

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/066058 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0566 (2010.01) *H01M 10/056* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/006166

(22) 国際出願日: 2019年2月19日(19.02.2019)

(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 2018-179457 2018年9月25日(25.09.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内
一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宇根本 篤 (UNEMOTO Atsushi);
〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6
号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商
標事務所 (ISONO INTERNATIONAL PATENT
OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ
門一丁目1番18号 ヒューリック
虎ノ門ビル 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION, NONVOLATILE ELECTROLYTE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液、不揮発性電解質、二次電池

(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolytic solution that improves safety of batteries. This nonaqueous electrolytic solution has a volatilization temperature not less than 80°C, and log(O/Li), which is the logarithm of the ratio of the amount of oxygen contained in the nonaqueous electrolytic solution with respect to the amount of lithium contained in the nonaqueous electrolytic solution, is 0.87-2.05.

(57) 要約: 電池の安全性を向上させる非水電解液を提供する。揮発温度が80°C以上の非水電解液であり、非水電解液に含まれるリチウム量に対する非水電解液に含まれる酸素量の比の対数であるlog(O/Li)が0.87~2.05である非水電解液。



WO 2020/066058 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解液、不揮発性電解質、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液、不揮発性電解質、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解液に関する技術として、特許文献1には以下の内容が開示されている。比誘電率が10以下および／または双極子モーメントが5D以下の特定有機溶媒を含むヘテロ元素含有有機溶媒と、リチウムをカチオンとし下記一般式(1)で表される化学構造をアニオンとする金属塩とを、モル比3～5で含む電解液、ならびに、粉末X線回折測定において、 $1.10 \leq (I(003) / I(104)) < 2.0$ を満足する、もしくは、一般式 $Li_a(Ni_xCo_yM_z)O_b$ ($1.05 \leq a \leq 1.20$ 、 $0.15 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.75$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.29$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $1.7 \leq b \leq 2.3$ 、MはMn、Zr、Mg、Ti、Al、W、Si、Mo、Fe、B、Zn、Cuのうち少なくとも1つ)で表される、層状岩塩構造のリチウム金属複合酸化物を具備することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2016/143295号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1では、電解液が揮発する温度に関する記載や示唆がないため、電池の使用条件によっては電解液が揮発し、電池の安全性が低下する可能性がある。

[0005] 本発明は前記状況に鑑みてなされたものであり、電池の安全性を向上させ

る非水電解液、非水電解液を有する不揮発性電解質、二次電池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

[0006] 前記課題を解決するため、本発明は、例えば以下の構成を有する。

揮発温度が80℃以上の非水電解液であり、非水電解液に含まれるリチウム量に対する非水電解液に含まれる酸素量の比の対数である $\log(O/Li)$ が0.87～2.05である非水電解液。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、電池の安全性を向上させる非水電解液、非水電解液を有する不揮発性電解質、二次電池を提供できる。

前記した以外の課題、構成および効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一実施形態に係る二次電池の構成を説明する模式断面図である。

[図2]表1-2、表2-2、表3-2、表4-2の内容について、非水電解液のイオン伝導率の対数 $\log(\text{イオン伝導率})$ を、 $\log(O/Li)$ に対してプロットした図である。図中、横軸は、 $\log(O/Li)$ を示し、縦軸は、 $\log(\text{イオン伝導率})(S/cm)$ を示す。

[図3]表1-2、表2-2、表3-2、表4-2の内容について、非水電解液の揮発温度を $\log(O/Li)$ に対してプロットした図である。図中、横軸は、 $\log(O/Li)$ を示し、縦軸は、揮発温度(℃)を示す。

[図4]表1-2、表2-2、表3-2、表4-2の内容について、不揮発性電解質の揮発温度を $\log(O/Li)$ に対してプロットした図である。図中、横軸は、 $\log(O/Li)$ を示し、縦軸は、揮発温度(℃)を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面などを用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説

明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

本明細書に記載される「～」は、その前後に記載される数値を下限値および上限値として有する意味で使用する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値または下限値は、他の段階的に記載されている上限値または下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載される数値範囲の上限値または下限値は、実施例中に示されている値に置き換えてもよい。

[0010] 本明細書では、二次電池としてリチウムイオン二次電池を例にして説明する。リチウムイオン二次電池とは、電解質中における電極へのリチウムイオンの吸蔵・放出により、電気エネルギーを貯蔵または利用可能とする電気化学デバイスである。これは、リチウムイオン電池、非水電解質二次電池、非水電解液二次電池などの別の名称で呼ばれており、いずれの電池も本発明の対象である。本発明の技術的思想は、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池、亜鉛二次電池、アルミニウムイオン二次電池などに対しても適用できる。

[0011] 以下で例示している材料群から材料を選択する場合、本明細書で開示されている内容と矛盾しない範囲で、材料を単独で選択してもよく、複数組み合わせさせて選択してもよい、また、本明細書で開示されている内容と矛盾しない範囲で、以下で例示している材料群以外の材料を選択してもよい。

[0012] 図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池の構成を説明する模式断面図である。図1は、積層型の二次電池を図示している。図1に示すように、二次電池1000は、正極100、負極200、外装体500および絶縁層300を有する。外装体500は、絶縁層300、正極100、負極200を収容する。外装体500は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ

鋼など、非水電解液に対し耐食性のある材料群から選択して任意の形状に形成したものをを用いることができる。本発明は、捲回型の二次電池にも適用できる。

[0013] 二次電池1000内で正極100、絶縁層300、負極200で構成される電極体400が積層されている。絶縁層300は、後記するように不揮発性電解質を有する不揮発性電解質層を有することが好ましい。つまり、本実施形態においては、二次電池1000は、正極100と、負極200と、正極100および負極200の間に形成された後記する不揮発性電解質を有する不揮発性電解質層と、を有することが好ましい。

正極100または負極200を電極と称する場合がある。正極100、負極200または絶縁層300を二次電池用シートと称する場合がある。

[0014] 正極100は、正極集電体120および正極合剤層110を有する。正極集電体120の両面に正極合剤層110が形成されている。負極200は、負極集電体220および負極合剤層210を有する。負極集電体220の両面に負極合剤層210が形成されている。正極合剤層110または負極合剤層210を電極合剤層、正極集電体120または負極集電体220を電極集電体と称する場合がある。

[0015] 正極集電体120は正極タブ130を有する。負極集電体220は負極タブ230を有する。正極タブ130または負極タブ230を電極タブと称する場合がある。電極タブには電極合剤層が形成されていない。ただし、二次電池1000の性能に悪影響を与えない範囲で電極タブに電極合剤層を形成してもよい。正極タブ130および負極タブ230は、外装体500の外部に突出している。そして、突出した複数の正極タブ130同士、複数の負極タブ230同士が、それぞれ例えば超音波接合などで接合されることで、二次電池1000内で並列接続が形成される。本発明は、二次電池1000中で電氣的な直列接続を構成させたバイポーラ型の二次電池にも適用できる。

[0016] 正極合剤層110は、正極活物質、正極導電剤、正極バインダを有する。負極合剤層210は、負極活物質、負極導電剤、負極バインダを有する。正

極活物質または負極活物質を電極活物質、正極導電剤または負極導電剤を電極導電剤、正極バインダまたは負極バインダを電極バインダと称する場合がある。

[0017] <電極導電剤>

電極導電剤は、電極合剤層の導電性を向上させる。電極導電剤は、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛などの材料群から選択される。電極導電剤は、粒子状のものを好適に用いることができる。

[0018] <電極バインダ>

電極バインダは、電極中の電極活物質や電極導電剤などを結着させる。電極バインダは、例えば、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）などの材料群から選択される。

[0019] <正極活物質>

貴な電位を示す正極活物質は、充電過程においてリチウムイオンが脱離し、放電過程において負極合剤層 2 1 0 中の負極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。正極活物質としては、遷移金属を有するリチウム複合酸化物が望ましい。正極活物質としては、例えば、 LiMO_2 、 Li 過剰組成の $\text{Li}[\text{LiM}]\text{O}_2$ 、 LiM_2O_4 、 LiMPO_4 、 LiMVO_x 、 LiMBO_3 、 Li_2MSiO_4 （ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Ta 、 Al 、 Mg 、 Cu 、 Cd 、 Mo 、 Nb 、 W 、 Ru などを少なくとも1種類以上有する。 x は化合物に含まれる酸素濃度であり、0以上の任意の整数を取り得る。）などが挙げられる。元素比は前記定比組成からずれていてもよい。正極活物質は、前記した材料群から選択して粒子状に形成したものを好適に用いることができる。

