

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

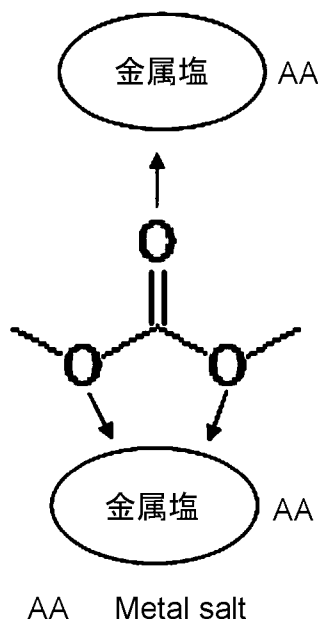
WO 2016/143294 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) H01G 11/60 (2013.01)
C07C 69/96 (2006.01) H01G 11/62 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01G 11/32 (2013.01) H01M 10/0568 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001064
- (22) 国際出願日: 2016年2月26日(26.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-047043 2015年3月10日(10.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河合 智之 (KAWAI, Tomoyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 長谷川 雄紀 (HASEGAWA, Yuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 丹羽 淳一 (NIWA, Junichi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 佐々木 博之 (SASAKI, Hiroyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION

(54) 発明の名称: 電解液



(57) Abstract: Provided is an electrolyte solution characterized by comprising a specific organic solvent selected from among a chain carbonate represented by general formula (1-1), an ester represented by general formula (1-2), and a phosphate ester represented by general formula (1-3) at a molar ratio of 1-8 with respect to a metal salt in which an alkali metal, an alkali earth metal, or aluminum serves as a cation and a chemical structure comprising two or three elements selected from among boron, carbon, oxygen, halogen, phosphorus, and arsenic serves as an anion. General formula (1-1): $R^{10}OCOOR^{11}$. General formula (1-2): $R^{12}COOR^{13}$. General formula (1-3): $OP(OR^{14})(OR^{15})(OR^{16})$.

(57) 要約: 下記一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネート、下記一般式 (1-2) で表されるエステル及び下記一般式 (1-3) で表されるリン酸エステルから選択される特定有機溶媒が、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルミニウムをカチオンとし、ホウ素、炭素、酸素、ハロゲン、リン及びヒ素から選択される2又は3種類の元素で構成される化学構造をアニオンとする金属塩に対し、モル比1~8で含まれること特徴とする電解液。 $R^{10}OCOOR^{11}$ 一般式 (1-1) $R^{12}COOR^{13}$ 一般式 (1-2) $OP(OR^{14})(OR^{15})(OR^{16})$ 一般式 (1-3)

WO 2016/143294 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電解液

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池等の蓄電装置に用いられる電解液に関する。

背景技術

[0002] 一般に、二次電池等の蓄電装置は、主な構成要素として、正極、負極及び電解液を備える。そして、電解液には、適切な電解質が適切な濃度範囲で添加されている。例えば、リチウムイオン二次電池の電解液には、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等のリチウム塩が電解質として添加されるのが一般的であり、ここで、電解液におけるリチウム塩の濃度は、概ね 1 mol/L とされるのが一般的である。

[0003] また、電解液に用いられる有機溶媒には、電解質を好適に溶解させるために、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状カーボネートを約30体積%以上で混合して用いるのが一般的である。

[0004] 実際に、特許文献1には、エチレンカーボネートを33体積%含む混合有機溶媒を用い、かつ、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で含む電解液を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。また、特許文献2には、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを重量比で50%含む混合有機溶媒を用い、かつ、 LiPF_6 を 1.1 mol/L の濃度で含む電解液を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。

[0005] また、電池の性能を向上させる目的で、リチウム塩を含む電解液に種々の添加剤を加える研究が盛んに行われている。

[0006] 例えば、上述の特許文献2には、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを重量比で50%含む混合有機溶媒を用い、かつ、 LiPF_6 を 1.1 mol/L の濃度で含む混合液に特定の添加剤を少量加えた電解液が記載されており、この電解液を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。特許文献3には、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で含む混合液に対し、

特定の添加剤を少量加えた電解液が記載されており、この電解液を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。また、特許文献4にも、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で含む混合液に対し、フェニルグリシジルエーテルを少量加えた電解液が記載されており、この電解液を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2013-149477号公報
特許文献2：特開2012-142260号公報
特許文献3：特開2013-145724号公報
特許文献4：特開2013-137873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1～4に記載のとおり、従来、リチウムイオン二次電池に用いられる電解液においては、リチウム塩を概ね 1 mol/L の濃度で含むことが技術常識となっていた。そして、特許文献2～4に記載のとおり、電解液の改善検討においては、リチウム塩とは別個の添加剤に着目して行われるのが一般的であった。
- [0009] かかる従来の技術常識に反し、本発明は、電解液中の金属塩と溶媒との関係に着目したものであり、特定の金属塩及び特定の溶媒を特定の割合で含む新たな電解液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、従来の技術常識にとらわれることなく、数多くの試行錯誤を重ねながら鋭意検討を行った。その結果、本発明者は、特定の化学構造の有機溶媒に、金属塩が、通常よりも高い濃度で溶解し得ることを知見した。この知見に基づき、本発明者は、本発明を完成するに至った。
- [0011] 本発明の電解液は、

下記一般式（１－１）で表される鎖状カーボネート、下記一般式（１－２）で表されるエステル及び下記一般式（１－３）で表されるリン酸エステルから選択される特定有機溶媒が、

アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルミニウムをカチオンとし、ホウ素、炭素、酸素、ハロゲン、リン及びヒ素から選択される２又は３種類の元素で構成される化学構造をアニオンとする金属塩に対し、

モル比１～８で含まれること特徴とする。

[0012] $R^{10}OCCOOR^{11}$ 一般式（１－１）

$R^{12}CCOOR^{13}$ 一般式（１－２）

$OP(OR^{14})(OR^{15})(OR^{16})$ 一般式（１－３）

（ R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ 、又は、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_gCl_hBr_iI_j$ のいずれかから選択される。 n は１以上の整数、 m は３以上の整数、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j はそれぞれ独立に０以上の整数であり、 $2n+1=a+b+c+d+e$ 、 $2m=f+g+h+i+j$ を満たす。）

発明の効果

[0013] 本発明の新規な電解液は、二次電池等の蓄電装置の電解液として好適である。

図面の簡単な説明

[0014] [図１]電解液におけるジメチルカーボネート１分子と金属塩２分子の相互作用を示すモデル図である。

[図２]電解液におけるエチレンカーボネート１分子と金属塩２分子の相互作用を示すモデル図である。

[図３]実施例１－１～１－５、比較例２－１の電解液における、金属塩に対する有機溶媒のモル比とイオン伝導度との関係のグラフである。

[図４]実施例４－１～４－６、比較例３－１の電解液における、金属塩に対する有機溶媒のモル比とイオン伝導度との関係のグラフである。

[図5]実施例1－5の電解液のIRスペクトルである。

[図6]比較例2－1の電解液のIRスペクトルである。

[図7]評価例Aにおける、実施例A－1－5のハーフセルに対する、3.1V～4.6Vでのサイクリックボルタンメトリーのグラフである。

[図8]評価例Aにおける、実施例A－1－5のハーフセルに対する、3.1V～5.1Vでのサイクリックボルタンメトリーのグラフである。

[図9]評価例Aにおける、比較例A－4－1のハーフセルに対する、3.1V～4.6Vでのサイクリックボルタンメトリーのグラフである。

[図10]評価例Aにおける、比較例A－4－1のハーフセルに対する、3.1V～5.1Vでのサイクリックボルタンメトリーのグラフである。

[図11]評価例C－1における、実施例C－1－5のリチウムイオン二次電池の拡大した充放電曲線と、比較例C－4－1のリチウムイオン二次電池の拡大した充放電曲線との重ね書きである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限a及び上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値及び下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とすることができる。

[0016] 本発明の電解液は、

下記一般式（1－1）で表される鎖状カーボネート、下記一般式（1－2）で表されるエステル及び下記一般式（1－3）で表されるリン酸エステルから選択される特定有機溶媒が、

アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルミニウムをカチオンとし、ホウ素、炭素、酸素、ハロゲン、リン及びヒ素から選択される2又は3種類の元素で構成される化学構造をアニオンとする金属塩に対し、

モル比1～8で含まれること特徴とする。

[0017] $R^{10}OCCOOR^{11}$ 一般式 (1-1)

$R^{12}COOR^{13}$ 一般式 (1-2)

$OP(OR^{14})(OR^{15})(OR^{16})$ 一般式 (1-3)

(R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ 、又は、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_gCl_hBr_iI_j$ のいずれかから選択される。 n は1以上の整数、 m は3以上の整数、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1=a+b+c+d+e$ 、 $2m=f+g+h+i+j$ を満たす。)

[0018] 従来の電解液では、多数の溶媒分子中に、少量の金属塩が点在している状態である。この状態においては、金属塩と配位している溶媒とともに、金属塩と非配位の溶媒が多数存在する。従来の電解液においては、溶媒は金属塩に対し、概ねモル比10程度で含まれる。

[0019] 本発明の電解液では、特定有機溶媒が金属塩に対しモル比1～8で含まれる。本発明の電解液においては、特定有機溶媒の大半が、金属塩と配位している状態（以下、特定有機溶媒と金属塩が配位している状態を「クラスター」ということがある。）にあると考えられる。

[0020] 特定有機溶媒は、いずれも $O-C=O$ 若しくは $O-P=O$ なる化学構造を有している。

[0021] ここで、例えば、一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートの $O-C=O$ なる化学構造における、 $O-C$ の酸素の非共有電子対と $C=O$ の酸素の非共有電子対とは、鎖状カーボネートの分子中心からみて、互いに逆方向に存在し得る。換言すれば、一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートは、その分子中心からみて、相対する方向に、電子密度の高い領域を有し得る。一般式(1-2)で表されるエステル及び一般式(1-3)で表されるリン酸エステルについても同様である。

[0022] かかる特徴的な電子密度の領域を有する化学構造の特定有機溶媒が、金属塩との好適な配位状態を実現し、金属塩を好適に溶解させていると考えられ

る。

[0023] 一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネートの一態様であるジメチルカーボネートを例にして、詳細に説明する。図 1 に、電解液におけるジメチルカーボネート 1 分子と金属塩 2 分子の相互作用を示すモデル図を示す。図 1 に示すジメチルカーボネートにおいては、 $C=O$ の酸素の非共有電子対が分子中心よりも上部に、そして、 $O-C$ の酸素の非共有電子対が分子中心よりも下部に存在し得る。そして、ジメチルカーボネートは、上部の酸素の非共有電子対で金属塩 1 分子と配位でき、かつ、下部の酸素の非共有電子対で他の金属塩 1 分子と配位できる。ここで、図 1 に示すように、金属塩 2 分子は、ジメチルカーボネートの化学構造により、安定な配位状態を維持しつつ、互いに離れているため、これらの金属塩 2 分子が接近することは困難な状態である。

[0024] 一方、例えば、アセトニトリルのように非共有電子対を 1 つのみ有する溶媒では、溶媒 1 分子は金属塩 1 分子としか配位できない。そのため、他の金属塩分子は溶媒に配位している金属塩とたやすく接近できる。また、エチレンカーボネートのような非共有電子対を複数有する溶媒の場合を考察するために、図 2 に、電解液におけるエチレンカーボネート 1 分子と金属塩 2 分子の相互作用を示すモデル図を示す。エチレンカーボネートの複数の非共有電子対は、エチレンカーボネートの分子中心からみて、概ね同じ方向に存在する。そのため、図 2 に示すように、エチレンカーボネートに配位した金属塩は互いに近傍に存在するので、金属塩同士はたやすく接近できる。

[0025] 一般に、固体の溶質が溶媒に溶解するとは、溶質分子同士の分子間力が切断されて、概ね溶質分子が溶媒マトリックス内に均一に存在する状態にあることをいう。そして、溶媒が溶質分子と溶媒和することで当該状態を好適に維持できる。ここで、溶質分子が再接近すれば、再び、溶質分子の集合体である固体が生じるため、溶解状態が解除されることになる。

[0026] 図 1 で示したように、特定有機溶媒は、溶質である金属塩の接近を、特定有機溶媒の化学構造により、防ぐことができる。そのため、本発明の電解液

は、通常よりも高い金属塩濃度であっても、金属塩の溶解状態を維持できると考えられる。

[0027] 他方、図2で示したように、エチレンカーボネートは、溶質である金属塩の接近を、むしろ助長する。そのため、溶媒としてエチレンカーボネートを多量に含み、通常よりも高い金属塩濃度の電解液は、金属塩の溶解状態を維持することが困難と考えられる。

[0028] 一般式(1-1)、一般式(1-2)又は一般式(1-3)において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_b$ 、又は、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_g$ のいずれかから選択されるのが好ましい。ここで、 n は1以上の整数、 m は3以上の整数、 a 、 b 、 f 、 g はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1=a+b$ 、 $2m=f+g$ を満たす。

[0029] 一般式(1-1)、一般式(1-2)又は一般式(1-3)に関する n は、1～6の整数であるのが好ましく、1～4の整数がより好ましく、1～2の整数が特に好ましい。 m は3～8の整数が好ましく、4～7の整数がより好ましく、5～6の整数が特に好ましい。

[0030] 特定有機溶媒としては、一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートが好ましい。

[0031] 一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(以下、「DMC」ということがある。)、ジエチルカーボネート(以下、「DEC」ということがある。)、エチルメチルカーボネート(以下、「EMC」ということがある。)、フルオロメチルメチルカーボネート、ジフルオロメチルメチルカーボネート、トリフルオロメチルメチルカーボネート、ビス(フルオロメチル)カーボネート、ビス(ジフルオロ)メチルカーボネート、ビス(トリフルオロメチル)カーボネート、フルオロメチルジフルオロメチルカーボネート、フルオロメチルトリフルオロメチルカーボネート、ジフルオロメチルトリフルオロメチルカーボネート、2-フルオロエチルメチルカーボネート、2, 2-ジフルオロエチルメチルカーボネート、

2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート、ペンタフルオロエチルメチルカーボネート、エチルトリフルオロメチルカーボネート、フルオロエチルエチルカーボネート、トリフルオロエチルエチルカーボネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネートが特に好ましい。

[0032] 一般式(1-2)で表されるエステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、フルオロ酢酸メチル、フルオロ酢酸エチル、ジフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル、酢酸2-フルオロエチル、酢酸2, 2-ジフルオロエチル、酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、フルオロ酢酸2-フルオロエチル、フルオロ酢酸2, 2-ジフルオロエチル、フルオロ酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、ジフルオロ酢酸2-フルオロエチル、ジフルオロ酢酸2, 2-ジフルオロエチル、ジフルオロ酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、トリフルオロ酢酸2-フルオロエチル、トリフルオロ酢酸2, 2-ジフルオロエチル、トリフルオロ酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロプロピオン酸エチル、ジフルオロプロピオン酸メチル、ジフルオロプロピオン酸エチル、トリフルオロプロピオン酸メチル、トリフルオロプロピオン酸エチル、テトラフルオロプロピオン酸メチル、テトラフルオロプロピオン酸エチル、ペンタフルオロプロピオン酸メチル、ペンタフルオロプロピオン酸エチル、プロピオン酸2-フルオロエチル、プロピオン酸2, 2-ジフルオロエチル、プロピオン酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、フルオロプロピオン酸2-フルオロエチル、フルオロプロピオン酸2, 2-ジフルオロエチル、フルオロプロピオン酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、ジフルオロプロピオン酸2-フルオロエチル、ジフルオロプロピオン酸2, 2-ジフルオロエチル、ジフルオロプロピオン酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、トリフルオロプロピオン酸2-フルオロエチル、トリフルオロプロピオン酸2, 2-ジフルオロエチル、トリフルオロプロピオン酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、テトラフルオロプロピオン酸2-フルオロエチル、テトラ

