

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5816998号
(P5816998)

(45) 発行日 平成27年11月18日(2015.11.18)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl.

F 1

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/052

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0569

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0568

請求項の数 13 (全 77 頁)

(21) 出願番号

特願2014-186295 (P2014-186295)

(22) 出願日

平成26年9月12日(2014.9.12)

(65) 公開番号

特開2015-133313 (P2015-133313A)

(43) 公開日

平成27年7月23日(2015.7.23)

審査請求日

平成26年9月25日(2014.9.25)

(31) 優先権主張番号

特願2013-198414 (P2013-198414)

(32) 優先日

平成25年9月25日(2013.9.25)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

(31) 優先権主張番号

特願2013-255075 (P2013-255075)

(32) 優先日

平成25年12月10日(2013.12.10)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

特許法第30条第2項適用 公益社団法人電気化学会創立80周年記念大会講演要旨集(平成25年3月29日) 公益社団法人電気化学会発行第234ページに発表

(73) 特許権者

504137912

国立大学法人 東京大学

東京都文京区本郷七丁目3番1号

(74) 代理人

110000604

特許業務法人 共立

(72) 発明者

山田 淳夫

東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

(72) 発明者

山田 裕貴

東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

(72) 発明者

河合 智之

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】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する塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含む電解液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムをカチオンとする塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含む電解液であって、

前記塩のアニオンの化学構造が下記一般式(7)で表され、

(R¹₃SO₂)(R¹₄SO₂)N 一般式(7)(R¹₃、R¹₄は、それぞれ独立に、C_nH_aF_bC₁_cB_r_dI_eである。

n、a、b、c、d、eはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+eを満たす。

また、R¹₃とR¹₄は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、2n=a+b+c+d+eを満たす。nは0~6の整数。上記R¹₃とR¹₄が結合して環を形成している場合には、nは1~8の整数。)前記電解液の振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒本来のピークの強度をI₀とし、前記ピークがシフトしたピークの強度をI_sとした場合、I_s>I₀であることを特徴とする電解液(ただし、前記塩としてLiN(SO₂CF₃)₂及び前記有機溶媒として1,2-ジアルコキシエタンを含む電解液、並びに、前記塩としてLiN(SO₂CF₃)₂及び前記有機溶媒としてアセトニトリルを含む電解液を除く。)。

【請求項2】

前記 I s と前記 I o の関係が $I_s > 2 \times I_o$ である請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 3】

前記 c、d、e が 0 である請求項 1 又は 2 に記載の電解液。

【請求項 4】

前記 n が 0 ~ 4 の整数。上記 $R^{1/3}$ と $R^{1/4}$ が結合して環を形成している場合には、n は 1 ~ 7 の整数。

である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 5】

前記 n が 0 ~ 2 の整数。上記 $R^{1/3}$ と $R^{1/4}$ が結合して環を形成している場合には、n は 1 ~ 3 の整数。

10

である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 6】

前記塩が、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 、 $FSO_2(CF_3SO_2)NLi$ 、 $(SO_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ 、 $(SO_2CF_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ 、 $FSO_2(CH_3SO_2)NLi$ 、 $FSO_2(C_2F_5SO_2)NLi$ 、又は $FSO_2(C_2H_5SO_2)NLi$ である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 7】

前記塩が $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 、 $FSO_2(CF_3SO_2)NLi$ 、 $(SO_2CF_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ 、又は $(SO_2CF_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電解液。

20

【請求項 8】

前記有機溶媒がニトリル類、カーボネート類、アミド類、イソシアネート類、エステル類、エポキシ類、オキサゾール類、ケトン類、酸無水物、スルホン類、スルホキシド類、ニトロ類、フラン類、環状エステル類、芳香族複素環類、複素環類、又は、リン酸エステル類である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 9】

前記有機溶媒がアセトニトリルである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 10】

30

前記有機溶媒が下記一般式 (10) で示される鎖状カーボネートから選択される請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電解液。

$R^{1/9}OCOOR^{2/0}$

一般式 (10)

($R^{1/9}$ 、 $R^{2/0}$ 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、a、b、c、d、e、m、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 11】

前記有機溶媒がジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート又はジエチルカーボネートから選択される請求項 1 ~ 8、10 のいずれかに記載の電解液。

40

【請求項 12】

前記電解液が電池用電解液である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電解液。

【請求項 13】

前記電解液がリチウムイオン二次電池用電解液である請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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する塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含む電解液に関する。

50

【背景技術】

【0002】

一般に、電池は、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 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 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、そして、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】

実際に、特許文献 1 には、 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、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 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。

【0004】

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。

【0005】

例えば、特許文献 3 には、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で含む電解液に対し、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 の濃度で含む電解液に対し、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】

【0006】

【特許文献 1】特開 2013-149477 号公報

【特許文献 2】特開 2013-134922 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】

【0007】

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 3 ~ 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。

【0008】

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、金属塩及び溶媒が新たな状態で存在する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】

【0009】

本発明者は数多くの試行錯誤を重ねながら鋭意検討を行った。そして、本発明者は、電解質としてのリチウム塩を通常以上添加した電解液が技術常識に反して溶液状態を維持することを発見した。そして、本発明者は、そのような電解液が電池の電解液として好適に作用することを知見した。さらに、本発明者が上記電解液の分析を行ったところ、IRスペクトル又はラマンスペクトルで観察されるピークにおいて特定の関係を示す電解液が、電池の電解液として特に有利であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明の電解液は、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す

10

20

30

40

50

る塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含む電解液であって、電解液の振動分光スペクトルにおける有機溶媒由来のピーク強度につき、有機溶媒本来のピークの強度を I_0 とし、有機溶媒本来のピークがシフトしたピークの強度を I_s とした場合、 $I_s > I_0$ であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の新規な電解液は、種々の電池特性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例3の電解液のIRスペクトルである。

10

【図2】実施例4の電解液のIRスペクトルである。

【図3】実施例7の電解液のIRスペクトルである。

【図4】実施例8の電解液のIRスペクトルである。

【図5】実施例10の電解液のIRスペクトルである。

【図6】比較例2の電解液のIRスペクトルである。

【図7】比較例4の電解液のIRスペクトルである。

【図8】アセトニトリルのIRスペクトルである。

【図9】(CF_3SO_2)₂NLiのIRスペクトルである。

【図10】(FSO_2)₂NLiのIRスペクトルである($2100 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$)。

20

【図11】実施例11の電解液のIRスペクトルである。

【図12】実施例12の電解液のIRスペクトルである。

【図13】実施例13の電解液のIRスペクトルである。

【図14】実施例14の電解液のIRスペクトルである。

【図15】実施例15の電解液のIRスペクトルである。

【図16】比較例6の電解液のIRスペクトルである。

【図17】ジメチルカーボネートのIRスペクトルである。

【図18】実施例16の電解液のIRスペクトルである。

【図19】実施例17の電解液のIRスペクトルである。

【図20】実施例18の電解液のIRスペクトルである。

30

【図21】比較例7の電解液のIRスペクトルである。

【図22】エチルメチルカーボネートのIRスペクトルである。

【図23】実施例19の電解液のIRスペクトルである。

【図24】実施例20の電解液のIRスペクトルである。

【図25】実施例21の電解液のIRスペクトルである。

【図26】比較例8の電解液のIRスペクトルである。

【図27】ジエチルカーボネートのIRスペクトルである。

【図28】(FSO_2)₂NLiのIRスペクトルである($1900 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)。

【図29】評価例7の急速充放電の繰り返しに対する応答性の結果である。

40

【図30】評価例8における実施例23のリチウムイオン二次電池の充電状態の正極と電解液を共存させた場合のDSCチャートである。

【図31】評価例8における比較例10のリチウムイオン二次電池の充電状態の正極と電解液を共存させた場合のDSCチャートである。

【図32】実施例26のハーフセルの充放電曲線である。

【図33】実施例27のハーフセルの充放電曲線である。

【図34】実施例28のハーフセルの充放電曲線である。

【図35】実施例29のハーフセルの充放電曲線である。

【図36】比較例13のハーフセルの充放電曲線である。

【図37】実施例8の電解液のラマンスペクトルである。

50

- 【図38】実施例9の電解液のラマンスペクトルである。
- 【図39】比較例4の電解液のラマンスペクトルである。
- 【図40】実施例11の電解液のラマンスペクトルである。
- 【図41】実施例13の電解液のラマンスペクトルである。
- 【図42】実施例15の電解液のラマンスペクトルである。
- 【図43】比較例6の電解液のラマンスペクトルである。
- 【図44】実施例30のハーフセルに対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図45】実施例30のハーフセルに対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。 10
- 【図46】実施例31のハーフセルに対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図47】実施例31のハーフセルに対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図48】実施例33のハーフセルに対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図49】実施例33のハーフセルに対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。 20
- 【図50】実施例34のハーフセルに対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図51】実施例34のハーフセルに対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図52】比較例14のハーフセルに対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図53】実施例31のハーフセルに対する電位(3.0~4.5V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図54】実施例31のハーフセルに対する電位(3.0~5.0V)と応答電流との関係を示すグラフである。 30
- 【図55】実施例32のハーフセルに対する電位(3.0~4.5V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図56】実施例32のハーフセルに対する電位(3.0~5.0V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図57】比較例15のハーフセルに対する電位(3.0~4.5V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図58】比較例15のハーフセルに対する電位(3.0~5.0V)と応答電流との関係を示すグラフである。
- 【図59】各電流レートにおける、実施例35のリチウムイオン二次電池の電圧カーブを示すグラフである。
- 【図60】各電流レートにおける、比較例16のリチウムイオン二次電池の電圧カーブを示すグラフである。 40
- 【図61】評価例18における、電池の複素インピーダンス平面プロットである。
- 【発明を実施するための形態】
- 【0013】
- 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および上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、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ます。
- 【0014】
- 本発明の電解液は、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す 50

る塩（以下、「金属塩」又は単に「塩」ということがある。）と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含む電解液であって、電解液の振動分光スペクトルにおける有機溶媒由来のピーク強度につき、有機溶媒本来のピーク波数におけるピークの強度を I_o とし、有機溶媒本来のピークが波数シフトしたピークの強度を I_s とした場合、 $I_s > I_o$ であることを特徴とする。

【0015】

なお、従来の電解液は、 I_s と I_o との関係が $I_s < I_o$ である。

【0016】

金属塩は、通常、電池の電解液に含まれる LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、などの電解質として用いられる化合物であれば良い。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。

10

【0017】

塩のアニオンの化学構造は、ハロゲン、ホウ素、窒素、酸素、硫黄又は炭素から選択される少なくとも1つの元素を含むと良い。ハロゲン又はホウ素を含むアニオンの化学構造を具体的に例示すると、 ClO_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 TaF_6 、 BF_4 、 SiF_6 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{B}(\text{o x a l a t e})_2$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- を挙げることができる。

20

【0018】

窒素、酸素、硫黄又は炭素を含むアニオンの化学構造について、以下、具体的に説明する。

【0019】

塩のアニオンの化学構造は、下記一般式(1)、一般式(2)又は一般式(3)で表される化学構造が好ましい。

【0020】

$(\text{R}^1\text{X}^1)(\text{R}^2\text{X}^2)\text{N}$ 一般式(1) 30
(R^1 は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 CN 、 SCN 、 OCN から選択される。

R^2 は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 CN 、 SCN 、 OCN から選択される。

40

また、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成しても良い。

X^1 は、 SO_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{R}^a\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{R}^b\text{P}=\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{Si}=\text{O}$ から選択される。

X^2 は、 SO_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{R}^c\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{R}^d\text{P}=\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{Si}=\text{O}$ から選択される。

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されてい

50

ても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、O H、S H、C N、S C N、O C Nから選択される。

また、R^a、R^b、R^c、R^dは、R¹又はR²と結合して環を形成しても良い。)

【0021】

R³X³Y

一般式(2)

(R³は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、C N、S C N、O C Nから選択される。

X³は、S O₂、C = O、C = S、R^eP = O、R^fP = S、S = O、S i = Oから選択される。

R^e、R^fは、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、O H、S H、C N、S C N、O C Nから選択される。

また、R^e、R^fは、R³と結合して環を形成しても良い。

Yは、O、Sから選択される。)

【0022】

(R⁴X⁴)(R⁵X⁵)(R⁶X⁶)C

一般式(3)

(R⁴は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、C N、S C N、O C Nから選択される。

R⁵は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、C N、S C N、O C Nから選択される。

R⁶は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、C N、S C N、O C Nから選択される。

10

20

30

40

50

また、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち、いずれか2つ又は3つが結合して環を形成しても良い。

X^4 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^gP=O$ 、 $R^hP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

X^5 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^iP=O$ 、 $R^jP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

X^6 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^kP=O$ 、 $R^lP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 、 R^l は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されても良いアルキル基、置換基で置換されても良いシクロアルキル基、置換基で置換されても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されても良い芳香族基、置換基で置換されても良い複素環基、置換基で置換されても良いアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和チオアルコキシ基、 OH 、 SH 、 CN 、 SCN 、 OCN から選択される。

また、 R^g 、 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^k 、 R^l は、 R^4 、 R^5 又は R^6 と結合して環を形成しても良い。)

【0023】

上記一般式(1)～(3)で表される化学構造における、「置換基で置換されても良い」との文言について説明する。例えば「置換基で置換されても良いアルキル基」であれば、アルキル基の水素の一つ若しくは複数が置換基で置換されているアルキル基、又は、特段の置換基を有さないアルキル基を意味する。

【0024】

「置換基で置換されても良い」との文言における置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、不飽和シクロアルキル基、芳香族基、複素環基、ハロゲン、 OH 、 SH 、 CN 、 SCN 、 OCN 、ニトロ基、アルコキシ基、不飽和アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、シリル基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が2つ以上ある場合、置換基は同一でも異なっていてもよい。

【0025】

塩のアニオンの化学構造は、下記一般式(4)、一般式(5)又は一般式(6)で表される化学構造がより好ましい。

【0026】

$(R^7X^7)(R^8X^8)N$ 一般式(4)

$(R^7, R^8$ は、それぞれ独立に、 $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e(CN)_f(SCN)_g(OCN)_h$ である。

n 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

また、 R^7 と R^8 は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、 $2n = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

X^7 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^mP=O$ 、 $R^nP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

X^8 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^oP=O$ 、 $R^pP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

10

20

30

40

50

R^m 、 R^n 、 R^o 、 R^p は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されても良いアルキル基、置換基で置換されても良いシクロアルキル基、置換基で置換されても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されても良い芳香族基、置換基で置換されても良い複素環基、置換基で置換されても良いアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和チオアルコキシ基、 OH 、 SH 、 CN 、 SCN 、 OCN から選択される。

また、 R^m 、 R^n 、 R^o 、 R^p は、 R^7 又は R^8 と結合して環を形成しても良い。)

【0027】

$R^9 X^9 Y$ 一般式(5)

10

(R^9 は、 $C_n H_a F_b Cl_c Br_d I_e (CN)_f (SCN)_g (OCN)_h$ である。
 n 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

X^9 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^q P=O$ 、 $R^r P=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

R^q 、 R^r は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されても良いアルキル基、置換基で置換されても良いシクロアルキル基、置換基で置換されても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されても良い芳香族基、置換基で置換されても良い複素環基、置換基で置換されても良いアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和チオアルコキシ基、 OH 、 SH 、 CN 、 SCN 、 OCN から選択される。

20

また、 R^q 、 R^r は、 R^9 と結合して環を形成しても良い。

Y は、 O 、 S から選択される。)

【0028】

$(R^{10} X^{10}) (R^{11} X^{11}) (R^{12} X^{12}) C$ 一般式(6)

(R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ独立に、 $C_n H_a F_b Cl_c Br_d I_e (CN)_f (SCN)_g (OCN)_h$ である。

n 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

30

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} のうちいずれか2つが結合して環を形成しても良く、その場合、環を形成する基は $2n = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} の3つが結合して環を形成しても良く、その場合、3つのうち2つの基が $2n = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たし、1つの基が $2n-1 = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

X^{10} は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^s P=O$ 、 $R^t P=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

X^{11} は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^u P=O$ 、 $R^v P=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

X^{12} は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^w P=O$ 、 $R^x P=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

40

R^s 、 R^t 、 R^u 、 R^v 、 R^w 、 R^x は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されても良いアルキル基、置換基で置換されても良いシクロアルキル基、置換基で置換されても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されても良い芳香族基、置換基で置換されても良い複素環基、置換基で置換されても良いアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されても良い不飽和チオアルコキシ基、 OH 、 SH 、 CN 、 SCN 、 OCN から選択される。

また、 R^s 、 R^t 、 R^u 、 R^v 、 R^w 、 R^x は、 R^{10} 、 R^{11} 又は R^{12} と結合して

50

環を形成しても良い。)

【0029】

上記一般式(4)～(6)で表される化学構造において、「置換基で置換されていても良い」との文言の意味は、上記一般式(1)～(3)で説明したのと同義である。

【0030】

上記一般式(4)～(6)で表される化学構造において、nは0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましく、0～2の整数が特に好ましい。なお、上記一般式(4)～(6)で表される化学構造の、R⁷とR⁸が結合、又は、R¹⁰、R¹¹、R¹²が結合して環を形成している場合には、nは1～8の整数が好ましく、1～7の整数がより好ましく、1～3の整数が特に好ましい。

10

【0031】

塩のアニオンの化学構造は、下記一般式(7)、一般式(8)又は一般式(9)で表されるものがさらに好ましい。

【0032】

(R¹³SO₂)(R¹⁴SO₂)N 一般式(7)

(R¹³、R¹⁴は、それぞれ独立に、C_nH_aF_bC_{1c}B_r_dI_eである。

n、a、b、c、d、eはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+eを満たす。

また、R¹³とR¹⁴は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、2n=a+b+c+d+eを満たす。)

20

【0033】

R¹⁵SO₃ 一般式(8)

(R¹⁵は、C_nH_aF_bC_{1c}B_r_dI_eである。

n、a、b、c、d、eはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+eを満たす。)

【0034】

(R¹⁶SO₂)(R¹⁷SO₂)(R¹⁸SO₂)C 一般式(9)

(R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸は、それぞれ独立に、C_nH_aF_bC_{1c}B_r_dI_eである。

n、a、b、c、d、eはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+eを満たす。)

30

R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸のうちいずれか2つが結合して環を形成しても良く、その場合、環を形成する基は2n=a+b+c+d+eを満たす。また、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸の3つが結合して環を形成しても良く、その場合、3つのうち2つの基が2n=a+b+c+d+eを満たし、1つの基が2n-1=a+b+c+d+eを満たす。)

上記一般式(7)～(9)で表される化学構造において、nは0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましく、0～2の整数が特に好ましい。なお、上記一般式(7)～(9)で表される化学構造の、R¹³とR¹⁴が結合、又は、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸が結合して環を形成している場合には、nは1～8の整数が好ましく、1～7の整数がより好ましく、1～3の整数が特に好ましい。

【0035】

また、上記一般式(7)～(9)で表される化学構造において、a、c、d、eが0のものが好ましい。

【0036】

金属塩は、(CF₃SO₂)₂NLi(以下、「LiTFS」)ということがある。)、(FSO₂)₂NLi(以下、「LiFSA」)ということがある。)、(C₂F₅SO₂)₂NLi、FSO₂(CF₃SO₂)NLi、(SO₂CF₂CF₂SO₂)NLi、(SO₂CF₂CF₂SO₂)NLi、FSO₂(C₂F₅SO₂)NLi、又はFSO₂(C₂H₅SO₂)NLiが特に好ましい。

【0037】

50

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】

ヘテロ元素を有する有機溶媒としては、ヘテロ元素が窒素、酸素、硫黄、ハロゲンから選択される少なくとも1つである有機溶媒が好ましく、ヘテロ元素が窒素又は酸素から選択される少なくとも1つである有機溶媒がより好ましい。また、ヘテロ元素を有する有機溶媒としては、NH基、NH₂基、OH基、SH基などのプロトン供与基を有さない、非プロトン性溶媒が好ましい。

【0039】

ヘテロ元素を有する有機溶媒（以下、単に「有機溶媒」ということがある。）を具体的に例示すると、アセトニトリル、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、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、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、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、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、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、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-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、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル類を挙げることができる。

【0040】

有機溶媒として、下記一般式(10)で示される鎖状カーボネートを挙げができる。

【0041】

$R^{1,9}OCOOR^{2,0}$ 一般式(10)
(R^{1,9}、R^{2,0}は、それぞれ独立に、鎖状アルキルであるC_nH_aF_bC_l_cB_r_dI_e、又は、環状アルキルを化学構造に含むC_mH_fF_gC_l_hB_r_iI_jのいずれかから選択される。n、a、b、c、d、e、m、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。)

【0042】

上記一般式(10)で表される鎖状カーボネートにおいて、nは1~6の整数が好ましく、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。また、上記一般式(10)で表される鎖状カーボネートのうち、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。）が特に好ましい。

【0043】

有機溶媒としては、比誘電率が2.0以上又はドナー性のエーテル酸素を有する溶媒が好ましく、そのような有機溶媒として、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニト

10

20

30

40

50

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、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、N, N -ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド、スルホランを挙げることができ、特に、アセトニトリル（以下、「AN」ということがある。）、1, 2 -ジメトキシエタン（以下、「DME」ということがある。）が好ましい。

【0044】

これらの有機溶媒は単独で電解液に用いても良いし、複数を併用しても良い。

【0045】

本発明の電解液は、その振動分光スペクトルにおいて、電解液に含まれる有機溶媒由来のピーク強度につき、有機溶媒本来のピークの強度を I_0 とし、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、 $I_s > I_0$ であることを特徴とする。すなわち、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、上記2つのピーク強度の関係は $I_s > I_0$ となる。

【0046】

ここで、「有機溶媒本来のピーク」とは、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の強度 I_0 の値と、シフトピークの強度 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。

【0047】

本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、有機溶媒本来のピークがシフトした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、本発明の電解液にヘテロ元素を有する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_0 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_0 の関係を判断してもよい。

【0048】

なお、ヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた電解液の振動分光スペクトルにおいては、カチオンと最も配位し易い有機溶媒（以下、「優先配位溶媒」ということがある。）のピークが他に優先してシフトする。ヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた電解液において、ヘテロ元素を有する有機溶媒全体に対する優先配位溶媒の質量%は、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、80%以上が特に好ましい。また、ヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた電解液において、ヘテロ元素を有する有機溶媒全体に対する優先配位溶媒の体積%は、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0049】

本発明の電解液の振動分光スペクトルにおける上記2つのピーク強度の関係は、 $I_s > 2 \times I_0$ の条件を満たすことが好ましく、 $I_s > 3 \times I_0$ の条件を満たすことがより好ましく、 $I_s > 5 \times I_0$ の条件を満たすことがさらに好ましく、 $I_s > 7 \times I_0$ の条件を満たすことが特に好ましい。最も好ましいのは、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、有機溶媒本来のピークの強度 I_0 が観察されず、シフトピークの強度 I_s が観察される電解液である。当該電解液においては、電解液に含まれる有機溶媒の分子すべてが金属塩と完全に溶媒和していることを意味する。本発明の電解液は、電解液に含まれる有機溶媒の分子すべてが金属塩と完全に溶媒和している状態（ $I_0 = 0$ の状態）が最も好ましい。

【0050】

10

20

30

40

50

本発明の電解液においては、金属塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒（又は優先配位溶媒）が、相互作用を及ぼしていると推定される。具体的には、金属塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒（又は優先配位溶媒）のヘテロ元素とが、配位結合を形成し、金属塩とヘテロ元素を有する有機溶媒（又は優先配位溶媒）からなる安定なクラスターを形成していると推定される。このクラスターは、後述する実施例の結果からみて、概ね、金属塩1分子に対し、ヘテロ元素を有する有機溶媒（又は優先配位溶媒）2分子が配位することにより形成されていると推定される。この点を考慮すると、本発明の電解液における、金属塩1モルに対するヘテロ元素を有する有機溶媒（又は優先配位溶媒）のモル範囲は、1.4モル以上3.5モル未満が好ましく、1.5モル以上3.1モル以下がより好ましく、1.6モル以上3モル以下がさらに好ましい。

10

【0051】

本発明の電解液においては、概ね、金属塩1分子に対し、ヘテロ元素を有する有機溶媒（又は優先配位溶媒）2分子が配位することによりクラスター形成されていると推定されるため、本発明の電解液の濃度（mol/L）は、金属塩及び有機溶媒それぞれの分子量と、溶液にした場合の密度に依存する。そのため、本発明の電解液の濃度を一概に規定することは適当でない。

【0052】

本発明の電解液の濃度（mol/L）を表1に個別に例示する。

【0053】

【表1】

20

金属塩	有機溶媒	濃度 (mol/L)
LiTFS	DME	2.2~3.4
LiTFS	AN	3.2~4.9
LiFSA	DME	2.6~4.1
LiFSA	AN	3.9~6.0
LiFSA	DMC	2.3~4.5
LiFSA	EMC	2.0~3.8
LiFSA	DEC	1.8~3.6

【0054】

30

クラスターを形成している有機溶媒と、クラスターの形成に関与していない有機溶媒とは、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有機溶媒由来のピーク（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。すなわち、シフトピークは、クラスターを形成している有機溶媒のピークに相当する。

【0055】

振動分光スペクトルとしては、IRスペクトル又はラマンスペクトルを挙げができる。IR測定の測定方法としては、ヌジョール法、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ができる。IR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、IsとIo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IR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。