[0020] <正極集電体 1 2 0>

正極集電体 1 2 0 は、例えば、厚さが $1\sim 100\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔、厚さが $10\sim 100\ \mu\text{m}$ で孔径 $0.1\sim 10\ \text{mm}$ の孔を有するアルミニウム製穿孔箔などの材料群から選択される。

[0021] <負極活物質>

卑な電位を示す負極活物質は、放電過程においてリチウムイオンが脱離し、充電過程において正極合剤層110中の正極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。負極活物質は、例えば、炭素系材料（黒鉛、易黒鉛化炭素材料、非晶質炭素材料、有機結晶、活性炭など）、シリコン、シリコン含有化合物、導電性高分子材料（ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレンなど）、リチウム複合酸化物（チタン酸リチウム： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や Li_2TiO_4 など）、金属リチウム、リチウムと合金化する金属（アルミニウム、シリコン、スズなどを少なくとも1種類以上有する）やこれらの酸化物などの材料群から選択される。元素比は前記定比組成からずれていてもよい。負極活物質は、前記した材料群から選択して粒子状に形成したものを好適に用いることができる。

[0022] <負極集電体220>

負極集電体220は、例えば、厚さが1~100 μm の銅箔、厚さが1~100 μm で孔径0.1~10mmの孔を有する銅製穿孔箔などの材料群から選択される。

[0023] <電極>

電極活物質、電極導電剤、電極バインダおよび溶剤を混合した電極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの塗工方法によって電極集電体へ付着させることで電極合剤層が作製される。溶剤は、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、水などの材料群から選択される。その後、溶剤を除去するために電極合剤層を乾燥し、ロールプレスによって電極合剤層を加圧成形することにより電極が作製される。

[0024] 電極が不揮発性電解質を有する場合、外装体500の空いている一辺や注液孔から二次電池1000に非水電解液を注入し、電極合剤層の細孔に非水電解液を充填させてもよい。これにより、不揮発性電解質に含まれる担持粒子を要せず、電極合剤層中の電極活物質や電極導電剤などの粒子が担持粒子として機能して、それらの粒子が非水電解液を保持する。電極合剤層の細孔に非水電解液を充填する別の方法として、非水電解液、電極活物質、電極導

電剤、電極バインダを混合したスラリーを調製し、調整したスラリーを電極集電体上に一緒に塗布する方法などがある。

[0025] 電極合剤層の厚さは、電極活物質の平均粒径以上とすることが望ましい。電極合剤層の厚さをこのようにすると、隣接する電極活物質間の電子伝導性を良好なものとできる。電極活物質粉末中に電極合剤層の厚さ以上の平均粒径を有する粗粒がある場合、ふるい分級、風流分級などにより粗粒を予め除去し、電極合剤層の厚さ以下の粒子とすることが望ましい。

[0026] <絶縁層300>

絶縁層300は、正極100と負極200の間にイオンを伝達させる媒体となる。絶縁層300は電子の絶縁体としても働き、正極100と負極200の短絡を防止する。絶縁層300は、セパレータまたは不揮発性電解質層を有する。絶縁層300として、セパレータと不揮発性電解質層とを併用してもよい。なお、本実施形態においては、絶縁層300として、不揮発性電解質層を単体で使用するか、セパレータと不揮発性電解質層とを併用することが好ましい。

[0027] <セパレータ>

セパレータとして、多孔質シートを用いることができる。多孔質シートは、例えば、セルロース、セルロースの変成体（カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）など）、ポリオレフィン（ポリプロピレン（PP）、プロピレンの共重合体など）の材料群から選択して任意の形状に形成したものをを用いることができる。セパレータを正極100または負極200より大面積にすることで、正極100と負極200の短絡を防止できる。

[0028] セパレータは、例えば、セパレータ粒子、セパレータバインダおよび溶剤を有するセパレータ形成用混合物を電極合剤層に塗布して形成したものをを用いることができる。また、セパレータは、例えば、セパレータ形成用混合物を前記の多孔質シートに塗布して形成したものをを用いることができる。

[0029] セパレータ粒子は、例えば、 γ -アルミナ（ Al_2O_3 ）、シリカ（ SiO_2 ）

）、ジルコニア（ ZrO_2 ）などの材料群から選択される。セパレータ粒子の平均粒子径は、例えば、セパレータの厚さの $1/100 \sim 1/2$ とすることが望ましい。

[0030] セパレータバインダは、例えば、ポリエチレン（PE）、PP、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、PVDF、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアルギン酸、ポリアクリル酸などの材料群から選択される。

[0031] 絶縁層300としてセパレータを用いる場合、外装体500の空いている一辺や注液孔から二次電池1000に非水電解液を注入することで、セパレータ中に非水電解液が充填される。

[0032] <不揮発性電解質層>

不揮発性電解質層は、不揮発性電解質バインダおよび不揮発性電解質を有する。不揮発性電解質は、担持粒子および非水電解液を有する。

不揮発性電解質は、担持粒子の集合体によって形成される細孔を有し、その中に非水電解液が保持されている。不揮発性電解質中に非水電解液が保持されることによって、不揮発性電解質はリチウムイオンを透過させる。絶縁層300として不揮発性電解質層を用い、電極合剤層に非水電解液が充填される場合、二次電池1000への非水電解液の注入は不要になる。絶縁層300がセパレータを有する場合など、外装体500の空いている一辺や注液孔から二次電池1000へ非水電解液を注入してもよい。

[0033] 不揮発性電解質層の作製方法として、不揮発性電解質の粉末を成型ダイスなどでペレット状に圧縮成型する方法や、不揮発性電解質バインダを不揮発性電解質の粉末に添加・混合し、シート化する方法などがある。不揮発性電解質に不揮発性電解質バインダの粉末を添加・混合することにより、柔軟性の高いシート状の不揮発性電解質層を作製できる。また、不揮発性電解質に、分散溶媒に不揮発性電解質バインダを溶解させた結着剤の溶液を添加・混合し、電極などの基材上に混合物を塗布し、乾燥により分散溶媒を留去することで、不揮発性電解質層を作製してもよい。

[0034] <不揮発性電解質バインダ>

不揮発性電解質バインダは、フッ素系の樹脂が好適に用いられる。フッ素系の樹脂としては、例えば、PTFE、PVDFなどの材料群から選択される。これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。これらの中でもPVDFを用いると、絶縁層300と電極集電体の密着性が向上するため、電池性能が向上する。

[0035] <不揮発性電解質>

非水電解液が担持粒子に担持または保持されることにより不揮発性電解質が構成される。不揮発性電解質の作製方法としては、例えば、非水電解液と担持粒子とを特定の体積比率で混合し、メタノールなどの有機溶媒を添加して混合し、不揮発性電解質のスラリーを調合した後、スラリーをシャーレに広げ、有機溶媒を留去して不揮発性電解質の粉末を得ることなどが挙げられる。

[0036] <担持粒子>

担持粒子としては、電気化学的安定性の観点から、絶縁性粒子であり非水電解液に不溶であることが好ましい。担持粒子は、例えば、SiO₂粒子、Al₂O₃粒子、セリア(CeO₂)粒子、ZrO₂粒子などの酸化物無機粒子、固体電解質などの材料群から選択される。担持粒子として酸化物無機粒子を用いることにより、不揮発性電解質層内で非水電解液を高濃度で保持できる。

[0037] 非水電解液の保持量は担持粒子の比表面積に比例すると考えられるため、担持粒子の一次粒子の平均粒径は、例えば、1nm~10μmが好ましい。担持粒子の一次粒子の平均粒径がこの範囲にあると、担持粒子が十分な量の非水電解液を適切に保持できるので、不揮発性電解質の形成が容易になる。また、担持粒子の一次粒子の平均粒径がこの範囲にあると、担持粒子間の表面間力が適切に得られ担持粒子同士が凝集しにくくなるので、不揮発性電解質の形成が容易となる。担持粒子の一次粒子の平均粒径は、1~50nmがより好ましく、1~10nmがさらに好ましい。担持粒子の一次粒子の平均粒径は、TEMを用いて測定できる。

