(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2016-207331
(P2016-207331A)
(43)公開日　平成28年12月8日(2016.12.8)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/0567	***(2010.01)***	H01M	10/0567	5E078
H01M 10/0569	***(2010.01)***	H01M	10/0569	5H029
H01M 10/0568	***(2010.01)***	H01M	10/0568	
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/052	
H01G 11/62	***(2013.01)***	H01G	11/62	

審査請求 有　請求項の数 8　ＯＬ　（全 17 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-84921(P2015-84921)
(22)出願日　平成27年4月17日(2015.4.17)
(11)特許番号　特許第5822044号(P5822044)
(45)特許公報発行日　平成27年11月24日(2015.11.24)

(71)出願人　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(72)発明者　島本　圭
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内
(72)発明者　岸田　陽介
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解液、並びにそれを用いた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

(57)【要約】
【課題】本発明は、出力特性、高温サイクル特性に優れ、金属溶出量の少ない非水電解液、及びその非水電解液を含むリチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタを提供する。
【解決手段】（１）環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤であるメトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物を含み、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）に対する、非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）の比（体積％／質量％）が０．１以上５以下であり、２５℃においてジフルオロリン酸リチウムが１．２質量％以上溶解していることを特徴とする非水電解液、並びに（２）前記非水電解液を用いることを特徴とする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である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、
ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤であるメトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物を含み、
非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）に対する、非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）の比（体積％／質量％）が０．１以上５以下であり、２５℃においてジフルオロリン酸リチウムが１．２質量％以上溶解していることを特徴とする非水電解液。
【請求項２】
前記溶解助剤が、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びジメトキシエタンから選ばれる１種以上である、請求項１に記載の非水電解液。
【請求項３】
溶解助剤の含有量が１．１質量％以上１０質量％以下である、請求項１又は２に記載の非水電解液。
【請求項４】
溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対するモル比が０．１以上２．５以下である、請求項１～３のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項５】
溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比が０．１以上５以下である、請求項１～４のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項６】
更に鎖状エステルを含む、請求項１～５のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項７】
鎖状エステルが酢酸エチルである、請求項６に記載の非水電解液。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
【請求項９】
請求項１～７のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる非水電解液、並びにその非水電解液を用いた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に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電気自動車やハイブリッドカー等の自動車用電源、アイドリングストップ用の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注目されている。
【０００３】
リチウム二次電池の電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネートに、$LiPF_6$、$LiBF_4$等の電解質を溶解させた非水電解液が用いられている。
こうしたリチウム二次電池の負荷特性、サイクル特性等の電池特性を改良するために、これらの非水電解液に用いられる非水系溶媒や電解質について種々の検討がなされている

。
【０００４】
例えば、特許文献１には、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、アセトニトリル等の２５℃で液体であり、誘電率が５以上、粘性率が０．６ｃＰ以下のヘテロ元素を含む骨格を有する化合物と、ジフルオロリン酸リチウム（$LiPO_2F_2$）を含有する電解液が、高温保存時における電池特性の劣化を抑制すると記載されている。しかしながら、ジメトキシエタンとジフルオロリン酸リチウムの混合比率についての検討はなされていない。またジメトキシエタンの好適な混合量の記載もなく、ジフルオロリン酸リチウムの溶解性に関する検討もなされていない。
また、特許文献２には、ジフルオロリン酸リチウムを含む非水電解液が開示されており、その実施例３には、ジフルオロリン酸リチウムを４．６質量％添加した例が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００８－２７７００２号公報
【特許文献２】特開２００８－２２２４８４号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
非水系電解液にジフルオロリン酸リチウムを含有させると、高温保存特性やサイクル特性をある程度向上させることができるが、出力特性の向上効果はまだ不十分であるという問題点があった。
特許文献１では、ジフルオロリン酸リチウムとジメトキシエタン等を混合しているが、好適な混合割合についての記載もなく、単に電解液の粘度を下げるために添加しているに過ぎない。
ハイブリッドカーや電気自動車では、出力特性の向上への要求がますます高くなってきており、従来の溶解度を大きく上回る量のジフルオロリン酸リチウムを均一に完全溶解させることができる技術があれば、出力特性も更に高度なレベルまで引き上げることができる。
特許文献２の実施例３では、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む非水電解液中に４．６質量％のジフルオロリン酸リチウムを添加している。しかし、これではジフルオロリン酸リチウムを均一に完全溶解させることはできない。また、特許文献２には、ジメトキシエタンとジフルオロリン酸リチウムを組み合わせて使用する旨の記載は全くない。
上記背景技術に鑑みて、本発明は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる非水系電解液を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、上記課題について鋭意研究した結果、非水系電解液に、メトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物からなるジフルオロリン酸リチウム溶解助剤を用いることにより、従来の溶解度を大きく上回る量のジフルオロリン酸リチウムを非水電解液中に均一に完全溶解させることができることを見出した。そして、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性にも優れた電解液組成領域を見出すことができ、本発明を完成した。
【０００８】
すなわち本発明は、下記の（１）～（３）を提供するものである。
（１）環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、
ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤であるメトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物を含み、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）に対する

