

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-201310

(P2015-201310A)

(43) 公開日 平成27年11月12日 (2015. 11. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525	5 H O 5 0
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2014-78858 (P2014-78858)	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成26年4月7日 (2014. 4. 7)		旭化成株式会社
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子

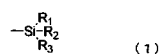
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水蓄電デバイス用電解液及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

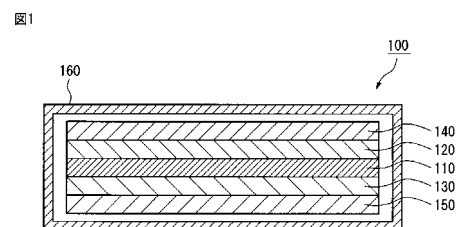
【課題】電解液の正極への浸透性を高め、広い電圧領域で作動し、高いサイクル寿命を有し、かつガスの発生が少ない非水蓄電デバイス及び該非水蓄電デバイス用電解液の提供を目的とする。

【解決手段】非水溶媒；リチウム塩；リン原子及び／又はホウ素原子を有するプロトン酸、スルホン酸、及びカルボン酸から成る群より選ばれる酸の水素原子の少なくとも1つが式(1)：



で表される置換基で置換された化合物A；並びに式(4)： $\text{R f}^1\text{OR f}^2$ (4) で表される含フッ素エーテル化合物Bを含む非水蓄電デバイス用電解液であり、該含フッ素エーテル化合物Bの含有量は前記電解液の質量に対して100ppm以上5000ppm未満である非水蓄電デバイス用電解液。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水溶媒；

リチウム塩；

リン原子及び／又はホウ素原子を有するプロトン酸、スルホン酸、及びカルボン酸から成る群より選ばれる酸の水素原子の少なくとも 1 つが下記式（1）：

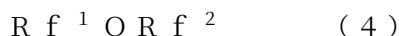
【化 1】



10

{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数 1～10 の有機基を示す。} で表される置換基で置換された化合物（A）；並びに

下記式（4）：



{式中、 Rf^1 は、炭素数 3～6 の含フッ素アルキル基であり、そして Rf^2 は、炭素数 2～6 の含フッ素アルキル基である。} で表される含フッ素エーテル化合物（B）；

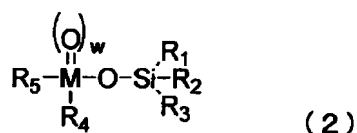
を含有する非水蓄電デバイス用電解液であり、前記含フッ素エーテル化合物（B）の含有量は、前記非水蓄電デバイス用電解液の質量に対して、100ppm以上5000ppm未満である、前記非水蓄電デバイス用電解液。

20

【請求項 2】

前記化合物（A）として、下記式（2）：

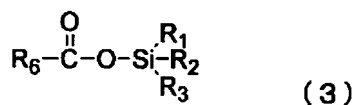
【化 2】



30

{式中、Mは、リン原子又はホウ素原子を示し、Mがリン原子のとき、wは0又は1であり、Mがホウ素原子のときwは0であり、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数 1～10 の有機基を示し、そして R_4 及び R_5 は、各々独立に、OH基、OLi基、置換されてもよい炭素数 1～10 のアルキル基、置換されてもよい炭素数 1～10 のアルコキシ基、炭素数 3～10 のシロキシ基、炭素数 6～15 のアリール基、及び炭素数 6～15 のアリールオキシ基から成る群より選ばれる基を示す。} で表される化合物、及び／又は下記式（3）：

【化 3】



40

{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数 1～10 の有機基を示し、そして R_6 は、置換されていてもよい炭素数 1～20 の有機基を示す。}

で表される化合物を含む、請求項 1 に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

【請求項 3】

50

前記含フッ素エーテル化合物（Ｂ）が、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CFHCF}_3$ 、及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CFHCF}_3$ から選ばれる１種または２種以上である、請求項１又は２に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

【請求項４】

前記化合物（Ａ）の含有量が、前記非水蓄電デバイス用電解液１００質量％に対して、０．０１質量％以上１０質量％以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

【請求項５】

ジフルオロリン酸リチウム及びモノフルオロリン酸リチウムから成る群より選ばれる１種以上をさらに含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

【請求項６】

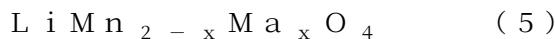
正極活物質を含有する正極と、
負極活物質を含有する負極と、
請求項１～５のいずれか一項に記載の非水蓄電デバイス用電解液と、
を備える、リチウムイオン二次電池。

【請求項７】

前記正極活物質は、４．４Ｖ（vs Li/Li⁺）以上の電位において１０mAh/g以上の放電容量を有する、請求項６に記載のリチウムイオン二次電池。

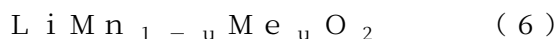
【請求項８】

前記正極活物質は、下記式（５）：



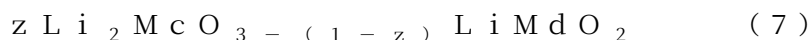
{式中、Maは、遷移金属から成る群より選ばれる１種以上を示し、そしてxは、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ である。}で表される酸化物、

下記式（６）：



{式中、Meは、Mnを除く遷移金属から成る群より選ばれる１種以上を示し、そしてuは、 $0 \leq u \leq 0.9$ である。}で表される酸化物、

下記式（７）：



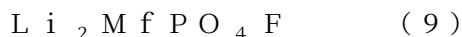
{式中、Mc及びMdは、各々独立に、遷移金属から成る群より選ばれる１種以上を示し、そしてzは、 $0.1 \leq z \leq 0.9$ である。}で表される複合酸化物、

下記式（８）：



{式中、Mbは、遷移金属から成る群より選ばれる１種以上を示し、そしてyは、 $0 \leq y \leq 1.0$ である。}で表される化合物、及び

下記式（９）：



{式中、Mfは、遷移金属から成る群より選ばれる１種以上を示す。}で表される化合物から成る群より選ばれる１種以上である、請求項６又は７に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項９】

満充電時におけるリチウム基準の正極電位が、４．４Ｖ（vs Li/Li⁺）以上である、請求項６～８のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項１０】

満充電時におけるリチウム基準の正極電位が、４．５Ｖ（vs Li/Li⁺）以上である、請求項６～８のいずれかに一項記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、非水蓄電デバイス用電解液及び該電解液を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子技術の発展又は環境技術への関心の高まりに伴い、様々な電気化学デバイスが用いられている。特に、省エネルギー化への要請が多くあり、それに貢献できるものの期待はますます高くなっている。蓄電デバイスの例として、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタ等が注目されている。中でも、蓄電デバイスの代表例であるリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高い二次電池であることから、従来、主として携帯機器用充電電池として使用されている。また、最近ではハイブリッド自動車及び電気自動車用電池としての使用、定置用蓄電池としての使用なども開始されており、市場又は用途の更なる拡大が期待されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池を自動車用途等で使用するためにより一層高いエネルギー密度が求められている。高いエネルギー密度を達成するためには、電池の高電圧化が有効な手段として検討されている。電池の高電圧化を達成するためには高電位で作動する正極を用いる必要がある。このような正極として、例えば、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上で作動する種々の正極活物質が提案されている（例えば、以下の特許文献1参照）。なお、 (vs Li/Li^+) はリチウム基準の電位を示す。

【0004】

ところが、満充電時の正極電位が 4.25 V を上回る高電位で作動する正極活物質を含有する正極を備えたリチウムイオン二次電池（以下、「高電圧リチウムイオン二次電池」ともいう）においては、一般にリチウムイオン二次電池用電解液に含まれるカーボネート系溶媒が正極表面にて酸化分解し、電池のサイクル寿命が低下し、かつ、電池各部にガスが発生するという問題が生じることが分かってきた。そのため、従来の電解液を高電圧リチウムイオン二次電池で使用することは難しく、正極上での酸化分解が抑制された新たな電解液が望まれている。

【0005】

従来、電池のサイクル寿命を改善する方法として、電解液に、ビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート、フルオロエチレンカーボネート等のフッ素化環状カーボネート、又はエチレンサルファイトなどの硫黄含有化合物を添加する方法などが提案されている。これらの添加剤は、主に満充電時の電圧が 4.2 V 以下の電池に使用され、当該電位の電池においては高い効果を示している（例えば、以下の特許文献2及び3参照）。

【0006】

また、特許文献4では、非水電解液中に、特定のリン酸エステル化合物を含有させることで、正極側での非水電解液の分解を抑制させる方法が提案されている。具体的には、トリス（2-プロペニル）フォスフェートを非水電解液に対して5質量%添加することで、非水電解液の耐酸化性向上を図っている。

【0007】

また、特許文献5では、非水電解液中に、特定の不飽和リン酸エステル化合物を含有させることで、リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性を向上させる方法が提案されている。具体的には、トリス（2-プロピニル）フォスフェートを非水電解液に対して1質量%添加することで、高温サイクル特性が向上すると記載されている。

【0008】

しかしながら、特許文献4に開示されているトリス（2-プロペニル）フォスフェートを5質量%添加した非水電解液、及び特許文献5に開示されているトリス（2-プロピニル）フォスフェートを1質量%添加した非水電解液は、いずれも、従来よりも高い正極電位を有するリチウムイオン二次電池に用いた場合において、ガス発生を抑制し、サイクル

特性を向上させる効果が十分とはいえない。

【0009】

また、最近では、種々の高電圧リチウムイオン二次電池用電解液の開発も行われている。中でも、以下の特許文献6に開示されている技術は、特定のケイ素化合物を添加すると、電池の満充電時の正極電位を4.95Vにしても、リチウムの吸蔵・放出を行うことができ、電池のサイクル寿命が改善するものであり、非常に有用である。しかしながら、当該ケイ素化合物を用いても、高電圧リチウムイオン二次電池用電解液を実用化するためには未だ改善の余地があった。

【0010】

この一つの原因として、特許文献6に開示されている特定のケイ素化合物を添加した電解液は電池中の正極、負極およびセパレータとの親和性が低く、各部材内、とりわけ正極内部に、当該電解液の成分が十分に浸透できない点が挙げられる。

【0011】

電解液と正極、負極又はセパレータとの親和性を高める技術として、界面活性剤を用いることが知られている。このような界面活性剤の中で、フッ素系界面活性剤を用いた技術も提案されている（例えば特許文献7）。しかし、これらのフッ素系界面活性剤を含む技術において、正極、負極およびセパレータ内、とりわけ正極内部への、電解液中の添加剤成分の浸透性を向上するような技術は示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特表2000-515672号公報

【特許文献2】特開2000-123867号公報

【特許文献3】特開2006-004878号公報

【特許文献4】特開2006-221972号公報

【特許文献5】特開2011-77029号公報

【特許文献6】国際公開第2012/170688号

【特許文献7】特開2001-60464号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

前記の通り、正極電位が4.25V（vs Li/Li⁺）を上回る高電位かつ広範な電圧領域で作動する正極活物質を含有する正極を備えた高電圧リチウムイオン二次電池が強く望まれているが、かかる高電圧領域で作動した際のサイクル寿命の低下、ガスの発生に対する解決策は未だ提供されていない。

【0014】

かかる技術の現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、電解液の正極への浸透性を高め、広い電圧領域で作動し、高いサイクル寿命を有し、かつ、ガスの発生が少ないリチウムイオン二次電池等の非水蓄電デバイス、及び、そのような非水蓄電デバイス用電解液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討し、実験を重ねた結果、非水溶媒と、リチウム塩と、特定の構造を有する化合物（A）と、含フッ素エーテル化合物（B）を含有する非水蓄電デバイス用電解液を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0016】

すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

[1] 非水溶媒；

リチウム塩；

10

20

30

40

50

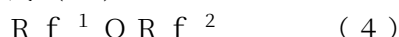
リン原子及び／又はホウ素原子を有するプロトン酸、スルホン酸、及びカルボン酸から成る群より選ばれる酸の水素原子の少なくとも１つが下記式（１）：

