化合物として合成例１の（１a-Trans）、（Ⅳ）群の化合物として合成例２に示されるテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）、そして、（Ⅴ）群の化合物としてVC、VEC、EECから選ばれる化合物を含みうる非水系電解液を用いることで、比較例１９-１～比較例１９-１８よりも６０℃長期サイクル後放電容量（０℃）や５Cレート特性（２５℃）や６０℃貯蔵後放電容量（０℃）のいずれも向上することが確認された。

10

【0494】

＜実施例２０-１～実施例２０-１６及び比較例２０-１～比較例２０-２１ — 非水系電解液の調製＞

[非水系電解液No. 20-1～20-8及び比較電解液No. 20-2～20-11の調製]

露点が－５０℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒と前述（Ⅱ）群の化合物であるFEC（体積比２０：７０：１０／質量比２３．６：６３．１：１３．３）に、電解質としてLiPF₆を濃度が１．２mol／リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（Ⅱ）群、（Ⅲ）群、（Ⅳ）群、（Ⅴ）群の化合物をそれぞれ加えることで、本発明の非水系電解液No. 20-1～20-8及び比較電解液No. 20-2～20-11を調製した。

20

【0495】

すなわち、前述（Ⅰ）群の化合物である合成例１の（１a-Cis）、前述（Ⅱ）群の化合物として、１，３-PS、１，３-PRS、式（Ⅱ-2a-4）、式（Ⅱ-3a-1）、式（Ⅱ-3a-15）、Butane-DMS、スクシノニトリル、式（Ⅱ-3b-1）、（Ⅲ）群の化合物として合成例１の（１a-Trans）、（Ⅳ）群の化合物として合成例２のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）、そして、（Ⅴ）群の化合物としてVCをそれぞれ後述する表３６に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 20-1～20-8及び比較電解液No. 20-2～20-11を調製した。

30

【0496】

[非水系電解液No. 20-9～20-16及び比較電解液No. 20-12～20-21の調製]

露点が－５０℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒と前述（Ⅱ）群の化合物であるFEC（体積比１５：７０：１５／質量比１７．５：６２．６：１９．９）に、電解質としてLiPF₆を濃度が１．２mol／リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（Ⅱ）群、（Ⅲ）群、（Ⅳ）群、（Ⅴ）群の化合物をそれぞれ加えることで、本発明の非水系電解液No. 20-9～20-16及び比較電解液No. 20-12～20-21を調製した。

40

【0497】

すなわち、前述（Ⅰ）群の化合物である合成例１の（１a-Cis）、前述（Ⅱ）群の化合物として、１，３-PS、１，３-PRS、式（Ⅱ-2a-4）、式（Ⅱ-3a-1）、式（Ⅱ-3a-15）、Butane-DMS、スクシノニトリル、式（Ⅱ-3b-1）、（Ⅲ）群の化合物として合成例１の（１a-Trans）、（Ⅳ）群の化合物として合成例２のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）、そして、（Ⅴ）群の化合物としてVCをそれぞれ後述する表３６に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 20-9～20-16及び比較電解液No. 20-12～20-21を調製した。

50

【0498】

なお、これら調製の際には、液温が40℃を超えないように冷却しながら、先ず、所定量のEMC中に全LiPF₆の30質量%を加えて溶解した後、次いで全LiPF₆の30質量%を加えて、溶解する操作を2回繰り返し、最後に残りの10質量%のLiPF₆を加えて溶解するという操作を実施した後、予め加熱、溶解させたECとFEC、そしてEMCとを所定量加えて、混合した後、後述する表36に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（II）群の化合物等を加え、ECとEMCとFECの体積比が前述の所定の比率となるように最終調整し、1時間攪拌するという手順にて行った。

【0499】

〔比較電解液No. 20-1の調製〕

比較例として、比較電解液No. 20-1を調製した。

【0500】

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、予め加熱、溶解させたECとEMCの非水系溶媒（体積比30：70／質量比35.9：64.1）に、電解質としてLiPF₆を濃度が1.2mol／リットルになるように溶解、調製することで、比較電解液No. 20-1を得た。なお、後述する表36に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や上述（II）群の化合物等を加えないほかは、本発明の非水系電解液No. 20-1～20-8と同じ手順にて比較電解液No. 20-1を調製した。

【0501】

【表36】

電解液 No.	Li塩			非水系溶媒		(V)群 化合物1	含有量 (質量%)	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物	含有量 (質量%)	(III)群 化合物 Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 / Cis体 (質量比)	(IV)群 化合物 テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)	(V)群 化合物2	含有量 (質量%)
	LiPF ₆ (mol/リットル)	EC (質量%)	EMC (質量%)																
電解液No.20-1	1.2	23.6	63.1	FEC	13.3	合成例1 (1a-Cis)	1.2			1,3-PS	2.4	合成例1 (1a-Trans)	0.006	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12	VC	1.0
電解液No.20-2										1,3-PRS	1.2								
電解液No.20-3										式(II-2a-4)	1.2								
電解液No.20-4										式(II-3a-1)	1.2								
電解液No.20-5										式(II-3a-15)	1.2								
電解液No.20-6										Butane-DMS	1.2								
電解液No.20-7										スクシノニトリル	1.2								
電解液No.20-8										式(II-3b-1)	1.2								
電解液No.20-9	1.2	17.5	62.6	FEC	19.9	合成例1 (1a-Cis)	1.2			1,3-PS	2.4	合成例1 (1a-Trans)	0.006	0.005	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12	VC	1.0
電解液No.20-10										1,3-PRS	1.2								
電解液No.20-11										式(II-2a-4)	1.2								
電解液No.20-12										式(II-3a-1)	1.2								
電解液No.20-13										式(II-3a-15)	1.2								
電解液No.20-14										Butane-DMS	1.2								
電解液No.20-15										スクシノニトリル	1.2								
電解液No.20-16										式(II-3b-1)	1.2								
比較電解液No.20-1	1.2	35.9	64.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.20-2	1.2	23.6	63.1	FEC	13.3	合成例1 (1a-Cis)	1.2			-	-	合成例1 (1a-Trans)	1.2	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	-	VC	1.0
比較電解液No.20-3										-	-								
比較電解液No.20-4										1,3-PS	2.4								
比較電解液No.20-5										1,3-PRS	1.2								
比較電解液No.20-6										式(II-2a-4)	1.2								
比較電解液No.20-7										式(II-3a-1)	1.2								
比較電解液No.20-8										式(II-3a-15)	1.2								
比較電解液No.20-9										Butane-DMS	1.2								
比較電解液No.20-10										スクシノニトリル	1.2								
比較電解液No.20-11										式(II-3b-1)	1.2								
比較電解液No.20-12										-	-								
比較電解液No.20-13										-	-								
比較電解液No.20-14	1.2	17.5	62.6	FEC	19.9	合成例1 (1a-Cis)	1.2			-	-	合成例1 (1a-Trans)	1.2	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	-	VC	1.0
比較電解液No.20-15										1,3-PS	2.4								
比較電解液No.20-16										1,3-PRS	1.2								
比較電解液No.20-17										式(II-2a-4)	1.2								
比較電解液No.20-18										式(II-3a-1)	1.2								
比較電解液No.20-19										式(II-3a-15)	1.2								
比較電解液No.20-20										Butane-DMS	1.2								
比較電解液No.20-21										スクシノニトリル	1.2								

