

(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1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/009994 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/0568* (2010.01) *H01M 6/16* (2006.01)  
*H01G 11/06* (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01G 11/62* (2013.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070052
- (22) 国際出願日: 2015年7月13日(13.07.2015)
- (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 2014-144782 2014年7月15日(15.07.2014) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 安部 浩司 (ABE, Koji); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 島本 圭 (SHIM-AMOTO, Kei); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 片岡 誠, 外 (KATAOKA, Makoto et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (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, 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))  
— 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE IN WHICH SAME IS USED

(54) 発明の名称: 非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイス

(57) Abstract: Provided are an electricity storage device and a non-aqueous electrolyte solution in which an electrolyte salt is dissolved in a non-aqueous solvent, the non-aqueous electrolyte solution being characterized in that the electrolyte salt contains: at least one first lithium salt selected from among  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , and  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ; and at least one second lithium salt selected from among lithium salts having an oxalic acid skeleton, lithium salts having a phosphoric acid skeleton, and lithium salts having an S=O group, there being at least four first lithium salts and second lithium salts in total. This non-aqueous electrolyte solution not only makes it possible to improve the high-temperature electrochemical characteristics even for a high-density electrode, and to further improve the discharge capacity retention rate and low-temperature output characteristics after high-temperature storage testing, but also makes it possible for low-temperature input characteristics to be improved.

(57) 要約: 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記電解質塩が  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及びS=O基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする非水電解液及び蓄電デバイスである。この非水電解液は、高密度電極に対しても高温下での電気化学特性を向上させ、更に高温保存試験後の放電容量維持率、低温出力特性をより一層改善できるだけでなく低温入力特性も改善することができる。

WO 2016/009994 A1

## 明 細 書

発明の名称：非水電解液及びそれを用いた蓄電デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、高温下での電気化学特性に優れた非水電解液、及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、蓄電デバイス、特にリチウム二次電池は携帯電話やノート型パソコン等の小型電子機器の電源、電気自動車や電力貯蔵用の電源として広く使用されている。

これらの電子機器や自動車に搭載された電池は、真夏の高温下や、電子機器の発熱により暖められた環境下で使用される可能性が高い。また、タブレット端末やウルトラブック等の薄型電子機器では外装部材にアルミラミネートフィルム等のラミネートフィルムを使用するラミネート型電池や角型電池が用いられることが多いが、これらの電池は、薄型であるため少しの外装部材の膨張等により変形しやすいという問題が生じやすく、その変形が電子機器に与える影響が非常に大きいことが問題である。

[0003] リチウム二次電池は、主にリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩と非水溶媒からなる非水電解液から構成され、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）等のカーボネート類が使用されている。

[0004] また、リチウム二次電池の負極としては、金属リチウム、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物（金属単体、金属酸化物、リチウムとの合金等）、及び炭素材料が知られている。特に、炭素材料のうち、例えばコークス、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）等のリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を用いた非水系電解液二次電池が広く実用化されている。

上記の負極材料はリチウム金属と同等の極めて卑な電位でリチウムと電子を貯蔵及び放出するために、特に高温下において、多くの溶媒が還元分解を

受ける可能性を有しており、負極材料の種類に拠らず負極上で電解液中の溶媒が一部還元分解してしまい、分解物の沈着、ガス発生、電極の膨れにより、リチウムイオンの移動が妨げられ、特に高温下でのサイクル特性等の電池特性を低下させる問題や電極の膨れにより電池が変形する等の問題があった。更に、リチウム金属やその合金、スズ又はケイ素等の金属単体や酸化物を負極材料として用いたリチウム二次電池は、初期の容量は高いもののサイクル中に微粉化が進むため、炭素材料の負極に比べて非水溶媒の還元分解が加速的に起こり、特に高温下において電池容量やサイクル特性のような電池性能が大きく低下することや電極の膨れにより電池が変形する等の問題が知られている。

[0005] 一方、正極材料として用いられる  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$  といったリチウムを吸蔵及び放出可能な材料は、リチウム基準で 3.5 V 以上の貴な電圧でリチウムと電子を貯蔵及び放出するために、特に高温下において、多くの溶媒が酸化分解を受ける可能性を有しており、正極材料の種類に拠らず正極上で電解液中の溶媒が一部酸化分解してしまい、分解物の沈着や、ガス発生により、リチウムイオンの移動が妨げられ、サイクル特性等の電池特性を低下させる問題があった。

[0006] 以上のような状況にも関わらず、リチウム二次電池が搭載されている電子機器の多機能化はますます進み、電力消費量が増大する流れにある。そのため、リチウム二次電池の高容量化はますます進んでおり、電極の密度を高めたり、電池内の無駄な空間容積を減らす等、電池内の非水電解液の占める体積が小さくなっている。従って、少しの非水電解液の分解で、高温での電池性能が低下しやすい状況にある。

[0007] 特許文献 1 には、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる二次電池用非水系電解液であって、リチウム塩として、リチウムビス（オキサラト）ボレートを含有し、更に、S-F 結合を有する化合物、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩等から選ばれる 1 種以上の化合物を、非水系電解液全体中に 10 ppm 以上含有し、更に  $\text{LiPF}_6$  を含有する二次電池用非水系電解液が

開示されており、出力特性、高温保存特性、サイクル特性が優れると記載されている。

特許文献2には、非水有機溶媒と溶質とからなる非水電解液電池用電解液において、添加剤として、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸塩、ジフルオロ（ビスオキサラト）リン酸塩等からなるシュウ酸骨格を有する第一化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物と、モノフルオロリン酸塩、ジフルオロリン酸塩からなる第二化合物群から選ばれた少なくとも一つの化合物を含む電解液が開示されており、サイクル特性、耐久性を向上させることができると記載されている。

[0008] 特許文献3には、非水溶媒、 $\text{LiPF}_6$ 及び特定のフルオロスルホン酸塩を含有する非水系電解液であって、非水電解液中の、 $\text{PF}_6$ のモル含有量に対する $\text{FSO}_3$ のモル含有量の比が、 $0.001 \sim 1.2$ である電解液が開示されており、更にフルオロリン酸リチウム塩を $0.0005 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 含有することが記載されており、初期の放電容量、インピーダンス特性、出力特性が優れると記載されている。

特許文献4には、非水有機溶媒と溶質を含有する非水電解液電池用電解液において、添加剤としてジフルオロ（ビスオキサラト）リン酸塩とテトラフルオロ（オキサラト）リン酸塩を共に含有する電解液が開示されており、サイクル特性、高温保存性、低温特性を向上させることができると記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2007-180015号  
特許文献2：特開2007-165125号  
特許文献3：特開2011-187440号  
特許文献4：特開2011-222193号

### 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 従来の車載用の蓄電デバイスの電極は、入出力特性を上げるため、通常は低密度で薄塗りにするのが一般的であったが、エネルギー密度を高めるため、電極密度や、電極厚みを益々大きくする必要があり、このような電池に対しては、高温保存後の極低温での性能が著しく低下するという問題があった。

本発明者らは、上記特許文献1～4の非水電解液の性能について詳細に検討した。その結果、特許文献1～4の非水電解液では、高温サイクル特性及び高温サイクル後の低温出力特性を改善させることができるものの今後の更なる高容量化を図る場合、十分に満足できるものではない。また、高温保存後の低温入力特性の改善については、何ら開示されていない。