40

【0056】

ここで、金属塩としてLiTFS、有機溶媒としてアセトニトリルを含む本発明の電解液におけるピークにつき、具体的に説明する。

【0057】

アセトニトリルのみをIR測定した場合、C及びN間の三重結合の伸縮振動に由来する

50

ピークが通常 $2100 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観察される。

【0058】

ここで、従来の技術常識に従い、アセトニトリル溶媒に対し LiTFS Aを1mol/Lの濃度で溶解して電解液とした場合を想定する。アセトニトリル1Lは約19molに該当するので、従来の電解液1Lには、1molのLiTFS Aと19molのアセトニトリルが存在する。そうすると、従来の電解液においては、LiTFS Aと溶媒和している(Liに配位している)アセトニトリルと同時に、LiTFS Aと溶媒和していない(Liに配位していない)アセトニトリルが多数存在する。さて、LiTFS Aと溶媒和しているアセトニトリル分子と、LiTFS Aと溶媒和していないアセトニトリル分子とは、アセトニトリル分子の置かれている環境が異なるので、IRスペクトルにおいては、両者のアセトニトリルピークが区別して観察される。より具体的には、LiTFS Aと溶媒和していないアセトニトリルのピークは、アセトニトリルのみをIR測定した場合と同様の位置(波数)に観察されるが、他方、LiTFS Aと溶媒和しているアセトニトリルのピークは、ピーク位置(波数)が高波数側にシフトして観察される。

【0059】

そして、従来の電解液の濃度においては、LiTFS Aと溶媒和していないアセトニトリルが多数存在するのであるから、従来の電解液の振動分光スペクトルにおいて、アセトニトリル本来のピークの強度I₀と、アセトニトリル本来のピークがシフトしたピークの強度I_sとの関係は、I_s < I₀となる。

【0060】

他方、本発明の電解液は従来の電解液と比較してLiTFS Aの濃度が高く、かつ、電解液においてLiTFS Aと溶媒和している(クラスターを形成している)アセトニトリル分子の数が、LiTFS Aと溶媒和していないアセトニトリル分子の数よりも多い。そうすると、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおける、アセトニトリル本来のピークの強度I₀と、アセトニトリル本来のピークがシフトしたピークの強度I_sとの関係は、I_s > I₀となる。

【0061】

表2に、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、I₀及びI_sの算出に有用と考えられる有機溶媒の波数と、その帰属を例示する。なお、振動分光スペクトルの測定装置、測定環境、測定条件に因って、観察されるピークの波数が以下の波数と異なる場合があることを付け加えておく。

【0062】

【表2】

有機溶媒	波数 (cm ⁻¹)	帰属
エチレンカーボネート	1769	C及びO間の二重結合
プロピレンカーボネート	1829	C及びO間の二重結合
無水酢酸	1785、1826	C及びO間の二重結合
アセトン	1727	C及びO間の二重結合
アセトニトリル	2250	C及びN間の三重結合
アセトニトリル	899	C-C単結合
DME	1099	C-O単結合
DME	1124	C-O単結合
N, N-ジメチルホルムアミド	1708	C及びO間の二重結合
γ-ブチロラクトン	1800	C及びO間の二重結合
ニトロプロパン	1563	N及びO間の二重結合
ピリジン	977	不明
ジメチルスルホキシド	1017	S及びO間の二重結合

【0063】

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

10

20

30

40

50

、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有機溶媒の波数と、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、Gaussisan09（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、表2の記載、公知のデータ、コンピュータでの計算結果を参考にして、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。

【0064】

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り、かつ、金属塩濃度が高いため、電解液中の金属イオン輸送速度の向上（特に、金属がリチウムの場合、リチウム輸率の向上）、電極と電解液界面の反応速度の向上、電池のハイレート充放電時に起こる電解液の塩濃度の偏在の緩和、電気二重層容量の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、ヘテロ元素を有する有機溶媒の大半が金属塩とクラスターを形成していることから、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。

【0065】

また、本発明の電解液の粘度は、従来の電解液の粘度と比較して高い。このため、本発明の電解液を用いた二次電池であれば、仮に電池が破損したとしても、電解液漏れが抑制される。また、従来の電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、高速充放電サイクル時に容量減少が顕著であった。その理由の一つとして、急速に充放電を繰り返した際の電解液中に生じたLi濃度ムラに因り、電極との反応界面に十分な量のLiを電解液が供給できなくなったこと、つまり、電解液のLi濃度の偏在が考えられる。しかしながら、本発明の電解液の金属濃度は、従来の電解液に対して高い。例えば本発明の電解液の好ましいLi濃度は、一般的な電解液のLi濃度の2～5倍程度である。このようにLiを高濃度で含む本発明の電解液においては、Liの偏在が軽減されると考えられ、その結果、高速充放電サイクル時の容量低下が抑制されると考えられる。また、本発明の電解液が高粘度であることにより、電極界面における電解液の保液性が向上し、電極界面で電解液が不足する状態（いわゆる液枯れ状態）を抑制することも、高速充放電サイクル時の容量低下が抑制された一因と考えられる。

【0066】

本発明の電解液の粘度（mPa・s）について述べると、 $10 < < 500$ の範囲が好ましく、 $12 < < 400$ の範囲がより好ましく、 $15 < < 300$ の範囲がさらに好ましく、 $18 < < 150$ の範囲が特に好ましく、 $20 < < 140$ の範囲が最も好ましい。

【0067】

また、電解液のイオン伝導度（mS/cm）は高ければ高いほど、電解液中でイオンが移動し易い。このため、このような電解液は優れた電池の電解液となり得る。本発明の電解液のイオン伝導度（mS/cm）について述べると、 1 であるのが好ましい。本発明の電解液のイオン伝導度（mS/cm）につき、あえて、上限を含めた好適な範囲を示すと、 $2 < < 200$ の範囲が好ましく、 $3 < < 100$ の範囲がより好ましく、 $4 < < 50$ の範囲がさらに好ましく、 $5 < < 35$ の範囲が特に好ましい。

【0068】

ところで、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つた場所には、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。そして、こ

10

20

30

40

50

のことにつきましては、本発明の電解液を有する二次電池の反応速度は高いと考えられる。

【0069】

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である。よって、本発明の電解液の製造方法においては、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。

【0070】

金属塩と有機溶媒の種類に因り、本発明の電解液は、従来考えられてきた飽和溶解度を超えて金属塩が有機溶媒に溶解している液体を包含する。そのような本発明の電解液の製造方法は、ヘテロ元素を有する有機溶媒と金属塩とを混合し、金属塩を溶解して、第1電解液を調製する第1溶解工程と、攪拌及び／又は加温条件下、前記第1電解液に前記金属塩を加え、前記金属塩を溶解し、過飽和状態の第2電解液を調製する第2溶解工程と、攪拌及び／又は加温条件下、前記第2電解液に前記金属塩を加え、前記金属塩を溶解し、第3電解液を調製する第3溶解工程を含む。

10

【0071】

ここで、上記「過飽和状態」とは、攪拌及び／又は加温条件を解除した場合、又は、振動等の結晶核生成エネルギーを与えた場合に、電解液から金属塩結晶が析出する状態のことを意味する。第2電解液は「過飽和状態」であり、第1電解液及び第3電解液は「過飽和状態」でない。

20

【0072】

換言すると、本発明の電解液の上記製造方法は、熱力学的に安定な液体状態であり従来の金属塩濃度を包含する第1電解液を経て、熱力学的に不安定な液体状態の第2電解液を経由し、そして、熱力学的に安定な新たな液体状態の第3電解液、すなわち本発明の電解液となる。

30

【0073】

安定な液体状態の第3電解液は通常の条件で液体状態を保つことから、第3電解液においては、例えば、リチウム塩1分子に対し有機溶媒2分子で構成されこれらの分子間の強い配位結合によって安定化されたクラスターがリチウム塩の結晶化を阻害していると推定される。

【0074】

第1溶解工程は、ヘテロ原子を有する有機溶媒と金属塩とを混合し、金属塩を溶解して、第1電解液を調製する工程である。

【0075】

ヘテロ原子を有する有機溶媒と金属塩とを混合するためには、ヘテロ原子を有する有機溶媒に対し金属塩を加えても良いし、金属塩に対しヘテロ原子を有する有機溶媒を加えても良い。

【0076】

第1溶解工程は、攪拌及び／又は加温条件下で行われるのが好ましい。攪拌速度については適宜設定すればよい。加温条件については、ウォーターバス又はオイルバスなどの恒温槽で適宜制御するのが好ましい。金属塩の溶解時には溶解熱が発生するので、熱に不安定な金属塩を用いる場合には、温度条件を厳密に制御することが好ましい。また、あらかじめ、有機溶媒を冷却しておいても良いし、第1溶解工程を冷却条件下で行ってもよい。

40

【0077】

第1溶解工程と第2溶解工程は連続して実施しても良いし、第1溶解工程で得た第1電解液を一旦保管（静置）しておき、一定時間経過した後に、第2溶解工程を実施しても良い。

【0078】

第2溶解工程は、攪拌及び／又は加温条件下、第1電解液に金属塩を加え、金属塩を溶解し、過飽和状態の第2電解液を調製する工程である。

50

【0079】

第2溶解工程は、熱力学的に不安定な過飽和状態の第2電解液を調製するため、攪拌及び／又は加温条件下で行うことが必須である。ミキサー等の攪拌器を伴った攪拌装置で第2溶解工程を行うことにより、攪拌条件下としても良いし、攪拌子と攪拌子を動作させる装置（スターラー）を用いて第2溶解工程を行うことにより、攪拌条件下としても良い。加温条件については、ウォーターバス又はオイルバスなどの恒温槽で適宜制御するのが好みしい。もちろん、攪拌機能と加温機能を併せ持つ装置又はシステムを用いて第2溶解工程を行うことが特に好みしい。なお、本発明の電解液の製造方法でいう加温とは、対象物を常温（25）以上の温度に温めることを指す。加温温度は30以上であるのがより好みしく、35以上であるのがさらに好みしい。また、加温温度は、有機溶媒の沸点よりも低い温度であるのが良い。

10

【0080】

第2溶解工程において、加えた金属塩が十分に溶解しない場合には、攪拌速度の増加及び／又はさらなる加温を実施する。この場合には、第2溶解工程の電解液にヘテロ原子を有する有機溶媒を少量加えてよい。

【0081】

第2溶解工程で得た第2電解液を一旦静置すると金属塩の結晶が析出してしまうので、第2溶解工程と第3溶解工程は連続して実施するのが好みしい。

【0082】

第3溶解工程は、攪拌及び／又は加温条件下、第2電解液に金属塩を加え、金属塩を溶解し、第3電解液を調製する工程である。第3溶解工程では、過飽和状態の第2電解液に金属塩を加え、溶解する必要があるので、第2溶解工程と同様に攪拌及び／又は加温条件下で行うことが必須である。具体的な攪拌及び／又は加温条件は、第2溶解工程の条件と同様である。

20

【0083】

第1溶解工程、第2溶解工程及び第3溶解工程を通じて加えた有機溶媒と金属塩とのモル比が概ね2：1程度となれば、第3電解液（本発明の電解液）の製造が終了する。攪拌及び／又は加温条件を解除しても、本発明の電解液から金属塩結晶は析出しない。これらの事情からみて、本発明の電解液は、例えば、リチウム塩1分子に対し有機溶媒2分子からなり、これらの分子間の強い配位結合によって安定化されたクラスターを形成していると推定される。

30

【0084】

なお、本発明の電解液を製造するにあたり、金属塩と有機溶媒の種類に因り、各溶解工程での処理温度において、上記過飽和状態を経由しない場合であっても、上記第1～3溶解工程で述べた具体的な溶解手段を用いて本発明の電解液を適宜製造することができる。

【0085】

また、本発明の電解液の製造方法においては、製造途中の電解液を振動分光測定する振動分光測定工程を有するのが好みしい。具体的な振動分光測定工程としては、例えば、製造途中の各電解液を一部サンプリングして振動分光測定に供する方法でも良いし、各電解液をin situ（その場）で振動分光測定する方法でも良い。電解液をin situで振動分光測定する方法としては、透明なフローセルに製造途中の電解液を導入して振動分光測定する方法、又は、透明な製造容器を用いて該容器外からラマン測定する方法を挙げることができる。

40

【0086】

本発明の電解液の製造方法に振動分光測定工程を含めることにより、電解液におけるIsとIoとの関係を製造途中で確認できるため、製造途中の電解液が本発明の電解液に達したのか否かを判断することができるし、また、製造途中の電解液が本発明の電解液に達していない場合にどの程度の量の金属塩を追加すれば本発明の電解液に達するのかを把握することができる。

【0087】

50

本発明の電解液には、上記ヘテロ元素を有する有機溶媒以外に、低極性（低誘電率）または低ドナー数であって、金属塩と特段の相互作用を示さない溶媒、すなわち、本発明の電解液における上記クラスターの形成及び維持に影響を与えない溶媒を加えることができる。このような溶媒を本発明の電解液に加えることにより、本発明の電解液の上記クラスターの形成を保持したままで、電解液の粘度を低くする効果が期待できる。

【0088】

金属塩と特段の相互作用を示さない溶媒としては、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。

【0089】

また、本発明の電解液には、上記ヘテロ元素を有する有機溶媒以外に、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、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどのリン酸誘導体を例示することができる。

【0090】

さらに、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。

【0091】

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。

【0092】

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-ブタジエンゴム、ニトリル-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。

【0093】

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、ベクチン、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。

【0094】

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。

【0095】

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導電性通路が形成され得る。さらに、電解液で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

10

20

30

40

50

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。

【0096】

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 、 $LiI-Li_3N-LiOH$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2O-B_2S_3$ 、 $Li_2O-V_2O_3-SiO_2$ 、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 、 $Li_2O-B_2O_3-ZnO$ 、 $Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-P_2O_5$ 、 $LiTi_2(Po_4)_3$ 、 $Li-Al_2O_3$ 、 $LiTaO_3$ を例示することができる。10

【0097】

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、 $xLi_2S-(1-x)P_2S_5$ 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。

【0098】

以上説明した本発明の電解液は、優れたイオン伝導度を示すので、電池など蓄電装置の電解液として好適に使用される。特に、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の電解液として使用されるのが好ましい。20

【0099】

以下に、上記本発明の電解液を用いたリチウムイオン二次電池を説明する。

【0100】

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。

【0101】

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、合金また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、当該恐れの軽減のために、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合金又は化合物を負極活物質として採用するのも好適である。30 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 ($0.3 < x < 1.6$)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 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 等の酸化物、又は、 $Li_{3-x}M_xN$ ($M = Co$ 、 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。40

【0102】

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。

【0103】

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50

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、タンゲステン、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。

【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 $1 \mu m \sim 100 \mu m$ の範囲内であることが好ましい。

10

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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、アルコキシリル基含有樹脂を例示することができる。

【0108】

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(PAA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリメタクリル酸など、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。

20

【0109】

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。したがって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、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。

30

【0110】

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、あるいはポリマーにカルボキシル基を付与する、などの方法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。これらから選ばれる二種以上のモノマーを重合してなる共重合ポリマーを用いてよい。

40

【0111】

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からなり、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トラップし易くなると考えられている。さらに、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸に比べてカルボキシル基が多く酸性度が高まると共に、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、この結着剤を用いて形成され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。

50

【0112】

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 . 0 0 5 ~ 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。

【0113】

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、ケッテンブラック（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 . 0 1 ~ 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。

10

【0114】

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、タンゲステン、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。

20

【0115】

正極の電位をリチウム基準で4V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。

【0116】

具体的には、正極用集電体として、アルミニウムまた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。

30

【0117】

また、アルミニウムまたはアルミニウム合金として、具体的には、例えばJIS 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）、JIS A 3 0 0 3、A 3 0 0 4 等のA 3 0 0 0 系合金（Al-Mn系）、JIS A 8 0 7 9、A 8 0 2 1 等のA 8 0 0 0 系合金（Al-Fe系）が挙げられる。

【0118】

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。

40

【0119】

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 μm ~ 1 0 0 μmの範囲内であることが好ましい。

【0120】

正極の結着剤および導電助剤は負極で説明したものと同様である。

【0121】

正極活物質としては、層状化合物のLi_aNi_bCo_cMn_dDeOf (0 . 2 a

50

1.2、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0 < e < 1$ 、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 f 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、及びスピネル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（S）、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。10

【0122】

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-メチル-2-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。20

【0123】

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、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、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、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、スペリン等の天然高分子、セラミック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。本発明の電解液は粘度がやや高く極性が高いため、水などの極性溶媒が浸み込みやすい膜が好ましい。具体的には、存在する空隙の90%以上に水などの極性溶媒が浸み込む膜がさらに好ましい。30

【0124】

正極及び負極に必要に応じてセパレータを挿入させ電極体とする。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。正極の集電体および負極の集電体から外部に通ずる正極端子およ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。40

【0125】

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、50

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。

【0126】

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、たとえば、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いい。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、パソコン、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よい。10

【0127】

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】

【0128】

20

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。以下において、特に断らない限り、「部」とは質量部を意味し、「%」とは質量%を意味する。

【0129】

(実施例1)

本発明の電解液を以下のとおり製造した。

【0130】

有機溶媒である1,2-ジメトキシエタン約5mLを、攪拌子及び温度計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、リチウム塩である(CF_3SO_2)₂NLiを溶液温度が40以下を保つように徐々に加え、溶解させた。約13gの(CF_3SO_2)₂NLiを加えた時点で(CF_3SO_2)₂NLiの溶解が一時停滞したので、上記フラスコを恒温槽に投入し、フラスコ内の溶液温度が50となるよう加温し、(CF_3SO_2)₂NLiを溶解させた。約15gの(CF_3SO_2)₂NLiを加えた時点で(CF_3SO_2)₂NLiの溶解が再び停滞したので、1,2-ジメトキシエタンをピペットで1滴加えたところ、(CF_3SO_2)₂NLiは溶解した。さらに(CF_3SO_2)₂NLiを徐々に加え、所定の(CF_3SO_2)₂NLiを全量加えた。得られた電解液を20mLメスフラスコに移し、容積が20mLとなるまで1,2-ジメトキシエタンを加えた。これを実施例1の電解液とした。得られた電解液は容積20mLであり、この電解液に含まれる(CF_3SO_2)₂NLiは18.38gであった。実施例1の電解液における(CF_3SO_2)₂NLiの濃度は3.2mol/Lであった。実施例1の電解液においては、(CF_3SO_2)₂NLi1分子に対し1,2-ジメトキシエタン1.6分子が含まれている。30

【0131】

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。

【0132】

(実施例2)

16.08gの(CF_3SO_2)₂NLiを用い、実施例1と同様の方法で、(CF_3SO_2)₂NLiの濃度が2.8mol/Lである実施例2の電解液を製造した。実施例2の電解液においては、(CF_3SO_2)₂NLi1分子に対し1,2-ジメトキシエタン2.1分子が含まれている。40

50

【0133】

(実施例3)

有機溶媒であるアセトニトリル約5mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のアセトニトリルに対し、リチウム塩である(CF_3SO_2)₂NLiを徐々に加え、溶解させた。 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ を全量で19.52g加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20mLメスフラスコに移し、容積が20mLとなるまでアセトニトリルを加えた。これを実施例3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。

【0134】

実施例3の電解液における $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度は3.4mol/Lであった。実施例3の電解液においては、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対しアセトニトリル3分子が含まれている。

10

【0135】

(実施例4)

24.11gの(CF_3SO_2)₂NLiを用い、実施例3と同様の方法で、(CF_3SO_2)₂NLiの濃度が4.2mol/Lである実施例4の電解液を製造した。実施例4の電解液においては、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対しアセトニトリル1.9分子が含まれている。

【0136】

(実施例5)

20

リチウム塩として13.47gの(FSO_2)₂NLiを用い、有機溶媒として1,2-ジメトキシエタンを用いた以外は、実施例3と同様の方法で、(FSO_2)₂NLiの濃度が3.6mol/Lである実施例5の電解液を製造した。実施例5の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対し1,2-ジメトキシエタン1.9分子が含まれている。

【0137】

(実施例6)

14.97gの(FSO_2)₂NLiを用い、実施例5と同様の方法で、(FSO_2)₂NLiの濃度が4.0mol/Lである実施例6の電解液を製造した。実施例6の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対し1,2-ジメトキシエタン1.5分子が含まれている。

30

【0138】

(実施例7)

リチウム塩として15.72gの(FSO_2)₂NLiを用いた以外は、実施例3と同様の方法で、(FSO_2)₂NLiの濃度が4.2mol/Lである実施例7の電解液を製造した。実施例7の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対しアセトニトリル3分子が含まれている。

【0139】

(実施例8)

16.83gの(FSO_2)₂NLiを用い、実施例7と同様の方法で、(FSO_2)₂NLiの濃度が4.5mol/Lである実施例8の電解液を製造した。実施例8の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対しアセトニトリル2.4分子が含まれている。

40

【0140】

(実施例9)

18.71gの(FSO_2)₂NLiを用い、実施例7と同様の方法で、(FSO_2)₂NLiの濃度が5.0mol/Lである実施例9の電解液を製造した。実施例9の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1分子に対しアセトニトリル2.1分子が含まれている。

【0141】

50

(実施例 10)

20.21 g の $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を用い、実施例 7 と同様の方法で、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が 5.4 mol/L である実施例 10 の電解液を製造した。実施例 10 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しアセトニトリル 2 分子が含まれている。

【0142】

(実施例 11)

有機溶媒であるジメチルカルボネート約 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、上記フラスコ中のジメチルカルボネートに対し、リチウム塩である $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を徐々に加え、溶解させた。 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を全量で 14.64 g 加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を 20 mL メスフラスコに移し、容積が 20 mL となるまでジメチルカルボネートを加えた。これを実施例 11 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。

【0143】

実施例 11 の電解液における $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度は 3.9 mol/L であった。実施例 11 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しジメチルカルボネート 2 分子が含まれている。

【0144】

(実施例 12)

実施例 11 の電解液にジメチルカルボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が 3.4 mol/L の実施例 12 の電解液とした。実施例 12 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しジメチルカルボネート 2.5 分子が含まれている。

【0145】

(実施例 13)

実施例 11 の電解液にジメチルカルボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が 2.9 mol/L の実施例 13 の電解液とした。実施例 13 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しジメチルカルボネート 3 分子が含まれている。

【0146】

(実施例 14)

実施例 11 の電解液にジメチルカルボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が 2.6 mol/L の実施例 14 の電解液とした。実施例 14 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しジメチルカルボネート 3.5 分子が含まれている。

【0147】

(実施例 15)

実施例 11 の電解液にジメチルカルボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が 2.0 mol/L の実施例 15 の電解液とした。実施例 15 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しジメチルカルボネート 5 分子が含まれている。

【0148】

(実施例 16)

有機溶媒であるエチルメチルカルボネート約 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、上記フラスコ中のエチルメチルカルボネートに対し、リチウム塩である $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を徐々に加え、溶解させた。 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を全量で 12.81 g 加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を 20 mL メスフラスコに移し、容積が 20 mL となるまでエチルメチルカルボネートを加えた。これを実施例 16 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。

【0149】

実施例 16 の電解液における $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度は 3.4 mol/L であった。実施例 16 の電解液においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 1 分子に対しエチルメチルカルボネート 2 分子が含まれている。

【0150】

(実施例 17)

実施例 16 の電解液にエチルメチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO₂)₂NLi の濃度が 2.9 mol/L の実施例 17 の電解液とした。実施例 17 の電解液においては、(FSO₂)₂NLi 1 分子に対しエチルメチルカーボネート 2.5 分子が含まれている。

【0151】

(実施例 18)

実施例 16 の電解液にエチルメチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO₂)₂NLi の濃度が 2.2 mol/L の実施例 18 の電解液とした。実施例 18 の電解液においては、(FSO₂)₂NLi 1 分子に対しエチルメチルカーボネート 3.5 分子が含まれている。

10

【0152】

(実施例 19)

有機溶媒であるジエチルカーボネート約 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、上記フラスコ中のジエチルカーボネートに対し、リチウム塩である(FSO₂)₂NLi を徐々に加え、溶解させた。(FSO₂)₂NLi を全量で 11.37 g 加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を 20 mL メスフラスコに移し、容積が 20 mL となるまでジエチルカーボネートを加えた。これを実施例 19 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。

【0153】

20

実施例 19 の電解液における(FSO₂)₂NLi の濃度は 3.0 mol/L であった。実施例 19 の電解液においては、(FSO₂)₂NLi 1 分子に対しジエチルカーボネート 2 分子が含まれている。

【0154】

(実施例 20)

実施例 19 の電解液にジエチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO₂)₂NLi の濃度が 2.6 mol/L の実施例 20 の電解液とした。実施例 20 の電解液においては、(FSO₂)₂NLi 1 分子に対しジエチルカーボネート 2.5 分子が含まれている。

【0155】

(実施例 21)

30

実施例 19 の電解液にジエチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO₂)₂NLi の濃度が 2.0 mol/L の実施例 21 の電解液とした。実施例 21 の電解液においては、(FSO₂)₂NLi 1 分子に対しジエチルカーボネート 3.5 分子が含まれている。

【0156】

(比較例 1)

5.74 g の(CF₃SO₂)₂NLi を用い、有機溶媒として 1,2-ジメトキシエタンを用いた以外は、実施例 3 と同様の方法で、(CF₃SO₂)₂NLi の濃度が 1.0 mol/L である比較例 1 の電解液を製造した。比較例 1 の電解液においては、(CF₃SO₂)₂NLi 1 分子に対し 1,2-ジメトキシエタン 8.3 分子が含まれている。

【0157】

40

(比較例 2)

5.74 g の(CF₃SO₂)₂NLi を用い、実施例 3 と同様の方法で、(CF₃SO₂)₂NLi の濃度が 1.0 mol/L である比較例 2 の電解液を製造した。比較例 2 の電解液においては、(CF₃SO₂)₂NLi 1 分子に対しアセトニトリル 1.6 分子が含まれている。

【0158】

(比較例 3)

3.74 g の(FSO₂)₂NLi を用い、実施例 5 と同様の方法で、(FSO₂)₂NLi の濃度が 1.0 mol/L である比較例 3 の電解液を製造した。比較例 3 の電解液においては、(FSO₂)₂NLi 1 分子に対し 1,2-ジメトキシエタン 8.8 分子が

50

含まれている。

【0159】

(比較例4)

3.74gの(FSO_2)₂NLiを用い、実施例7と同様の方法で、(FSO_2)₂NLiの濃度が1.0mol/Lである比較例4の電解液を製造した。比較例4の電解液においては、(FSO_2)₂NLi1分子に対しアセトニトリル17分子が含まれている。

【0160】

(比較例5)