[0038] <非水電解液>

非水電解液は、非水溶媒に電解質（例えば、後記する電解質塩や溶媒和電解質塩など）を溶かしたものである。本実施形態における非水電解液の揮発温度は80℃以上とする。本実施形態における非水電解液の揮発温度とは、非水電解液を所定時間加熱して、加熱開始時より所定量の非水電解液が減少した温度をいう。非水電解液を有する二次電池の充放電の繰り返し動作や、二次電池が設置されている場所によっては二次電池が60℃以上の高温となる。そのため、非水電解液に可燃性の有機溶媒が一定量以上含まれる場合など、非水電解液の含有成分によっては非水電解液が揮発し、二次電池の安全性が低下する場合がある。そこで、非水電解液の揮発温度を80℃以上にするにより、非水電解液が可燃性の有機溶媒を含有していても、当該可燃性の有機溶媒の揮発を抑制でき、二次電池の安全性を向上できる。

[0039] 非水電解液の揮発温度を80℃以上とした場合、非水電解液に含まれるリチウムイオンキャリア数や非水電解液中の非水溶媒とリチウムイオンとの相互作用により、非水電解液のイオン伝導率が変化する。非水電解液のイオン伝導率が低いと、二次電池1000の入出力特性が低下する場合がある。そこで、非水電解液に含まれるリチウム量に対する非水電解液に含まれる酸素量の比の対数である $\log(O/Li)$ を所望の範囲に規定することで、非水電解液のイオン伝導率を向上できる。具体的には、 $\log(O/Li)$ を0.87~2.05とすることで、非水電解液のイオン伝導率を0.2mS/cm（ミリジーメンス毎センチメートル）以上にしつつ、非水電解液の揮発温度を80℃以上に保つことができる。なお、種々検討した結果、非水電解液に含まれるリチウム量と、非水電解液に含まれる酸素量とは、これらの比の対数 $\log(O/Li)$ を求めて管理することで非水電解液のイオン伝導率を好適に制御できることを見出したものである。 $\log(O/Li)$ を所望の範囲に規定することで非水電解液のイオン伝導率を向上できることや、 $\log(O/Li)$ を具体的に0.87~2.05としたことなどについては、実施例の項目で説明する。 $\log(O/Li)$ が小さいと、非水電解

液に含まれるリチウムイオンキャリアが減少するため、非水電解液のイオン伝導率が低下する。一方、 $\log(O/Li)$ が大きいと、非水電解液中の非水溶媒とリチウムイオンとの相互作用が強くなり、リチウムイオンが動きにくくなるため、非水電解液のイオン伝導率が低下する。 $\log(O/Li)$ は、NMRなどにより化学組成や混合比を定量化することで計測できる。

[0040] 本実施形態においては、 $\log(O/Li)$ は0.87~1.93であることが望ましい。これにより、非水電解液のイオン伝導率を0.2 mS/cm以上にしつつ、非水電解液の揮発温度を90℃以上に保つことができる。また、 $\log(O/Li)$ は1.10~1.84であることが望ましい。これにより、非水電解液のイオン伝導率を0.5 mS/cm以上にしつつ、非水電解液の揮発温度を95℃以上に保つことができる。また、 $\log(O/Li)$ は1.30~1.71であることが望ましい。これにより、非水電解液のイオン伝導率を1.1 mS/cm以上にしつつ、非水電解液の揮発温度を100℃以上に保つことができる。

[0041] <非水電解液の構成材料>

非水電解液は、非水溶媒を有する。非水溶媒は、有機溶媒、イオン液体またはイオン液体に類似の性質を示すエーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物（錯体）を有する。有機溶媒、イオン液体またはエーテル系溶媒を主溶媒と称する場合がある。非水電解液は、これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

イオン液体とは、常温でカチオンとアニオンに解離する化合物であって、液体の状態を保持するものである。イオン液体は、イオン性液体、低融点溶融塩あるいは常温溶融塩と称されることがある。

非水溶媒は、大気中での安定性や二次電池内での耐熱性の観点から、低揮発性、具体的には室温における蒸気圧が150 Pa以下であるものが望ましいが、これに限られない。

非水電解液にイオン液体またはイオン液体に類似の性質を示すエーテル系溶媒等の難揮発性の溶媒を用いることで、不揮発性電解質層からの非水電解

液の揮発を抑制できる。

[0042] 不揮発性電解質層中の非水電解液の含有量は特には限定されないが、40～90vol%であることが望ましい。非水電解液の含有量がこの範囲であると、電極と不揮発性電解質層との界面抵抗が増加しにくい。また、非水電解液の含有量がこの範囲であると、不揮発性電解質層から非水電解液が漏れ出しにくい。不揮発性電解質層がシート状に形成されている場合、不揮発性電解質層中の非水電解液の含有量は50～80vol%であることが望ましく、60～80vol%であることがより望ましい。

[0043] 非水電解液における主溶媒の混合質量比率は特には限定されないが、電池安定性および高速充放電の観点から非水電解液中の溶媒の総和に占める主溶媒の質量比率は30～70質量%であることが望ましく、40～60質量%であることがより望ましく、45～55質量%であることがさらに望ましい。

[0044] <有機溶媒>

有機溶媒は、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）などの炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）などの材料群から選択される。非水電解液中に有機溶媒を複数種類混合させることで、リチウムイオンと有機溶媒との相互作用を制御し、非水電解液のイオン伝導率を大きくし、非水電解液の揮発温度を高くできる。

[0045] イオン液体またはイオン液体に類似の性質を示すエーテル系溶媒が低粘度の有機溶媒を有していてもよい。低粘度の有機溶媒は、非水電解液の粘度を下げ、イオン伝導率を向上させる。非水電解液の内部抵抗が大きい場合、低粘度の有機溶媒を添加して非水電解液のイオン伝導率を上げることにより、非水電解液の内部抵抗を下げるができる。低粘度の有機溶媒は、例えばエーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物の25℃における粘度140 Pa·sより粘度の小さい溶媒であることが望ましいが、これに限られない

。低粘度の有機溶媒は、例えば、EC、PC、GBLなどの材料群から選択される。

[0046] <イオン液体>

イオン液体はカチオンおよびアニオンで構成される。イオン液体は、カチオン種に応じ、イミダゾリウム系、ピロリジニウム系などに分類される。イミダゾリウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、1-butyl-3-methylimidazolium (BM1) などのアルキルイミダゾリウムカチオンなどがある。ピロリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、N-methyl-N-propylpyrrolidinium (Py13) や1-butyl-1-methylpyrrolidiniumなどのアルキルピロリジニウムカチオンなどがある。これらのカチオンと対になるアニオンとしては、例えば、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)、bis(fluorosulfonyl)imide、tetrafluoroborate (BF₄) などがある。

[0047] <電解質塩>

非水溶媒が有機溶媒またはイオン液体を有する場合、非水電解液は電解質塩を有する。電解質塩として、主溶媒に均一に分散できるものが望ましい。電解質塩としては、リチウムカチオンと、前記アニオンと、からなるリチウム塩を使用することができる。電解質塩としては、例えば、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)、リチウムビスオキサレートボラート(LiBOB)、リチウムトリフラートなどの材料群から選択される。非水電解液に電解質塩を複数種混合することで、アニオンの異なる電解質塩が混合されることになり、リチウムイオンとアニオン間の相互作用を制御して、非水電解液のイオン伝導率と揮発性を制御できる。

[0048] <エーテル系溶媒>

エーテル系溶媒は、溶媒和電解質塩と溶媒和イオン液体を構成する。エーテル系溶媒は、例えば、イオン液体に類似の性質を示すグライム(R-O(

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{R}'$ (R、R' は飽和炭化水素、nは整数) で表される対称グリコールジエーテルの総称) などの材料群から選択される。イオン伝導性の観点から、グライムは、例えば、テトラグライム (テトラエチレンジメチルグリコール、G4)、トリグライム (トリエチレングリコールジメチルエーテル、G3) であることが望ましい。溶媒和電解質塩と錯体構造を形成できる点で、エーテル系溶媒は、テトラグライム、トリグライムを用いることが望ましい。

溶媒和電解質塩は、例えば、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBF_4 などの材料群から選択される。

実施例

[0049] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0050] <実施例1>

<不揮発性電解質の作製>

表1-1に示すように、Li塩1 (A) を LiTFSI 、Li塩2 (B) はなし、溶媒1 (C) をG4、溶媒2 (D) をPC、溶媒3 (E) はなし、として混合し、実施例1に係る非水電解液を調製した。なお、用いた材料について、「 LiTFSI 」や「G4」などは、各材料について実施形態の説明で例示したものに該当する。表1-1における「-」は、用いていないことを表す。これらは、表2-1、表3-1、表4-1についても同様である。