、非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）の比（体積％／質量％）が０．１以上５以下であり、２５℃においてジフルオロリン酸リチウムが１．２質量％以上溶解していることを特徴とする非水電解液。
（２）前記（１）に記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
（３）前記（１）に記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる非水電解液、並びにその非水電解液を含む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を提供することができる。
また、本発明の非水電解液はサイクル特性等の電気化学特性に優れた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を提供できるため、省エネルギー効果を有する。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
〔非水電解液〕
本発明の非水電解液は、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（電解質塩：$LiPF_6$）が溶解されている非水電解液であって、ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤（以下、単に「溶解助剤」ともいう）として、メトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物を含み、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）に対する、非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）の比（体積％／質量％）が０．１以上５以下であり、２５℃においてジフルオロリン酸リチウムが１．２質量％以上溶解していることを特徴とする。
前記の比（体積％／質量％）は、出力特性向上と金属溶出抑制のバランスの観点から、好ましくは０．２以上、より好ましくは０．３以上、更に好ましくは０．４以上であり、その上限は、好ましくは４以下、より好ましくは３以下、更に好ましくは２．６以下、更に好ましくは２．５以下である。
また、２５℃の非水電解液中に溶解しているジフルオロリン酸リチウム量の下限は、好ましくは１．５質量％以上、より好ましくは１．７質量％以上、更に好ましくは１．９質量％以上である。また、その上限は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性の向上と金属溶出抑制のバランスの観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは７質量％以下、更に好ましくは５質量％以下、更に好ましくは４質量％以下、特に好ましくは２．５質量％以下である。
【００１１】
本発明の非水電解液が、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。
本発明の非水電解液は、ジフルオロリン酸リチウムと、メトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物をジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として特定の比率で含有している。前記溶解助剤はジフルオロリン酸リチウムと強く相互作用し、正極表面で分解し正極上に耐熱性の高い強固な被膜を形成する。前記溶解助剤とジフルオロリン酸リチウムは５座配位の錯体を形成することが考えられ、該錯体が従来の非水電解液中に溶け込むジフルオロリン酸リチウム量よりも数倍多く存在しているために、前記溶解助剤やジフルオロリン酸リチウムがそれぞれ単独で存在した場合には見られない効果を発揮し、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性を向上させると同時に、正極等からの金属溶出を抑制することができると考えられる。
【００１２】
（非水電解液の調製方法）
本発明の非水電解液であって、ジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤との混合割合は上

記の比率である。ジフルオロリン酸リチウムを２５℃の非水電解液中に１．２質量％以上溶解させる場合、非水溶媒を混合し、これに電解質塩及び該非水電解液に対して溶解助剤とジフルオロリン酸リチウムを添加する方法では、ジフルオロリン酸リチウムを完全に溶解させることが困難である。そのため、予めジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を後述する特定のモル比になるように混合させた液体組成物を調製し、前記組成物を非水電解液に添加する方法を用いることが好ましい。

前記方法を用いると、ジフルオロリン酸リチウムを非水電解液中に完全に溶解させることが可能であり、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合のサイクル特性、サイクル後の出力特性、及び正極等からの金属溶出抑制効果が低下するおそれが少なくなる。

【００１３】

溶解助剤は、メトキシ基を有する炭素数２以上の鎖状エーテル化合物であるが、メトキシ基を２個以上有する鎖状エーテル化合物であることが好ましく、炭素原子を４個以上、水素原子を１０個以上、酸素原子を２個以上含有する鎖状エーテル化合物であることがより好ましい。