【化１】



{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数１～１０の有機基を示す。} で表される置換基で置換された化合物（Ａ）；並びに

下記式（４）：

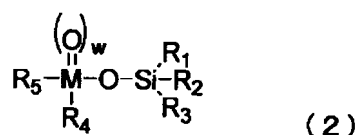


{式中、 R f^1 は、炭素数３～６の含フッ素アルキル基であり、そして R f^2 は、炭素数２～６の含フッ素アルキル基である。} で表される含フッ素エーテル化合物（Ｂ）；

を含有する非水蓄電デバイス用電解液であり、前記含フッ素エーテル化合物（Ｂ）の含有量は、前記非水蓄電デバイス用電解液の質量に対して、１００ppm以上５０００ppm未満である、前記非水蓄電デバイス用電解液。

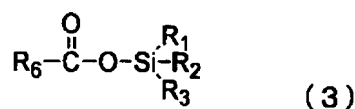
〔２〕 前記化合物（Ａ）として、下記式（２）：

【化２】



{式中、 M は、リン原子又はホウ素原子を示し、 M がリン原子のとき、 w は０又は１であり、 M がホウ素原子のとき w は０であり、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数１～１０の有機基を示し、そして R_4 及び R_5 は、各々独立に、 OH 基、 OLi 基、置換されてもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換されてもよい炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシロキシ基、炭素数６～１５のアリール基、及び炭素数６～１５のアリールオキシ基から成る群より選ばれる基を示す。} で表される化合物、及び／又は下記式（３）：

【化３】



{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数１～１０の有機基を示し、そして R_6 は、置換されていてもよい炭素数１～２０の有機基を示す。} で表される化合物を含む、〔１〕に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

〔３〕 前記含フッ素エーテル化合物（Ｂ）が、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CFHCF}_3$ 、及び $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CFHCF}_3$ から選ばれる１種または２種以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

〔４〕 前記化合物（Ａ）の含有量が、前記非水蓄電デバイス用電解液１００質量％に対

10

20

30

40

50

して、0.01質量%以上10質量%以下である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

[5] ジフルオロリン酸リチウム及びモノフルオロリン酸リチウムから成る群より選ばれる1種以上をさらに含む、[1]～[4]のいずれか一項に記載の非水蓄電デバイス用電解液。

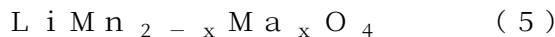
[6] 正極活物質を含有する正極と、

負極活物質を含有する負極と、

[1]～[5]のいずれか一項に記載の非水蓄電デバイス用電解液と、
を備える、リチウムイオン二次電池。

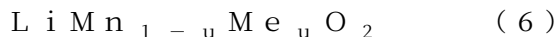
[7] 前記正極活物質は、4.4V (vs Li/Li⁺)以上の電位において10mA h/g以上の放電容量を有する、[6]に記載のリチウムイオン二次電池。 10

[8] 前記正極活物質は、下記式(5)：



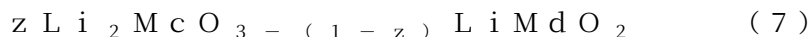
{式中、Maは、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてxは、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ である。}で表される酸化物、

下記式(6)：



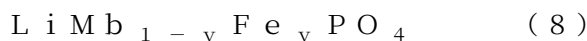
{式中、Meは、Mnを除く遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてuは、 $0 \leq u \leq 0.9$ である。}で表される酸化物、

下記式(7)：



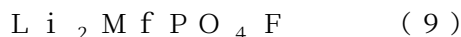
{式中、Mc及びMdは、各々独立に、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてzは、 $0.1 \leq z \leq 0.9$ である。}で表される複合酸化物、

下記式(8)：



{式中、Mbは、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてyは、 $0 \leq y \leq 1.0$ である。}で表される化合物、及び

下記式(9)：



{式中、Mfは、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示す。}で表される化合物から成る群より選ばれる1種以上である、[6]又は[7]に記載のリチウムイオン二次電池。 30

[9] 満充電時におけるリチウム基準の正極電位が、4.4V (vs Li/Li⁺)以上である、[6]～[8]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

[10] 満充電時におけるリチウム基準の正極電位が、4.5V (vs Li/Li⁺)以上である、[6]～[8]のいずれかに一項記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、高電圧かつ広範囲な電圧領域で、顕著な高いサイクル寿命を有し、かつ、ガスの発生が少ないリチウムイオン二次電池を提供することができる。 40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本実施形態におけるリチウムイオン二次電池の一例を概略的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。なお、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り 50

、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0020】

〔非水蓄電デバイス用電解液〕

本実施形態に係る非水蓄電デバイス用電解液（以下、単に「電解液」ともいう。）は、非水溶媒；リチウム塩；リン原子及び／又はホウ素原子を有するプロトン酸、スルホン酸、及びカルボン酸から成る群より選ばれる酸の水素原子の少なくとも1つが下記式（1）：

【化4】



10

〔式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～10の有機基を示す。〕で表される置換基で置換された化合物（A）；並びに含フッ素エーテル化合物（B）を含有する。

特定の構造を有する化合物（A）および含フッ素エーテル化合物（B）を含有する電解液を用いることで、高電圧領域においても顕著な高いサイクル寿命を有し、かつガス発生の少ないリチウムイオン二次電池を提供することができる。

20

【0021】

〔非水溶媒〕

本実施形態に係る電解液は、非水溶媒を含有する。非水溶媒としては、特に限定されないが、例えば、非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1，2－ブチレンカーボネート、2，3－ブチレンカーボネート、1，2－ペンチレンカーボネート、2，3－ペンチレンカーボネート、トリフルオロメチ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、4，5－ジフルオロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート； γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトンなどのラクトン；スルホランなどの環状スルホン；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル；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、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；アセトニトリルなどのニトリル；ジメチルエーテルなどの鎖状エーテル；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状カルボン酸エステル；ジメトキシエタンなどの鎖状ジエーテルが挙げられる。

30

【0022】

（カーボネート）

非水溶媒としては、特に限定されないが、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネートなどのカーボネート系溶媒を用いることがより好ましい。また、カーボネート系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートを組合せて用いることがさらに好ましい。このようなカーボネートを含むことにより、電解液のイオン伝導性により優れる傾向にある。

40

【0023】

（環状カーボネート）

環状カーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、上記環状カーボネートの一つ以上の水素原子をフッ素原子で置換したフッ素化環状カーボネート等が挙げられる。これらのなかでも、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートから成る群より選ばれる1種以上が好ましい。このような

50

環状カーボネートを含むことにより、電解液のイオン伝導性により優れる傾向にある。

【0024】

(鎖状カーボネート)

鎖状カーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びエチルメチルカーボネート、上記鎖状カーボネートの一つ以上の水素原子をフッ素原子で置換したフッ素化鎖状カーボネートから成る群より選ばれる1種以上が好ましい。このような鎖状カーボネートを含むことにより、電解液のイオン伝導性により優れる傾向にある。

【0025】

カーボネート系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートを組合せて含む場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比は、体積比(環状カーボネートの体積:鎖状カーボネートの体積)で、1:10~5:1が好ましく、1:5~3:1がより好ましく、1:5~1:1がさらに好ましい。混合比が上記範囲内であることにより、リチウムイオン二次電池のイオン伝導性により優れる傾向にある。

10

【0026】

カーボネート系溶媒を用いる場合、必要に応じて、アセトニトリル、スルホラン等の別の非水溶媒を電解液にさらに添加することができる。このような別の非水溶媒を用いることにより、リチウムイオン二次電池のイオン伝導性又はサイクル寿命がより改善する傾向にある。

上記で説明された非水溶媒は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0027】

[リチウム塩]

本実施形態に係る電解液は、リチウム塩を含む。リチウム塩は、電解液のイオン伝導性を担う電解質としての機能を有しているものであれば、特に限定されない。また、後述する添加剤としてのジフルオロリン酸リチウム又はモノフルオロリン酸リチウムは、リチウム塩には含まれないものとする。リチウム塩は正極又は負極、或いは両方に作用することにより電解液の酸化分解を抑制する機能を有していてもよい。

【0028】

リチウム塩の電解液中の含有量は、電解液100質量%に対して、1質量%以上40質量%以下が好ましく、5質量%以上35質量%以下がより好ましく、7質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。リチウム塩の電解液中の含有量が1質量%以上であることにより、リチウムイオン二次電池のイオン伝導性により優れる傾向にある。また、リチウム塩の電解液中の含有量が40質量%以下であることにより、リチウム塩の低温における溶解性がより向上する傾向にある。これらのリチウム塩の電解液中の含有量は、 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR、 ^{31}P -NMRなどのNMR測定により確認することができる。

30

【0029】

リチウム塩の構造としては、特に限定されないが、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ 〔kは1~8の整数〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ 〔kは1~8の整数〕、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ 〔nは1~5の整数、kは1~8の整数〕、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ 〔kは1~8の整数〕、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ 〔kは1~8の整数〕、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ 〔nは1~5の整数、kは1~8の整数〕、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_2)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ がより好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ がさらに好ましく、 LiPF_6 が最も好ましい。このようなリチウム塩を用いることにより、リチウムイオン二次電池のイオン伝導性により優れる傾向にある。

40

リチウム塩は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0030】

50

〔化合物（Ａ）〕

本実施形態に係る電解液は、リン原子及び／又はホウ素原子を有するプロトン酸、スルホン酸、及びカルボン酸から成る群より選ばれる酸の水素原子の少なくとも１つが下記式（１）：

【化５】



10

{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数１～１０の有機基を示す。}で表される置換基で置換された化合物（Ａ）を含有する。

電解液において化合物（Ａ）と含フッ素エーテル化合物（Ｂ）を併用すると、正極及び／又は負極でそれらが酸化及び／又は還元分解されて、両極に緻密な皮膜を形成し、サイクル寿命特性を改善し、かつ／又はガス発生を抑制し得る点で優れる。

【００３１】

リン原子を有するプロトン酸としては、分子内にリン原子を有し、かつプロトンとして解離し得る水素原子を有する化合物であれば特に限定されない。リン原子を有するプロトン酸は、分子内にフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、又はアルコキシ基、アルキル基等の有機基だけでなく、 Si 、 B 、 O 、 N 、等の異種原子を含有していてもよい。また、リン原子を有するプロトン酸は、ポリリン酸のように分子内にリン原子を複数個含有していてもよい。このようなリン原子を有するプロトン酸としては、特に限定されないが、例えば、リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホスホン酸が好ましい。これらのなかでもリン酸、亜リン酸、又はホスホン酸がより好ましい。このような化合物（Ａ）を用いることにより、化学的安定性により優れる傾向にある。これらのプロトン酸は置換されていてもよい。

20

【００３２】

ホウ素原子を有するプロトン酸としては、分子内にホウ素原子を有し、かつプロトンとして解離し得る水素原子を有する化合物であれば特に限定されない。ホウ素原子を有するプロトン酸は、分子内にフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、又はアルコキシ基、アルキル基等の有機基だけでなく、 Si 、 P 、 O 、 N 、等の異種原子を含有していてもよい。また、ホウ素原子を有するプロトン酸は、分子内にホウ素原子を複数個含有していてもよい。このようなホウ素原子を有するプロトン酸としては、特に限定されないが、例えば、ホウ酸、ボロン酸、又はボリン酸が挙げられる。これらのプロトン酸は置換されていてもよい。

30

【００３３】

スルホン酸としては、分子内に $\text{—SO}_3\text{H}$ 基（スルホン酸基）を有する化合物であれば特に限定されず、分子内に複数個のスルホン酸基を有していてもよい。また、本実施形態においては、スルホン酸には硫酸（ H_2SO_4 ）が含まれる。スルホン酸としては、特に限定されないが、例えば、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、プロピルスルホン酸、１，２－エタンジスルホン酸、トリフルオロメチルスルホン酸、フェニルスルホン酸、ベンジルスルホン酸、硫酸などを好ましく挙げることができる。