有機溶媒としてエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比3:7、以下、「EC/DEC」ということがある。)を用い、リチウム塩として3.04gのLiPF₆を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、LiPF₆の濃度が1.0mol/Lである比較例5の電解液を製造した。

【0161】

(比較例6)

実施例11の電解液にジメチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO_2)₂NLiの濃度が1.1mol/Lの比較例6の電解液とした。比較例6の電解液においては、(FSO_2)₂NLi1分子に対しジメチルカーボネート10分子が含まれている。

【0162】

(比較例7)

実施例16の電解液にエチルメチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO_2)₂NLiの濃度が1.1mol/Lの比較例7の電解液とした。比較例7の電解液においては、(FSO_2)₂NLi1分子に対しエチルメチルカーボネート8分子が含まれている。

【0163】

(比較例8)

実施例19の電解液にジエチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO_2)₂NLiの濃度が1.1mol/Lの比較例8の電解液とした。比較例8の電解液においては、(FSO_2)₂NLi1分子に対しジエチルカーボネート7分子が含まれている。

【0164】

表3に実施例及び比較例の電解液の一覧を示す。

【0165】

10

20

30

【表3】

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	有機溶媒/リチウム 塩(モル比)	
実施例1	LiTFSA	DME	3.2	1.6	10
実施例2	LiTFSA	DME	2.8	2.1	
実施例3	LiTFSA	AN	3.4	3	
実施例4	LiTFSA	AN	4.2	1.9	
実施例5	LiFSA	DME	3.6	1.9	
実施例6	LiFSA	DME	4.0	1.5	
実施例7	LiFSA	AN	4.2	3	
実施例8	LiFSA	AN	4.5	2.4	
実施例9	LiFSA	AN	5.0	2.1	
実施例10	LiFSA	AN	5.4	2	
実施例11	LiFSA	DMC	3.9	2	20
実施例12	LiFSA	DMC	3.4	2.5	
実施例13	LiFSA	DMC	2.9	3	
実施例14	LiFSA	DMC	2.6	3.5	
実施例15	LiFSA	DMC	2.0	5	
実施例16	LiFSA	EMC	3.4	2	
実施例17	LiFSA	EMC	2.9	2.5	
実施例18	LiFSA	EMC	2.2	3.5	
実施例19	LiFSA	DEC	3.0	2	
実施例20	LiFSA	DEC	2.6	2.5	
実施例21	LiFSA	DEC	2.0	3.5	30
比較例1	LiTFSA	DME	1.0	8.3	
比較例2	LiTFSA	AN	1.0	16	
比較例3	LiFSA	DME	1.0	8.8	
比較例4	LiFSA	AN	1.0	17	
比較例5	LiPF ₆	EC/DEC	1.0		
比較例6	LiFSA	DMC	1.1	10	
比較例7	LiFSA	EMC	1.1	8	
比較例8	LiFSA	DEC	1.1	7	

LiTFSA : (CF₃SO₂)₂NLi, LiFSA : (FSO₂)₂NLi,

AN : アセトニトリル, DME : 1, 2-ジメトキシエタン,

DMC : ジメチルカルボネート, EMC : エチルメチルカルボネート,

DEC : ジエチルカルボネート,

EC/DEC : エチレンカルボネート及びジエチルカルボネートの混合溶媒 (体積比3:7)

【0166】

(評価例1: IR測定)

実施例3、実施例4、実施例7、実施例8、実施例10、比較例2、比較例4の電解液、並びに、アセトニトリル、(CF₃SO₂)₂NLi、(FSO₂)₂NLiにつき、以下の条件でIR測定を行った。2100~2400cm⁻¹の範囲のIRスペクトルをそれぞれ図1~図10に示す。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。

【0167】

さらに、実施例11~実施例21、比較例6~8の電解液、並びに、ジメチルカルボネート、エチルメチルカルボネート、ジエチルカルボネートにつき、以下の条件でIR測定を行った。1900~1600cm⁻¹の範囲のIRスペクトルをそれぞれ図11~図27に示す。また、(FSO₂)₂NLiにつき、1900~1600cm⁻¹の範囲のIRスペクトルを図28に示す。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。

【 0 1 6 8 】

IR 測定条件

装置：FT-IR（ブルカーオプティクス社製）

測定条件：ATR法（ダイヤモンド使用）

測定雰囲気：不活性ガス雰囲気下

【 0 1 6 9 】

図 8 で示されるアセトニトリルの IR スペクトルの 2250 cm^{-1} 付近には、アセトニトリルの C 及び N 間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが観察された。なお、図 9 で示される $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ の IR スペクトル及び図 10 で示される $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の IR スペクトルの 2250 cm^{-1} 付近には、特段のピークが観察されなかった。

【 0 1 7 0 】

図1で示される実施例3の電解液のIRスペクトルには、 2250 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのC及びN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに($I_o = 0.00699$)観察された。さらに図1のIRスペクトルには、 2250 cm^{-1} 付近から高波数側にシフトした 2280 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのC及びN間の三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 $I_s = 0.05828$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 8 \times I_o$ であった。

【 0 1 7 1 】

図2で示される実施例4の電解液のIRスペクトルには、 2250 cm^{-1} 付近にアセトニトリル由来のピークが観察されず、 2250 cm^{-1} 付近から高波数側にシフトした 2280 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのC及びN間の三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 $I_s = 0.05234$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であった。

〔 0 1 7 2 〕

図3で示される実施例7の電解液のIRスペクトルには、2250 cm⁻¹付近にアセトニトリルのC及びN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに(I_o = 0.00997)観察された。さらに図3のIRスペクトルには、2250 cm⁻¹付近から高波数側にシフトした2280 cm⁻¹付近にアセトニトリルのC及びN間の三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 = 0.08288で観察された。I_sとI_oのピーク強度の関係はI_s > I_oであり、I_s = 8 × I_oであった。図4で示される実施例8の電解液のIRスペクトルについても、図3のIRチャートと同様の強度のピークが同様の波数に観察された。I_sとI_oのピーク強度の関係はI_s > I_oであり、I_s = 11 × I_oであった。

【 0 1 7 3 】

図5で示される実施例10の電解液のIRスペクトルには、 2250 cm^{-1} 付近にアセトニトリル由来のピークが観察されず、 2250 cm^{-1} 付近から高波数側にシフトした 2280 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのC及びN間の三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 $I_s = 0.07350$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であった。

〔 0 1 7 4 〕

図6で示される比較例2の電解液のIRスペクトルには、図8と同じく、 2250 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのC及びN間の三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 $I_o = 0.04441$ で観察された。さらに図6のIRスペクトルには、 2250 cm^{-1} 付近から高波数側にシフトした 2280 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのC及びN間の三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 $I_s = 0.03018$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s < I_o$ であった。

〔 0 1 7 5 〕

図7で示される比較例4の電解液のIRスペクトルには、図8と同じく、2250cm⁻¹

付近にアセトニトリルの C 及び N 間の三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 $I_o = 0.04975$ で観察された。さらに図 7 の IR スペクトルには、 2250 cm^{-1} 付近から高波数側にシフトした 2280 cm^{-1} 付近にアセトニトリルの C 及び N 間の三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 $I_s = 0.03804$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s < I_o$ であった。

【0176】

図 17 で示されるジメチルカルボネートの IR スペクトルの 1750 cm^{-1} 付近には、ジメチルカルボネートの 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観察された。なお、図 28 で示される $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の IR スペクトルの 1750 cm^{-1} 付近には、特段のピークが観察されなかった。

10

【0177】

図 11 で示される実施例 11 の電解液の IR スペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にジメチルカルボネートの 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わずかに ($I_o = 0.16628$) 観察された。さらに図 11 の IR 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} 付近にジメチルカルボネートの 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 $I_s = 0.48032$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 2.89 \times I_o$ であった。

【0178】

図 12 で示される実施例 12 の電解液の IR スペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にジメチルカルボネートの 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わずかに ($I_o = 0.18129$) 観察された。さらに図 12 の IR 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} 付近にジメチルカルボネートの 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 $I_s = 0.52005$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 2.87 \times I_o$ であった。

20

【0179】

図 13 で示される実施例 13 の電解液の IR スペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にジメチルカルボネートの 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わずかに ($I_o = 0.20293$) 観察された。さらに図 13 の IR 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} 付近にジメチルカルボネートの 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 $I_s = 0.53091$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 2.62 \times I_o$ であった。

30

【0180】

図 14 で示される実施例 14 の電解液の IR スペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にジメチルカルボネートの 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わずかに ($I_o = 0.23891$) 観察された。さらに図 14 の IR 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} 付近にジメチルカルボネートの 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 $I_s = 0.53098$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 2.22 \times I_o$ であった。

40

【0181】

図 15 で示される実施例 15 の電解液の IR スペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にジメチルカルボネートの 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わずかに ($I_o = 0.30514$) 観察された。さらに図 15 の IR 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} 付近にジメチルカルボネートの 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 $I_s = 0.50223$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 1.65 \times I_o$ であった。

50

【0182】

図16で示される比較例6の電解液のIRスペクトルには、 1750 cm^{-1} 付近にジメチルカルボネートの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($I_o = 0.48204$)観察された。さらに図16のIR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} 付近にジメチルカルボネートの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 $I_s = 0.39244$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s < I_o$ であった。

【0183】

図22で示されるエチルメチルカルボネートのIRスペクトルの 1745 cm^{-1} 付近には、エチルメチルカルボネートの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観察された。

10

【0184】

図18で示される実施例16の電解液のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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わずかに($I_o = 0.13582$)観察された。さらに図18のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近から低波数側にシフトした 1711 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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 $I_s = 0.45888$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 3.38 \times I_o$ であった。

【0185】

20

図19で示される実施例17の電解液のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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わずかに($I_o = 0.15151$)観察された。さらに図19のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近から低波数側にシフトした 1711 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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 $I_s = 0.48779$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 3.22 \times I_o$ であった。

【0186】

30

図20で示される実施例18の電解液のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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わずかに($I_o = 0.20191$)観察された。さらに図20のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近から低波数側にシフトした 1711 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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 $I_s = 0.48407$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 2.40 \times I_o$ であった。

【0187】

図21で示される比較例7の電解液のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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($I_o = 0.41907$)観察された。さらに図21のIRスペクトルには、 1745 cm^{-1} 付近から低波数側にシフトした 1711 cm^{-1} 付近にエチルメチルカルボネートの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 $I_s = 0.33929$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s < I_o$ であった。

40

【0188】

図27で示されるジエチルカルボネートのIRスペクトルの 1742 cm^{-1} 付近には、ジエチルカルボネートの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観察された。

【0189】

図23で示される実施例19の電解液のIRスペクトルには、 1742 cm^{-1} 付近にジエチルカルボネートの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わずかに($I_o = 0.11202$)観察された。さらに図23のIRスペクトルには、 17

50

42 cm⁻¹付近から低波数側にシフトした1706 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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 $I_s = 0.42925$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 3.83 \times I_o$ であった。

【0190】

図24で示される実施例20の電解液のIRスペクトルには、1742 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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わずかに ($I_o = 0.15231$) 観察された。さらに図24のIRスペクトルには、1742 cm⁻¹付近から低波数側にシフトした1706 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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 $I_s = 0.45679$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 3.00 \times I_o$ であった。

10

【0191】

図25で示される実施例21の電解液のIRスペクトルには、1742 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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わずかに ($I_o = 0.20337$) 観察された。さらに図25のIRスペクトルには、1742 cm⁻¹付近から低波数側にシフトした1706 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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 $I_s = 0.43841$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s > I_o$ であり、 $I_s = 2.16 \times I_o$ であった。

20

【0192】

図26で示される比較例8の電解液のIRスペクトルには、1742 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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 ($I_o = 0.39636$) 観察された。さらに図26のIRスペクトルには、1742 cm⁻¹付近から低波数側にシフトした1709 cm⁻¹付近にジエチルカーボネットの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 $I_s = 0.31129$ で観察された。 I_s と I_o のピーク強度の関係は $I_s < I_o$ であった。

【0193】

(評価例2：イオン伝導度)

実施例1～2、4～6、8～9、11、13、16、19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4に示す。

30

【0194】

イオン伝導度測定条件

Ar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、30、1 kHz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 (ソーラトロン社) を使用した。

【0195】

【表4】

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	イオン伝導度 (mS/cm)
実施例1	LiTFSA	DME	3.2	2.4
実施例2	LiTFSA	DME	2.8	4.4
実施例4	LiTFSA	AN	4.2	1.0
実施例5	LiFSA	DME	3.6	7.2
実施例6	LiFSA	DME	4.0	7.1
実施例8	LiFSA	AN	4.5	9.7
実施例9	LiFSA	AN	5.0	7.5
実施例11	LiFSA	DMC	3.9	2.3
実施例13	LiFSA	DMC	2.9	4.6
実施例16	LiFSA	EMC	3.4	1.8
実施例19	LiFSA	DEC	3.0	1.4

【0196】

実施例1～2、4～6、8～9、11、13、16、19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、いずれも各種の電池の電解液として機能し得ると理解できる。

【0197】

(評価例3: 粘度)

実施例1～2、4～6、8～9、11、13、16、19、並びに比較例1～4、6～8の電解液の粘度を以下の条件で測定した。結果を表5に示す。

【0198】

粘度測定条件

落球式粘度計 (Anton Paar GmbH (アントンパール社) 製 Lovis 2000M) を用い、Ar 霧囲気下、試験セルに電解液を封入し、30 の条件下で粘度を測定した。

【0199】

【表5】

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	粘度 (mPa·s)
実施例1	LiTFSA	DME	3.2	36.6
実施例2	LiTFSA	DME	2.8	31.6
実施例4	LiTFSA	AN	4.2	138
実施例5	LiFSA	DME	3.6	25.1
実施例6	LiFSA	DME	4.0	30.3
実施例8	LiFSA	AN	4.5	23.8
実施例9	LiFSA	AN	5.0	31.5
実施例11	LiFSA	DMC	3.9	34.2
実施例13	LiFSA	DMC	2.9	17.6
実施例16	LiFSA	EMC	3.4	29.7
実施例19	LiFSA	DEC	3.0	23.2
比較例1	LiTFSA	DME	1.0	1.3
比較例2	LiTFSA	AN	1.0	0.75
比較例3	LiFSA	DME	1.0	1.2
比較例4	LiFSA	AN	1.0	0.74
比較例6	LiFSA	DMC	1.1	1.38
比較例7	LiFSA	EMC	1.1	1.67
比較例8	LiFSA	DEC	1.1	2.05

【0200】

実施例 1 ~ 2、4 ~ 6、8 ~ 9、11、13、16、19 の電解液の粘度は、比較例 1 ~ 4、6 ~ 8 の電解液の粘度と比較して、著しく高かった。よって、本発明の電解液を用いた電池であれば、仮に電池が破損したとしても、電解液漏れが抑制される。

【0201】

(評価例 4 : 振発性)

実施例 2、4、8、11、13、比較例 1、2、4、6 の電解液の揮発性を以下の方法で測定した。

【0202】

約 10 mg の電解液をアルミニウム製のパンに入れ、熱重量測定装置 (TA インスツルメント社製、SDT 600) に配置し、室温での電解液の重量変化を測定した。重量変化 (質量 %) を時間で微分することで揮発速度を算出した。揮発速度のうち最大のものを選択し、表 6 に示した。

【0203】

【表 6】

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	最大揮発速度 (質量 %/min.)
実施例2	LiTFSA	DME	2.8	0.4
実施例4	LiTFSA	AN	4.2	2.1
実施例8	LiFSA	AN	4.5	0.6
実施例11	LiFSA	DMC	3.9	0.1
実施例13	LiFSA	DMC	2.9	1.3
比較例1	LiTFSA	DME	1.0	9.6
比較例2	LiTFSA	AN	1.0	13.8
比較例4	LiFSA	AN	1.0	16.3
比較例6	LiFSA	DMC	1.1	6.1

【0204】

実施例 2、4、8、11、13 の電解液の最大揮発速度は、比較例 1、2、4、6 の最大揮発速度と比較して、著しく小さかった。よって、本発明の電解液を用いた電池は、仮に損傷したとしても、電解液の揮発速度が小さいため、電池外への有機溶媒の急速な揮発が抑制される。

【0205】

(評価例 5 : 燃焼性)

実施例 4、比較例 2 の電解液の燃焼性を以下の方法で試験した。

【0206】

電解液をガラスフィルターにピペットで 3 滴滴下し、電解液をガラスフィルターに保持させた。当該ガラスフィルターをピンセットで把持し、そして、当該ガラスフィルターに接炎させた。

【0207】

実施例 4 の電解液は 15 秒間接炎させても引火しなかった。他方、比較例 2 の電解液は 5 秒余りで燃え尽きた。

【0208】

本発明の電解液は燃焼しにくいことが裏付けられた。

【0209】

(実施例 22)

実施例 8 の電解液を用いたハーフセルを以下のとおり製造した。

【0210】

活物質である平均粒径 10 μm の黒鉛 90 質量部、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 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 20 μm 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

10

20

30

40

50

銅箔を乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを除去し、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120、6時間加熱乾燥して、活物質層が形成された銅箔を得た。これを作成極とした。

【0211】

対極は金属Liとした。

【0212】

作用極、対極、両者の間に挿入したセパレータとしての厚さ400μmのWhatmanガラス繊維ろ紙及び実施例8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22のハーフセルとした。

10

【0213】

（比較例9）

電解液として比較例5の電解液を用いた以外は、実施例22と同様の方法で、比較例9のハーフセルを製造した。

【0214】

（評価例6：レート特性）

実施例22、比較例9のハーフセルのレート特性を以下の方法で試験した。

【0215】

ハーフセルに対し、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cレート（1Cとは一定電流において1時間で電池を完全充電または放電させるために要する電流値を意味する。）で充電を行った後に放電を行い、それぞれの速度における作用極の容量（放電容量）を測定した。なお、ここで記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。0.1Cレートでの作用極の容量に対する他のレートにおける容量の割合（レート特性）を算出した。結果を表7に示す。

20

【0216】

【表7】

	実施例22	比較例9
0.1C容量(mAh/g)	334	330
0.2C容量/0.1C容量	0.983	0.966
0.5C容量/0.1C容量	0.946	0.767
1C容量/0.1C容量	0.868	0.498
2C容量/0.1C容量	0.471	0.177

30

【0217】

実施例22のハーフセルは、0.2C、0.5C、1C、2Cのいずれのレートにおいても、比較例9のハーフセルと比較して、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。本発明の電解液を使用した二次電池は、優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

【0218】

（評価例7：急速充放電の繰り返しに対する応答性）

40

実施例22、比較例9のハーフセルに対し、1Cレートで充放電を3回繰り返した際の、容量と電圧の変化を観察した。結果を図29に示す。

【0219】

比較例9のハーフセルは充放電を繰り返すに伴い、1Cレートで電流を流した場合の分極が大きくなる傾向があり、2Vから0.01Vに到達するまでに得られる容量が急速に低下した。他方、実施例22のハーフセルは充放電を繰り返しても、図29において3本の曲線が重なっている様からも確認できるように分極の増減がほとんどなく、好適に容量を維持した。比較例9において分極が増加した理由として、急速に充放電を繰り返した際の電解液中に生じたLi濃度ムラに因り、電極との反応界面に十分な量のLiを電解液が供給できなくなうこと、つまり、電解液のLi濃度の偏在が考えられる。実施例22で

50

は、Li濃度が高い本発明の電解液を用いたことで、電解液のLi濃度の偏在を抑制できたものと考えられる。本発明の電解液を使用した二次電池は、急速充放電に対し、優れた応答性を示すことが裏付けられた。

【0220】

(実施例23)

実施例8の電解液を用いたリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

【0221】

正極活物質であるLiNi_{5/10}Co_{2/10}Mn_{3/10}O₂で表される層状岩塩構造のリチウム含有金属酸化物94質量部、導電助剤であるアセチレンブラック3質量部、およ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。正極集電体として厚み20μm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℃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℃、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。

【0222】

負極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。負極集電体として厚み20μm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℃、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。

【0223】

セパレータとして、実験用濾紙(東洋濾紙株式会社、セルロース製、厚み260μm)を準備した。

【0224】

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8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、極板群および電解液が密閉されたリチウムイオン二次電池を得た。この電池を実施例23のリチウムイオン二次電池とした。

【0225】

(比較例10)

電解液として比較例5の電解液を用いた以外は、実施例23と同様の方法で、比較例10のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0226】

(評価例8:熱安定性)

実施例23、比較例10のリチウムイオン二次電池の充電状態の正極に対する電解液の熱安定性を以下の方法で評価した。

【0227】

リチウムイオン二次電池に対し、充電終始電圧4.2V、定電流定電圧条件で満充電した。満充電後のリチウムイオン二次電池を解体し、正極を取り出した。当該正極3mg及び電解液1.8μLをステンレス製のパンに入れ、該パンを密閉した。密閉パンを用いて、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/min.の条件で示差走査熱量分析を行い、DSC曲線を観察した。示差走査熱量測定装置としてRigaku DSC8230を使用した。実施例23のリチウムイオン二次電池の充電状態の正極と電解液を共存させた場合のDSCチャートを図30に、比較例10のリチウムイオン二次電池の充電状態の正極と電解液

10

20

30

40

50

を共存させた場合の DSC チャートを図 31 にそれぞれ示す。

【0228】

図 30 及び図 31 の結果から明らかなように、実施例 23 のリチウムイオン二次電池における充電状態の正極と電解液を共存させた場合の DSC 曲線はほとんど吸発熱ピークが観察されなかったのに対し、比較例 10 のリチウムイオン二次電池の充電状態の正極と電解液を共存させた場合の DSC 曲線においては 300 付近に発熱ピークが観察された。この発熱ピークは、正極活物質と電解液とが反応した結果、生じたものと推定される。

【0229】

これらの結果から、本発明の電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、従来の電解液を用いたリチウムイオン二次電池と比較して、正極活物質と電解液との反応性が低く、熱安定性に優れていることがわかる。

【0230】

(評価例 9 : Li 輸率)

実施例 2、8、比較例 4、5 の電解液の Li 輸率を以下の条件で測定した。結果を表 8 に示す。

【0231】

Li 輸率測定条件

電解液を入れた NMR 管を PFG - NMR 装置 (ECA - 500、日本電子) に供し、⁷ Li、¹⁹ F を対象として、スピニエコー法を用い、磁場パルス幅を変化させながら、各電解液中の Li イオン及びアニオンの拡散係数を測定した。Li 輸率は以下の式で算出した。

$$Li \text{ 輸率} = (Li \text{ イオン拡散係数}) / (Li \text{ イオン拡散係数} + アニオン拡散係数)$$

【0232】

【表 8】

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	Li 輸率
実施例2	LiTFSA	DME	2.8	0.52
実施例8	LiFSA	AN	4.5	0.50
比較例4	LiFSA	AN	1.0	0.42
比較例5	LiPF ₆	EC/DEC	1.0	0.40

【0233】

実施例 2、8 の電解液の Li 輸率は、比較例 4、5 の電解液の Li 輸率と比較して、著しく高かった。ここで、電解液の Li イオン伝導度は、電解液に含まれるイオン伝導度 (全イオン電導度) に Li 輸率を乗じて算出することができる。そうすると、本発明の電解液は、同程度のイオン伝導度を示す従来の電解液と比較して、リチウムイオン (カチオン) の輸送速度が高いといえる。

【0234】

また、実施例 8 の電解液につき、温度を変化させた場合の Li 輸率を、上記 Li 輸率測定条件に準じて測定した。結果を表 9 に示す。

【表 9】

温度 (°C)	Li 輸率
30	0.50
10	0.50
-10	0.50
-30	0.52

【0235】

表 9 の結果から、本発明の電解液は、温度に因らず、好適な Li 輸率を保つことがわかる。本発明の電解液は、低温でも液体状態を保っているといえる。

【0236】

10

20

30

40

50

(実施例 24)

実施例 8 の電解液を用いた実施例 24 のリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

【0237】

正極は、実施例 23 のリチウムイオン二次電池の正極と同様に製造した。

【0238】

負極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。負極集電体として厚み 20 μm 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 、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。

10

【0239】

セパレータとして、厚さ 20 μm のセルロース製不織布を準備した。

【0240】

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 8 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、極板群および電解液が密閉されたリチウムイオン二次電池を得た。この電池を実施例 24 のリチウムイオン二次電池とした。

20

【0241】

(実施例 25)

実施例 8 の電解液を用いた実施例 25 のリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

【0242】

正極は、実施例 23 のリチウムイオン二次電池の正極と同様に製造した。

【0243】

負極活物質である天然黒鉛 90 質量部、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 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。負極集電体として厚み 20 μm 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 120 、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。

30

【0244】

セパレータとして、厚さ 20 μm のセルロース製不織布を準備した。

【0245】

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 8 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、極板群および電解液が密閉されたリチウムイオン二次電池を得た。この電池を実施例 25 のリチウムイオン二次電池とした。

40

【0246】

(比較例 11)

比較例 5 の電解液を用いた以外は、実施例 24 と同様に、比較例 11 のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0247】

(比較例 12)

比較例 5 の電解液を用いた以外は、実施例 25 と同様に、比較例 12 のリチウムイオン二次電池を製造した。

50

(評価例 10 : リチウムイオン二次電池の入出力特性)

実施例 24、25、比較例 11、12 のリチウムイオン二次電池の出力特性を以下の条件で評価した。

【0248】

(1) 0 又は 25 、 SOC 80 %での入力特性評価

評価条件は、充電状態 (SOC) 80 %、0 又は 25 、使用電圧範囲 3V ~ 4.2 V、容量 13.5 mAh とした。入力特性の評価は、2 秒入力と 5 秒入力について電池毎にそれぞれ 3 回行った。

【0249】

また、各電池の体積に基づき、25 、2秒入力における電池出力密度 (W/L) を算出しました。10

【0250】

入力特性の評価結果を表 10 に示す。表 10 の中の「2秒入力」は、充電開始から 2 秒後での入力を意味し、「5秒入力」は充電開始から 5 秒後での入力を意味している。