溶解助剤の具体例としては、アルキレングリコールジメチルエーテル及びジメトキシエタンから選ばれる１種以上が挙げられる。また、アルキレングリコールジメチルエーテルにおけるアルキレングリコール基としては、トリエチレングリコール基、テトラエチレングリコール基が好ましい。

溶解助剤の特に好ましい具体例としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライムと同じ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びジメトキシエタンから選ばれる１種以上が挙げられる。

非水電解液中の溶解助剤の含有量は、好ましくは１．１質量％以上、より好ましくは１．２質量％以上、更に好ましくは１．５質量％以上である。またその上限は、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは７質量％以下、更に好ましくは５質量％以下、特に好ましくは４質量％以下である。溶解助剤が１．１質量％以上であれば、正極等からの金属溶出を抑制することができ、１０質量％以下であると、高温サイクル後の出力特性が低下するおそれもないので好ましい。

【００１４】

＜［溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム］のモル比＞

本発明の非水電解液においては、非水電解液中にジフルオロリン酸リチウムを完全に溶解させるため、予めジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定のモル比になるように混合させた液体組成物を調製しておくことが好ましい。

溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対するモル比［溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム］は、好ましくは０．１以上、２．５以下である。前記モル比が２．５以下であると、ジフルオロリン酸リチウムに対して溶解助剤が過剰になり過ぎず、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性が低下しないため望ましい。

溶解助剤がジメトキシエタンの場合、前記モル比は好ましくは１以上、より好ましくは１．５以上である。また、その上限は、好ましくは２．３以下、より好ましくは２以下である。

溶解助剤がトリエチレングリコールジメチルエーテル又はテトラエチレングリコールジメチルエーテルの場合、前記モル比は、好ましくは０．６以上、より好ましくは０．７以上である。また、その上限は、好ましくは１．５以下、より好ましくは１以下である。

【００１５】

＜［溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム］の質量比＞

本発明の非水電解液において、溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比［溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム］は、０．１以上５以下である。前記質量比が５以下であるとジフルオロリン酸リチウムに対して溶解助剤が過剰になり過ぎず、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性が低下しないため望ましい。

溶解助剤がジメトキシエタンの場合、前記質量比は、好ましくは１以上、より好ましくは１．５以上である。その上限は、好ましくは２．３以下、より好ましくは２以下である

。
溶解助剤がトリエチレングリコールジメチルエーテル又はテトラエチレングリコールジメチルエーテルの場合、前記質量比は、好ましくは０．６以上、より好ましくは０．７以上である。その上限は、好ましくは１．５以下、より好ましくは１以下である。
【００１６】
〔非水溶媒〕
本発明の非水電解液に使用される非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状エステルが好適に挙げられる。広い温度範囲、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性を相乗的に向上できるため、鎖状エステルが含まれることが好ましく、鎖状カーボネートが含まれることがより好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートの両方が含まれることが更に好ましい。なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。
【００１７】
環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン（ＦＥＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。
環状カーボネートの組み合わせとしては、ＥＣとＶＣの組み合わせ、ＥＣとＦＥＣの組み合わせ、ＰＣとＶＣの組み合わせが特に好ましい。
【００１８】
また、非水溶媒がエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含むと電極上に形成される被膜の安定性が増し、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合のサイクル特性、サイクル後の出力特性、及び正極等からの金属溶出抑制効果が向上するので好ましく、エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは３体積％以上、より好ましくは５体積％以上、更に好ましくは７体積％以上であり、また、その上限としては、好ましくは４５体積％以下、より好ましくは４０体積％以下、更に好ましくは３５体積％以下である。
【００１９】
鎖状エステルとしては、非対称鎖状カーボネートとして、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、対称鎖状カーボネートとして、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、鎖状カルボン酸エステルとして酢酸エチル（ＥＡ）が好適に挙げられる。
前記鎖状エステルの中でも、ＭＥＣと酢酸エチルのような非対称かつエトキシ基を含有する鎖状エステルの組み合わせが好ましく、特に酢酸エチルが好ましい。
【００２０】
鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、６０～９０体積％の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が６０体積％以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、９０体積％以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して広い温度範囲、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。
鎖状エステルの中でも酢酸エチル（ＥＡ）が占める体積の割合は、非水溶媒中に１体積％以上が好ましく、２体積％以上がより好ましい。その上限としては、１０体積％以下が好ましく、８体積％以下がより好ましく、６体積％以下が更に好ましい。
非対称鎖状カーボネートはエチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。
上記の場合に、高温、高電圧下での正極等からの金属溶出を抑制することができ、かつサイクル後の出力特性も向上するので好ましい。
環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、広い温度範囲、特に高温での電気化学特性向上の観点から、（環状カーボネート／鎖状エステル）の体積比は、１０／９０～４５／５５が好ましく、１５／８５～４０／６０がより好ましく、２０／８０～３５／６５が更に好ましい。