そして、この混合溶媒と、粒子径7nmのフュームドシリカナノ粒子が体積比80:20となるよう秤量して混合し、粉末状の不揮発性電解質を得た。

[0051] <不揮発性電解質層の作製>

不揮発性電解質とPTFEが、質量比95:5となるよう、それぞれ秤量して乳鉢に投入し、均一に混合した。この混合物を、PTFEシートを介して油圧プレス機にセットし、39.2MPa (400kgf/cm²) でプレ

スした。さらに、PTFEシートをロールプレス機で圧延し、厚み $200\mu\text{m}$ であり、A、B、C、D、Eの混合質量比が $45.1:0:34.9:20.0:0$ （表1-1には、それぞれ、「45.1」、「-」、「34.9」、「20.0」、「-」と表記）のシート状の不揮発性解質層（絶縁層）を得た。これを直径 16mm で打ち抜き、不揮発性電解質として使用した。不揮発性電解質層に含まれる液体成分の混合質量比はNMRで評価した。

[0052] <log(O/Li)の測定>

NMR測定により評価した不揮発性電解質に含まれる非水電解液の液体組成から、非水電解液中の溶媒に含まれる酸素量とLi塩濃度（リチウム量）よりlog(O/Li)を導出した。

[0053] <イオン伝導率の測定>

直径 16mm で打ち抜いた金属リチウム箔2枚で不揮発性電解質層をサンドウィッチしてCR2032型コインセル内に封入した。周波数範囲2メガヘルツから10ミリヘルツ（ $2\text{MHz}\sim 10\text{mHz}$ ）で二端子法にて、電圧振幅 10mV としてインピーダンスを計測した。高周波側で実軸と交わる点を不揮発性電解質層の抵抗とし、不揮発性電解質層のイオン伝導率（ mS/cm ）を求めた。そして、当該イオン伝導率よりlog{イオン伝導率（ S/cm ）}を導出した。

[0054] <非水電解液の揮発温度の測定>

不揮発性電解質の調製に用いた非水電解液を、直径 5.2mm のアルミニウム製パンに移し、熱重量・示差熱分析装置（TG-DTA）を用い、昇温速度 5°C 毎分での重量変化率を計測した。計測温度範囲は室温（ 25°C ）から 350°C とした。測定開始直前の重量を 100% とし、重量が 2% 減少したときの温度、すなわち、残重量 98% となった時点での温度を揮発温度（ $^\circ\text{C}$ ）とした。

[0055] <不揮発性電解質層中の非水電解液の揮発温度>

非水電解液の揮発を促すと考えられる比表面積が大きな担持粒子との混合系であっても、非水電解液の揮発温度を大きく下げないことを確認するため

に、不揮発性電解質層中の非水電解液の揮発温度を計測した。具体的には、直径5 mmに切り取った不揮発性電解質層を直径5.2 mmのアルミニウム製パンに移し、上記と同様にして揮発温度を計測した。室温での重量に対し、昇温過程で重量減少量が2%減少した時点での温度を揮発温度(°C)と定義した。

[0056] <実施例2以降の実施例>

非水電解液などを表1-1、表2-1、表3-1、表4-1のようにした以外は実施例1と同様にした。

[0057] <比較例1>

イオン伝導率の測定および揮発温度の測定の際、不揮発性電解質の代わりに厚みが30 μmのPP/PE/PPの三層セパレータを使用し、Li塩1(A)、溶媒1(C)、溶媒2(D)をそれぞれLiPF₆、EC、EMCを用いた以外は、実施例1と同様にした。

[0058] <比較例2以降の比較例>

非水電解液などを表4-1のようにした以外は実施例1と同様にした。

[0059] <結果と考察>

実施例および比較例の内容および結果を表1-1~表4-2に示す。表1-2、表2-2、表3-2、表4-2をグラフにしたものを図2~図4に示す。

[0060]

[表1]

表 1 - 1

No.	Li塩1(A)	Li塩2(B)	溶媒1(C)	溶媒2(D)	溶媒3(E)	混合質量比(A:B:C:D:E)				
						A	B	C	D	E
実施例1	LiTFSI	-	G4	PC	-	45.1	-	34.9	20.0	-
実施例2	LiTFSI	-	G4	PC	-	31.3	-	24.2	44.5	-
実施例3	LiTFSI	-	G4	PC	-	22.5	-	17.5	60.0	-
実施例4	LiTFSI	-	G4	PC	-	11.3	-	8.7	80.0	-
実施例5	LiTFSI	-	G4	PC	-	49.4	-	30.6	20.0	-
実施例6	LiTFSI	-	G4	PC	-	37.1	-	22.9	40.0	-
実施例7	LiTFSI	-	G4	PC	-	30.9	-	19.1	50.0	-
実施例8	LiTFSI	-	G4	PC	-	24.7	-	15.3	60.0	-
実施例9	LiTFSI	-	G4	PC	-	12.4	-	7.6	80.0	-
実施例10	LiTFSI	-	G4	PC	-	43.3	-	16.7	40.0	-
実施例11	LiTFSI	-	G4	PC	-	36.0	-	14.0	50.0	-
実施例12	LiTFSI	-	G4	PC	-	28.8	-	11.2	60.0	-
実施例13	LiFSI	-	G4	PC	-	36.6	-	43.4	20.0	-
実施例14	LiFSI	-	G4	PC	-	27.4	-	32.6	40.0	-
実施例15	LiFSI	-	G4	PC	-	22.8	-	27.2	50.0	-
実施例16	LiFSI	-	G4	PC	-	18.3	-	21.7	60.0	-
実施例17	LiFSI	-	G4	PC	-	9.1	-	10.9	80.0	-
実施例18	LiBF ₄	-	G4	PC	-	17.8	-	42.2	40.0	-
実施例19	LiBF ₄	-	G4	PC	-	14.8	-	35.2	50.0	-
実施例20	LiBF ₄	-	G4	PC	-	5.9	-	14.1	80.0	-
実施例21	LiTFSI	-	G4	EC	PC	45.1	-	34.9	14.4	5.6
実施例22	LiTFSI	-	G4	EC	PC	33.8	-	26.2	28.8	11.2
実施例23	LiTFSI	-	G4	EC	PC	28.2	-	21.8	35.9	14.1
実施例24	LiTFSI	-	G4	EC	PC	22.5	-	17.5	43.1	16.9
実施例25	LiTFSI	-	G4	EC	PC	11.3	-	8.7	57.5	22.5

[0061]

[表2]

表 1 - 2

No.	log(O/Li)	イオン伝導率 (mS/cm)	log{イオン伝導率 (S/cm)}	揮発温度 (°C)	
				非水電解液のみ	不揮発性電解質層中
実施例1	0.94	1.16	-2.9	130	123
実施例2	1.23	1.88	-2.7	108	105
実施例3	1.44	1.98	-2.7	120	101
実施例4	1.81	1.87	-2.7	97	97
実施例5	0.87	0.75	-3.1	146	147
実施例6	1.12	1.62	-2.8	124	126
実施例7	1.25	1.68	-2.8	122	121
実施例8	1.39	1.82	-2.7	122	117
実施例9	1.77	1.43	-2.8	116	110
実施例10	1.00	0.94	-3.0	135	131
実施例11	1.15	1.41	-2.9	129	127
実施例12	1.30	1.44	-2.8	124	118
実施例13	0.90	0.97	-3.0	125	126
実施例14	1.11	1.98	-2.7	111	107
実施例15	1.23	1.98	-2.7	106	105
実施例16	1.36	2.16	-2.7	105	103
実施例17	1.73	1.81	-2.7	98	99
実施例18	1.05	1.02	-3.0	126	117
実施例19	1.15	1.33	-2.9	123	117
実施例20	1.62	1.60	-2.8	116	115
実施例21	0.96	1.18	-2.9	127	122
実施例22	1.21	1.50	-2.8	113	118
実施例23	1.33	2.13	-2.7	116	113
実施例24	1.47	2.55	-2.6	119	107
実施例25	1.85	1.53	-2.8	122	103

[0062]

[表3]

