

(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
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209158 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 50/186 (2021.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001511

(22) 国際出願日: 2022年1月18日(18.01.2022)

(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 2021-056292 2021年3月29日(29.03.2021) JP

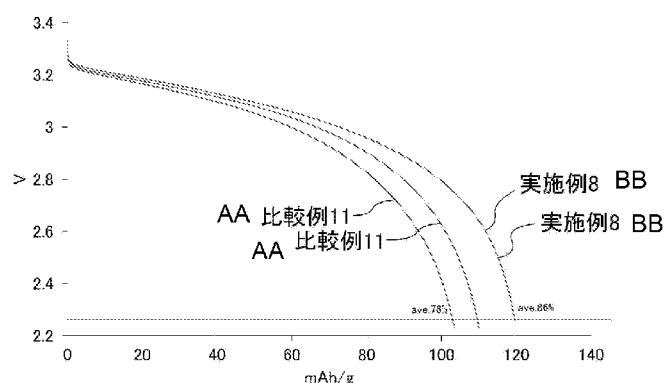
(71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 河合 智之 (KAWAI, Tomoyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 市川 裕樹 (ICHIKAWA, Yuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 岩田 寛 (IWATA, Hiroshi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 横地 聡美 (YOKOCHI, Satomi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 夏井 敬介 (NATSUI, Keisuke); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 佐藤 雄飛 (SATO, Yuuhi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 小島 玖美子 (KOJIMA, Kumiko); 〒4488671 愛知県刈谷市

(54) Title: ELECTROLYTIC SOLUTION AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電解液およびリチウムイオン二次電池

[図1]



AA Comparison example 11
BB Embodiment 8

(57) Abstract: This electrolytic solution contains an electrolyte containing lithium salt, and a nonaqueous solvent containing alkylene cyclic carbonate and methyl propionate. The electrolyte contains a lithium salt other than LiPF_6 at 30 mol% or more with respect to the total lithium salt. The nonaqueous solvent contains methyl propionate at 75 vol% or more.



豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機
内 Aichi (JP). 吉田 希世奈(YOSHIDA, Kisen);
〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地
株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人:弁理士法人 共立特許事務所(KYORITSU
INTERNATIONAL); 〒4530014 愛知県名古屋
市中村区則武一丁目 10 番 6 号ノリタ
ケ第 1 ビル 5 F Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 要約: リチウム塩を含む電解質と、アルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルを含む
非水溶媒と、を有し、前記電解質は、 LiPF_6 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して30モ
ル%以上含み、前記非水溶媒は、前記プロピオン酸メチルを75体積%以上含む電解液。

明 細 書

発明の名称：電解液およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に使用可能な電解液、及び、当該電解液を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯端末、パーソナルコンピュータ、電気自動車などの電源として、容量に優れるリチウムイオン二次電池が使用されている。近年、脱炭素の要求が高まっており、様々な装置の駆動源を電動化する取り組みが盛んに行われている。そして、これに伴い、リチウムイオン二次電池の更なる特性の向上が望まれている。

[0003] 本発明の発明者は、リチウムイオン二次電池の電解液を最適化することにより、リチウムイオン二次電池の特性向上を図ることを志向した。

[0004] 従来のリチウムイオン二次電池における電解液としては、エチレンカーボネートなどのアルキレン環状カーボネート、及び、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネートを混合した混合非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L 程度の濃度で溶解したものが一般的である。

例えば、特許文献1には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比3：7で混合した混合非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解した電解液が紹介されている。

特許文献2には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比3：2：5で混合した混合非水溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解した電解液が紹介されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-123300号公報

特許文献2：特開2013-140734号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、上記の特許文献において電解液の主溶媒として用いられているのは、鎖状カーボネートである。

本発明の発明者は、リチウムイオン二次電池の特性の向上を図る過程において、電解液の非水溶媒にアルキレン環状カーボネートとプロピオン酸メチルとを併用することを見出し、当該電解液を用いたリチウムイオン二次電池を既に出願した（特願2020-026926）。

[0007] 上記の電解液はリチウムイオン二次電池の特性向上に寄与し得る。しかし、本発明者はこれに満足することなく、更なる特性の向上を実現すべく鋭意研究を重ねた。

本発明はかかる事情に鑑みて為されたものであり、リチウムイオン二次電池に優れた特性を付与し得る電解液、および、優れた特性を示すリチウムイオン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

[0008] 種々の実験の結果、本発明の発明者は、非水溶媒としてアルキレン環状カーボネートとプロピオン酸メチルとを併用した電解液において、さらに、非水溶媒およびリチウム塩を特定の配合とすることで、リチウムイオン二次電池の特性がさらに向上することを知見した。本発明の発明者は、かかる知見に基づいて本発明の電解液を完成した。

[0009] さらに、本発明の出願人は、リチウムイオン二次電池を含む蓄電装置の耐久性向上を図る一環として、その封止性の低下を抑制し得る蓄電セルおよび蓄電装置の構造を開発し、既に出願した（特願2021-003409）。本発明の発明者は、当該構造を有するリチウムイオン二次電池において、蓄電セルの封止性をさらに向上させるべく、電解液についても各種の検討を行った。その過程で、当該構造を上記した本発明の電解液と組み合わせることで、リチウムイオン二次電池における蓄電セルの封止性をさらに向上させ得ることを知見し、本発明のリチウムイオン二次電池を完成した。

- [0010] 上記課題を解決する本発明の電解液は、
リチウム塩を含む電解質と、アルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルを含む非水溶媒と、を有し、
前記電解質は、 LiPF_6 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して30モル%以上含み、
前記非水溶媒は、前記プロピオン酸メチルを75体積%以上含む、電解液である。
- [0011] また、上記課題を解決する本発明のリチウムイオン二次電池は、
第1集電体と、前記第1集電体の一方面に設けられた正極活物質層と、を有する正極と、
第2集電体と、前記第2集電体の一方面に設けられた負極活物質層と、を有し、前記負極活物質層を前記正極活物質層に対面させつつ前記正極に重ねられた負極と、
前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に配置されたセパレータと、
前記第1集電体と前記第2集電体との間に配置され、前記正極活物質層及び前記負極活物質層の周囲を取り囲み、前記第1集電体と前記第2集電体との間の空間に電解液を封止する封止部と、を有し、
前記電解液として、上記した本発明の電解液を用いる、リチウムイオン二次電池である。

発明の効果

- [0012] 本発明の電解液によると、リチウムイオン二次電池に優れた特性を付与することができる。また本発明のリチウムイオン二次電池は、優れた特性を示すものであり、特に、構造的な耐久性に優れる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]実施例8および比較例11の各リチウムイオン二次電池におけるCC放電容量の経時変化を表すグラフである。
[図2]実施例8および比較例8～10の各リチウムイオン二次電池におけるCC放電容量の経時変化を表すグラフである。

[図3]実施例9のリチウムイオン二次電池を模式的に表す説明図である。

[図4]実施例10のリチウムイオン二次電池を模式的に表す説明図である。

[図5]評価例9における自然剥離長の測定位置を説明する説明図である。

[図6]評価例9における各テストピースの自然剥離長を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 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「 $x \sim y$ 」は、下限 x 及び上限 y をその範囲に含む。そして、これらの上限値及び下限値、並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新たな数値範囲を構成し得る。更に、上記の何れかの数値範囲内から任意に選択した数値を新たな数値範囲の上限、下限の数値とすることができる。

[0015] 本発明の電解液は、下記(1)～(3)の全てを備えることにより、リチウムイオン二次電池の特性を向上させ得る。

(1)

電解質として LiPF_6 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して30モル%以上含む、

(2)

非水溶媒にアルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルを含む、

(3)

非水溶媒はプロピオン酸メチルを75体積%以上含む。

[0016] 上記(1)はリチウムイオン二次電池の特性のうち特に構造的な耐久性向上に寄与し得る。

また、上記(2)はリチウムイオン二次電池の特性のうち円滑な充放電に寄与し得る。具体的には、アルキレン環状カーボネートに由来してリチウムイオンの生成や負極への挿入及び脱離が円滑に行なわれ、かつ、高粘度や高融点等のアルキレン環状カーボネートの短所がプロピオン酸メチルによって補われる。

さらに、上記（３）はリチウムイオン二次電池の特性のうち容量維持率や出力等の向上に寄与し得る。

本発明の電解液は、これらの協働により、リチウムイオン二次電池の特性を向上させることが可能といえる。

[0017] 本発明のリチウムイオン二次電池の構造的な耐久性は、下記（４）および（５）の両方を備えることにより向上し得る。

（４）

第１集電体と、前記第１集電体の一方面に設けられた正極活物質層と、を有する正極と、

第２集電体と、前記第２集電体の一方面に設けられた負極活物質層と、を有し、前記負極活物質層を前記正極活物質層に対面させつつ前記正極に重ねられた負極と、

前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に配置されたセパレータと、

前記第１集電体と前記第２集電体との間に配置され、前記正極活物質層及び前記負極活物質層の周囲を取り囲み、前記第１集電体と前記第２集電体との間の空間に電解液を封止する封止部と、を有する、

（５）

前記電解液として、上記した本発明の電解液を用いる。

[0018] 上記（４）は、既述した特願２０２１－００３４０９でも詳説しているように、リチウムイオン二次電池の特性のうち封止性の低下抑制に寄与し得る。

上記（５）は、さらに、上記（４）を備えるリチウムイオン二次電池の特性のうち構造的な耐久性の向上、具体的には封止性の向上に寄与し得る。

本発明のリチウムイオン二次電池は、これらの協働により、その特性の向上を実現し得る。

以下、本発明の電解液及びリチウムイオン二次電池をその構成要素ごとに説明する。

[0019] 先ず本発明の電解液について説明する。

[0020] 本発明の電解液におけるリチウムイオン濃度は、イオン伝導度の点から、 $0.8 \sim 1.8 \text{ mol/L}$ の範囲内が好ましく、 $0.9 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ の範囲内がより好ましく、 $1.0 \sim 1.4 \text{ mol/L}$ の範囲内がさらに好ましく、 $1.1 \sim 1.3 \text{ mol/L}$ の範囲内が特に好ましい。

[0021] 本発明の電解液に用いる電解質は、リチウム塩を含み、 LiPF_6 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して30モル%以上含む。本発明の電解液は、リチウム塩として LiPF_6 を含んでも良いし LiPF_6 を含まなくても良い。

[0022] ここで、 LiPF_6 は電解質としてリチウムイオン二次電池用の電解液に広く使用されており、比較的安価である。本発明の電解液が、リチウム塩としてこのような LiPF_6 以外のものを使用する理由は以下のとおりである。

[0023] LiPF_6 と水との反応によりフッ化水素が生じることが知られている。一般的なリチウムイオン二次電池の電解液には微量の水が存在するために、電解液に LiPF_6 を含むリチウムイオン二次電池においては、当該電解液中にフッ化水素を含み得る。

また、 LiPF_6 は熱的に不安定であり、例えば 60°C を超える温度下で、 PF_5 を生じることとも知られている。当該 PF_5 は水と反応してフッ化水素を生じ得る。

[0024] 本発明の発明者は、リチウムイオン二次電池の特性を向上させるべく、電解液の組成について検討を重ねた。その過程で、電解液に存在するフッ化水素や PF_5 により、リチウムイオン二次電池の電極や容器が腐食される虞があること、電極や容器の腐食によりリチウムイオン二次電池の耐久性が損なわれる虞があること、を知見した。特に、リチウムイオン二次電池が、特願2021-003409に開示するように二つの集電体の間に封止部を有する構造である場合、集電体に含まれる金属部分の表面が腐食（具体的にはフッ化）されると、封止部と集電体との結合力が弱まり電池が構造的に劣化し、封止部による封止性が低下し易くなると考えられる。この問題は集電体にア