フルオロプロピオン酸 2, 2-ジフルオロエチル、テトラフルオロプロピオン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロプロピオン酸 2-フルオロエチル、ペンタフルオロプロピオン酸 2, 2-ジフルオロエチル、ペンタフルオロプロピオン酸 2, 2, 2-トリフルオロエチルが特に好ましい。

[0033] 一般式 (1-3) で表されるリン酸エステルとしては、リン酸トリメチルエステル、リン酸エチルジメチルエステル、リン酸ジエチルメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸ジメチル 2-フルオロエチルエステル、リン酸ジメチル 2, 2-ジフルオロエチルエステル、リン酸ジメチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル、リン酸ジエチル 2-フルオロエチルエステル、リン酸ジエチル 2, 2-ジフルオロエチルエステル、リン酸ジエチル 2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル、リン酸メチルビス (2-フルオロエチル) エステル、リン酸メチルビス (2, 2-ジフルオロエチル) エステル、リン酸メチルビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) エステル、リン酸エチルビス (2-フルオロエチル) エステル、リン酸エチルビス (2, 2-ジフルオロエチル) エステル、リン酸エチルビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) エステル、リン酸トリス (2-フルオロエチル) エステル、リン酸トリス (2, 2-ジフルオロエチル) エステル、リン酸トリス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) エステルが特に好ましい。

[0034] 以上で説明した一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネート、一般式 (1-2) で表されるエステル、一般式 (1-3) で表されるリン酸エステルは、それぞれ単独で電解液に用いても良いし、複数を併用しても良い。

[0035] 本発明の電解液における金属塩のカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、及びアルミニウムを挙げることができる。金属塩のカチオンは、電解液を使用する電池の電荷担体と同一の金属イオンであるのが好ましい。例えば、本発明の電解液をリチウムイオン二次電池用の電解液として使用するのであれば、金属塩のカチオ

ンはリチウムが好ましい。

- [0036] 前記金属塩のアニオンの化学構造は、 XO_4 、 AsX_6 、 PX_6 、 BX_4 、 $B(C_2O_4)_2$ のいずれか（ただし、 X はそれぞれ独立にハロゲン又は CN を意味する。）が好ましい。 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN から適宜選択されればよい。 XO_4 、 AsX_6 、 PX_6 、 BX_4 の好適な一態様として、 ClO_4 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 $BF_y(CN)_z$ （ただし、 y は $0 \sim 3$ の整数、 z は $1 \sim 4$ の整数であり、 $y + z = 4$ を満たす。）をそれぞれ例示できる。
- [0037] 本発明の金属塩は、以上で説明したカチオンとアニオンをそれぞれ適切な数で組み合わせたものを採用すれば良い。本発明の電解液における金属塩は1種類を採用しても良いし、複数種を併用しても良い。
- [0038] 本発明の電解液には、上記金属塩以外に、蓄電装置の電解液に使用可能である他の電解質が含まれていてもよい。本発明の電解液には、本発明の電解液に含まれる全電解質に対し、上記金属塩が50質量%以上で含まれるのが好ましく、70質量%以上で含まれるのがより好ましく、90質量%以上で含まれるのがさらに好ましい。また、本発明の電解液には、本発明の電解液に含まれる全電解質に対し、上記金属塩が50モル%以上で含まれるのが好ましく、70モル%以上で含まれるのがより好ましく、90モル%以上で含まれるのがさらに好ましい。
- [0039] 本発明の電解液は、特定有機溶媒が前記金属塩に対しモル比1～8で含まれる。モル比が1未満であると、電解液の密度及び粘度が高くなりすぎて、電解液のイオン伝導度が著しく低下する恐れがある。モル比が8を超えると、イオン伝導に関与できるイオン数が少なくなり、電解液のイオン伝導度が低下する恐れや、大電流で充放電を行った際に電解液を介した電極への Li イオン供給量に不足が生じて抵抗（拡散抵抗）が増大する恐れがある。また、低温凝固性の悪化や、電解液を具備した蓄電装置を高電位駆動した場合のアルミニウム集電体の腐食性が悪化する恐れがある。本発明の電解液における上記モル比の範囲として、1～5、1～4、1～3、1～6、2～6、2～5、2～4、2～3、3～5、3～4を例示できる。なお、従来の電解液は

、有機溶媒と金属塩とのモル比が概ね10程度である。

[0040] 上記モル比は、金属塩の種類により、好適な範囲が変動し得る。例えば、イオン伝導性の観点からは、金属塩のアニオンの化学構造が PX_6 であれば、モル比が4～8の範囲内が好適であり、5～7の範囲内がより好適であり、5～6の範囲内がさらに好適である。また、金属塩のアニオンの化学構造が BX_4 であれば、モル比が2～6の範囲内が好適であり、3～5の範囲内がより好適であり、3～4の範囲内がさらに好適である。

[0041] 本発明の電解液は、その振動分光スペクトルにおいて、特定有機溶媒由来のピーク強度につき、特定有機溶媒本来のピークの強度を I_0 とし、特定有機溶媒本来のピークがシフトしたピーク（以下、「シフトピーク」ということがある。）の強度を I_s とした場合、 $I_s > 0.8 \times I_0$ で観察される場合がある。本発明の電解液のうち好適なものは、 $I_s > I_0$ を満足する。

[0042] ここで、「特定有機溶媒本来のピーク」とは、特定有機溶媒のみを振動分光測定した場合のピーク位置（波数）に、観察されるピークを意味する。有機溶媒本来のピーク強度 I_0 の値と、シフトピーク強度 I_s の値は、振動分光スペクトルにおける各ピークのベースラインからの高さ又は面積である。

[0043] 前述したように、本発明の電解液においては、特定有機溶媒の大半が、金属塩と配位してクラスターを形成していると考えられる。

[0044] クラスターを形成している特定有機溶媒と、クラスターの形成に関与していない特定有機溶媒とは、それぞれの存在環境が異なる。そのため、振動分光測定において、クラスターを形成している特定有機溶媒由来のピークは、クラスターの形成に関与していない特定有機溶媒由来のピーク（すなわち特定有機溶媒本来のピーク）の観察される波数から、高波数側又は低波数側にシフトして観察される。

[0045] 本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、シフトピークが複数存在する場合には、最も I_s と I_0 の関係を判断しやすいピークに基づいて当該関係を判断すればよい。また、本発明の電解液に特定有機溶媒を複数種用いた場合には、最も I_s と I_0 の関係を判断しやすい（最も I_s と I_0 の差が

顕著な)有機溶媒を選択し、そのピーク強度に基づいて I_s と I_o の関係を判断すればよい。また、ピークのシフト量が小さく、シフト前後のピークが重なってなだらかな山のように見える場合は、既知の手段を用いてピーク分離を行い、 I_s と I_o の関係を判断してもよい。

[0046] 振動分光スペクトルとしては、 I_R スペクトル又はラマンスペクトルを挙げることができる。 I_R スペクトルの測定方法としては、ヌジヨール法、液膜法などの透過測定方法、ATR法などの反射測定方法を挙げることができる。 I_R スペクトル又はラマンスペクトルのいずれを選択するかについては、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、 I_s と I_o の関係を判断しやすいスペクトルの方を選択すれば良い。なお、振動分光測定は、大気中の水分の影響を軽減又は無視できる条件で行うのがよい。例えば、ドライルーム、グローブボックスなどの低湿度又は無湿度条件下で I_R 測定を行うこと、又は、電解液を密閉容器に入れたままの状態でラマン測定を行うのがよい。

[0047] 特定有機溶媒の波数とその帰属につき、公知のデータを参考としてもよい。参考文献として、日本分光学会測定法シリーズ17 ラマン分光法、濱口宏夫、平川暁子、学会出版センター、231～249頁を挙げる。また、コンピュータを用いた計算でも、 I_o 及び I_s の算出に有用と考えられる特定有機溶媒の波数と、特定有機溶媒と金属塩が配位した場合の波数シフトを予測することができる。例えば、Gaussian09（登録商標、ガウシアン社）を用い、密度汎関数をB3LYP、基底関数を6-311G++(d, p)として計算すればよい。当業者は、公知のデータ、コンピュータでの計算結果を参考にして、特定有機溶媒のピークを選定し、 I_o 及び I_s を算出することができる。

[0048] また、本発明の電解液を振動分光測定に供し得られる振動分光スペクトルチャートにおいて、金属塩のアニオンの化学構造に由来するピークが低波数側又は高波数側にシフトするのが観察される場合がある。振動分光スペクトルとしては、 I_R スペクトル又はラマンスペクトルを挙げることができる。

[0049] 本発明の電解液は高濃度で金属塩を含むため、金属塩を構成するカチオンとアニオンとが強く相互作用して、金属塩がCIP (Contact ion pairs) 状態やAGG (aggregate) 状態を主に形成していると推察される。そして、かかる状態の変化が振動分光スペクトルチャートにおける金属塩のアニオンの化学構造に由来するピークのシフトとして観察される。

[0050] 本発明の電解液は、従来の電解液と比較して、金属塩の存在割合が高いといえる。そうすると、本発明の電解液は、従来の電解液と比較して、金属塩と有機溶媒の存在環境が異なっているといえる。そのため、本発明の電解液を用いた二次電池等の蓄電装置においては、電解液中の金属イオン輸送速度の向上、電極と電解液の界面における反応速度の向上、二次電池のハイレート充放電時に起こる電解液の金属塩濃度の偏在の緩和、電極界面における電解液の保液性の向上、電極界面で電解液が不足するいわゆる液枯れ状態の抑制、電気二重層の容量増大などが期待できる。さらに、本発明の電解液においては、電解液に含まれる有機溶媒の蒸気圧が低くなる。その結果として、本発明の電解液からの有機溶媒の揮発が低減できる。

[0051] 本発明の電解液は金属塩のカチオンを高濃度で含有する。このため、本発明の電解液中において、隣り合うカチオン間の距離は極めて近い。そして、二次電池の充放電時にリチウムイオン等のカチオンが正極と負極との間を移動する際には、移動先の電極に直近のカチオンが先ず当該電極に供給される。そして、供給された当該カチオンがあった場所には、当該カチオンに隣り合う他のカチオンが移動する。つまり、本発明の電解液中においては、隣り合うカチオンが供給対象となる電極に向けて順番に一つずつ位置を変えするという、ドミノ倒し様の現象が生じていると予想される。このため、充放電時の電解液中カチオンの移動距離は短く、その分だけカチオンの移動速度が高いと考えられる。このことに起因して、本発明の電解液は高粘度であってもイオン伝導性を有すると考えられる。

[0052] また、本発明の電解液には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、公知の他

の溶媒を加えてもよい。

[0053] 他の溶媒を具体的に例示すると、アセトニトリル（以下、「AN」ということがある。）、プロピオニトリル、アクリロニトリル、マロノニトリル等のニトリル類、1, 2-ジメトキシエタン（以下、「DME」ということがある。）、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル等のエーテル類、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類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」ということがある。）、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、イソプロピルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、クロロメチルイソシアネート等のイソシアネート類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸ビニル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート等のエステル類、グリシジルメチルエーテル、エポキシブタン、2-エチルオキシラン等のエポキシ類、オキサゾール、2-エチルオキサゾール、オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン等のオキサゾール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物、ジメチルスルホン、スルホラン等のスルホン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン等のニトロ類、フラン、フルフラール等のフラン類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等の環状エステル類、チオフェン、ピリジン等の芳香族複素環類、テトラヒドロ-4-ピロン、1-メチルピロリジン、N-メチルモルフォリン等の複素環類を挙げることができる。

[0054] 本発明の電解液には、本発明の電解液に含まれる全溶媒に対し、一般式（1-1）で表される鎖状カーボネート、一般式（1-2）で表されるエステル、又は、一般式（1-3）で表されるリン酸エステルが、例えば、70体積%以上、80体積%以上、90体積%以上、又は95体積%以上で含まれ

るのが好ましい。また、本発明の電解液には、本発明の電解液に含まれる全溶媒に対し、一般式（１－１）で表される鎖状カーボネート、一般式（１－２）で表されるエステル、又は、一般式（１－３）で表されるリン酸エステルが、例えば、７０モル％以上、８０モル％以上、９０モル％以上、又は９５モル％以上で含まれるのが好ましい。

[0055] 本発明の電解液に、炭化水素からなる有機溶媒を加えると、電解液の粘度が低くなるとの効果を期待できる。

[0056] 上記炭化水素からなる有機溶媒としては、具体的にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、１-メチルナフタレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンを例示することができる。

[0057] また、本発明の電解液には、難燃性の溶媒を加えることができる。難燃性の溶媒を本発明の電解液に加えることにより、本発明の電解液の安全度をさらに高めることができる。難燃性の溶媒としては、四塩化炭素、テトラクロロエタン、ハイドロフルオロエーテルなどのハロゲン系溶媒を例示することができる。

[0058] 本発明の電解液をポリマーや無機フィラーと混合し混合物とすると、当該混合物が電解液を封じ込め、擬似固体電解質となる。擬似固体電解質を電池の電解液として用いることで、電池における電解液の液漏れを抑制することができる。

[0059] 上記ポリマーとしては、リチウムイオン二次電池などの電池に使用されるポリマーや一般的な化学架橋したポリマーを採用することができる。特に、ポリフッ化ビニリデンやポリヘキサフルオロプロピレンなど電解液を吸収しゲル化し得るポリマーや、ポリエチレンオキシドなどのポリマーにイオン導電性基を導入したものが好適である。

[0060] 具体的なポリマーとしては、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレングリコールジメタクリレー

ト、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリグリシドール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリクロトン酸、ポリアンゲリカ酸、カルボキシメチルセルロースなどのポリカルボン酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、無水マレイン酸とグリコール類を共重合した不飽和ポリエステル、置換基を有するポリエチレンオキシド誘導体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を例示できる。また、上記ポリマーとして、上記具体的なポリマーを構成する二種類以上のモノマーを共重合させた共重合体を選択しても良い。

[0061] 上記ポリマーとして、多糖類も好適である。具体的な多糖類として、グリコーゲン、セルロース、キチン、アガロース、カラギーナン、ヘパリン、ヒアルロン酸、ペクチン、アミロペクチン、キシログルカン、アミロースを例示できる。また、これら多糖類を含む材料を上記ポリマーとして採用してもよく、当該材料として、アガロースなどの多糖類を含む寒天を例示することができる。

[0062] 上記無機フィラーとしては、酸化物や窒化物などの無機セラミックスが好ましい。

[0063] 無機セラミックスはその表面に親水性及び疎水性の官能基を有している。そのため、当該官能基が電解液を引き付けることにより、無機セラミックス内に伝導性通路が形成され得る。さらに、電解液に分散した無機セラミックスは前記官能基により無機セラミックス同士のネットワークを形成し、電解液を封じ込める役割を果たし得る。無機セラミックスのこのような機能により、電池における電解液の液漏れをさらに好適に抑制することができる。無機セラミックスの上記機能を好適に発揮するために、無機セラミックスは粒子形状のものが好ましく、特にその粒子径がナノ水準のものが好ましい。

[0064] 無機セラミックスの種類としては、一般的なアルミナ、シリカ、チタニア

、ジルコニア、リチウムリン酸塩などを挙げることができる。また、無機セラミックス自体にリチウム伝導性があるものでも良く、具体的には、 Li_3N 、 LiI 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{N}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}-\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 LiTaO_3 を例示することができる。

[0065] 無機フィラーとしてガラスセラミックスを採用してもよい。ガラスセラミックスはイオン性液体を封じ込めることができるので、本発明の電解液に対しても同様の効果を期待できる。ガラスセラミックスとしては、 $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ で表される化合物、並びに、当該化合物のSの一部を他の元素で置換したもの、及び、当該化合物のPの一部をゲルマニウムに置換したものを例示できる。

[0066] また、本発明の電解液には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、公知の添加剤を加えてもよい。公知の添加剤の一例として、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）、メチルビニレンカーボネート（MVC）、エチルビニレンカーボネート（EVC）に代表される不飽和結合を有する環状カーボネート；フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネートに代表されるカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物に代表されるカルボン酸無水物； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンに代表されるラクトン；1,4-ジオキサンに代表される環状エーテル；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルтон、1,4-ブタンスルтон、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、

ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィドに代表される含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシンイミドに代表される含窒素化合物；モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩に代表されるリン酸塩；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタンに代表される飽和炭化水素化合物；ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、*o*-ブチルベンゼン、*o*-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフランに代表される不飽和炭化水素化合物等が挙げられる。

[0067] 本発明の電解液の製造方法を説明する。本発明の電解液は従来の電解液と比較して金属塩の含有量が多いため、固体（粉体）の金属塩に特定有機溶媒を加える製造方法では凝集体が得られてしまい、溶液状態の電解液を製造するのが困難な場合がある。よって、本発明の電解液の製造方法においては、特定有機溶媒に対し金属塩を徐々に加え、かつ、電解液の溶液状態を維持しながら製造することが好ましい。

[0068] また、所定の量の特定有機溶媒及び金属塩をあらかじめ混合し、超音波振動下、高速攪拌下、強いせん断力での攪拌下、及び／又は、特定有機溶媒の還流条件下などの加熱下にて、金属塩の溶解を完了させて、本発明の電解液を製造してもよい。

[0069] 以上説明した本発明の電解液は、電池などの蓄電装置の電解液として好適に使用される。特に、キャパシタや二次電池の電解液として使用されるのが好ましく、中でもリチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタの電解液として使用されるのが好ましい。以下、本発明の電解液を具備する二次電池を「本発明の二次電池」といい、本発明の電解液を具備するリチウムイオン二次電池を「本発明のリチウムイオン二次電池」といい、本発明の電解液を具備するキャパシタを「本発明のキャパシタ」ということがある。

[0070] 以下に、上記本発明の電解液を具備する本発明のリチウムイオン二次電池

について説明する。

[0071] 本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る負極活物質を有する負極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る正極活物質を有する正極と、金属塩としてリチウム塩を採用した本発明の電解液を備える。

[0072] 負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る材料が使用可能である。したがって、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能である単体、合金又は化合物であれば特に限定はない。たとえば、負極活物質としてLiや、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫などの14族元素、アルミニウム、インジウムなどの13族元素、亜鉛、カドミウムなどの12族元素、アンチモン、ビスマスなどの15族元素、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、銀、金などの11族元素をそれぞれ単体で採用すればよい。ケイ素などを負極活物質に採用すると、ケイ素1原子が複数のリチウムと反応するため、高容量の活物質となるが、リチウムの吸蔵及び放出に伴う体積の膨張及び収縮が顕著となるとの問題が生じる恐れがあるため、当該恐れ軽減のために、ケイ素などの単体に遷移金属などの他の元素を組み合わせたものを負極活物質として採用するのも好適である。合金又は化合物の具体例としては、Ag-Sn合金、Cu-Sn合金、Co-Sn合金等の錫系材料、各種黒鉛などの炭素系材料、ケイ素単体と二酸化ケイ素に不均化する SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$)などのケイ素系材料、ケイ素単体若しくはケイ素系材料と炭素系材料を組み合わせた複合体が挙げられる。また、負極活物質として、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 等の酸化物、又は、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)で表される窒化物を採用しても良い。負極活物質として、これらのものの一種以上を使用することができる。

[0073] より具体的な負極活物質として、G/D比が3.5以上の黒鉛を例示できる。G/D比とは、ラマンスペクトルにおけるG-bandとD-bandのピークの比である。黒鉛のラマンスペクトルにおいては、G-bandが

1590 cm⁻¹付近に、D-bandが1350 cm⁻¹付近にそれぞれピークとして観察される。G-bandはグラファイト構造に由来し、D-bandは欠陥に由来する。したがって、G-bandとD-bandの比であるG/D比が高いほど欠陥が少なく結晶性の高い黒鉛であることを意味する。以下、G/D比が3.5以上の黒鉛を高結晶性黒鉛、G/D比が3.5未満の黒鉛を低結晶性黒鉛と呼ぶことがある。

[0074] 高結晶性黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛のいずれも採用できる。形状による分類法では、鱗片状黒鉛、球状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛などを採用できる。また黒鉛の表面を炭素材料などで被覆したコート付き黒鉛も採用できる。

[0075] 具体的な負極活物質として、結晶子サイズが20 nm以下、好ましくは5 nm以下の炭素材料を例示できる。結晶子サイズが大きいほど、原子がある規則に従い周期的かつ正確に配列している炭素材料であることを意味する。一方、結晶子サイズが20 nm以下の炭素材料は、原子の周期性、及び配列の正確性に乏しい状態にあるといえる。例えば炭素材料が黒鉛であれば、黒鉛結晶の大きさが20 nm以下であるか、歪み、欠陥、不純物等の影響によって黒鉛を構成する原子の配列の規則性が乏しい状態となることで、結晶子サイズは20 nm以下になる。

[0076] 結晶子サイズが20 nm以下の炭素材料としては、難黒鉛化性炭素、いわゆるハードカーボンや、易黒鉛化性炭素、いわゆるソフトカーボンが代表的である。

[0077] 炭素材料の結晶子サイズを測定するには、Cu K α 線をX線源とするX線回折法を用いればよい。当該X線回折法により、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ に検出される回折ピークの半値幅と回折角を基に、次のシェラーの式を用いて、結晶子サイズを算出できる。

[0078]
$$L = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta)$$

ここで、

L：結晶子の大きさ

λ : 入射X線波長 (1.54 Å)

β : ピークの半値幅 (ラジアン)

θ : 回折角

[0079] 具体的な負極活物質として、ケイ素を含む材料を例示できる。より具体的には、Si相とケイ素酸化物相との2相に不均化された SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) を例示できる。 SiO_x におけるSi相は、リチウムイオンを吸蔵及び放出でき、二次電池の充放電に伴って体積変化する。ケイ素酸化物相はSi相に比べて充放電に伴う体積変化が少ない。つまり、負極活物質としての SiO_x は、Si相により高容量を実現するとともに、ケイ素酸化物相を有することにより負極活物質全体の体積変化を抑制する。なお、 x が下限値未満であると、Siの比率が過大になるため、充放電時の体積変化が大きくなりすぎて二次電池のサイクル特性が低下する。一方、 x が上限値を超えると、Si比率が過小になってエネルギー密度が低下する。 x の範囲は $0.5 \leq x \leq 1.5$ であるのがより好ましく、 $0.7 \leq x \leq 1.2$ であるのがさらに好ましい。

なお、上記した SiO_x においては、リチウムイオン二次電池の充放電時にリチウムとSi相のケイ素とによる合金化反応が生じると考えられている。そして、この合金化反応がリチウムイオン二次電池の充放電に寄与すると考えられている。後述するスズを含む負極活物質についても、同様に、スズとリチウムとの合金化反応によって充放電できると考えられている。

[0080] 具体的な負極活物質として、スズを含む材料を例示できる。より具体的には、Sn単体、Cu-SnやCo-Snなどのスズ合金、アモルファススズ酸化物、スズケイ素酸化物を例示できる。アモルファススズ酸化物としては $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ を例示でき、スズケイ素酸化物としては SnSiO_3 を例示できる。

[0081] 上記したケイ素を含む材料、及び、スズを含む材料は、炭素材料と複合化して負極活物質とすることが好ましい。複合化に因り、特にケイ素及び／又はスズの構造が安定し、負極の耐久性が向上する。上記複合化は、既知の方

法で行なえば良い。複合化に用いられる炭素材料としては、黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン等を採用すればよい。黒鉛は、天然黒鉛でもよく、人造黒鉛でもよい。

[0082] 具体的な負極活物質として、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5+y}\text{O}_{12}$ ($-1 \leq x \leq 4$ 、 $-1 \leq y \leq 1$) などのスピネル構造のチタン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などのラムズデライト構造のチタン酸リチウムが例示できる。

[0083] 具体的な負極活物質として、長軸／短軸の値が1～5、好ましくは1～3である黒鉛を例示できる。ここで、長軸とは、黒鉛の粒子の最も長い箇所の長さを意味する。短軸とは、前記長軸に対する直交方向のうち最も長い箇所の長さを意味する。当該黒鉛には、球状黒鉛やメソカーボンマイクロビーズが該当する。球状黒鉛は、人造黒鉛、天然黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素などの炭素材料であって、形状が球状又はほぼ球状であるものをいう。

[0084] 球状黒鉛は、黒鉛を比較的破砕力の小さい衝撃式粉砕機で粉砕して薄片とし、当該薄片を圧縮球状化して得られる。衝撃式粉砕機としては、例えばハンマーミルやピンミルを例示できる。上記ミルのハンマー又はピンの外周線速度を50～200 m／秒程度として、上記作業を行うことが好ましい。上記ミルに対する黒鉛の供給や排出は、空気等の気流に同伴させて行うことが好ましい。

[0085] 黒鉛は、BET比表面積が0.5～15 m²／gの範囲のものが好ましい。BET比表面積が大きすぎると黒鉛と電解液との副反応が加速する場合があり、BET比表面積が小さすぎると黒鉛の反応抵抗が大きくなる場合がある。

[0086] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。

[0087] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデ

ンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0088] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0089] 負極活物質層は負極活物質、並びに必要に応じて結着剤及び／又は導電助剤を含む。

[0090] 結着剤は活物質及び導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。

[0091] 結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、スチレンブタジエンゴムなどの公知のものを採用すればよい。

[0092] また、結着剤として、親水基を有するポリマーを採用してもよい。親水基を有するポリマーの親水基としては、カルボキシル基、スルホ基、シラノール基、アミノ基、水酸基、リン酸基などリン酸系の基などが例示される。中でも、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリメタクリル酸などの分子中にカルボキシル基を含むポリマー、又は、ポリ（p-スチレンスルホン酸）などのスルホ基を含むポリマーが好ましい。

[0093] ポリアクリル酸、あるいはアクリル酸とビニルスルホン酸との共重合体など、カルボキシル基及び／又はスルホ基を多く含むポリマーは水溶性となる。親水基を有するポリマーは、水溶性ポリマーであることが好ましく、化学構造でいうと、一分子中に複数のカルボキシル基及び／又はスルホ基を含むポリマーが好ましい。

[0094] 分子中にカルボキシル基を含むポリマーは、例えば、酸モノマーを重合す

る方法や、ポリマーにカルボキシル基を付与する方法などで製造することができる。酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル安息香酸、クロトン酸、ペンテン酸、アンジェリカ酸、チグリン酸など分子中に一つのカルボキシル基をもつ酸モノマー、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、2-ペンテン二酸、メチレンコハク酸、アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸、2,4-ヘキサジエン二酸、アセチレンジカルボン酸など分子内に二つ以上のカルボキシル基をもつ酸モノマーなどが例示される。

[0095] 上記の酸モノマーから選ばれる二種以上の酸モノマーを重合してなる共重合ポリマーを結着剤として用いてもよい。

[0096] また、例えば特開2013-065493号公報に記載されたような、アクリル酸とイタコン酸との共重合体のカルボキシル基どうしが縮合して形成された酸無水物基を分子中に含んでいるポリマーを結着剤として用いることも好ましい。一分子中にカルボキシル基を二つ以上有する酸性度の高いモノマー由来の構造が結着剤にあることにより、充電時に電解液分解反応が起こる前にリチウムイオンなどを結着剤がトラップし易くなると考えられている。さらに、当該ポリマーは、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸に比べてモノマーあたりのカルボキシル基が多いため、酸性度が高まるものの、所定量のカルボキシル基が酸無水物基に変化しているため、酸性度が高まりすぎることもない。そのため、当該ポリマーを結着剤として用いた負極をもつ二次電池は、初期効率が向上し、入出力特性が向上する。

[0097] 負極活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、負極活物質：結着剤＝1：0.005～1：0.3であるのが好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0098] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不

活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：V G C F）、及び各種金属粒子などが例示される。これらの導電助剤を単独又は二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。負極活物質層中の導電助剤の配合割合は、質量比で、負極活物質：導電助剤＝1：0.01～1：0.5であるのが好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると負極活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0099] リチウムイオン二次電池に用いられる正極は、リチウムイオンを吸蔵及び放出し得る正極活物質を有する。正極は、集電体と、集電体の表面に結着させた正極活物質層を有する。正極活物質層は正極活物質、並びに必要に応じて結着剤及び／又は導電助剤を含む。正極の集電体は、使用する活物質に適した電圧に耐え得る金属であれば特に制限はなく、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。

[0100] 正極の電位をリチウム基準で4 V以上とする場合には、集電体としてアルミニウムを採用するのが好ましい。

[0101] 具体的には、正極用集電体として、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるものを用いるのが好ましい。ここでアルミニウムは、純アルミニウムを指し、純度99.0%以上のアルミニウムを純アルミニウムと称する。純アルミニウムに種々の元素を添加して合金としたものをアルミニウム合金と称する。アルミニウム合金としては、Al-Cu系、Al-Mn系、Al-Fe系、Al-Si系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系が挙げられる。

[0102] また、アルミニウム又はアルミニウム合金として、具体的には、例えばJ

I S A 1 0 8 5、A 1 N 3 0等のA 1 0 0 0系合金（純アルミニウム系）、
J I S A 3 0 0 3、A 3 0 0 4等のA 3 0 0 0系合金（A l－M n系）、
J I S A 8 0 7 9、A 8 0 2 1等のA 8 0 0 0系合金（A l－F e系）が
挙げられる。

[0103] 集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0104] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0105] 正極の結着剤及び導電助剤は負極で説明したものを同様の配合割合で採用すればよい。

[0106] 正極活物質としては、層状化合物の $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.2$, $b+c+d+e=1$, $0 \leq e < 1$, DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、Laから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)、 Li_2MnO_3 を挙げることができる。また、正極活物質として、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造の金属酸化物、及びスピネル構造の金属酸化物と層状化合物の混合物で構成される固溶体、 LiMPO_4 、 LiMVO_4 又は Li_2MSiO_4 （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、 LiFePO_4F などの LiMPO_4F （Mは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、 LiFeBO_3 などの LiMBO_3 （Mは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したものも使用可能である。また、正極活物質として、電荷担体（例えば充

放電に寄与するリチウムイオン) を含まないものを用いても良い。例えば、硫黄単体、硫黄と炭素を複合化した化合物、 TiS_2 などの金属硫化物、 V_2O_5 、 MnO_2 などの酸化物、ポリアニリン及びアントラキノン並びにこれら芳香族を化学構造に含む化合物、共役二酢酸系有機物などの共役系材料、その他公知の材料を用いることもできる。さらに、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなどの安定なラジカルを有する化合物を正極活物質として採用してもよい。リチウム等の電荷担体を含まない正極活物質材料を用いる場合には、正極及び／又は負極に、公知の方法により、予め電荷担体を添加しておく必要がある。電荷担体は、イオンの状態で添加しても良いし、金属等の非イオンの状態で添加しても良い。例えば、電荷担体がリチウムである場合には、リチウム箔を正極及び／又は負極に貼り付けるなどして一体化しても良い。

[0107] 具体的な正極活物質として、スピネル構造の $Li_xA_yMn_{2-y}O_4$ (Aは、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、P、Ga、Geから選ばれる少なくとも1の元素及び／又は遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。 $0 < x \leq 2$ 、 2 、 $0 \leq y \leq 1$) を例示できる。より具体的には、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ を例示できる。

[0108] 具体的な正極活物質として、層状岩塩構造の $Li_aNi_bCo_cMn_dD_eO_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、Laから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$) で表される化合物を例示できる。ここで、aの好適な範囲として $0.7 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ を例示でき、bの好適な範囲として $0.1 \leq b \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.55$ を例示でき、cの好適な範囲として $0.1 \leq c \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.55$ を例示でき、dの好適な範囲として $0.01 \leq d \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.4$ を例示でき、eの好適な範囲として $0 \leq e \leq 0.3$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ を例示でき、fの好適な範囲として $1.8 \leq c \leq 2.05$ を例示できる。