【0251】

表 10 に示すように、温度の違いに関わらず、実施例 24 の電池の入力は、比較例 11 の電池の入力に比べて、著しく高かった。同様に、実施例 25 の電池の入力は、比較例 12 の電池の入力に比べて、著しく高かった。

【0252】

また、実施例 24 の電池の電池入力密度は、比較例 11 の電池の電池入力密度に比べて、著しく高かった。同様に、実施例 25 の電池の電池入力密度は、比較例 12 の電池の電池入力密度に比べて、著しく高かった。20

【0253】

(2) 0 又は 25 、 SOC 20 %での出力特性評価

評価条件は、充電状態 (SOC) 20 %、0 又は 25 、使用電圧範囲 3V ~ 4.2 V、容量 13.5 mAh とした。SOC 20 %、0 は、例えば、冷蔵室などで使用する場合のように出力特性が出にくい領域である。出力特性の評価は、2 秒出力と 5 秒出力について電池毎にそれぞれ 3 回行った。

【0254】

また、各電池の体積に基づき、25 、2秒出力における電池出力密度 (W/L) を算出しました。30

【0255】

出力特性の評価結果を表 10 に示す。表 10 の中の「2秒出力」は、放電開始から 2 秒後での出力を意味し、「5秒出力」は放電開始から 5 秒後での出力を意味している。

【0256】

表 10 に示すように、温度の違いに関わらず、実施例 24 の電池の出力は、比較例 11 の電池の出力に比べて、著しく高かった。同様に、実施例 25 の電池の出力は、比較例 12 の電池の出力に比べて、著しく高かった。

【0257】

また、実施例 24 の電池の電池出力密度は、比較例 11 の電池の電池出力密度に比べて、著しく高かった。同様に、実施例 25 の電池の電池出力密度は、比較例 12 の電池の電池出力密度に比べて、著しく高かった。40

【0258】

【表10】

電池		実施例24	比較例11	実施例25	比較例12
電解液		実施例8	比較例5	実施例8	比較例5
SOC80%、25°C	2秒入力(mW)	1285.1	732.2	1113.6	756.9
	5秒入力(mW)	1004.2	602.2	858.2	614.2
SOC80%、0°C	2秒入力(mW)	498.5	232.3	423.2	218.3
	5秒入力(mW)	408.4	206.8	348.6	191.2
SOC20%、25°C	2秒出力(mW)	924.6	493.5	1079.3	696.0
	5秒出力(mW)	899.6	425.9	1057.3	659.9
SOC20%、0°C	2秒出力(mW)	305.2	175.3	354.8	207.5
	5秒出力(mW)	291.7	165.6	347.1	202.1
電池入力密度(W/L): SOC80%、25°C		6255.0	3563.9	3762.1	2558.4
電池出力密度(W/L): SOC20%、25°C		4497.4	2399.6	3647.1	2352.6

【0259】

(評価例11:低温試験)

実施例11、13、16、19の各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-30の冷凍庫に2日間保管した。保管後に各電解液を観察した。いずれの電解液も固化せず液体状態を維持しており、塩の析出も観察されなかった。

【0260】

(実施例26)

実施例8の電解液を用いたハーフセルを以下のとおり製造した。

【0261】

活物質である平均粒径10μmの黒鉛90質量部、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン10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20μm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N-メチル-2-ピロリドンを除去し、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120、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。なお、銅箔1cm²あたりの活物質の質量は1.48mgであった。また、プレス前の黒鉛及びポリフッ化ビニリデンの密度は0.68g/cm³であり、プレス後の活物質層の密度は1.025g/cm³であった。

【0262】

対極は金属Liとした。

【0263】

作用極、対極、両者の間に挿装したセパレータとしての厚さ400μmのWhatmanガラス繊維ろ紙及び実施例8の電解液を、径13.82mmの電池ケース(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26のハーフセルとした。

【0264】

(実施例27)

電解液として実施例11の電解液を用いた以外は、実施例26と同様の方法で、実施例27のハーフセルを製造した。

【0265】

(実施例28)

電解液として実施例16の電解液を用いた以外は、実施例26と同様の方法で、実施例28のハーフセルを製造した。

【0266】

(実施例29)

10

20

30

40

50

電解液として実施例19の電解液を用いた以外は、実施例26と同様の方法で、実施例29のハーフセルを製造した。

【0267】

(比較例13)

電解液として比較例5の電解液を用いた以外は、実施例26と同様の方法で、比較例13のハーフセルを製造した。

【0268】

(評価例12：レート特性)

実施例26～29、比較例13のハーフセルのレート特性を以下のように試験した。ハーフセルに対し、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cレート(1Cとは一定電流において1時間で電池を完全充電または放電させるために要する電流値を意味する。)で充電を行った後に放電を行い、それぞれの速度における作用極の容量(放電容量)を測定した。なお、ここで記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。0.1Cレートでの作用極の容量に対する他のレートにおける容量の割合(レート特性)を算出した。結果を表11に示す。

【0269】

【表11】

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例13
0.2C容量 /0.1C容量	0.982	0.981	0.981	0.985	0.974
0.5C容量 /0.1C容量	0.961	0.955	0.956	0.960	0.931
1C容量 /0.1C容量	0.925	0.915	0.894	0.905	0.848
2C容量 /0.1C容量	0.840	0.777	0.502	0.538	0.575

【0270】

実施例26、27、28、29のハーフセルは0.2C、0.5C、1Cのレートにおいて、さらに、実施例26、27は2Cのレートにおいても比較例13のハーフセルと比較して、容量低下が抑制されており、優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

【0271】

(評価例13：容量維持率)

実施例26～29、比較例13のハーフセルの容量維持率を以下のように試験した。

【0272】

各ハーフセルに対し、25°C、電圧2.0VまでCC充電(定電流充電)し、電圧0.01VまでCC放電(定電流放電)を行う2.0V-0.01Vの充放電サイクルを、充放電レート0.1Cで3サイクルを行い、その後、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10Cの順で各充放電レートにつき3サイクルずつ充放電を行い、最後に0.1Cで3サイクル充放電を行った。各ハーフセルの容量維持率(%)は以下の式で求めた。

$$\text{容量維持率(%)} = B / A \times 100$$

A：最初の0.1C充放電サイクルにおける2回目の作用極の放電容量

B：最後の0.1Cの充放電サイクルにおける2回目の作用極の放電容量

結果を表12に示す。なお、ここで記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。

【0273】

【表12】

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例13
容量維持率(%)	98.1	98.7	98.9	99.8	98.8

【0274】

10

20

30

40

50

いずれのハーフセルも、良好に充放電反応を行い、好適な容量維持率を示した。特に、実施例27、28、29のハーフセルの容量維持率は著しく優れていた。

【0275】

(評価例14：充放電の可逆性)

実施例26～29、比較例13のハーフセルに対し、25、電圧2.0VまでCC充電(定電流充電)し、電圧0.01VまでCC放電(定電流放電)を行う2.0V-0.01Vの充放電サイクルを、充放電レート0.1Cで3サイクル行った。各ハーフセルの充放電曲線を図32～36に示す。

【0276】

図32～36に示されるように、実施例26～29のハーフセルは、一般的な電解液を用いた比較例13のハーフセルと同様に、可逆的に充放電反応することがわかる。

【0277】

(評価例15：ラマンスペクトル測定)

実施例8、実施例9、比較例4、並びに、実施例11、実施例13、実施例15、比較例6の電解液につき、以下の条件でラマンスペクトル測定を行った。各電解液の金属塩のアニオン部分に由来するピークが観察されたラマンスペクトルをそれぞれ図37～図43に示す。図の横軸は波数(cm^{-1})であり、縦軸は散乱強度である。

【0278】

ラマンスペクトル測定条件

装置：レーザーラマン分光光度計(日本分光株式会社NRSシリーズ)

レーザー波長：532nm

不活性ガス雰囲気下で電解液を石英セルに密閉し、測定に供した。

【0279】

図37～39で示される実施例8、実施例9、比較例4の電解液のラマンスペクトルの700～800 cm^{-1} には、アセトニトリルに溶解したLiFSAの(FSO_2)₂Nに由来する特徴的なピークが観察された。ここで、図37～39から、LiFSAの濃度の増加に伴い、上記ピークが高波数側にシフトするのがわかる。電解液が高濃度化するに従い、塩のアニオンに該当する(FSO_2)₂NがLiと相互作用する状態になる、換言すると、濃度が低い場合はLiとアニオンはSSIP(Solvent-separated ion pairs)状態を主に形成しており、高濃度化に伴いCIP(Counter ion pairs)状態やAGG(aggregates)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ラマンスペクトルのピークシフトとして観察されたと考察できる。

【0280】

図40～43で示される実施例11、実施例13、実施例15、比較例6の電解液のラマンスペクトルの700～800 cm^{-1} には、ジメチルカルボネートに溶解したLiFSAの(FSO_2)₂Nに由来する特徴的なピークが観察された。ここで、図40～43から、LiFSAの濃度の増加に伴い、上記ピークが高波数側にシフトするのがわかる。この現象は、前段落で考察したのと同様に、電解液が高濃度化するに従い、塩のアニオンに該当する(FSO_2)₂NがLiと相互作用する状態になり、そして、かかる状態の変化がラマンスペクトルのピークシフトとして観察されたと考察できる。

【0281】

(実施例30)

実施例8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13.82mm、面積1.5 cm^2 、厚み20 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、厚み400 μm のWhatmanガラスフィルター不織布：品番1825-055を用いた。

作用極、対極、セパレータおよび実施例8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30のハーフセルとした。

10

20

30

40

50

【0282】

(実施例31)

実施例11の電解液を用いた以外は、実施例30のハーフセルと同様にして、実施例31のハーフセルを作製した。

【0283】

(実施例32)

実施例13の電解液を用いた以外は、実施例30のハーフセルと同様にして、実施例32のハーフセルを作製した。

【0284】

(実施例33)

実施例16の電解液を用いた以外は、実施例30のハーフセルと同様にして、実施例33のハーフセルを作製した。

10

【0285】

(実施例34)

実施例19の電解液を用いた以外は、実施例30のハーフセルと同様にして、実施例34のハーフセルを作製した。

【0286】

(比較例14)

比較例5の電解液を用いた以外は、実施例30のハーフセルと同様にして、比較例14のハーフセルを作製した。

20

【0287】

(比較例15)

比較例6の電解液を用いた以外は、実施例30のハーフセルと同様にして、比較例15のハーフセルを作製した。

【0288】

(評価例16：作用極A1でのサイクリックボルタンメトリー評価)

実施例30～31、33～34および比較例14のハーフセルに対して、3.1V～4.6V、1mV/sの条件で5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、3.1V～5.1V、1mV/sの条件で5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30～31、33～34および比較例14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44～図52に示す。

30

【0289】

また、実施例31、32及び比較例15のハーフセルに対して、3.0V～4.5V、1mV/sの条件で、10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、3.0V～5.0V、1mV/sの条件で、10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31、32及び比較例15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53～図58に示す。

【0290】

図52から、比較例14のハーフセルでは、2サイクル以降も3.1Vから4.6Vにかけて電流が流れ、高電位になるに従い電流が増大しているのがわかる。また、図57および図58から、比較例15のハーフセルにおいても同様に、2サイクル以降も3.0Vから4.5Vにかけて電流が流れ、高電位になるに従い電流が増大している。この電流は、作用極のアルミニウムが腐食したことによるA1の酸化電流と推定される。

40

【0291】

他方、図44～図51から、実施例30～31、33～34のハーフセルでは2サイクル以降は3.1Vから4.6Vにかけてほとんど電流が流れていないことがわかる。4.3V以上では電位上昇に伴いわずかに電流の増大が観察されるものの、サイクルを繰り返すに従い、電流の量は減少し、定常状態に向かった。特に、実施例31、33～34のハーフセルは、高電位である5.1Vまで電流の顕著な増大が観察されず、しかも、サイクルの繰り返しに伴い電流量の減少が観察された。

50

【0292】

また、図53～図56から、実施例31、32のハーフセルにおいても同様に、2サイクル以降は3.0Vから4.5Vにかけてほとんど電流が流れていなことがわかる。特に3サイクル目以降では4.5Vに至るまで電流の増大はほぼない。そして、実施例32のハーフセルでは高電位となる4.5V以降に電流の増大がみられるが、これは比較例15のハーフセルにおける4.5V以降の電流値に比べると遙かに小さい値である。実施例31のハーフセルについては、4.5V以降も5.0Vに至るまで電流の増大はほぼなく、サイクルの繰り返しに伴い電流量の減少が観察された。

【0293】

サイクリックボルタンメトリー評価の結果から、5Vを超える高電位条件でも、実施例8、実施例11、実施例13、実施例16および実施例19の各電解液のアルミニウムに対する腐食性は低いといえる。すなわち、実施例8、実施例11、実施例13、実施例16および実施例19の各電解液は、集電体などにアルミニウムを用いた電池に対し、好適な電解液といえる。

【0294】

(実施例35)

電解液として実施例9の電解液を用いた以外は、実施例22と同様の方法で、実施例35のリチウムイオン二次電池を得た。

【0295】

(比較例16)

電解液として比較例5の電解液を用いた以外は、実施例35と同様の方法で、比較例16のリチウムイオン二次電池を得た。

【0296】

(評価例17：低温でのレート特性)

実施例35と比較例16のリチウムイオン二次電池を用い、-20でのレート特性を以下のとおり評価した。結果を図59及び図60に示す。

(1) 負極(評価極)へのリチウム吸蔵が進行する向きに電流を流す。

(2) 電圧範囲：2V 0.01V(v.s.Li/Li⁺)

(3) レート：0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C(0.01V到達後に電流を停止)

なお、1C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示す。

【0297】

図59及び図60から、各電流レートにおける実施例35のリチウムイオン二次電池の電圧カーブは、比較例16のリチウムイオン二次電池の電圧カーブと比較して、高い電圧を示しているのがわかる。本発明の電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、低温環境においても優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

【0298】

(実施例36)

実施例8の電解液を用いた実施例36のリチウムイオン二次電池を以下のとおり製造した。

【0299】

正極活物質であるLiNi_{5/10}Co_{2/10}Mn_{3/10}O₂で表される層状岩塩構造のリチウム含有金属酸化物90質量部、導電助剤であるアセチレンブラック8質量部、および接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。正極集電体として厚み20μm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度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1

10

20

30

40

50

20、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。

【0300】

負極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。負極集電体として厚み20 μm 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、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。

10

【0301】

セパレータとして、厚さ20 μm のセルロース製不織布を準備した。

【0302】

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8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、極板群および電解液が密閉されたリチウムイオン二次電池を得た。この電池を実施例36のリチウムイオン二次電池とした。

【0303】

(実施例37)

20

電解液として実施例11の電解液を用いた以外は、実施例36と同様の方法で、実施例37のリチウムイオン二次電池を得た。

【0304】

(実施例38)

電解液として実施例13の電解液を用いた以外は、実施例36と同様の方法で、実施例38のリチウムイオン二次電池を得た。

【0305】

(比較例17)

電解液として比較例5の電解液を用いた以外は、実施例36と同様の方法で、比較例17のリチウムイオン二次電池を得た。

30

【0306】

(評価例18：電池の内部抵抗)

実施例36～38および比較例17のリチウムイオン二次電池を準備し、電池の内部抵抗を評価した。

各リチウムイオン二次電池について、室温、3.0V～4.1V(v.s.Li基準)の範囲でCC充放電、つまり定電流充放電を繰り返した。そして、初回充放電後の交流インピーダンス、および、100サイクル経過後の交流インピーダンスを測定した。得られた複素インピーダンス平面プロットを基に、電解液、負極および正極の反応抵抗を各々解析した。図61に示すように、複素インピーダンス平面プロットには、二つの円弧がみられた。図中左側(つまり複素インピーダンスの実部が小さい側)の円弧を第1円弧と呼ぶ。図中右側の円弧を第2円弧と呼ぶ。第1円弧の大きさを基に負極の反応抵抗を解析し、第2円弧の大きさを基に正極の反応抵抗を解析した。第1円弧に連続する図61中最左側のプロットを基に電解液の抵抗を解析した。解析結果を表13および表14に示す。なお、表13は、初回充放電後の電解液の抵抗(所謂溶液抵抗)、負極の反応抵抗、正極の反応抵抗を示し、表14は100サイクル経過後の各抵抗を示す。

40

【0307】

【表13】

<初期交流抵抗> 単位: Ω

	実施例36	実施例37	実施例38	比較例17
電解液	実施例8	実施例11	実施例13	比較例5
有機溶媒	AN	DMC	DMC	EC/DEC
金属塩	LiFSA	LiFSA	LiFSA	LiPF ₆
溶液抵抗	0.3	0.5	0.4	0.3
負極反応抵抗	0.4	0.5	0.4	0.4
正極反応抵抗	0.1	0.5	0.5	1.0

10

【0308】

【表14】

<100サイクル後の交流抵抗> 単位: Ω

	実施例36	実施例37	実施例38	比較例17
電解液	実施例8	実施例11	実施例13	比較例5
有機溶媒	AN	DMC	DMC	EC/DEC
金属塩	LiFSA	LiFSA	LiFSA	LiPF ₆
溶液抵抗	0.3	0.5	0.3	0.3
負極反応抵抗	0.2	0.4	0.3	0.4
正極反応抵抗	0.3	0.2	0.2	0.6
耐久性	A	AA	AA	B

20

【0309】

表13および表14に示すように、各リチウムイオン二次電池において、100サイクル経過後の負極反応抵抗および正極反応抵抗は、初回充放電後の各抵抗に比べて低下する傾向にある。そして、表14に示す100サイクル経過後では、実施例36～38のリチウムイオン二次電池の負極反応抵抗および正極反応抵抗は、比較例17のリチウムイオン二次電池の負極反応抵抗および正極反応抵抗に比べて低い。

30

【0310】

なお、実施例36、38および比較例17のリチウムイオン二次電池における電解液の溶液抵抗はほぼ同じであり、実施例37のリチウムイオン二次電池における電解液の溶液抵抗は、実施例36、38および比較例17に比べて高い。また、各リチウムイオン二次電池における各電解液の溶液抵抗は初回充放電後も100サイクル経過後も同等である。このため、各電解液の耐久劣化は生じていないと考えられ、上記した比較例および実施例において生じた負極反応抵抗および正極反応抵抗の差は、電解液の耐久劣化に関係するものでなく電極自体に生じているものであると考えられる。

30

【0311】

リチウムイオン二次電池の内部抵抗は、電解液の溶液抵抗、負極の反応抵抗および正極の反応抵抗から総合的に判断できる。表13および表14の結果を基にすると、リチウムイオン二次電池の内部抵抗増大を抑制する観点からは、実施例37、38のリチウムイオン二次電池が最も耐久性に優れ、次いで実施例36のリチウムイオン二次電池が耐久性に優れていると言える。

40

【0312】

(評価例19: 電池のサイクル耐久性)

実施例36～38および比較例17のリチウムイオン二次電池について、室温、3.0V～4.1V(v.s. Li基準)の範囲でCC充放電を繰り返し、初回充放電時の放電容量、100サイクル時の放電容量、および500サイクル時の放電容量を測定した。そして、初回充放電時の各リチウムイオン二次電池の容量を100%とし、100サイクル時お

50

および 500 サイクル時の各リチウムイオン二次電池の容量維持率(%)を算出した。結果を表15に示す。

【0313】

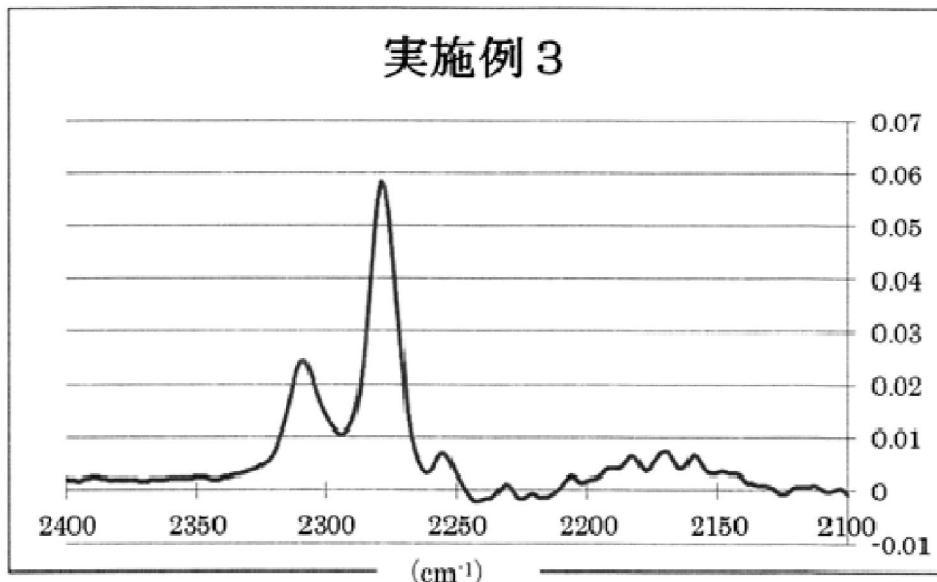
【表15】

	実施例36	実施例37	実施例38	比較例17
電解液	実施例8	実施例11	実施例13	比較例5
有機溶媒	AN	DMC	DMC	EC/DEC
金属塩	LiFSA	LiFSA	LiFSA	LiPF ₆
100サイクル時の容量維持率(%)	92	97	97	96
500サイクル時の容量維持率(%)	67	90	—	85

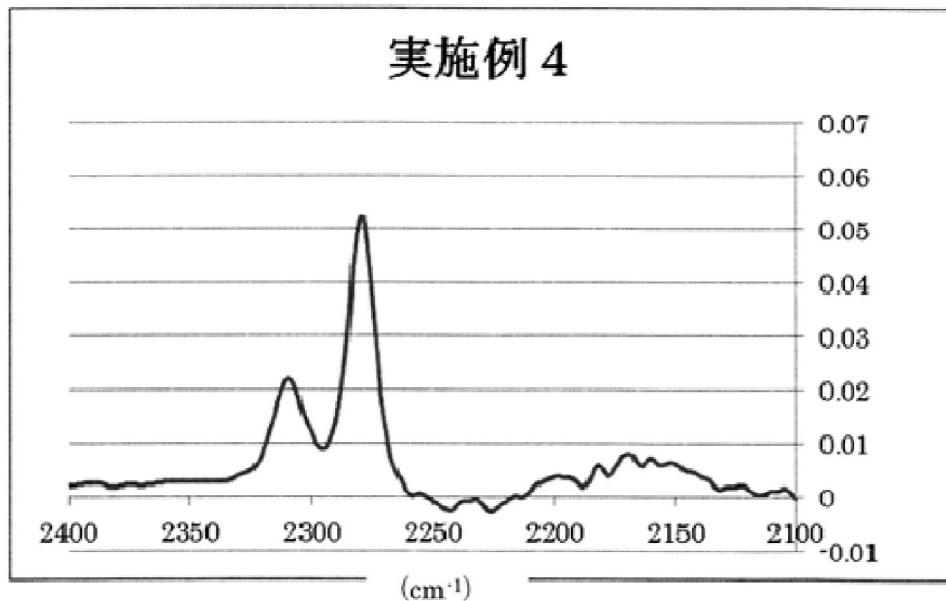
【0314】

表15に示すように、実施例36～38のリチウムイオン二次電池は、SEIの材料となるECを含まないにも拘わらず、ECを含む比較例17のリチウムイオン二次電池と同等の100サイクル時の容量維持率を示した。これは、実施例36～38のリチウムイオン二次電池における正極および負極には、本発明の電解液に由来する皮膜が存在するためだと考えられる。そして、実施例37のリチウムイオン二次電池については、500サイクル経過時にも極めて高い容量維持率を示し、特に耐久性に優れていた。この結果から、電解液の有機溶媒としてDMCを選択する場合には、ANを選択する場合に比べて、より耐久性が向上するといえる。