【0502】

<実施例20-1～実施例20-16及び比較例20-1～比較例20-21 ー 非水系電解液電池の作製と評価>

前述の実施例19-1～19-32及び比較例19-1～19-18に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質（人造黒鉛と天然黒鉛とを混合した粉末）の代わりに、ケイ素酸化物粉末と塊状人造黒鉛粉末の混合粉末を負極活物質として用いて、以下の手順にて試験用SiO_x負極を作製した。

10

20

30

40

50

【0503】

〔SiO_x 負極の作製〕

ケイ素酸化物粉末としては、熱処理により不均化されたケイ素酸化物粉末（シグマアルドリッチジャパン株式会社製 SiO_x（xは0.3～1.6）、平均粒径5 μm）、塊状人造黒鉛粉末として日立化成工業製 MAG-D（粒径20 μm以下）の混合粉末を用い、結着剤である PVDF を予め溶解させた NMP 中に均一に分散させ、さらにケッチェンブラック（導電剤）を加えて混合し、さらに粘度調整用 NMP を加え、SiO_x 合剤ペーストを調製した。

【0504】

このペーストを銅箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用 SiO_x 負極を得た。負極中の固形分比率は、SiO_x : MAG-D : 導電剤 : PVDF = 35 : 47 : 8 : 10（質量比）とした。

10

【0505】

なお、SiO_x 負極の充電容量が NMC 正極の充電容量よりも大きくなるように、NMC 正極活物質と SiO_x 粉末との量を調節し、充電の途中で SiO_x 負極にリチウム金属が析出しないように塗布量も調節した。

【0506】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 NMC 正極と、試験用 SiO_x 負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン2層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30 mAh）に、表36に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例19-1～19-32及び比較例19-1～19-18と同様の手順にて、実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池を得た。

20

【0507】

なお、前述の実施例14-1～14-32及び比較例14-1～14-18と同様、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン2層フィルムからなるセパレータのポリプロピレン側を正極側に配置するように介して、正極、負極を対向させ、非水系電解液電池を得た。

【0508】

〔非水系電解液電池の評価〕

30

〔評価1〕 60℃200サイクル後の低温特性（0℃）

実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、以下の評価を実施した。

【0509】

まず、25℃の環境温度で、以下の条件でコンディショニングを実施した。

【0510】

すなわち、作製したセルを用いて、25℃の環境温度で、初回充放電として、充電上限電圧4.2V、0.05Cレート（1.5mA）で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.5Vまで0.1Cレート（3mA）定電流で放電を行い、その後、充電上限電圧4.2V、0.1Cレート（3mA）で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.5Vまで0.1Cレート（3mA）定電流で放電を行う充放電サイクルを5回繰り返した。

40

【0511】

このコンディショニング後、25℃の環境温度で、充電上限電圧4.2V、0.2Cレート（6mA）で定電流定電圧充電し、放電終止電圧2.5Vまで0.2Cレート（6mA）定電流で放電を行う充放電サイクルを3回繰り返した。

【0512】

その後、60℃の環境温度での充放電試験を実施した。充電は、充電上限電圧4.2Vまで1Cレート（30mA）で定電流定電圧充電を実施し、放電は、放電終止電圧2.5Vまで2Cレート（60mA）定電流で放電を行う充放電サイクルを200回繰り返した。

50

【0513】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、再度2.5Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて4.2Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電終止電圧2.5Vまで3Cレート（90mA）での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の低温特性（0℃）とした。なお、本評価では安全面等を考慮し、全ての評価中は各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0514】

実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の低温特性（0℃）については、比較例20-1に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後放電容量（0℃）を100としたときの相対値として表37に示す。

10

【0515】

〔評価2〕 60℃200サイクル後の3Cレート特性

上述〔評価1〕にて60℃の環境温度で200サイクルを実施後、続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、再度2.5Vまで放電させた後に、25℃、0.1Cレートにて4.2Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに25℃のまま、放電は、放電終止電圧2.5Vまで3Cレート（90mA）での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃長期サイクル後の3Cレート特性（25℃）とした。なお、＜評価1＞と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

20

【0516】

実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の3Cレート特性（25℃）については、比較例20-1に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の3Cレート特性（25℃）を100としたときの相対値として表37に示す。

【0517】

〔評価3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、60℃の環境温度での貯蔵試験（4.2V充電後、10日間保存）を実施した。

【0518】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、2.5Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて4.2Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電は、放電終止電圧2.5Vまで3Cレート（90mA）での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、60℃貯蔵後の低温特性（0℃）とした。なお、〔評価1〕、〔評価2〕と同様、安全面等を考慮し、評価中は各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

30

【0519】

実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性（0℃）については、比較例20-1に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性（0℃）を100としたときの相対値として表37に示す。