【００２１】
〔電解質塩〕
本発明に使用される電解質塩としては、リチウム塩が好適に挙げられる。
リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、及び$LiPO_2F_2$から選ばれる１種又は２種以上が好ましく、$LiPF_6$、$LiBF_4$、及び$LiN(SO_2F)_2$から選ばれる１種又は２種以上がより好ましく、$LiPF_6$が更に好ましい。
リチウム塩の濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常０．８M以上が好ましく、１．０M以上がより好ましく、１．２M以上が更に好ましい。またその上限は、１．６M以下が好ましく、１．５M以下がより好ましく、１．４M以下が更に好ましい。
電解質塩において、ジフルオロリン酸リチウム（$LiPO_2F_2$）を用いる場合、ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比（$LiPF_6$／$LiPO_2F_2$）は３以上であることが好ましく、４以上がより好ましく、５以上が更に好ましい。また、その上限は１２以下が好ましく、１１以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。
【００２２】
〔非水電解液の製造〕
本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解させた非水電解液に対して、ジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定の混合比率で混合した液体組成物を添加する方法と、非水電解液に対してジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定の混合比率になるように添加する方法により得ることができる。
この際、用いる非水溶媒及び非水電解液に加える化合物は、生産性を著しく低下させない範囲内で、予め精製して、不純物が極力少ないものを用いることが好ましい。
【００２３】
本発明の非水電解液は、下記の第１、第２の蓄電デバイスに使用することができ、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。更に本発明の非水電解液は固体高分子電解質用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第１の蓄電デバイス用（即ち、リチウム電池用）又は第２の蓄電デバイス用（即ち、リチウムイオンキャパシタ用）として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることがより好ましく、リチウム二次電池用として用いることが更に好ましい。
【００２４】
〔第１の蓄電デバイス（リチウム二次電池）〕
本発明のリチウム二次電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている前記非水電解液からなる。非水電解液以外の正極、負極等の構成部材は特に制限なく使用できる。
例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる１種又は２種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、１種単独で用いるか又は２種以上を組み合わせて用いることができる。
このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、$LiCoO_2$、$LiCo_{1-x}M_xO_2$（但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、及びCuから選ばれる１種又は２種以上の元素、$0.001 \leqq x \leqq 0.05$）、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiCo_{1-x}Ni_xO_2$（$0.01 < x < 1$）、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$Li_2MnO_3$と$LiMO_2$（Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体、及び$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$から選ばれる１種以上が好適に挙げられ、２種以上がより好適である。また、$LiCoO_2$と$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$と$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$と$LiNiO_2$のように併用してもよい。
【００２５】

これらの中では、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$、$Li_2MnO_3$と$LiMO_2$（Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体のような４．４Ｖ（正極のＬｉ基準の電位は４．５Ｖ）以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましく、Ｎｉの含有量が多い$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$が特に好ましい。ＮｉやＭｎを含む正極を用いた場合、正極からＮｉやＭｎが金属イオンとなって溶出する量が増加し、負極に析出したＮｉやＭｎの触媒効果により負極上での電解液の分解が促進され、高温サイクル特性等の電気化学特性が低下する。しかしながら、本発明の非水電解液を用いた蓄電デバイスでは、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性の低下や正極からの金属溶出を抑制することができるので好ましい。

【００２６】

正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、及びカーボンナノチューブから選ばれる１種又は２種以上の炭素材料が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックとカーボンナノチューブを適宜混合して用いてもよい。

導電剤の正極合剤への添加量は、好ましくは１～１０質量％、より好ましくは２～５質量％である。

【００２７】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、スチレンとブタジエンの共重合体（ＳＢＲ）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、又はエチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに１－メチル－２－ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、５０℃～２５０℃程度の温度で２時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは２ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは３ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは３．６ｇ／ｃｍ^{3}以上である。なお、その上限としては、４ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。