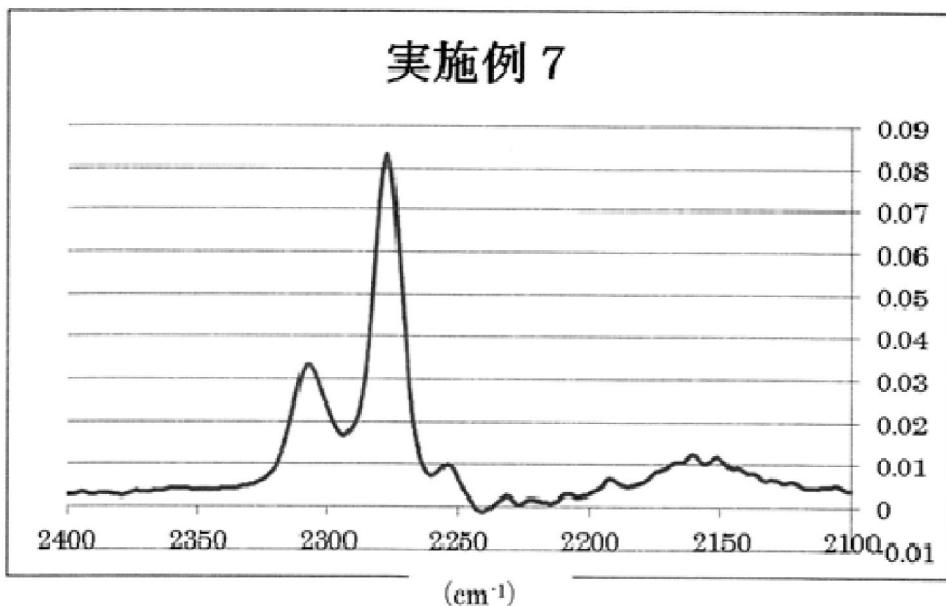
【図1】



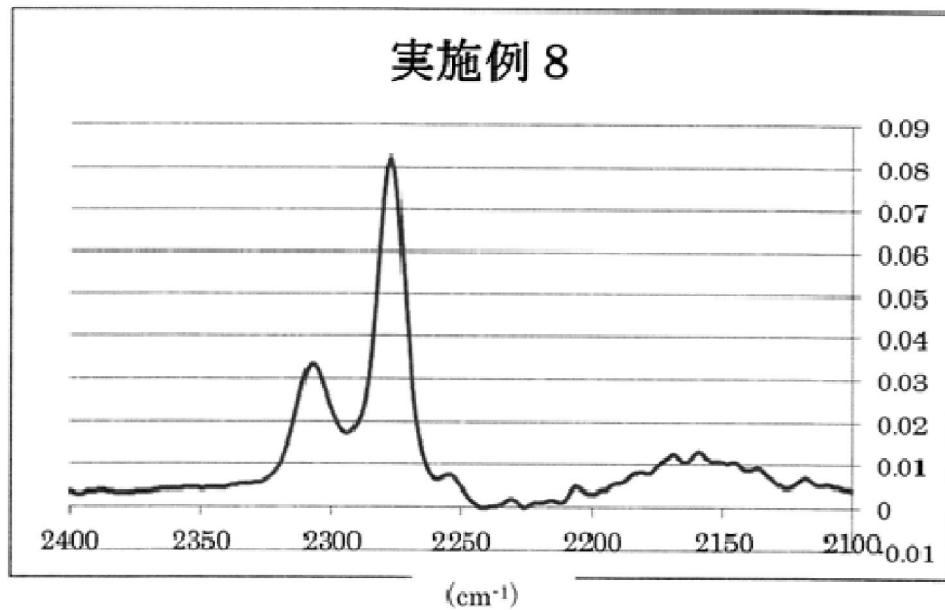
【図2】



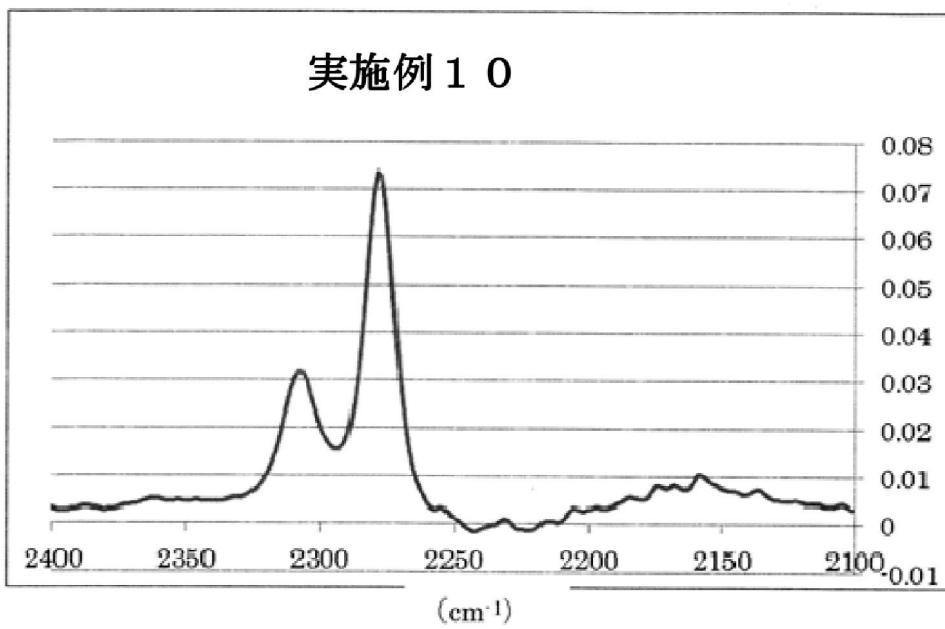
【図3】



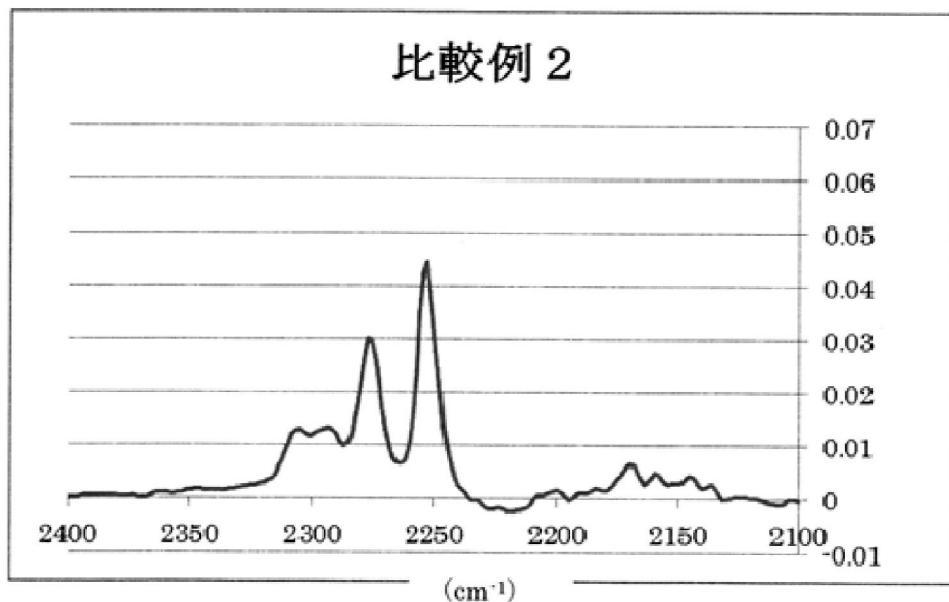
【図4】



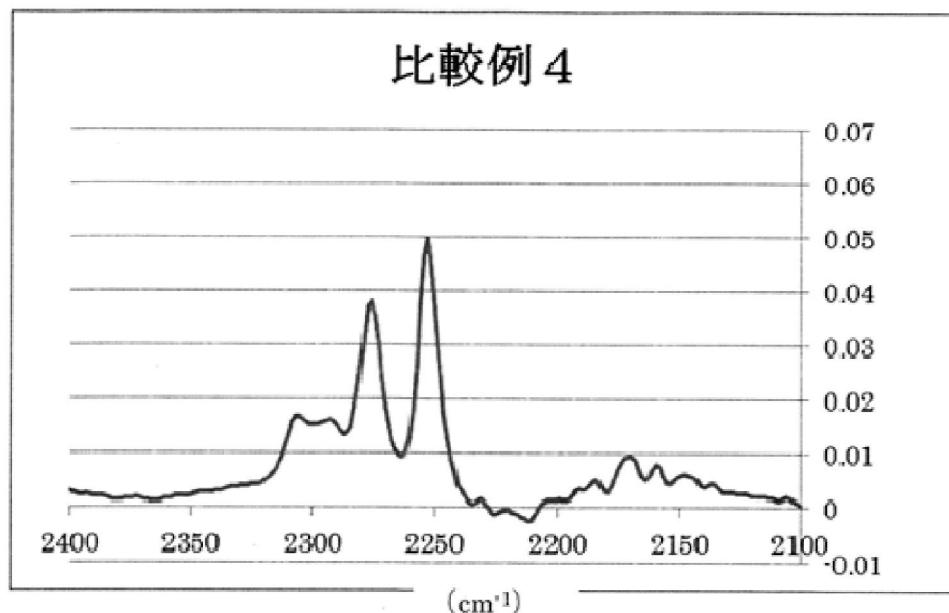
【図5】



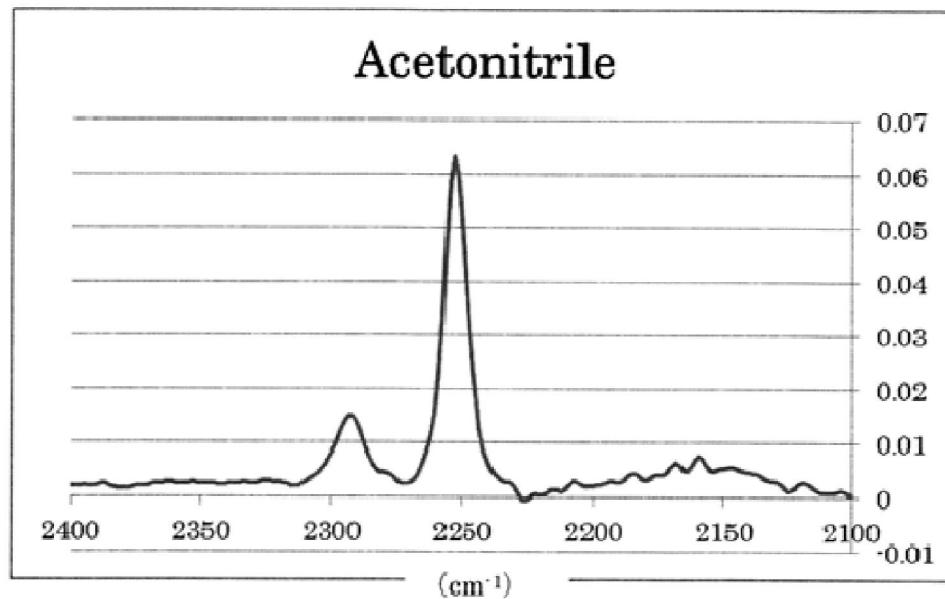
【図6】



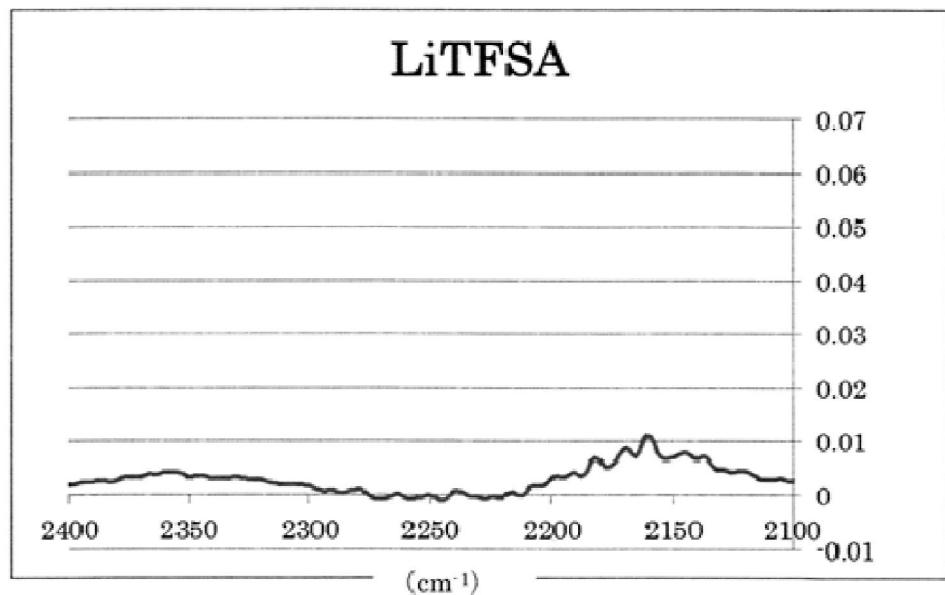
【図7】



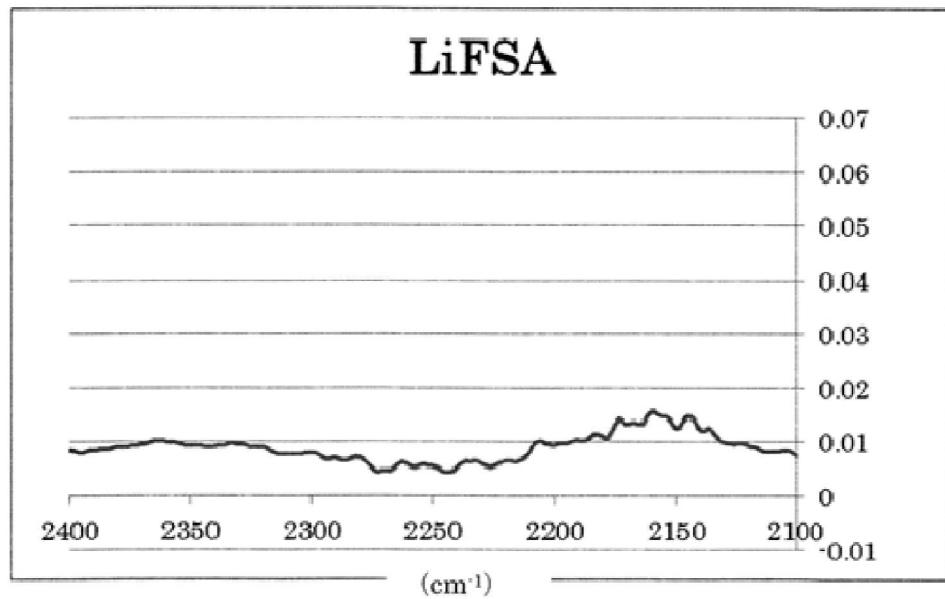
【図8】



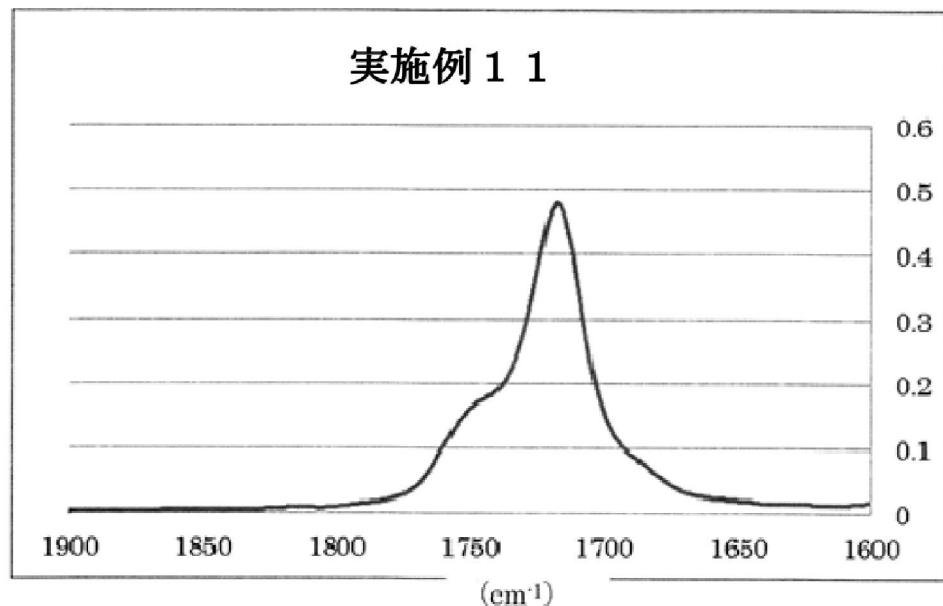
【図9】



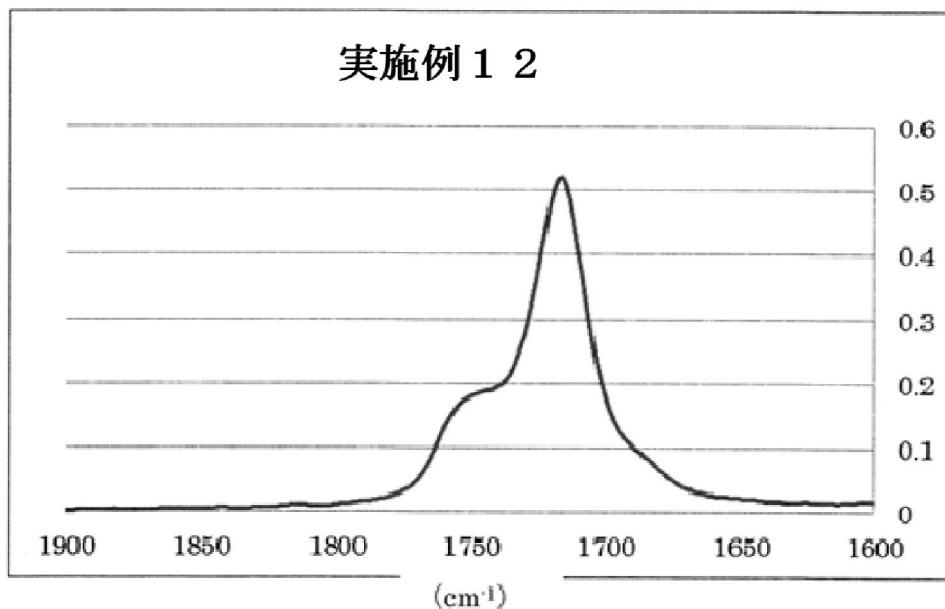
【図 10】



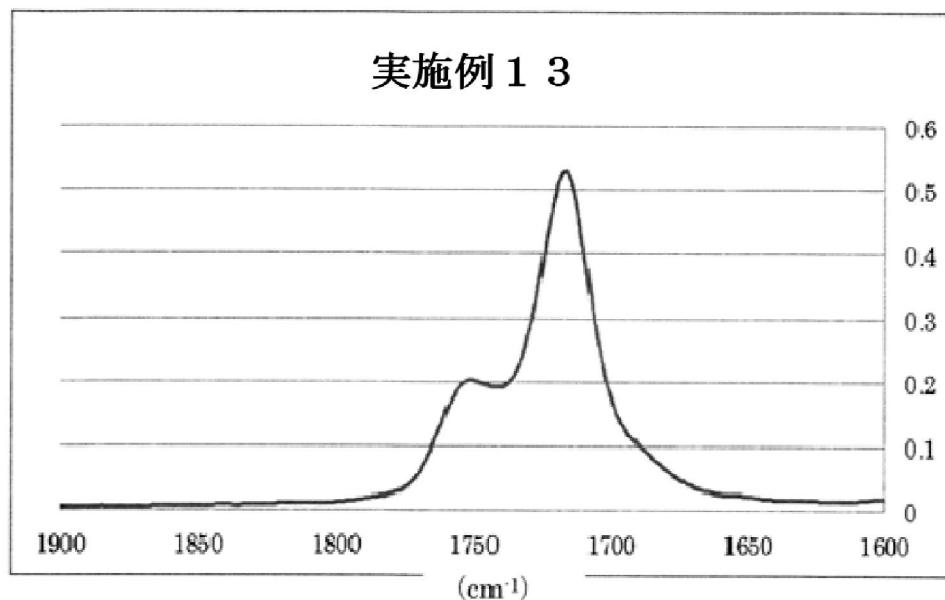
【図 11】



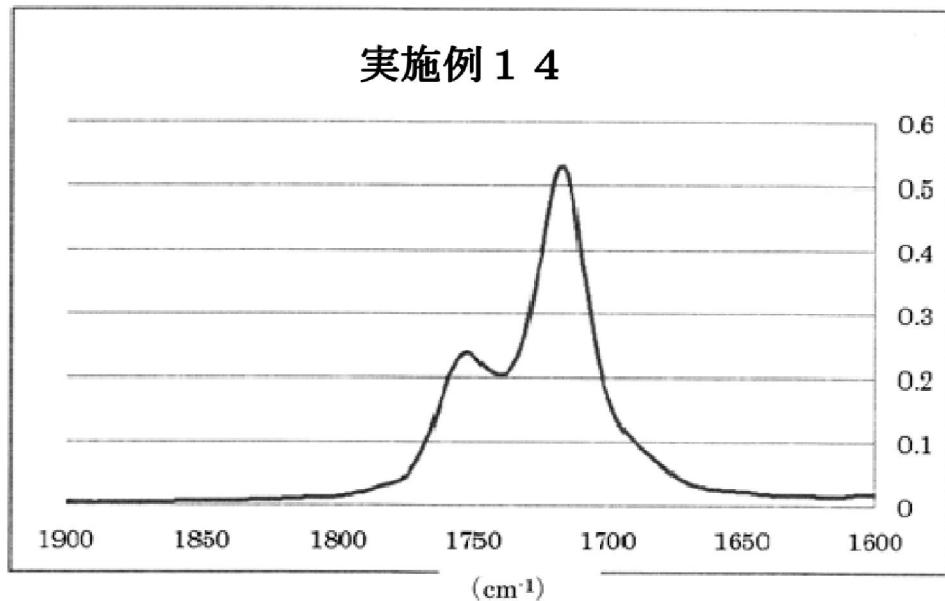
【図 1 2】



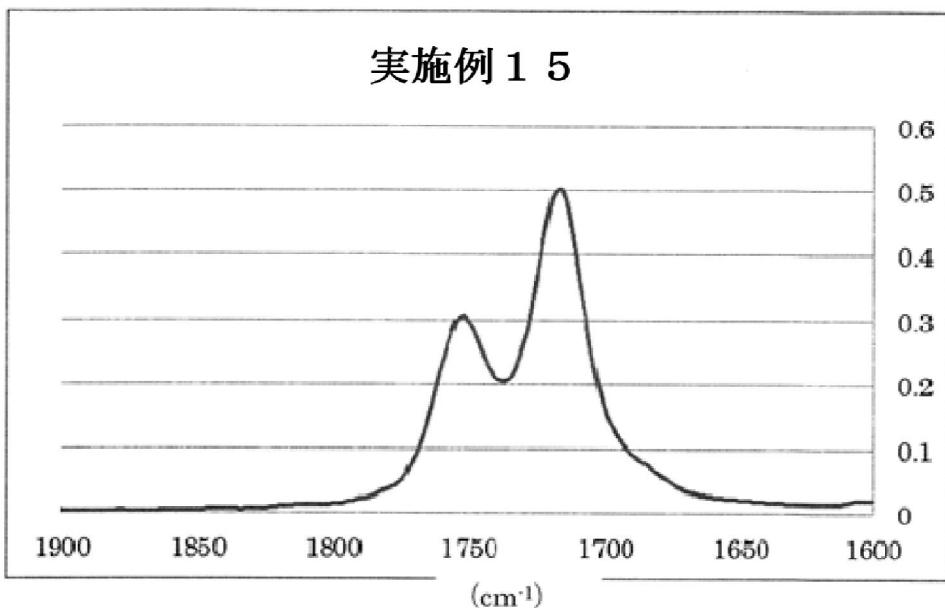
【図 1 3】



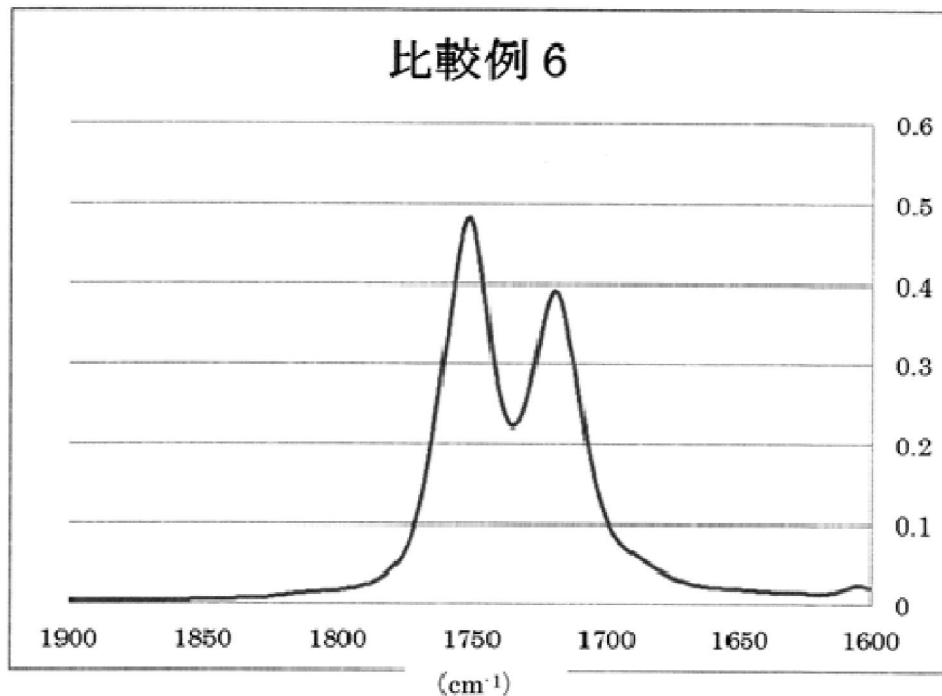
【図 1 4】



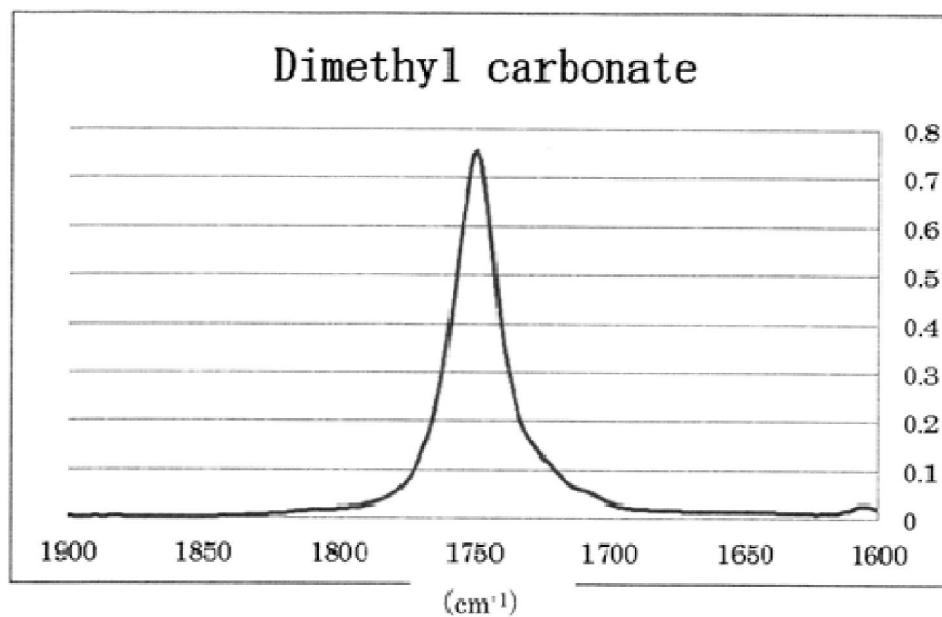
【図 1 5】



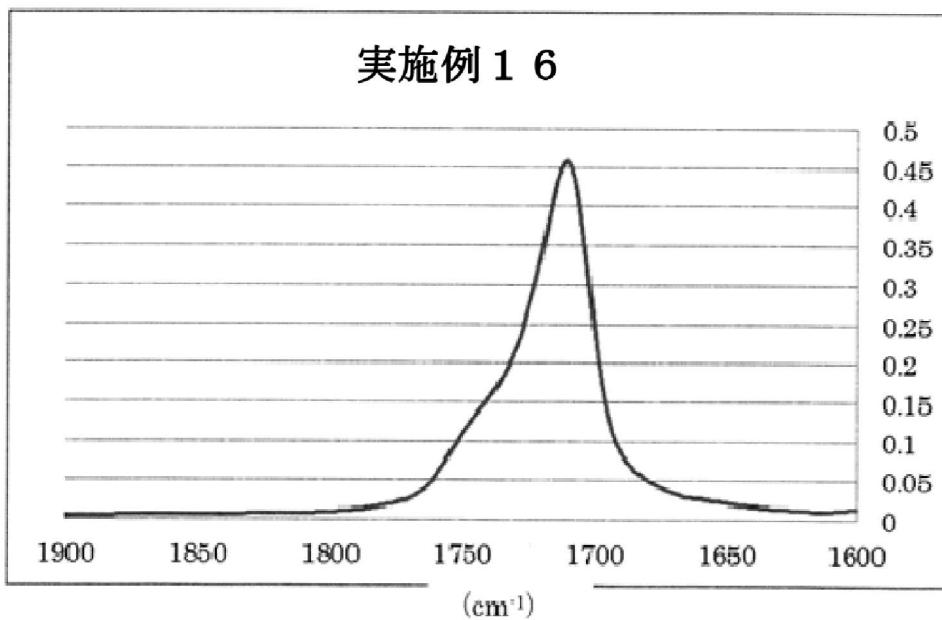
【図 1 6】



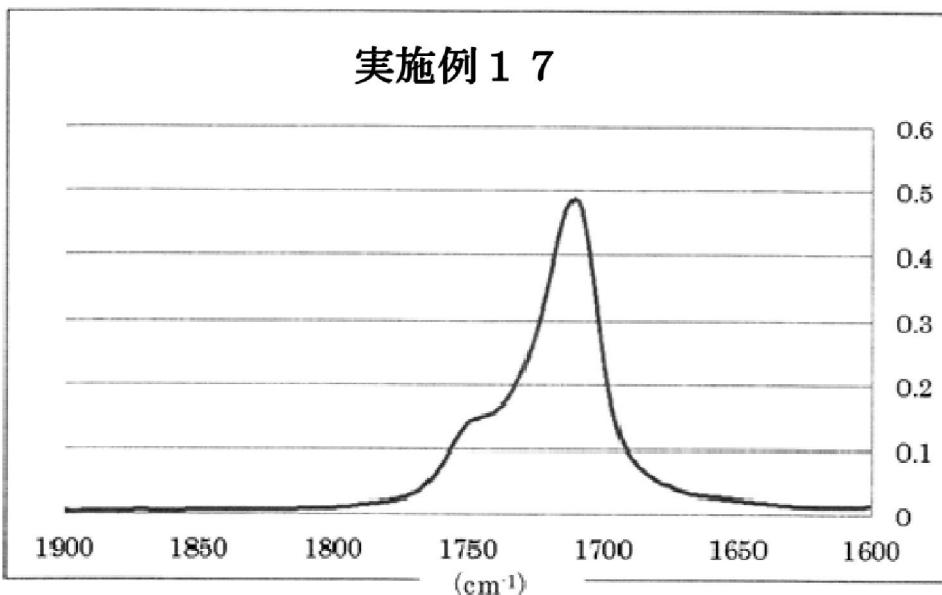
【図 1 7】



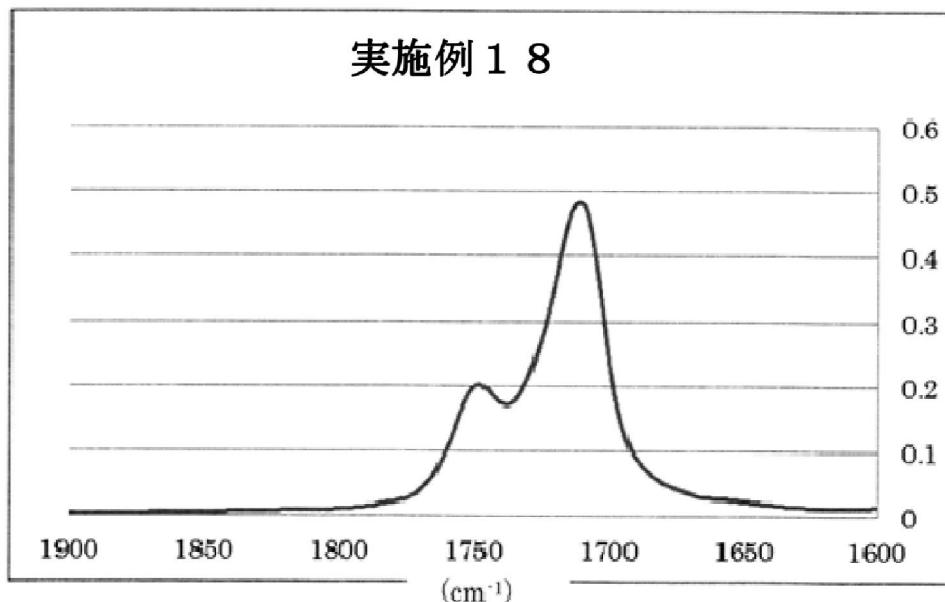
【図 18】



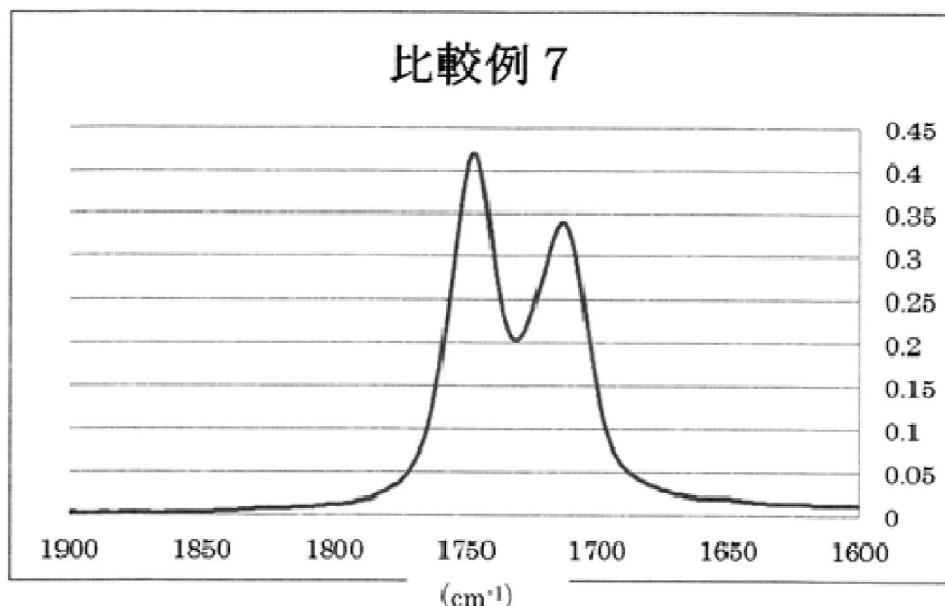
【図 19】



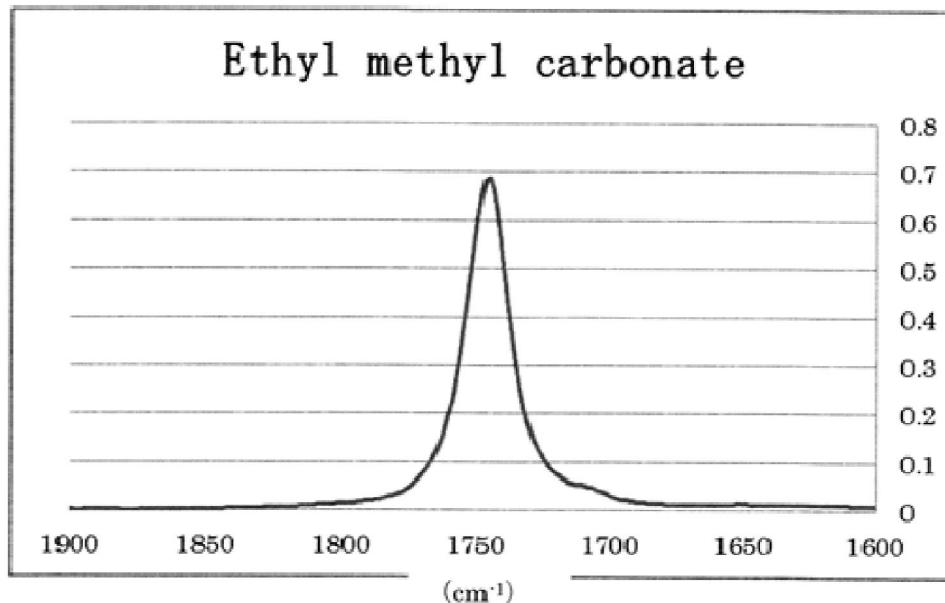