40

【0520】

【表 37】

(正極；NMC、負極；SiO_x負極)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の 低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 3Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の 低温特性(0℃)
実施例20-1	電解液No.20-1	133.5	127.5	123.2
実施例20-2	電解液No.20-2	133.1	126.4	122.4
実施例20-3	電解液No.20-3	131.5	126.4	121.5
実施例20-4	電解液No.20-4	132.7	127.3	122.6
実施例20-5	電解液No.20-5	132.0	126.4	121.9
実施例20-6	電解液No.20-6	131.4	125.6	121.1
実施例20-7	電解液No.20-7	130.1	124.6	120.0
実施例20-8	電解液No.20-8	130.6	125.0	120.4
実施例20-9	電解液No.20-9	134.3	128.3	124.0
実施例20-10	電解液No.20-10	133.9	127.2	123.2
実施例20-11	電解液No.20-11	132.4	127.2	122.3
実施例20-12	電解液No.20-12	133.5	128.1	123.3
実施例20-13	電解液No.20-13	132.9	127.2	122.6
実施例20-14	電解液No.20-14	132.2	126.4	121.9
実施例20-15	電解液No.20-15	130.9	125.4	120.7
実施例20-16	電解液No.20-16	131.4	125.8	121.2
比較例20-1	比較電解液No.20-1	100.0	100.0	100.0
比較例20-2	比較電解液No.20-2	113.0	106.9	105.2
比較例20-3	比較電解液No.20-3	115.3	110.4	107.2
比較例20-4	比較電解液No.20-4	127.6	121.9	117.7
比較例20-5	比較電解液No.20-5	127.2	120.8	117.0
比較例20-6	比較電解液No.20-6	125.7	120.8	116.1
比較例20-7	比較電解液No.20-7	126.8	121.7	117.1
比較例20-8	比較電解液No.20-8	126.2	120.8	116.5
比較例20-9	比較電解液No.20-9	125.6	120.1	115.8
比較例20-10	比較電解液No.20-10	124.3	119.1	114.6
比較例20-11	比較電解液No.20-11	125.3	119.9	115.5
比較例20-12	比較電解液No.20-12	118.8	111.8	108.6
比較例20-13	比較電解液No.20-13	120.1	113.3	110.0
比較例20-14	比較電解液No.20-14	128.7	122.9	118.8
比較例20-15	比較電解液No.20-15	128.3	121.9	118.0
比較例20-16	比較電解液No.20-16	126.8	121.9	117.2
比較例20-17	比較電解液No.20-17	127.9	122.8	118.2
比較例20-18	比較電解液No.20-18	127.3	121.8	117.5
比較例20-19	比較電解液No.20-19	126.7	121.1	116.8
比較例20-20	比較電解液No.20-20	125.4	120.2	115.7
比較例20-21	比較電解液No.20-21	126.4	120.9	116.5

【0521】

〔実施例20-1～20-16について〕

負極活物質として人造黒鉛負極と天然黒鉛とを混合した粉末の代わりに、ケイ素酸化物粉末と塊状人造黒鉛粉末の混合粉末を用いた実施例20-1～20-16については、表37の結果から、以下のことが確認された。

【0522】

すなわち、実施例に係る（I）群の化合物として合成例1の（1a-Cis）と、（II）群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式（II-2a-4）、式（II-3a-1）、式（II-3a-15）、Butane-DMS、スクシノニトリル、式（II-3b-1）とを併用し、さらに、（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、（IV）群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）、そして、（V）群の化合物としてVCを含みうる非水系電解液を用いることで、比較例20-1～比較例20-19よりも60℃長期サイクル後放電容量（0℃）や3Cレート特性（25℃）や60℃貯蔵後放電容量（0℃）のいずれも向上することが確認された。

10

20

30

40

50

【0523】

<実施例21-1～実施例21-16及び比較例21-1～比較例21-21 — 非水系電解液電池の作製と評価>

前述の実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質（ケイ素酸化物粉末と塊状人造黒鉛粉末の混合粉末）の代わりに、Si粉末を負極活物質として用いて、以下の手順にて試験用Si負極を作製した。

【0524】

〔試験用Si負極の作製〕

Si粉末としては、Si粉末（平均粒子径：10 μm／6 μm＝質量比9／1の混合粉末）を用い、結着剤であるP V D Fを予め溶解させたN M P中に均一に分散させ、さらにケッチェンブラック（導電剤1）と気相法炭素繊維（昭和電工社製V G C F（登録商標）—H）（導電剤2）とを加えて混合し、さらに粘度調整用N M Pを加え、Si合剤ペーストを調製した。

10

【0525】

このペーストを銅箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用Si負極を得た。負極中の固形分比率は、Si粉末：導電剤1：導電剤2：P V D F＝78：7：3：12（質量比）とした。

【0526】

なお、Si負極の充電容量がN M C正極の充電容量よりも大きくなるように、N M C正極活物質とSi粉末との量を調節し、充電の途中でSi負極にリチウム金属が析出しないように塗布量を調節した。

20

【0527】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用N M C正極と、試験用Si負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン2層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量30 m A h）に、表36に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21と同様の手順にて、実施例21-1～21-16及び比較例21-1～21-21に係る非水系電解液電池を得た。

【0528】

30

〔実施例21-1～実施例21-16及び比較例21-1～比較例21-21 — 非水系電解液電池の評価〕

前述の実施例20-1～20-16及び比較例20-1～20-21に係る非水系電解液電池と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価1〕 60℃200サイクル後の低温特性（0℃）

〔評価2〕 60℃200サイクル後の3Cレート特性

〔評価3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

【0529】

実施例21-1～実施例21-16及び比較例21-1～比較例21-21に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価1〕～〔評価3〕については、比較例21-1に係る非水系電解液電池の各種評価（〔評価1〕～〔評価3〕）での結果を100としたときの相対値として表38に示す。

40

【0530】

【表 3 8】

(正極 ; NMC、負極 ; S i 負極)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の 低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 3Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の 低温特性(0℃)
実施例21-1	電解液No.20-1	130.2	124.3	120.1
実施例21-2	電解液No.20-2	129.7	123.3	119.4
実施例21-3	電解液No.20-3	128.3	123.2	118.5
実施例21-4	電解液No.20-4	129.3	124.1	119.5
実施例21-5	電解液No.20-5	128.7	123.2	118.8
実施例21-6	電解液No.20-6	128.1	122.5	118.1
実施例21-7	電解液No.20-7	126.9	121.5	117.0
実施例21-8	電解液No.20-8	127.3	121.8	117.4
実施例21-9	電解液No.20-9	131.0	125.1	120.9
実施例21-10	電解液No.20-10	130.6	124.1	120.1
実施例21-11	電解液No.20-11	129.1	124.0	119.2
実施例21-12	電解液No.20-12	130.2	124.9	120.2
実施例21-13	電解液No.20-13	129.6	124.0	119.6
実施例21-14	電解液No.20-14	128.9	123.2	118.9
実施例21-15	電解液No.20-15	127.7	122.3	117.7
実施例21-16	電解液No.20-16	128.6	123.1	118.6
比較例21-1	比較電解液No.20-1	100.0	100.0	100.0
比較例21-2	比較電解液No.20-2	110.1	104.1	102.5
比較例21-3	比較電解液No.20-3	112.4	107.6	104.4
比較例21-4	比較電解液No.20-4	124.4	118.8	114.8
比較例21-5	比較電解液No.20-5	124.0	117.8	114.1
比較例21-6	比較電解液No.20-6	122.6	117.8	113.2
比較例21-7	比較電解液No.20-7	123.6	118.7	114.2
比較例21-8	比較電解液No.20-8	123.0	117.8	113.6
比較例21-9	比較電解液No.20-9	122.4	117.0	112.9
比較例21-10	比較電解液No.20-10	121.2	116.1	111.8
比較例21-11	比較電解液No.20-11	122.1	116.9	112.6
比較例21-12	比較電解液No.20-12	115.2	108.4	105.3
比較例21-13	比較電解液No.20-13	117.1	110.4	107.2
比較例21-14	比較電解液No.20-14	125.5	119.9	115.8
比較例21-15	比較電解液No.20-15	125.1	118.9	115.1
比較例21-16	比較電解液No.20-16	123.7	118.8	114.2
比較例21-17	比較電解液No.20-17	124.7	119.7	115.2
比較例21-18	比較電解液No.20-18	124.1	118.8	114.6
比較例21-19	比較電解液No.20-19	123.5	118.1	113.9
比較例21-20	比較電解液No.20-20	122.3	117.2	112.8
比較例21-21	比較電解液No.20-21	123.2	117.9	113.6

