

(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
2023年11月16日(16.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/219102 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/017566

(22) 国際出願日: 2023年5月10日(10.05.2023)

(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 2022-078983 2022年5月12日(12.05.2022) JP
特願 2022-175494 2022年11月1日(01.11.2022) JP

(71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 安部 浩司 (ABE, Koji); 〒7558611 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP).
トドロフ ヤンコ マリノフ (TODOROV, Yanko Marinov); 〒7558611 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用電解液及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a lithium-ion secondary battery that has excellent cycle characteristics and corrosion resistance, which are important for secondary batteries for vehicles such as electric vehicles, and providing an electrolytic solution that can be used for production of such a lithium-ion secondary battery. This electrolytic solution for a lithium ion secondary battery in which an electrolyte is dissolved in a non-aqueous solvent is characterized by including cyanomethyl formate and/or 2-cyanoethyl formate. This lithium ion secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator, and the electrolytic solution for a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: 本発明は、電気自動車など車載用二次電池で重要とされるサイクル特性、さらに耐腐食性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供すること、また、このようなりチウムイオン二次電池を作製することのできる電解液を提供することを課題とする。非水溶媒に電解質が溶解されたりチウムイオン二次電池用電解液であって、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルを含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液。正極、負極、セパレータ及び前記リチウムイオン二次電池用電解液を備えるリチウムイオン二次電池。



WO 2023/219102 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用電解液及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池のサイクル寿命などの電池特性に優れ、電池の耐腐食性のような安全性も兼ね備えたりチウムイオン二次電池用電解液及び前記電解液を備えたりチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池（以下、 LiB ともいう。）は、高エネルギー密度化、高電圧化が進んでいる。中でも、高サイクル寿命、高温保存特性などの改良を目的として、 Ni を含有したリチウム複合酸化物の正極や、黒鉛材料や $Li_4Ti_5O_{12}$ （以下、 LTO ともいう。）等のチタン酸化物の負極や、電解質としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（以下、 $LiFSI$ ともいう。）を含む非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池が車載用二次電池に使用されるようになってきた。

[0003] しかしながら、 $LiFSI$ 等のイミド系リチウム塩を電解質とする非水電解液において、 $4.2V$ を超える高電圧下で作動させると、リチウムイオン二次電池の正極集電体として用いられるアルミニウムを腐食させてしまう問題が特許文献1で指摘されている。

[0004] 特許文献2では、非水溶媒（例、 EC 、 PC 、 MEC など）に電解質の $LiPF_6$ や $LiBF_4$ を溶解した非水電解液に対して、ギ酸エステルを含有した非水電解液を用いることにより、優れたサイクル特性を示すリチウムイオン二次電池が提案されている。

[0005] しかしながら、特許文献2に記載されるギ酸エステルは、ギ酸オクチル、ギ酸アリル、ギ酸2-プロピニルのような炭化水素基を有する化合物であり、 $-C\equiv N$ 基を有するギ酸シアノメチル及びギ酸2-シアノエチルはどこにも示されていない。また、特許文献3でも、ギ酸シアノメチルの記載は全く

なく、ギ酸２－シアノエチルを溶媒とする有機電解液が提案されているが（実施例１）、ギ酸シアノアルキルは、電気二重層キャパシタや電解コンデンサーの用途では使用できるが、リチウム塩との反応あるいは充放電で分解し易く、リチウム電池およびリチウムイオン二次電池には不適であると記載されている（段落〔００１２〕）。

[0006] 一般的に、強酸となるギ酸、硫酸、ハロゲン元素のいずれかを有するエステル化合物は、金属腐食を起こす可能性があり、これらの化合物を非水電解液に用いたリチウムイオン二次電池を４．２Ｖを超える高電圧又は常温以上に晒す場合には、腐食に注意を払わなければならない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２０１４－２０３７４８号

特許文献２：特許第４８９９８６２号

特許文献３：特許第４２２１０８８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、前記のような課題を解決し、電気自動車など車載用二次電池で重要とされるサイクル特性、さらに耐腐食性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。また、このようなリチウムイオン二次電池を作製することのできる電解液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者により鋭意検討した結果、正極、負極、セパレータ、及び非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池において、非水電解液中にギ酸シアノメチル（以下、ＣＭＦともいう。）及び／又はギ酸２－シアノエチル（以下、ＣＥＦともいう。）を添加することにより、電池のサイクル特性を向上させると共に、耐腐食性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。従来、ギ酸シアノメチル及び／又は

ギ酸２－シアノエチルを非水溶媒に添加すると、リチウムイオン二次電池用の電解液として電池のサイクル特性を向上させ、耐腐食性にも優れた電池を作製できることは全く知られていなかった。本発明者が見出した電解液は、リチウムイオン二次電池の電解液の用途に使用するためのリチウムイオン二次電池用電解液であり、このリチウムイオン二次電池用電解液を使用して得られたリチウムイオン二次電池は、４．２Ｖを超える高電圧での使用においても耐腐食性に優れ、常温以上の使用においても耐腐食性に優れるものであった。