より具体的な層状岩塩構造の化合物として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、及び LiCoO_2 を例示できる。他の具体的な正極活物質として、 Li_2MnO_3 — LiCoO_2 を例示できる。

[0109] 具体的な正極活物質として、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiCoPO_4 、 Li_2CoPO_4 、 Li_2MnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ を例示できる。

[0110] これらの正極活物質は、 Li^+/Li 電極基準で4.5V以上の反応電位を示すものであってもよい。ここで、「反応電位」とは、充放電により正極活物質が酸化還元反応を生じる電位をいう。この反応電位は、 Li^+/Li 電極を基準とする。反応電位には、多少幅がある場合があるが、本明細書において「反応電位」は幅がある反応電位の中の平均値をいう。反応電位が複数段ある場合には、複数段の反応電位の中の平均値をいう。反応電位が Li^+/Li 電極基準で4.5V以上である正極活物質としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などのスピネル構造の金属酸化物である $\text{Li}_x\text{A}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （Aは、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、P、Ga、Geから選ばれる少なくとも1の元素及び／又は遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。 $0 < x \leq 2$ 、 2 、 $0 \leq y \leq 1$ ）、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 Li_2MnO_3 — LiMO_2 （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種から選択される）、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ などが挙げられる。

[0111] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、並びに必要なに応じて結着剤及び導電助剤を含む活物質層形成用組成物を調製し、この組成物に適当な溶剤を加えてペースト状にしてから、集電体の表面に塗布後、乾燥する。溶剤としては、N

ーメチルー２ーピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0112] リチウムイオン二次電池には必要に応じてセパレータが用いられる。セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、公知のものを採用すればよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド（Aromatic polyamide）、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を１種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。

[0113] 具体的な本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

正極及び負極に必要なに応じてセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体及び負極の集電体から外部に通ずる正極端子及び負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に本発明の電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。また、本発明のリチウムイオン二次電池は、電極に含まれる活物質の種類に適した電圧範囲で充放電を実行されればよい。

[0114] 本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0115] 本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、例えば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウム

イオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0116] 上記の本発明のリチウムイオン二次電池の説明における、負極活物質若しくは正極活物質の一部若しくは全部、又は、負極活物質及び正極活物質の一部若しくは全部を、分極性電極材料として用いられる活性炭などに置き換えて、本発明のキャパシタとしてもよい。本発明のキャパシタとしては、電気二重層キャパシタや、リチウムイオンキャパシタなどのハイブリッドキャパシタを例示できる。本発明のキャパシタの説明については、上記の本発明のリチウムイオン二次電池の説明における「リチウムイオン二次電池」を「キャパシタ」に適宜適切に読み替えれば良い。

[0117] 以上、本発明の電解液の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0118] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0119] (実施例 1-1)

一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートであるDMC約5 mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のDMCに対し、金属塩であるLiPF₆を徐々に加え、溶解させた。LiPF₆を全量で10.01 g加え、さらにDMCの全量が11.50 gとなるように

DMCを追加して、攪拌した。若干の LiPF_6 の溶け残りを視認したため、DMCの全量が 11.87 g となるようにDMCを追加して LiPF_6 を溶解した。この溶液を実施例1-1の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例1-1の電解液における LiPF_6 の濃度は 4.4 mol/L であった。実施例1-1の電解液においては、 LiPF_6 1モルに対しDMC2モルが含まれている。

[0120] (実施例1-2)

一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートであるDMC約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のDMCに対し、金属塩である LiPF_6 を徐々に加え、溶解させた。 LiPF_6 を全量で 8.02 g 加え、さらにDMCの全量が 11.89 g となるようにDMCを追加して LiPF_6 を溶解させた。この溶液を実施例1-2の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例1-2の電解液における LiPF_6 の濃度は 3.75 mol/L であった。実施例1-2の電解液においては、 LiPF_6 1モルに対しDMC2.5モルが含まれている。

[0121] (実施例1-3)

LiPF_6 を全量で 6.99 g 、DMCを全量で 12.43 g 用いた以外は、実施例1-2と同様の方法で、実施例1-3の電解液を製造した。実施例1-3の電解液における LiPF_6 の濃度は 3.19 mol/L であった。実施例1-3の電解液においては、 LiPF_6 1モルに対しDMC3モルが含まれている。

[0122] (実施例1-4)

実施例1-2の電解液 8.02 mL を 10 mL のメスフラスコに移し、DMCを加えて溶液の容積を 10 mL とした。これを実施例1-4の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

。実施例 1-4 の電解液における LiPF_6 の濃度は 3 mol/L であった。
実施例 1-4 の電解液においては、 LiPF_6 1 モルに対し DMC 3.31 モルが含まれている。

[0123] (実施例 1-5)

実施例 1-4 の電解液 6.67 mL を用いた以外は、実施例 1-4 と同様の方法で、実施例 1-5 の電解液を製造した。実施例 1-5 の電解液における LiPF_6 の濃度は 2 mol/L であった。実施例 1-5 の電解液においては、 LiPF_6 1 モルに対し DMC 5.31 モルが含まれている。

[0124] (実施例 1-6)

ビニレンカーボネートを電解液全体に対して 0.2 質量% となるように添加した以外は、実施例 1-5 と同様の方法で、実施例 1-6 の電解液を製造した。実施例 1-6 の電解液における LiPF_6 の濃度は 2 mol/L であった。実施例 1-6 の電解液においては、 LiPF_6 1 モルに対し DMC 5.31 モルが含まれている。

[0125] (実施例 2-1)

一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネートである EMC 約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中の EMC に対し、金属塩である LiPF_6 を徐々に加え、溶解させた。 LiPF_6 を全量で 8.01 g 加え、さらに EMC の全量が 10.98 g となるように EMC を追加して、攪拌した。若干の LiPF_6 の溶け残りを視認したため、 EMC の全量が 11.78 g となるように EMC を追加して LiPF_6 を溶解した。この溶液を実施例 2-1 の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例 2-1 の電解液における LiPF_6 の濃度は 3.58 mol/L であった。実施例 2-1 の電解液においては、 LiPF_6 1 モルに対し EMC 2.15 モルが含まれている。

[0126] (実施例 3-1)

一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネートである DEC 約 5 mL を、

攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のDECに対し、金属塩であるLiPF₆を徐々に加え、溶解させた。LiPF₆を全量で8.01g加え、さらにEMCの全量が12.46gとなるようにDECを追加して、攪拌した。若干のLiPF₆の溶け残りを視認したため、DECの全量が16.72gとなるようにDECを追加してLiPF₆を溶解した。この溶液を実施例3-1の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例3-1の電解液におけるLiPF₆の濃度は2.62mol/Lであった。実施例3-1の電解液においては、LiPF₆1モルに対しDEC2.69モルが含まれている。

[0127] (実施例4-1)

一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートであるDMC約5mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のDMCに対し、金属塩であるLiBF₄を徐々に加え、溶解させた。LiBF₄を全量で10g加え、さらにDMCの全量が9.61gとなるようにDMCを追加して、攪拌した。若干のLiBF₄の溶け残りを視認したため、DMCの全量が12.74gとなるようにDMCを追加してLiBF₄を溶解した。この溶液を実施例4-1の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例4-1の電解液におけるLiBF₄の濃度は6.46mol/Lであった。実施例4-1の電解液においては、LiBF₄1モルに対しDMC1.33モルが含まれている。

[0128] (実施例4-2)

一般式(1-1)で表される鎖状カーボネートであるDMC約5mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のDMCに対し、金属塩であるLiBF₄を徐々に加え、溶解させた。LiBF₄を全量で10g加え、さらにDMCの全量が19.22gとなるようにDMCを追加してLiBF₄を溶解させた。この溶液を実施例4-2の電解液とした。

。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例4-2の電解液における LiBF_4 の濃度は 4.92 mol/L であった。実施例4-2の電解液においては、 LiBF_4 1モルに対しDMC2モルが含まれている。

[0129] (実施例4-3)

LiBF_4 を全量で 5.01 g 、DMCを全量で 12.03 g 用いた以外は、実施例4-2と同様の方法で、実施例4-3の電解液を製造した。実施例4-3の電解液における LiBF_4 の濃度は 3.99 mol/L であった。実施例4-3の電解液においては、 LiBF_4 1モルに対しDMC2.5モルが含まれている。

[0130] (実施例4-4)

LiBF_4 を全量で 5 g 、DMCを全量で 14.41 g 用いた以外は、実施例4-2と同様の方法で、実施例4-4の電解液を製造した。実施例4-4の電解液における LiBF_4 の濃度は 3.42 mol/L であった。実施例4-4の電解液においては、 LiBF_4 1モルに対しDMC3モルが含まれている。

[0131] (実施例4-5)

実施例4-2の電解液 6.10 mL を 10 mL のメスフラスコに移し、DMCを加えて溶液の容積を 10 mL とした。これを実施例4-5の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。実施例4-5の電解液における LiBF_4 の濃度は 3 mol/L であった。実施例4-5の電解液においては、 LiBF_4 1モルに対しDMC3.48モルが含まれている。

[0132] (実施例4-6)

実施例4-2の電解液 4.07 mL を用いた以外は、実施例4-5と同様の方法で、実施例4-6の電解液を製造した。実施例4-6の電解液における LiBF_4 の濃度は 2 mol/L であった。実施例4-6の電解液においては、 LiBF_4 1モルに対しDMC5.46モルが含まれている。

[0133] (実施例 5-1)

一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネートである EMC 約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中の EMC に対し、金属塩である LiBF_4 を徐々に加え、溶解させた。 LiBF_4 を全量で 6.01 g 加え、さらに EMC の全量が 13.35 g となるように EMC を追加して LiBF_4 を溶解させた。この溶液を実施例 5-1 の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例 5-1 の電解液における LiBF_4 の濃度は 4.04 mol/L であった。実施例 5-1 の電解液においては、 LiBF_4 1 モルに対し EMC 2 モルが含まれている。

[0134] (実施例 6-1)

一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネートである DEC 約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中の DEC に対し、金属塩である LiBF_4 を徐々に加え、溶解させた。 LiBF_4 を全量で 6 g 加え、さらに DEC の全量が 15.12 g となるように DEC を追加して、攪拌した。若干の LiBF_4 の溶け残りを視認したため、DEC の全量が 16.84 g となるように DEC を追加して LiBF_4 を溶解した。この溶液を実施例 6-1 の電解液とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

実施例 6-1 の電解液における LiBF_4 の濃度は 3.19 mol/L であった。実施例 6-1 の電解液においては、 LiBF_4 1 モルに対し DEC 2.23 モルが含まれている。

[0135] (比較例 1-1)

アセトニトリル約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のアセトニトリルに対し、金属塩である LiPF_6 を徐々に加えた。 LiPF_6 を全量で 10.01 g 加え、さらにアセトニトリルの全量が 5.41 g となるようにアセトニトリルを追加して、攪拌した。L

i P F₆の溶け残りを視認したため、溶液を80℃まで加熱し、攪拌したものの、依然としてL i P F₆の溶け残りを視認した。アセトニトリル5.41 gにL i P F₆10.01 gを溶解させることはできなかった。なお、アセトニトリル5.41 gにL i P F₆10.01 gが溶解した場合の溶液には、L i P F₆1モルに対しアセトニトリル2モルが含まれる予定であった。

[0136] (比較例1-2)

1, 2-ジメトキシエタン約5 mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中の1, 2-ジメトキシエタンに対し、金属塩であるL i P F₆を徐々に加えた。L i P F₆を全量で5 g加え、さらに1, 2-ジメトキシエタンの全量が5.93 gとなるように1, 2-ジメトキシエタンを追加して、攪拌した。L i P F₆の溶け残りを視認したため、溶液を80℃まで加熱し、攪拌したものの、依然としてL i P F₆の溶け残りを視認した。1, 2-ジメトキシエタン5.93 gにL i P F₆5 gを溶解させることはできなかった。なお、1, 2-ジメトキシエタン5.93 gにL i P F₆5 gが溶解した場合の溶液には、L i P F₆1モルに対し1, 2-ジメトキシエタン2モルが含まれる予定であった。

[0137] (比較例1-3)

N, N-ジメチルホルムアミド約5 mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のN, N-ジメチルホルムアミドに対し、金属塩であるL i P F₆を徐々に加えた。L i P F₆を全量で7 g加え、さらにN, N-ジメチルホルムアミドの全量が6.74 gとなるようにN, N-ジメチルホルムアミドを追加して、攪拌した。L i P F₆の溶け残りを視認したため、溶液を80℃まで加熱し、攪拌したものの、依然としてL i P F₆の溶け残りを視認した。N, N-ジメチルホルムアミド6.74 gにL i P F₆7 gを溶解させることはできなかった。なお、N, N-ジメチルホルムアミド6.74 gにL i P F₆7 gが溶解した場合の溶液には、L i P F₆1モルに対しN, N-ジメチルホルムアミド2モルが含まれる予定であった。

[0138] (比較例 2-1)

実施例 1-3 の電解液 3.13 mL を用いた以外は、実施例 1-4 と同様の方法で、比較例 2-1 の電解液を製造した。比較例 2-1 の電解液における LiPF_6 の濃度は 1 mol/L であった。比較例 2-1 の電解液においては、 LiPF_6 1 モルに対し DMC 11.24 モルが含まれている。

[0139] (比較例 3-1)

実施例 4-4 の電解液 2.92 mL を用いた以外は、実施例 4-5 と同様の方法で、比較例 3-1 の電解液を製造した。比較例 3-1 の電解液における LiBF_4 の濃度は 1 mol/L であった。比較例 3-1 の電解液においては、 LiBF_4 1 モルに対し DMC 11.37 モルが含まれている。

[0140] (比較例 4-1)

エチレンカーボネート（以下、EC と略す場合がある。）、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比 3 : 3 : 4、以下、「EC/EMC/DMC」ということがある。）に、 LiPF_6 を溶解させ、 LiPF_6 の濃度が 1.0 mol/L である比較例 4-1 の電解液を製造した。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。比較例 4-1 の電解液においては、 LiPF_6 1 モルに対し概ね EC/EMC/DMC 10 モルが含まれている。

[0141] 表 1-1 に実施例の電解液の一覧を示し、表 1-2 に比較例の電解液の一覧を示す。

[0142]

[表1-1]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／金属塩モル数	金属塩濃度 (mol/L)
実施例 1-1	LiPF_6	DMC	2	4.4
実施例 1-2	LiPF_6	DMC	2.5	3.75
実施例 1-3	LiPF_6	DMC	3	3.19
実施例 1-4	LiPF_6	DMC	3.31	3
実施例 1-5	LiPF_6	DMC	5.31	2
実施例 1-6 ^{*)}	LiPF_6	DMC	5.31	2
実施例 2-1	LiPF_6	EMC	2.15	3.58
実施例 3-1	LiPF_6	DEC	2.69	2.62
実施例 4-1	LiBF_4	DMC	1.33	6.46
実施例 4-2	LiBF_4	DMC	2	4.92
実施例 4-3	LiBF_4	DMC	2.5	3.99
実施例 4-4	LiBF_4	DMC	3	3.42
実施例 4-5	LiBF_4	DMC	3.48	3
実施例 4-6	LiBF_4	DMC	5.46	2
実施例 5-1	LiBF_4	EMC	2	4.04
実施例 6-1	LiBF_4	DEC	2.23	3.19

*) 実施例 1-6 には、ビニレンカーボネートが含まれている。

[0143] [表1-2]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／金属塩モル数	金属塩濃度 (mol/L)
比較例 1-1	LiPF_6	AN	モル比 2 の溶液は調整できなかった	
比較例 1-2	LiPF_6	DME	モル比 2 の溶液は調整できなかった	
比較例 1-3	LiPF_6	DMF	モル比 2 の溶液は調整できなかった	
比較例 2-1	LiPF_6	DMC	11.24	1
比較例 3-1	LiBF_4	DMC	11.37	1
比較例 4-1	LiPF_6	EC/EMC/DMC	10	1