【0 5 3 1】

〔実施例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 1 6 について〕

表 3 8 の結果から、負極活物質として、S i 粉末の混合粉末を用いた場合においても、実施例に係る (I) 群の化合物として合成例 1 の (1 a - C i s) と、(I I) 群の化合物として、1, 3 - P S、1, 3 - P R S、式 (I I - 2 a - 4)、式 (I I - 3 a - 1)、式 (I I - 3 a - 1 5)、B u t a n e - D M S、スクシノニトリル、式 (I I - 3 b - 1) とを併用し、さらに、(I I I) 群の化合物として合成例 1 の (1 a - T r a n s)、(I V) 群の化合物として合成例 2 に示されるテトラフルオロイオン性錯体 (5 a - T e t r a)、そして、(V) 群の化合物として V C を含むうる非水系電解液を用いることで、比較例 2 1 - 1 ~ 比較例 2 1 - 2 1 よりも 6 0 ° C 長期サイクル後放電容量 (0 ° C) や 3 C レート特性 (2 5 ° C) や 6 0 ° C 貯蔵後放電容量 (0 ° C) のいずれも向上することが確認された。

【0 5 3 2】

<実施例 2 2 - 1 ~ 実施例 2 2 - 1 6 及び比較例 2 2 - 1 ~ 比較例 2 2 - 2 1 ー 非水系電解液電池の作製と評価>

10

20

30

40

50

前述の実施例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 1 6 及び比較例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 2 1 に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質 (S i 粉末) の代わりに、S n 粉末を負極活物質として用いて、以下の手順にて試験用 S n 負極を作製した。

【0 5 3 3】

〔S n 負極の作製〕

S n 粉末としては、平均粒子径：1 0 μm の S n 粉末を用い、結着剤である P V D F を予め溶解させた N M P 中に均一に分散させ、さらにグラファイト (ロンザ製 K S - 1 5) (導電剤 1) と気相法炭素繊維 (昭和電工社製 V G C F (登録商標) - H) (導電剤 2) とを加えて混合し、さらに粘度調整用 N M P を加え、S n 合剤ペーストを調製した。

【0 5 3 4】

このペーストを銅箔 (集電体) 上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用 S n 負極を得た。

【0 5 3 5】

負極中の固形分比率は、S n 粉末：導電剤 1：導電剤 2：P V D F = 7 8：8：3：1 1 (質量比) とした。

【0 5 3 6】

なお、S n 負極の充電容量が N M C 正極の充電容量よりも大きくなるように、N M C 正極活物質と S n 粉末との量を調節し、充電の途中で S n 負極にリチウム金属が析出しないように塗布量も調節した。

【0 5 3 7】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 N M C 正極と、試験用 S n 負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル (容量 3 0 m A h) に、表 3 6 に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 1 6 及び比較例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 2 1 と同様の手順にて、実施例 2 2 - 1 ~ 2 2 - 1 6 及び比較例 2 2 - 1 ~ 2 2 - 2 1 に係る非水系電解液電池を得た。

【0 5 3 8】

〔実施例 2 2 - 1 ~ 実施例 2 2 - 1 6、及び比較例 2 2 - 1 ~ 比較例 2 2 - 2 1 ー非水系電解液電池の評価〕

前述の実施例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 1 6 及び比較例 2 1 - 1 ~ 2 1 - 2 1 に係る非水系電解液電池と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 6 0 °C 2 0 0 サイクル後の低温特性 (0 °C)

〔評価 2〕 6 0 °C 2 0 0 サイクル後の 3 C レート特性

〔評価 3〕 6 0 °C 貯蔵後の低温特性 (0 °C)

【0 5 3 9】

実施例 2 2 - 1 ~ 実施例 2 2 - 1 6 及び比較例 2 2 - 1 ~ 比較例 2 2 - 2 1 に係る非水系電解液電池の各種評価 [評価 1] ~ [評価 3] については、比較例 2 2 - 1 に係る非水系電解液電池の各種評価 [評価 1] ~ [評価 3] での結果を 1 0 0 としたときの相対値として表 3 9 に示す。

【0 5 4 0】

10

20

30

40

【表 3 9】

(正極 ; NMC、負極 ; S n 負極)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の 低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 3Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の 低温特性(0℃)
実施例22-1	電解液No.20-1	131.6	125.7	121.5
実施例22-2	電解液No.20-2	131.2	124.7	120.7
実施例22-3	電解液No.20-3	129.7	124.6	119.8
実施例22-4	電解液No.20-4	130.8	125.5	120.8
実施例22-5	電解液No.20-5	130.2	124.6	120.2
実施例22-6	電解液No.20-6	129.6	123.9	119.4
実施例22-7	電解液No.20-7	128.3	122.9	118.3
実施例22-8	電解液No.20-8	128.8	123.2	118.7
実施例22-9	電解液No.20-9	132.5	126.5	122.2
実施例22-10	電解液No.20-10	132.0	125.5	121.5
実施例22-11	電解液No.20-11	130.5	125.4	120.6
実施例22-12	電解液No.20-12	131.6	126.3	121.6
実施例22-13	電解液No.20-13	131.0	125.4	120.9
実施例22-14	電解液No.20-14	130.4	124.6	120.2
実施例22-15	電解液No.20-15	129.1	123.7	119.0
実施例22-16	電解液No.20-16	129.9	124.3	119.7
比較例22-1	比較電解液No.20-1	100.0	100.0	100.0
比較例22-2	比較電解液No.20-2	111.4	105.3	103.7
比較例22-3	比較電解液No.20-3	113.7	108.8	105.6
比較例22-4	比較電解液No.20-4	125.8	120.1	116.1
比較例22-5	比較電解液No.20-5	125.4	119.2	115.4
比較例22-6	比較電解液No.20-6	124.0	119.1	114.5
比較例22-7	比較電解液No.20-7	125.0	120.0	115.5
比較例22-8	比較電解液No.20-8	124.4	119.1	114.8
比較例22-9	比較電解液No.20-9	123.8	118.4	114.2
比較例22-10	比較電解液No.20-10	122.6	117.4	113.0
比較例22-11	比較電解液No.20-11	123.5	118.2	113.9
比較例22-12	比較電解液No.20-12	116.5	109.6	106.5
比較例22-13	比較電解液No.20-13	118.4	111.6	108.4
比較例22-14	比較電解液No.20-14	126.9	121.2	117.1
比較例22-15	比較電解液No.20-15	126.5	120.2	116.4
比較例22-16	比較電解液No.20-16	125.1	120.2	115.5
比較例22-17	比較電解液No.20-17	126.1	121.1	116.5
比較例22-18	比較電解液No.20-18	125.5	120.1	115.9
比較例22-19	比較電解液No.20-19	124.9	119.4	115.2
比較例22-20	比較電解液No.20-20	123.7	118.5	114.0
比較例22-21	比較電解液No.20-21	124.6	119.2	114.9