ルミニウムが含まれる場合に特に顕著である。

[0025] 本発明の発明者は、リチウムイオン二次電池の構造的耐久性を向上させるために、 LiPF_6 に因る上記の不具合を抑制することを志向した。そして、電解質に LiPF_6 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して30モル%以上含む場合に、上記の不具合が抑制されることを見出した。

後述する実施例の欄で詳細を説明するが、本発明の発明者が実際に試験した結果、二つの集電体の間に封止部を有するリチウムイオン二次電池において、電解質として LiPF_6 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して30モル%以上含む場合には、電解質として LiPF_6 のみを含む場合に比較して、その耐久性が向上した。

[0026] 本発明の電解液に用い得る具体的なりチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 FSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $\text{FSO}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $\text{FSO}_2(\text{CH}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $\text{FSO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を例示できる。 LiPF_6 以外のリチウム塩は、一種のみを用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

[0027] LiPF_6 以外のリチウム塩としては、特に、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。この種のリチウム塩は、フッ化水素や PF_5 を生じ難い。

[0028] $(\text{R}^1\text{X}^1)(\text{R}^2\text{SO}_2)\text{NLi}$ 一般式(1)

(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、C N、S C N、O C N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、C N、S C N、O C Nから選択される。

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 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^aP=O$ 、 $R^bP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

R^a 、 R^b 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、OH、SH、CN、S C N、O C Nから選択される。また、 R^a 、 R^b は、 R^1 又は R^2 と結合して環を形成しても良い。）

[0029] 上記一般式(1)で表される化学構造における、「置換基で置換されていても良い」との文言について説明する。例えば「置換基で置換されてい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、置換基を有さないアルキル基を意味する。

[0030] 「置換基で置換されていても良い」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基で置換されてもよい。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もよい。

[0031] リチウム塩は下記一般式(1-1)で表されるものが好ましい。

[0032] $(R^{13}X^2)(R^{14}SO_2)NLi$ 一般式(1-1) (R^{13} 、 R^{14} 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^{23} と R^{24} 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^2 は、 SO_2 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^cP=O$ 、 $R^dP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

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、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、 R^c 、 R^d は、 R^{23} 又は R^{24} と結合して環を形成しても良い。）

[0033] 上記一般式（1-1）で表される化学構造における、「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）で説明したのと同義である。

[0034] 上記一般式（1-1）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（1-1）で表される化学構造の、 R^{13} と R^{14} 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] リチウム塩は、下記一般式（1-2）で表されるものがさらに好ましい。

[0036] $(R^{15}SO_2)(R^{16}SO_2)NLi$ 一般式（1-2）（ R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ独立に、 $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ 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、 R^{15} と R^{16} 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。）

[0037] 上記一般式（1-2）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（1-2）で表される化学構造の、 R^{15} と R^{16} 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。

[0038] また、上記一般式（1-2）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。

[0039] さらに、上記一般式（1）、（1-1）または（1-2）で表されるリチウム塩は、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$

i、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、又は $(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{NLi}$ から選ばれるイミド塩の少なくとも一種であるのが好ましい。

このうち $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を用いる場合には、リチウムイオン二次電池の出力や耐久性が向上する。これは、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を用いることで電解液の粘度が低下したり、負極や正極の表面に良好な被膜が形成されたりすることに由来すると考えられる。

[0040] 本発明の電解液に含まれる LiPF_6 以外のリチウム塩の量は、リチウム塩の合計に対して30モル%以上であれば良いが、その好ましい範囲として、リチウム塩の合計に対して50モル%以上、75モル%以上、90モル%以上の各範囲を例示できる。

[0041] 本発明の電解液は、非水溶媒にアルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルを含む。

[0042] アルキレン環状カーボネートは高誘電率の非水溶媒であり、リチウム塩の溶解及びイオン解離に寄与すると考えられる。

また、一般に、アルキレン環状カーボネートがリチウムイオン二次電池の充電時に還元分解されることにより、負極表面にSEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜が形成されることが知られている。かかるSEI被膜の存在に因り、黒鉛を備える負極に対して、リチウムイオンの可逆的な挿入及び離脱が可能になると考えられている。

本発明の電解液は、一種のみのアルキレン環状カーボネートを用いても良いし複数種のアルキレン環状カーボネートを併用しても良い。アルキレン環状カーボネートとしては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートを例示でき、このうちエチレンカーボネートは特に好適である。

[0043] ところで、アルキレン環状カーボネートは電解液の非水溶媒として有益ではあるものの、高粘度である。そのため、アルキレン環状カーボネートの割合が高すぎると、電解液のイオン伝導度や電解液中でのリチウムイオンの拡散に悪影響を及ぼす場合がある。また、アルキレン環状カーボネートは融点

が比較的高いため、アルキレン環状カーボネートの割合が高すぎると、低温条件下にて、電解液が固化するおそれがある。

[0044] 他方、プロピオン酸メチルは低誘電率、低粘度、かつ、融点が高い非水溶媒である。

本発明の電解液においては、アルキレン環状カーボネートとプロピオン酸メチルが共存することで、アルキレン環状カーボネートの不利な点をプロピオン酸メチルが相殺する。すなわち、プロピオン酸メチルは、電解液の低粘度化、イオン伝導度の好適化、リチウムイオンの拡散係数の好適化及び低温条件下での固化防止に寄与していると考えられる。

[0045] なお、プロピオン酸メチルと化学構造が類似するエステルとして、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル及び酪酸エチルが存在する。

ここで、特願2020-026926に開示するように、本発明の発明者は、メチルエステルはエチルエステルよりも電解液の物性及び電池特性の点で優れていることを知見した。

また、メチルエステルであるプロピオン酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチルについて、これらの融点及び沸点は、以下のとおりである。

プロピオン酸メチル 融点 -88°C 、沸点 80°C

酢酸メチル 融点 -98°C 、沸点 57°C

酪酸メチル 融点 -95°C 、沸点 102°C

[0046] リチウムイオン二次電池の動作環境は 60°C 程度になり得ると想定されるので、電解液に含まれる非水溶媒としては、沸点が 60°C 以上のものが好ましい。製造環境の点からみても、使用する非水溶媒の沸点は高い方が好ましい。また、エステルの炭素数が多いほどエステルの親油性が増加してリチウム塩の溶解や解離に不利になるので、エステルの炭素数は少ないほうが好ましい。

[0047] 以上の事項を総合すると、エステルとしてプロピオン酸メチルが最も適切であるといえる。これは、後述する基礎検討2の結果によっても裏付けられ

る。

[0048] 本発明の電解液における非水溶媒は、プロピオン酸メチルを75体積%以上含む。このようにアルキレン環状カーボネートに対するプロピオン酸メチルの量を十分に多く含むことで、本発明の電解液は、リチウムイオン二次電池における正極の充放電容量と負極の充放電容量とをともに向上させることが可能である。

[0049] プロピオン酸メチルの量についての上限は特になく、非水溶媒に100体積%未満で含まれれば良い。正極および負極の充放電容量を高い水準で両立させるためには、プロピオン酸メチルは、非水溶媒に85体積%以下含まれるのが好ましく、80体積%以下含まれるのがより好ましい。

[0050] 本発明の電解液における非水溶媒は、アルキレン環状カーボネート及びプロピオン酸メチルに加えてその他の非水溶媒を含んでも良いし、アルキレン環状カーボネート及びプロピオン酸メチルからなっても良い。何れの場合にも、本発明の電解液は、非水溶媒全体を100体積%としたときに75体積%以上のプロピオン酸メチルを含めば良い。なお、非水溶媒全体を100体積%とする、とは、混合前における25℃の常温、常圧下での各非水溶媒の体積の和を意味する。

[0051] 本発明の電解液において、アルキレン環状カーボネート及びプロピオン酸メチルの合計体積に対するプロピオン酸メチルの割合は、72～95体積%の範囲内であるのが好ましく、75～90体積%の範囲内であるのがより好ましく、75～85体積%の範囲内であるのが最も好ましい。

[0052] 同様に、アルキレン環状カーボネート及びプロピオン酸メチルの合計体積に対するアルキレン環状カーボネートの割合は、5～28体積%の範囲内であるのが好ましく、10～25体積%の範囲内であるのがより好ましく、15～25体積%の範囲内であるのが最も好ましい。

[0053] 上記したその他の非水溶媒としては、フッ素含有環状カーボネートおよび不飽和環状カーボネートを例示できる。これらは単独で用いても良いし併用しても良い。アルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルにこれ

らの非水溶媒を併用することで、リチウムイオン二次電池の性能を向上させ得る。

[0054] フッ素含有環状カーボネートとしては、フルオロエチレンカーボネート、4-(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-(フルオロメチル)-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オンを例示できる。

[0055] 不飽和環状カーボネートとしては、ビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、フルオロメチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、ブチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ジプロピルビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートを例示できる。

特に好ましくは、本発明の電解液はビニレンカーボネートを含有するのが良い。

[0056] 本発明の電解液におけるフッ素含有環状カーボネート及び／又は不飽和環状カーボネートの添加量としては、これら以外の合計質量に対して0.1～5質量%の範囲内、0.3～4質量%の範囲内、0.5～3質量%の範囲内、1～2質量%の範囲内を例示できる。

[0057] 本発明の電解液は、添加剤を含み得る。添加剤としては、電解液の他の構成成分、具体的には、アルキレン環状カーボネート及びプロピオン酸メチルが還元分解を開始する電位よりも高い電位で還元分解を開始するものを選択するのが好ましい。

具体的な添加剤としては、環状硫酸エステル、オキサレート硼酸塩、ジハロゲン化リン酸塩を例示できる。これらの添加剤は、1種のみを用いても良

いし複数種を併用しても良い。

[0058] 環状硫酸エステルとは、以下の化学式で表される化合物である。

$R-O-SO_2-O-R$ (2つのRはアルキル基であり、互いに結合して、 $-O-S-O-$ と共に環を形成している。)

環状硫酸エステルとしては、5～9員環、5～8員環、5～7員環のものを例示でき、また、環状硫酸エステルの炭素数としては、2～6、2～5、2～4を例示できる。

[0059] オキサレート硼酸塩としてはリチウム塩が好ましい。具体的なオキサレート硼酸塩として、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiB(C_2O_4)X_2$ (XはF、Cl、Br、Iから選択されるハロゲンである。)を例示できる。

好ましくは、オキサレート硼酸塩は $LiB(C_2O_4)_2$ すなわちリチウムビス(オキサラート)ボラート及び／又は $LiB(C_2O_4)F_2$ すなわちリチウムジフルオロ(オキサラート)ボラートであるのが良い。

[0060] ジハロゲン化リン酸塩としてはリチウム塩が好ましい。具体的なジハロゲン化リン酸塩として、 $LiPO_2X_2$ (XはF、Cl、Br、Iから選択されるハロゲンである。)を例示できる。

[0061] 本発明の電解液における上記の添加剤の添加量としては、当該添加剤以外の合計質量に対して0.1～5質量%の範囲内、0.3～4質量%の範囲内、0.5～3質量%の範囲内、1～2質量%の範囲内を例示できる。