本発明は、高密度電極に対しても高温下での電気化学特性を向上させ、更に高温保存試験後の放電容量維持率、低温出力特性より一層改善できるだけでなく低温入力特性も改善することができる非水電解液、及びそれを用いた蓄電デバイスを提供することを課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、主電解質塩を含有し、更に特定のリチウム塩を少なくとも三種、合計で四種以上のリチウム塩を非水電解液に含有させることにより、高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性を向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性を改善させることができることを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は、下記の(1)及び(2)を提供するものである。

(1) 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記電解質塩が $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のり

チウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする非水電解液。

- [0013] (2) 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスにおいて、前記電解質塩が  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及び  $\text{S}=\text{O}$  基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする蓄電デバイス。

### 発明の効果

- [0014] 本発明によれば、高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性を向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性を改善させることができる非水電解液、及びそれを用いたリチウム電池等の蓄電デバイスを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

- [0015] [非水電解液]

本発明の非水電解液は、非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記電解質塩が  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩及び  $\text{S}=\text{O}$  基を有するリチウム塩から選ばれる第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩と第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする。

- [0016] 本発明の非水電解液が高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性を向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性を改善することができる理由は明らかではないが、以下のように考えられる。

本発明で主電解質塩として使用される  $\text{LiPF}_6$  等の第1のリチウム塩は優

れたリチウム塩であるが、高温下において負極上で分解してしまい主電解質塩濃度が低下し、分解物の堆積により高温保存後の低温での入出力特性、特に入力特性が低下してしまう。

一方、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩及びS=O基を有するリチウム塩から選ばれる第2のリチウム塩を三種以上併用することにより、LiPF<sub>6</sub>等の負極での分解を抑制することができると共に、これらの第2のリチウム塩がPF<sub>6</sub>アニオン等の熱的安定性を高めることができることを見出した。

そこで両者を併用することにより、LiPF<sub>6</sub>等の第1のリチウム塩の負極での分解を抑制し、負極上に強固かつリチウム透過性の優れた複合被膜（SEI膜）を形成して高温保存特性を向上させると共に、高温保存中の被膜の成長が抑制されるため、低温での入出力特性をより一層高めることができると考えられる。また非水電解液中にイオン半径の異なるアニオンが四種以上含まれることにより、リチウムイオンの溶媒和状態が変化し、非水電解液中でのリチウムイオンの拡散が促進されるため高温下で保存した後においても高い入出力特性を示すことができると考えられる。

[0017] <第1のリチウム塩>

本発明の非水電解液に含まれる第1のリチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>[LiFSI]、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[LiTFSI]、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、及びLiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも一種であり、主電解質塩として用いられる。

第1のリチウム塩の中では、LiPF<sub>6</sub>がもっとも好ましい。

第1のリチウム塩の好適な組み合わせとしては、LiPF<sub>6</sub>を含み、更にLiBF<sub>4</sub>、LiFSI、及びLiTFSIから選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が非水電解液に含まれている場合が挙げられる。

[0018] (第1のリチウム塩の濃度)

第1のリチウム塩の濃度は、非水溶媒に対して、通常0.3M以上が好ましく、0.7M以上がより好ましく、1.1M以上が更に好ましい。またそ

の上限は、2.5 M以下が好ましく、2.0 M以下がより好ましく、1.6 M以下が更に好ましい。

第1のリチウム塩として、 $\text{LiPF}_6$ と、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiFSI}$ 、及び $\text{LiTFSI}$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩とを併用する場合は、 $\text{LiPF}_6$ 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合が0.001 M以上であると、高温での電気化学特性の向上効果発揮されやすく、0.8 M以下であると高温での電気化学特性の向上効果が低下する懸念が少ないので好ましい。 $\text{LiPF}_6$ 以外のリチウム塩の非水溶媒中の割合は、好ましくは0.01 M以上、より好ましくは0.03 M以上、更に好ましくは0.04 M以上であり、その上限は、好ましくは0.7 M以下、より好ましくは0.5 M以下である。

[0019] <第2のリチウム塩>

本発明の非水電解液に含まれる第2のリチウム塩は、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及びS=O基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種である。

これらの中では、シュウ酸骨格を有するリチウム塩からの一種以上と、リン酸骨格を有するリチウム塩及びS=O基を有するリチウム塩から選ばれる二種以上のリチウム塩とを含むと、高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性を更に向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性を改善させることができるため好ましい。

また、非水電解液が、シュウ酸骨格を有するリチウム塩からの一種以上と、リン酸骨格を有するリチウム塩からの一種以上と、S=O基を有するリチウム塩からの一種以上とで、合計三種以上のリチウム塩を含むとより好ましい。

第1のリチウム塩と第2のリチウム塩から選ばれるリチウム塩は、合計で5種以上であると更に好ましい。

[0020] 本発明の非水電解液に含まれるシュウ酸骨格を有するリチウム塩としては、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロ(オキサ

ラト) ボレート、リチウム テトラフルオロ (オキサラト) ホスフェート、及びリチウム ジフルオロビス (オキサラト) ホスフェートから選ばれる一種以上が好適に挙げられる。これらの中でも、リチウム ビス (オキサラト) ボレート (LiBOB)、リチウム ジフルオロ (オキサラト) ボレート (LiDFOB)、及びリチウム ジフルオロビス (オキサラト) ホスフェート (LiDFOP) から選ばれる一種以上がより好ましい。

シュウ酸骨格を有するリチウム塩が非水電解液に二種以上含まれる場合、シュウ酸骨格を2つ有するリチウム塩とシュウ酸骨格を1つ有するリチウム塩の両方が含まれるとより好ましく、シュウ酸骨格を2つ有するリチウム塩がシュウ酸骨格を1つ有するリチウム塩よりも多く含まれることが更に好ましい。

[0021] リン酸骨格を有するリチウム塩としては、ジフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ )、及びフルオロリン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) から選ばれる一種以上が好適に挙げられ、中でも、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ が好ましい。

S=O基を有するリチウム塩としては、フルオロスルホン酸リチウム ( $\text{FSO}_3\text{Li}$ )、リチウム メチルサルフェート、リチウム エチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム トリフルオロ ((メタンスルホニル) オキシ) ボレート、及びリチウム ペンタフルオロ ((メタンスルホニル) オキシ) ホスフェートから選ばれる一種以上が好適に挙げられる。これらの中でも、リチウム メチルサルフェート (LMS)、リチウム エチルサルフェート (LES)、 $\text{FSO}_3\text{Li}$ 、及びリチウム トリフルオロ ((メタンスルホニル) オキシ) ボレート (LiTFMSB) から選ばれる一種以上が好ましく、 $\text{SO}_4$ 基を有するリチウム塩がより好ましく、LMS及びLESから選ばれる一種以上が更に好ましい。

本発明の非水電解液に含まれるS=O基を有するリチウム塩が、 $\text{SO}_4$ 基を有するリチウム塩である場合、高温保存後の低温出力特性を更に向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性高温保存後の放電容量維持率を改善させることができるため好ましく、 $\text{SO}_4$ 基を有するリチウム塩が二種以

上含まれると更に好ましい。

[0022] (第2のリチウム塩の濃度)

第2のリチウム塩の濃度は、高温下での電気化学特性、高温保存試験後の放電容量維持率、低温出力特性を向上させる観点から、非水溶媒に対して、通常0.002M以上が好ましく、0.005M以上がより好ましく、0.01M以上が更に好ましい。またその上限は、0.5M以下が好ましく、0.4M以下がより好ましく、0.3M以下が更に好ましい。