【0541】

〔実施例22-1～22-16について〕

表39の結果から、他の負極活物質を用いた場合と同様、負極活物質としてS n粉末の混合粉末を用いた場合においても、実施例に係る(I)群の化合物として合成例1の(1a-Cis)と、(II)群の化合物として、1,3-PS、1,3-PRS、式(II-2a-4)、式(II-3a-1)、式(II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式(II-3b-1)とを併用し、さらに、(III)群の化合物として合成例1の(1a-Trans)、(IV)群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体(5a-Tetra)、そして、(V)群の化合物としてVCを含む非水系電解液を用いることで、比較例22-1～比較例22-21よりも60℃長期サイクル後放電容量(0℃)や3Cレート特性(25℃)や60℃貯蔵後放電容量(0℃)のいずれも向上することが確認された。

【0542】

<実施例23-1～実施例23-16及び比較例23-1～比較例23-21 ー 非水系電解液電池の作製と評価>

前述の実施例 22-1～22-16 及び比較例 22-1～22-21 に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質（Sn 粉末）の代わりに、Co・Sn 合金粉末と炭素粉末を混合したものを負極活物質として用いて、以下の手順にて試験用 Sn 合金負極を作製した。

【0543】

〔試験用 Sn 合金負極の作製〕

本試験用 Sn 合金負極の作製については、特開 2008-016424 号公報に記載の手順に従った。すなわち、原料である Co・Sn 合金粉末と、炭素粉末とを所定の割合で混合し、全体の投入粉末量を 10 g として乾式混合した。この混合物を直径 9 mm の鋼玉約 400 g とともに、遊星ボールミルの反応容器中にセットした。反応容器中をアルゴン雰囲気

10

【0544】

なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、Sn、Co の含有量は、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）により測定した。

【0545】

この負極活物質を用い、結着剤である PVDF を予め溶解させた NMP 中に均一に分散させ、さらにケッチェンブラック（導電剤 1）と気相法炭素繊維（昭和電工社製 VGC F（登録商標）-H）（導電剤 2）を加えて混合し、さらに粘度調整用 NMP を加え、Sn 合金合剤ペーストを調製した。

20

【0546】

このペーストを銅箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用 Si 負極を得た。

【0547】

負極中の固形分比率は、Co・Sn 合金粉末：導電剤 1：導電剤 2：PVDF = 80：7：3：10（質量比）とした。

【0548】

Sn 合金負極の充電容量が NMC 正極の充電容量よりも大きくなるように、NMC 正極活物質と Sn 合金粉末との量を調節し、充電の途中で Sn 合金負極にリチウム金属が析出ないように塗布量も調節した。

30

【0549】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 NMC 正極と、試験用 Sn 合金負極と、微多孔性ポリプロピレンーポリエチレン 2 層フィルムからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル（容量 30 mAh）に、表 36 に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例 22-1～22-16 及び比較例 22-1～22-21 と同様の手順にて、実施例 23-1～23-16 及び比較例 23-1～23-21 に係る非水系電解液電池を得た。

40

【0550】

〔実施例 23-1～実施例 23-16 及び比較例 23-1～23-21 ー非水系電解液電池の評価〕

前述の実施例 22-1～22-16 及び比較例 22-1～22-21 に係る非水系電解液電池と同様、それぞれ前述の以下の評価を実施した。

〔評価 1〕 60℃200 サイクル後の低温特性（0℃）

〔評価 2〕 60℃200 サイクル後の 3C レート特性

〔評価 3〕 60℃貯蔵後の低温特性（0℃）

【0551】

実施例 23-1～実施例 23-16 及び比較例 23-1～23-21 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕については、比較例 23-1 に係る非水系電解液電池の各種評価〔評価 1〕～〔評価 3〕での結果を 100 としたときの相対値として表 40 に示す。

【0552】

【表 40】

(正極；NMC、負極；Sn 合金負極)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 3Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の低温特性(0℃)
実施例23-1	電解液No.20-1	130.7	124.8	120.6
実施例23-2	電解液No.20-2	130.3	123.8	119.9
実施例23-3	電解液No.20-3	128.8	123.7	119.0
実施例23-4	電解液No.20-4	129.9	124.7	120.0
実施例23-5	電解液No.20-5	129.3	123.7	119.3
実施例23-6	電解液No.20-6	128.6	123.0	118.6
実施例23-7	電解液No.20-7	127.4	122.0	117.4
実施例23-8	電解液No.20-8	127.8	122.3	117.9
実施例23-9	電解液No.20-9	131.5	125.6	121.4
実施例23-10	電解液No.20-10	131.1	124.6	120.6
実施例23-11	電解液No.20-11	129.6	124.5	119.7
実施例23-12	電解液No.20-12	130.7	125.4	120.7
実施例23-13	電解液No.20-13	130.1	124.5	120.1
実施例23-14	電解液No.20-14	129.4	123.7	119.3
実施例23-15	電解液No.20-15	128.2	122.8	118.2
実施例23-16	電解液No.20-16	128.7	123.1	118.6
比較例23-1	比較電解液No.20-1	100.0	100.0	100.0
比較例23-2	比較電解液No.20-2	110.6	104.6	102.9
比較例23-3	比較電解液No.20-3	112.9	108.0	104.9
比較例23-4	比較電解液No.20-4	124.9	119.3	115.3
比較例23-5	比較電解液No.20-5	124.5	118.3	114.6
比較例23-6	比較電解液No.20-6	123.1	118.3	113.7
比較例23-7	比較電解液No.20-7	124.1	119.1	114.7
比較例23-8	比較電解液No.20-8	123.6	118.2	114.0
比較例23-9	比較電解液No.20-9	122.9	117.5	113.3
比較例23-10	比較電解液No.20-10	121.7	116.6	112.2
比較例23-11	比較電解液No.20-11	122.6	117.3	113.1
比較例23-12	比較電解液No.20-12	115.7	108.8	105.7
比較例23-13	比較電解液No.20-13	117.6	110.8	107.7
比較例23-14	比較電解液No.20-14	126.0	120.3	116.3
比較例23-15	比較電解液No.20-15	125.6	119.4	115.6
比較例23-16	比較電解液No.20-16	124.2	119.3	114.7
比較例23-17	比較電解液No.20-17	125.2	120.2	115.7
比較例23-18	比較電解液No.20-18	124.6	119.3	115.0
比較例23-19	比較電解液No.20-19	124.0	118.6	114.3
比較例23-20	比較電解液No.20-20	122.8	117.6	113.2
比較例23-21	比較電解液No.20-21	123.7	118.4	114.1