以下、本発明の電解液を用いた本発明のリチウムイオン二次電池について説明する。

[0062] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータ、封止部および電解液を有する。このうち電解液については既述したとおりである。

[0063] 正極は、第1集電体と、当該第1集電体の一方面に設けられた正極活物質層と、を有する。

負極は、第2集電体と、当該第2集電体の一方面に設けられた負極活物質層とを有する。負極は、負極活物質層を正極の正極活物質層に対面させつつ、当該正極に重ねられる。

本明細書において、単に集電体という場合には第1集電体と第2集電体とを総称するものとする。また、電極活物質という場合には正極活物質と負極活物質とを総称するものとし、電極活物質層という場合には正極活物質と負極活物質とを総称するものとする。

[0064] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。本発明のリチウムイオン二次電池の効果である耐久性向上の効果は、特に、正極用の集電体である第1集電体がアルミニウムである場合に顕著である。つまり、第1集電体はアルミニウム製であるのが特に好ましい。

[0065] 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。

[0066] 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。箔状の集電体（以下、集電箔という。）の場合は、その厚みが $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0067] 正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能であれば良く、例えば、層状岩塩構造の一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2$ 、 $b + c + d + e = 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはW、Mo、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Al、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$)で表されるリチウム複合金属酸化物、 Li_2MnO_3 を挙げることができる。また、正極活物質として、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造

の金属酸化物、スピネル構造の金属酸化物と層状化合物の混合物で構成される固溶体、 LiMPO_4 、 LiMVO_4 又は Li_2MSiO_4 （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、 LiFePO_4F などの LiMPO_4F （Mは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、 LiFeBO_3 などの LiMBO_3 （Mは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したものも使用可能である。これらの正極活物質は、一種のみを用いても良いし複数種を併用しても良い。

[0068] このうちオリビン構造の正極活物質は、熱安定性に優れるために、リチウムイオン二次電池用の正極活物質として好適である。

オリビン構造の正極活物質を準備するには、市販のものを購入してもよいし、以下の文献などに記載された方法を参考に製造してもよい。オリビン構造の正極活物質としては、炭素で被覆されているものが好ましい。

[0069] 特開平11-25983号公報

特開2002-198050号公報

特表2005-522009号公報

特開2012-79554号公報

[0070] オリビン構造の正極活物質を化学式で表した1例として、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_4$ （MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B、Te、Moから選ばれる少なくとも1の元素である。 a は0.9 $\leq a \leq 1.2$ 、 b は0.6 $\leq b \leq 1.1$ を満足する。）を例示できる。

[0071] a の範囲としては0.95 $\leq a \leq 1.1$ 、0.97 $\leq a \leq 1.05$ を例示できる。

[0072] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_4$ におけるMは、Mn、Fe、Co、Ni、Mg、V、Teから選ばれる少なくとも1の元素であるのが好ましく、また、Mが2種類以上の

元素で構成されるのがさらに好ましい。Mは、Mn、Fe及びVから選択されるのがより好ましい。bは $0.95 \leq b \leq 1.05$ を満足するのが好ましい。

[0073] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{PO}_4$ としては、Mn及びFeが必須の構成元素である $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (x 、 y は、 $x+y=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ を満足する。)で表されるものが、さらに好ましい。 x 及び y の範囲として、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ や、 $0.6 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.4$ 、更には $0.7 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.3$ を例示できる。

[0074] オリビン構造の正極活物質としては LiFePO_4 が汎用されているが、Mn及びFeが共存する $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ は、 LiFePO_4 よりも反応電位が高いことが知られている。

[0075] 正極活物質層は、正極活物質以外に、導電助剤、結着剤、分散剤などの添加剤を含み得る。

正極活物質層における正極活物質の割合として、70～99質量%の範囲内、80～98質量%の範囲内、90～97質量%の範囲内を例示できる。

[0076] 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。

[0077] 導電助剤は化学的に不活性な電子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、気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber)、カーボンナノチューブ、及び各種金属粒子等が例示される。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (登録商標)、ファーンズブラック、チャンネルブラック等が例示される。これらの導電助剤を単独又は二種以上組み合わせて正極活物質層に添加することができる。

[0078] 導電助剤の配合量は特に限定されない。正極活物質層における導電助剤の割合は、1～7質量%の範囲内が好ましく、2～6質量%の範囲内がより好ましく、3～5質量%の範囲内がさらに好ましい。

[0079] 結着剤は、正極活物質や導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止める役割をする

ものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリ（メタ）アクリレート系樹脂、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムを例示できる。

[0080] 結着剤の配合量は特に限定されない。正極活物質層における結着剤の割合は、0.5～7質量%の範囲内が好ましく、1～5質量%の範囲内がより好ましく、2～4質量%の範囲内がさらに好ましい。

[0081] 導電助剤及び結着剤以外の分散剤などの添加剤は、公知のものを採用することができる。

[0082] 負極活物質としては、電荷担体を吸蔵及び放出し得る材料を使用可能である。したがって、リチウムイオンなどの電荷担体を吸蔵及び放出可能である単体、合金又は化合物であれば特に限定はない。たとえば、負極活物質としてLiや、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫などの14族元素、アルミニウム、インジウムなどの13族元素、亜鉛、カドミウムなどの12族元素、アンチモン、ビスマスなどの15族元素、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、銀、金などの11族元素をそれぞれ単体で採用すればよい。合金又は化合物の具体例としては、Ag-Sn合金、Cu-Sn合金、Co-Sn合金等の錫系材料、各種黒鉛などの炭素系材料、ケイ素単体と二酸化ケイ素に不均化する SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$)などのケイ素系材料、ケイ素単体若しくはケイ素系材料と炭素系材料を組み合わせた複合体が挙げられる。また、負極活物質として、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 等の酸化物、又は、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)で表される窒化物を採用しても良い。負極活物質として、これらのものの一種以上を使用することができる。

[0083] 負極活物質層における負極活物質の割合として、70～99質量%の範囲内、80～98.5質量%の範囲内、90～98質量%の範囲内、95～9

7. 5質量%の範囲内を例示できる。

[0084] 負極活物質層は負極活物質以外に、結着剤、分散剤などの添加剤を含み得る。結着剤は、正極で説明したものを適宜適切に採用すればよい。分散剤などの添加剤は公知のものを採用することができる。

[0085] 結着剤の配合量は特に限定されない。負極活物質層における結着剤の割合は、0.5～7質量%の範囲内が好ましく、1～5質量%の範囲内がより好ましく、2～4質量%の範囲内がさらに好ましい。

[0086] 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、溶剤、並びに必要に応じて結着剤及び導電助剤を混合してスラリー状の活物質層形成用組成物を製造し、当該活物質層形成用組成物を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。

[0087] また、特開2015-201318号等を開示される製造方法を用いて活物質層を形成してもよい。

具体的には、活物質と結着剤と溶媒とを含む合剤を造粒することで湿潤状態の造粒体を得る。当該造粒体の集合物を予め定められた型枠に入れ、平板状の成形体を得る。その後、転写ロールを用いて平板状の成形体を集電体の表面に付着させることで活物質層を形成する方法である。

[0088] 本発明のリチウムイオン二次電池において、正極活物質としてオリビン構造のものを選択でき、負極活物質として黒鉛を選択できる。オリビン構造の正極活物質を備える正極及び負極活物質として黒鉛を備える負極を具備するリチウムイオン二次電池は、熱安定性に優れるといえるが、電極の単位体積当たりの容量は低い。

[0089] 産業界からは、高容量のリチウムイオン二次電池が求められている。その要求に応える手段としては、電極あたりの正極活物質及び負極活物質の量を

増加する手段、具体的には、集電箔に対する正極活物質層及び負極活物質層の塗布量を増加する手段が考えられる。集電箔に対する正極活物質層及び負極活物質層の塗布量を増加する手段により、正極の集電箔の片面1平方センチメートルの面積上に存在する正極活物質層の質量（以下、「正極の目付け量」ということがある。）、及び、負極の集電箔の片面1平方センチメートルの面積上に存在する負極活物質層の質量（以下、「負極の目付け量」ということがある。）は増加する。

[0090] 正極の目付け量としては、 $20\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上が好ましい。好適な正極の目付け量として、 $30\sim 200\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、 $35\sim 150\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、 $40\sim 120\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、 $50\sim 100\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内を例示できる。

[0091] 負極の目付け量としては、 $10\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上が好ましい。好適な負極の目付け量として、 $15\sim 100\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、 $17\sim 75\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、 $20\sim 60\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、 $25\sim 50\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内を例示できる。

[0092] 一般的に、目付け量が多く活物質層の厚みが厚い厚目付の電極を具備するリチウムイオン二次電池においては、低レートでの充放電容量と比較して、高レートでの充放電容量が不十分になるとのレート特性悪化現象が生じる。レート特性悪化現象は、リチウムイオン二次電池におけるリチウムイオンの拡散抵抗に関連すると考えられ、そして、リチウムイオンの拡散抵抗は、電解液の粘度及び電解液におけるリチウムイオンの拡散係数に関連すると考えられる。

[0093] 本発明の電解液はプロピオン酸メチルの存在に因り低粘度化されており、また、リチウムイオンの拡散係数に配慮して設計されている。したがって、本発明のリチウムイオン二次電池においては、例えば正極であれば $30\sim 200\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内、負極であれば $15\sim 100\text{ mg}/\text{cm}^2$ の範囲内という厚目付であっても、レート特性悪化現象がある程度抑制される。

[0094] さらに、本発明のリチウムイオン二次電池が電極を巻回して容器に収める

所謂巻回型のリチウムイオン二次電池でなく、電極を巻回せずに積層した状態で維持する所謂セルスタック型のリチウムイオン二次電池である場合には、巻回時における電極活物質層の破損を考慮する必要がない。従って、当該リチウムイオン二次電池は厚目付の電極を有するリチウムイオン二次電池として好適である。

[0095] 本発明のリチウムイオン二次電池において、第1集電体の一方面に正極活物質層が設けられ、第2集電体の一方面には負極活物質が設けられる。第1集電体の他方面には正極活物質層を設けても良いし負極活物質層を設けても良い。同様に、第2集電体の他方面には正極活物質層を設けても良いし負極活物質層を設けても良い。更には、一方面に正極活物質層を設けた第1集電体の他方面と、一方面に負極活物質層を設けた第2集電体の他方面とを重ねて、これらを一体化しても良い。この場合の第1集電体および第2集電体は、後述する多層構造の集電体とみなし得る。なお、この場合には、第1集電体と第2集電体とが一体化した2層型の集電体の一方面（または他方面）に正極活物質層が設けられ他方面（または一方面）に負極活物質層が設けられる。

[0096] つまり、本発明のリチウムイオン二次電池における電極は、集電体の両面の各々に同種の活物質層、すなわち、正極活物質層および正極活物質層、または、負極活物質層および負極活物質層が設けられた電極であっても良い。または、本発明のリチウムイオン二次電池における電極は、集電体の両面の各々に異種の活物質層、すなわち、正極活物質層および負極活物質層が設けられた双極型（バイポーラ）電極であっても良い。

何れの場合にも、正極と負極とは負極活物質層を正極活物質層に対面させつつ重ねられ、負極活物質層と正極活物質層とが対面する方向（以下、対面方向という）において、正極活物質層と負極活物質層との間にはセパレータが配置される。