本発明の非水電解液において、シュウ酸骨格を有するリチウム塩の含有量は、非水電解液中に0.001~0.2Mが好ましい。該含有量が0.2M以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され高温保存後の低温入力特性が低下するおそれが少なく、また0.001M以上であれば第1のリチウム塩の安定性を高める効果が十分であり、高温保存後の放電容量維持率の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.005M以上が好ましく、0.01M以上がより好ましく、その上限は、0.15M以下が好ましく、0.12M以下がより好ましい。

[0023] リン酸骨格を有するリチウム塩及びS=O基を有するリチウム塩の含有量は、それぞれ非水電解液中に0.001~0.3Mが好ましく、両者の合計量も非水電解液中に0.001~0.3Mが好ましい。該含有量が0.3M以下であれば、電極上に過度に被膜が形成され高温保存後の低温入力特性が低下するおそれが少なく、0.001M以上であれば第1のリチウム塩の安定性を高める効果が十分であり、高温保存後の放電容量維持率の改善効果が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01M以上が好ましく、0.03M以上がより好ましく、その上限は、0.15M以下が好ましく、0.12M以下がより好ましい。

[0024] 第1のリチウム塩の合計のモル濃度と第2のリチウム塩の合計のモル濃度との比(第1のリチウム塩濃度/第2のリチウム塩濃度)は、1以上であることが好ましく、2以上がより好ましく、3以上が更に好ましく、4以上が更に好ましく、5以上が更に好ましい。

第2のリチウム塩の合計のモル濃度が第1のリチウム塩のモル濃度よりも少ないと、電極上に過度に皮膜形成され、高温保存後の低温入力特性が低下することなく、第1のリチウム塩の安定性を高めることができるので好ましい。

[0025] (第2のリチウム塩の含有量比)

前記第2のリチウム塩が、シュウ酸骨格を2つ有するリチウム塩、シュウ酸骨格を1つ有するリチウム塩及びリン酸骨格を有するリチウム塩の3種の場合、シュウ酸骨格を2つ有するリチウム塩の含有量(O2)とシュウ酸骨格を1つ有するリチウム塩の含有量(O1)の比(O2/O1)は、好ましくは99/1~51/49であり、かつシュウ酸骨格を含むリチウム塩二種の合計含有量(O1+O2)とリン酸骨格を有するリチウム塩の含有量(P)の比[(O1+O2)/P]が25/75~50/50であるとき高温保存後の低温入力特性を向上させることができ、入力特性が大幅に改善できるので好ましい。

また、シュウ酸骨格を2つ有するリチウム塩の含有量(O2)とシュウ酸骨格を1つ有するリチウム塩の含有量(O1)の比(O2/O1)が99/1~75/25であり、かつシュウ酸骨格を含むリチウム塩二種の合計含有量(O2/O1)とリン酸骨格を有するリチウム塩の含有量(P)の比[(O1+O2)/P]が25/75~40/60であると更に好ましく、比[(O1+O2)/P]が99/1~90/10であり、かつ25/75~30/70であると特に好ましい。

[0026] (HF濃度)

本発明の非水電解液に含まれるHF濃度の下限は、1ppm以上が好適であり、好ましくは2ppmである。前記下限値以上であると、より高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性を向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性を改善させるため好ましい。また、HF濃度の上限は50ppm以下が好適であり、好ましくは20ppm以下であり、より好ましくは、8ppm以下であると、より高温保存後の放電容量維持率

、高温保存後の低温出力特性を向上させることができ、かつ高温保存後の低温入力特性を改善させるので好ましい。

[0027] 前記第2のリチウム塩のうちフッ素を含有するリチウム塩濃度の総和とHF濃度の比率（HF濃度／第2のリチウム塩濃度の総和）は、好適には $1/10000 \sim 1/20$ である。前記比率の上限は、 $1/220$ 以下であることが好ましく、 $1/500$ 以下であることがより好ましい。

[0028] [非水溶媒]

本発明の非水電解液に使用される非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状エステル、ラクトン、エーテル、及びアミドから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。高温下で電気化学特性が相乗的に向上するため、鎖状エステルが含まれることが好ましく、環状カーボネートと鎖状エステルの両方が含まれることがもっとも好ましい。

[0029] なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

[0030] <環状カーボネート>

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン（FEC）、トランス又はシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン（以下、両者を総称して「DFEC」という）、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）、及び4-エチニル-1,3-ジオキサラン-2-オン（EEC）から選ばれる一種又は二種以上が挙げられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、ビニレンカーボネート、及び4-エチニル-1,3-ジオキサラン-2-オン（EEC）から選ばれる一種又は二種以上がより好適である。

[0031] また、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合又はフッ素原子を有する環状カーボネートのうち少なくとも一種を使用すると高温

下での電気化学特性が一段と向上するので好ましく、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を含む環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートを両方含むことがより好ましい。炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、VC、VEC、又はEECが更に好ましく、フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、FEC又はDFECが更に好ましい。

[0032] (環状カーボネートの含有量)

炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して、好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは0.2体積%以上、更に好ましくは0.7体積%以上であり、また、その上限は、好ましくは7体積%以下、より好ましくは4体積%以下、更に好ましくは2.5体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

[0033] フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対して好ましくは0.07体積%以上、より好ましくは4体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限は、好ましくは35体積%以下、より好ましくは25体積%以下、更に15体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を増すことができるので好ましい。

[0034] 非水溶媒が炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートとフッ素原子を有する環状カーボネートの両方を含む場合、フッ素原子を有する環状カーボネートの含有量に対する炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、好ましくは0.2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、その上限は、好ましくは40体積%以下、より好ましくは30体積%以下、更に15体積%以下であると、Liイオン透過性を損なうことなく一段と高温下の被膜の安定性を増すことができ

るので特に好ましい。

[0035] また、非水溶媒がエチレンカーボネートと炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの両方を含むと電極上に形成される被膜の高温下での安定性が増すので好ましく、エチレンカーボネート及び炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合等の不飽和結合を有する環状カーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは3体積%以上、より好ましくは5体積%以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限は、好ましくは45体積%以下、より好ましくは35体積%以下、更に好ましくは25体積%以下である。

[0036] これらの溶媒は一種類で使用してもよく、また二種類以上を組み合わせ使用した場合は、高温下での電気化学特性が更に向上するので好ましく、3種類以上を組み合わせ使用することが特に好ましい。これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、ECとPC、ECとVC、PCとVC、VCとFEC、ECとFEC、PCとFEC、FECとDFEC、ECとDFEC、PCとDFEC、VCとDFEC、VECとDFEC、VCとEEC、ECとEEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとVEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、ECとVCとDFEC、PCとVCとDFEC、ECとPCとVCとFEC、又はECとPCとVCとDFEC等が好ましい。前記の組合せのうち、ECとVC、ECとFEC、PCとFEC、ECとPCとVC、ECとPCとFEC、ECとVCとFEC、ECとVCとEEC、ECとEECとFEC、PCとVCとFEC、又はECとPCとVCとFEC等の組合せがより好ましい。

[0037] <鎖状エステル>

鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート(MEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルイソプロピルカーボネート(MIPC)、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートからより選ばれる一種又は二種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネ

ート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる一種又は二種以上の対称鎖状カーボネート、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、プロピオン酸プロピル（PP）、酢酸メチル（MA）、酢酸エチル（EA）、及び酢酸プロピル（PA）から選ばれる一種又は二種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