【0553】

〔実施例 23-1～23-16 について〕

表 40 の結果から、他の負極活物質を用いた場合と同様、負極活物質として Co・Sn 合金粉末を用いた場合においても、実施例に係る (I) 群の化合物として合成例 1 の (1a-Cis) と、(II) 群の化合物として、1, 3-PS、1, 3-PRS、式 (II-2a-4)、式 (II-3a-1)、式 (II-3a-15)、Butane-DMS、スクシノニトリル、式 (II-3b-1) とを併用し、さらに、(III) 群の化合物として合成例 1 の (1a-Trans)、(IV) 群の化合物として合成例 2 に示されるテトラフルオロイオン性錯体 (5a-Tetra)、そして、(V) 群の化合物として VC を含む非水系電解液を用いることで、比較例 23-1～比較例 23-21 よりも 6

0℃長期サイクル後放電容量（0℃）や3Cレート特性（25℃）や60℃貯蔵後放電容量（0℃）のいずれも向上することが確認された。

【0554】

<実施例24-1～実施例24-16及び比較例24-1～比較例24-16 — 非水系電解液の調製>

〔非水系電解液No. 24-1～24-8及び比較電解液No. 24-2～24-9の調製〕

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、PCとEMCの非水系溶媒（体積比30：70／質量比33.8：66.2）に、電解質としてLiPF₆と、LiBF₄の濃度がそれぞれ1.1mol／リットル、0.4mol／リットルになるように溶解、調製した後、本発明に係る種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（II）群の化合物等を加えることで、本発明の非水系電解液No. 24-1～24-8及び比較電解液No. 24-2～24-9を調製した。

10

【0555】

すなわち、前述（I）群の化合物である合成例1の（1a-Cis）、前述（II）群の化合物1としてTMS P、前述（II）群の化合物2として、1,3-PS、1,3-PRS、式（II-2a-4）、式（II-3a-1）、式（II-3a-15）、式（II-5a-1）、前述（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、そして（IV）群の化合物として合成例2のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の4つの群から選ばれる化合物をそれぞれ後述の表41に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 24-1～24-8及び比較電解液No. 24-2～24-9を調製した。

20

【0556】

〔非水系電解液No. 24-9～24-16及び比較電解液No. 24-10～24-16の調製〕

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、PCとEMCの非水系溶媒（体積比30：70／質量比33.8：66.2）に、電解質としてLiPF₆と、LiBF₄の濃度がそれぞれ1.1mol／リットル、0.4mol／リットルになるように溶解、調製した後、前述（I）群の化合物である合成例1の（1a-Cis）、前述（II）群の化合物1としてTMS B、前述（II）群の化合物2として、1,3-PS、1,3-PRS、式（II-2a-4）、式（II-3a-1）、式（II-3a-15）、式（II-5a-1）、前述（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、そして（IV）群の化合物として合成例2のテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）の4つの群から選ばれる化合物をそれぞれ後述の表41に記載した所定量添加することで、非水系電解液No. 24-9～24-16及び比較電解液No. 24-10～24-16を調製した。

30

【0557】

なお、これら調製の際には、液温が40℃を超えないように冷却しながら、先ず、所定量のEMC中に全LiPF₆の30質量%を加えて溶解した後、次いで全LiPF₆の30質量%を加えて、溶解する操作を2回繰り返し、残りの10質量%のLiPF₆を加えて溶解するという操作を実施した後、最後にLiBF₄を加えて溶解し、PCとEMCとを所定量加えて、混合した後、後述の表41に記載の種々のイオン性錯体／EMC溶液や前述（II）群の化合物等を加え、PCとEMCの体積比が前述の所定の比率となるように最終調整し、1時間攪拌するという手順にて行った。

40

【0558】

〔比較電解液No. 24-1の調製〕

比較例として、比較電解液No. 24-1を調製した。

【0559】

露点が-50℃以下の窒素雰囲気ドライボックス中に、PCとEMCの非水系溶媒（体積比30：70／質量比33.8：66.2）に、電解質としてLiPF₆と、Li

50

B F₄ の濃度がそれぞれ 1. 1 m o l / リットル、0. 4 m o l / リットルになるように溶解、調製することで、比較電解液 N o. 2 4 - 1 を得た。

【0 5 6 0】

なお、後述の表 4 1 に記載の種々のイオン性錯体／E M C 溶液や上述（I I）群の化合物を加えないほかは、本発明の非水系電解液 N o. 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 と同じ手順にて比較電解液 N o. 2 4 - 1 を調製した。