40

【００３４】

カルボン酸としては、分子内に CO_2H 基（カルボン酸基）を有する化合物であれば特に限定されず、分子内に複数個のカルボン酸基を有していてもよい。カルボン酸としては特に限定されないが、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及びイタコン酸が挙げられる。これらのなかでも、安息香酸、フタル酸

50

、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及びイタコン酸などのジカルボン酸が好ましく、アジピン酸、イタコン酸、コハク酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸がより好ましい。

【0035】

上記式(1)において、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数1から10の有機基を示す。

【0036】

置換されていてもよい炭素数1から10の有機基としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族炭化水素基、フェニル基などの芳香族炭化水素基、及び炭化水素基中の水素原子がフッ素原子に置換されたトリフルオロメチル基などのフッ素置換炭化水素基が挙げられる。尚、炭化水素基は、必要に応じて、官能基を有していてもよい。このような官能基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、又はニトリル基($-CN$)、エーテル基($-O-$)、カーボネート基($-OCO_2-$)、エステル基($-CO_2-$)、カルボニル基($-CO-$)、スルフィド基($-S-$)、スルホキシド基($-SO-$)、スルホン基($-SO_2-$)、ウレタン基($-NHCO_2-$)等が挙げられる。

【0037】

R_1 、 R_2 、及び R_3 の好ましい例としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、1-メチルビニル基、プロピル基、ブチル基、フルオロメチル基などの脂肪族炭化水素基；ベンジル基、フェニル基、ニトリル置換フェニル基、フルオロ化フェニル基などの芳香族炭化水素基が挙げられる。これらのなかでも、化学的安定性の観点から、メチル基、エチル基、ビニル基、1-メチルビニル基、又はフルオロメチル基がより好ましい。また、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の内の2つ基が互いに結合して環を形成していてもよい。環を形成するためには、例えば、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の2つは、置換又は無置換の飽和又は不飽和のアルキレン基で置換されることができる。

【0038】

R_1 、 R_2 、及び R_3 の炭素数は、1~10であり、1~8がより好ましく、1~6がさらに好ましい。炭素数が上記範囲内であることにより、非水溶媒との混和性により優れる傾向にある。

【0039】

上記式(1)で表される置換基としては、特に限定されないが、例えば、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(C_2H_5)_3$ 、 $-Si(CHCH_2)_3$ 、 $-Si(CH_2CHCH_2)_3$ 、又は $-Si(CF_3)_3$ が好ましく、 $-Si(CH_3)_3$ がより好ましい。式(1)で表される置換基が、このような構造を有することにより、リチウムイオン二次電池中での化学的耐久性がより向上する傾向にある。

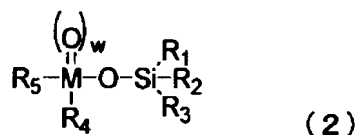
【0040】

リン原子及び／又はホウ素原子を有するプロトン酸、スルホン酸、カルボン酸から成る群より選ばれる酸が水素原子を複数個有している場合には、少なくとも1つの水素原子が上記式(1)で表される構造で置換されていればよい。また、置換されていない残りの水素原子は、そのまま存在していてもよく、又は上記式(1)で表される置換基以外の官能基で置換されていてもよい。そのような官能基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン置換又は無置換の飽和又は不飽和の炭素数1~20の炭化水素基を好ましく挙げることができる。ハロゲン置換又は無置換の、飽和又は不飽和の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリル基、ビニル基等が挙げられる。また、2つの水素原子の置換基が結合して環を形成していてもよい。環を形成するためには、例えば、2つの水素原子の置換基が、置換又は無置換で飽和又は不飽和のアルキレン基で置換されることができる。

【0041】

化合物(A)としては、特に限定されないが、例えば、下記式(2)：

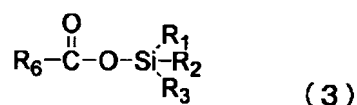
【化 6】



{式中、Mは、リン原子又はホウ素原子を示し、Mがリン原子のとき、wは0又は1であり、Mがホウ素原子のときwは0であり、R₁、R₂、及びR₃は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～10の有機基を示し、そしてR₄及びR₅は、各々独立に、OH基、OLi基、置換されてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換されてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～10のシロキシ基、炭素数6～15のアリール基、及び炭素数6～15のアリールオキシ基から成る群より選ばれる基を示す。}で表される化合物、及び／又は下記式(3)：

10

【化 7】



20

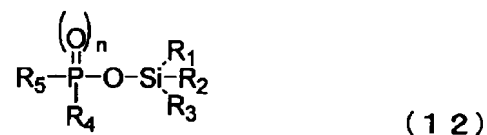
{式中、R₁、R₂、及びR₃は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～10の有機基を示し、そしてR₆は、置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示す。}で表される化合物が好ましい。

【0042】

上記式(2)において、MがB原子でwが0のとき、化合物(A)は、ホウ酸構造となり、MがP原子でwが0のとき、化合物(A)は垂リン酸構造となり、MがP原子でwが1のとき化合物(A)はリン酸構造となる。化合物(A)を含有する電解液の安定性の観点から、MがP原子となる下記式(12)：

30

【化 8】



{式中、R₁、R₂、及びR₃は、各々独立に、置換されていてもよい炭素数1～10の有機基を示し、R₄及びR₅は、各々独立に、OH基、OLi基、置換されてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換されてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～10のシロキシ基、炭素数6～15のアリール基、及び炭素数6～15のアリールオキシ基から成る群より選ばれる基を示す。}で表される化合物がより好ましい。

40

【0043】

上記式(2)のR₄又はR₅について、置換されてもよい炭素数1～10のアルキル基は、炭素原子が直接M原子に結合した構造を示すものである。アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族基、水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されたトリフルオロメチル基などのフッ素置換炭化水素基が挙げられる。アルキル基は、必要に応じて、種々の官能基で置換されていてもよい。このような官能基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、又はニトリ

50

ル基（ $-\text{CN}$ ）、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）、カーボネート基（ $-\text{OCO}_2-$ ）、エステル基（ $-\text{CO}_2-$ ）、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）スルフィド基（ $-\text{S}-$ ）、スルホキシド基（ $-\text{SO}-$ ）、スルホン基（ $-\text{SO}_2-$ ）、ウレタン基（ $-\text{NHCO}_2-$ ）、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基が挙げられる。

【0044】

R_4 及び R_5 で表されるアルキル基の好ましい例としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基（allyl）、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、及びフルオロヘキシル基などの脂肪族アルキル基が挙げられる。これらのなかでも、化学的安定性の観点から、メチル基、エチル基、アリル基（allyl）、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、又はフルオロヘキシル基がより好ましい。

10

【0045】

R_4 及び R_5 で表されるアルキル基の炭素数は、1以上10以下であり、2以上10以下が好ましく、3以上8以下がより好ましい。炭素数が1以上であることにより、電池性能がより向上する傾向にある。また、炭素数が10以下であることにより、電解液との親和性がより向上する傾向にある。

【0046】

上記式（2）の R_4 又は R_5 について、置換されてもよい炭素数1～10のアルコキシ基は、炭素原子が酸素原子を介してM原子に結合した構造を示すものである。アルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族基を有するアルコキシ基、アルコキシ基中の水素原子がフッ素置換されたトリフルオロエチルオキシ基又はヘキサフルオロイソプロポキシ基などのフッ素置換アルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、必要に応じて、種々の官能基で置換されていてもよい。このような官能基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、又はニトリル基（ $-\text{CN}$ ）、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）、カーボネート基（ $-\text{OCO}_2-$ ）、エステル基（ $-\text{CO}_2-$ ）、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）スルフィド基（ $-\text{S}-$ ）、スルホキシド基（ $-\text{SO}-$ ）、スルホン基（ $-\text{SO}_2-$ ）、ウレタン基（ $-\text{NHCO}_2-$ ）、フェニル基及びベンジル基等の芳香族基が挙げられる。

20

【0047】

R_4 及び R_5 で表されるアルコキシ基の好ましい例としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ビニロキシ基、アリロキシ基（allyloxy）、プロポキシ基、ブトキシ基、シアノヒドロキシ基、フルオロエトキシ基、フルオロプロポキシ基などの脂肪族アルコキシ基が挙げられる。これらのなかでも、化学的安定性の観点から、メトキシ基、エトキシ基、ビニロキシ基、アリロキシ基（allyloxy）、プロポキシ基、ブトキシ基、シアノヒドロキシ基、フルオロエトキシ基、又はフルオロプロポキシ基がより好ましい。

30

【0048】

R_4 及び R_5 で表されるアルコキシ基の炭素数は、1～10であり、1以上8以下が好ましく、2以上8以下がより好ましい。炭素数が1以上であることにより、電池性能がより向上する傾向にある。また、炭素数が10以下であることにより、電解液との親和性がより向上する傾向にある。

40

【0049】

上記式（2）の R_4 又は R_5 について、炭素数3～10のシロキシ基は、ケイ素原子が酸素原子を介してM原子に結合した構造を示すものである。シロキシ基は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等のシロキサン構造を含んでいてもよい。シロキシ基としては、特に限定されないが、例えば、化学的安定性の観点から、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルエチルシロキシ基、ジエチルメチルシロキシ基などが好ましく挙げられる。より好ましくは、トリメチルシロキシ基である。

【0050】

シロキシ基の炭素数は、3以上10以下であり、3以上8以下が好ましく、3以上6以

50

下がより好ましい。シロキシ基の炭素数が3以上であることにより、電池性能がより向上する傾向にある。また、シロキシ基の炭素数が10以下であることにより、化学的安定性がより向上する傾向にある。

【0051】

また、シロキシ基中のケイ素数は、特に制限されないが、1以上4以下が好ましく、1以上3以下がより好ましく、1以上2以下がさらに好ましく、1が特に好ましい。シロキシ基中のケイ素数が上記範囲内であることにより、化学的安定性及び電池性能がより向上する傾向にある。

【0052】

上記式(2)の R_4 又は R_5 について、アリール基とは、芳香族環の炭素原子が直接M原子に結合した構造を示すものである。アリール基は、必要に応じて、種々の官能基で置換されていてもよい。このような官能基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子や、ニトリル基($-CN$)、エーテル基($-O-$)、カーボネート基($-OCO_2-$)、エステル基($-CO_2-$)、カルボニル基($-CO-$)、スルフィド基($-S-$)、スルホキシド基($-SO-$)、スルホン基($-SO_2-$)、ウレタン基($-NHCO_2-$)、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

アリール基の好ましい例としては特に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェニル基、ニトリル置換フェニル基、フルオロ化フェニル基などの芳香族アルキル基が挙げられる。

【0053】

アリール基の炭素数は、6以上15以下であり、6以上12以下が好ましい。アリール基の炭素数が6以上であることにより、化合物の化学的安定性がより向上する傾向にある。また、アリール基の炭素数が15以下であることにより、電池性能がより向上する傾向にある。

【0054】

上記式(2)の R_4 又は R_5 について、アリールオキシ基とは、アリール基が酸素を介してM原子に結合した構造を示すものである。アリールオキシ基は、必要に応じて、種々の官能基で置換されていてもよい。このような官能基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子や、ニトリル基($-CN$)、エーテル基($-O-$)、カーボネート基($-OCO_2-$)、エステル基($-CO_2-$)、カルボニル基($-CO-$)、スルフィド基($-S-$)、スルホキシド基($-SO-$)、スルホン基($-SO_2-$)、ウレタン基($-NHCO_2-$)、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0055】

アリールオキシ基の好ましい例としては特に限定されないが、例えば、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基、ニトリル置換フェノキシ基、フルオロ化フェノキシ基などの芳香族アルコキシ基が挙げられる。

【0056】

アリールオキシ基の炭素数は、6以上15以下であり、6以上12以下が好ましい。アリールオキシ基の炭素数が6以上であることにより、化合物の化学的安定性がより向上する傾向にある。また、アリールオキシ基の炭素数が15以下であることにより、電池性能がより向上する傾向にある。