[0097] 第1集電体および第2集電体は、各々、単一の金属からなる一層構造であっても良いし、複数の異種金属で構成された多層構造であっても良い。また

、第1集電体と第2集電体とが積層されかつ一体化された多層構造をなしても良い。第1集電体および第2集電体が当該多層構造をなす場合、例えば、第1集電体（または第2集電体）に第2集電体（または第1集電体）をメッキ形成したり、第1集電体（または第2集電体）に第2集電体（または第1集電体）を圧延接合させたりすれば良い。または、別々に成形した第1集電体および第2集電体を、導電性を有する接着剤等で接合し一体化しても良い。多層構造をなす第1集電体および第2集電体として、具体的には、アルミニウム箔に銅メッキやニッケルメッキが施された金属箔が例示される。

[0098] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させる機能を有する。

セパレータとしては、公知のものを採用すればよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド（Aromatic polyamide）、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子、セラミックスなどの電気絶縁性材料を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。具体的には、電極とセパレータ間の高い接着性を実現するためにセパレータに接着層を設けた接着型のセパレータや、セパレータに無機フィラー等を含むコーティング膜を形成することで高温耐熱性を高めた塗布型セパレータなどを挙げることができる。

[0099] 本発明のリチウムイオン二次電池では、既述したように、正極活物質層および負極活物質層が対面する。正極活物質層は第1集電体の一方面に形成され、負極活物質層は第2集電体の一方面に形成されるため、正極活物質層および負極活物質層は第1集電体と第2集電体との間に配置される。

本発明のリチウムイオン二次電池は、対面方向において、第1集電体と第2集電体の間に封止部を備える。当該封止部は、正極活物質層および負極活物質層の周囲を取り囲み、第1集電体と第2集電体との間の空間に電解液を

封止する機能を有する。換言すると、本発明のリチウムイオン二次電池においては、一对の第1集電体と第2集電体との間に、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層および電解液を有する蓄電セルが形成され、当該蓄電セルは封止部によって外界から区画される。なお、本発明のリチウムイオン二次電池は、当該蓄電セルを1つのみ備えても良いし、複数備えても良い。

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の構造を有することにより、容器を小型化、軽量化でき、かつリード線等の配線を低減できる。これにより、上記構造を有する本発明のリチウムイオン二次電池では体積、重量あたりのエネルギー密度が向上する。さらに、当該構造を有する本発明のリチウムイオン二次電池は、セルスタック型のリチウムイオン二次電池として具現化するのに好適であり、既述したように、厚目付の電極を有し得る。

[0100] 封止部は、蓄電セルの内部に電解液を封じ込めるためのシール材として機能するとともに、同じ蓄電セルを構成する第1集電体と第2集電体とを電氣的に隔離するためのスペーサとしても機能する。このような機能を発揮する封止部は、内周側に正極活物質層および負極活物質層を収容し得る形状、具体的には、環状または筒状をなせば良い。

[0101] 封止部の材料としては、上記の機能を発揮し得るものを用いれば良く、樹脂材料が好適である。封止部の材料としては、オレフィンや酸変性オレフィンが好適であり、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレンを例示できる。

[0102] 封止部は、接着や溶着等の一般的な方法で第1集電体および第2集電体に固着するのが好ましい。同じセルを構成する第1集電体と第2集電体との間に電解液を信頼性高く封止し、かつ、当該第1集電体と第2集電体との相対位置や正極活物質層、セパレータおよび負極活物質層の相対位置を適切に維持するためである。封止部を第1集電体および第2集電体に固着する方法は特に限定しないが、接着、溶着、融着等の方法を例示できる。

[0103] なお、封止部は、正極活物質層および負極活物質層の周囲を取り囲めば良く、正極活物質層の外縁部や負極活物質層の外縁部に接触しても良いしこれ

らと離れていても良い。リチウムイオン二次電池の耐久性向上を目的とし、当該リチウムイオン二次電池の使用時におけるセルの膨張・収縮に対応するためには、封止部は、正極活物質層の外縁部や負極活物質層の外縁部と離れているのが好ましい。

[0104] リチウムイオン二次電池の具体的な製造方法について説明する。

例えば、第1集電体の一方面に正極活物質層を形成した正極と、第2集電体の一方面に負極活物質層を形成した負極とを、正極活物質層および負極活物質層がセパレータを介して対面させる。このときさらに、第1集電体と第2集電体との間には、正極活物質層および負極活物質層を取り囲むように封止部を配置し、当該封止部を第1集電体および第2集電体に固着する。またこのとき封止部の内部に電解液を封入する。これによりリチウムイオン二次電池を製造することができる。

なお、セパレータの構造によっては、第1集電体とセパレータとの間に第1の封止部を配置し、かつ、セパレータと第2集電体との間に第2の封止部を配置して、第1の封止部と第2の封止部とを接着等の方法で一体化しても良い。

[0105] 本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、例えば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウムイオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無

停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0106] 以上、本発明を説明したが、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

[0107] 以下に、基礎検討、実施例及び比較例などを示し、本発明をより具体的に説明する。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。

[0108] <基礎検討 1 電解液の粘度評価>

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、下記の表 1 の割合で $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ および LiPF_6 を溶解し、電解液 1 ~ 3 を製造した。

電解液 1 ~ 3 につき、粘度を以下の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

<粘度>

B 型粘度計 (Brookfield 社、DV2T) にて、コーン型スピンドルを用いて 25℃ における各電解液の粘度を測定した。なお、コーン型スピンドルの回転速度は 60 rpm とした。

[0109] [表1]

	リチウム塩		非水溶媒(体積%)		粘度 (cP)
	LiFSI (モル%)	LiPF ₆ (モル/L)	EC	MP	
電解液 1	30	1.4	30	70	6.9
電解液 2	50	1	30	70	6.9
電解液 3	0	2	30	70	7.5

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、EC: エチレンカーボネート、

MP: プロピオン酸メチル

[0110] 表 1 に示すように、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量が 30 モル%以上であれば、電解液の粘度は低下する。そして、これにより電解液のイオン伝導度もまた向上すると考えられる。この結果から、粘度およびイオン伝導度の面からは、リチウム塩として $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を用いる場合

には当該 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量はリチウム塩の合計に対して30モル%以上であるのが好ましいといえる。

[0111] <基礎検討2 電解液におけるエステルの検討>

プロピオン酸メチルと化学構造が類似するエステルとして、プロピオン酸プロピル、酪酸メチルおよび酪酸エチルを用いた電解液を製造し、これらのエステルによる電池特性への影響を検討した。

〔電解液〕

・エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルを体積比15：85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。母液に対して、1質量%に相当する量のリチウムジフルオロ（オキサレート）ボラート（以下、 LiDFOB と略することがある。 LiDFOB はオキサレート硼酸塩の一態様である。）及び1質量%に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、電解液4を製造した。

・エチレンカーボネートとプロピオン酸プロピル（以下、PPと略することがある。）を体積比15：85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。母液に対して1質量%に相当する量の LiDFOB と1質量%に相当する量のビニレンカーボネートとを加えて溶解することで、電解液5を製造した。

・エチレンカーボネートと酪酸メチル（以下、MBと略することがある。）を体積比15：85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。母液に対して1質量%に相当する量の LiDFOB と1質量%に相当する量のビニレンカーボネートとを加えて溶解することで、電解液6を製造した。

・エチレンカーボネートと酪酸エチル（以下、EBと略することがある。）を体積比15：85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。母液に対して1質量%に相当する量の LiDFOB と1質量%に相当する量のビニレンカーボネートとを加えて溶解することで、電解液7を製造した。

・エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジメチルカーボネートを体積比30:30:40で混合して、混合溶媒とした。混合溶媒に LiPF_6 を溶解して、 LiPF_6 の濃度が 1 mol/L である母液を製造した。母液に対して 0.2 mol/L に相当する量の LiDFOB と1質量%に相当する量のビニレンカーボネートとを加えて溶解することで、電解液8を製造した。

[0112] [リチウムイオン二次電池]

電解液4～8を用い、以下のようにリチウムイオン二次電池を製造した。

正極活物質として炭素で被覆されたオリビン構造の LiFePO_4 、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が90:5:5となるように混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを追加してスラリー状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の製造において、正極の目付け量 13.9 mg/cm^2 を目標とした。

[0113] 負極活物質として黒鉛、結着剤としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンゴムを、黒鉛とカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムの質量比が97:0.8:2.2となるように混合し、溶剤として水を添加してスラリー状の負極活物質層形成用組成物とした。負極用集電体として銅箔を準備した。銅箔の表面に負極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された負極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、銅箔の表面に負極活物質層が形成された負極を製造した。

なお、負極の製造において、負極の目付け量 6.3 mg/cm^2 を目標とした。

[0114] セパレータとしてポリプロピレン製の多孔質膜を準備した。正極と負極で

セパレータを挟持して電極体とした。この電極体を電解液 4 と共に、袋状のラミネートフィルムに入れて密閉することで、リチウムイオン二次電池 4 を製造した。同様に、電解液 5 ～ 8 を用いてリチウムイオン二次電池 5 ～ 8 を製造した。

[0115] 〔保存試験〕

リチウムイオン二次電池 4 ～ 8 につき、0.4 C レートで 4.0 V まで C-C V 充電を行い、このときの充電容量を基準（SOC 100%）とした。当該 SOC 100 の状態で、各リチウムイオン二次電池を 40℃ で 11 日間保存することで、保存試験を行った。

保存試験の前後に容量確認を行った。具体的には、0.4 C レートで 4.0 V まで C-C V 充電を行った。次いで、1 C レートで 2.5 V まで C-C V 放電を行った。これにより、各リチウムイオン二次電池の放電容量を確認した。保存試験前の放電容量に対する、保存試験後の放電容量の百分率を、各リチウムイオン二次電池の容量維持率とした。

また、保存試験後、SOC 60% に調整した各リチウムイオン二次電池に対して、25℃ の条件下、一定電流レートで 5 秒間放電させた場合の電圧変化量を測定した。当該測定を、電流レートを変えた複数の条件下で行った。得られた結果から、SOC 60% の各リチウムイオン二次電池につき、電圧 2.5 V までの放電時間が 10 秒となる一定電流（mA）を算出した。SOC 60% から 2.5 V までの電圧変化量に算出された一定電流を乗じた値を出力とした。

以上の保存試験の結果を表 2 に示す。

[0116] [表2]

	非水溶媒	容量 維持率	出力
リチウムイオン二次電池 4	EC 及び MP	95.6%	1649mW
リチウムイオン二次電池 5	EC 及び PP	96.2%	1137mW
リチウムイオン二次電池 6	EC 及び MB	95.8%	1328mW
リチウムイオン二次電池 7	EC 及び EB	95.8%	1052mW
リチウムイオン二次電池 8	EC、EMC 及び DMC	95.6%	1405mW

[0117] 表2に示すように、電解液の非水溶媒としてプロピオン酸メチルを用いたリチウムイオン二次電池4は、容量維持率と出力の両方に優れ、特に出力においては非水溶媒としてカーボネート系のものを用いたリチウムイオン二次電池8を大きく上回っている。この結果から、非水溶媒としてプロピオン酸メチルを選択することの有用性が裏付けられる。

[0118] (実施例1)

実施例1の電解液およびリチウムイオン二次電池を以下に説明する。なお、実施例1のリチウムイオン二次電池は、既述した本発明のリチウムイオン二次電池とは異なり、電極が厚目付であること以外は一般的な構造を有するものである。

[0119] [電解液]