[0038] 鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネートから選ばれるメチル基を有する鎖状カーボネート、又はプロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）及びプロピオン酸プロピル（PP）から選ばれる鎖状カルボン酸エステルが好ましく、特に鎖状カルボン酸エステルを含有することが好ましい。

[0039] また、鎖状カーボネートを用いる場合には、二種以上を用いることが好ましい。更に対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く含まれると更に好ましい。

[0040] （鎖状エステルの含有量）

鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60～90体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が60体積%以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、90体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して高温下での電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

[0041] 鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、51体積%以上が好ましく、55体積%以上がより好ましい。その上限は、95体積%以下がより好ましく、85体積%以下であると更に好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。上記の場合に一段と高温下での電気化学特性

が向上するので好ましい。

[0042] 環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、高温下での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

[0043] (その他の非水溶媒)

その他の非水溶媒としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等の鎖状エーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、スルホラン等のスルホン、及び $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -アングリカラクトン等のラクトンから選ばれる一種又は二種以上が好適に挙げられる。

[0044] 非水溶媒は通常、適切な物性を達成するために、混合して使用される。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルとの組合せ、又は環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルとの組み合わせ等が好適に挙げられる。

[0045] (その他の添加剤)

一段と高温下の被膜の安定性を向上させる目的で、非水電解液中に更にその他の添加剤を加えることが好ましい。

その他の添加剤の具体例としては、以下の(A)～(I)の化合物が挙げられる。

[0046] (A) アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、及びセバコニトリルから選ばれる一種又は二種以上のニトリル。

(B) シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物(1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘ

キシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン)、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン等の分枝アルキル基を有する芳香族化合物や、ビフェニル、ターフェニル(o-, m-, p-体)、ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o-, m-, p-体)、アニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、ターフェニルの部分水素化物(1, 2-ジシクロヘキシルベンゼン、2-フェニルビスシクロヘキシル、1, 2-ジフェニルシクロヘキサン、o-シクロヘキシルビフェニル)等の芳香族化合物。

[0047] (C) メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートから選ばれる一種又は二種以上のイソシアネート化合物。

(D) 2-プロピニル メチル カーボネート、酢酸 2-プロピニル、ギ酸 2-プロピニル、メタクリル酸 2-プロピニル、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、メチル 2-プロピニルオギザレート、エチル 2-プロピニルオギザレート、グルタル酸 ジ(2-プロピニル)、2-ブチン-1, 4-ジイル ジメタンスルホネート、2-ブチン-1, 4-ジイル ジホルメート、及び2, 4-ヘキサジン-1, 6-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上の三重結合含有化合物。

[0048] (E) 1, 3-プロパンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、2, 2-ジオキソド-1, 2-オキサチオラン-4-イル アセテート、又は5, 5-ジメチル-1, 2-オキサチオラン-4-オン 2, 2-ジオキソド等のスルトン、エチレンサルファイト、ヘキサヒドロベンゾ [1, 3, 2] ジ

オキサチオラン-2-オキシド（1, 2-シクロヘキサジオールサイクリックサルファイトともいう）、又は5-ビニル-ヘキサヒドロ-1, 3, 2-ベンゾジオキサチオール-2-オキシド等の環状サルファイト、エチレンサルフェート、プロピレンサルフェート、[4, 4'-ビ（1, 3, 2-ジオキサチオラン）] 2, 2', 2'-テトラオキシド、（2, 2-ジオキシド-1, 3, 2-ジオキサチオラン-4-イル）メチルメタンスルホネート、又は4-（（メチルスルホニル）メチル）-1, 3, 2-ジオキサチオラン 2, 2-ジオキシド等の環状サルフェート、ブタン-2, 3-ジイルジメタンスルホネート、ブタン-1, 4-ジイルジメタンスルホネート、ジメチルメタンジスルホネート、ペンタフルオロフェニルメタンスルホネート等のスルホン酸エステル、ジビニルスルホン、1, 2-ビス（ビニルスルホニル）エタン、又はビス（2-ビニルスルホニルエチル）エーテル等のビニルスルホン化合物から選ばれる一種又は二種以上のS=O基含有化合物。

（F）1, 3-ジオキサソラン、1, 3-ジオキササン、1, 3, 5-トリオキササン等の環状アセタール化合物。

[0049] （G）リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、及びリン酸トリオクチル、リン酸トリス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）、リン酸ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）メチル、リン酸ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）エチル、リン酸ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）2, 2-ジフルオロエチル、リン酸ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、リン酸ビス（2, 2-ジフルオロエチル）2, 2, 2-トリフルオロエチル、リン酸ビス（2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル）2, 2, 2-トリフルオロエチル及びリン酸（2, 2, 2-トリフルオロエチル）（2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル）メチル、リン酸トリス（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル）、メチレンビスホスホン酸メチル、メチレンビスホスホン酸エチル、エチレンビスホスホン酸メチル、エチレンビスホスホン酸エチル、ブ

チレンビスホスホン酸メチル、ブチレンビスホスホン酸エチル、メチル 2- (ジメチルホスホリル) アセテート、エチル 2- (ジメチルホスホリル) アセテート、メチル 2- (ジエチルホスホリル) アセテート、エチル 2- (ジエチルホスホリル) アセテート、2-プロピニル 2- (ジメチルホスホリル) アセテート、2-プロピニル 2- (ジエチルホスホリル) アセテート、メチル 2- (ジメトキシホスホリル) アセテート、エチル 2- (ジメトキシホスホリル) アセテート、メチル 2- (ジエトキシホスホリル) アセテート、エチル 2- (ジエトキシホスホリル) アセテート、2-プロピニル 2- (ジメトキシホスホリル) アセテート、2-プロピニル 2- (ジエトキシホスホリル) アセテート、及びピロリン酸メチル、ピロリン酸エチルから選ばれる一種又は二種以上のリン含有化合物。

[0050] (H) 無水酢酸、無水プロピオン酸等の鎖状のカルボン酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、3-アリル無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、又は3-スルホプロピオン酸無水物等の環状酸無水物。

(I) メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、フェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はエトキシヘプタフルオロシクロテトラホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物。

[0051] 上記の中でも、(A) ニトリル、(B) 芳香族化合物、及び(C) イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも一種以上を含むと一段と高温保存後の低温入力特性が向上するので好ましい。

(A) ニトリルの中では、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、及びピメロニトリルから選ばれる一種又は二種以上がより好ましい。

(B) 芳香族化合物の中では、ビフェニル、ターフェニル(o-, m-, p-体)、フルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、及びtert-アミルベンゼンから選ばれる一種又は二種以上がより好ましく、ビフェニル、o-ターフェニル、フルオロベンゼン、シクロ

ヘキシルベンゼン、及び *tert*-アミルベンゼンから選ばれる一種又は二種以上が特に好ましい。

(C) イソシアネート化合物の中では、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2-イソシアナトエチル アクリレート、及び2-イソシアナトエチル メタクリレートから選ばれる一種又は二種以上がより好ましい。

[0052] 前記(A)～(C)の化合物の含有量は、非水電解液中に0.01～7質量%が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、その上限は、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

[0053] また、(D) 三重結合含有化合物、(E) スルトン、環状サルファイト、環状サルフェート、スルホン酸エステル、ビニルスルホンから選ばれる環状又は鎖状のS=O基含有化合物、(F) 環状アセタール化合物、(G) リン含有化合物、(H) 環状酸無水物、及び(I) 環状ホスファゼン化合物を含むと一段と高温下の被膜の安定性が向上するので好ましい。