表 2 - 1

No.	Li塩1(A)	Li塩2(B)	溶媒1(C)	溶媒2(D)	溶媒3(E)	混合質量比(A:B:C:D:E)				
						A	B	C	D	E
実施例26	LiTFSI	-	G3	PC	-	49.4	-	30.6	20.0	-
実施例27	LiTFSI	-	G3	PC	-	37.0	-	23.0	40.0	-
実施例28	LiTFSI	-	G3	PC	-	30.9	-	19.1	50.0	-
実施例29	LiTFSI	-	G3	PC	-	24.7	-	15.3	60.0	-
実施例30	LiTFSI	-	G3	PC	-	12.3	-	7.7	80.0	-
実施例31	LiFSI	-	G3	PC	-	30.7	-	29.3	40.0	-
実施例32	LiFSI	-	G3	PC	-	25.6	-	24.4	50.0	-
実施例33	LiFSI	-	G3	PC	-	20.5	-	19.5	60.0	-
実施例34	LiFSI	-	G3	PC	-	10.2	-	9.8	80.0	-
実施例35	LiTFSI	-	PC	-	-	41.3	-	58.7	-	-
実施例36	LiTFSI	-	PC	BC	-	33.0	-	47.0	20.0	-
実施例37	LiTFSI	-	PC	BC	-	24.8	-	35.2	40.0	-
実施例38	LiTFSI	-	PC	BC	-	20.6	-	29.4	50.0	-
実施例39	LiTFSI	-	PC	BC	-	16.5	-	23.5	60.0	-
実施例40	LiTFSI	-	PC	BC	-	8.3	-	11.7	80.0	-
実施例41	LiTFSI	-	PC	-	-	48.4	-	51.6	-	-
実施例42	LiTFSI	-	PC	BC	-	38.7	-	41.3	20.0	-
実施例43	LiTFSI	-	PC	BC	-	29.0	-	31.0	40.0	-
実施例44	LiTFSI	-	PC	BC	-	24.2	-	25.8	50.0	-
実施例45	LiTFSI	-	PC	BC	-	19.4	-	20.6	60.0	-
実施例46	LiTFSI	-	PC	BC	-	9.7	-	10.3	80.0	-
実施例47	LiTFSI	-	BC	PC	-	30.6	-	49.4	20.0	-
実施例48	LiTFSI	-	BC	PC	-	22.9	-	37.1	40.0	-
実施例49	LiTFSI	-	BC	PC	-	19.1	-	30.9	50.0	-
実施例50	LiTFSI	-	BC	PC	-	15.3	-	24.7	60.0	-

[0063]

[表4]

表 2 - 2

No.	log(O/Li)	イオン伝導率 (mS/cm)	log{イオン伝導率 (S/cm)}	揮発温度 (°C)	
				非水電解液のみ	不揮発性電解質層中
実施例26	0.87	1.07	-3.0	142	137
実施例27	1.12	1.83	-2.7	127	122
実施例28	1.25	2.29	-2.6	124	116
実施例29	1.39	2.75	-2.6	121	115
実施例30	1.77	2.11	-2.7	115	108
実施例31	1.05	2.01	-2.7	127	122
実施例32	1.17	2.46	-2.6	125	117
実施例33	1.30	2.23	-2.7	121	113
実施例34	1.67	2.45	-2.6	115	100
実施例35	1.08	0.93	-3.0	132	122
実施例36	1.22	1.31	-2.9	128	117
実施例37	1.38	1.32	-2.9	123	114
実施例38	1.48	1.44	-2.8	120	114
実施例39	1.59	1.46	-2.8	122	113
実施例40	1.92	0.98	-3.0	119	113
実施例41	0.95	0.57	-3.2	137	129
実施例42	1.11	0.92	-3.0	131	125
実施例43	1.28	1.35	-2.9	125	120
実施例44	1.39	1.51	-2.8	123	119
実施例45	1.51	1.53	-2.8	123	118
実施例46	1.85	1.19	-2.9	120	111
実施例47	1.24	0.91	-3.0	129	126
実施例48	1.43	1.53	-2.8	125	117
実施例49	1.53	1.36	-2.9	122	114
実施例50	1.65	2.00	-2.7	119	112

[0064]

[表5]

表 3 - 1

No.	Li塩1(A)	Li塩2(B)	溶媒1(C)	溶媒2(D)	溶媒3(E)	混合質量比(A:B:C:D:E)				
						A	B	C	D	E
実施例51	LiTFSI	-	BC	PC	-	7.6	-	12.4	80.0	-
実施例52	LiTFSI	-	BC	PC	-	36.1	-	43.9	20.0	-
実施例53	LiTFSI	-	BC	PC	-	27.1	-	32.9	40.0	-
実施例54	LiTFSI	-	BC	PC	-	22.6	-	27.4	50.0	-
実施例55	LiTFSI	-	BC	PC	-	18.1	-	21.9	60.0	-
実施例56	LiTFSI	-	BC	PC	-	9.0	-	11.0	80.0	-
実施例57	LiTFSI	-	GBL	-	-	45.5	-	54.5	-	-
実施例58	LiTFSI	-	GBL	PC	-	36.4	-	43.6	20.0	-
実施例59	LiTFSI	-	GBL	PC	-	22.7	-	27.3	50.0	-
実施例60	LiTFSI	-	GBL	PC	-	18.2	-	21.8	60.0	-
実施例61	LiTFSI	-	GBL	PC	-	9.1	-	10.9	80.0	-
実施例62	LiTFSI	-	GBL	PC	-	42.1	-	37.9	20.0	-
実施例63	LiTFSI	-	GBL	PC	-	31.6	-	28.4	40.0	-
実施例64	LiTFSI	-	GBL	PC	-	26.3	-	23.7	50.0	-
実施例65	LiTFSI	-	GBL	PC	-	21.1	-	18.9	60.0	-
実施例66	LiTFSI	-	GBL	PC	-	10.5	-	9.5	80.0	-
実施例67	LiFSI	-	GBL	-	-	35.2	-	64.8	-	-
実施例68	LiFSI	-	GBL	PC	-	28.2	-	51.8	20.0	-
実施例69	LiFSI	-	GBL	PC	-	21.1	-	38.9	40.0	-
実施例70	LiFSI	-	GBL	PC	-	17.6	-	32.4	50.0	-
実施例71	LiFSI	-	GBL	PC	-	14.1	-	25.9	60.0	-
実施例72	LiFSI	-	GBL	PC	-	7.0	-	13.0	80.0	-
実施例73	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	27.8	9.1	43.1	20.0	-
実施例74	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	20.9	6.8	32.3	40.0	-
実施例75	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	17.4	5.7	26.9	50.0	-

[0065]

[表6]

表 3 - 2

No.	log(O/Li)	イオン伝導率 (mS/cm)	log{イオン伝導率 (S/cm)}	揮発温度 (°C)	
				非水電解液のみ	不揮発性電解質層中
実施例51	2.00	1.62	-2.8	116	106
実施例52	1.14	0.68	-3.2	134	129
実施例53	1.33	1.31	-2.9	125	119
実施例54	1.44	1.44	-2.8	123	112
実施例55	1.57	1.84	-2.7	121	114
実施例56	1.92	1.74	-2.8	116	107
実施例57	0.90	1.24	-2.9	116	110
実施例58	1.10	1.82	-2.7	113	108
実施例59	1.42	2.28	-2.6	111	103
実施例60	1.55	1.58	-2.8	111	101
実施例61	1.92	1.37	-2.9	111	102
実施例62	1.00	1.20	-2.9	118	109
実施例63	1.22	1.85	-2.7	115	106
実施例64	1.34	2.18	-2.7	114	107
実施例65	1.48	2.07	-2.7	112	105
実施例66	1.85	1.82	-2.7	111	101
実施例67	0.90	2.14	-2.7	118	103
実施例68	1.08	2.62	-2.6	106	103
実施例69	1.27	3.00	-2.5	110	100
実施例70	1.37	2.71	-2.6	111	103
実施例71	1.50	1.46	-2.8	110	105
実施例72	1.85	1.35	-2.9	110	100
実施例73	0.90	0.86	-3.0	139	133
実施例74	1.12	1.63	-2.8	124	118
実施例75	1.23	1.47	-2.8	125	114

[0066]

[表7]