【0057】

R_4 及び R_5 としては、特に限定されないが、例えば、置換されてもよい炭素数1~10のアルキル基、置換されてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、又は炭素数3~10のシロキシ基が好ましい。また、 R_4 及び R_5 の少なくともいずれか1つは、置換されてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、及び炭素数3~10のシロキシ基から成る群より選ばれる官能基であることがより好ましい。 R_4 及び R_5 がこのような基であることにより、電解液への溶解性がより向上する傾向にある。

【0058】

10

20

30

40

50

式(2)又は式(3)で表される化合物(A)において、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、炭素数1～10の炭化水素基を示す。 R_1 、 R_2 、及び R_3 の好ましい構造は、前述した式(1)で表される置換基における R_1 、 R_2 、及び R_3 の好ましい構造と同じである。

【0059】

上記式(3)で表される化合物(A)において、 R_6 は置換されていてもよい炭素数1～20の有機基を示す。 R_6 で示される有機基としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族炭化水素基、フェニル基などの芳香族炭化水素基、及び炭化水素基中の水素原子がすべてフッ素原子に置換されたトリフルオロメチル基などのフッ素置換炭化水素基が挙げられる。また、炭化水素基は、必要に応じて、種々の官能基で置換されていてもよい。このような官能基としては、特に限定されないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、又はニトリル基(—CN)、エーテル基(—O—)、カーボネート基(—OCO₂—)、エステル基(—CO₂—)、カルボニル基(—CO—)、スルフィド基(—S—)、スルホキシド基(—SO—)、スルホン基(—SO₂—)、ウレタン基(—NHCO₂—)等が挙げられる。

10

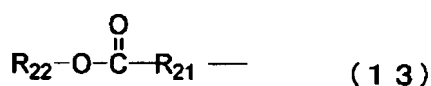
ここで、 R_6 で示される炭化水素基の炭素数は、1以上20以下であり、1以上16以下が好ましく、1以上14以下がより好ましい。

【0060】

また、 R_6 で示される有機基としては、特に限定されないが、下記式(13)：

【化9】

20



{式中、 R_{21} は、置換されていてもよい炭素数1～13の炭化水素基を示し、そして R_{22} は、置換されていてもよい炭素数1～6の炭化水素基、又は置換されもよい炭素数3～6のトリアルキルシリル基を示す。}で表される構造が好ましい。この場合、化合物(A)の基本骨格は、ジカルボン酸誘導体構造となる。

30

【0061】

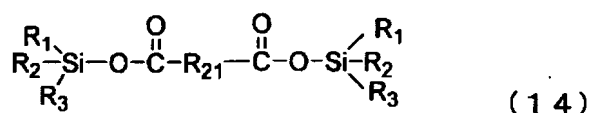
上記式(13)中、 R_{21} としては、化合物(A)の化学的安定性の観点から、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フェニル基、フルオロメチレン基、フルオロエチレン基、フルオロプロピレン基、又はフルオロブチレン基が挙げられる。

【0062】

また、上記式(13)中、 R_{22} としては、化合物(A)の化学的安定性の観点から、好ましくは、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、又はトリメチルシリル基、トリエチルシリル基などのトリアルキルシリル基が挙げられる。より好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などのトリアルキルシリル基が挙げられる。特に、 R_{22} がトリアルキルシリル基となる場合、化合物(A)は下記式(14)：

40

【化10】



{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、各々独立に、炭素数1～10の有機基を示し、そして R_{21} は、置換されていてもよい炭素数1～13の炭化水素基を示す。}で表される構造

50

となる。

【0063】

化合物（A）の好ましい具体例としては、特に限定されないが、例えば、リン酸トリス（トリメチルシリル）、亜リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸トリス（トリエチルシリル）、ピロリン酸テトラキス（トリメチルシリル）、ポリリン酸トリメチルシリル、ブチルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、プロピルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、エチルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、メチルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、リン酸モノメチルビス（トリメチルシリル）、リン酸モノエチルビス（トリメチルシリル）、リン酸モノ（トリフルオロエチル）ビス（トリメチルシリル）、リン酸モノ（ヘキサフルオロイソプロピル）ビス（トリメチルシリル）、ホウ酸トリス（トリメチルシリル）、硫酸ビス（トリメチルシリル）、酢酸トリメチルシリル、シュウ酸ビス（トリメチルシリル）、マロン酸ビス（トリメチルシリル）、コハク酸ビス（トリメチルシリル）、イタコン酸ビス（トリメチルシリル）、アジピン酸ビス（トリメチルシリル）、フタル酸ビス（トリメチルシリル）、イソフタル酸ビス（トリメチルシリル）、テレフタル酸ビス（トリメチルシリル）が挙げられる。

10

これらのなかでもサイクル寿命及びガス発生抑制の観点から、リン酸トリス（トリメチルシリル）、亜リン酸トリス（トリメチルシリル）、ピロリン酸テトラキス（トリメチルシリル）、ポリリン酸トリメチルシリル、ブチルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、プロピルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、エチルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、メチルホスホン酸ビス（トリメチルシリル）、リン酸モノメチルビス（トリメチルシリル）、リン酸モノエチルビス（トリメチルシリル）、リン酸モノ（トリフルオロエチル）ビス（トリメチルシリル）、リン酸モノ（ヘキサフルオロイソプロピル）ビス（トリメチルシリル）、コハク酸ビス（トリメチルシリル）、イタコン酸ビス（トリメチルシリル）、アジピン酸ビス（トリメチルシリル）、及びイソフタル酸ビス（トリメチルシリル）がより好ましい。

20

【0064】

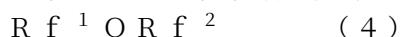
化合物（A）の含有量は、電解液100質量％に対して、0.01質量％以上10質量％以下が好ましく、0.02質量％以上10質量％以下がより好ましく、0.05質量％以上8質量％以下がさらに好ましく、0.1質量％以上5質量％以下がさらに好ましく、0.2質量％以上4質量％以下が特に好ましい。化合物（A）の含有量が0.01質量％以上であることにより、リチウムイオン二次電池においてサイクル寿命がより向上する傾向にある。また、化合物（A）の含有量が10質量％以下であることにより、電池出力がより向上する傾向にある。これらの化合物（A）の電解液中の含有量は、 ^{31}P -NMR、 ^{11}B -NMR、 ^1H -NMRなどのNMR測定により確認することができる。

30

【0065】

〔含フッ素エーテル化合物（B）〕

含フッ素エーテル化合物（B）は、下記式（4）：



{式中、 Rf^1 は、炭素数3～6の含フッ素アルキル基であり、そして Rf^2 は、炭素数2～6の含フッ素アルキル基である。}で表される。

40

【0066】

本実施形態に係る電解液は、上記化合物（A）とともに、含フッ素エーテル化合物（B）を含有することにより、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命を大幅に改善し、かつガス発生を大幅に抑制することができる。この理由は明らかではないが、含フッ素エーテル化合物（B）を電解液に含有させることにより、正極に化合物（A）が十分に浸透し、良質な複合皮膜を形成し、リチウムイオン二次電池内での電解液の酸化分解及び還元分解を特異的に抑制するためと推察される。

【0067】

含フッ素エーテル化合物（B）としては、例えば、特開平08-037024号公報、特開平09-097627号公報、特開平11-026015号公報、特開2000-2

50

94281号公報、特開2001-052737号公報、特開平11-307123号公報などに記載された化合物が挙げられる。

【0068】

式(4)における Rf^1 としては、例えば、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ などの炭素数3～6の含フッ素アルキル基が挙げられる。

また、式(4)における Rf^2 としては、例えば、 $-CF_2CF_2H$ 、 $-CF_2CFHCF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CFHCF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_2CF_3$ などの炭素数2～6の含フッ素アルキル基が挙げられる。

これらのなかでも、 Rf^1 は炭素数3～4の含フッ素アルキル基であり、 Rf^2 は炭素数2～3の含フッ素アルキル基であることが、イオン伝導性が良好な点から好ましい。

【0069】

含フッ素エーテル化合物(B)の具体例としては、例えば、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ などの1種または2種以上が例示できる。これらのなかでも、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、及び $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ が、他の溶媒との相溶性が良好でレート特性も良好であるために好ましい。これらは、それぞれ単独で使用してもよく、2種又はそれ以上を併用してもよい。

【0070】

含フッ素エーテル化合物(B)の含有量は、電解液の質量に対して、100ppm以上5000ppm未満が好ましく、200ppm以上3500ppm以下がより好ましく、200ppm以上2000ppm以下が特に好ましい。なお、含フッ素エーテル化合物(B)を複数併用する場合には、各成分の合計が上記の範囲となるように調整する。含フッ素エーテル化合物(B)の含有量が100ppm未満であると、正極への浸透性を改善する効果が不十分となり、リチウムイオン二次電池においてサイクル寿命の向上が期待できない。また、含フッ素エーテル化合物(B)の含有量が5000ppm以上であると、電池の初期性能が低下する傾向にある。これらの含フッ素エーテル化合物(B)の電解液中の含有量は、 $^{19}F-NMR$ 、イオンクロマトグラフィーなどの分析手法で確認することが出来る。

【0071】

化合物(A)の含有量に対する含フッ素エーテル化合物(B)の含有量の比は、質量で、 $1/100$ 以上、 $1/2$ 以下であることが好ましく、 $1/50$ 以上、 $1/5$ 以下であることがより好ましい。この比が $1/2$ より大きいと、浸透性向上効果と同等以上の電池特性低下を引き起こす場合がある。また、この比が、 $1/100$ 未満では、浸透性向上効果が不十分となる。

【0072】

〔添加剤〕

本実施形態に係る電解液には、必要に応じて、上述した非水溶媒、リチウム塩、化合物(A)、及び含フッ素エーテル化合物(B)以外の添加剤を含有させてもよい。その他の添加剤としては、特に限定されないが、例えば、ジフルオロリン酸リチウム及びモノフルオロリン酸リチウムから成る群より選ばれる1種以上が挙げられる。その他の添加剤を用いることにより、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命がより向上する傾向にある。

【0073】

ジフルオロリン酸リチウム及びモノフルオロリン酸リチウムから成る群より選ばれる添加剤の含有量は、電解液100質量%に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上がさらに好ましい。この含有量が

0.001質量%以上であることにより、リチウムイオン二次電池のサイクル寿命がより向上する傾向にある。また、ジフルオロリン酸リチウム及びモノフルオロリン酸リチウムから成る群より選ばれる添加剤の含有量は、電解液100質量%に対して、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。この含有量が3質量%以下であることにより、リチウムイオン二次電池のイオン伝導性がより向上する傾向にある。これらのジフルオロリン酸リチウム及びモノフルオロリン酸リチウムから成る群より選ばれる添加剤の電解液中の含有量は、 $^{31}\text{P-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ などのNMR測定により確認することができる。

【0074】

上述した添加剤の他には、特に限定されないが、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、フルオロエチレンカーボネートといったカーボネート類、スクシノニトリル、アジボニトリルといったニトリル系化合物、ホスファゼン類、リン酸エステル類といったリン系の難燃剤、電極又はセパレータの濡れ性を向上させる界面活性剤などを電解液に添加することができる。このような添加剤を用いることにより、電池のサイクル寿命又は安全性がより向上する傾向にある。

【0075】

本実施形態に係る非水電解液は、水分を含まないことが好ましいが、本発明の課題を解決できる限り、ごく微量の水分を含有してもよい。そのような水分の含有量は、非水電解液の全質量に対して、0~100ppmが好ましく、1~50ppmがより好ましく、1~30ppmがさらに好ましい。

【0076】

また、本実施形態に係る非水電解液は、フッ酸を含有してもよい。フッ酸の含有量は、非水電解液の全質量に対して、0.5~50ppmが好ましく、1~30ppmがより好ましく、2~20ppmがさらに好ましい。フッ酸の含有量が上記範囲であることにより、負極及び／又は正極上のSEI (solid electrolyte interface) 膜の継続的な修復又は形成がより容易となる傾向にあり、サイクル寿命が向上する。