【００２８】

リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、（００２）面の面間隔が０．３７ｎｍ以上の難黒鉛化炭素や、（００２）面の面間隔が０．３４ｎｍ以下の黒鉛等〕、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、$Li_4Ti_5O_{12}$等のチタン酸リチウム化合物等から選ばれる１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。特に好ましい組合せは、黒鉛とケイ素、又は黒鉛とケイ素化合物である。

負極活物質として、黒鉛とケイ素、又は黒鉛とケイ素化合物を組み合わせて用いる場合、全負極活物質中のケイ素及びケイ素化合物の含有量は、好ましくは１～４５質量％、より好ましくは、２～１５質量％である。該含有量が、前記範囲であると、本発明に係るリチウム二次電池の電気化学特性の低下や電極厚みの増加を抑制しつつ高容量化できるので好ましい。

【００２９】

その他のリチウム二次電池用負極活物質としてはチタンを含む酸化物が好ましく、$Li_4Ti_5O_{12}$等のスピネル構造を有するチタン酸リチウム化合物が更に好ましい。チタンを含む酸化物を負極活物質と本発明の非水電解液を用いると、リチウムイオン二次電池の高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性を一段と向上させることができるので好

ましい。
また、導電助剤として、カーボンナノチューブを用いると、上記効果が一段と発揮され易くなるので好ましい。
チタンを含む酸化物の比表面積は、４ｍ^2／ｇ以上１００ｍ^2／ｇ以下が好ましく、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径は、０．１μｍ以上５０μｍ以下が好ましい。
【００３０】
負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、５０℃～２５０℃程度の温度で２時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。
負極の集電体を除く部分の密度は、通常は１．１ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上である。なお、その上限としては、２ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。
【００３１】
電池用セパレータとしては、特に制限はないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィンの単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、又は不織布等を使用できる。ポリオレフィンの積層としては、ポリエチレンとポリプロピレンの積層が好ましく、中でもポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの３層構造がより好ましい。
セパレータの厚みは、好ましくは２μｍ以上、より好ましくは３μｍ以上、更に好ましくは４μｍ以上であり、また、その上限は、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは２０μｍ以下、更に好ましくは１５μｍ以下である。
【００３２】
リチウム電池の構造には特に限定はなく、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、又はラミネート電池等を適用できる。
【００３３】
本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が４．２Ｖ以上、特に４．３Ｖ以上の場合にも広い温度範囲での電気化学特性に優れ、更に、４．４Ｖ以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常２．８Ｖ以上、更には２．５Ｖ以上とすることができるが、本発明におけるリチウム二次電池は、２．０Ｖ以上とすることができる。電流値については特に限定されないが、通常０．１～３０Ｃの範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、－４０～１００℃、好ましくは－１０～８０℃で充放電することができる。
本発明においては、リチウム電池の内圧上昇の対策として、電池蓋に安全弁を設けたり、電池缶やガスケット等の部材に切り込みを入れる方法も採用することができる。また、過充電防止の安全対策として、電池の内圧を感知して電流を遮断する電流遮断機構を電池蓋に設けることができる。
【００３４】
〔第２の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）〕
本発明の第２の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスであり、リチウムイオンキャパシタ（ＬＩＣ）と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、π共役高分子電極のドープ／脱ドープ反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくともＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩が含まれる。
リチウムイオンキャパシタは、負極材料として活性炭の代わりに予めチタン酸リチウムやリチウムイオンが吸蔵又はドープされた炭素材料を用いることで、負極電位が通常の電気二重層キャパシタよりも低く保つことができる。そのため、セルの使用電圧範囲を広くとることができる。

本発明の非水電解液を用いれば、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れたリチウムイオンキャパシタを提供することができる。

【実施例】

【００３５】

調製例１～３、比較調製例１～６

〔ジフルオロリン酸リチウムと各種溶媒の組成物の調製〕

ジフルオロリン酸リチウムに対し、表１に記載の溶媒のモル比が、それぞれ１．５、２．５、７、１０になるように混合し、アルゴン雰囲気下室温で６時間攪拌し調製した。

ジフルオロリン酸リチウムの溶け残りがない完全に均一な液体組成物が得られた場合は○（調製可）とし、ほぼ均一な液体組成物が得られた場合は△（調製可）とし、ジフルオロリン酸リチウムが溶け残っている場合は×（調製不可）とした。