表 4 - 1

No.	Li塩1(A)	Li塩2(B)	溶媒1(C)	溶媒2(D)	溶媒3(E)	混合質量比(A:B:C:D:E)				
						A	B	C	D	E
実施例76	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	13.9	4.5	21.6	60.0	-
実施例77	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	7.0	2.2	10.8	80.0	-
実施例78	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	37.3	4.1	38.6	20.0	-
実施例79	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	28.0	3.0	29.0	40.0	-
実施例80	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	23.4	2.5	24.1	50.0	-
実施例81	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	18.7	2.0	19.3	60.0	-
実施例82	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	9.3	1.0	9.7	80.0	-
実施例83	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	42.2	1.5	36.3	20.0	-
実施例84	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	31.6	1.2	27.2	40.0	-
実施例85	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	26.3	1.0	22.7	50.0	-
実施例86	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	21.1	0.8	18.1	60.0	-
実施例87	LiTFSI	LiBF ₄	G4	PC	-	10.5	0.4	9.1	80.0	-
実施例88	LiTFSI	LiBOB	G4	PC	-	36.2	2.7	31.1	30.0	-
実施例89	LiTFSI	LiBOB	G4	PC	-	25.8	2.0	22.2	50.0	-
実施例90	LiTFSI	LiBOB	G4	PC	-	20.7	1.5	17.8	60.0	-
実施例91	LiTFSI	LiBOB	G4	PC	-	10.3	0.8	8.9	80.0	-
比較例1	LiPF ₆	-	EC	EMC	-	12.0	-	34.8	53.2	-
比較例2	LiTFSI	-	G4	-	-	61.8	-	38.2	-	-
比較例3	LiBF ₄	-	G4	-	-	29.7	-	70.3	-	-

[0067]

[表8]

表 4 - 2

No.	log(O/Li)	イオン伝導率 (mS/cm)	log{イオン伝導率 (S/cm)}	揮発温度 (°C)	
				非水電解液のみ	不揮発性電解質層中
実施例76	1.37	1.85	-2.7	120	113
実施例77	1.73	1.85	-2.7	115	108
実施例78	0.92	1.09	-3.0	142	134
実施例79	1.15	1.72	-2.8	123	117
実施例80	1.27	1.96	-2.7	121	113
実施例81	1.40	1.69	-2.8	118	114
実施例82	1.77	2.11	-2.7	114	109
実施例83	0.93	1.24	-2.9	143	136
実施例84	1.16	1.90	-2.7	126	123
実施例85	1.29	1.93	-2.7	119	112
実施例86	1.42	1.63	-2.8	121	117
実施例87	1.80	1.92	-2.7	116	110
実施例88	1.05	0.70	-3.2	135	123
実施例89	1.29	1.48	-2.8	122	116
実施例90	1.43	1.57	-2.8	118	116
実施例91	1.80	1.99	-2.7	116	108
比較例1	1.54	11.00	-2.0	28	28
比較例2	0.60	0.19	-3.7	230	224
比較例3	0.70	0.19	-3.7	146	146

[0068] 実施例および比較例より、図2のような非水電解液のイオン伝導率の対数 $\log(\sigma)$ と、非水電解液に含まれるリチウム量に対する非水電解液に含まれる酸素量の比の対数である $\log(O/Li)$ の関係が導かれた。 $\log(\sigma)$ と $\log(O/Li)$ の関係式は以下の式(1)のように導かれた。

[0069]
$$\log(\sigma) = 1.2334 \log(O/Li)^3 - 7.3723 \log(O/Li)^2 + 13.973 \log(O/Li) - 11.387 \dots (1)$$

[0070] なお、図2は、表1-2、表2-2、表3-2、表4-2の内容について、非水電解液のイオン伝導率の対数 $\log(\text{イオン伝導率})$ を $\log(O/Li)$ に対してプロットした図である。

図2中に示す曲線は、得られた実験値のうちそれぞれの $\log(O/Li)$)でのイオン伝導率の最小値を多項式近似して得たものであり、各種材料の

イオン伝導率はこの曲線から試算される値よりも大きくなるものである。この近似式から導出される $\log(\sigma)$ は、 $\log(O/Li) = 1.55$ で極大値となった。この値よりも小さい組成では、低粘度の有機溶媒の混合比が少ない領域であり、 $\log(O/Li)$ が 1.55 に近づくとつれ、すなわち低粘度の有機溶媒の混合比が大きくなるにしたがって、非水電解液の粘度が下がり、非水電解液のイオン伝導率が高くなった。

[0071] 一方、 $\log(O/Li)$ が 1.55 よりも大きい場合、低粘度の有機溶媒の濃度が過剰な組成である。 $\log(O/Li)$ が 1.55 に近づくとつれ、すなわち非水電解液中のリチウム塩濃度が増えて、イオンキャリア濃度が高まり、非水電解液のイオン伝導率が高くなった。

[0072] 以上より、低粘度の有機溶媒の混合による非水電解液の低粘度化の効果と、非水電解液のイオンキャリア濃度増加の効果の両者のバランスが最適化されて非水電解液のイオン伝導率が最も高くなる値が、 $\log(O/Li) = 1.55$ である。式(1)より導いた $\log(\sigma)$ と $\log(O/Li)$ の関係から、所望の非水電解液のイオン伝導率を得るための組成を決定することができる。

[0073] 図3は、表1-2、表2-2、表3-2、表4-2の内容について、非水電解液の揮発温度を $\log(O/Li)$ に対してプロットした図である。この結果、比較例1を除くプロットは、 $\log(O/Li)$ が小さくなるにしたがって、すなわち、低粘度の有機溶媒の混合比を少なくするにしたがって、非水電解液の揮発温度が増加した。 $\log(O/Li)$ が小さくなるほど、低粘度の有機溶媒の混合比が少なくなる。すなわち、非水電解液に含まれるリチウム塩濃度が高まることになり、リチウムイオンと溶媒分子との相互作用が強くなったことが、揮発温度が高くなった要因であると考えられる。非水電解液の揮発温度を T とすると、非水電解液における T と $\log(O/Li)$ は、次式(2)の関係式が成立した。式(2)は、図3中に示す曲線(近似式)を表している。なお、この式は得られた実験値のうちそれぞれの $\log(O/Li)$ での揮発温度の最小値を多項式近似して得たものであり

、各種材料の揮発温度はこの曲線から試算される値よりも大きくなるものである。

$$[0074] \quad T = -62.827 \{ \log(O/Li) \}^3 + 262.13 \{ \log(O/Li) \}^2 - 375.04 \{ \log(O/Li) \} + 288.83 \quad \dots (2)$$

[0075] 式(2)より、所定の非水電解液の揮発温度を満足する非水電解液組成を決定することができる。

[0076] 図4は、表1-2、表2-2、表3-2、表4-2の内容について、不揮発性電解質の揮発温度を $\log(O/Li)$ に対してプロットした図である。不揮発性電解質の揮発温度を T' とすると、 T' と $\log(O/Li)$ は、次式(3)の関係式が成立した。式(3)は、図4中の曲線(近似式)を表している。

$$[0077] \quad T' = -101.24 \{ \log(O/Li) \}^3 + 423.56 \{ \log(O/Li) \}^2 - 582.51 \{ \log(O/Li) \} + 365.7 \quad \dots (3)$$

[0078] 不揮発性電解質の揮発温度の方が、非水電解液の揮発温度よりも低かったが、式(1)と式(2)から導かれる、それぞれの $\log(O/Li)$ での温度差は最大でも8℃程度であった。

[0079] $\log(\sigma)$ と $\log(O/Li)$ の関係(式(1))、および T と $\log(O/Li)$ の関係(式(2))より導いた、非水電解液のイオン伝導率が0.2mS/cm以上、非水電解液の揮発温度が80℃以上を両立する $\log(O/Li)$ の範囲は、0.87~2.05(不揮発性電解質層中の非水電解液の場合、0.87~2.04)であった。

[0080] また、非水電解液のイオン伝導率が0.2mS/cm以上、非水電解液の揮発温度が90℃以上を両立する $\log(O/Li)$ の範囲は、0.87~1.93(不揮発性電解質層中の非水電解液の場合、0.87~1.95)であった。

[0081] 非水電解液のイオン伝導率が0.5mS/cm以上、非水電解液の揮発温

度が95℃以上を両立するlog(O/Li)の範囲は、1.10~1.84(不揮発性電解質層中の非水電解液の場合、1.10~1.88)であった。

[0082] 非水電解液のイオン伝導率が1.1mS/cm以上、非水電解液の揮発温度が100℃以上を両立するlog(O/Li)の範囲は、1.30~1.71(不揮発性電解質層中の非水電解液の場合、1.30~1.78)であることがわかった。