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15:85で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。当該母液に対して1質量%に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、実施例1の電解液を製造した。

[0120] [リチウムイオン二次電池]

負極活物質として黒鉛、結着剤としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンゴムを、黒鉛とカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムの質量比が94.8:0.8:4.4となるように混合し、溶剤として水を添加してスラリー状の負極活物質層形成用組成物とした。負極用集電体として銅箔を準備した。銅箔の表面に負極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された負極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、銅箔の表面に負極活物質層が形成された負極を製造した。

なお、負極の目付け量は26.5mg/cm²であった。

[0121] 正極活物質層として炭素で被覆されたオリビン構造の LiFePO_4 、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が88.8:5.1:6.1となるように混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに添加してスラリー

状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の目付け量は 55.5 mg/cm^2 であった。

[0122] セパレータとしてポリプロピレン製の多孔質膜を準備した。正極と負極でセパレータを挟持して電極体とした。この電極体を実施例 1 の電解液と共に、袋状のラミネートフィルムに入れて密閉することで、実施例 1 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0123] (実施例 2)

実施例 2 の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとの体積比以外は実施例 1 の電解液と同じものである。

具体的には、実施例 2 においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 25 : 75 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1 質量%に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、実施例 2 の電解液を製造した。

実施例 2 のリチウムイオン二次電池は、実施例 2 の電解液を用いたこと以外は実施例 1 のリチウムイオン二次電池と同じものである。

[0124] (比較例 1)

比較例 1 の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとの体積比以外は実施例 1 の電解液と同じものである。

具体的には、比較例 1 においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1 質量%に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、比較例 1 の電解液を製造した。

比較例 1 のリチウムイオン二次電池は、比較例 1 の電解液を用いたこと以外は実施例 1 のリチウムイオン二次電池と同じものである。

[0125] (比較例 2)

比較例 2 の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとの体積比以外は実施例 1 の電解液と同じものである。

具体的には、比較例 2 においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 50 : 50 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1 質量%に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、比較例 2 の電解液を製造した。

比較例 2 のリチウムイオン二次電池は、比較例 2 の電解液を用いたこと以外は実施例 1 のリチウムイオン二次電池と同じものである。

[0126] <評価例 1 レート特性評価>

実施例 1、2 および比較例 1、2 のリチウムイオン二次電池につき、0.4 C、1.0 C、2.0 C および 4.0 の 4 通りの放電レートで、SOC 95% から電圧 2.3 V となるまで放電を行った。そして、放電レート毎に、各リチウムイオン二次電池の放電終止時の容量すなわちレート容量を比較することで、実施例 1、2 および比較例 1、2 のリチウムイオン二次電池のレート特性を評価した。なお、レート特性評価試験は、各 C レートにつき $n = 2$ で行い、その平均値を比較した。

各リチウムイオン二次電池につき、0.4 C レートで 4.0 V まで CC-CV 充電を行ったときの充電容量を SOC 100% とした。レート容量は、上記の SOC 100% に対する百分率で表した。

結果を表 3 に示す。

[0127]

[表3]

	MP量 (体積%)	放電容量 (mAh/g)			
		放電レート			
		0.4 C	1.0 C	2.0 C	4.0 C
実施例 1	85	140.6	131.9	80.8	48.6
実施例 2	75	140.1	123.4	75.3	45.4
比較例 1	70	139.5	120.4	73.7	44.5
比較例 2	50	139.8	99.8	61.4	37.6

MP：プロピオン酸メチル

[0128] 表3に示すように、実施例1および実施例2のリチウムイオン二次電池は、比較例1および比較例2のリチウムイオン二次電池に比べて0.4C～4.0Cの全てのCレートで優れた放電特性を発揮する。これは、実施例1および実施例2のリチウムイオン二次電池における電解液が、非水溶媒にプロピオン酸メチルを75体積%以上含むことによるものと考えられる。

なお、実施例1のリチウムイオン二次電池は、既述した本発明のリチウムイオン二次電池とは異なる構造であるが、言うまでもなく、実施例1の電解液による効果は本発明のリチウムイオン二次電池においても同様に発揮される。以下の各実施例についても同様である。

[0129] (実施例3)

実施例3の電解液およびリチウムイオン二次電池を以下に説明する。

〔電解液〕

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15：85で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。当該母液に対して0.5質量%に相当する量の1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド（以下、DTDと略することがある。DTDは環状硫酸エステルの一態様である。）を加えて溶解することで、実施例3の電解液を製造した。

[0130] 〔リチウムイオン二次電池〕

負極活物質として黒鉛、結着剤としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンゴムを、黒鉛とカルボキシメチルセルロースとスチレンブ

タジエンゴムの質量比が97 : 0.8 : 2.2となるように混合し、溶剤として水を添加してスラリー状の負極活物質層形成用組成物とした。負極用集電体として銅箔を準備した。銅箔の表面に負極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された負極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、銅箔の表面に負極活物質層が形成された負極を製造した。

なお、負極の目付け量は6.7 mg / cm²であった。

[0131] 正極活物質層として炭素で被覆されたオリビン構造のLiFePO₄、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が94 : 3 : 3となるように混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに添加してスラリー状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の目付け量は13.9 mg / cm²であった。

[0132] 上記の正極および負極を用いて、実施例1と同様にして実施例3のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0133] (実施例4)

実施例4の電解液は、リチウム塩として(FSO₂)₂NLiおよびLiPF₆を用いたこと以外は実施例3の電解液と同じである。

具体的には、実施例4においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15 : 85で混合した混合溶媒に、(FSO₂)₂NLiを濃度0.6 mol / LでおよびLiPF₆を濃度0.6 mol / Lで溶解して母液とした。当該母液に対して0.5質量%に相当する量のDTDを加えて溶解することで、実施例4の電解液を製造した。

実施例4のリチウムイオン二次電池は、実施例4の電解液を用いたこと以外は実施例3のリチウムイオン二次電池と同じものである。

[0134] (比較例3)

比較例3の電解液は、リチウム塩として $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ および LiPF_6 を用いたこと以外は実施例3の電解液と同じである。

具体的には、比較例3においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15：85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2 mol/Lで溶解して母液とした。当該母液に対して0.5質量%に相当する量の $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、および、0.5質量%に相当する量のDTDを加えて溶解することで、比較例3の電解液を製造した。なお、比較例3の電解液における $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は、0.03 mol/Lであり、当該 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ と LiPF_6 との合計に対して2.4モル%であった。

比較例3のリチウムイオン二次電池は、比較例3の電解液を用いたこと以外は実施例3のリチウムイオン二次電池と同じものである。

[0135] (比較例4)

比較例3の電解液は、リチウム塩として LiPF_6 のみを用いたこと以外は実施例3の電解液と同じである。

具体的には、比較例3においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15：85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2 mol/Lで溶解して母液とした。当該母液に対して0.5質量%に相当する量のDTDを加えて溶解することで、比較例4の電解液を製造した。

比較例4のリチウムイオン二次電池は、比較例4の電解液を用いたこと以外は実施例3のリチウムイオン二次電池と同じものである。

[0136] <評価例2 高温充放電サイクル試験>

実施例3、4および比較例3、4のリチウムイオン二次電池に対して、高温充放電サイクル試験を行った。

[0137] [出力確認]

まず、SOC60%に調整した各リチウムイオン二次電池に対して、25℃の条件下、一定電流レートで10秒間放電させた場合の電圧の変化量を測定した。当該測定を、電流レートを変えた複数の条件下で行った。得られた

結果から、SOC 60%の各リチウムイオン二次電池につき、電圧 2.5 V までの放電時間が 10 秒となる一定電流 (mA) を算出した。SOC 60% から 2.5 V までの電圧変化量に、算出された上記一定電流 (mA) を乗じた値を、初期出力とした。初期出力の試験も複数回行った。

比較例 4 のリチウムイオン二次電池の出力値に対する各リチウムイオン二次電池の出力値の百分率を算出し、当該百分率から 100 (%) を引いた値を、初期出力増加率 (%) とした。

[0138] [高温充放電サイクル]

その後、60℃で、1 C レートで 4 V まで CC-CV 充電し、1 C レートで SOC 90% となるまで CC 放電する高温充放電サイクルを 100 回繰り返した。なお、ここでいう充電とは、負極から正極にリチウムイオンが移動し正極と負極との電位差が大きくなることを意味する。

100 回目の充放電終了後、上記の出力確認と同様に各リチウムイオン二次電池の出力確認を行った。比較例 4 のリチウムイオン二次電池の出力値に対する各リチウムイオン二次電池の出力値の百分率を算出し、当該百分率から 100 (%) を引いた値を、100 サイクル後出力増加率 (%) とした。

各リチウムイオン二次電池の初期出力を表 4 に示し、各リチウムイオン二次電池の 100 サイクル後の出力を表 5 に示す。なお、出力確認については $n = 4$ で、高温充放電サイクルについては $n = 2$ で行い、表 4 および表 5 にはこれらの平均値を示した。

[0139] [表 4]

	リチウム塩(モル%)		初期出力(mW)	初期 出力増加率(%)
	LiFSI	LiPF ₆		
実施例 3	100	0	824.9	14.7
実施例 4	50	50	817.4	13.6
比較例 3	2.4	97.6	768.7	6.9
比較例 4	0	100	719.3	なし

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

[0140]

[表5]

	リチウム塩(モル%)		100サイクル後 出力(mW)	100サイクル後 出力増加率(%)
	LiFSI	LiPF ₆		
実施例 3	100	0	594.3	6.3
実施例 4	50	50	605.4	8.3
比較例 3	2.4	97.6	551.6	-1.3
比較例 4	0	100	558.8	なし

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

[0141] 表4に示すように、リチウム塩としてLiPF₆を単独で用いた比較例4のリチウムイオン二次電池に比べて、リチウム塩として $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を含む比較例3、実施例3および実施例4のリチウムイオン二次電池は初期出力に優れる。特に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の含有量が30モル%以上である実施例3および実施例4のリチウムイオン二次電池においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の含有量が30モル%未満である比較例3のリチウムイオン二次電池に対しても、初期出力が大幅に増大している。

[0142] さらに、表5に示すように、比較例3のリチウムイオン二次電池は高温下での充放電サイクル耐久性においては比較例4と同程度であったのに対し、実施例3および実施例4のリチウムイオン二次電池は、比較例3および比較例4のリチウムイオン二次電池に比べて高温下での充放電サイクル耐久性においても優れていた。

これらの結果から、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、すなわちLiPF₆以外のリチウム塩をリチウム塩全体に対して30モル%以上含む電解液を用いることで、リチウムイオン二次電池における特に高温下での耐久性が向上することが裏付けられる。

[0143] <評価例3 保存試験>

実施例3、4および比較例3、4のリチウムイオン二次電池につき、0.4Cレートで4.0VまでCC-CV充電を行い、このときの充電容量を基準(SOC100%)とした。当該SOC100の状態、各リチウムイオン二次電池を40℃で12日間保存することで、保存試験を行った。

保存試験の前後に評価例2と同様に出力確認を行い、保存試験後の出力値

につき、比較例4のリチウムイオン二次電池の出力値に対する各リチウムイオン二次電池の出力値の百分率を算出し、当該百分率から100(%)を引いた値を、保存後出力増加率(%)とした。

各リチウムイオン二次電池の100サイクル後の保存後の出力を表6に示す。なお、試験は $n=2$ で行い、表6にはその平均値を示した。

[0144] [表6]