【図20】



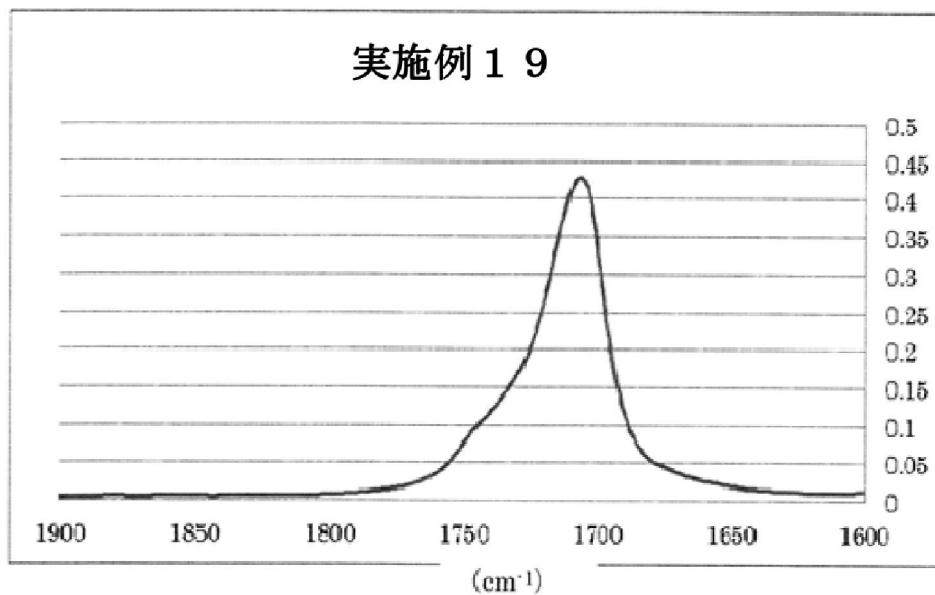
【図21】



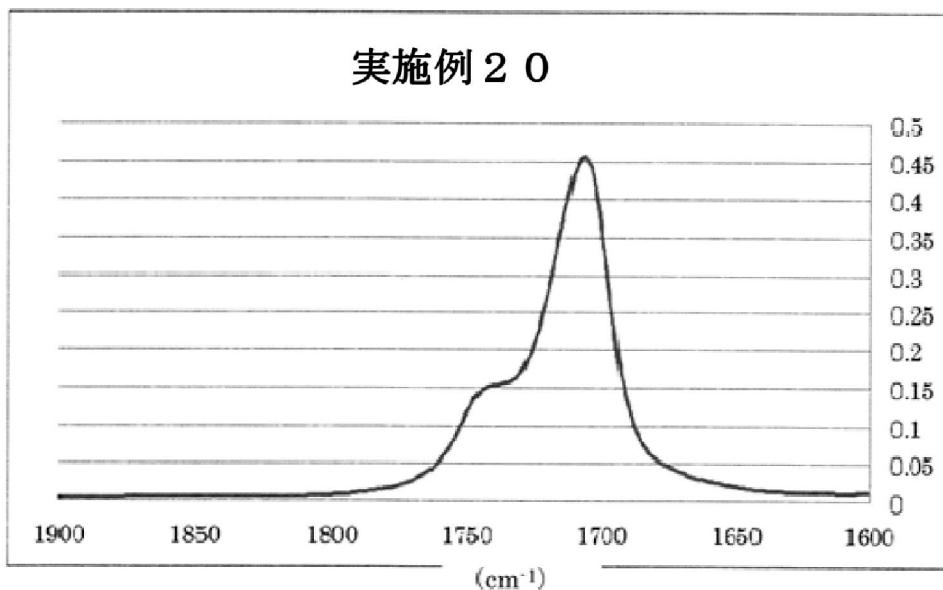
【図 2 2】



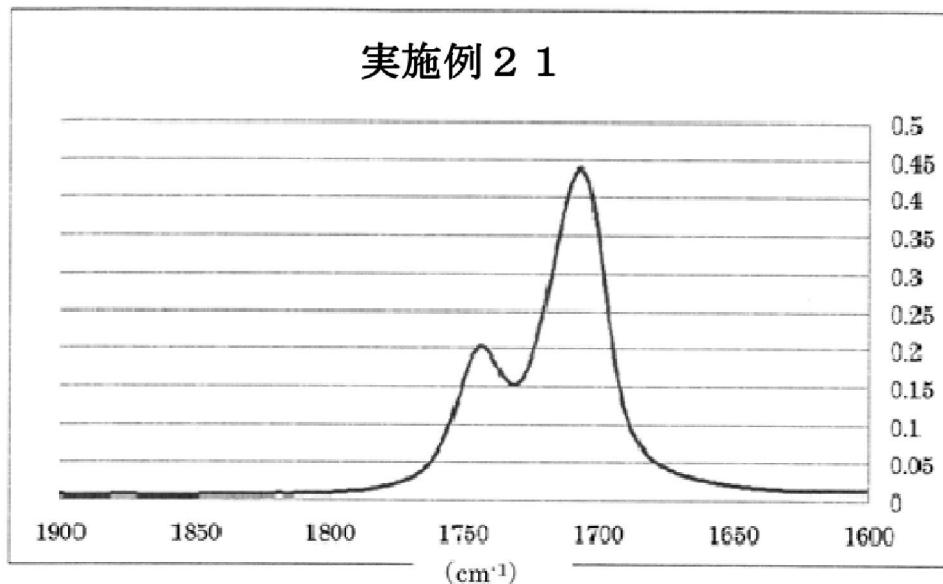
【図 2 3】



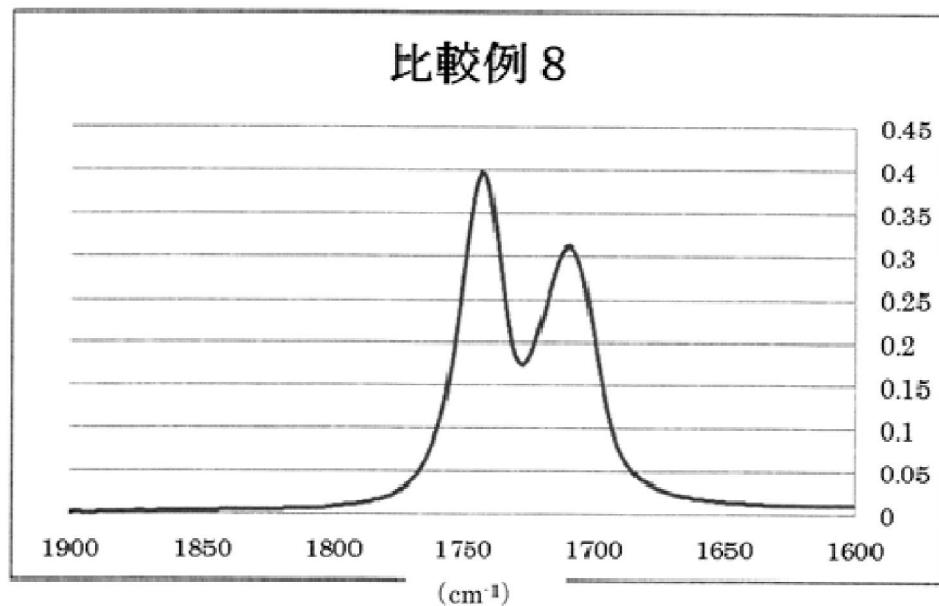
【図 2 4】



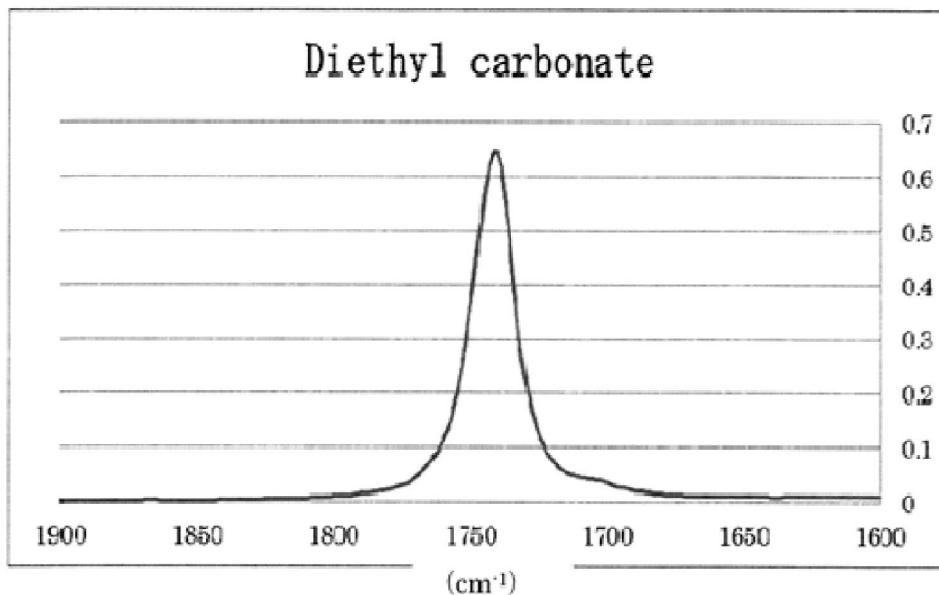
【図 2 5】



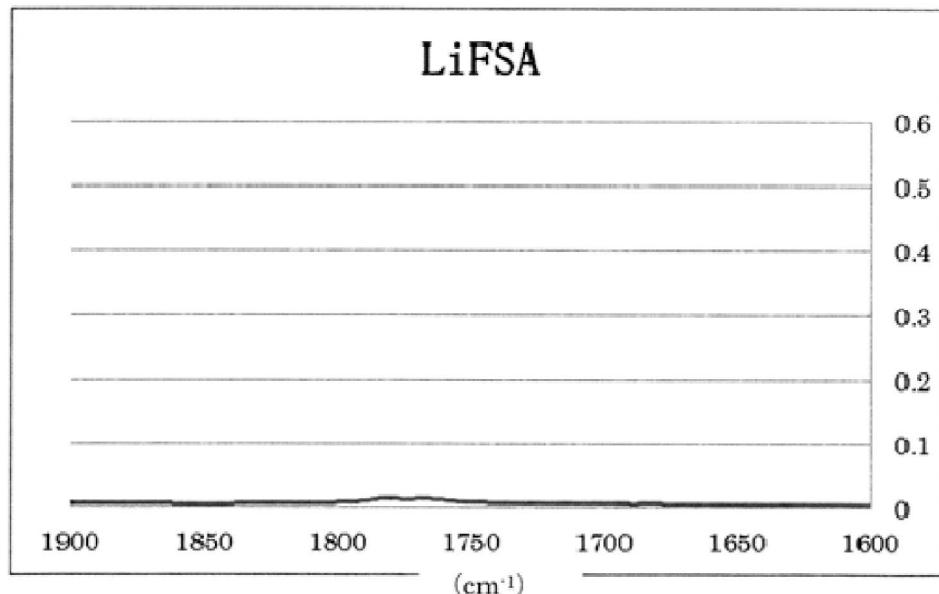
【図26】



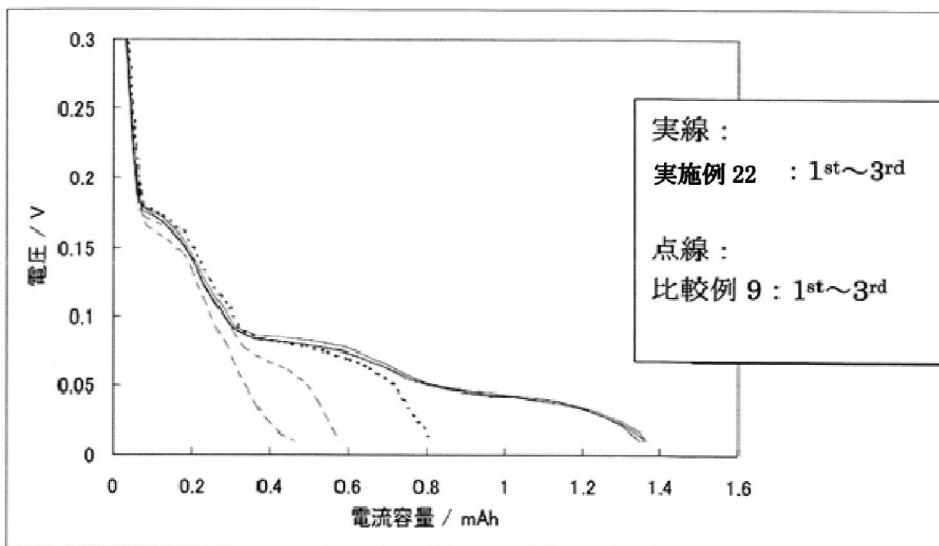
【図27】



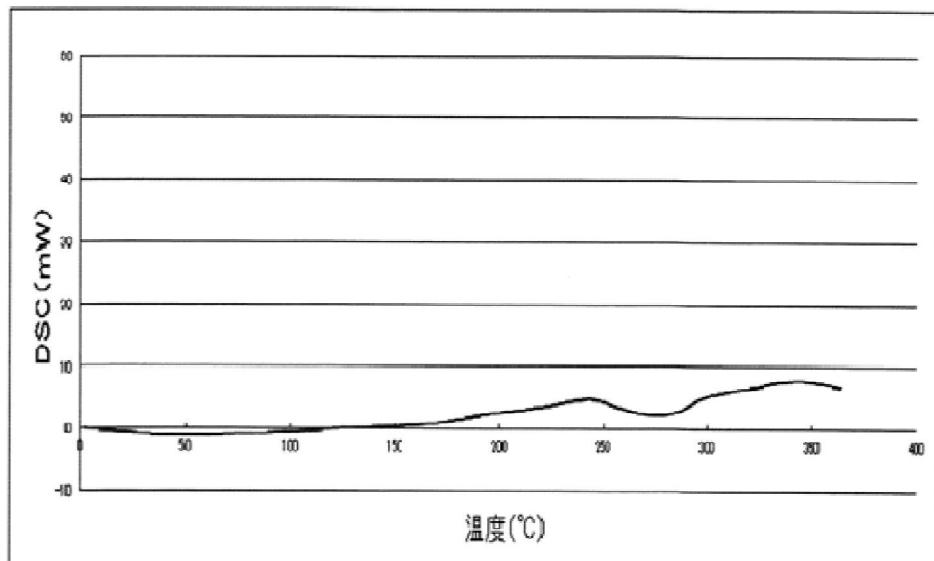
【図28】



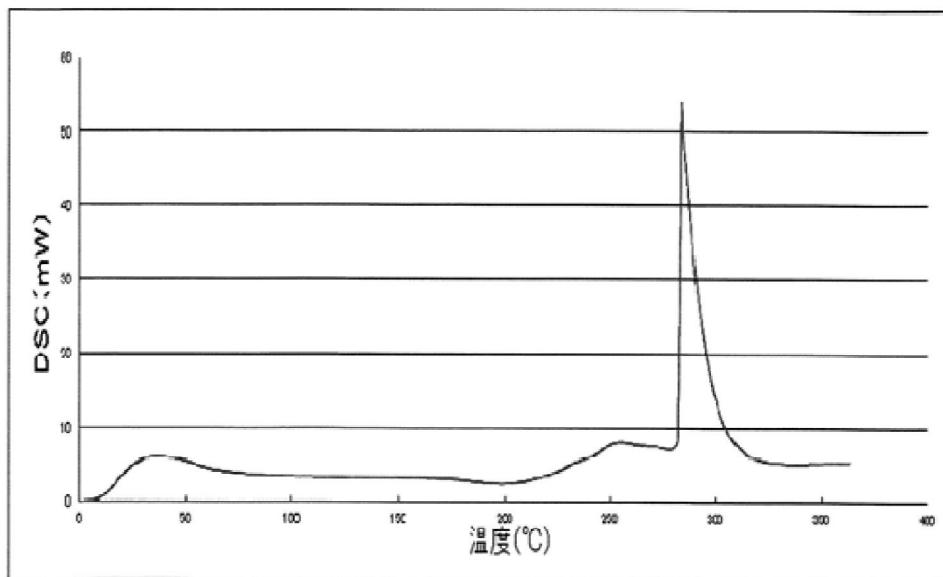
【図29】



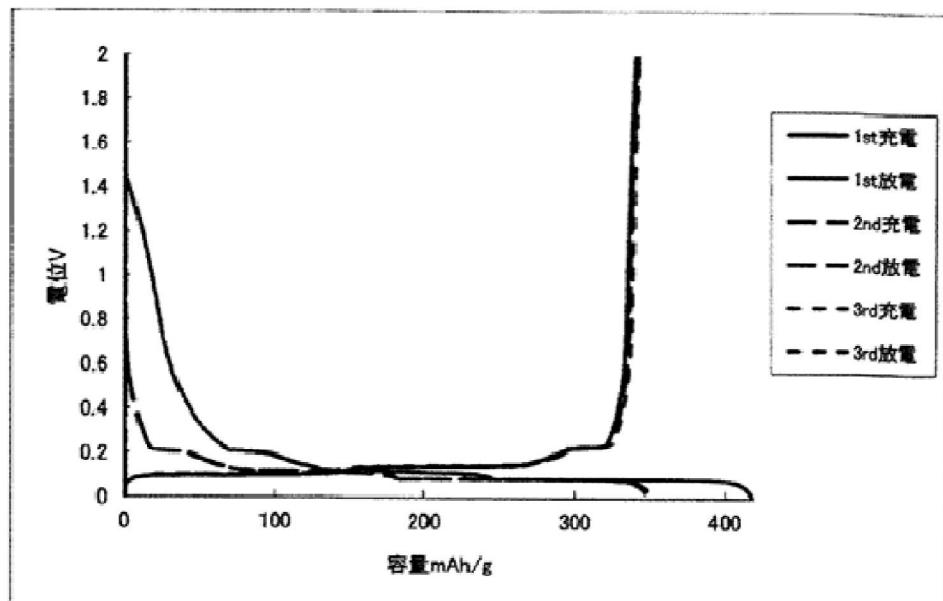
【図30】



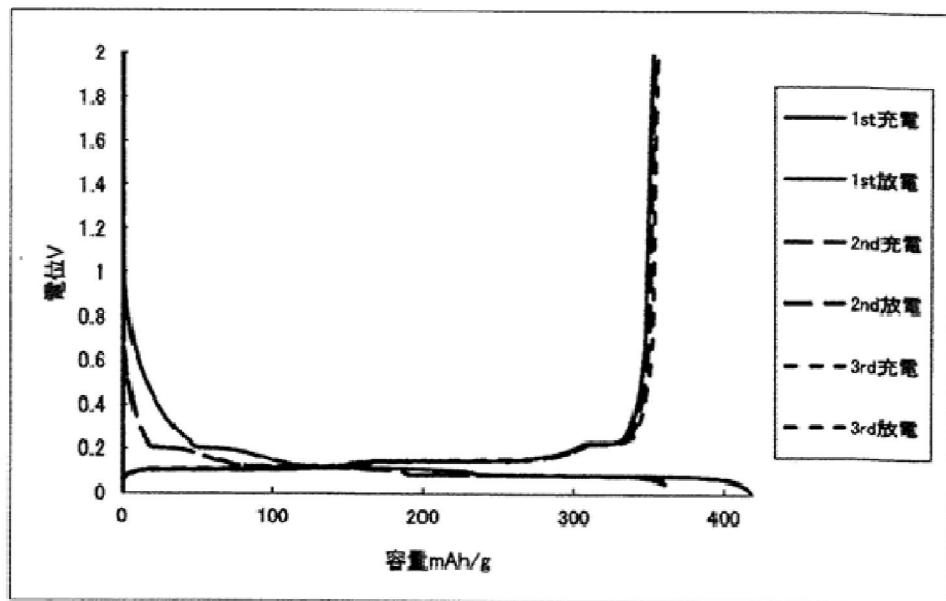
【図31】



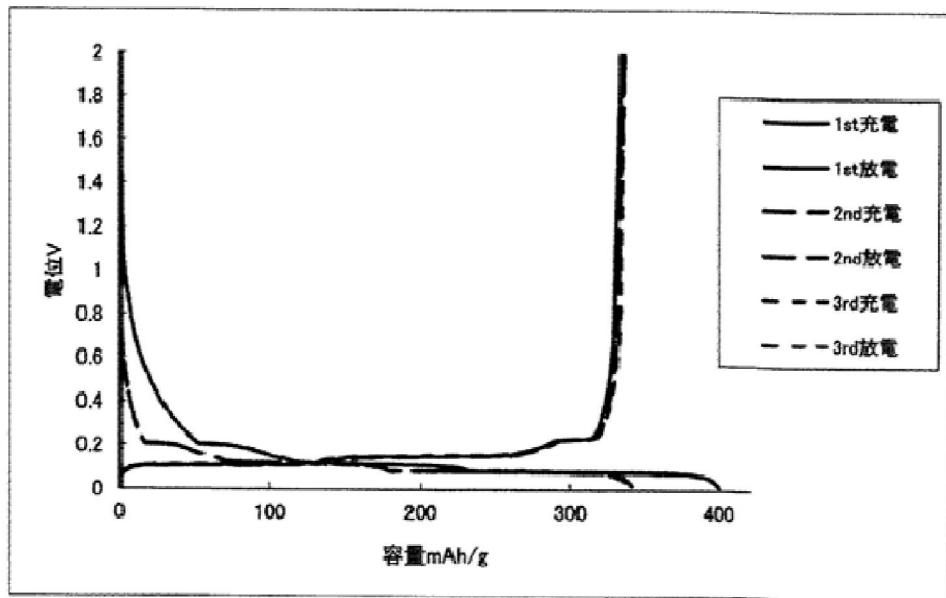
【図32】



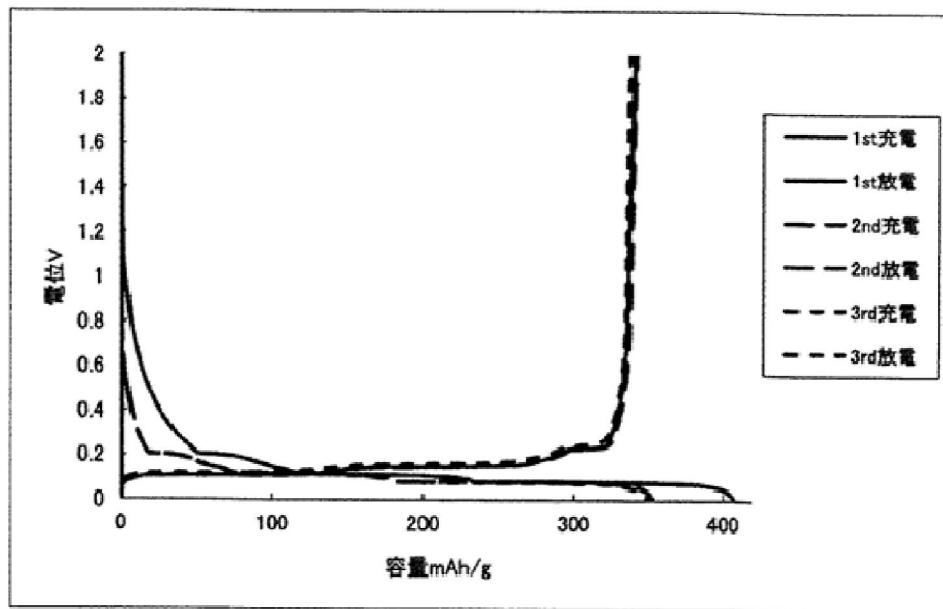
【図3-3】



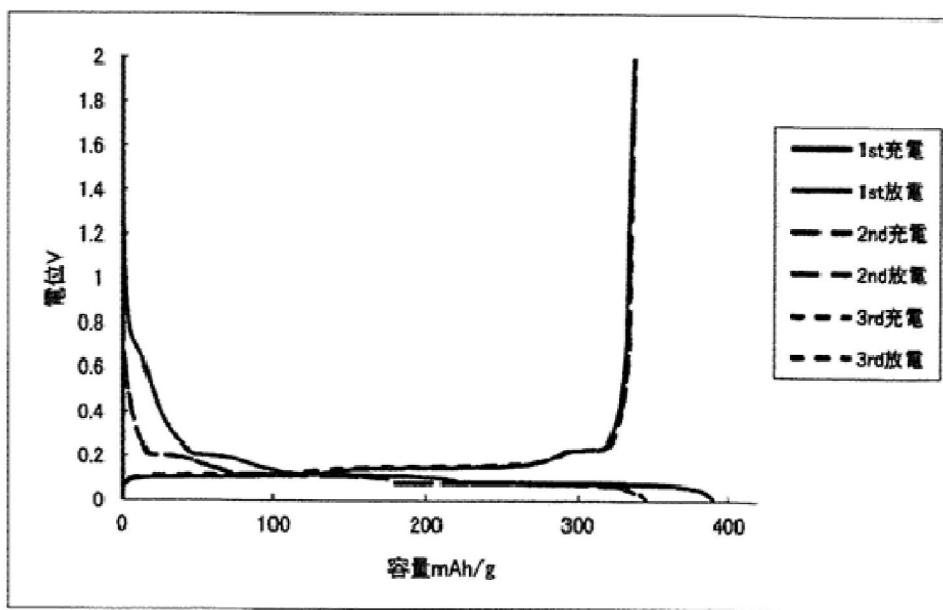
【図3-4】



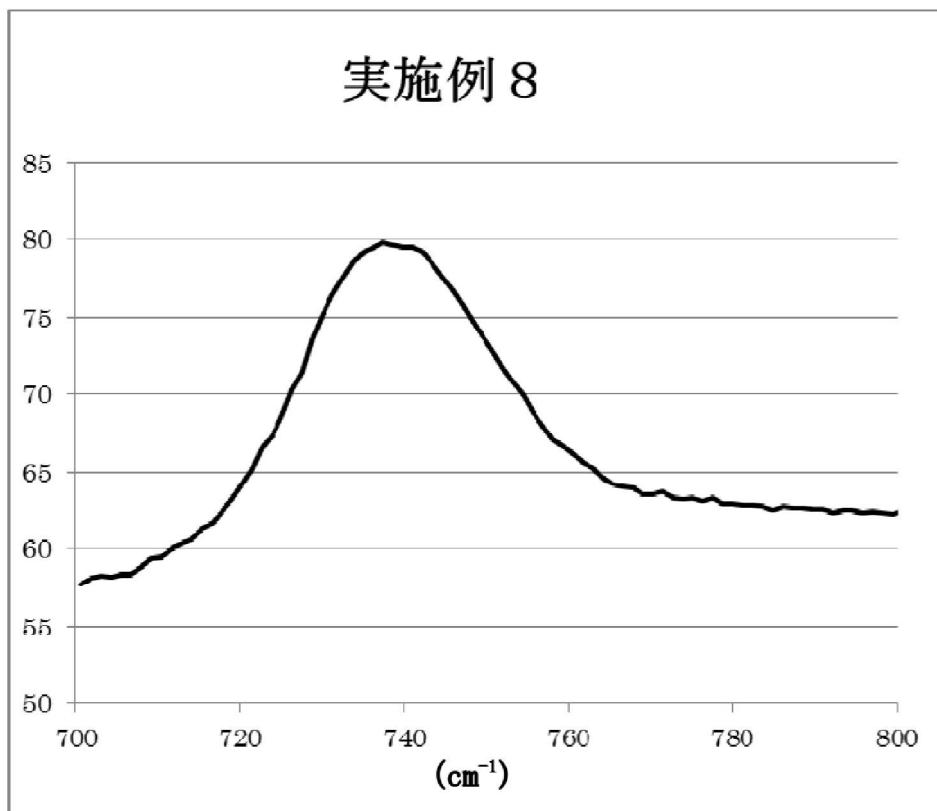
【図35】



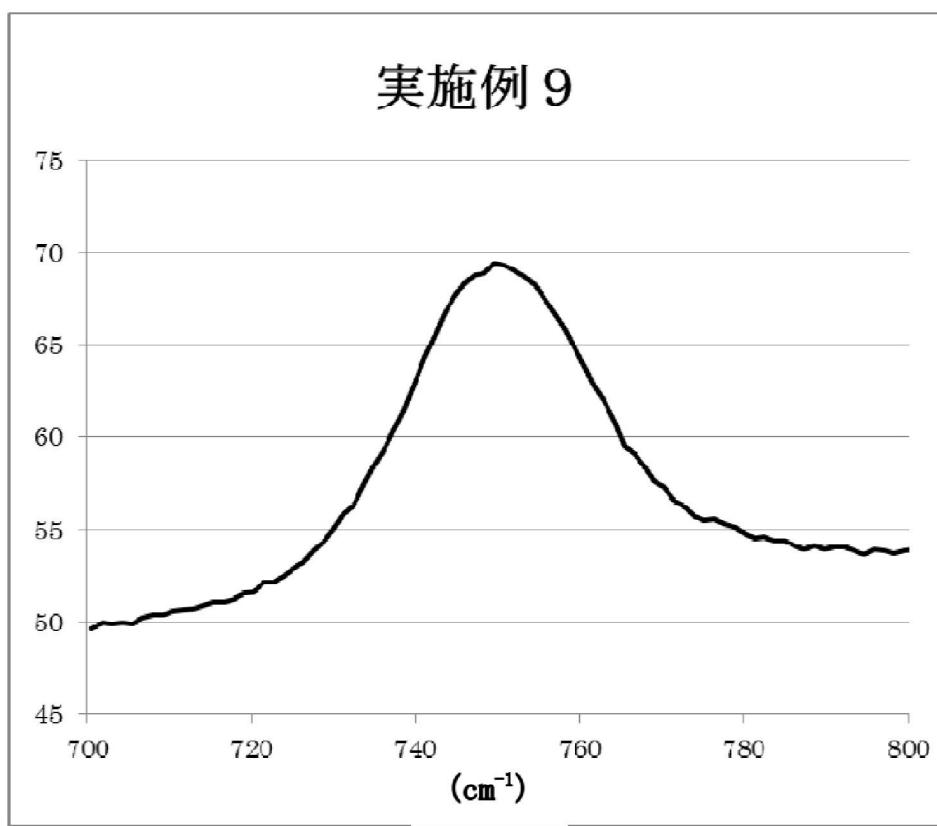
【図36】



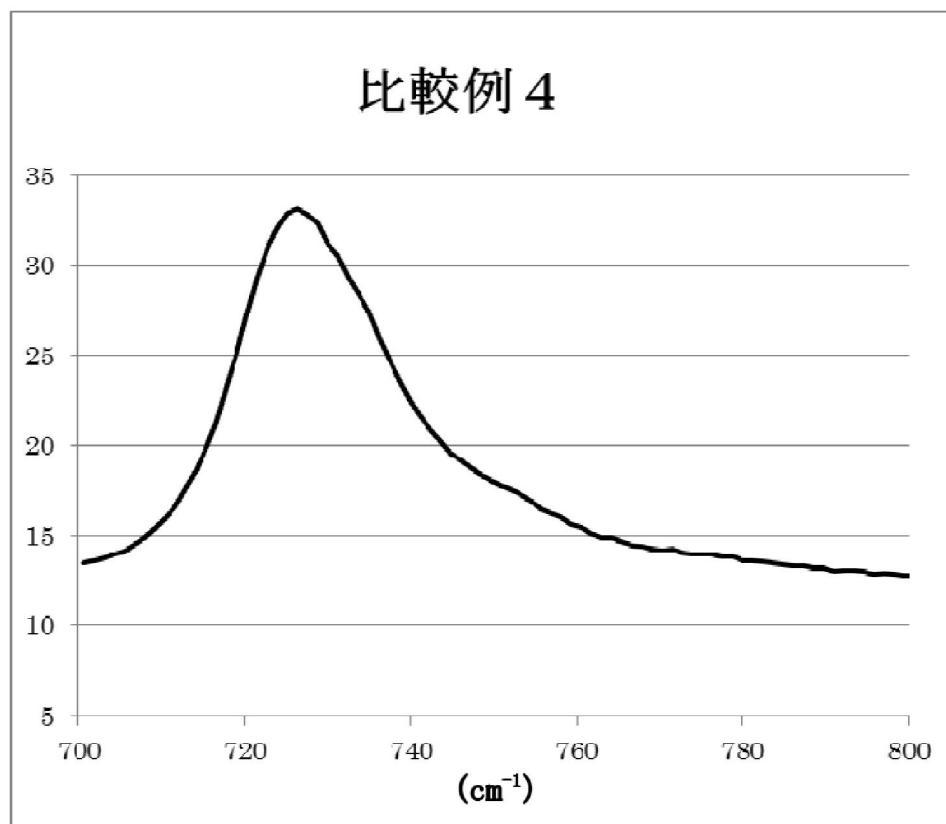
【図37】



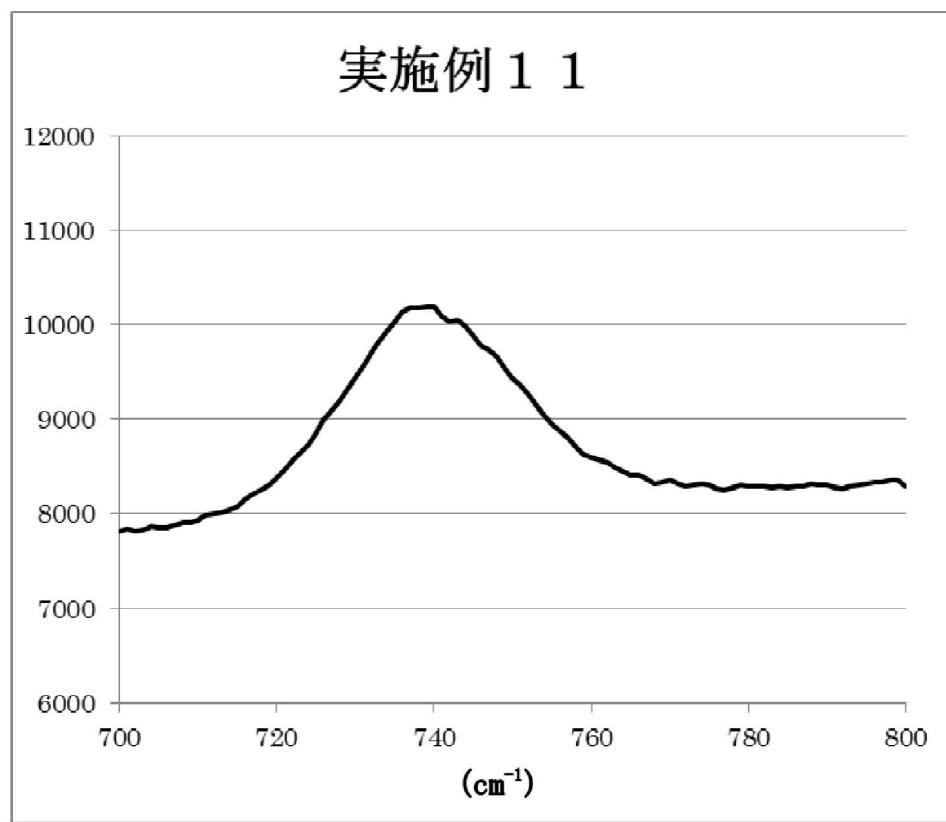
【図38】



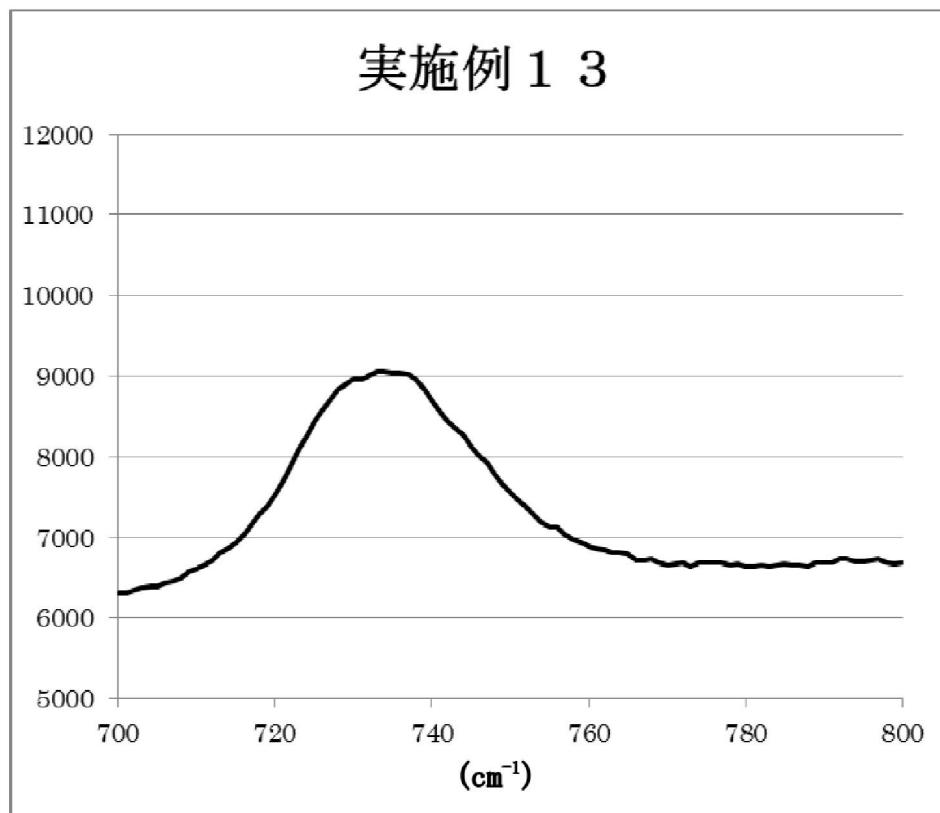
【図 3 9】



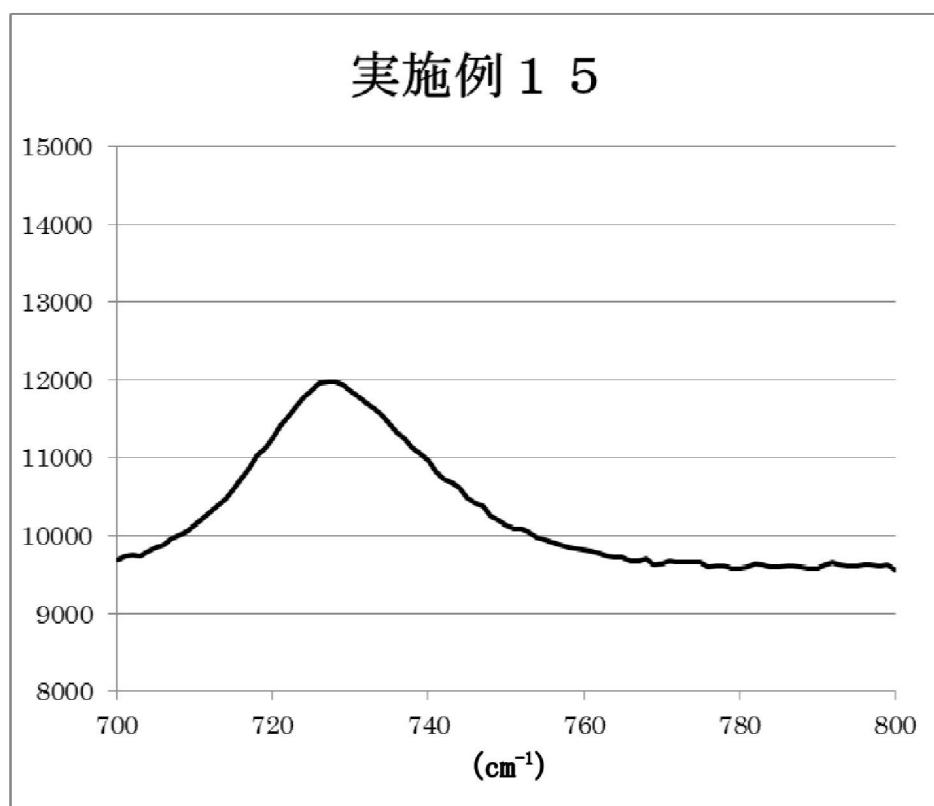