結果を表１に示す。

【００３６】

【表１】

表１

	溶 媒	溶媒/LiPO2F2(モル/モル)の混和性			
		1.5	2.5	7	10
調製例1	ジメトキシエタン	△	○	○	○
調製例2	トリエチレングリコールジメチルエーテル	○	○	○	○
調製例3	テトラエチレングリコールジメチルエーテル	○	○	○	○
比較調製例1	ジエトキシエタン	×	×	×	×
比較調製例2	テトラヒドロフラン	×	×	×	×
比較調製例3	1,3-ジオキソラン	×	×	×	×
比較調製例4	アセトニトリル	×	×	×	×
比較調製例5	プロピオニトリル	×	×	×	×

【００３７】

表１の調製例１～３のとおり、溶媒として、ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルを用いた場合のみジフルオロリン酸リチウムとの均一な液体組成物を調製することができた。

また、比較調製例１～５より、ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の特許文献１に記載されている誘電率が５以上であり粘性率が０．６ｃＰ以下である溶媒や、環状エーテル化合物等は、ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として適さないことが判明した。

【００３８】

実施例１～２５、比較例１～４

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ ９４質量％、アセチレンブラック（導電剤）３質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）３質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極

合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は３．６ｇ／ｃｍ^{3}であった。

また、ケイ素（単体）１０質量％、人造黒鉛（d_{002}＝０．３３５ｎｍ、負極活物質）８０質量％、アセチレンブラック（導電剤）５質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は１．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

また、この電極シートを用いてＸ線回折測定した結果、黒鉛結晶の（１１０）面のピーク強度Ｉ（１１０）と（００４）面のピーク強度Ｉ（００４）の比〔Ｉ（１１０）／Ｉ（００４）〕は０．１であった。

そして、上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、室温で１０分間撹拌して、表１及び表２に記載の組成に調製した非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

【００３９】

〔高温サイクル特性の評価〕

上記の方法で作製したラミネート型電池を用いて５０℃の恒温槽中、１Ｃの定電流及び定電圧で、終止電圧４．４Ｖ（正極のＬｉ基準の電位は４．５Ｖ）まで３時間充電し、次に１Ｃの定電流下、放電電圧３．０Ｖまで放電することを１サイクルとし、これを２００サイクルに達するまで繰り返した。そして、下記の式によりサイクル後の放電容量維持率を求め、高温サイクル特性を評価した。

放電容量維持率（％）＝（２００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００

【００４０】

〔高温サイクル後の出力特性の評価〕

高温サイクル後のラミネート電池を２５℃の恒温槽中、１Ｃの定電流及び定電圧で、終止電圧４．４Ｖまで３時間充電し、次に１Ｃの定電流下、放電電圧３．０Ｖまで放電した（１Ｃ容量）。その後、１Ｃの定電流及び定電圧で、終止電圧４．４Ｖまで３時間充電を行い、５Ｃの定電流下、放電電圧３．０Ｖまで放電した（５Ｃ容量）。その容量比（５Ｃ容量／１Ｃ容量）をサイクル後の出力特性とした。

高温サイクル後の出力特性は、比較例２－１の出力特性を１００％としたときを基準とし、相対的な出力特性を評価した。

【００４１】

〔高温サイクル後の金属溶出量の評価〕

高温サイクル後の金属溶出量は負極上に電析した金属量を同定することで求めた。負極上に電析した金属量は高温サイクル後のラミネート電池を解体し、洗浄した負極シートを酸で溶解させた後、ＩＣＰ（高周波誘導結合プラズマ）発光分光分析法（株式会社日立ハイテクサイエンス製、「ＳＰＳ３５２０ＵＶ」使用）により、Ｎｉ、Ｍｎ及びＣｏ量の合計の金属溶出量を分析した。

金属溶出量は、比較例１のＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの合計の金属溶出量を１００％としたときを基準とし、相対的な金属溶出量を評価した。

電池の作製条件及び電池特性を表２、表３に示す。

なお、表２、表３において、「$LiPO_2F_2$の溶解量」は、非水電解液中の含有量と同義であり、表４、表５においても同様である。$LiPO_2F_2$が完全に溶解していることは、目視により確認した。