[0054] (D) 三重結合含有化合物としては、メタンスルホン酸 2-プロピニル、ビニルスルホン酸 2-プロピニル、2-(メタンスルホニルオキシ)プロピオン酸 2-プロピニル、ジ(2-プロピニル)オギザレート、及び2-ブチン-1,4-ジイル ジメタンスルホネートから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

(E) 環状又は鎖状のS=O基含有化合物としては、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、2,2-ジオキシド-1,2-オキサチオラン-4-イル アセテート、及び5,5-ジメチル-1,2-オキサチオラン-4-オン 2,2-ジオキシド、ブタン-2,3-ジイル ジメタンスルホネート、ペンタフルオロフェニル メタンスルホネート、及びジビニルスルホンから選ばれる一種又は二種以上が更に好ましい。

(F) 環状アセタール化合物としては、1, 3-ジオキソラン、又は1, 3-ジオキササンが好ましく、1, 3-ジオキササンが更に好ましい。

[0055] (G) リン含有化合物としては、リン酸トリス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、リン酸トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル)、エチル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメチルホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジエチルホスホリル)アセテート、エチル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテート、2-プロピニル 2-(ジメトキシホスホリル)アセテート、又は2-プロピニル 2-(ジエトキシホスホリル)アセテートが更に好ましい。

(H) 環状酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、又は3-アリル無水コハク酸が好ましく、無水コハク酸又は3-アリル無水コハク酸が更に好ましい。

(I) 環状ホスファゼン化合物としては、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、エトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はフェノキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物が好ましく、メトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼン、又はエトキシペンタフルオロシクロトリホスファゼンが更に好ましい。

[0056] 前記(D)～(I)の化合物の含有量は、非水電解液中に0.001～5質量%が好ましい。この範囲では、被膜が厚くなり過ぎずに十分に形成され、一段と高温下の被膜の安定性が高まる。該含有量は、非水電解液中に0.01質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、その上限は、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましい。

[0057] [非水電解液の製造]

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を添加することにより得ることができる。

この際、用いる非水溶媒及び非水電解液に加える化合物は、生産性を著しく低下させない範囲内で、予め精製して、不純物が極力少ないものを用いる

ことが好ましい。

[0058] [蓄電デバイス]

本発明の蓄電デバイスは、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記電解質塩が $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする。

本発明の非水電解液は、下記の第1～第4の蓄電デバイスに使用することができ、非水電解質塩として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。更に本発明の非水電解液は固体高分子電解質塩用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第1の蓄電デバイス用（即ち、リチウム電池用）又は第4の蓄電デバイス用（即ち、リチウムイオンキャパシタ用）として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることがより好ましく、リチウム二次電池用として用いることが更に好ましい。

[0059] [第1の蓄電デバイス（リチウム電池）]

本明細書においてリチウム電池とは、リチウム一次電池及びリチウム二次電池の総称である。また、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。本発明のリチウム電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている前記非水電解液からなる。非水電解液以外の正極、負極等の構成部材は特に制限なく使用できる。

[0060] 例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガ、及びニッケルから選ばれる一種又は二種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、一種単独で又は二種以上を

組み合わせて用いることができる。

[0061] このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0.01 < x < 1$ )、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、及び $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。また、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiNiO}_2$ のように併用してもよい。

[0062] また、過充電時の安全性やサイクル特性を向上したり、4.3V以上の充電電位での使用を可能にするために、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、又はLaの少なくとも一種以上の元素で置換したり、Oの一部をSやFで置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物を被覆することもできる。

[0063] これらの中では、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ のような満充電状態における正極の充電電位がLi基準で4.3V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、及びCuから選ばれる一種又は二種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ )、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ と $\text{LiMO}_2$  (Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属) との固溶体のような4.4V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。高充電電圧で動作するリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電時における電解液との反応により特に高温で使用した場合における電気化学特性が低下しやすいが、本発明に係るリチウム二次電池ではこれらの電気化学特性の低下を抑制することができる。特にMnを含む正極の場合に正極からのMnイオンの溶出に伴い電池の抵抗が増加しやすい傾向にあるため、高温で使用した場合における電気化学特性が低下しやすい傾向にあるが、本発明に係るリチウム二次電池では

これらの電気化学特性の低下を抑制することができるので好ましい。

[0064] 更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル、及びマンガンから選ばれる一種又は二種以上を含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、及び $\text{LiMnPO}_4$ から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよく、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W、及びZr等から選ばれる一種又は二種以上の元素で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの中では、 $\text{LiFePO}_4$ 又は $\text{LiMnPO}_4$ が好ましい。また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

[0065] リチウム一次電池用正極としては、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{12}$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SeO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}_3$ 、又は $\text{CoO}$ 等の、一種又は二種以上の金属元素の酸化物又はカルコゲン化合物、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 等の硫黄化合物、一般式 $(\text{CF}_x)_n$ で表されるフッ化炭素（フッ化黒鉛）等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、フッ化黒鉛等が好ましい。

[0066] 上記の正極活物質10gを蒸留水100mlに分散させた時の上澄み液のpHが10.0~12.5である場合、一段と高温での電気化学特性の改善効果が得られやすいので好ましく、更に10.5~12.0である場合が好ましい。

また、正極中に元素としてNiが含まれる場合、正極活物質中の $\text{LiOH}$ 等の不純物が増える傾向があるため、一段と高温での電気化学特性の改善効果が得られやすいので好ましく、正極活物質中のNiの原子濃度が5~25

atomic%である場合が更に好ましく、8~21atomic%である場合が特に好ましい。

- [0067] 正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、及びサーマルブラックから選ばれる一種又は二種以上のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックを適宜混合して用いてもよい。導電剤の正極合剤への添加量は、1~10質量%が好ましく、特に2~5質量%が好ましい。
- [0068] 正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、又はエチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃~250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。
- [0069] 正極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.5g/cm<sup>3</sup>以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは2g/cm<sup>3</sup>以上であり、より好ましくは、3g/cm<sup>3</sup>以上であり、更に好ましくは、3.6g/cm<sup>3</sup>以上である。なお、その上限は、4g/cm<sup>3</sup>以下が好ましい。
- [0070] リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、（002）面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素や、（002）面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛等〕、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、又はLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>等のチタン酸リチウム化合物を一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0071] 前記負極活物質の中では、リチウムイオンの吸蔵及び放出能力において、人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性の炭素材料を使用することがより好ましく、格子面(002)の面間隔( $d_{002}$ )が0.340nm(ナノメータ)以下、特に0.335~0.337nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが更に好ましい。特に複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合又は結合した塊状構造を有する人造黒鉛粒子や、圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し与え、鱗片状天然黒鉛を球形化処理した粒子、を用いることが好ましい。

[0072] 負極の集電体を除く部分の密度を $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の密度に加圧成形したときの負極シートのX線回折測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 $I(110)$ と(004)面のピーク強度 $I(004)$ の比 $I(110)/I(004)$ が0.01以上となると一段と高温での電気化学特性が向上するので好ましく、0.05以上となることがより好ましく、0.1以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合があるので、ピーク強度の比 $I(110)/I(004)$ の上限は0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。

[0073] また、高結晶性の炭素材料(コア材)はコア材よりも低結晶性の炭素材料によって被膜されていると、高温での電気化学特性が一段と良好となるので好ましい。被覆の炭素材料の結晶性は、TEMにより確認することができる。