【図 4 0】



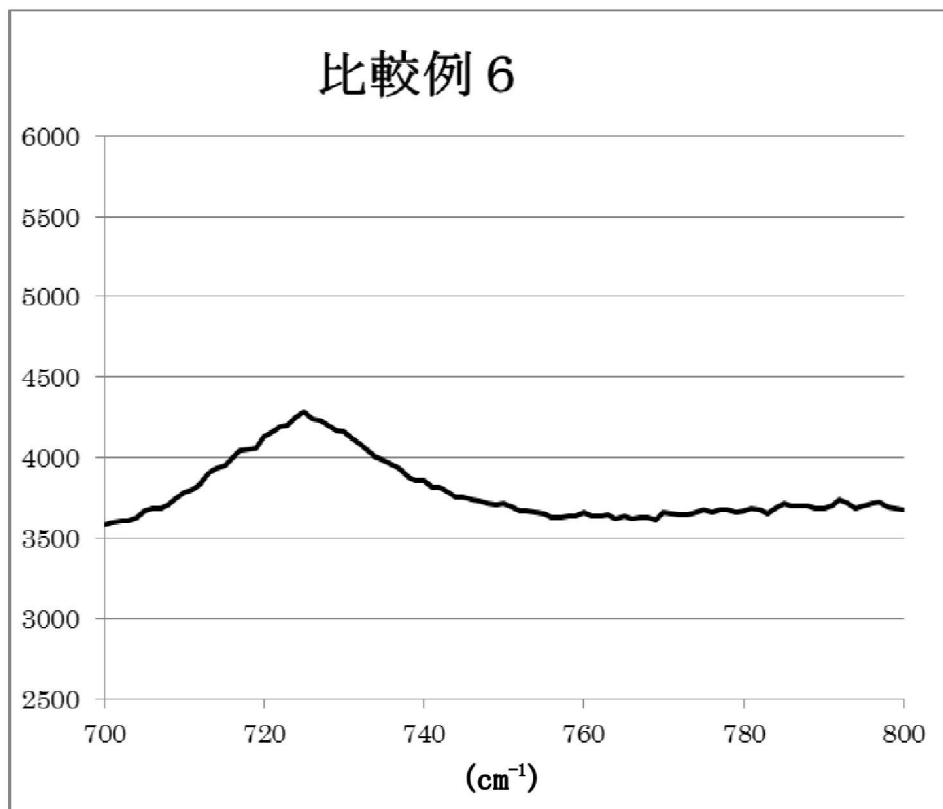
【図41】



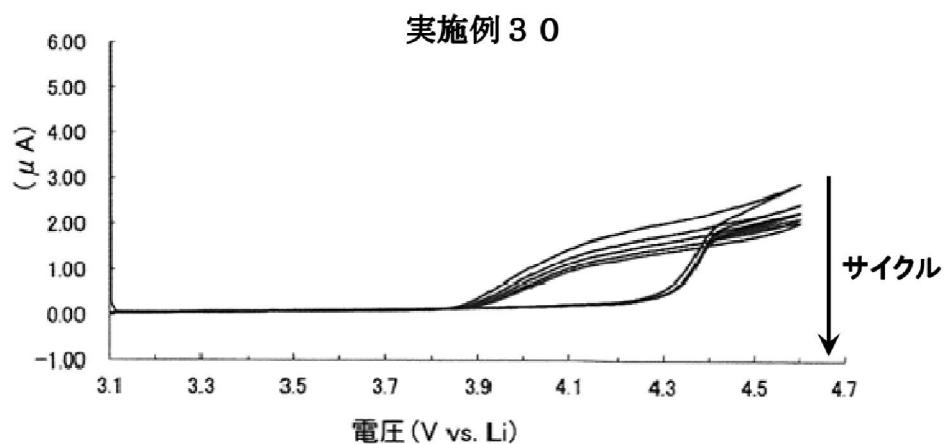
【図42】



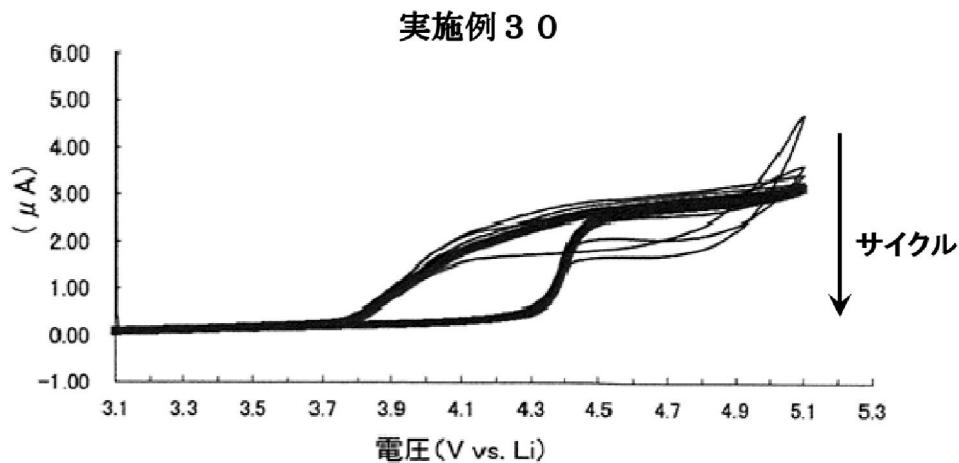
【図43】



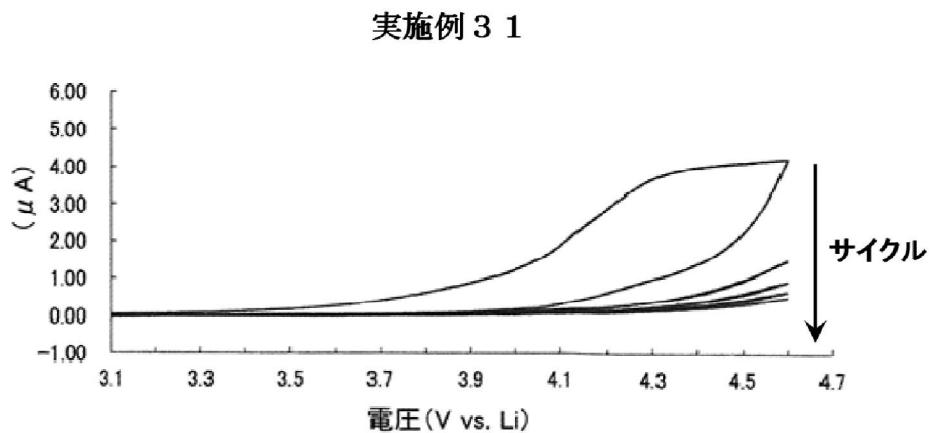
【図44】



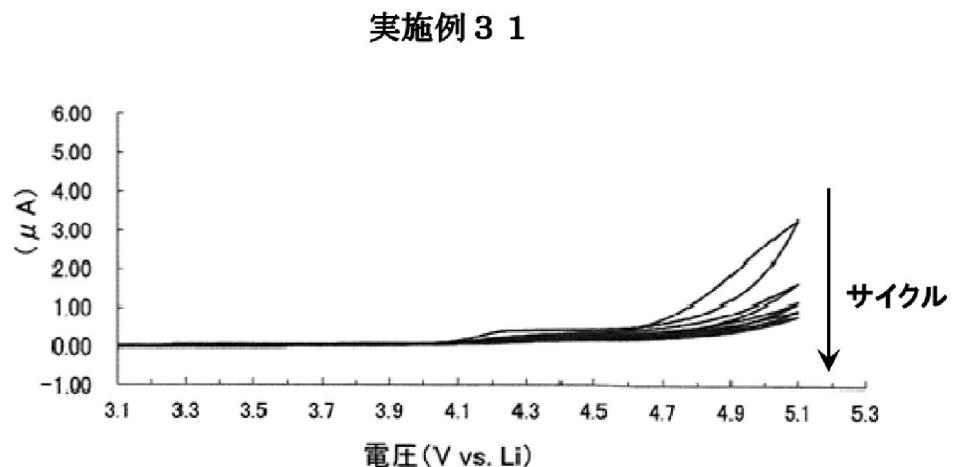
【図45】



【図46】

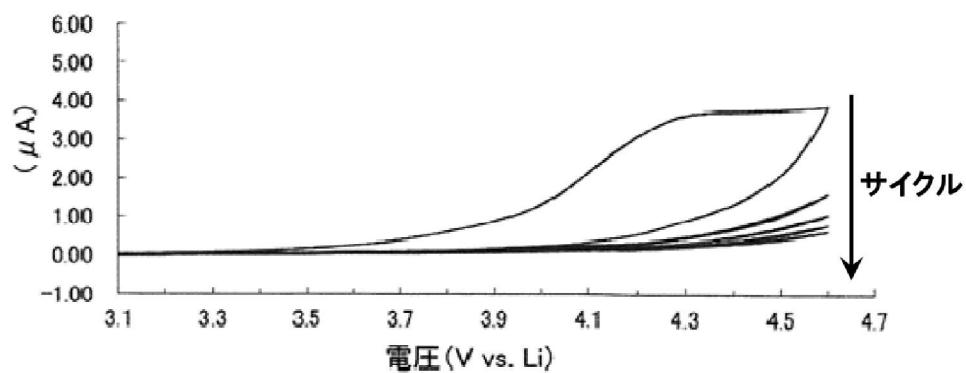


【図47】



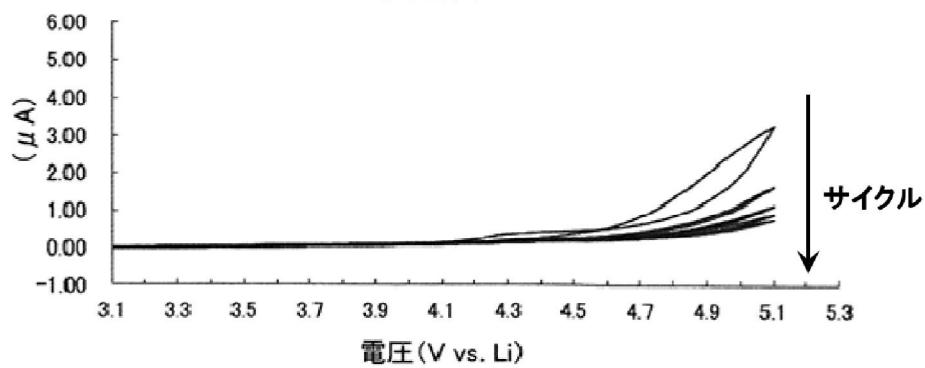
【図48】

実施例33



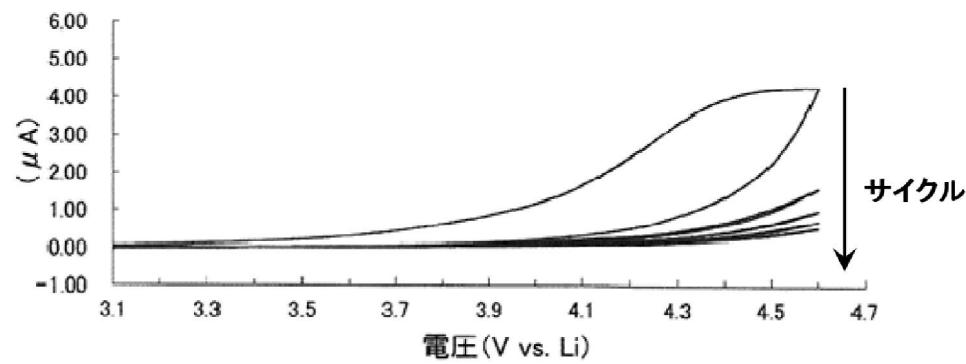
【図49】

実施例33



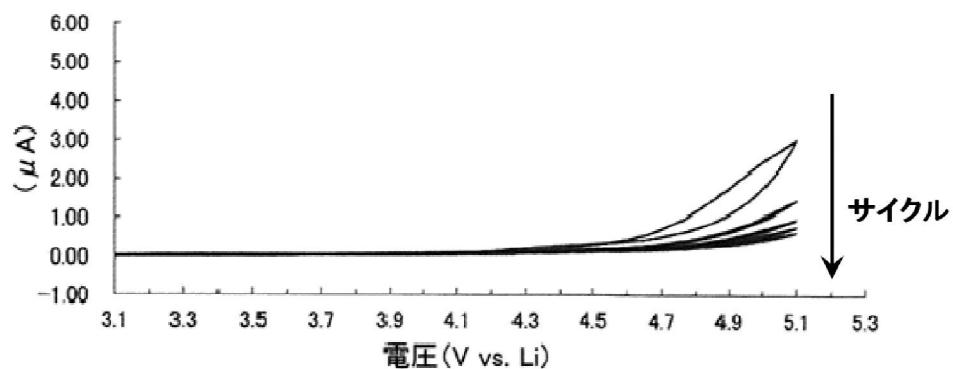
【図50】

実施例34



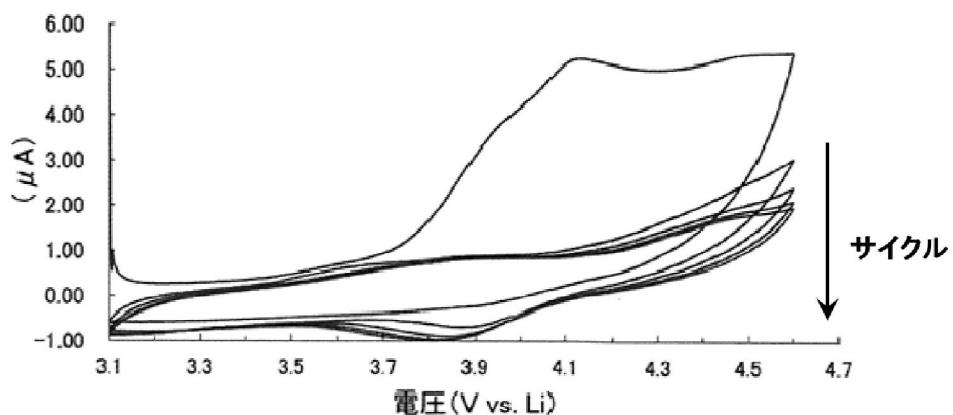
【図 5 1】

実施例 3 4



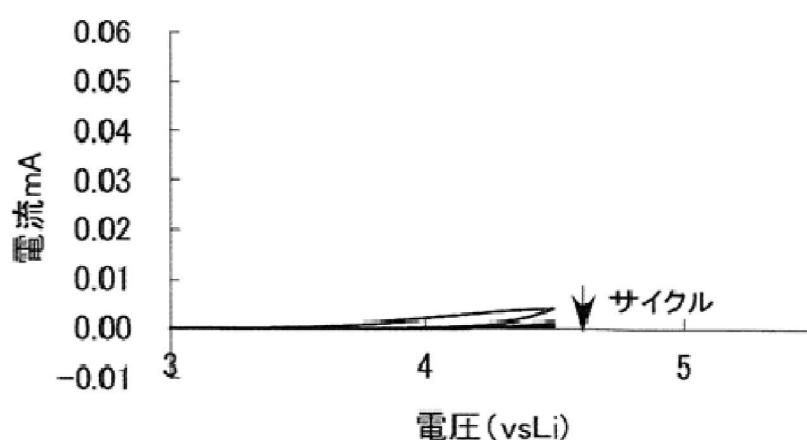
【図 5 2】

比較例 1 4



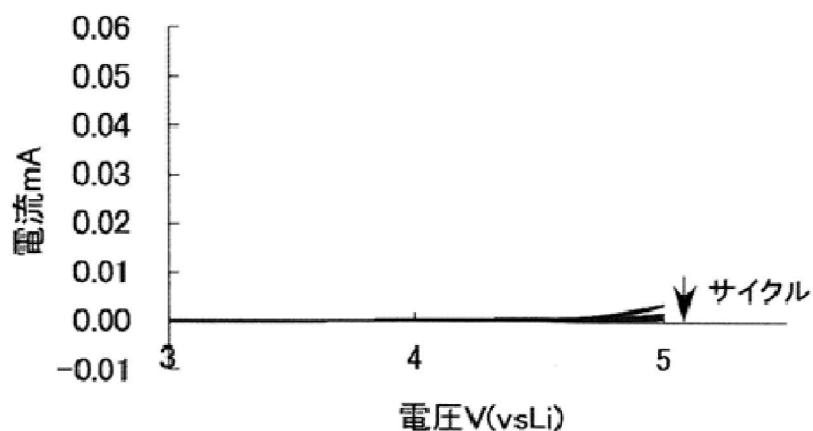
【図 5 3】

実施例 3 1



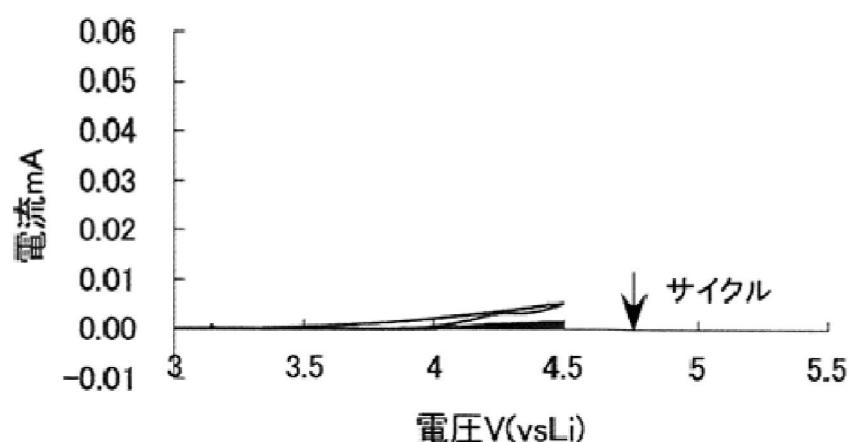
【図 5 4】

実施例 3 1



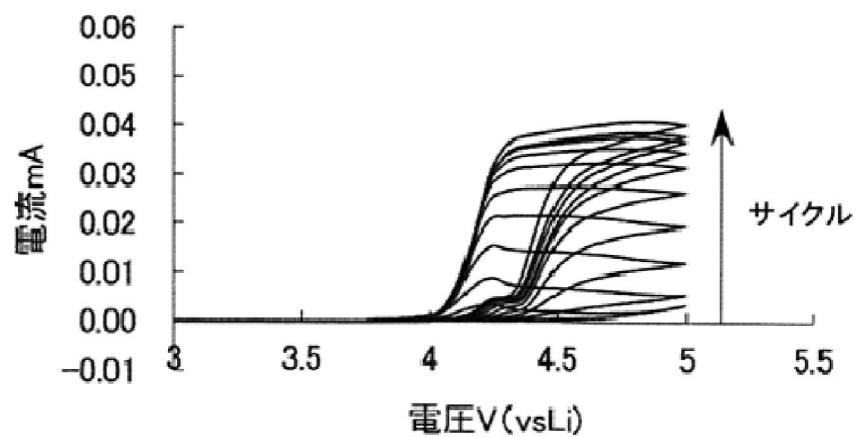
【図 5 5】

実施例 3 2



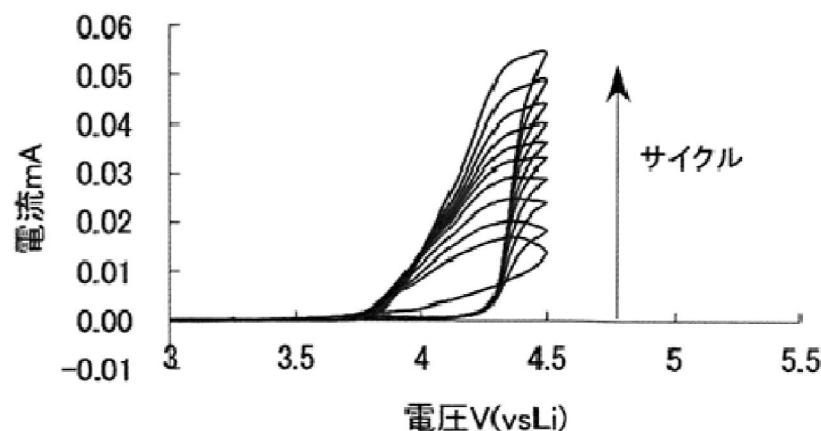
【図 5 6】

実施例 3 2

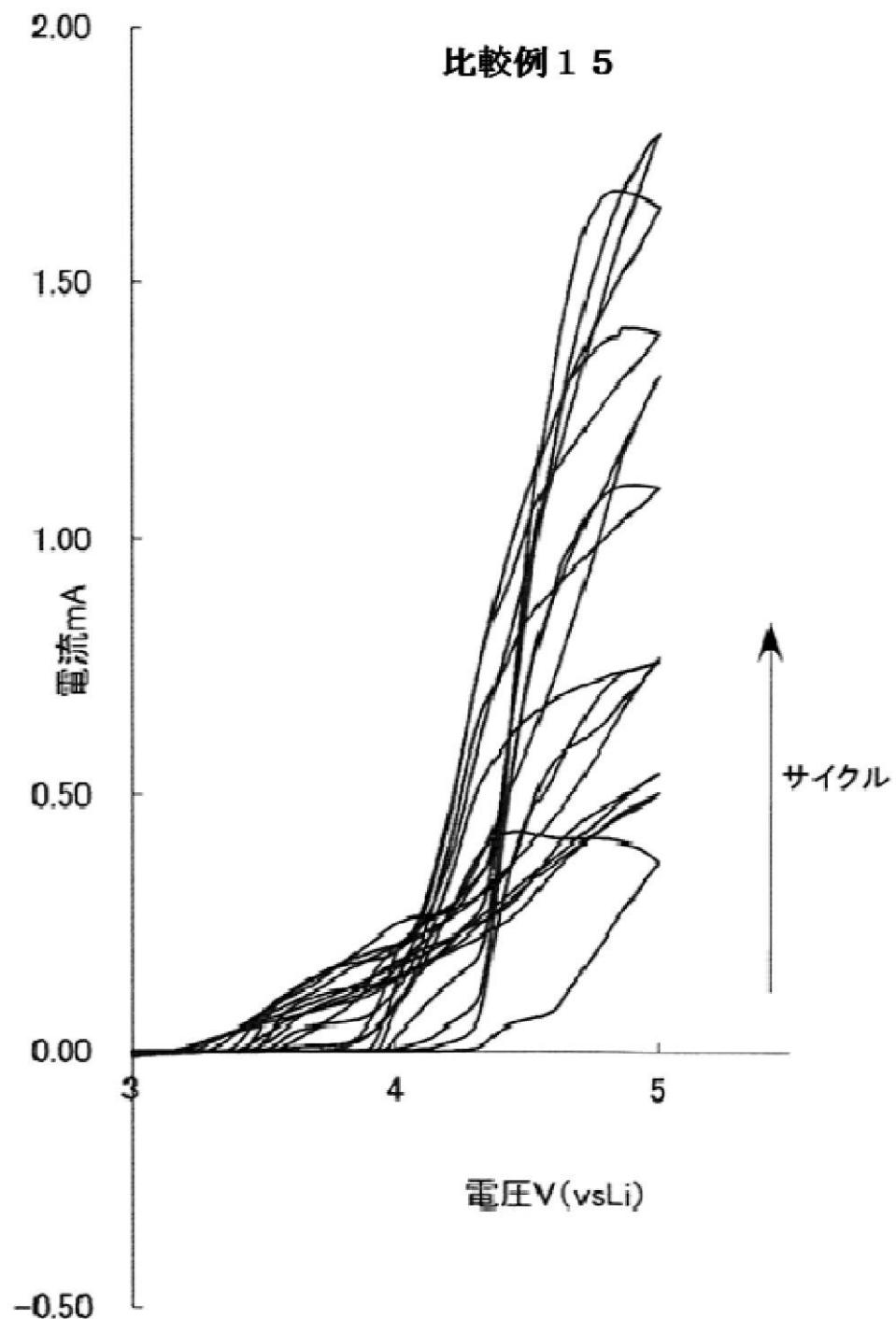


【図 5 7】

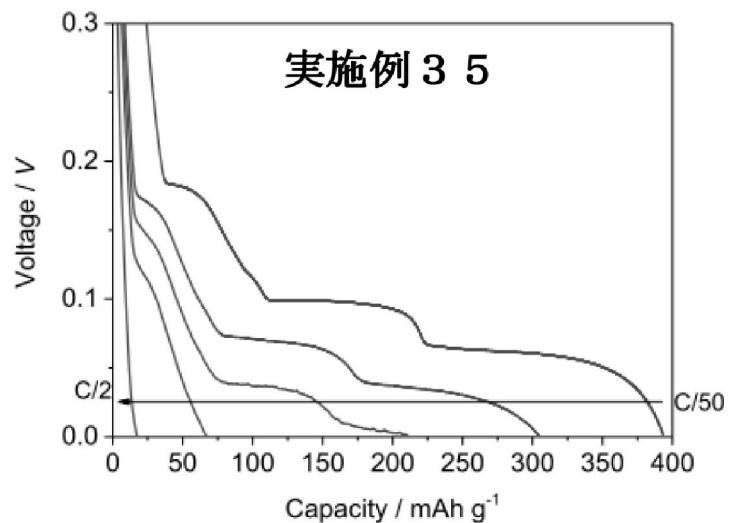
比較例 1 5



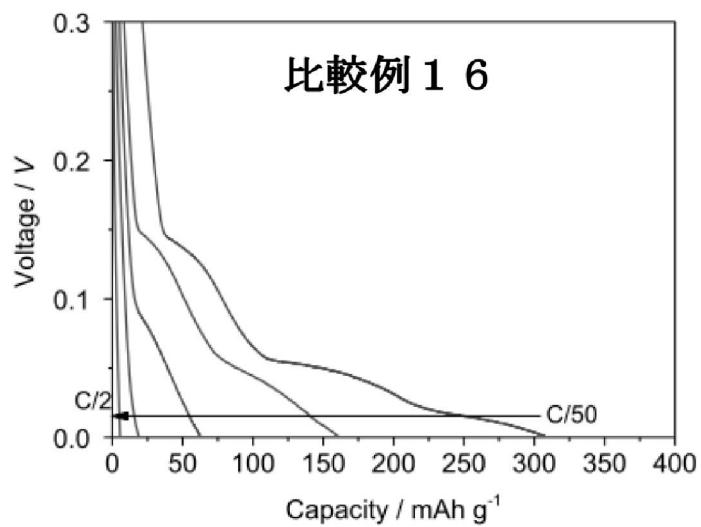