【0077】

本実施形態に係る電解液は、非水蓄電デバイス用電解液として好適に用いられる。ここで非水蓄電デバイスとは、蓄電デバイス中の電解液に水溶液を用いない蓄電デバイスであり、一例として、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタが挙げられる。これらのなかでも、実用性及び耐久性の観点から、非水蓄電デバイスとしてはリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタが好ましく、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【0078】

〔リチウムイオン二次電池〕

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ともいう。）は、上記電解液と、正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極とを備える。この電池は、上述の電解液を備える以外は、従来のリチウムイオン二次電池と同様の構成を有していてもよい。また、リチウムイオン二次電池は、セパレータも備えてよい。

【0079】

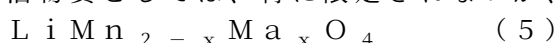
〔正極〕

正極は、リチウムイオン二次電池の正極として作用するものであれば特に限定されず、既知のものを用いることができる。正極は、正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料から成る群より選ばれる1種以上を含有することが好ましい。

【0080】

（正極活物質）

正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、下記式（5）：



〔式中、Mは、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてxは、0.2

10

20

30

40

50

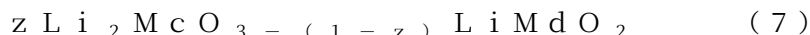
$\leq x \leq 0.7$ である。} で表される酸化物、

下記式(6)：



{式中、Meは、Mnを除く遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてuは、 $0 \leq u \leq 0.9$ である。} で表される酸化物、

下記式(7)：



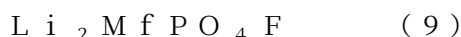
{式中、Mc及びMdは、各々独立に、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてzは、 $0.1 \leq z \leq 0.9$ である。} で表される複合酸化物、

下記式(8)：



{式中、Mbは、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示し、そしてyは、 $0 \leq y \leq 1.0$ である。} で表される化合物、及び

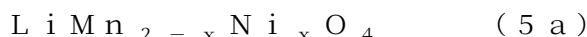
下記式(9)：



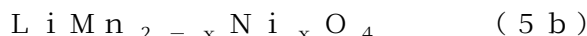
{式中、Mfは、遷移金属から成る群より選ばれる1種以上を示す。} で表される化合物から成る群より選ばれる1種以上であることが好ましい。このような正極活物質を用いることにより、正極活物質の構造安定性がより優れる傾向にある。

【0081】

上記式(5)で表される酸化物であるスピネル型正極活物質としては、特に限定されないが、下記式(5a)：



{式中、 $0.2 \leq x \leq 0.7$ である。} で表される酸化物が好ましく、下記式(5b)：



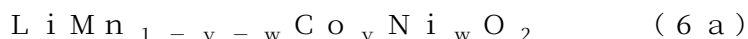
{式中、 $0.3 \leq x \leq 0.6$ である。} で表される酸化物がより好ましい。

式(5a)又は式(5b)で表される酸化物としては、特に限定されないが、例えば、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 及び $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ が挙げられる。このような式(5)で表されるスピネル型酸化物を用いることにより、安定性により優れる傾向にある。

ここで、上記式(5)で表されるスピネル型酸化物は、正極活物質の安定性、電子伝導性等の観点から、Mn原子のモル数に対して10モル%以下の範囲で、上記構造以外に、さらに遷移金属又は遷移金属酸化物を含有してもよい。上記式(5)で表される化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0082】

上記式(6)で表される酸化物である層状酸化物正極活物質の一例としては、特に限定されないが、例えば、 LiCoO_2 、 LiCoO_2 にAl、Fe、Cr、Zn、Zrなどの添加元素を少なくとも一種以上含む酸化物、又は下記式(6a)：



{式中、 $0.1 \leq v \leq 0.4$ 、そして $0.1 \leq w \leq 0.8$ である。} で表される酸化物であることが好ましい。

式(6a)で表される層状酸化物としては、特に限定されないが、例えば、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ などが挙げられる。このような式(6)で表される化合物を用いることにより安定性により優れる傾向にある。式(6)で表される化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0083】

上記式(7)で表される複合酸化物である複合層状酸化物としては、特に限定されないが、例えば、下記式(7a)：



{式中、 $0.3 \leq z \leq 0.7$ 、 $a+b+c=1$ 、 $0.2 \leq a \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.$

10

20

30

40

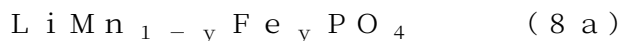
50

6、そして $0.05 \leq c \leq 0.4$ である。} で表される複合酸化物であることが好ましい。

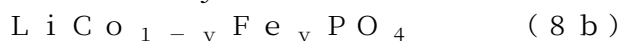
上記式 (7a) において、 $0.4 \leq z \leq 0.6$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.4$ 、そして $0.2 \leq c \leq 0.3$ である複合酸化物がより好ましい。このような式 (7) で表される複合酸化物を用いることにより、安定性により優れる傾向にある。ここで、上記式 (7) で表される複合層状酸化物は、正極活物質の安定性、電子伝導性等の観点から、Mn、Ni、Co 原子のモル数の総和に対して 10 モル% 以下の範囲で、上記構造以外に、さらに遷移金属又は遷移金属酸化物を含有してもよい。式 (7) で表される複合酸化物は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【0084】

上記式 (8) で表される化合物であるオリビン型正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、下記式 (8a)：



{式中、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ である。} で表される化合物、及び、下記式 (8b)：



{式中、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ である。} で表される化合物が好ましい。

このような式 (8) で表される化合物を用いることにより、安定性及び電子伝導性により優れる傾向にある。ここで、上記式 (8) で表される化合物は、正極活物質の安定性、電子伝導性等の観点から、Mn、Fe、Co 原子のモル数の総和に対して 10 モル% 以下の範囲で、上記構造以外に、さらに遷移金属又は遷移金属酸化物を含有してもよい。上記式 (8) で表される化合物は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【0085】

上記式 (9) で表される化合物であるフッ化オリビン型正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 及び $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ が好ましい。このような式 (9) で表される化合物を用いることにより、安定性により優れる傾向にある。ここで、上記式 (9) で表される化合物は、正極活物質の安定性、電子伝導性等の観点から、Mn、Fe、Co 原子のモル数に対して 10 モル% 以下の範囲で、上記構造以外に、さらに遷移金属又は遷移金属酸化物を含有してもよい。上記式 (9) で表される化合物は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いられる。

【0086】

本実施形態の電池は、より高い電圧を実現する観点から、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放電容量を有する正極活物質を含有する正極を備えることがより好ましい。かかる正極を備えた場合であっても、本実施形態の電池は、リサイクル寿命の向上を可能にする点で有用である。ここで、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放電容量を有する正極活物質とは、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位でリチウムイオン二次電池の正極として充電及び放電反応を起こし得る正極活物質であり、 0.1 C の定電流放電時の放電容量が活物質の質量 1 g に対して 10 mAh 以上であるものである。よって、正極活物質が、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放電容量を有していればよく、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下の電位において放電容量を有していても何ら差支えない。

【0087】

本実施形態で用いる正極活物質の放電容量は、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位において、 10 mAh/g 以上が好ましく、 15 mAh/g 以上がより好ましく、 20 mAh/g 以上がさらに好ましい。正極活物質の放電容量が上記範囲内であることにより、高電圧で駆動することで高いエネルギー密度を達成することができる。尚、正極活物質の放電容量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0088】

上記 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放電容量を有する正極活物質は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。また、正極活物質として、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放

10

20

30

40

50

電容量を有する正極活物質と、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放電容量を有しない正極活物質とを組み合わせ用いることもできる。 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上の電位で 10 mAh/g 以上の放電容量を有しない正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、 LiFePO_4 が挙げられる。

【0089】

(満充電時におけるリチウム基準の正極電位)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の満充電時におけるリチウム基準の正極電位は、 $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上が好ましく、 $4.45\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上がより好ましく、 $4.5\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上がさらに好ましい。満充電時における正極電位が $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上であることにより、リチウムイオン二次電池の有する正極活物質の充放電容量を効率的に活用できる傾向にある。また、満充電時における正極電位が $4.4\text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以上であることにより、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度がより向上する傾向にある。尚、満充電時におけるリチウム基準の正極電位は、満充電時の電池の電圧を制御することにより制御することができる。

10

【0090】

満充電時におけるリチウム基準の正極電位は、満充電状態のリチウムイオン二次電池をA r グローブボックス中で解体し、正極を取り出し、対極に金属リチウムを用いて再度電池を組み、電圧を測定することで容易に測定することができる。また、負極に炭素負極活物質を用いる場合、満充電時の炭素負極活物質の電位が $0.05\text{ V (vs Li/Li}^+)$ であることから、満充電時におけるリチウムイオン二次電池の電圧(V a)に 0.05 V を足すことで、容易に満充電時における正極の電位を算出することができる。例えば、負極に炭素負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池において、満充電時におけるリチウムイオン二次電池の電圧(V a)が 4.4 V であった場合、満充電時の正極の電位は、 $4.4\text{ V} + 0.05\text{ V} = 4.45\text{ V}$ と算出することができる。

20

【0091】

(正極活物質の製造方法)

正極活物質は、一般的な無機酸化物の製造方法と同様の方法で製造できる。正極活物質の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、所定の割合で金属塩(例えば硫酸塩及び/又は硝酸塩)を混合した混合物を、酸素を含む雰囲気環境下で焼成することで無機酸化物を含む正極活物質を得る方法が挙げられる。また、金属塩を溶解させた液に炭酸塩及び/又は水酸化物塩を作用させて難溶性の金属塩を析出させ、それを抽出分離したものに、リチウム源として炭酸リチウム及び/又は水酸化リチウムを混合した後、酸素を含む雰囲気環境下で焼成することで、無機酸化物を含む正極活物質を得る方法が挙げられる。

30

【0092】

(正極の製造方法)

ここで、正極の製造方法の一例を以下に示す。まず、上記正極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤、バインダー等を加えて混合した正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤を含有するペーストを調製する。次いで、このペーストを正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、正極合剤層を必要に応じて加圧し厚さを調整することによって、正極を作製することができる。

40

【0093】

正極集電体としては、特に限定されないが、例えば、アルミニウム箔、又はステンレス箔などの金属箔により構成されるものが挙げられる。

【0094】

〔負極〕

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、負極を有する。負極は、リチウムイオン二次電池の負極として作用するものであれば特に限定されず、既知のものをを用いることができる。負極は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な材料から成る群より選ばれる1種以上を含有することが好ましい。このような負極活物質としては

50

、特に限定されないが、例えば、炭素負極活物質、ケイ素合金負極活物質及びスズ合金負極活物質に代表されるリチウムと合金形成が可能な元素を含む負極活物質；ケイ素酸化物負極活物質；スズ酸化物負極活物質；及びチタン酸リチウム負極活物質に代表されるリチウム含有化合物から成る群より選ばれる1種以上が挙げられる。これらの負極活物質は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0095】

炭素負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイド、カーボンブラックが挙げられる。コークスとしては、特に限定されないが、例えば、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスが挙げられる。また、有機高分子化合物の焼成体としては、特に限定されないが、フェノール樹脂、フラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものが挙げられる。

【0096】

リチウムと合金を形成可能な元素を含む負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、金属又は半金属の単体であっても、合金又は化合物であってもよく、また、これらの1種又は2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものであってもよい。尚、「合金」には、2種以上の金属元素から成るものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを有するものも含まれる。また、合金には、全体として金属の性質を有するものであれば非金属元素が含まれていてもよい。

【0097】

金属元素及び半金属元素としては、特に限定されないが、例えば、チタン（Ti）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）及びイットリウム（Y）が挙げられる。これらの中でもなかでも、長周期型周期表における4族又は14族の金属元素及び半金属元素が好ましく、特に好ましくはチタン、ケイ素及びスズである。