高結晶性の炭素材料を使用すると、充電時において非水電解液と反応し、界面抵抗の増加によって低温又は高温における電気化学特性を低下させる傾向があるが、本発明に係るリチウム二次電池では高温での電気化学特性が良好となる。

[0074] 負極活物質としてのリチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、又はBa等の金属元

素を少なくとも一種含有する化合物が好適に挙げられる。これらの金属化合物は単体、合金、酸化物、窒化物、硫化物、硼化物、又はリチウムとの合金等、何れの形態で用いてもよいが、単体、合金、酸化物、リチウムとの合金の何れかが高容量化できるので好ましい。中でも、Si、Ge、及びSnから選ばれる少なくとも一種の元素を含有するものが好ましく、Si及びSnから選ばれる少なくとも一種の元素を含むものが電池を高容量化できるのでより好ましい。

[0075] 負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃～250℃程度の温度で、2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

[0076] 負極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.1g/cm<sup>3</sup>以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは1.5g/cm<sup>3</sup>以上であり、より好ましくは1.7g/cm<sup>3</sup>以上である。なお、その上限は、2g/cm<sup>3</sup>以下が好ましい。

[0077] リチウム一次電池用の負極活物質としては、リチウム金属又はリチウム合金が挙げられる。

[0078] リチウム電池の構造には特に限定はなく、単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、円筒型電池、角型電池、又はラミネート型電池等を適用できる。

電池用セパレータとしては、特に制限はないが、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、又は不織布等を使用できる。

[0079] 本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2V以上、特に4.3V以上の場合にも高温での電気化学特性に優れ、更に、4.4V以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常2.8V以上、更には2.5V以上とすることができるが、本発明におけるリチウム二次電池は、2.0V以上とすることができる。電流値については特に限定されないが、

通常0. 1～30℃の範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、-40～100℃、好ましくは-10～80℃で充放電することができる。

[0080] 本発明においては、リチウム電池の内圧上昇の対策として、電池蓋に安全弁を設けたり、電池缶やガasket等の部材に切り込みを入れる方法も採用することができる。また、過充電防止の安全対策として、電池の内圧を感知して電流を遮断する電流遮断機構を電池蓋に設けることができる。

[0081] [第2の蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）]

本発明の第2の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、電解液と電極界面の電気二重層容量を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。本発明の一例は、電気二重層キャパシタである。この蓄電デバイスに用いられる最も典型的な電極活物質は、活性炭である。二重層容量は概ね表面積に比例して増加する。

[0082] [第3の蓄電デバイス]

本発明の第3の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、電極のドーピング/脱ドーピング反応を利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。この蓄電デバイスに用いられる電極活物質として、酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化銅等の金属酸化物や、ポリアセン、ポリチオフェン誘導体等の $\pi$ 共役高分子が挙げられる。これらの電極活物質を用いたキャパシタは、電極のドーピング/脱ドーピング反応に伴うエネルギー貯蔵が可能である。

[0083] [第4の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）]

本発明の第4の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスである。リチウムイオンキャパシタ(LIC)と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、 $\pi$ 共役高分子電極のドーピング/脱ドーピング反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくともLiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩が

含まれる。

[0084] 実施例 1～12、比較例 1～5

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  94質量%、アセチレンブラック（導電剤）3質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶かせておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は $3.6\text{ g/cm}^3$ であった。

また、ケイ素（単体）10質量%、人造黒鉛（ $d_{002}=0.335\text{ nm}$ 、負極活物質）80質量%、アセチレンブラック（導電剤）5質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを銅箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製した。負極の集電体を除く部分の密度は $1.5\text{ g/cm}^3$ であった。また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 $I(110)$ と(004)面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

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

なお、表1の「非水電解液の組成」におけるMPはプロピオン酸メチルを意味する。

また、実施例1及び2の非水電解液に含まれるHFの濃度はそれぞれ38ppm（HF濃度/フッ素を含有する第2のリチウム塩濃度の総和 $\div 1/284$ ）、7ppm（HF濃度/フッ素を含有する第2のリチウム塩濃度の総

和 $\div 1 / 1542$ )となるように調整した。

[0085] [高温充電保存後の放電容量維持率の評価]

<初期の放電容量>

上記の方法で作製したラミネート型電池を用いて、25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで3時間充電し、1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電して、初期の25℃の放電容量を求めた。

<高温充電保存試験>

次に、このラミネート型電池を60℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で終止電圧4.3Vまで3時間充電し、4.3Vに保持した状態で6ヶ月保存を行った。その後、25℃の恒温槽に入れ、一旦1Cの定電流下終止電圧2.75Vまで放電した。

<高温充電保存後の放電容量>

更にその後、初期の放電容量の測定と同様にして、高温充電保存後の25℃の放電容量を求めた。

<高温充電保存後の放電容量維持率>

高温充電保存後の放電容量維持率を下記の25℃放電容量の維持率より求めた。

高温充電保存後の放電容量維持率(%) = (高温充電保存後の25℃の放電容量 / 初期の25℃の放電容量) × 100

[0086] [高温充電保存後の入出力特性の評価]

<高温保存後の出力特性試験>

電池の出力特性試験は充電状態(State of Charge: SOC)が50%、-30℃で行った。上記高温充電保存試験を行ったラミネート型電池をSOC50%にまで充電後-30℃の環境下で10時間以上放置し、初めに1C放電を10秒間、次に無負荷状態30秒間を経て、放電と同じ電流値で充電を10秒間行った。更に充電終了後に30秒間無負荷として、次に電流値2C、5C、10Cの順に上記と同様に放電と充電を交互に行った。上限電圧は4.3V、下限電圧は2.0Vとした。ただし放電の下限電圧は2.0Vと

して放電中にこの電圧を下回った場合はそこで試験を終了した。各電流値で放電中の5秒後の電圧を読み取り、電流－電圧特性図を作製し、この電流－電圧特性図を用いて任意の電圧（V）における電流値（I）を読み取り、その積（ $V \times I$ ）がこの電池を初期出力とした。

<高温保存後の入力特性試験>

前記の出力特性試験と同様の充放電を行い、各電流値で充電中の5秒後の電圧を読み取り、電流－電圧特性図を作製した。電池の入力特性としてはこの電流－電圧特性図を用いて任意の電圧（V）における電流値（I）を読み取り、その積（ $V \times I$ ）をこの電池の入力特性とした。

出力特性、入力特性は、比較例1の出力特性、入力特性を100%としたときを基準として、相対的な出力特性、入力特性を評価した。

[0087]

[表1]