[0144] 実施例 1-1、比較例 1-1～1-3 の結果から、特定有機溶媒の特異的な金属塩溶解能が示唆される。

[0145] (評価例 1 : イオン伝導度)

実施例及び比較例の電解液のイオン伝導度を以下の条件で測定した。結果を表 2-1 及び表 2-2 に示す。

[0146] イオン伝導度測定条件

A r 雰囲気下、白金極を備えたセル定数既知のガラス製セルに、電解液を封入し、25℃、10kHzでのインピーダンスを測定した。インピーダンスの測定結果から、イオン伝導度を算出した。測定機器はSolartron 147055BEC（ソーラートロン社）を使用した。

[0147] [表2-1]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／ 金属塩モル数	イオン伝導度 (mS/cm)
実施例1-1	LiPF ₆	DMC	2	1.89
実施例1-2	LiPF ₆	DMC	2.5	3.08
実施例1-3	LiPF ₆	DMC	3	4.54
実施例1-4	LiPF ₆	DMC	3.31	5.72
実施例1-5	LiPF ₆	DMC	5.31	9.42
実施例2-1	LiPF ₆	EMC	2.15	1.45
実施例3-1	LiPF ₆	DEC	2.69	2.18
実施例4-1	LiBF ₄	DMC	1.33	0.52
実施例4-2	LiBF ₄	DMC	2	1.40
実施例4-3	LiBF ₄	DMC	2.5	1.79
実施例4-4	LiBF ₄	DMC	3	2.06
実施例4-5	LiBF ₄	DMC	3.48	2.11
実施例4-6	LiBF ₄	DMC	5.46	1.58
実施例5-1	LiBF ₄	EMC	2	0.81
実施例6-1	LiBF ₄	DEC	2.23	0.44

[0148] [表2-2]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／ 金属塩モル数	イオン伝導度 (mS/cm)
比較例2-1	LiPF ₆	DMC	11.24	6.44
比較例3-1	LiBF ₄	DMC	11.37	0.46
比較例4-1	LiPF ₆	EC/EMC/ DMC	10	10.13

[0149] 実施例の電解液は、いずれもイオン伝導性を示した。よって、本発明の電解液は、いずれも各種の蓄電装置の電解液として機能し得ると理解できる。特に、実施例1-5の電解液は、有機溶媒として誘電率が比較的低いDMC

のみを用いたものであるが、誘電率が高いECを用いた従来の電解液の代表例である比較例4-1の電解液と同等程度のイオン伝導度を示したことは、特筆に値する。

[0150] ここで、金属塩が LiPF_6 であり、有機溶媒がDMCである、実施例1-1～1-5、比較例2-1の電解液につき、金属塩に対する有機溶媒のモル比とイオン伝導度との関係をグラフにした。当該グラフを図3に示す。

また、金属塩が LiBF_4 であり、有機溶媒がDMCである、実施例4-1～4-6、比較例3-1の電解液につき、金属塩に対する有機溶媒のモル比とイオン伝導度との関係をグラフにした。当該グラフを図4に示す。

[0151] 図3から、金属塩が LiPF_6 であり、有機溶媒がDMCである電解液において、イオン伝導度の極大値が、モル比6付近にあることが示唆される。よって、イオン伝導度の観点からは、金属塩が LiPF_6 であり有機溶媒がDMCである電解液は、モル比4～8の範囲内が好ましく、モル比5～7の範囲内がより好ましく、モル比5～6の範囲内がさらに好ましいといえる。

[0152] 図4から、金属塩が LiBF_4 であり、有機溶媒がDMCである電解液において、イオン伝導度の極大値が、モル比3～4の範囲内にあることが示唆される。よって、イオン伝導度の観点からは、金属塩が LiBF_4 であり有機溶媒がDMCである電解液は、モル比2～6の範囲内が好ましく、モル比3～5の範囲がより好ましく、3～4の範囲内がさらに好ましいといえる。

[0153] (評価例2：密度)

実施例及び比較例の電解液の20℃における密度を測定した。結果を表3-1及び表3-2に示す。

[0154]

[表3-1]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／ 金属塩モル数	密度 (g/cm^3)
実施例 1-1	LiPF_6	DMC	2	1.46
実施例 1-2	LiPF_6	DMC	2.5	1.41
実施例 1-3	LiPF_6	DMC	3	1.36
実施例 1-4	LiPF_6	DMC	3.31	1.35
実施例 1-5	LiPF_6	DMC	5.31	1.26
実施例 2-1	LiPF_6	EMC	2.15	1.34
実施例 3-1	LiPF_6	DEC	2.69	1.23
実施例 4-1	LiBF_4	DMC	1.33	1.38
実施例 4-2	LiBF_4	DMC	2	1.30
実施例 4-3	LiBF_4	DMC	2.5	1.27
実施例 4-4	LiBF_4	DMC	3	1.24
実施例 4-5	LiBF_4	DMC	3.48	1.22
実施例 4-6	LiBF_4	DMC	5.46	1.17
実施例 5-1	LiBF_4	EMC	2	1.22
実施例 6-1	LiBF_4	DEC	2.23	1.14

[0155] [表3-2]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数 ／金属塩モル数	密度 (g/cm^3)
比較例 2-1	LiPF_6	DMC	11.24	1.16
比較例 3-1	LiBF_4	DMC	11.37	1.12
比較例 4-1	LiPF_6	EC/EMC/ DMC	10	1.23

[0156] 電解液における有機溶媒モル数／金属塩モル数の値が減少すると、電解液の密度は増加することがわかる。

[0157] (評価例 3 : IR 測定)

代表的な実施例及び比較例の電解液につき、以下の条件で IR 測定を行った。実施例 1-5 の電解液及び比較例 2-1 の電解液について、 $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の IR スペクトルをそれぞれ図 5、図 6 に示す。各図の横軸は波数 (cm^{-1}) であり、縦軸は吸光度 (反射吸光度) である。

[0158] IR 測定条件

装置：F T - I R（ブルカーオプティクス社製）

測定条件：A T R法（ダイヤモンド使用）

測定雰囲気：不活性ガス雰囲気下

[0159] 図5で示される実施例1-5の電解液のI Rスペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にDMCのC及びO間の二重結合の伸縮振動に由来するショルダー状のピークがピーク強度 $I_o = 0.322$ で観察された。さらに図5のI Rスペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近から低波数側にシフトした 1717 cm^{-1} 付近にDMCのC及びO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度 $I_s = 0.510$ で観察された。 I_o と I_s のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であった。

[0160] 各電解液のI Rスペクトルで観察された I_o と I_s 及びこれらの関係につき、表4-1及び表4-2に示す。

[0161]

[表4-1]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数/ 金属塩モル数	I _o とI _s
実施例1-1	LiPF ₆	DMC	2	I _o =0.188 I _s =0.495 I _s >I _o
実施例1-3	LiPF ₆	DMC	3	I _o =0.182 I _s =0.560 I _s >I _o
実施例1-4	LiPF ₆	DMC	3.31	I _o =0.193 I _s =0.561 I _s >I _o
実施例1-5	LiPF ₆	DMC	5.31	I _o =0.322 I _s =0.510 I _s >I _o
実施例2-1	LiPF ₆	EMC	2.15	I _o =0.143 I _s =0.487 I _s >I _o
実施例3-1	LiPF ₆	DEC	2.69	I _o =0.130 I _s =0.474 I _s >I _o
実施例4-1	LiBF ₄	DMC	1.33	I _o =0.236 I _s =0.396 I _s >I _o
実施例4-2	LiBF ₄	DMC	2	I _o =0.242 I _s =0.427 I _s >I _o
実施例4-4	LiBF ₄	DMC	3	I _o =0.329 I _s =0.434 I _s >I _o
実施例4-5	LiBF ₄	DMC	3.48	I _o =0.370 I _s =0.421 I _s >I _o
実施例5-1	LiBF ₄	EMC	2	I _o =0.240 I _s =0.387 I _s >I _o
実施例6-1	LiBF ₄	DEC	2.23	I _o =0.255 I _s =0.343 I _s >I _o

[0162]

[表4-2]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数 ／金属塩モル数	I_o と I_s
比較例 2 - 1	$LiPF_6$	DMC	11.24	$I_o=0.508$ $I_s=0.374$ $I_o>I_s$
比較例 3 - 1	$LiBF_4$	DMC	11.37	$I_o=0.580$ $I_s=0.300$ $I_o>I_s$

[0163] 実施例 1 - 1、実施例 1 - 3 ～ 実施例 1 - 5 及び比較例 2 - 1 の結果、並びに、実施例 4 - 1、実施例 4 - 2、実施例 4 - 4、実施例 4 - 5 及び比較例 3 - 1 の結果から、有機溶媒モル数／金属塩モル数の値が大きくなるほど、 I_o の値が大きく、 I_s の値が小さくなる傾向があるといえる。この現象は、有機溶媒モル数／金属塩モル数の値が大きくなるほど、金属塩と配位していない有機溶媒が多くなることを意味する。

[0164] 本発明の電解液に含まれる大半の特定有機溶媒は、金属塩と配位していることが裏付けられた。

[0165] (評価例 4：低温保管試験)

実施例の電解液をそれぞれ容器に入れ、不活性ガスを充填して密閉した。これらを $-20^{\circ}C$ の冷凍庫に 2 日間保管した。保管後に各容器を傾けて、電解液の流動性を観察した。結果を表 5 - 1 に示す。なお、表中の空欄は未測定を意味する。

[0166]

[表5-1]

	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／ 金属塩モル数	保管後の状態
実施例 1-1	LiPF_6	DMC	2	流動
実施例 1-2	LiPF_6	DMC	2.5	流動
実施例 1-3	LiPF_6	DMC	3	流動
実施例 1-4	LiPF_6	DMC	3.31	流動
実施例 1-5	LiPF_6	DMC	5.31	凝固
実施例 2-1	LiPF_6	EMC	2.15	流動
実施例 3-1	LiPF_6	DEC	2.69	凝固
実施例 4-1	LiBF_4	DMC	1.33	流動
実施例 4-2	LiBF_4	DMC	2	
実施例 4-3	LiBF_4	DMC	2.5	
実施例 4-4	LiBF_4	DMC	3	凝固
実施例 4-5	LiBF_4	DMC	3.48	凝固
実施例 4-6	LiBF_4	DMC	5.46	凝固
実施例 5-1	LiBF_4	EMC	2	流動
実施例 6-1	LiBF_4	DEC	2.23	凝固

[0167] 実施例 1-1～実施例 1-5 などの結果から、有機溶媒と金属塩のモル比の値が大きくなるほど、すなわち従来の値に近づくほど、低温で凝固しやすくなることがわかる。また、実施例 1-3 と実施例 4-4 などの結果から、金属塩が LiPF_6 の電解液は、金属塩が LiBF_4 の電解液と比較して、低温流動性に優れているといえる。さらに、実施例 1-1～1-3、2-1 及び 3-1 などの、同程度のモル比の電解液の結果を比較すると、DMC や EMC を溶媒とする電解液の低温流動性は、DEC を溶媒とする電解液よりも優れているといえる。

[0168] (実施例 A-1-1)

実施例 1-1 の電解液を用いたハーフセルを以下のとおり製造した。

径 13.82 mm、面積 1.5 cm²、厚み 15 μm のアルミニウム箔 (JIS A1000 番系) を作用極とし、対極は金属 Li とした。セパレータは、ガラス繊維ろ紙 (GEヘルスケア・ジャパン株式会社、型番 1825-055、Whatman ガラス繊維ろ紙 厚み 400 μm) を用いた。

作用極、対極、セパレータ及び実施例 1-1 の電解液を電池ケース（宝泉株式会社製 CR2032 型コインセルケース）に収容しハーフセルを構成した。これを実施例 A-1-1 のハーフセルとした。

[0169] （実施例 A-1-2）

実施例 1-2 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-1-2 のハーフセルを作製した。

[0170] （実施例 A-1-3）

実施例 1-3 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-1-3 のハーフセルを作製した。

[0171] （実施例 A-1-5）

実施例 1-5 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-1-5 のハーフセルを作製した。

[0172] （実施例 A-2-1）

実施例 2-1 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-2-1 のハーフセルを作製した。

[0173] （実施例 A-3-1）

実施例 3-1 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-3-1 のハーフセルを作製した。

[0174] （実施例 A-4-1）

実施例 4-1 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-4-1 のハーフセルを作製した。

[0175] （実施例 A-4-3）

実施例 4-3 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-4-3 のハーフセルを作製した。

[0176] （実施例 A-4-4）

実施例 4-4 の電解液を用いた以外は、実施例 A-1-1 と同様の方法で、実施例 A-4-4 のハーフセルを作製した。

[0177] （実施例 A-4-6）

実施例 4 - 6 の電解液を用いた以外は、実施例 A - 1 - 1 と同様の方法で、実施例 A - 4 - 6 のハーフセルを作製した。

[0178] (実施例 A - 5 - 1)

実施例 5 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 A - 1 - 1 と同様の方法で、実施例 A - 5 - 1 のハーフセルを作製した。

[0179] (実施例 A - 6 - 1)

実施例 6 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 A - 1 - 1 と同様の方法で、実施例 A - 6 - 1 のハーフセルを作製した。

[0180] (比較例 A - 2 - 1)

比較例 2 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 A - 1 - 1 と同様の方法で、比較例 A - 2 - 1 のハーフセルを作製した。

[0181] (比較例 A - 4 - 1)

比較例 4 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 A - 1 - 1 と同様の方法で、比較例 A - 4 - 1 のハーフセルを作製した。

[0182] (評価例 A : 作用極 A I でのサイクリックボルタンメトリー評価)

上記実施例及び比較例のハーフセルに対して、3.1 V ~ 4.6 V、1 mV / s の条件で 6 サイクルのサイクリックボルタンメトリー評価を行い、その後、連続して 3.1 V ~ 5.1 V、1 mV / s の条件で 6 サイクルのサイクリックボルタンメトリー評価を行った。実施例 A - 1 - 5 及び比較例 A - 4 - 1 のハーフセルに対する電位と応答電流との関係を示すグラフを図 7 ~ 図 10 に示す。各図の横軸は電位 (V) であり、縦軸は応答電流 (mA) である。また、それぞれの条件での 6 サイクル目における電圧増加時に観測された最大電流値を表 6 に示す。

[0183]

[表6]

ハーフセル	金属塩	有機溶媒	有機溶媒モル数／ 金属塩モル数	最大電流値(mA) 上段は 3.1-4.6V 下段は 3.1-5.1V
実施例 A-1-1	LiPF ₆	DMC	2	0.000320 0.000293
実施例 A-1-2	LiPF ₆	DMC	2.5	0.000364 0.000263
実施例 A-1-3	LiPF ₆	DMC	3	0.000451 0.000338
実施例 A-1-5	LiPF ₆	DMC	5.31	0.000491 0.000655
実施例 A-2-1	LiPF ₆	EMC	2.15	0.000370 0.000337
実施例 A-3-1	LiPF ₆	DEC	2.69	0.000339 0.000742
実施例 A-4-1	LiBF ₄	DMC	1.33	0.000498 0.000615
実施例 A-4-3	LiBF ₄	DMC	2.5	0.000379 0.000368
実施例 A-4-4	LiBF ₄	DMC	3	0.000590 0.000818
実施例 A-4-6	LiBF ₄	DMC	5.46	0.000447 0.000670
実施例 A-5-1	LiBF ₄	EMC	2	0.000388 0.000295
実施例 A-6-1	LiBF ₄	DEC	2.23	0.000335 0.000228
比較例 A-2-1	LiPF ₆	DMC	11.24	0.000924 0.001352
比較例 A-4-1	LiPF ₆	EC/EMC /DMC	10	0.000696 0.000684

[0184] 評価例Aにおいては、作用極であるアルミニウムの腐食や電解液の酸化分解で生じる酸化電流が、電流値の増加として観測されると推定される。上記実施例及び比較例のハーフセルは、いずれもサイクルを重ねるに従い、電流値は低下した。表6の結果から、本発明の電解液を用いたハーフセルは、従