	リチウム塩(モル%)		保存後 出力(mW)	保存後 出力増加率(%)
	LiFSI	LiPF ₆		
実施例3	100	0	747.9	12.4
実施例4	50	50	766.8	15.2
比較例3	2.4	97.6	736.6	10.7
比較例4	0	100	665.6	なし

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

[0145] 表6に示すように、実施例3および実施例4のリチウムイオン二次電池は、比較例3および比較例4のリチウムイオン二次電池に比べて40℃での保存時における耐久性にも優れていた。この結果からも、LiPF₆以外のリチウム塩をリチウム塩全体に対して30モル%以上含む電解液を用いることで、リチウムイオン二次電池における特に高温下での耐久性が向上することが裏付けられる。

[0146] (実施例5)

実施例3の電解液と同じ実施例5の電解液を用い、以下のように実施例5のリチウムイオン二次電池を製造した。参考までに、実施例5の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15:85で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とし、当該母液に対して0.5質量%に相当する量のDTDを加えて溶解したものである。

[0147] [リチウムイオン二次電池]

負極活物質として黒鉛、結着剤としてカルボキシメチルセルロース及びスチレンブタジエンゴムを、黒鉛とカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムの質量比が97:0.8:2.2となるように混合し、溶剤と

して水を添加してスラリー状の負極活物質層形成用組成物とした。負極用集電体として銅箔を準備した。銅箔の表面に負極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された負極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、銅箔の表面に負極活物質層が形成された負極を製造した。

なお、負極の目付け量は 6.24 mg/cm^2 であった。

[0148] 正極活物質層として炭素で被覆されたオリビン構造の LiFePO_4 、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が $90:5:5$ となるように混合し、溶剤として N -メチル-2-ピロリドンに添加してスラリー状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の目付け量は 13.87 mg/cm^2 であった。

[0149] 上記の正極および負極を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 5 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0150] (比較例 5)

比較例 4 の電解液と同じ比較例 5 の電解液を用い、実施例 5 と同様にして比較例 5 のリチウムイオン二次電池を製造した。参考までに、比較例 5 の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 $15:85$ で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とし、当該母液に対して 0.5 質量%に相当する量の DTD を加えて溶解したものである。

[0151] <評価例 4 ガス発生評価>

実施例 5 および比較例 5 のリチウムイオン二次電池につき、 4.0 V まで 0.05 C で充電し、 60°C で 20 時間保持することにより活性化を行った。活性化前後の各リチウムイオン二次電池の体積をアルキメデス法により測定し、活性化前後での各リチウムイオン二次電池の体積変化から、活性化に

より生じたガス量 (μL) を算出した。

各リチウムイオン二次電池のガス発生量を表 7 に示す。なお、試験は $n = 3$ で行い、表 7 にはその平均値を示した。

[0152] [表7]

	リチウム塩(モル%)		ガス発生量 (μL)
	LiFSI	LiPF ₆	
実施例 5	100	0	28
比較例 5	0	100	63

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

[0153] 表 7 に示すように、実施例 5 のリチウムイオン二次電池におけるガス発生量は、比較例 5 のリチウムイオン二次電池におけるガス発生量よりも少ない。この結果から、LiPF₆以外のリチウム塩をリチウム塩全体に対して 30 モル%以上含む電解液を用いることで、リチウムイオン二次電池の充放電に伴い発生するガスを抑制できることがわかる。

なお、負極に黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池においては、負極で電解液が分解されることによりガスが生じると考えられる。実施例 5 のリチウムイオン二次電池においては、電解液に含まれる $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ が分解されることで負極の表面に良好な被膜が形成されと考えられ、当該被膜に因りに電解液の分解が抑制されたものと推測される。ガス発生を抑制することにより、充放電に伴うリチウムイオン二次電池の膨張量を低減でき、リチウムイオン二次電池に作用する応力を低減でき、ひいてはリチウムイオン二次電池の耐久性を向上させることが可能である。このガス発生の抑制効果は、容器として金属製の缶を用いない態様のリチウムイオン二次電池に特に有用であり、本発明リチウムイオン二次電池においても非常に有用である。

[0154] (実施例 6)

実施例 3 の電解液と同じ実施例 6 の電解液を用い、実施例 3 と同様にして実施例 6 のリチウムイオン二次電池を製造した。参考までに、実施例 6 の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 15 : 85 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解し

て母液とし、当該母液に対して0.5質量%に相当する量のD T Dを加えて溶解したものである。

[0155] (実施例7)

実施例4の電解液と同じ実施例7の電解液を用い、実施例3と同様にして実施例7のリチウムイオン二次電池を製造した。参考までに、実施例7の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15:85で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度0.6mol/Lでおよび LiPF_6 を濃度0.6mol/Lで溶解して母液とし、当該母液に対して0.5質量%に相当する量のD T Dを加えて溶解したものである。

[0156] (比較例6)

比較例3の電解液と同じ比較例6の電解液を用い、実施例3と同様にして比較例6のリチウムイオン二次電池を製造した。参考までに、比較例6の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15:85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とし、当該母液に対して0.5質量%に相当する量の $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ および0.5質量%に相当する量のD T Dを加えて溶解したものである。比較例6の電解液における $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は0.03mol/Lであり、当該 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ と LiPF_6 との合計に対して2.4mol%であった。

[0157] (比較例7)

比較例4の電解液と同じ比較例7の電解液を用い、実施例3と同様にして比較例7のリチウムイオン二次電池を製造した。参考までに、比較例7の電解液は、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15:85で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とし、当該母液に対して0.5質量%に相当する量のD T Dを加えて溶解したものである。

[0158] <評価例5 高温充放電サイクル試験>

実施例6、実施例7および比較例6、比較例5のリチウムイオン二次電池

につき、0.4 Cレートで4.0 VまでCC-CV充電を行った。その後、1 Cレートで2.5 Vまで2時間かけてCC-CV放電を行った。このときの放電容量を初期容量とした。また、各リチウムイオン二次電池につき評価例2と同様の高温充放電サイクル試験を行った。さらに、50回目の充放電終了後、および、100回目の充放電終了後に、各リチウムイオン二次電池の放電容量を確認した。放電容量は、上記の初期容量と同様の方法で確認した。初期容量に対する50回目の充放電終了後の放電容量の百分率、および、100回目の充放電終了後の放電容量の百分率を計算し、各々、50サイクル後の容量維持率および100サイクル後の容量維持率とした。

各リチウムイオン二次電池の50サイクル後の容量維持率および100サイクル後の容量維持率を表8に示す。なお、各試験は $n=2$ で行い、表8にはその平均値を示した。

[0159] [表8]

	リチウム塩(モル%)		50サイクル後 容量維持率(%)	100サイクル後 容量維持率(%)
	LiFSI	LiPF ₆		
実施例6	100	0	92.1	89.5
実施例7	50	50	90.2	86.1
比較例6	2.4	97.6	84.8	76.7
比較例7	0	100	85.7	77.6

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

[0160] 表8に示すように、実施例6および実施例7のリチウムイオン二次電池は、比較例6および比較例7のリチウムイオン二次電池に比べて容量維持率に優れていた。この結果からも、LiPF₆以外のリチウム塩をリチウム塩全体に対して30モル%以上含む電解液を用いることで、リチウムイオン二次電池における特に高温下での耐久性が向上することが裏付けられる。

[0161] <評価例6 保存試験>

実施例6、7および比較例6、7のリチウムイオン二次電池につき、評価例3と同様の方法で保存試験を行った。

保存試験前、保存試験開始7日経過後および保存試験開始12日経過後に、評価例2と同様に各リチウムイオン二次電池の放電容量を確認した。保存

試験前の放電容量を初期容量とし、当該初期容量に対する保存試験開始 7 日経過後の放電容量の百分率、および、保存試験開始 12 日経過後の放電容量の百分率を計算し、各々、保存試験開始 7 日後の容量維持率、および、保存試験開始 12 日後の容量維持率とした。

各リチウムイオン二次電池の保存試験開始 7 日後の容量維持率、および、保存試験開始 12 日後の容量維持率を表 9 に示す。なお、各試験は $n = 2$ で行い、表 9 にはその平均値を示した。

[0162] [表9]

	リチウム塩(モル%)		保存試験開始 7 日後 容量維持率(%)	保存試験開始 12 日後 容量維持率(%)
	LiFSI	LiPF ₆		
実施例 6	100	0	95.9	94.3
実施例 7	50	50	96.4	94.6
比較例 6	2.4	97.6	95.7	93.4
比較例 7	0	100	94.6	92

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

[0163] 表 9 に示すように、実施例 6 および実施例 7 のリチウムイオン二次電池は、比較例 6 および比較例 7 のリチウムイオン二次電池に比べて容量維持率に優れており、保存試験開始後の経過日数が長くなるほど、その差は顕著であった。

この結果からも、LiPF₆以外のリチウム塩をリチウム塩全体に対して 30 モル%以上含む電解液を用いることで、リチウムイオン二次電池における特に高温下での耐久性が向上することが裏付けられる。

[0164] (実施例 8)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 15 : 85 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1.94 質量%に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、実施例 8 の電解液を製造した。

実施例 8 の電解液を用い、実施例 1 と同様にして実施例 8 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0165] (比較例 8)

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比 15 : 85 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1.94 質量% に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、比較例 8 の電解液を製造した。

比較例 8 の電解液を用い、実施例 1 と同様にして比較例 8 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0166] (比較例 9)

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 15 : 65 : 20 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1.94 質量% に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、比較例 9 の電解液を製造した。

比較例 9 の電解液を用い、実施例 1 と同様にして比較例 9 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0167] (比較例 10)

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 15 : 45 : 40 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1.94 質量% に相当する量のビニレンカーボネートを加えて溶解することで、比較例 10 の電解液を製造した。

比較例 10 の電解液を用い、実施例 1 と同様にして比較例 10 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0168] (比較例 11)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 15 : 85 で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1 質量% に相当する量のビニレンカーボネートおよび 1 質量% に相当する量の LiDFOB を加えて溶解することで、比較例 11 の電解液を製造した。

比較例 11 の電解液を用い、実施例 1 と同様にして比較例 8 のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0169] <評価例 7 長時間放電試験 1>

実施例 8 および比較例 11 のリチウムイオン二次電池につき、1.1C の放電レートで SOC 95% から電圧 2.2V となるまで CC 放電を行い、放電容量の変化を経時的に測定した。

別に、各リチウムイオン二次電池につき 0.33C の放電レートで SOC 100% から 3.0V となるまで CC-CV 放電を行い、このときの容量を CC-CV 容量とした。各リチウムイオン二次電池につき上記した CC-CV 容量に対する CC 放電終止時の容量の百分率を算出してレート%とした。なお、試験は n = 2 で行い、CC 放電終止時の容量としてはその平均値を用いた。

各リチウムイオン二次電池につき、0.2C レートで 3.75V まで CC-CV 充電を行ったときの充電容量を SOC 100% とした。

実施例 8 および比較例 11 の各リチウムイオン二次電池における CC 放電容量の経時変化を表すグラフを図 1 に示す。また、実施例 8 および比較例 11 の各リチウムイオン二次電池のレート%を表 10 に示す。

[0170] [表10]

	リチウム塩(モル/L)		非水溶媒(体積%)		レート%
	LiFSI	LiPF ₆	EC	MP	
実施例 8	1.2	0	15	85	86
比較例 11	0	1.2	15	85	76