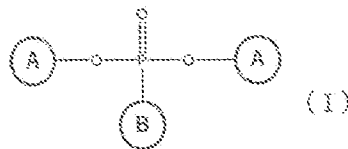
[0010] さらに、本発明者は、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸２－シアノエチルを含有した非水電解液に、本発明記載のホスホン酸エステル化合物（Ⅰ）、炭酸エステル化合物（Ⅱ）、シュウ酸エステル化合物（Ⅲ）及びメタンスルホン酸エステル化合物（Ⅳ）からなる群から選ばれる１種又は２種以上を組み合わせることで、リチウムイオン二次電池における耐腐食性を更に向上させることが出来ることを見出した。

[0011] すなわち、本発明は以下に示す事項により特定されるものである。

（１）非水溶媒に電解質が溶解されたリチウムイオン二次電池用電解液であって、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸２－シアノエチルを含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液。

（２）下記式（Ⅰ）で表わされるホスホン酸エステル化合物：

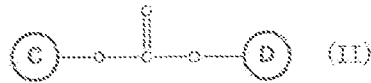
[化1]



（式中、ＡとＢはそれぞれ独立して、Ａはメチル基、エチル基、２－シアノエチル基、１－シアノエチル基、２－シアノ－２－プロピル基又は２－プロピニル基を表わし、Ｂはメチル基、エチル基、ビニル基又はシアノメチル基を表わす。）

下記式（Ⅱ）で表わされる炭酸エステル化合物：

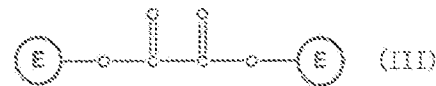
[化2]



(式中、CとDはそれぞれ独立して、Cはメチル基又はエチル基を表わし、Dは2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わす。)、

下記式 (III) で表わされるシュウ酸エステル化合物：

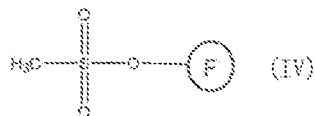
[化3]



(式中、Eは2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わす。) 及び

下記式 (IV) で表わされるメタンスルホン酸エステル化合物：

[化4]



(式中、Fは2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わす。) からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする上記 (1) 記載のリチウムイオン二次電池用電解液。

(3) 式 (I) で表わされるホスホン酸エステル化合物、式 (II) で表わされる炭酸エステル化合物、式 (III) で表わされるシュウ酸エステル化合物及び式 (IV) で表わされるメタンスルホン酸エステル化合物の合計含有量が0.01～10質量%であることを特徴とする上記 (2) 記載のリチウムイオン二次電池用電解液。

(4) 正極、負極、セパレータ及び上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の

リチウムイオン二次電池用電解液を備えるリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0012] 本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、正極、負極、セパレータ、及び非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池において、非水電解液中にギ酸シアノメチル及び／又はギ酸２－シアノエチルを含有することにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる。これにより、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を作製することが可能となった。また、非水電解液中にギ酸シアノメチル及び／又はギ酸２－シアノエチルを含有することにより、リチウムイオン二次電池の耐腐食性を向上させることができる。これにより、耐腐食性に優れたリチウムイオン二次電池を作製することが可能となった。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、本発明におけるホスホン酸エステル化合物（I）、炭酸エステル化合物（II）、シュウ酸エステル化合物（III）及びメタンスルホン酸エステル化合物（IV）からなる群から選ばれる１種又は２種以上をギ酸シアノメチル及び／又はギ酸２－シアノエチルと組み合わせることにより、耐腐食性に更に優れたリチウムイオン二次電池を作製することが可能となった。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明の実施形態・構成について例示するが、本発明はこれらに限定されることはなく、請求項記載事項、課題解決手段、発明の効果等の記載の意図に沿ったものであれば全て本発明に含まれる。

[0014] 非水電解液は電解質と非水溶媒とから成り立つ。本発明における電解質としては、特に制限されるものではないが、例えば、 SO_2 基を持つ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （以下、 LiFSI ともいう。）等、 SO_3 基を持つ LiOSO_2F 等、 SO_4 基を持つ $\text{LiOSO}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{LiOSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ 等、リン（P）を持つ LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート（ LiDFOP ）等、ホウ素（B）を持つ LiBF_4 、リチウムビス（オキサラト）ボレート（ LiBOB ）、リチウムジフルオロ（オキサラト