来のEC含有電解液を用いたハーフセルと比較して、同等程度の電流値を示したといえる。特に、3.1V～4.6Vでのサイクル下においては、本発明の電解液を用いたハーフセルは、いずれも比較例のハーフセルよりも低い電流値を示した。さらに、実施例A-1-1、実施例A-1-2、実施例A-1-3、実施例A-2-1、実施例A-4-3、実施例A-5-1、実施例A-6-1のハーフセルは、いずれの電圧下においても、比較例のハーフセルよりも著しく低い電流値を示した。また、本発明の電解液を用いたハーフセルは、有機溶媒モル数／金属塩モル数の値が大きい比較例2-1の電解液を用いたハーフセルと比較して、小さな電流値を示したといえる。本発明の電解液は、4.6Vの高電位においても電解液の顕著な酸化分解はなく、かつアルミニウムに対して低腐食性であり、アルミニウムの酸化を抑制していることが示唆される。また、本発明の電解液により、アルミニウム箔上に安定な皮膜が形成されていることが示唆される。本発明の電解液は、集電体などにアルミニウムを用いた蓄電装置に対し、好適な電解液といえる。

[0185] (実施例B-1-1)

実施例1-1の電解液を用いた実施例B-1-1のリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

[0186] 活物質である層状岩塩構造の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 94質量部、導電助剤であるアセチレンブラック3質量部、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量部を混合した。この混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを作製した。集電体として厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を準備した。このアルミニウム箔の表面に、ドクターブレードを用いて上記スラリーが膜状になるように塗布した。スラリーが塗布されたアルミニウム箔を 80°C で20分間乾燥することでN-メチル-2-ピロリドンを揮発により除去した。その後、このアルミニウム箔をプレスし接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 120°C 、6時間加熱乾燥して、活物質層が形成されたアルミニウム箔を得た。これを作用極とした。

[0187] 対極は金属Liとした。セパレータは、ガラス繊維ろ紙（GEヘルスケア

・ジャパン株式会社、型番 1825-055、Whatman ガラス繊維ろ紙（厚み 400 μ m）を用いた。

[0188] 作用極、対極、両極の間に挟装したセパレータ及び実施例 1-1 の電解液を電池ケース（宝泉株式会社製 CR2032 型コインセルケース）に収容し、ハーフセルを構成した。これを実施例 B-1-1 のリチウムイオン二次電池とした。

[0189] （実施例 B-1-3）

実施例 1-3 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-1-3 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0190] （実施例 B-1-5）

実施例 1-5 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-1-5 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0191] （実施例 B-2-1）

実施例 2-1 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-2-1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0192] （実施例 B-3-1）

実施例 3-1 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-3-1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0193] （実施例 B-4-1）

実施例 4-1 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-4-1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0194] （実施例 B-4-2）

実施例 4-2 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-4-2 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0195] （実施例 B-4-4）

実施例 4-4 の電解液を用いた以外は、実施例 B-1-1 と同様の方法で、実施例 B-4-4 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0196] （実施例 B-4-6）

実施例 4 - 6 の電解液を用いた以外は、実施例 B - 1 - 1 と同様の方法で、実施例 B - 4 - 6 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0197] (比較例 B - 2 - 1)

比較例 2 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 B - 1 - 1 と同様の方法で、比較例 B - 2 - 1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0198] (比較例 B - 3 - 1)

比較例 3 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 B - 1 - 1 と同様の方法で、比較例 B - 3 - 1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0199] (比較例 B - 4 - 1)

比較例 4 - 1 の電解液を用いた以外は、実施例 B - 1 - 1 と同様の方法で、比較例 B - 4 - 1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0200] (評価例 B - 1)

各リチウムイオン二次電池に対し、電圧 4.2 V まで定電流充電し、電圧 3.1 V まで定電流放電を行うとの 3.1 V - 4.2 V の充放電サイクルを、25℃、0.5 C レートの条件で、10 サイクル行った。初期放電容量、 $(\text{初期放電容量}) / (\text{初期充電容量})$ で算出される初期効率、及び、 $(10 \text{ サイクル後の放電容量}) / (\text{初期放電容量})$ で算出される容量維持率の結果を表 7 に示す。なお、ここでの記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。

[0201]

[表7]

	電解液の金属塩、有機溶媒 有機溶媒モル数／金属塩モル数	初期放電容量 (mA h)	初期効率	容量維持率
実施例 B-1-1	LiPF ₆ 、DMC 2	1.094	0.855	1.016
実施例 B-1-3	LiPF ₆ 、DMC 3	1.105	0.861	1.010
実施例 B-1-5	LiPF ₆ 、DMC 5.31	1.106	0.848	1.015
実施例 B-2-1	LiPF ₆ 、EMC 2.15	1.063	0.834	1.028
実施例 B-3-1	LiPF ₆ 、DEC 2.69	0.795	0.708	0.862
実施例 B-4-1	LiBF ₄ 、DMC 1.33	1.112	0.865	1.011
実施例 B-4-2	LiBF ₄ 、DMC 2	1.131	0.868	1.009
実施例 B-4-4	LiBF ₄ 、DMC 3	1.135	0.868	1.013
実施例 B-4-6	LiBF ₄ 、DMC 5.46	1.118	0.858	1.017
比較例 B-2-1	LiPF ₆ 、DMC 11.24	1.099	0.850	1.008
比較例 B-3-1	LiBF ₄ 、DMC 11.37	1.064	0.846	0.960
比較例 B-4-1	LiPF ₆ 、EC／EMC／DMC 10	1.116	0.847	1.001

[0202] 上記の結果から、本発明の電解液及び層状岩塩構造の正極活物質を具備する二次電池が、可逆的に充放電することが裏付けられた。特に、DMCを有する本発明の電解液を具備する二次電池は、従来の電解液を具備する二次電池と比較して、初期放電容量、初期効率及び容量維持率の全てが同等又は同等以上であった。

[0203] また、上記の実施例のリチウムイオン二次電池が可逆的に充放電したとの結果から、本発明の電解液は、層状岩塩構造の活物質と同様にリチウムサイトへのリチウム挿入脱離や吸脱着反応にて作用する正極活物質及び分極性電極材料に対し、可逆反応し得るといえる。かかる活物質には、上述した具体

的な正極活物質及び分極性材料の大半が該当すると推定される。

[0204] (評価例 B-2)

実施例 B-1-5、比較例 B-2-1、比較例 B-4-1 のリチウムイオン二次電池に対し、室温で、3.1 V から 4.2 V までの充電及び 4.2 V から 3.1 V までの放電を、0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C レートの順序で、各レートにつき 3 回ずつ行う充放電サイクル試験を行った。0.1 C レートでの放電容量に対する、各レートでの放電容量の比率を算出した結果を表 8 に示す。なお、ここでの記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。1 C とは一定電流において 1 時間で電池を完全充電又は放電させるために要する電流値を意味する。

[0205] [表 8]

	実施例 B-1-5	比較例 B-2-1	比較例 B-4-1
電解液の金属塩 有機溶媒 有機溶媒モル数/金属塩モル数	LiPF ₆ DMC 5.31	LiPF ₆ DMC 11.24	LiPF ₆ EC/EMC/DMC 10
0.2 C / 0.1 C	1.009	1.010	0.980
0.5 C / 0.1 C	0.981	0.976	0.943
1 C / 0.1 C	0.949	0.938	0.907
2 C / 0.1 C	0.910	0.891	0.856
5 C / 0.1 C	0.832	0.796	0.773
10 C / 0.1 C	0.702	0.653	0.656

[0206] 表 8 に示した結果から、実施例 B-1-5 のリチウムイオン二次電池は、各比較例のリチウムイオン二次電池と比較して、各レートにおける容量の低下が抑制されており、優れたレート特性を示した。本発明の電解液及び層状岩塩構造の正極活物質を具備する二次電池は、優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

[0207] (実施例 C-1-1)

実施例 1-1 の電解液を用いた実施例 C-1-1 のリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

[0208] 活物質である天然黒鉛 98 質量部、並びに結着剤であるスチレンブタジエンゴム 1 質量部及びカルボキシメチルセルロース 1 質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリーを作製した。集電体と

して厚み $20\mu\text{m}$ の銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して水を除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 100°C 、6時間加熱乾燥して、活物質層が形成された銅箔を得た。これを作用極とした。

[0209] 対極は金属Liとした。セパレータは、ガラス繊維ろ紙（GEヘルスケア・ジャパン株式会社、型番1825-055、Whatmanガラス繊維ろ紙 厚み $400\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0210] 作用極、対極、両極の間に挟装したセパレータ及び実施例1-1の電解液を電池ケース（宝泉株式会社製 CR2032型コインセルケース）に収容し、ハーフセルを構成した。これを実施例C-1-1のリチウムイオン二次電池とした。

[0211] （実施例C-1-3）

実施例1-3の電解液を用いた以外は、実施例C-1-1と同様の方法で、実施例C-1-3のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0212] （実施例C-1-5）

実施例1-5の電解液を用いた以外は、実施例C-1-1と同様の方法で、実施例C-1-5のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0213] （実施例C-2-1）

実施例2-1の電解液を用いた以外は、実施例C-1-1と同様の方法で、実施例C-2-1のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0214] （実施例C-3-1）

実施例3-1の電解液を用いた以外は、実施例C-1-1と同様の方法で、実施例C-3-1のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0215] （実施例C-4-4）

実施例4-4の電解液を用いた以外は、実施例C-1-1と同様の方法で、実施例C-4-4のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0216] （比較例C-2-1）

比較例 2-1 の電解液を用いた以外は、実施例 C-1-1 と同様の方法で、比較例 C-2-1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0217] (比較例 C-4-1)

比較例 4-1 の電解液を用いた以外は、実施例 C-1-1 と同様の方法で、比較例 C-4-1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0218] (評価例 C-1)

各リチウムイオン二次電池に対し、電圧 2.0 V まで定電流放電し、電圧 0.01 V まで定電流充電を行うとの 2.0 V-0.01 V の充放電サイクルを、25℃、0.5 C レートの条件で、10 サイクル行った。初期放電容量、(初期充電容量) / (初期放電容量) で算出される初期効率、及び、(10 サイクル後の放電容量) / (初期放電容量) で算出される容量維持率の結果を表 9 に示す。なお、ここでの記述は、対極を正極、作用極を負極とみなしている。

[0219] [表9]

	電解液の金属塩、有機溶媒 有機溶媒モル数／金属塩モル数	初期放電容量 (mAh)	初期効率	容量維持率
実施例 C-1-1	LiPF ₆ 、DMC 2	0.976	0.845	1.066
実施例 C-1-3	LiPF ₆ 、DMC 3	1.941	0.932	1.023
実施例 C-1-5	LiPF ₆ 、DMC 5.31	2.089	0.923	0.983
実施例 C-2-1	LiPF ₆ 、EMC 2.15	0.961	0.812	0.465
実施例 C-3-1	LiPF ₆ 、DEC 2.69	0.396	0.631	1.106
実施例 C-4-4	LiBF ₄ 、DMC 3	1.811	0.745	0.410
比較例 C-2-1	LiPF ₆ 、DMC 11.24	2.083	0.926	0.975
比較例 C-4-1	LiPF ₆ 、EC／EMC／DMC 10	2.111	0.949	0.989

[0220] 上記の結果から、本発明の電解液及び黒鉛を具備する二次電池が、可逆的

に充放電することが裏付けられた。特に、実施例C-1-3及び実施例C-1-5のリチウムイオン二次電池は、初期放電容量、初期効率及び容量維持率がバランスよく良い水準であった。これらの結果から、本発明の電解液のうち、金属塩が LiPF_6 、有機溶媒がDMCであり、有機溶媒モル数／金属塩モル数が2.5～8程度、より好適には4～8の電解液は、黒鉛を具備する負極に対し、好適に可逆反応し得るといえる。

[0221] 従来の技術常識では、黒鉛を具備する負極に対して、可逆的に充放電するためには、ECなどの環状カーボネートを有する電解液が必須と考えられていた。しかしながら、上記の結果のとおり、本発明の電解液であれば、黒鉛を具備する負極に対して、可逆的な充放電が可能であることが示され、しかも、本発明の電解液のうち、金属塩が LiPF_6 、有機溶媒がDMCであり、有機溶媒モル数／金属塩モル数が2.5～8程度の電解液は、従来のEC含有電解液と同程度の充放電特性を示すことが実証された。

[0222] 上記のとおり、本発明の電解液は、 Li 吸蔵時の到達電位が0V (vs Li/Li^+)と極めて低いために電解液を還元分解し易い黒鉛に対し、可逆的なリチウム吸脱着反応が可能であった。よって、本発明の電解液は、黒鉛よりもリチウム吸脱着反応電位が高く、電解液がより還元分解しにくい負極活物質や活性炭等の分極性材料についても、可逆的に反応し得るといえる。

[0223] また、評価例C-1で得られた2サイクル目以降における、実施例C-1-5のリチウムイオン二次電池の拡大した充放電曲線と、比較例C-4-1のリチウムイオン二次電池の拡大した充放電曲線との重ね書きを図11に示す。

[0224] 図11の充放電曲線を比較すると、実施例C-1-5の方が充電時のカーブが高電位で推移しており、また放電時のカーブが低電位で推移している。この現象は、実施例C-1-5のリチウムイオン二次電池における分極が小さいことを意味すると推察される。

[0225] (評価例C-2)

実施例C-1-5、比較例C-2-1、比較例C-4-1のリチウムイオ

ン二次電池に対し、室温で、0.01Vから2Vまでの放電及び2Vから0.01Vまでの充電を、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10Cレートの順序で、各レートにつき3回ずつ行う充放電サイクル試験を行った。0.1Cレートでの放電容量に対する、各レートでの放電容量の比率を算出した結果を表10に示す。なお、ここでの記述は、対極を正極、作用極を負極とみなしている。

[0226] [表10]

電解液の金属塩 有機溶媒 有機溶媒モル数／金属塩モル数	実施例C-1-5 LiPF ₆ DMC 5.31	比較例C-2-1 LiPF ₆ DMC 11.24	比較例C-4-1 LiPF ₆ EC/EMC/DMC 10
0.2C/0.1C	0.969	0.955	0.962
0.5C/0.1C	0.926	0.885	0.888
1C/0.1C	0.861	0.773	0.430
2C/0.1C	0.446	0.356	0.126
5C/0.1C	0.107	0.062	0.028
10C/0.1C	0.034	0.020	0.011

[0227] 表10に示した結果から、実施例C-1-5のリチウムイオン二次電池は、各比較例のリチウムイオン二次電池と比較して、各レートにおける容量の低下が抑制されており、優れたレート特性を示した。

[0228] さらに、評価例C-1での分極の大小の結果及び評価例C-2の結果を併せて考察すると、本発明の電解液のうち、金属塩がLiPF₆、有機溶媒がDMCであり、有機溶媒モル数／金属塩モル数が2.5～8程度、より好適には4～8の電解液を具備し、黒鉛を具備する二次電池は、分極が小さいために優れたレート特性を示したといえる。

[0229] (実施例D-1-5)

実施例1-5の電解液を用いた実施例D-1-5のリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

[0230] 正極活物質であるLi_{1.1}Ni_{5/10}Co_{3/10}Mn_{2/10}O₂を90質量部、導電助剤であるアセチレンブラック8質量部、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン2質量部を混合した。この混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを作製した。正極用集電体として厚み15μmのJIS A1000番系に該当するアルミニウム箔を準備した。こ

のアルミニウム箔の表面に、ドクターブレードを用いて上記スラリーが膜状になるように塗布した。スラリーが塗布されたアルミニウム箔を 80°C で 20 分間乾燥することで、N-メチル-2-ピロリドンを除去した。その後、このアルミニウム箔をプレスし接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 120°C 、6 時間加熱乾燥して、正極活物質層が形成されたアルミニウム箔を得た。これを正極とした。なお、正極活物質層は正極集電体上に塗工面単位面積あたり 6 mg/cm^2 で形成されており、また、正極活物質層の密度は 2.5 g/cm^3 であった。