【0098】

（負極の製造方法）

負極は、例えば、下記のようにして得られる。まず、上記負極活物質に対して、必要に応じて、導電助剤、バインダー等を加えて混合した負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤を含有するペーストを調製する。次いで、このペーストを負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、それを必要に応じて加圧し厚みを調整することによって、負極を作製することができる。

【0099】

負極集電体は、特に限定されないが、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔などの金属箔により構成されるものが挙げられる。

【0100】

〔正極及び負極の作製に使用される導電助剤又はバインダー〕

正極及び負極の作製において、必要に応じて用いられる導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、グラファイト、アセチレンブラック及びケッチェンブラックなどのカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。

【0101】

また、正極及び負極の作製において、必要に応じて用いられるバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム及びフッ素ゴムが挙げられる。

【0102】

〔セパレータ〕

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正負極の短絡防止、シャットダウン等の安全性を蓄電デバイスに付与するという観点から、正極と負極との間にセパレータを備えることが好ましい。また、本実施形態に係る電解液は、セパレータに対する浸透性を有していてもよい。セパレータとしては、特に限定されないが、例えば、既知のリチウムイオン二次電池に備えられるものと同様のものを用いることができる。セパレータとしては、イオン透過性が大きく、機械的強度に優れる絶縁性の薄膜が好ましい。

【0103】

セパレータとしては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、及び合成樹脂製微多孔膜が挙げられ、これらのなかでも、合成樹脂製微多孔膜が好ましい。また、不織布としては、特に限定されないが、例えば、セラミック製、ポリオレフィン製、ポリエステル製、ポリアミド製、液晶ポリエステル製、アラミド製などの耐熱樹脂製の多孔膜が挙げられる。さらに、合成樹脂製微多孔膜としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンを主成分として含有する微多孔膜、又はこれらのポリオレフィンを共に含有する微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が挙げられる。セパレータは、1種の微多孔膜を単層又は複数積層したものであってもよく、2種以上の微多孔膜を積層したものであってもよい。

【0104】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、特に限定されないが、例えば、セパレータと、そのセパレータを両側から挟む正極と負極と、さらにそれらの積層体を挟む正極集電体（正極の外側に配置）と、負極集電体（負極の外側に配置）と、それらを収容する電池外装とを備える。正極とセパレータと負極とを積層した積層体は、本実施形態の電解液に含浸されている。

【0105】

図1は、本実施形態におけるリチウムイオン二次電池の一例を示す概略断面図である。図1に示されるリチウムイオン二次電池100は、セパレータ110と、そのセパレータ110を両側から挟む正極120と負極130と、さらにそれらの積層体を挟む正極集電体140（正極の外側に配置）と、負極集電体150（負極の外側に配置）と、それらを収容する電池外装160とを備える。正極120とセパレータ110と負極130とを積層した積層体は、電解液に含浸されている。

【0106】

〔リチウムイオン二次電池の製造方法〕

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述の電解液、正極、負極及び必要に応じてセパレータを用いて、既知の方法により作製することができる。例えば、正極と負極とを、その間にセパレータを介在させた積層状態で巻回して巻回構造の積層体に成形するか、又はそれらの折り曲げ、複数層の積層などによって、交互に積層した複数の正極と負極との間にセパレータが介在する積層体に成形し、次いで、電池ケース（外装）内にその積層体を収容して、本実施形態の電解液をケース内部に注液し、上記積層体をその電解液に浸漬して封印することによって、リチウムイオン二次電池を作製することができる。本実施形態におけるリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形、楕円形、角筒型、ボタン形、コイン形、扁平形及びラミネート形などが好適に採用される。

【実施例】

【0107】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0108】

(1) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極を用いたリチウムイオン二次電池による電池性能評価

<正極の作製>

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （日本化学工業社製、表1では「NMC」と略記する）と、導電助剤としてアセチレンブラックの粉末（電気化学工

10

20

30

40

50

業社製)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン溶液(クレハ社製)とを、90:6:4の固形分質量比で混合し、分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(固形分40質量%)となるように添加して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ20 μ mのアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延してシートを得た。シートを直径16mmの円盤状に打ち抜いて正極を得た。

【0109】

<負極の作製>

負極活物質としてグラファイト粉末(大阪ガスケミカル社製、商品名「OMAC1.2H/SS」)及び別のグラファイト粉末(TIMCAL社製、商品名「SFG6」)と、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム(SBR)及びカルボキシメチルセルロース水溶液とを、90:10:1.5:1.8の固形分質量比で混合した。得られた混合物を、固形分濃度が45質量%となるように、分散溶媒としての水に添加して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ18 μ mの銅箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延してシートを得た。シートを直径16mmの円盤状に打ち抜いて負極を得た。

【0110】

<電池の作製>

上述のようにして得られた正極及び負極をポリプロピレン製の微多孔膜から成るセパレータ(膜厚25 μ m、空孔率50%、孔径0.1 μ m~1 μ m)の両側に重ね合わせた積層体を、ステンレス製の円盤型電池ケース(外装体)に挿入した。次いで、そこに、下記実施例及び比較例に記載の電解液を0.2mL注入し、積層体を電解液に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。

【0111】

<正極浸透性評価>

上述のようにして得られた直径16mmの円盤状の正極を4cm×7cm×1cmのプラスチックケース内に置いた。その後、正極中央部に、電解液を1 μ L、マイクロシリンジ(ハミルトン製、10 μ L)を用いて滴下した。その後、電解液の揮発を防ぐためにプラスチックケースのふたを閉じ、電解液の電極への浸透の様子を目視で観察した。正極面上にシリンジから滴下した電解液の液滴が電極内に吸収され、液で濡れて濃く見える部分が喪失した時点を浸透完了と判断し、浸透が完了するまでの時間から浸透性を評価した。浸透が完了するまでの時間の測定は2回行い、その平均値を採用した。

【0112】

<電池性能評価>

得られたリチウムイオン二次電池を、25℃に設定した恒温槽(二葉科学社製、商品名「PLM-73S」)に収容し、充放電装置(アスカ電子(株)製、商品名「ACD-01」)に接続し、20時間静置した。次いで、その電池を0.2Cの定電流で充電し、4.4Vに到達した後、4.4Vの定電圧で8時間充電し、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電した。

上記初期充放電後、50℃に設定した恒温槽中で、その電池を1.0Cの定電流で4.4Vまで充電し、1.0Cの定電流で3.0Vまで放電した。この一連の充放電を1サイクルとし、さらに99サイクル充放電を繰り返し、全体で100サイクルのサイクル充放電を行った。1サイクル目及び100サイクル目の正極活物質質量当たりの放電容量を確認した。また、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率を算出した。

【0113】

[実施例1]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/L含有させた溶液(キシダ化学社製)10gに、化合物(A)としてリン酸トリス(トリメチルシリル)(PO₄(Si(CH₃)₃)₃)、アルドリ

ッチ社製)を0.05gと、含フッ素アルキルエーテル化合物(B)として1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(ダイキン(株)製)を10mg含有させ、電解液Aを得た。電解液A中の1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルの含有量は1000ppmであり、リン酸トリス(トリメチルシリル)の含有量は5000ppmであった。

上述の(1)に記載の方法で、電解液Aの正極に対する浸透性評価を行ったところ、145秒であった。

上述の(1)に記載の方法で、電解液Aを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、電池性能評価を行ったところ、電解液Aを備えるリチウムイオン二次電池の1サイクル目の放電容量は、163mAh/gと高く、100サイクル目の放電容量は、132mAh/gと高く、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、81%と高い値を示した。

尚、本実施例のリチウムイオン二次電池を4.4Vまで充電した後、Arグローブボックス中で解体し、正極を取り出し、対極に金属リチウムを用いて再度電池を組み、正極の電位を測定したところ、4.45V(vsLi/Li⁺)であった。

【0114】

[実施例2]

含フッ素アルキルエーテル化合物(B)として1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルを2000ppm用いた以外は実施例1と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0115】

[実施例3]

含フッ素アルキルエーテル化合物(B)として1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルを100ppm用いた以外は実施例1と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0116】

[実施例4]

含フッ素アルキルエーテル化合物(B)として1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル(東京化成製)を1000ppm用いた以外は実施例1と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0117】

[実施例5]

含フッ素アルキルエーテル化合物(B)としてビストリフルオロエチルエーテル(東京化成製)1H、1H、2H'、3H-デカフルオロジプロピルエーテル(和光純薬製)を1000ppm用いた以外は実施例1と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0118】

[比較例1]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/L含有させた溶液を電解液Bとした。

実施例1と同様にして、(1)に記載の方法で、電解液Bの正極に対する浸透性評価を行ったところ、150秒であった。

実施例1と同様にして、(1)に記載の方法で、電解液Bを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1サイクル目の放電容量は、158mAh/gであり、100サイクル目の放電容量は、95mAh/gであり、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、60%を示した。

【0119】

[比較例2]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶

10

20

30

40

50

媒に LiPF_6 を 1 mol/L 含有させた（キシダ化学社製） 10 g に、化合物（A）としてリン酸トリス（トリメチルシリル）（ $\text{PO}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ 、アルドリッチ社製）を 0.05 g 含有させた電解液Cとした。電解液C中のリン酸トリス（トリメチルシリル）の含有量は 5000 ppm であった。

上述の（1）に記載の方法で、電解液Cの正極に対する浸透性評価を行ったところ、 24 秒であった。

実施例1と同様にして、（1）に記載の方法で、電解液Cを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1サイクル目の放電容量は、 160 mAh/g であり、100サイクル目の放電容量は、 112 mAh/g であり、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、 70% を示した。

10

【0120】

[比較例3]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1：2で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L 含有させた（キシダ化学社製） 10 g に、含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを 0.05 g を含有させた電解液Dとした。電解液D中の1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルの含有量は 1000 ppm であった。

上述の（1）に記載の方法で、電解液Dの正極に対する浸透性評価を行ったところ、 161 秒であった。

20

実施例1と同様にして、（1）に記載の方法で、電解液Dを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1サイクル目の放電容量は、 157 mAh/g であり、100サイクル目の放電容量は、 93 mAh/g であり、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、 59% を示した。

【0121】

[比較例4]

含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを 5000 ppm 用いた以外は実施例1と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0122】

[比較例5]

含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを 50 ppm 用いた以外は実施例1と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0123】

上記実施例1～5、及び比較例1～5の結果を以下の表1に示す。

【0124】

【表 1】

表 1

	化合物 (A)	含フッ素エーテル化合物 (B)	含フッ素 エーテル化合物 (B) の含有量 (ppm)	正極 活物質	平均の浸透 完了時間 (秒)	電池初期性能 1 サイクル目の 放電容量 (mAh/g)	サイクル性能 100 サイクル後の 放電容量維持率 (%)
比較例 1	—	—	—	NMC	150	158	60
比較例 2	リン酸トリス (トリメチルシリル)	—	—	NMC	224	160	70
比較例 3	—	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	1000	NMC	161	157	59
比較例 4	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	5000	NMC	120	154	51
比較例 5	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	50	NMC	212	158	59
実施例 1	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	1000	NMC	145	163	81
実施例 2	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	2000	NMC	124	161	81
実施例 3	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	100	NMC	160	160	74
実施例 4	リン酸トリス (トリメチルシリル)	¹ H, ⁵ H-オクタフルオロペンチル 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル (東京化成製)	1000	NMC	149	160	80
実施例 5	リン酸トリス (トリメチルシリル)	¹ H, ¹ H, ² H', ³ H'-デカフルオロジプロピルエーテル (和光純薬製)	1000	NMC	145	159	80

【0125】

表 1 から分かるように、特定の化合物 (A) と非イオン性界面活性剤 (B) を組み合わせることによって、電解液の正極に対する浸透性が向上し、4.45 V (vs Li/Li⁺) の高電圧で駆動する正極を用いたリチウムイオン二次電池においても良好なサイクル寿