【図 5 8】



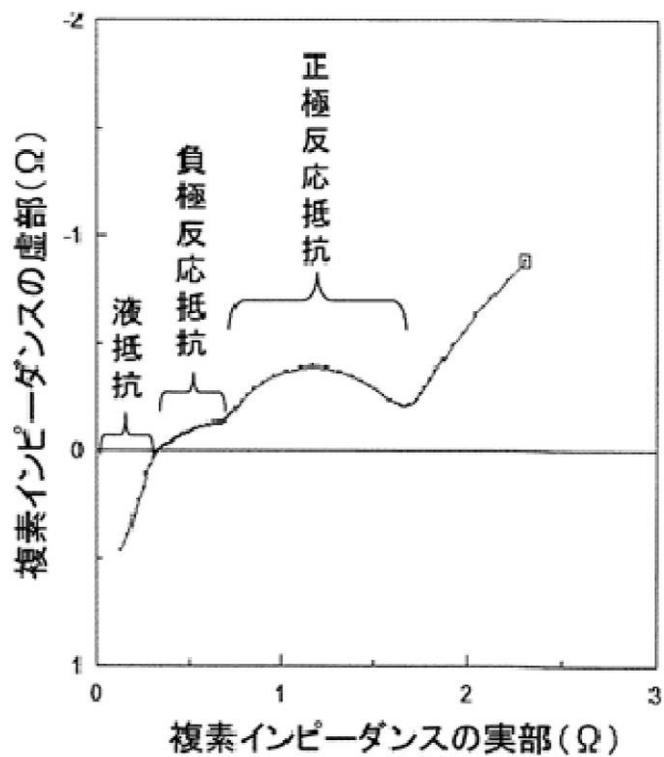
【図 5 9】



【図 6 0】



【図 6 1】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 雄紀
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

(72)発明者 中垣 佳浩
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

(72)発明者 間瀬 浩平
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

(72)発明者 三好 学
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

(72)発明者 丹羽 淳一
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

(72)発明者 合田 信弘
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

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 1 1 5 0 2 3 (WO , A 1)
特表 2 0 0 4 - 5 1 1 8 8 7 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 7 0 4 3 (J P , A)
古川恵三, 高濃度アセトニトリル電解液を用いたリチウム空気電池, 第 53 回 電池討論会講演
要旨集, 日本, (公社)電気化学会電池技術委員会, 2012 年 11 月 13 日, p.455
八重樫諒, 溶媒分子の配位状態制御による有機溶液の新機能発現, 第 53 回電池討論会 講演要
旨集, 日本, (公社)電気化学会電池技術委員会, 2012 年 11 月 13 日, p.507

(58)調査した分野(Int.CI. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9