[0083] 以上に述べたように、本発明の要件を満たす実施例に係る非水電解液は、イオン伝導率が0.2mS/cm以上であるので、二次電池に用いた場合に入出力特性が低下しにくい。また、本発明の要件を満たす実施例に係る非水電解液は、前記したように揮発温度が80℃以上であるので、非水電解液が可燃性の有機溶媒を含有していても、当該可燃性の有機溶媒の揮発を抑制でき、二次電池の安全性を向上できる。

[0084] 以上、本発明に係る非水電解液、不揮発性電解質、二次電池について実施形態および実施例により詳細に説明したが、本発明の主旨はこれに限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、前記した実施形態は本発明を分かり易く説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。また、各実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

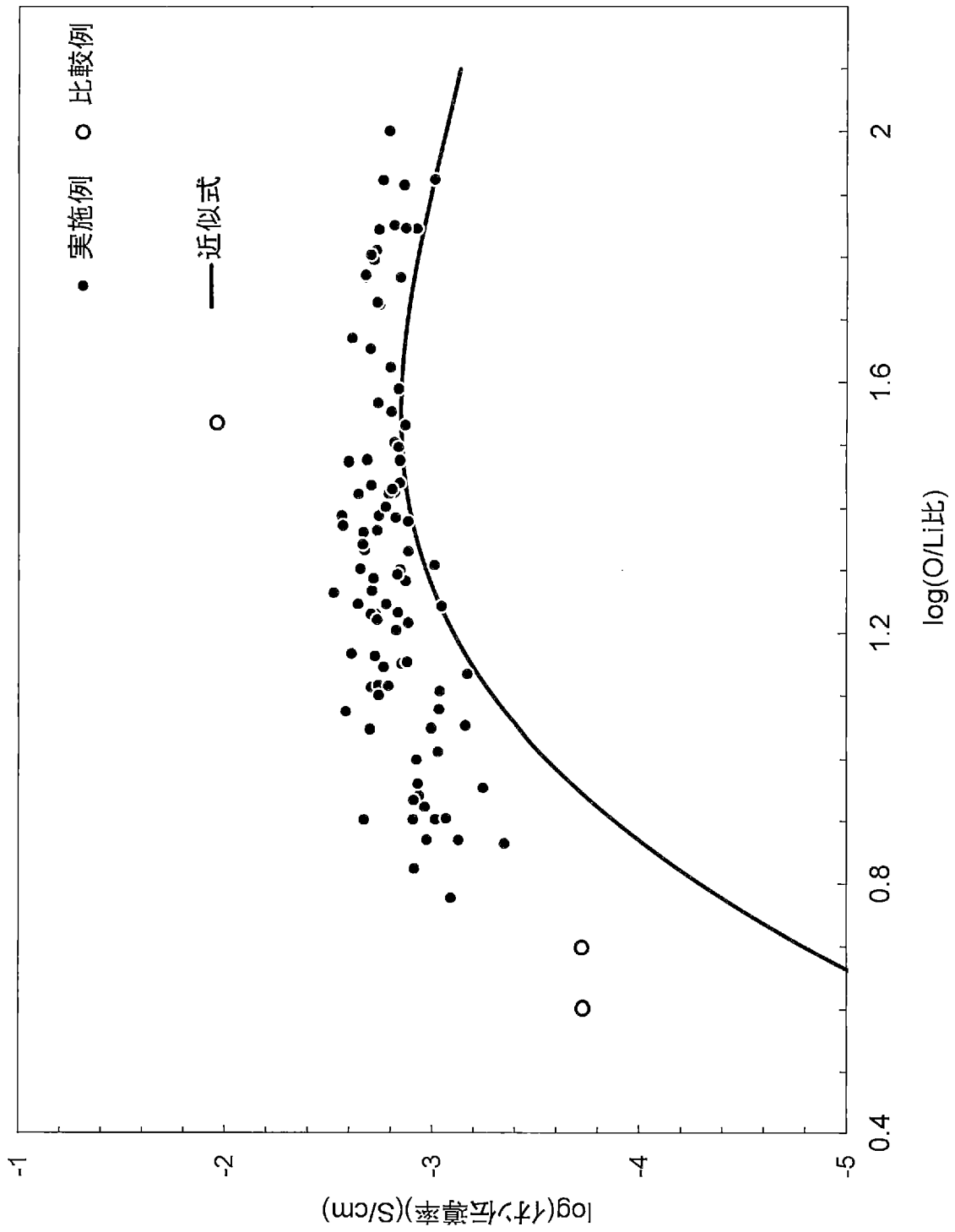
- [0085] 100 正極
110 正極合剤層
120 正極集電体
130 正極タブ
200 負極

- 2 1 0 負極合剤層
- 2 2 0 負極集電体
- 2 3 0 負極タブ
- 3 0 0 絶縁層
- 4 0 0 電極体
- 5 0 0 外装体
- 1 0 0 0 二次電池