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、EC: エチレンカーボネート、

MP: プロピオン酸メチル

[0171] 図 1 に示すように、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、比較例 11 のイオン二次電池に比べて放電終止時の容量が大幅に高く、長時間放電特性に優れているといえる。

また、表 10 に示すように、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、放電終止時のレート%についても、比較例 11 のリチウムイオン二次電池に比べ

て大幅に優れている。これらの結果は、リチウム塩として $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を用いることが長時間放電特性の向上に寄与することを示す。この結果は、基礎検討 1 にも示したように、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量が 30 モル%以上である場合に、電解液の粘度は低下し、イオン伝導率は向上することによるものと考えられる。

[0172] <評価例 8 長時間放電試験 2>

実施例 8 および比較例 8～10 のリチウムイオン二次電池につき、評価例 7 と同様にして放電容量の変化を経時的に測定した。

実施例 8 および比較例 8～10 の各リチウムイオン二次電池における CC 放電容量の経時変化を表すグラフを図 2 に示す。また、実施例 8 および比較例 8～10 の各リチウムイオン二次電池のレート%を表 11 に示す。

[0173] [表11]

	リチウム塩	非水溶媒(体積%)				レート%
	LiFSI(モル/L)	EC	MP	DMC	EMC	
実施例 8	1.2	15	85	0	0	86
比較例 8	1.2	15	0	85	0	66
比較例 9	1.2	15	0	65	20	63
比較例 10	1.2	15	0	45	40	59

LiFSI: $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、EC: エチレンカーボネート、MP: プロピオン酸メチル
DMC: ジメチルカーボネート、EMC: エチルメチルカーボネート

[0174] 図 2 に示すように、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、比較例 8～10 の各リチウムイオン二次電池に比べて放電終止時の容量が大幅に高く、長時間放電特性に優れているといえる。

[0175] 表 11 に示すように、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、放電終止時のレート%についても、比較例 8～10 の各リチウムイオン二次電池に比べて大幅に優れている。この結果からも、実施例 8 のリチウムイオン二次電池が長時間放電特性に優れていることが明らかになる。

[0176] 実施例 8 のリチウムイオン二次電池が比較例 8～10 のリチウムイオン二次電池に比べて長時間放電特性に優れている理由は、非水電解液の組成にあると考えられる。この結果から、非水電解液にプロピオン酸メチルを用いる

ことの有用性がより明らかになる。さらに、評価例 7 および評価例 8 の結果から、リチウム塩としての $(FSO_2)_2NLi$ と、非水溶媒としてのプロピオン酸メチルとを組み合わせることで、リチウムイオン二次電池用の電池特性向上に寄与し得る電解液が得られるといい得る。

[0177] (実施例 9)

実施例 9 のリチウムイオン二次電池は本発明のリチウムイオン二次電池である。実施例 9 のリチウムイオン二次電池を模式的に表す説明図を図 3 に示す。以下、図 3 を基に実施例 9 のリチウムイオン二次電池を説明する。

[0178] 図 3 に示すように、実施例 9 のリチウムイオン二次電池 1 は、2 つの蓄電セル 10 が重ねられたものである。各蓄電セル 10 は、正極 2、負極 3、セパレータ 4、封止部 5 および電解液 6 を有する。

[0179] 正極 2 は、第 1 集電体 20 および正極活物質層 21 を有する。第 1 集電体 20 はアルミニウム箔であり、一方面 20a と他方面 20b とを有する。一方面 20a と他方面 20b とは互いに背中合わせの関係にある。

正極活物質層 21 は、実施例 1 のリチウムイオン二次電池における正極活物質層と同じものであり、第 1 集電体 20 の一方面 20a における中央部分に積層形成されている。

[0180] 負極 3 は、第 2 集電体 30 および負極活物質層 31 を有する。第 2 集電体 30 は銅箔であり、一方面 30a と他方面 30b とを有する。一方面 30a と他方面 30b とは互いに背中合わせの関係にある。

負極活物質層 31 は、実施例 1 のリチウムイオン二次電池における負極活物質層と同じものであり、第 2 集電体 30 の一方面 30a における中央部分に積層形成されている。

負極 3 は、負極活物質層 31 を正極活物質層 21 に対面させ、かつ、負極活物質層 31 と正極活物質層 21 との間にセパレータ 4 を挟んだ状態で、正極 2 に重ねられている。換言すると、既述した対面方向において、同じ蓄電セル 10 を構成する第 1 集電体 20 および第 2 集電体 30 の間には、負極活物質層 31 とセパレータ 4 と正極活物質層 21 との積層体が挟まれている。

なお、セパレータ4は実施例1のリチウムイオン二次電池におけるセパレータと同じものである。

[0181] 封止部5は、酸変性オレフィンを材料とし、略短筒状をなす。封止部5は第1集電体20および第2集電体30の間において、負極活物質層31とセパレータ4と正極活物質層21との積層体の周囲を、当該積層体の周方向全周にわたって取り囲んでいる。封止部5における第1集電体20側の面は第1集電体20に熱融着されており、第2集電体30側の面は第2集電体30に熱融着されている。これにより、封止部5は第1集電体20と第2集電体30との間を液密にシールする。また、封止部5は、第1集電体20と第2集電体30との間隔を維持し、両者の直接的な電氣的接続を断つためのスペーサとしても機能する。

[0182] 封止部5、第1集電体20および第2集電体30によって区画形成された空間には、電解液6が封止される。電解液6は実施例1の電解液と同じものである。

[0183] 実施例9のリチウムイオン二次電池1は、2つの蓄電セル10が直列接続されたものである。また、一つの蓄電セル10xの第1集電体20xと、これに隣り合う蓄電セル10yの第2集電体30yとは、互いに重ねられ直接的に電氣的接続されている。このため、当該第1集電体20xと第2集電体30yとは2層構造をなす一つの集電体とみなすことができ、当該集電体はその両面の各々に正極活物質層21xと負極活物質層31yとが設けられた双極型電極とみなすことができる。

[0184] 実施例9のリチウムイオン二次電池1の製造方法を以下に説明する。

まず、実施例1に説明した方法で正極2および負極3を製造する。

次いで封止部5を正極2と負極3との一方に一体化する。具体的には、インパルスシール機を用いて、第1集電体20と第2集電体30との一方に封止部5を熱融着する。これにより封止部5は、第1集電体20または第2集電体30上に箱状に一体化され、その内部に電解液6を収容可能になる。

次いで、当該封止部5の内部に電解液6を注入し、これに正極2と負極3

との他方を一体化する。具体的には、正極活物質層 2 1 と負極活物質層 3 1 とを対面させ、間にセパレータ 4 および封止部 5 を挟みつつこれらを重ねる。そして、インパルスシール機を用いて、第 1 集電体 2 0 と第 2 集電体 3 0 との他方に封止部 5 を熱融着する。これにより、実施例 9 のリチウムイオン二次電池 1 における蓄電セル 1 0 が得られた。

二つの蓄電セル 1 0 を準備し、蓄電セル 1 0 の一方である第 1 蓄電セル 1 0 x の第 1 集電体 2 0 x と、蓄電セル 1 0 の他方である第 2 蓄電セル 1 0 y の第 2 集電体 3 0 y とを、対面方向に重ね合わせ、当該第 1 集電体 2 0 x と第 2 集電体 3 0 y とを積層する。積層された二つの蓄電セル 1 0 は図略の拘束部材によって拘束され、各蓄電セル 1 0 には、対面方向において、所定の拘束荷重が付加される。これにより、第 1 の蓄電セル 1 0 x と第 2 の蓄電セル 1 0 y とを、互いに積層された状態に維持できる。さらに、図略の端子を蓄電セル 1 0 x 、 1 0 y に固着する。これにより、実施例 9 のリチウムイオン二次電池が得られた。

[0185] 実施例 9 のリチウムイオン二次電池 1 では、第 1 集電体 2 0 および第 2 集電体 3 0 に封止部 5 が固着されている。このため各蓄電セル 1 0 はその内部に安定的に電解液 6 を保持できる。

[0186] (実施例 1 0)

実施例 1 0 のリチウムイオン二次電池は本発明のリチウムイオン二次電池であり、第 1 集電体および第 2 集電体の構造以外は実施例 9 のリチウムイオン二次電池と概略同じものである。実施例 1 0 のリチウムイオン二次電池を模式的に表す説明図を図 4 に示す。以下、図 4 を基に実施例 1 0 のリチウムイオン二次電池を説明する。

[0187] 図 4 に示すように、実施例 1 0 のリチウムイオン二次電池における正極 2 の第 1 集電体 2 0 と負極 3 の第 2 集電体 3 0 とは、一体に形成されている。具体的には、第 1 集電体 2 0 はアルミニウム箔であり、第 2 集電体 3 0 は当該第 1 集電体 2 0 上に形成された銅メッキ層である。

実施例 1 0 のリチウムイオン二次電池もまた、実施例 9 のリチウムイオン

二次電池と同様に耐久性に優れる。

[0188] (実施例 1 1)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1.2 mol/L で溶解して実施例 1 1 の電解液を製造した。

[0189] (実施例 1 2)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 1 mol/L および LiPF_6 を濃度 0.2 mol/L で溶解して実施例 1 2 の電解液を製造した。なお、実施例 1 2 の電解液において、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は約 83.3 モル%である。

[0190] (実施例 1 3)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 0.8 mol/L および LiPF_6 を濃度 0.4 mol/L で溶解して実施例 1 2 の電解液を製造した。なお、実施例 1 3 の電解液において、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は約 66.7 モル%である。

[0191] (実施例 1 4)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 0.6 mol/L および LiPF_6 を濃度 0.6 mol/L で溶解して実施例 1 4 の電解液を製造した。なお、実施例 1 4 の電解液において、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は約 50 モル%である。

[0192] (実施例 1 5)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 0.4 mol/L および LiPF_6 を濃度 0.8 mol/L で溶解して実施例 1 5 の電解液を製造した。なお、実施例 1 5 の電解液において、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$

の量は約 33.3 モル%である。

[0193] (比較例 12)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を濃度 0.2 mol/L および LiPF_6 を濃度 1 mol/L で溶解して比較例 12 の電解液を製造した。なお、比較例 12 の電解液において、リチウム塩の合計に対する $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の量は約 16.7 モル%である。

[0194] (比較例 13)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 30 : 70 で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度 1.2 mol/L で溶解して比較例 13 の電解液を製造した。

[0195] <評価例 9 剥離評価>

アルミニウム箔と銅箔とをシール材で熱融着したテストピースを準備した。当該テストピースを実施例 11 ~ 15 および比較例 12、13 の各電解液に浸漬して剥離評価を行った。

詳しくは、各テストピースの寸法は 15 mm × 65 mm であり、シール幅は 18 mm であった。シール材は酸変性オレフィン系のものであり、より具体的には、低融点のポリエチレン樹脂を含む。熱融着にはインパルスシーラーを用い、加熱温度は 110℃ であった。

アルミニウムラミネートフィルムを 60 mm × 100 mm の袋状にし、その内部に電解液を 1 mL 注入し、そこにテストピースを浸漬した。袋の開口をインパルスシーラーで熱融着することで、当該袋の内部にテストピースと電解液とを密封した。これを 60℃ で 72 時間保存した。その後、袋から取り出したテストピースをエタノールで洗浄し、当該テストピースに生じた自然剥離長を測定した。測定にはグルーブマイクロメーターを用いた。