また、表３中の実施例２４のＥＡは、酢酸エチルである。

【００４２】

【表２】

表２

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液中の含有量（質量%）	LiPO2F2の溶解量（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（モル比）	溶解助剤（体積%）/LiPO2F2（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（質量比）	LiPF6/LiPO2F2（質量比）	放電容量維持率（%）	出力特性（%）	金属溶出量（%）
実施例1	1.2M LiPF6 EC/MEC （30/70）	トリエチレングリコールジメチルエーテル	3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	74	133	68
実施例2	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		2.6	1.5	1	2.2	1.7	9.7	78	137	65
実施例3	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	80	140	63
実施例4	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		5.1	3	1	2.1	1.7	4.8	72	131	71
実施例5	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		8.5	5	1	2.0	1.7	2.9	70	129	75
実施例6	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		1.7	2	0.5	1.1	0.9	7.3	76	134	66
実施例7	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		2.3	2	0.7	1.5	1.2	7.3	78	138	64
実施例8	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		4	2	1.2	2.5	2.0	7.3	73	132	68
実施例9	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		5.1	2	1.5	3.2	2.6	7.3	71	129	70
実施例10	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		6	2	1.8	3.7	3.0	7.3	69	127	72
実施例11	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）		2.6	3	0.5	1.1	0.9	4.8	79	139	62
実施例12	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC （29/1/45/25）	テトラエチレングリコールジメチルエーテル	3	1.5	1	2.6	2.0	9.7	76	135	72

【００４３】

【表３】

表３

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液中の含有量（質量%）	LiPO2F2の溶解量（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（モル比）	溶解助剤（体積%）/LiPO2F2（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（質量比）	LiPF6/LiPO2F2（質量比）	放電容量維持率（%）	出力特性（%）	金属溶出量（%）
実施例13	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	ジメトキシエタン	2.5	1.5	2	2.4	1.7	9.7	75	134	75
実施例14	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	76	135	71
実施例15	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		5.0	3	2	2.4	1.7	4.8	70	130	83
実施例16	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		8.4	5	2	2.3	1.7	2.9	68	126	85
実施例17	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.9	2	0.5	0.7	0.5	7.3	72	131	79
実施例18	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1.7	2	1	1.3	0.9	7.3	73	133	77
実施例19	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2	2	1.2	1.5	1.0	7.3	74	133	75
実施例20	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.7	2	1.6	2.0	1.4	7.3	75	134	73
実施例21	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		3.7	2	2.2	2.7	1.9	7.3	69	128	85
実施例22	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		4.1	2	2.4	2.9	2.1	7.3	66	125	87
実施例23	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.6	3	1	1.3	0.9	4.8	75	134	76
実施例24	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC/EA (29/1/42/25/3)		3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	81	137	70
実施例25	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	TG＊(1.7wt%)＋ジメトキシエタン(1.7wt%)	3.4	2	1.5	2.2	1.7	7.3	80	139	69
比較例1	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	－	－	－	－	－	－	8.4	57	100	100
比較例2	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	－	－	1	－	－	－	14.5	62	115	98
比較例3	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	ジメトキシエタン	1.7	1	2	2.5	1.7	14.5	64	120	97
比較例4	1M LiPF6 EC/MEC/DME (30/65/5)	ジメトキシエタン	3.7	0.5	4.5	10	7.4	29.0	60	105	96

*TG：トリエチレングリコールジメチルエーテル

【００４４】

実施例２６～２７及び比較例５

実施例１及び比較例１で用いた正極活物質に変えて、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$（正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆された$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ ９４質量％、アセチレンブラック（導電剤）３質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）３質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し正極シートを作製したことの他は、実施例１、比較例１と同様にしてラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。

金属溶出量は、比較例５の金属溶出量を１００％としたときを基準として求めた。

結果を表４に示す。

【００４５】

【表４】

表４

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液中の含有量（質量%）	LiPO2F2の溶解量（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（モル比）	溶解助剤(体積%)/LiPO2F2（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（質量比）	LiPF6/LiPO2F2（質量比）	放電容量維持率（%）	出力特性（%）	金属溶出量（%）
実施例26	1.2M LiPF6 EC/FEC/MEC/DEC (20/10/25/45)	TG＊	3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	67	153	67
実施例27		ジメトキシエタン	3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	65	150	65
比較例5		－	－	－	－	－	－	－	50	100	50

*TG：トリエチレングリコールジメチルエーテル

【００４６】

実施例２８～２９、比較例６

実施例１及び比較例１で用いた負極活物質に変えて、チタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$；負極活物質）を用いて、負極シートを作製した。