【0 5 6 1】

【表 4 1】

	(I)群 化合物 (Cis体)	含有量 (質量%)	(II)群 化合物1	含有量 (質量%)	(II)群 化合物2	含有量 (質量%)	Trans体	含有量 (質量%)	Trans体 /Cis体 (質量比)	テトラフルオロ 錯体	含有量 (質量%)	テトラフルオロ 錯体/Cis体 (質量比)
電解液No.24-1	合成例1 (1a-Cis)	1.2	TMSP	1.0	-	-	合成例1 (1a-Trans)	0.005	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12
電解液No.24-2					1,3-PS	2.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-3					1,3-PRS	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-4					式(II-2a-4)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-5					式(II-3a-1)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-6					式(II-3a-15)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-7					式(II-5a-1)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-8					式(II-3b-1)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-9	合成例1 (1a-Cis)	1.2	TMSB	1.0	-	-	合成例1 (1a-Trans)	0.005	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12
電解液No.24-10					1,3-PS	2.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-11					1,3-PRS	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-12					式(II-2a-4)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-13					式(II-3a-1)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-14					式(II-3a-15)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-15					式(II-5a-1)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
電解液No.24-16					式(II-3b-1)	1.0		0.005	0.004		0.144	0.12
比較電解液No.24-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較電解液No.24-2	合成例1 (1a-Cis)	1.2	-	-	-	-	合成例1 (1a-Trans)	0.005	0.004	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	0.12
比較電解液No.24-3	-	-	TMSP	1.0	1,3-PS	2.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-4	-	-			1,3-PRS	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-5	-	-			式(II-2a-4)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-6	-	-			式(II-3a-1)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-7	-	-			式(II-3a-15)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-8	-	-			式(II-5a-1)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-9	-	-			式(II-3b-1)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-10	-	-	TMSB	1.0	1,3-PS	2.0	合成例1 (1a-Trans)	0.005	-	合成例2 (5a-Tetra)	0.144	-
比較電解液No.24-11	-	-			1,3-PRS	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-12	-	-			式(II-2a-4)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-13	-	-			式(II-3a-1)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-14	-	-			式(II-3a-15)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-15	-	-			式(II-5a-1)	1.0		0.005	-		0.144	-
比較電解液No.24-16	-	-			式(II-3b-1)	1.0		0.005	-		0.144	-

【0 5 6 2】

<実施例 2 4 - 1 ~ 実施例 2 4 - 1 6 及び比較例 2 4 - 1 ~ 比較例 2 4 - 1 6 — 非水系電解液電池の作製と評価>

前述の実施例 2 3 - 1 ~ 2 3 - 1 6 及び比較例 2 3 - 1 ~ 2 3 - 2 1 に係る非水系電解液電池にて用いた負極活物質（C o ・ S n 合金粉末）の代わりに、L i₄ T i₅ O₁₂（L T O）粉末を負極活物質として用いて、以下の手順にて試験用 L T O 合金負極を作製した。

【0 5 6 3】

〔試験用 L T O 負極の作製〕

L i₄ T i₅ O₁₂（L T O）粉末としては、L T O 粉末（平均粒子径：0. 9 0 μ m / 3. 4 0 μ m = 質量比 9 / 1 の混合粉末）を用い、結着剤である P V D F を予め溶解させた N M P 中に均一に分散させ、さらにケッチェンブラック（導電剤 1）と気相法炭素繊維（昭和電工社製 V G C F（登録商標）- H）（導電剤 2）を加えて混合し、さらに粘度調整用 N M P を加え、L T O 合剤ペーストを調製した。

【0 5 6 4】

このペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、所定のサイズに加工した試験用 L T O 負極を得た。負極中の固形分比率は、L T O 粉末：導

10

20

30

40

50

電剤 1 : 導電剤 2 : P V D F = 8 3 : 5 : 2 : 1 0 (質量比) とした。

【0565】

〔非水系電解液電池の作製〕

上記の試験用 N M C 正極と、試験用 L T O 負極と、セルロースからなるセパレータとを備えるアルミラミネート外装セル (容量 3 0 m A h) に、表 4 1 に記載の種々の非水系電解液、及び種々の比較電解液をそれぞれ含浸させ、前述の実施例 1 3 - 1 ~ 1 3 - 3 2 及び比較例 1 3 - 1 ~ 1 3 - 1 8 と同様の手順にて、実施例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 及び比較例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 に係る非水系電解液電池を得た。

【0566】

〔非水系電解液電池の評価〕

10

〔評価 1〕 6 0 ° C 5 0 0 サイクル後の低温特性 (0 ° C)

実施例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 及び比較例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、以下の評価を実施した。

【0567】

まず、2 5 ° C の環境温度で、以下の条件でコンディショニングを実施した。

【0568】

すなわち、作製したセルを用いて、2 5 ° C の環境温度で、初回充放電として、充電上限電圧 2 . 8 V、0 . 1 C レート (3 m A) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 1 . 5 V まで 0 . 1 C レート (3 m A) 定電流で放電を行い、その後、充電上限電圧 2 . 8 V、0 . 1 C レート (3 m A) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 1 . 5 V まで 0 . 1 C レート (3 m A) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 3 回繰り返した。

20

【0569】

このコンディショニング後、2 5 ° C の環境温度で、充電上限電圧 2 . 8 V、0 . 2 C レート (6 m A) で定電流定電圧充電し、放電終止電圧 1 . 5 V まで 0 . 2 C レート (6 m A) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 3 回繰り返した。

【0570】

その後、6 0 ° C の環境温度での充放電試験を実施した。充電は、充電上限電圧 2 . 8 V まで 2 C レート (3 0 m A) で定電流定電圧充電を実施し、放電終止電圧 1 . 5 V まで 2 C レート (6 0 m A) 定電流で放電を行う充放電サイクルを 5 0 0 回繰り返した。

【0571】

30

続いて 2 5 ° C まで非水系電解液電池を冷却し、再度 1 . 5 V まで放電させた後に、0 ° C、0 . 2 C レートにて 2 . 8 V まで定電流定電圧充電を実施した。さらに 0 ° C のまま、放電終止電圧 1 . 5 V まで 5 C レート (1 5 0 m A) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、6 0 ° C 長期サイクル後の低温特性 (0 ° C) とした。なお、本評価では安全面等を考慮し、全ての評価中各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0572】

実施例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6、比較例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 に係る非水系電解液電池の 6 0 ° C 長期サイクル後の低温特性 (0 ° C) については、比較例 2 4 - 1 に係る非水系電解液電池の 6 0 ° C 長期サイクル後放電容量 (0 ° C) を 1 0 0 としたときの相対値として表 4 2 に示す。

40

【0573】

〔評価 2〕 6 0 ° C 5 0 0 サイクル後の 5 C レート特性

上述〔評価 1〕にて 6 0 ° C の環境温度で 5 0 0 サイクルを実施後、続いて 2 5 ° C まで非水系電解液電池を冷却し、再度 1 . 5 V まで放電させた後に、2 5 ° C、0 . 1 C レートにて 2 . 8 V まで定電流定電圧充電を実施した。さらに 2 5 ° C のまま、放電終止電圧 1 . 5 V まで 5 C レート (1 5 0 m A) での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を、6 0 ° C 長期サイクル後の 5 C レート特性 (2 5 ° C) とした。なお、〔評価 1〕と同様、安全面等を考慮し、評価中は、各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0574】

実施例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 及び比較例 2 4 - 1 ~ 2 4 - 1 6 に係る非水系電解液電池

50

の60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)については、比較例24-1に係る非水系電解液電池の60℃長期サイクル後の5Cレート特性(25℃)を100としたときの相対値として表42に示す。

【0575】

[評価3] 60℃貯蔵後の低温特性(0℃)