10

20

30

40

50

命が得られた。

【0126】

(2) LiCoO_2 正極を用いたリチウムイオン二次電池による電池性能評価

<正極の作製>

正極活物質として電池電圧 4.5 V で 200 mAh/g の容量を有する LiCoO_2 (表 2 では「LCO」と略記する) と、導電助剤としてアセチレンブラックの粉末 (電気化学工業社製) と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン溶液 (クレハ社製) とを、92 : 6 : 3 : 7 : 3 : 7 の固形分質量比で混合し、分散溶媒として N-メチル-2-ピロリドンを用いて固形分 40 質量% となるように添加して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ 20 μm のアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延してシートを得た。シートを直径 16 mm の円盤状に打ち抜いて正極を得た。

10

【0127】

<負極の作製>

負極活物質としてグラファイト粉末 (大阪ガスケミカル社製、商品名「OMAC1.2H/SS」) 及び別のグラファイト粉末 (TIMCAL 社製、商品名「SFG6」) と、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム (SBR) 及びカルボキシメチルセルロース水溶液とを、90 : 10 : 1.5 : 1.8 の固形分質量比で混合した。得られた混合物を、固形分濃度が 45 質量% となるように、分散溶媒としての水に添加して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ 18 μm の銅箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延してシートを得た。シートを直径 16 mm の円盤状に打ち抜いて負極を得た。

20

【0128】

<電池の作製>

上述のようにして得られた正極及び負極をポリプロピレン製の微多孔膜から成るセパレータ (膜厚 25 μm 、空孔率 50%、孔径 0.1 μm ~ 1 μm) の両側に重ね合わせた積層体を、ステンレス製の円盤型電池ケース (外装体) に挿入した。次いで、そこに、下記実施例及び比較例に記載の電解液を 0.2 mL 注入し、積層体を電解液に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。

【0129】

<正極浸透性評価>

上述のようにして得られた直径 16 mm の円盤状の正極を 4 cm × 7 cm × 1 cm のプラスチックケース内に置いた。その後、正極中央部に、電解液を 1 μl 、マイクロシリンジ (ハミルトン製、10 μl) を用いて滴下した。その後、電解液の揮発を防ぐためにプラスチックケースのふたを閉じ、電解液の電極への浸透の様子を目視で観察した。正極面上にシリンジから滴下した電解液の液滴が電極内に吸収され、液で濡れて濃く見える部分が喪失した時点を浸透完了と判断し、浸透が完了するまでの時間から浸透性を評価した。浸透が完了するまでの時間の測定は 2 回行い、その平均値を採用した。

30

【0130】

<電池性能評価>

得られたリチウムイオン二次電池を、25℃ に設定した恒温槽 (二葉科学社製、商品名「PLM-73S」) に収容し、充放電装置 (アスカ電子 (株) 製、商品名「ACD-01」) に接続し、20 時間静置した。次いで、その電池を 0.2 C の定電流で充電し、4.5 V に到達した後、4.5 V の定電圧で 8 時間充電し、0.2 C の定電流で 3.0 V まで放電した。

40

上記初期充放電後、25℃ に設定した恒温槽中で、その電池を 1.0 C の定電流で 4.5 V まで充電し、1.0 C の定電流で 3.0 V まで放電した。この一連の充放電を 1 サイクルとし、さらに 199 サイクル充放電を繰り返し、全体で 200 サイクルのサイクル充放電を行った。1 サイクル目及び 200 サイクル目の正極活物質質量当たりの放電容量を確認した。また、200 サイクル目の放電容量を 1 サイクル目の放電容量で除した放電容

50

量維持率を算出した。

【0131】

〔実施例6〕

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1：2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/L含有させた溶液（キシダ化学社製）10gに、化合物（A）としてリン酸トリス（トリメチルシリル）（PO₄（Si（CH₃）₃）₃）、アルドリッチ社製）を0.05gと、含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを10mg含有させ、電解液Aを得た。電解液A中の1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルの含有量は1000ppmであり、リン酸トリス（トリメチルシリル）の含有量は5000ppmであった。

10

上述の（2）に記載の方法で、電解液Aの正極に対する浸透性評価を行ったところ、147秒であった。

上述の（2）に記載の方法で、電解液Aを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、電池性能評価を行ったところ、電解液Aを備えるリチウムイオン二次電池の1サイクル目の放電容量は、193mAh/gと高く、200サイクル目の放電容量は、156mAh/gと高く、200サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、81%と高い値を示した。

尚、本実施例のリチウムイオン二次電池を4.4Vまで充電した後、Arグローブボックス中で解体し、正極を取り出し、対極に金属リチウムを用いて再度電池を組み、正極の電位を測定したところ、4.55V（vs Li/Li⁺）であった。

20

【0132】

〔実施例7〕

含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを2000ppm用いた以外は実施例6と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表2に示す。

【0133】

〔実施例8〕

含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを100ppm用いた以外は実施例6と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表2に示す。

30

【0134】

〔実施例9〕

含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテルを1000ppm用いた以外は実施例6と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表2に示す。

【0135】

〔実施例10〕

含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として1H、1H、2H'、3H-デカフルオロジプロピルエーテル（和光純薬製）を1000ppm用いた以外は実施例6と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表2に示す。

40

【0136】

〔比較例6〕

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1：2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/L含有させた溶液を電解液Bとした。

実施例6と同様にして、（2）に記載の方法で、電解液Bの正極に対する浸透性評価を行ったところ147秒であった。

実施例6と同様にして、（2）に記載の方法で、電解液Bを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1サイクル目の放電容量は、190mAh/gであり、200サイクル目の放電容量は、119mAh/gであり、200サイクル目の放電

50

容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、62%を示した。

【0137】

[比較例7]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/L含有させた溶液(キシダ化学社製)10gに、化合物(A)としてリン酸トリス(トリメチルシリル)(PO₄(Si(CH₃)₃)₃、アルドリッチ社製)を0.05g含有させた電解液Cとした。電解液C中のリン酸トリス(トリメチルシリル)の含有量は5000ppmであった。

上述の(2)に記載の方法で、電解液Cの正極に対する浸透性評価を行ったところ、227秒であった。

10

実施例6と同様にして、(2)に記載の方法で、電解液Cを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1サイクル目の放電容量は、193mAh/gであり、200サイクル目の放電容量は、135mAh/gであり、200サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、70%を示した。

【0138】

[比較例8]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1mol/L含有させた溶液(キシダ化学社製)10gに、含フッ素アルキルエーテル(B)として1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルを10mg含有させた電解液Dとした。電解液D中の1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルの含有量は1000ppmであった。

20

上述の(2)に記載の方法で、電解液Dの正極に対する浸透性評価を行ったところ、149秒であった。

実施例6と同様にして、(2)に記載の方法で、電解液Dを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1サイクル目の放電容量は、189mAh/gであり、200サイクル目の放電容量は、117mAh/gであり、200サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、62%を示した。

【0139】

[比較例9]

含フッ素アルキルエーテル化合物(B)として1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルを5000ppm用いた以外は実施例6と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表2に示す。

30

【0140】

[比較例10]

含フッ素アルキルエーテル化合物(B)として1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテルを50ppm用いた以外は実施例6と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価を行った。結果を表2に示す。

【0141】

上記実施例6～実施例10、及び比較例6～比較例10の結果を以下の表2に示す。

40

【0142】

【表 2】

表 2

	化合物 (A)	含フッ素エーテル化合物 (B)	含フッ素エーテル化合物 (B) の含有量 (ppm)	正極活物質	平均の浸透完了時間 (秒)	電池初期性能 1 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	サイクル性能 200 サイクル後の放電容量維持率 (%)
比較例 6	—	—	—	LC0	147	190	62
比較例 7	リン酸トリス (トリメチルシリル)	—	—	LC0	227	193	70
比較例 8	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	1000	LC0	149	189	62
比較例 9	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	5000	LC0	131	184	51
比較例 10	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	50	LC0	226	189	62
実施例 6	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	1000	LC0	147	193	81
実施例 7	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	2000	LC0	143	191	80
実施例 8	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン (株) 製)	100	LC0	160	192	74
実施例 9	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル (東京化成製)	1000	LC0	154	191	79
実施例 10	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1H, 1H, 2H', 3H'-デカフルオロジプロピルエーテル (和光純薬製)	1000	LC0	151	190	79

【0143】

表 2 から分かるように、特定の化合物 (A) と含フッ素アルキルエーテル化合物 (B) を組合せることによって、4.55 V (vs Li/Li⁺) の高電圧で駆動する正極を用いたリチウムイオン二次電池においても良好なサイクル寿命が得られた。

【0144】

(3) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極を用いたリチウムイオン二次電池による電池性能評価

<正極活物質の合成>

遷移金属元素のモル比として1:3の割合となる量の硫酸ニッケルと硫酸マンガンとを水に溶解し、金属イオン濃度の総和が 2mol/L になるようにニッケル-マンガン混合水溶液を調製した。次いで、このニッケル-マンガン混合水溶液を、 70°C に加温した濃度 2mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 1650mL 中に、 12.5mL/min の添加速度で 120 分間滴下した。尚、滴下中は、攪拌の下、 200mL/min の流量の空気を水溶液中にバブリングしながら吹き込んだ。これにより、析出物質が発生し、得られた析出物質を蒸留水で十分洗浄し、乾燥して、ニッケルマンガン化合物を得た。得られたニッケルマンガン化合物と粒径 $2\mu\text{m}$ の炭酸リチウムとを、リチウム:ニッケル:マンガンのモル比が1:0.5:1.5になるように秤量し、1時間乾式混合した後、得られた混合物を酸素雰囲気下において 1000°C で5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (表3では「LNMO」と略記する)で表される正極活物質を得た。

10

【0145】

<正極シートの作製>

上述のようにして得られた正極活物質と、導電助剤としてグラファイトの粉末(TIMCAL社製、商品名「KS-6」とアセチレンブラックの粉末(電気化学工業社製、商品名「HS-100」と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン溶液(クレハ社製、商品名「L#7208」とを、80:5:5:10の固形分質量比で混合した。得られた混合物に、分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(固形分35質量%)となるように投入してさらに混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延し正極シートを得た。

20

尚、上記により得られた正極と金属Liを負極とし、電解液にエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒に LiPF_6 塩を 1mol/L 含有させた溶液を用いてハーフセルを作製し、 0.02°C で 4.85V まで充電後、 0.1°C で放電することにより、 4.4V (vs Li/Li^+)以上の電位において 111mAh/g の放電容量を有する正極活物質であることを確認した。

30

【0146】

<負極シートの作製>

負極活物質としてグラファイト粉末(大阪ガスケミカル社製、商品名「OMAC1.2H/SS」)及び別のグラファイト粉末(TIMCAL社製、商品名「SFG6」と、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム(SBR)及びカルボキシメチルセルロース水溶液とを、90:10:1.5:1.8の固形分質量比で混合した。得られた混合物を、固形分濃度が45質量%となるように、分散溶媒としての水に添加して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、溶剤を乾燥除去した後、ロールプレスで圧延し負極シートを得た。

40

【0147】

<電池の作製>

上述のようにして作製した正極シート及び負極シートを直径 16mm の円盤状に打ち抜いて正極及び負極を得た。得られた正極及び負極をポリプロピレン製の微多孔膜から成るセパレータ(膜厚 $25\mu\text{m}$ 、空孔率50%、孔径 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)の両側に重ね合わせた積層体を、ステンレス製の円盤型電池ケース(外装体)に挿入した。次いで、そこに、下記実施例及び比較例に記載の電解液を 0.2mL 注入し、積層体を電解液に浸漬した後、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を作製した。