[0231] 負極活物質として球状黒鉛 98 質量部、並びに結着剤であるスチレンブタジエンゴム 1 質量部及びカルボキシメチルセルロース 1 質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリーを作製した。負極用集電体として厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して水を除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 100°C 、6 時間加熱乾燥して、負極活物質層が形成された銅箔を得た。これを負極とした。なお、負極活物質層は負極集電体上に塗工面単位面積あたり 4 mg/cm^2 で形成されており、また、負極活物質層の密度は 1.1 g/cm^3 であった。

[0232] セパレータとして、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製多孔質膜を準備した。正極と負極とでセパレータを挟持し、極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに実施例 1-5 の電解液を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群及び電解液が密閉されたリチウムイオン二次電池を得た。これを実施例 D-1-5 のリチウムイオン二次電池とした。

[0233] (実施例 D-1-6)

実施例 1-6 の電解液を用いた以外は、実施例 D-1-5 と同様の方法で、実施例 D-1-6 のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0234] (評価例 D-1)

実施例 D-1-5 及び D-1-6 のリチウムイオン二次電池につき、温度 -10°C 、 0.5C レートの定電流にて 3.65V に調整した後、 3C レートで 10 秒の定電流充電をした。充電前後の電圧変化量及び電流値から、オームの法則により、充電時の直流抵抗を算出した。同様に、各リチウムイオン二次電池につき、温度 -10°C 、 0.5C レートの定電流にて 3.65V に調整した後、 3C レートで 2 秒の定電流放電をした。放電前後の電圧変化量及び電流値から、オームの法則により、放電時の直流抵抗を算出した。

[0235] (評価例 D-2)

実施例 D-1-5 及び D-1-6 のリチウムイオン二次電池につき、温度 25°C 、 1C レートでの定電流で 4.1V まで充電し、 1 分間休止した後、 1C レートでの定電流で 3.0V まで放電し、 1 分間休止するととの充放電サイクルを 100 サイクル繰り返した。容量維持率を以下の式で算出した。

容量維持率 (%) = $100 \times (100 \text{ サイクルでの放電容量}) / (\text{初回の放電容量})$

評価例 D-1 及び評価例 D-2 の結果を表 11 に示す。

[0236] [表11]

	電解液	充電時の 直流抵抗 (Ω)	放電時の 直流抵抗 (Ω)	容量維持率 (%)
実施例 D-1-5	実施例 1-5 ビニレンカーボネート非含有	8.0	6.7	82
実施例 D-1-6	実施例 1-6 ビニレンカーボネート含有	7.5	6.4	86

ビニレンカーボネートの有無の点で、電解液 1-5 と電解液 1-6 は、相違する。

[0237] 正極活物質として層状岩塩構造の化合物を具備し、負極活物質として黒鉛を具備する、本発明のリチウムイオン二次電池が、好適に作動することが裏付けられた。また、両リチウムイオン二次電池の結果から、本発明の電解液へのビニレンカーボネートの添加は、直流抵抗の低減や、容量維持率の向上に寄与するといえる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1－1）で表される鎖状カーボネート、下記一般式（1－2）で表されるエステル及び下記一般式（1－3）で表されるリン酸エステルから選択される特定有機溶媒が、

アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルミニウムをカチオンとし、ホウ素、炭素、酸素、ハロゲン、リン及びヒ素から選択される2又は3種類の元素で構成される化学構造をアニオンとする金属塩に対し、

モル比1～8で含まれること特徴とする電解液。

$R^{10}OCCOOR^{11}$ 一般式（1－1）

$R^{12}COOR^{13}$ 一般式（1－2）

$OP(OR^{14})(OR^{15})(OR^{16})$ 一般式（1－3）

（ R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ 、又は、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_gCl_hBr_iI_j$ のいずれかから選択される。 n は1以上の整数、 m は3以上の整数、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 i 、 j はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1=a+b+c+d+e$ 、 $2m=f+g+h+i+j$ を満たす。）

[請求項2] 前記特定有機溶媒が、電解液に含まれる全溶媒に対して、70体積％以上で含まれる請求項1に記載の電解液。

[請求項3] 前記特定有機溶媒が、電解液に含まれる全溶媒に対して、90体積％以上で含まれる請求項1又は2に記載の電解液。

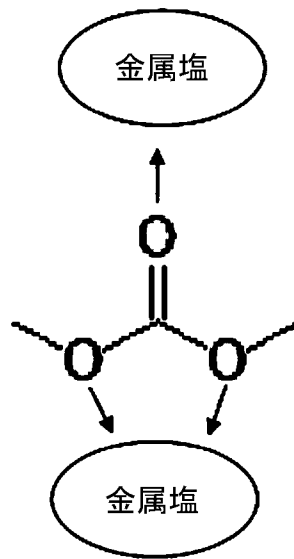
[請求項4] 前記 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} が以下のとおりである請求項1～3のいずれかに記載の電解液。

（ R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_b$ 、又は、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_g$ のいずれかから選択される。 n は1以上の整数、 m は3以上の整数、 a 、 b 、 f 、 g はそれぞれ独立に0以上の整数で

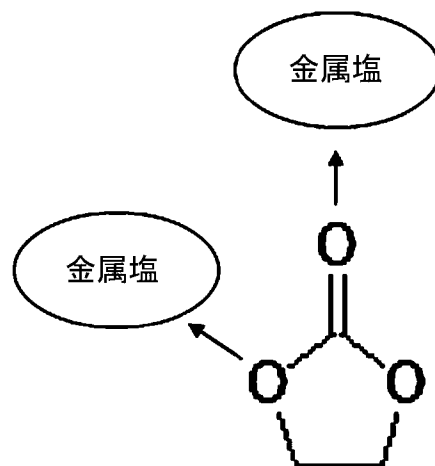
あり、 $2n + 1 = a + b$ 、 $2m = f + g$ を満たす。)

- [請求項5] 前記特定有機溶媒に関する n が 1 以上 6 以下の整数であり、 m が 3 以上 8 以下の整数である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電解液。
- [請求項6] 前記特定有機溶媒が前記一般式 (1-1) で表される鎖状カーボネートである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電解液。
- [請求項7] 前記金属塩のアニオンの化学構造が XO_4 、 AsX_6 、 PX_6 、 BX_4 、 $B(C_2O_4)_2$ のいずれか (X はハロゲンを意味する。) である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電解液。
- [請求項8] 前記金属塩のアニオンの化学構造が PF_6 又は BF_4 である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の電解液。
- [請求項9] 前記金属塩のアニオンの化学構造が PF_6 であり、前記モル比が 4 ～ 8 である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の電解液。
- [請求項10] 前記金属塩のアニオンの化学構造が BF_4 であり、前記モル比が 2 ～ 6 である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の電解液。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の電解液を具備する蓄電装置。
- [請求項12] 前記蓄電装置が二次電池又はキャパシタである請求項 11 に記載の蓄電装置。
- [請求項13] 前記特定有機溶媒がジメチルカーボネートであり、前記金属塩が $LiPF_6$ であり、前記モル比が 4 ～ 8 である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の電解液、及び、負極活物質として黒鉛を具備する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。

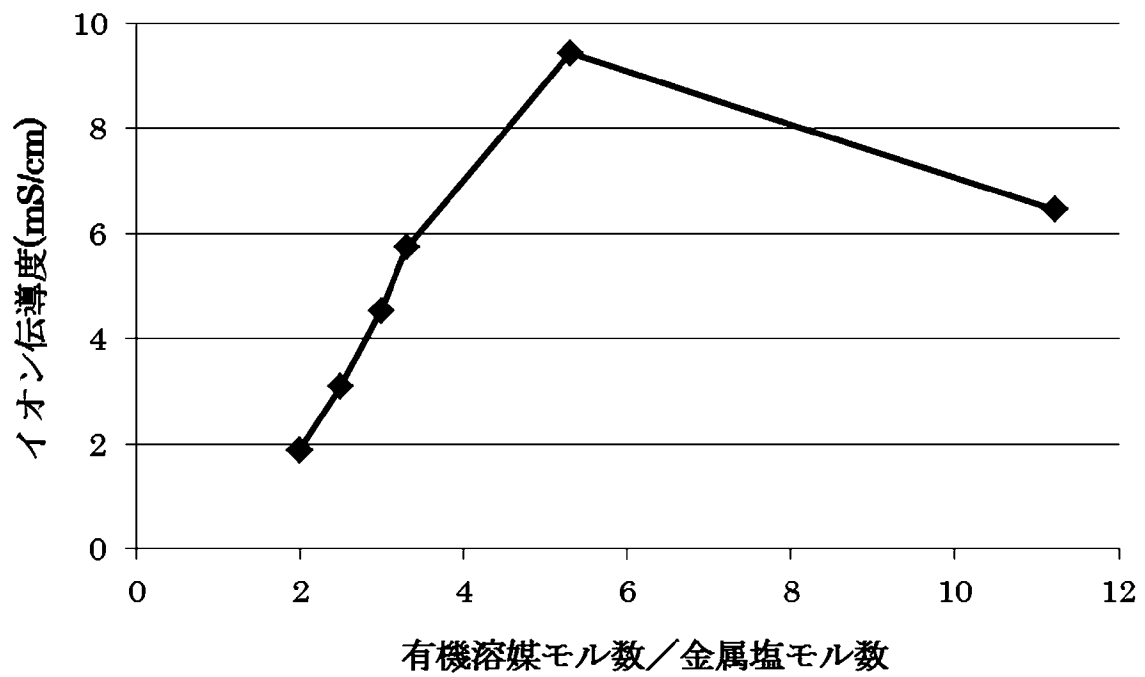
[図1]



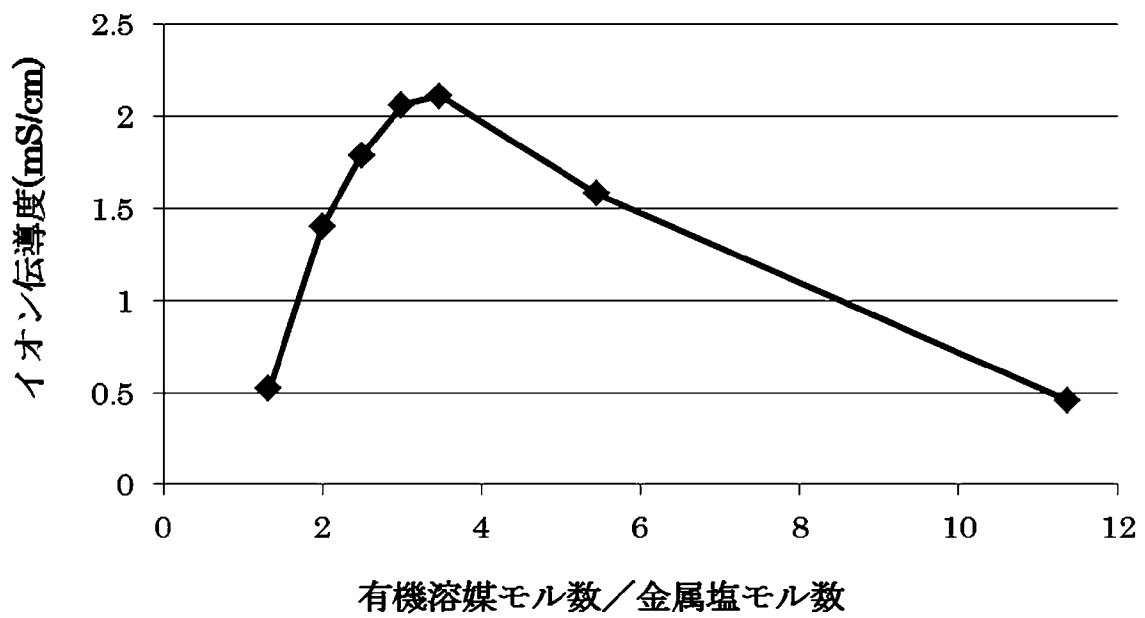
[図2]



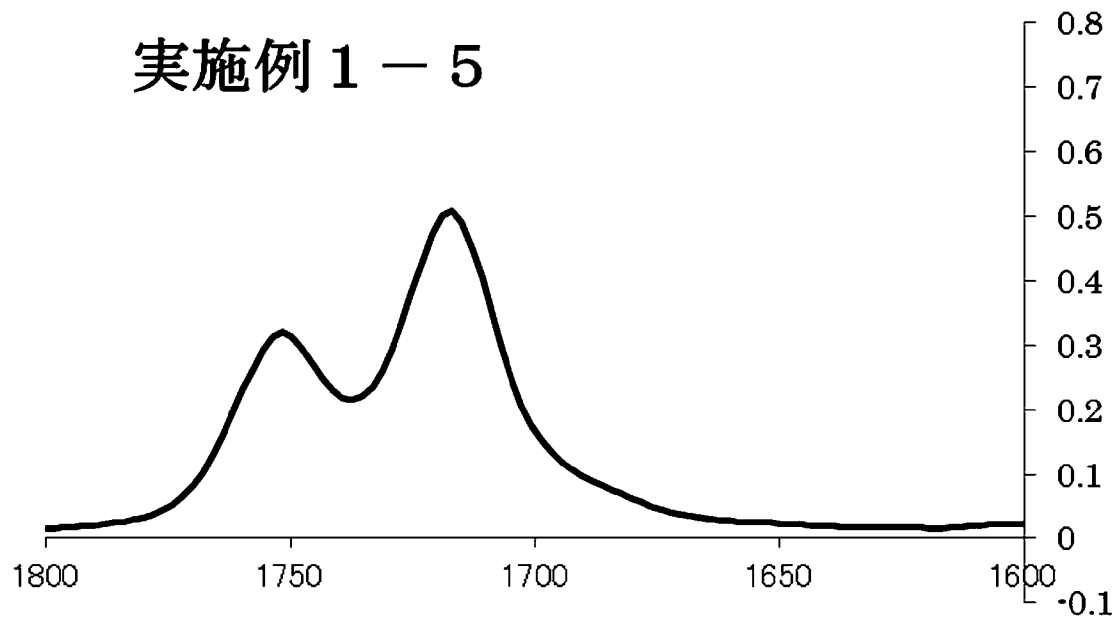
[図3]



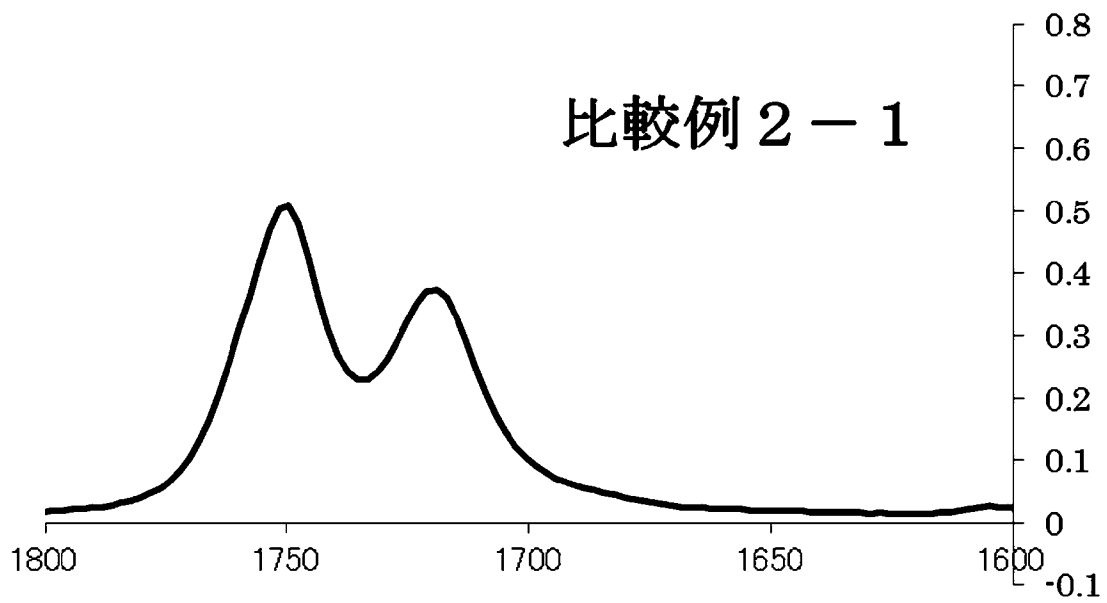
[図4]