[0196] 図 5 に示すように、樹脂 72 とアルミニウム箔 70 との剥離開始点から樹脂 72 の終端部までの長さをアルミニウム箔 70 と樹脂 72 との界面における自然剥離長 L_1 とした。同様に、樹脂 72 と銅箔 71 との剥離開始点から

樹脂 7 2 の終端部までの長さを銅箔 7 1 と樹脂 7 2 との界面における自然剥離長 L_2 とした。 L_1 および L_2 を複数個所で測定しその平均を算出して、これを各電解液によるテストピースの自然剥離長とした。結果を図 6 に示す。

[0197] 図 6 に示すように、 $LiPF_6$ 以外のリチウム塩を含む実施例 1 1 ～ 1 5 および比較例 1 2 の電解液を用いた場合、リチウム塩が $LiPF_6$ のみである比較例 1 3 の電解液を用いた場合に比べて、テストピースの自然剥離長が短かった。また、実施例 1 2 ～ 1 5 の電解液を用いたテストピースの自然剥離長は、ほぼ同じ値であった。

既述したように、 $LiPF_6$ は水と反応してフッ化水素を生じるため、比較例 1 3 の電解液を用いたテストピースにおいては、当該フッ化水素によってアルミニウム箔が劣化し、その結果、樹脂とアルミニウム箔との界面における剥離が進行したものと考えられる。そして、当該剥離は、実施例 1 1 ～ 1 5 のように、 $LiPF_6$ 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して 30 モル%以上含む電解液を用いる場合には、十分に抑制されるといえる。実施例 1 2 ～ 1 5 の電解液を用いたテストピースの自然剥離長がほぼ同じ値であったことから、剥離抑制の観点からは、電解液に含まれる $LiPF_6$ 以外のリチウム塩の量は、リチウム塩の合計に対して 30 モル%以上であれば足りるとい得る。

[0198] なお、本発明のリチウムイオン二次電池の電解液として、比較例 1 2、1 3 のように $LiPF_6$ を多く含む電解液を用いる場合には、同様に、第 1 集電体と封止部との界面で剥離が生じるものと推測される。

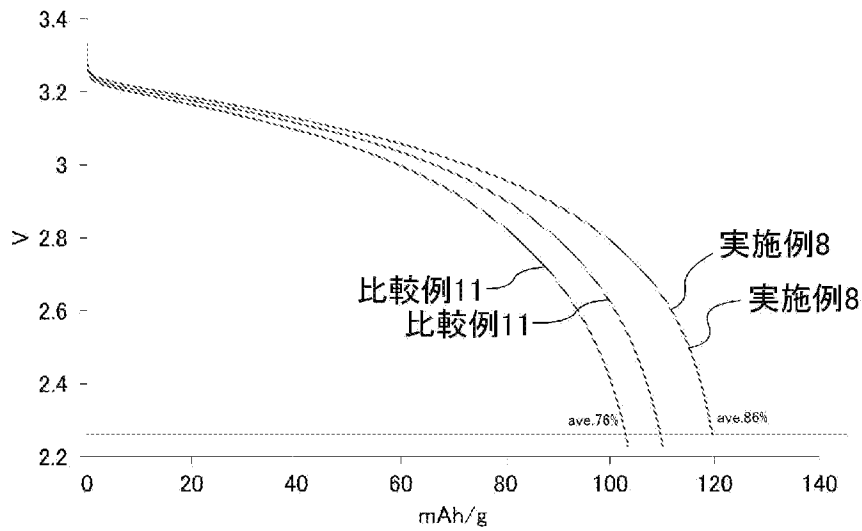
これに対して、本発明のリチウムイオン二次電池の電解液として、実施例 1 1 ～ 1 5 のように、 $LiPF_6$ 以外のリチウム塩をリチウム塩の合計に対して 30 モル%以上含む電解液を用いる場合には、第 1 集電体と封止部との界面における剥離が十分に抑制されるとい得る。

請求の範囲

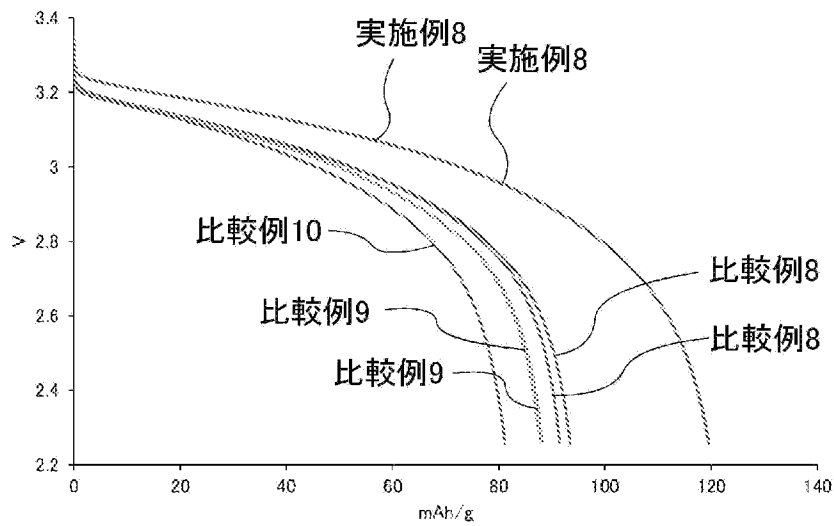
- [請求項1] 第1集電体と、前記第1集電体の一方面に設けられた正極活物質層と、を有する正極と、
- 第2集電体と、前記第2集電体の一方面に設けられた負極活物質層と、を有し、前記負極活物質層を前記正極活物質層に対面させつつ前記正極に重ねられた負極と、
- 前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に配置されたセパレータと、
- 前記第1集電体と前記第2集電体との間に配置され、前記正極活物質層及び前記負極活物質層の周囲を取り囲み、前記第1集電体と前記第2集電体との間の空間に電解液を封止する封止部と、を有し、
- 前記電解液として、
- リチウム塩を含む電解質と、アルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルを含む非水溶媒と、を有し、前記電解質は、 LiPF_6 以外のリチウム塩を前記リチウム塩の合計に対して30モル%以上含み、
- 前記非水溶媒は、前記プロピオン酸メチルを75体積%以上含む、電解液を用いる、リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] リチウム塩を含む電解質と、アルキレン環状カーボネートおよびプロピオン酸メチルを含む非水溶媒と、を有し、前記電解質は、 LiPF_6 以外のリチウム塩を前記リチウム塩の合計に対して30モル%以上含み、
- 前記非水溶媒は、前記プロピオン酸メチルを75体積%以上含む、電解液。
- [請求項3] 前記 LiPF_6 以外のリチウム塩は、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{FSO}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、又は $(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)\text{NLi}$ である、請求項2に記載の電解液。

- [請求項4] 前記非水溶媒は、前記プロピオン酸メチルを80体積%以上含む、請求項2又は請求項3に記載の電解液。
- [請求項5] 前記電解質は、前記 LiPF_6 以外のリチウム塩を前記リチウム塩の合計に対して50モル%以上含む、請求項2～請求項4の何れか一項に記載の電解液。
- [請求項6] 前記負極は、前記負極活物質層に黒鉛を含有する、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

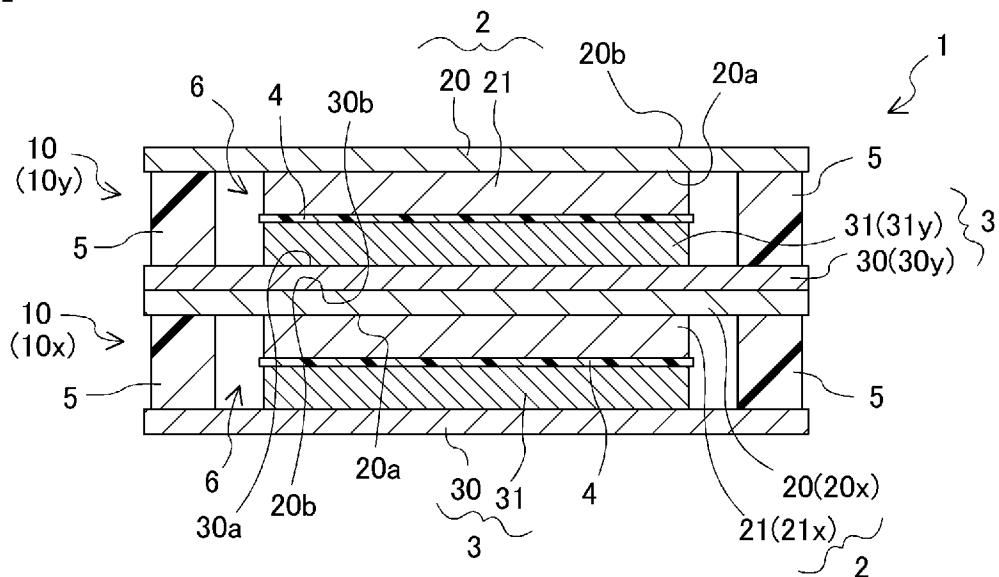
[図1]



[図2]



[図3]



1

2

3

4

5

10

20

21

30

31

Fig. 1 is a cross-sectional view of a cylindrical member 70. The member has a central core 72, which is hatched with diagonal lines. The core is surrounded by a sleeve 71, which is hatched with parallel diagonal lines. Two vertical dashed lines are shown, defining a central region of length $L1$ and an outer region of length $L2$.

試料名	(FSO ₂) ₂ N-Li比率 (モル%)	60°C浸漬後の剥離長 (mm)
比較例13	0	3.4
比較例12	15	2.0
実施例15	32	1.2
実施例14	50	1.1
実施例13	65	1.1
実施例12	85	1.0
実施例11	100	0.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 10/0568**(2010.01)i;
H01M 50/186(2021.01)i
 FI: H01M10/0569; H01M4/587; H01M10/0568; H01M10/0525; H01M50/186

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0569; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0568; H01M50/186

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2018-092785 A (NEC CORP.) 14 June 2018 (2018-06-14)	1-6
A	WO 2018/179884 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04)	1-6
A	JP 2008-258022 A (BRIDGESTONE CORP.) 23 October 2008 (2008-10-23)	1-6

☐ 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

10 February 2022

Date of mailing of the international search report

01 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001511

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-092785	A	14 June 2018	(Family: none)			
WO	2018/179884	A1	04 October 2018	US	2020/0020987	A1	
				CN	110383557	A	
JP	2008-258022	A	23 October 2008	US	2010/0062345	A1	
				WO	2008/126767	A1	
				EP	2157656	A1	
				CN	101682089	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 50/186(2021.01)i FI: H01M10/0569; H01M4/587; H01M10/0568; H01M10/0525; H01M50/186		
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）） H01M10/0569; H01M4/587; H01M10/0525; H01M10/0568; H01M50/186 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で利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
A	JP 2018-092785 A（日本電気株式会社）14.06.2018（2018-06-14）	1-6
A	WO 2018/179884 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）04.10.2018（2018-10-04）	1-6
A	JP 2008-258022 A（株式会社ブリヂストン）23.10.2008（2008-10-23）	1-6
☐ 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の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 10.02.2022		国際調査報告の発送日 01.03.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 福井 晃三 4X 1192 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/001511

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-092785	A	14.06.2018	(ファミリーなし)			
WO	2018/179884	A1	04.10.2018	US	2020/0020987	A1	
				CN	110383557	A	
JP	2008-258022	A	23.10.2008	US	2010/0062345	A1	
				WO	2008/126767	A1	
				EP	2157656	A1	
				CN	101682089	A	