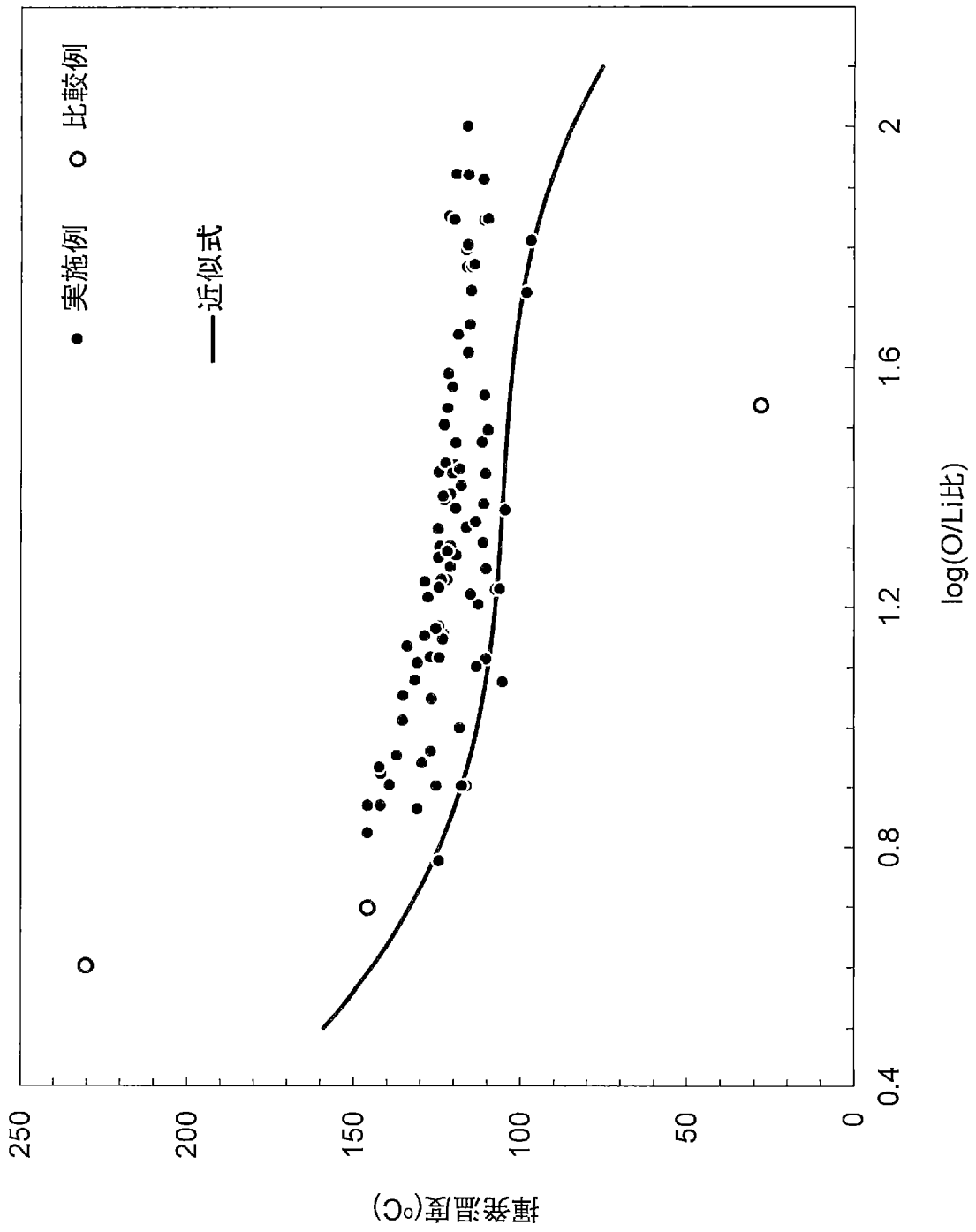
請求の範囲

- [請求項1] 揮発温度が80℃以上の非水電解液であり、
前記非水電解液に含まれるリチウム量に対する前記非水電解液に含まれる酸素量の比の対数である $\log(O/Li)$ が0.87～2.05である非水電解液。
- [請求項2] 請求項1において、
前記 $\log(O/Li)$ が0.87～1.93である非水電解液。
- [請求項3] 請求項1において、
前記 $\log(O/Li)$ が1.10～1.84である非水電解液。
- [請求項4] 請求項1において、
前記 $\log(O/Li)$ が1.30～1.71である非水電解液。
- [請求項5] 担持粒子と、
請求項1に記載の非水電解液と、を有する不揮発性電解質。
- [請求項6] 正極と、
負極と、
前記正極および前記負極の間に形成された請求項5に記載の不揮発性電解質を有する不揮発性電解質層と、を有する二次電池。

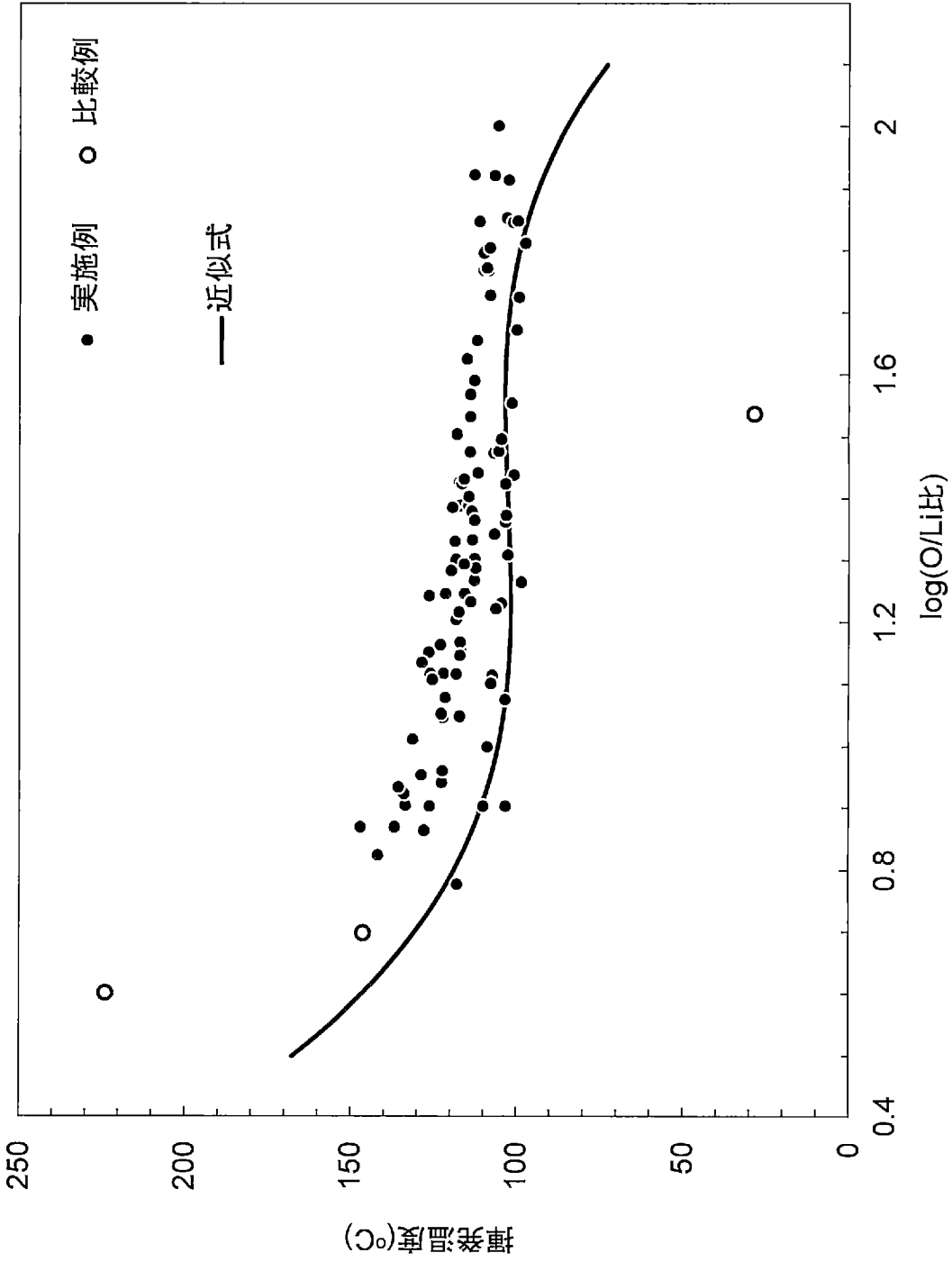
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/006166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0566 (2010.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/056 (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)

Int.Cl. H01M10/0566, H01M10/052, H01M10/056

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 Y	JP 2012-109223 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 07 June 2012, claims, examples, tables 3, 4, fig. 10, 11 (Family: none)	1-4 5-6
X Y	JP 2015-216124 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 03 December 2015, claims, examples, tables 3, 4, fig. 10, 11 (Family: none)	1-4 5-6

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

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 14.03.2019	Date of mailing of the international search report 26.03.2019
---	--

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/JP2019/006166

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-007117 A (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 16 January 2014, claims, example 5, comparative examples 1, 2, table 1, fig. 2, 3 (Family: none)	1-4 5-6
X Y	JP 2010-073489 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.; YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 02 April 2010, claims, examples, table 1 (Family: none)	1-4 5-6
X Y	JP 2009-245911 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 22 October 2009, claims, examples 2, 3, table 1 (Family: none)	1 5-6
Y	JP 2018-133258 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 23 August 2018, claims, examples 0-10 (Family: none)	5-6
A	WO 2013/141195 A1 (YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 26 September 2013, claims, examples & US 2015/0072248 A1, claims, examples & EP 2830141 A1	1-6
A	WO 2018/074174 A1 (HITACHI, LTD.) 26 April 2018, claims (Family: none)	1-6
A	WO 2018/030150 A1 (HITACHI, LTD.) 15 February 2018, claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/056(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. H01M10/0566, H01M10/052, H01M10/056

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 1971-2019年
 日本国実用新案登録公報 1996-2019年
 日本国登録実用新案公報 1994-2019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	JP 2012-109223 A (国立大学法人横浜国立大学) 2012.06.07, 特許請求の範囲, 実施例, 表 3-4, 図 10-11	1-4
Y	(ファミリーなし)	5-6
X	JP 2015-216124 A (国立大学法人横浜国立大学) 2015.12.03, 特許請求の範囲, 実施例, 表 3-4, 図 10-11	1-4
Y	(ファミリーなし)	5-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 14.03.2019	国際調査報告の発送日 26.03.2019
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) 鈴木 雅雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-007117 A (国立大学法人横浜国立大学)	1-4
Y	2014.01.16, 特許請求の範囲, 実施例 5, 比較例 1-2, 表 1, 図 2-3 (ファミリーなし)	5-6
X	JP 2010-073489 A (日産自動車株式会社, 国立大学法人横浜国立大 学) 2010.04.02, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	1-4
Y		5-6
X	JP 2009-245911 A (日立化成工業株式会社)	1
Y	2009.10.22, 特許請求の範囲, 実施例 2-3, 表 1 (ファミリーなし)	5-6
Y	JP 2018-133258 A (株式会社豊田中央研究所)	5-6
	2018.08.23, 特許請求の範囲, 実施例 0-10 (ファミリーなし)	
A	WO 2013/141195 A1 (国立大学法人横浜国立大学)	1-6
	2013.09.26, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2015/0072248 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 2830141 A1	
A	WO 2018/074174 A1 (株式会社日立製作所)	1-6
	2018.04.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
A	WO 2018/030150 A1 (株式会社日立製作所)	1-6
	2018.02.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	