【0148】

<正極浸透性評価>

上述のようにして得られた直径 16mm の円盤状の正極を $4\text{cm}\times 7\text{cm}\times 1\text{cm}$ のブ

50

ラスチックケース内に置いた。その後、正極中央部に、電解液を $1\mu\text{l}$ 、マイクロシリンジ（ハミルトン製、 $10\mu\text{l}$ ）を用いて滴下した。その後、電解液の揮発を防ぐためにプラスチックケースのふたを閉じ、電解液の電極への浸透の様子を目視で観察した。正極面上にシリンジから滴下した電解液の液滴が電極内に吸収され、液で濡れて濃く見える部分が喪失した時点を浸透完了と判断し、浸透が完了するまでの時間から浸透性を評価した。浸透が完了するまでの時間の測定は2回行い、その平均値を採用した。

【0149】

<電池性能評価>

得られたリチウムイオン二次電池を、 25°C に設定した恒温槽（二葉科学社製、商品名「PLM-73S」）に収容し、充放電装置（アスカ電子（株）製、商品名「ACD-01」）に接続し、20時間静置した。次いで、その電池を 0.2C の定電流で充電し、 4.9V に到達した後、 4.9V の定電圧で8時間充電し、その後、 0.2C の定電流で 3.0V まで放電する充放電を3回繰り返した。

上記初期充放電後、 50°C に設定した恒温槽中で、その電池を 1.0C の定電流で 4.9V まで充電し、 4.9V の定電圧で2時間充電し、 1.0C の定電流で 3.0V まで放電した。この一連の充放電を1サイクルとし、さらに29サイクル充放電を繰り返し、全体で30サイクルのサイクル充放電を行った。1サイクル目及び30サイクル目の正極活物質質量当たりの放電容量を確認した。また、30サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率を算出した。

【0150】

(4) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極を用いたリチウムイオン二次電池のガス発生評価

上述の(3)と同様にして作製した正極シートと負極シートと角型に打ち抜き、これら正極及び負極をポリプロピレン製の微多孔膜から成るセパレータ（膜厚 $25\mu\text{m}$ 、空孔率 50% 、孔径 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ ）の両側に重ね合わせた積層体を、アルミニウム箔（厚さ $40\mu\text{m}$ ）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムから成る袋内に正負極の端子を突設させながら挿入した後、下記実施例及び比較例に記載の電解液を 0.5mL 袋内に注入し、真空封止を行って、シート状リチウムイオン二次電池を作製した。

得られたシート状リチウムイオン二次電池を、 25°C に設定した恒温槽（二葉科学社製、商品名「PLM-73S」）に収容し、充放電装置（アスカ電子（株）製、商品名「ACD-01」）に接続し、20時間静置した。次いで、その電池を 0.2C の定電流で充電し、 4.9V に到達した後、 4.9V の定電圧で8時間充電し、 0.2C の定電流で 3.0V まで放電する充放電を3回繰り返した。

上記初期充放電後、電池を水浴中に浸して体積を測定した後、 50°C の環境下、 1C の定電流で 4.9V の電圧に達するまで充電後、 4.9V の定電圧で9日間連続充電し、 1C の定電流で 3.0V まで放電した。電池を室温まで冷却させた後、水浴中に浸して体積を測定し、連続充電前後の電池の体積変化から、電池運転後のガス発生量（ mL ）を求めた。

【0151】

[実施例11]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 $1:2$ で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/L 含有させた溶液（キシダ化学社製） 10g に、化合物（A）としてリン酸トリス（トリメチルシリル）（ $\text{PO}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ 、アルドリッチ社製）を 0.05g と、含フッ素アルキルエーテル化合物（B）として $1,1,2,2$ -テトラフルオロエチル $2,2,3,3$ -テトラフルオロプロピルエーテルを 10mg 含有させ、電解液Aを得た。電解液A中の $1,1,2,2$ -テトラフルオロエチル $2,2,3,3$ -テトラフルオロプロピルエーテルの含有量は 1000ppm であり、リン酸トリス（トリメチルシリル）の含有量は 5000ppm であった。

上述の(3)に記載の方法で、電解液Aの正極に対する浸透性評価を行ったところ、 152 秒であった。

上述の（３）に記載の方法で、電解液Ａを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、電池性能評価を行ったところ、電解液Ａを備えるリチウムイオン二次電池の１サイクル目の放電容量は、 118 mA h/g と高く、３０サイクル目の放電容量は、 87 mA h/g と高く、３０サイクル目の放電容量を１サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、 74% と高い値を示した。

尚、本実施例のリチウムイオン二次電池を 4.4 V まで充電した後、Ａｒグローブボックス中で解体し、正極を取り出し、対極に金属リチウムを用いて再度電池を組み、正極の電位を測定したところ、 $4.95\text{ V (vs Li/Li}^+)$ であった。

また、上述の（４）に記載の方法で、実施例１で作製した電解液Ａを用いてシート状リチウムイオン二次電池を作製し、ガス発生評価を行ったところ、電池運転後のガス発生量は、 1.8 mL と低かった。

10

【０１５２】

[実施例１２]

含フッ素アルキルエーテル化合物（Ｂ）として１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテルを 2000 ppm 用いた以外は実施例１１と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価とガス発生評価を行った。結果を表３に示す。

【０１５３】

[実施例１３]

含フッ素アルキルエーテル化合物（Ｂ）として１，１，２，２－テトラフルオロエチル２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテルを 100 ppm 用いた以外は実施例１１と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価とガス発生評価を行った。結果を表３に示す。

20

【０１５４】

[実施例１４]

含フッ素アルキルエーテル化合物（Ｂ）として１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル１，１，２，２－テトラフルオロエチルエーテルを 1000 ppm 用いた以外は実施例１１と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価とガス発生評価を行った。結果を表３に示す。

【０１５５】

[実施例１５]

含フッ素アルキルエーテル化合物（Ｂ）として１Ｈ、１Ｈ、２Ｈ’、３Ｈ－デカフルオロジプロピルエーテル（和光純薬製）を 1000 ppm 用いた以外は実施例１１と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価とガス発生評価を行った。結果を表３に示す。

30

【０１５６】

[比較例１１]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比１：２で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L 含有させた溶液を電解液Ｂとした。

実施例１１と同様にして、（３）に記載の方法で、電解液Ｂの正極に対する浸透性評価を行ったところ、 162 秒であった。

40

実施例１と同様にして、（３）に記載の方法で、電解液Ｂを備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、１サイクル目の放電容量は、 107 mA h/g であり、３０サイクル目の放電容量は、 63 mA h/g であり、３０サイクル目の放電容量を１サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、 59% を示した。

また、上述の（４）に記載の方法で、比較例１１で作製した電解液Ｂを用いてシート状リチウムイオン二次電池を作製し、ガス発生評価を行ったところ、電池運転後のガス発生量は、 4.7 mL であった。

【０１５７】

[比較例１２]

50

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 1 : 2 で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/L 含有させた (キシダ化学社製) 10g に、化合物 A としてリン酸トリス (トリメチルシリル) ($\text{PO}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ 、アルドリッチ社製) を 0.05g 溶液を含有させた電解液 C とした。電解液 C 中のリン酸トリス (トリメチルシリル) の含有量は 5000ppm であった。

上述の (3) に記載の方法で、電解液 C の正極に対する浸透性評価を行ったところ、 270 秒であった。

実施例 11 と同様にして、(3) に記載の方法で、電解液 C を備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1 サイクル目の放電容量は、 114mAh/g であり、30 サイクル目の放電容量は、 73mAh/g であり、30 サイクル目の放電容量を 1 サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、 64% を示した。

10

また、上述の (4) に記載の方法で、比較例 12 で作製した電解液 C を用いてシート状リチウムイオン二次電池を作製し、ガス発生評価を行ったところ、電池運転後のガス発生量は、 2.2mL であった。

【0158】

[比較例 13]

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 1 : 2 で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/L 含有させた溶液 (キシダ化学社製) 10g に、含フッ素アルキルエーテル (B) として 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを 0.05g 含有させた電解液 D とした。電解液 D 中の 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルの含有量は 1000ppm であった。

20

上述の (3) に記載の方法で、電解液 D の正極に対する浸透性評価を行ったところ、 171 秒であった。

実施例 11 と同様にして、(3) に記載の方法で、電解液 D を備えるリチウムイオン二次電池の電池性能評価を行った。結果、1 サイクル目の放電容量は、 107mAh/g であり、30 サイクル目の放電容量は、 61mAh/g であり、30 サイクル目の放電容量を 1 サイクル目の放電容量で除した放電容量維持率は、 57% を示した。

また、上述の (4) に記載の方法で、比較例 13 で作製した電解液 D を用いてシート状リチウムイオン二次電池を作製し、ガス発生評価を行ったところ、電池運転後のガス発生量は、 4.7mL であった。

30

【0159】

[比較例 14]

含フッ素アルキルエーテル化合物 (B) として 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを 5000ppm 用いた以外は実施例 11 と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価とガス発生評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0160】

[比較例 15]

含フッ素アルキルエーテル化合物 (B) として 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテルを 50ppm 用いた以外は実施例 11 と同様にして正極に対する浸透性評価と電池性能評価とガス発生評価を行った。結果を表 3 に示す。

40

【0161】

上記実施例 11 ~ 実施例 15、及び比較例 11 ~ 比較例 15 の結果を以下の表 3 に示す。

【0162】

【表 3】

表 3

	化合物 (A)	含フッ素エーテル化合物 (B)	含フッ素 エーテル化合物 (B) の含有量 (ppm)	正極 活物質	平均の浸透 完了時間 (秒)	電池初期性能 1 サイクル目の 放電容量 (mAh/g)	サイクル性能 30 サイクル後の 放電容量維持率 (%)	ガス 発生量 (mL)
比較例 11	—	—	—	LNMO	162	107	59	4.7
比較例 12	リン酸トリス (トリメチルシリル)	—	—	LNMO	270	114	64	2.2
比較例 13	—	1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン(株)製)	1000	LNMO	171	107	57	4.7
比較例 14	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン(株)製)	5000	LNMO	143	105	52	2.5
比較例 15	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン(株)製)	50	LNMO	270	114	59	2.1
実施例 11	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン(株)製)	1000	LNMO	152	118	74	1.8
実施例 12	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン(株)製)	2000	LNMO	148	115	72	1.9
実施例 13	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (ダイキン(株)製)	100	LNMO	165	114	74	2
実施例 14	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル 1,1,2,2-テトラフルオロエチル (東京化成製)	1000	LNMO	168	117	73	2.1
実施例 15	リン酸トリス (トリメチルシリル)	1H, 1H, 2H', 3H'-デカフルオロジプロピルエーテル (和光純薬製)	1000	LNMO	167	116	73	1.9

【0163】

表 3 から分かるように、特定の化合物 (A) と含フッ素アルキルエーテル化合物 (B) を組合せることによって、4.95 V (vs Li/Li⁺) の高電圧で駆動する正極を用

10

20

30

40

50

いたリチウムイオン二次電池においても良好なサイクル寿命かつ良好なガス発生抑制効果が得られた。

【符号の説明】

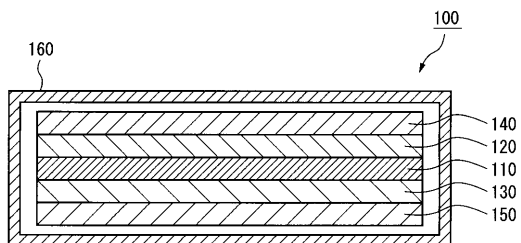
【0164】

100	リチウムイオン二次電池
110	セパレータ
120	正極
130	負極
140	正極集電体
150	負極集電体
160	電池外装

10

【図1】

図1



フロントページの続き

(74)代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(72)発明者 古閑 直人

静岡県富士市鯨島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

(72)発明者 古賀 健裕

静岡県富士市鯨島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ07 AK01 AK03 AK04 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11

AM02 AM03 AM04 AM07 HJ01 HJ02 HJ18

5H050 AA07 AA13 BA17 CA01 CA08 CA09 CA10 CB03 CB07 CB08

CB09 CB11 HA01 HA02 HA18