チタン酸リチウム９０質量％、アセチレンブラック（導電剤）４質量％、カーボンナノチューブ（導電剤）１質量％を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）５質量％を１－メチル－２－ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を２．８Ｖ、放電終止電圧を１．２Ｖとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例１、比較例１と同様にラミネート電池を作製し、電池評価を行った。結果を表５に示す。

【００４７】

【表５】

表５

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 （溶媒の体積比）	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液中の含有量（質量%）	LiPO2F2の溶解量（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（モル比）	溶解助剤(体積%)/LiPO2F2（質量%）	溶解助剤/LiPO2F2（質量比）	LiPF6/LiPO2F2（質量比）	放電容量維持率（%）	出力特性（%）	金属溶出量（%）
実施例28	1.2M LiPF6 PC/DEC (30/70)	TG＊	3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	93	155	65
実施例29		ジメトキシエタン	3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	91	152	67
比較例6		－	－	－	－	－	－	－	80	100	100

*TG: トリエチレングリコールジメチルエーテル

【００４８】

比較例７

比較例１で用いた電解液４７．７０ｇに、２．３０ｇ（４．６質量％）のジフルオロリン酸リチウムを添加し、２５℃で１０分攪拌した。不溶解のジフルオロリン酸リチウムをＰＴＦＥ樹脂製のメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフィーで定量した結果、電解液中に含まれるジフルオロリン酸リチウムは０．５３ｇ（１．１質量％）であった。

【００４９】

ジメトキシエタンやトリエチレングリコールジメチルエーテルとジフルオロリン酸リチウムを特定の比率で含む非水電解液を用いた実施例１～２９のリチウム二次電池は何れも、比較例１～６のリチウム二次電池に比べ、高温サイクル特性、高温サイクル後の出力特性、及び正極からの金属溶出抑制効果が向上している。

特に、実施例１３～２４と比較例３、４との対比から、例えば特許文献１の実施例に記載のように、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）に対する、非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）の比（体積％／質量％）が１０以上であると、本発明の効果は得られないことが分かる。

以上より、本発明の特有の効果は、ジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定の比率で含み、ジフルオロリン酸リチウムが非水電解液中に１．２質量％以上溶解している場合に特有の効果であることが判明した。

また、実施例２６～２７と比較例５の対比、実施例２８～２９と比較例６の対比から、正極に$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$を用いた場合や、負極にチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）を用いた場合にも同様な効果がみられる。

さらに、比較例７の溶解助剤を用いない場合、電解液に完全溶解するジフルオロリン酸リチウムの質量は電解液に対して１．５質量％以下であった。

【産業上の利用可能性】

【００５０】

本発明の非水電解液を使用すれば、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる蓄電デバイスを得ることができる。特にハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、バッテリー電気自動車、タブレット端末やウルトラブック等の高温下で使用される可能性が高い機器に搭載されるリチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイス用非水電解液として使用すると、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる蓄電デバイスを得ることができる。

本発明の非水電解液によれば、サイクル特性等の電気化学特性に優れた蓄電デバイスを得ることができるため、省エネルギー効果を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成27年8月12日(2015.8.12)

【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、
ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる１種以上を含み、
非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）に対する、非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）の比（体積％／質量％）が０．１以上５以下であり、２５℃においてジフルオロリン酸リチウムが１．２質量％以上溶解していることを特徴とする非水電解液。
【請求項２】
溶解助剤の含有量が１．１質量％以上１０質量％以下である、請求項１に記載の非水電解液。
【請求項３】
溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対するモル比が０．１以上２．５以下である、請求項１又は２に記載の非水電解液。
【請求項４】
溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比が０．１以上５以下である、請求項１～３のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項５】
更に鎖状エステルを含む、請求項１～４のいずれかに記載の非水電解液。
【請求項６】
鎖状エステルが酢酸エチルである、請求項５に記載の非水電解液。
【請求項７】
請求項１～６のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
【請求項８】
請求項１～６のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01G 11/64	***(2013.01)***	H01G	11/64	
H01G 11/06	***(2013.01)***	H01G	11/06	
H01G 11/60	***(2013.01)***	H01G	11/60	

Fターム(参考) 5E078 AA05 AA08 AA09 AA15 AB02 AB06 BA13 BA29 BA44 BA53
DA03 DA05 DA06 DA14 DA19 DA20 ZA12
5H029 AJ02 AJ05 AK03 AK18 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AL18
AM03 AM04 AM05 AM07 HJ01 HJ07