[図5]

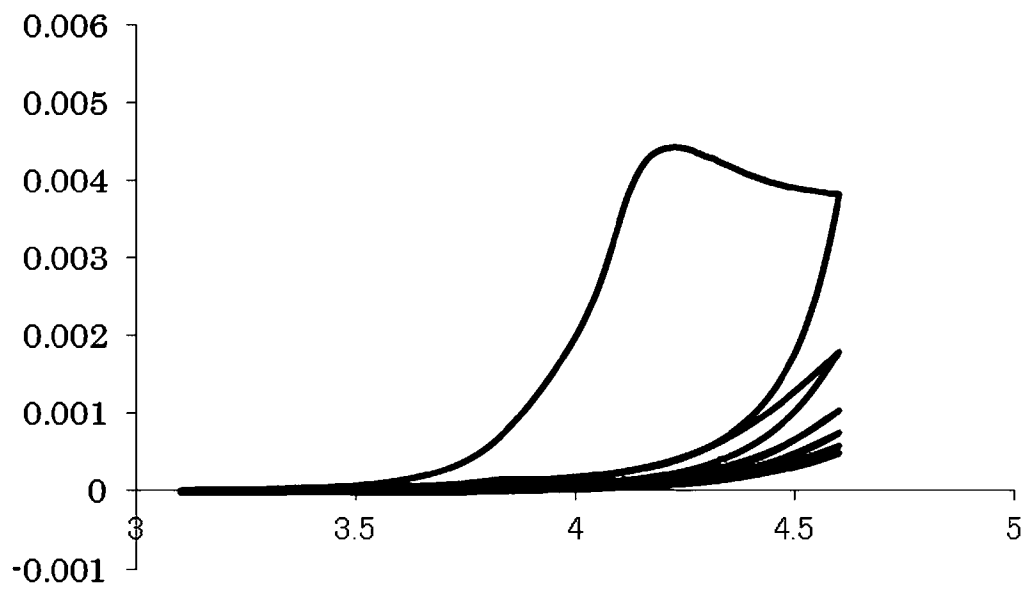


[図6]



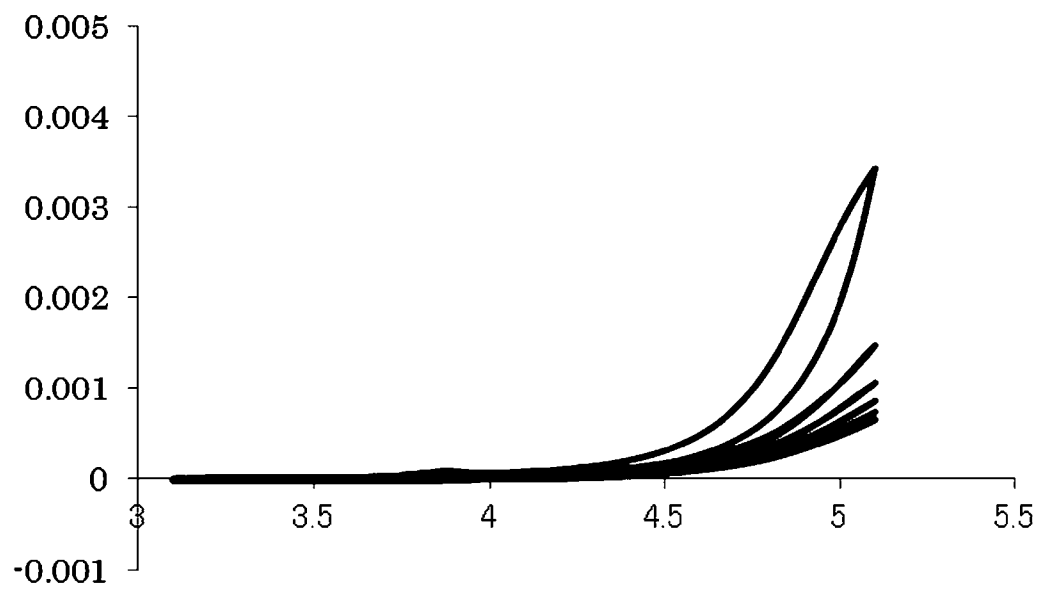
[図7]

実施例 A-1-5



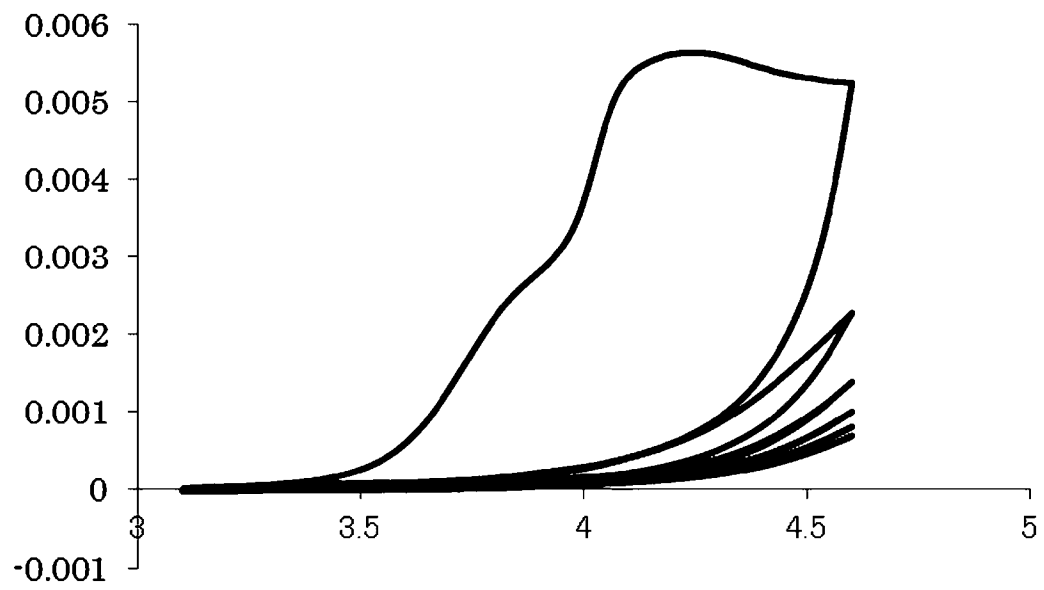
[図8]

実施例 A-1-5



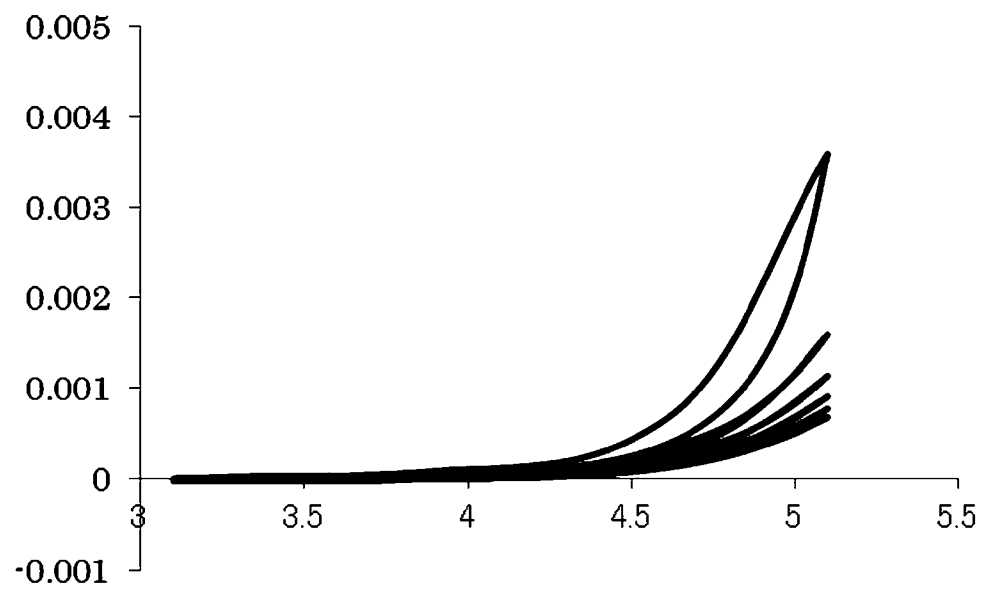
[図9]

比較例 A-4-1

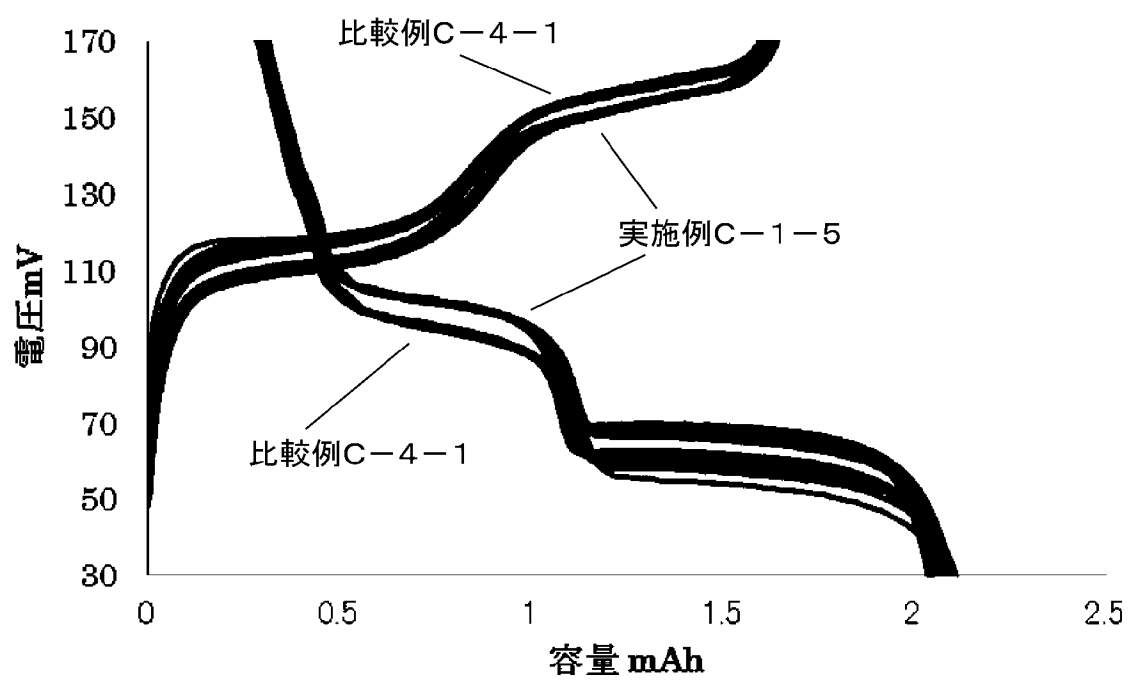


[図10]

比較例 A-4-1



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0569(2010.01)i, C07C69/96(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i,
H01G11/32(2013.01)i, H01G11/60(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i,
H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0569, C07C69/96, H01G11/06, H01G11/32, H01G11/60, H01G11/62,
H01M10/0525, H01M10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yuki NAGANO et al., "Ko Energy Mitsudo Dual Tanso Denchi no Tameno Ko Nodo Denkaieki (4) Ko Nodo-ka deno PF ₆ ⁻ no Sonyu Kyodo no Kento", Dai 53 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, The committee of Battery Technology, The Electrochemical Society of Japan, 13 November 2012 (13.11.2012), page 504	1-9, 11-13
X	JP 2014-112524 A (Ricoh Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0001], [0055] to [0058], [0069] & US 2015/0287537 A1 paragraphs [0001], [0127] to [0132], [0151] & WO 2014/073712 A1 & EP 2917955 A1 & CA 2890960 A1 & KR 10-2015-0083870 A & CN 104904056 A	1-8, 11, 12

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March 2016 (25.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-306538 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 28 November 1997 (28.11.1997), paragraph [0001]; example 1; paragraph [0059] (Family: none)	1-13
A	WO 2002/093666 A1 (FDK Corp.), 21 November 2002 (21.11.2002), page 1, lines 4 to 6; page 32, line 10 to page 33, line 14 & JP 4392169 B2 & US 2004/0131940 A1 paragraphs [0013], [0126], [0177] & US 2007/0015057 A1 & EP 1403944 A1 & CN 1526178 A	1-13
A	JP 11-233140 A (Sony Corp.), 27 August 1999 (27.08.1999), paragraphs [0027] to [0031] (Family: none)	1-13
A	JP 2013-222574 A (Panasonic Corp.), 28 October 2013 (28.10.2013), paragraph [0063] (Family: none)	1-13
A	WO 2012/063832 A1 (Ube Industries, Ltd.), 18 May 2012 (18.05.2012), paragraph [0034] & JP 5170350 B2 & JP 2013-77567 A & US 2013/0295467 A1 paragraph [0089] & EP 2639859 A1 & CA 2816994 A1 & CN 103201892 A & KR 10-2014-0040674 A	1-13
A	JP 2005-203120 A (Toyota Motor Corp.), 28 July 2005 (28.07.2005), (Family: none)	1-13
P,X	JP 2015-133312 A (The University of Tokyo), 23 July 2015 (23.07.2015), claims 1 to 3, 11 to 15 & WO 2015/045389 A1	1-13
P,X	JP 2015-088741 A (The University of Tokyo), 07 May 2015 (07.05.2015), tables 1, 3 & WO 2015/045389 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)i, C07C69/96(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/32(2013.01)i, H01G11/60(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0569, C07C69/96, H01G11/06, H01G11/32, H01G11/60, H01G11/62, H01M10/0525, H01M10/0568

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	永野 裕己 ほか、高エネルギー密度デュアル炭素電池のための高濃度電解液（４）高濃度下での PF_6^- の挿入挙動の検討，第 53 回電池討論会講演要旨集，（公社）電気化学会電池技術委員会，2012. 11. 13, p. 504	1-9, 11-13

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-112524 A (株式会社リコー) 2014. 06. 19, [0001], [0055] - [0058], [0069] & US 2015/0287537 A1, [0001], [0127]-[0132], [0151] & WO 2014/073712 A1 & EP 2917955 A1 & CA 2890960 A1 & KR 10-2015-0083870 A & CN 104904056 A	1-8, 11, 12
X	JP 9-306538 A (日本電信電話株式会社) 1997. 11. 28, [0001], [実施例 1], [0059] (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2002/093666 A1 (F D K株式会社) 2002. 11. 21, 第 1 頁第 4 行-第 6 行, 第 3 2 頁第 1 0 行-第 3 3 頁 1 4 行 & JP 4392169 B2 & US 2004/0131940 A1, [0013], [0126], [0177] & US 2007/0015057 A1 & EP 1403944 A1 & CN 1526178 A	1-13
A	JP 11-233140 A (ソニー株式会社) 1999. 08. 27, [0027] - [0031] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-222574 A (パナソニック株式会社) 2013. 10. 28, [0063] (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2012/063832 A1 (宇部興産株式会社) 2012. 05. 18, [0034] & JP 5170350 B2 & JP 2013-77567 A & US 2013/0295467 A1, [0089] & EP 2639859 A1 & CA 2816994 A1 & CN 103201892 A & KR 10-2014-0040674 A	1-13
A	JP 2005-203120 A (トヨタ自動車株式会社) 2005. 07. 28, (ファミリーなし)	1-13
P, X	JP 2015-133312 A (国立大学法人 東京大学) 2015. 07. 23, [請求項 1] - [請求項 3], [請求項 11] - [請求項 15] & WO 2015/045389 A1	1-13
P, X	JP 2015-088741 A (国立大学法人 東京大学) 2015. 05. 07, [表 1], [表 3] & WO 2015/045389 A1	1-13