実施例24-1～24-16及び比較例24-1～24-16に係る非水系電解液電池のそれぞれについて、60℃の環境温度での貯蔵試験(2.8V充電後、10日間保存)を実施した。

【0576】

続いて25℃まで非水系電解液電池を冷却し、1.5Vまで放電させた後に、0℃、0.2Cレートにて2.8Vまで定電流定電圧充電を実施した。さらに0℃のまま、放電終止電圧1.5Vまで5Cレート(150mA)での定電流で放電を行い、このときに得られる容量を60℃貯蔵後の低温特性(0℃)とした。なお、[評価1]、[評価2]と同様、安全面等を考慮し、評価中は各非水系電解液電池を固定した状態にて実施した。

【0577】

実施例24-1～24-16及び比較例24-1～24-16に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性(0℃)については、比較例24-1に係る非水系電解液電池の60℃貯蔵後の低温特性(0℃)を100としたときの相対値として表42に示す。

【0578】

【表42】

(正極；NMC、負極；LTO負極)

	電解液 No.	60℃長期サイクル後の 低温特性(0℃)	60℃長期サイクル後の 5Cレート特性(25℃)	60℃貯蔵後の 低温特性(0℃)
実施例24-1	電解液No.24-1	135.2	129.5	124.5
実施例24-2	電解液No.24-2	136.5	130.8	125.8
実施例24-3	電解液No.24-3	136.8	131.1	126.0
実施例24-4	電解液No.24-4	136.1	130.4	125.4
実施例24-5	電解液No.24-5	136.4	130.7	125.6
実施例24-6	電解液No.24-6	136.0	130.3	125.3
実施例24-7	電解液No.24-7	135.7	130.0	125.0
実施例24-8	電解液No.24-8	135.9	130.1	125.1
実施例24-9	電解液No.24-9	134.8	129.1	124.4
実施例24-10	電解液No.24-10	136.1	130.4	125.6
実施例24-11	電解液No.24-11	136.4	130.7	125.9
実施例24-12	電解液No.24-12	135.7	130.0	125.3
実施例24-13	電解液No.24-13	136.0	130.3	125.5
実施例24-14	電解液No.24-14	135.6	129.9	125.1
実施例24-15	電解液No.24-15	135.3	129.6	124.9
実施例24-16	電解液No.24-16	135.5	129.8	125.0
比較例24-1	比較電解液No.24-1	100.0	100.0	100.0
比較例24-2	比較電解液No.24-2	125.6	115.8	115.6
比較例24-3	比較電解液No.24-3	126.9	116.9	116.7
比較例24-4	比較電解液No.24-4	127.2	117.2	117.0
比較例24-5	比較電解液No.24-5	126.5	116.6	116.4
比較例24-6	比較電解液No.24-6	126.8	116.8	116.6
比較例24-7	比較電解液No.24-7	126.4	116.5	116.3
比較例24-8	比較電解液No.24-8	126.2	116.2	116.0
比較例24-9	比較電解液No.24-9	126.3	116.3	116.1
比較例24-10	比較電解液No.24-10	124.4	114.6	114.4
比較例24-11	比較電解液No.24-11	124.6	114.8	114.6
比較例24-12	比較電解液No.24-12	124.0	114.2	114.0
比較例24-13	比較電解液No.24-13	124.2	114.5	114.3
比較例24-14	比較電解液No.24-14	123.9	114.1	113.9
比較例24-15	比較電解液No.24-15	123.6	113.9	113.7
比較例24-16	比較電解液No.24-16	123.8	114.0	113.8

【0579】

〔実施例24-1～24-16について〕

表42の結果から、負極活物質としてLTOを用いた場合においても、実施例に係る（I）群の化合物として合成例1の（1a-Cis）と、（II）群の化合物として、TMSBもしくはTMSBと、1,3-PS、1,3-PRS、式（II-2a-4）、式（II-3a-1）、式（II-3a-15）、式（II-5a-1）、式（II-3b-1）とを併用し、さらに、（III）群の化合物として合成例1の（1a-Trans）、そして、（IV）群の化合物として合成例2に示されるテトラフルオロイオン性錯体（5a-Tetra）から選ばれる化合物を含みうる非水系電解液を用いることで、比較例24-1～比較例24-16よりも60℃長期サイクル後放電容量（0℃）や5Cレート

10

【0580】

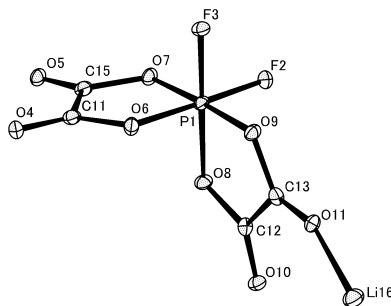
負極に、X線回折における格子面（002面）のd値が0.340nmを超える炭素材料、X線回折における格子面（002面）のd値が0.340nm以下の炭素材料、Si、Sn、Alから選ばれる1種以上の金属の酸化物、Si、Sn、Alから選ばれる1種以上の金属やこれら金属を含む合金又はこれら金属や合金とリチウムとの合金、リチウムチタン酸化物を用いた場合のいずれにおいても、本発明の非水系電解液は、実施例1-1～1-56と同様な効果を示すことが分かる。

【0581】

つまり、本発明の非水系電解液及びこれを用いた電池には、前述の正極と同様、特定の負極に依存せずにサイクル特性の改善効果が生じることは明らかである。

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	4/525	(2010.01)	<i>H 0 1 M</i>	4/525	
<i>H 0 1 M</i>	4/485	(2010.01)	<i>H 0 1 M</i>	4/485	
<i>H 0 1 M</i>	4/58	(2010.01)	<i>H 0 1 M</i>	4/58	
<i>H 0 1 M</i>	4/587	(2010.01)	<i>H 0 1 M</i>	4/587	
<i>H 0 1 M</i>	2/16	(2006.01)	<i>H 0 1 M</i>	2/16	P
			<i>H 0 1 M</i>	2/16	N

- (72)発明者 板橋 沙央梨
埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (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 化学研究所内
- (72)発明者 鈴木 克俊
埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内
- (72)発明者 武田 一成
埼玉県川越市中台 2 丁目 1 7 番地 5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 5 3 9 7 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 8 0 1 7 5 (WO, A 1)
特開 2 0 0 3 - 1 3 7 8 9 0 (JP, A)
特開 2 0 0 2 - 3 7 3 7 0 3 (JP, A)
特開 2 0 1 3 - 2 3 2 4 1 7 (JP, A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 4 5 9 8 9 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 7 2 8 0 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 7 2 7 9 (WO, A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 6 9
CAplus (STN)