表 1

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	シュウ酸骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	リン酸骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	S-O骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	60℃ 高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	60℃ 高温充電 保存後の 出力特性 (%)	60℃ 高温充電 保存後の 入力特性 (%)
実施例 1	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	76	123	120
実施例 2	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	77	125	122
実施例 3	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DMC/MEC (25/5/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	76	126	123
実施例 4	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MP/DMC/MEC (25/5/5/60/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	78	129	127
実施例 5	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LIDFOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	76	131	130
実施例 6	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LIDFOP (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	FSO <sub>3</sub> Li (0.08)	72	123	125
実施例 7	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LIDFOP (0.03)	—	LMS (0.04) + LES (0.08)	78	125	127
実施例 8	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	—	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04) + LES (0.08)	74	130	135
実施例 9	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LITFOP (0.03)	—	LMS (0.04) + FSO <sub>3</sub> Li (0.08)	75	122	126
実施例 10	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LITFOP (0.03) + LIDFOP (0.027)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	—	72	125	121
実施例 11	1.1M LiPF <sub>6</sub> + 0.1M LiBF <sub>4</sub> EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	78	131	131
実施例 12	0.75M LiPF <sub>6</sub> 0.45M LiFSI EC/PC/VC/MP/DMC/MEC (23/5/2/5/60/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04)	80	133	138
比較例 1	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	—	—	—	48	100	100
比較例 2	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	—	70	115	105
比較例 3	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	LIDFOP (0.03)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	—	68	118	111
比較例 4	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	—	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	FSO <sub>3</sub> Li (0.08)	62	116	109
比較例 5	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	LITFOP (0.03) + LIDFOP (0.027)	—	—	68	112	103

[0088] 表1における略号の意味は以下のとおりである。表2、表3においても同

様である。

LiBOB：リチウム ビス（オキサラト）ボレート

LiDFOB：リチウム ジフルオロ（オキサラト）ボレート

LiTFOP：リチウム テトラフルオロ（オキサラト）ホスフェート

LiDFOP：リチウム ジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート

LMS：リチウム メチルサルフェート

LES：リチウム エチルサルフェート

[0089] 実施例 13 及び比較例 6、7

実施例 1 及び比較例 1、2 で用いた正極活物質に変えて、ニッケルマンガン酸リチウム塩 ( $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ )（正極活物質）を用いて、正極シートを作製した。

ニッケルマンガン酸リチウム塩 94 質量%、アセチレンブラック（導電剤）3 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。

この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、正極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 4.9 V、放電終止電圧を 2.7 V としたことの他は、実施例 1 及び比較例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0090]

[表2]

表 2

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	シュウ酸骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	リン酸骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	S=O骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	60℃ 高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	60℃ 高温充電 保存後の 出力特性 (%)	60℃ 高温充電 保存後の 入力特性 (%)
実施例 13	0.75M LiPF <sub>6</sub> 0.45M LiFSI EC/DMC/MEC (30/65/5)	—	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.1)	LMS (0.04) + LES (0.08)	72	129	132
比較例 6	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	—	—	—	38	100	100
比較例 7	1.2M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOE (0.025)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.08)	—	65	112	106

[0091] 実施例 1 4 及び比較例 8、 9

実施例 1 及び比較例 1、 2 で用いた負極活物質に代えて、チタン酸リチウム (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) (負極活物質) を用いて、負極シートを作製した。

チタン酸リチウム 80 質量%、アセチレンブラック (導電剤) 15 質量% を混合し、予めポリフッ化ビニリデン (結着剤) 5 質量% を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。

この負極合剤ペーストを銅箔 (集電体) 上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 2.8 V、放電終止電圧を 1.2 V としたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことその他は、実施例 1 及び比較例 1 と同様にラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。結果を表 3 に示す。

なお、表 3 における LiTFMSB は、リチウム トリフルオロ ( (メタン) スルホニル) オキシ) ボレート を意味する。

[0092]

[表3]

表 3

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	シニウ酸骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	リン酸骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	S=O骨格 含有リチウム塩 (非水電解液 中の含有量) (M)	80℃ 高温充電 保存後の 放電容量 維持率(%)	60℃ 高温充電 保存後の 出力特性 (%)	60℃ 高温充電 保存後の 入力特性 (%)
実施例 14	1.1M LiPF <sub>6</sub> + 0.1M LiBF <sub>4</sub> PC/DMC/MEC (30/65/5)	---	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.08)	LiTFMSB (0.08)	89	118	123
比較例 8	1.2M LiPF <sub>6</sub> PC/DMC/MEC (30/65/5)	---	---	---	71	100	100
比較例 9	1.2M LiPF <sub>6</sub> PC/DMC/MEC (30/65/5)	LiBOB (0.025)	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (0.08)	---	85	108	102

[0093] 上記実施例1～12のリチウム二次電池は何れも、本発明の非水電解液において、本発明に係るリチウム塩を添加しない場合の比較例1、特許文献1記載の化合物を添加した場合の比較例2、特許文献2記載の化合物を添加した場合の比較例3、特許文献3記載の化合物を添加した場合の比較例4、特許文献4記載の化合物を添加した場合の比較例5のリチウム二次電池等の第1のリチウム塩と第2のリチウム塩から選ばれるリチウム塩が3種である場合に比べ、高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性、かつ高温保存後の低温入力特性が明らかに改善されている。

以上より、本発明の高温保存後の放電容量維持率、高温保存後の低温出力特性、高温保存後の低温入力特性は、非水電解液中に、第1のリチウム塩と第2のリチウム塩から選ばれるリチウム塩を三種以上、合計で四種以上含有する場合の特有の効果であることが分かる。

また、実施例13と比較例6、7の対比から、正極にニッケルマンガン酸リチウム塩を用いた場合や実施例14と比較例8、9の対比から、負極にチタン酸リチウム(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)を用いた場合にも同様な効果がみられる。従って、本発明の効果は、特定の正極や負極に依存した効果でないことは明らかである。

[0094] 更に、本発明の非水電解液は、リチウム一次電池を高温で使用した場合の放電特性を改善する効果も有する。

#### **産業上の利用可能性**

[0095] 本発明の非水電解液は、高密度電極に対しても高温下での電気化学特性を向上させ、更に高温保存試験後の放電容量維持率、低温出力特性をより一層改善できるだけでなく低温入力特性も改善することができるため、リチウム二次電池等の蓄電デバイスとして有用である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記電解質塩が  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及び  $\text{S}=\text{O}$  基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする非水電解液。
- [請求項2] 前記第1のリチウム塩の合計のモル濃度と前記第2のリチウム塩の合計のモル濃度との比（第1のリチウム塩濃度／第2のリチウム塩濃度）が1以上である、請求項1に記載の非水電解液。
- [請求項3] 第2のリチウム塩の濃度が、非水溶媒に対して0.002M以上0.5M以下である、請求項1又は2に記載の非水電解液。
- [請求項4] 非水電解液が、第1のリチウム塩として少なくとも  $\text{LiPF}_6$  を含む、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項5] 非水電解液が、シュウ酸骨格を有するリチウム塩からの一種以上と、リン酸骨格を有するリチウム塩及び  $\text{S}=\text{O}$  基を有するリチウム塩から選ばれる二種以上のリチウム塩とを含む、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項6] 非水電解液が、シュウ酸骨格を有するリチウム塩からの一種以上と、リン酸骨格を有するリチウム塩からの一種以上と、 $\text{S}=\text{O}$  基を有するリチウム塩からの一種以上とを含む、請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項7] シュウ酸骨格を有するリチウム塩が、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート、リチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェート、及びリチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェートから選ばれる一種以上であ

る、請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項8] リン酸骨格を有するリチウム塩が、ジフルオロリン酸リチウム及びフルオロリン酸リチウムから選ばれる一種以上である、請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項9] S=O基を有するリチウム塩が、フルオロスルホン酸リチウム、リチウム メチルサルフェート、リチウム エチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム トリフルオロ(メタンスルホニル)オキシ)ボレート、及びリチウム ペンタフルオロ(メタンスルホニル)オキシ)ホスフェートから選ばれる一種以上である、請求項1～8のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項10] S=O基を有するリチウム塩がSO<sub>4</sub>基を有するリチウム塩である、請求項1～9のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項11] 非水溶媒が、環状カーボネート及び鎖状エステルを含む、請求項1～10のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項12] 環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、ビニレンカーボネート、及び4-エチニル-1, 3-ジオキサラン-2-オンから選ばれる一種又は二種以上を含む、請求項11に記載の非水電解液。

[請求項13] 鎖状エステルとして対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方を含み、対称鎖状カーボネートが非対称鎖状カーボネートより多く含まれる、請求項11又は12に記載の非水電解液。

[請求項14] 鎖状エステルが鎖状カルボン酸エステルを含む、請求項11～13のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項15] 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記電解質塩がLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、及びLiN(S

$\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、  
シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、  
及びS=O基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2  
のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩  
は合計で四種以上であることを特徴とする蓄電デバイス。

補正された請求の範囲  
[2015年11月27日(27.11.2015)国際事務局受理]

- [請求項1] 非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液において、前記電解質塩が $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする非水電解液。
- [請求項2](補正後) 非水電解液が、シュウ酸骨格を有するリチウム塩から的一种以上と、リン酸骨格を有するリチウム塩及び $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩から選ばれる二種以上のリチウム塩とを含む、請求項1に記載の非水電解液。
- [請求項3](補正後) 前記第1のリチウム塩の合計のモル濃度と前記第2のリチウム塩の合計のモル濃度との比(第1のリチウム塩濃度/第2のリチウム塩濃度)が1以上であり、第2のリチウム塩の濃度が、非水溶媒に対して0.002M以上0.5M以下である、請求項1又は2に記載の非水電解液。
- [請求項4](補正後) 非水電解液が、シュウ酸骨格を有するリチウム塩から的一种以上と、リン酸骨格を有するリチウム塩から的一种以上と、 $\text{S}=\text{O}$ 基を有するリチウム塩から的一种以上とを含む、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項5](補正後) 非水電解液が、第1のリチウム塩として少なくとも $\text{LiPF}_6$ を含む、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項6](補正後) シュウ酸骨格を有するリチウム塩が、リチウムビス(オキサラト)ボレート、リチウムジフルオロ(オキサラト)ボレート、リチウムテトラフルオロ(オキサラト)ホスフェート、及びリチウムジフルオロビス(オキサラト)ホスフェートから選ばれる一種以上である、請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項7](補正後) リン酸骨格を有するリチウム塩が、ジフルオロリン酸リチウム及びフルオロリン酸リチウムから選ばれる一種以上である、請求項1~6のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項8](補正後) S=O基を有するリチウム塩が、フルオロスルホン酸リチウム、リチウム メチルサルフェート、リチウム エチルサルフェート、リチウム 2, 2, 2-トリフルオロエチルサルフェート、リチウム トリフルオロ((メタンスルホニル)オキシ)ボレート、及びリチウム ペンタフルオロ((メタンスルホニル)オキシ)ホスフェートから選ばれる一種以上である、請求項1~7のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項9](補正後) S=O基を有するリチウム塩がSO<sub>4</sub>基を有するリチウム塩である、請求項1~8のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項10](補正後) 非水溶媒が、環状カーボネート及び鎖状エステルを含む、請求項1~9のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項11](補正後) 環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン、ビニレンカーボネート、及び4-エチニル-1, 3-ジオキサラン-2-オンから選ばれる一種又は二種以上を含む、請求項10に記載の非水電解液。

[請求項12](補正後) 鎖状エステルとして対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方を含み、対称鎖状カーボネートが非対称鎖状カーボネートより多く含まれる、請求項10又は11に記載の非水電解液。

[請求項13](補正後) 鎖状エステルが鎖状カルボン酸エステルを含む、請求項10~12のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項14](補正後) 正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液を備えた蓄電デバイスであって、前記電解質塩がLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、及びLiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも一種の第1のリチウム塩と、シュウ酸骨

格を有するリチウム塩、リン酸骨格を有するリチウム塩、及びS=O基を有するリチウム塩から選ばれる少なくとも一種の第2のリチウム塩とを含み、前記第1のリチウム塩及び第2のリチウム塩は合計で四種以上であることを特徴とする蓄電デバイス。

[請求項15] (補正後) 正極の活物質が、コバルト、マンガン、及びニッケルから選ばれる一種又は二種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物、又は鉄、コバルト、ニッケル、及びマンガンから選ばれる一種又は二種以上を含むリチウム含有オリビン型リン酸塩である、請求項14に記載の蓄電デバイス。

[請求項16] (追加) 負極の活物質が、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料、スズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物、及びチタン酸リチウム化合物から選ばれる一種又は二種以上を含有する、請求項14又は15に記載の蓄電デバイス。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070052

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0568(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M6/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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)

H01M10/0568, H01G11/06, H01G11/62, H01M6/16, H01M10/052, H01M10/0569

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-43627 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims 1, 8; paragraphs [0062] to [0069], [0115] to [0120], [0130], [0131] (Family: none)	1-2, 4, 11-15 3, 5-10
X A	JP 2008-269979 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0018], [0019], [0053], [0058], [0398] to [0403], [0412] & US 2010/0119956 A1 paragraphs [0058] to [0067], [0813] to [0814], [0931] to [0935], [0945]; table 15 & WO 2008/126800 A1 & EP 2144321 A1 & KR 10-2010-0014725 A & CN 102544585 A	1-4, 8, 11-15 5-7, 9-10

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  
01 October 2015 (01.10.15)

Date of mailing of the international search report  
13 October 2015 (13.10.15)

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/JP2015/070052

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-238504 A (Sanwayuka Industry Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0047] to [0065] (Family: none)	1-15
A	JP 2011-187440 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims 1 to 22; tables 5, 9 & US 2012/0308881 A1 & WO 2011/099585 A1 & EP 2535976 A1 & CN 102754268 A & KR 10-2012-0133378 A	1-15
A	JP 2011-82033 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims 1 to 3; table 1 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M6/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(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. H01M10/0568, H01G11/06, H01G11/62, H01M6/16, H01M10/052, H01M10/0569		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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）		
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 A	JP 2012-43627 A（三菱化学株式会社）2012.03.01, 【請求項1】、【請求項8】、【0062】-【0069】、【0115】-【0120】、【0130】、【0131】（ファミリーなし）	1-2, 4, 11-15 3, 5-10
X A	JP 2008-269979 A（三菱化学株式会社）2008.11.06, 【0018】、【0019】、【0053】、【0058】、【0398】-【0403】、【0412】 & US 2010/0119956 A1[0058]-[0067], [0813]-[0814], [0931]-[0935], [0945], TABLE15 & WO 2008/126800 A1 & EP 2144321 A1 & KR 10-2010-0014725 A & CN	1-4, 8, 11-15 5-7, 9-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 01.10.2015	国際調査報告の発送日 13.10.2015	
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） 瀧 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X    3 5 5 9

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
	102544585 A	
A	JP 2010-238504 A (三和油化工業株式会社) 2010.10.21, 【請求項 1】 - 【請求項 8】、【0047】 - 【0065】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2011-187440 A (三菱化学株式会社) 2011.09.22, 【請求項 1】 - 【請求項 22】、表 5、表 9 & US 2012/0308881 A1 & W0 2011/099585 A1 & EP 2535976 A1 & CN 102754268 A & KR 10-2012-0133378 A	1-15
A	JP 2011-82033 A (三菱化学株式会社) 2011.04.21, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、表 1 (ファミリーなし)	1-15