）ボレート（ LiDFOB ）、ヒ素（ As ）を持つ LiAsF_6 等のリチウム塩などの電解質塩を挙げることができる。本発明においては、電解質を1種用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0015] 本発明では、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルを非水電解液中に添加することにより、アルミなどの金属に対して耐腐食性が向上するため、化学的な熱安定性が高く、高温での電池性能を向上させることができる LiFSI を多く用いることができる。リチウム塩は、単独で用いてもよく、2種以上で用いてもよい。 LiFSI 以外の Li 塩（以下、その他の Li 塩ともいう。）には、低温での電池性能を補助的に向上させる効果があるため一定量加えることが好ましい。これらのリチウム塩の好適な組合せとしては、 SO_2 基を持つリチウム塩及びリン（ P ）を持つリチウム塩の2種類の組み合わせ、又は SO_2 基を持つリチウム塩、 SO_4 基を持つリチウム塩及びリン（ P ）を持つリチウム塩の3種類の組み合わせが好ましい。具体的には、 LiFSI 並びに LiPF_6 及び LiPO_2F_2 の3種類の組み合わせや、 LiFSI 並びに $\text{LiOSO}_3\text{CH}_3$ 並びに LiPF_6 及び LiPO_2F_2 の4種類の組み合わせがより好ましい。 LiFSI 及びその他の Li 塩を使用する場合、 LiFSI とその他の Li 塩の質量比は、 LiFSI ：その他の Li 塩が $100:0\sim1:99$ が好ましく、更に好ましくは $100:0\sim50:50$ 、最も好ましくは $100:0\sim70:30$ の範囲にあることである。また、合計の電解質の濃度は、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液全体の体積1Lに対して $0.5\sim3\text{mol}$ の範囲で溶解されていることが好ましく、更に好ましくは $1\sim2\text{mol}$ の範囲である。

[0016] 本発明における非水溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート等を挙げることができる。環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート（ EC ）、フルオロエチレンカーボネート（ FEC ）、ビニレンカーボネート（ VC ）、プロレンカーボネート（ PC ）等が好適に挙げられる。鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（ DMC ）、エチルメチルカーボネート（ EMC ）等が好適に挙げられる。

MC)、ジエチルカーボネート(DEC)等が好適に挙げられる。本発明における非水溶媒としては、これらの溶媒を主溶媒とし、その他の溶媒を副溶媒として混合して用いてもよい。主溶媒と混合して用いるその他の副溶媒としては、イオン伝導度向上効果がある環状化合物のγ-ブチロラクトン、1,3-プロパンスル톤(PS)等、DMCより粘度が低い鎖状化合物のギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸プロパルギル(ギ酸2-プロピニル)等などが好適に挙げられる。

[0017] これらの溶媒は1種類で使用してもよく、また2種類以上を組合せて使用してもよい。これらの環状カーボネートの好適な組合せとしては、2種類組み合わせた例としては、EC及びVCの組合せ、EC及びFECの組合せ、PC及びFECの組合せ、EC及びPCの組合せ、PC及びDMCの組合せ等を挙げることができ、これらの2種類の組合せに他の溶媒を加えてもよい。3種類組み合わせた例としては、EC、PC及びVCの組合せ、EC、PC及びFECの組合せ、EC、PC及びDMCの組合せ、EC、EMC及びDMCの組合せ等を挙げることができ、これらの3種類の組合せに他の溶媒を加えてもよい。4種類組み合わせた例としては、EC、PC、FEC及びVCの組合せ、EC、PC、DMC及びEMCの組合せ等を挙げることができ、これらの4種類の組合せに他の溶媒を加えてもよい。

[0018] 本発明に係る非水電解液の環状カーボネートに鎖状カーボネートを含む場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は、高温から低温までの幅広い温度下での電気化学特性向上の観点から、環状カーボネート：鎖状カーボネート(体積比)が10：90～50：50が好ましく、20：80～40：60がより好ましい。

[0019] 本発明で使用するギ酸シアノメチルの特徴は2つある。1つ目は、主溶媒の1つとして用いられるDMCの分子量90よりも小さい。また、現在世界中で使用されている添加剤のVCの分子量86よりも小さい85ということである。添加剤は電気化学的にモル量が作用するので、少ない添加量で高い添加効果が得られることは性能面から見てもコスト面から見ても大事なこと

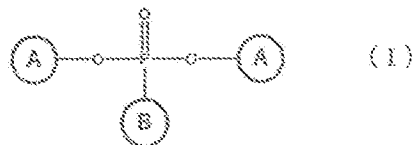
である。2つ目は、酸化分解電位がV_Cは4.85Vであるのに対し、ギ酸シアノメチルは5.4Vであり、還元分解電位がV_Cは0.8Vであるのに対し、ギ酸シアノメチルは1.1Vであることから、ギ酸シアノメチルはV_Cよりも酸化分解し難く、還元し易い化合物であることである。現在、高電圧化が進む中で、Ni正極上で酸化分解し難いことは大事であり、かつ高活性な黒鉛負極上で、早めに還元分解して、保護被膜を形成することは性能面から見て有利となる。

[0020] 本発明のリチウムイオン二次電池用電解液におけるギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルの含有量は特に限定されないが、少な過ぎると負極の保護被膜の形成が不十分となるためにサイクル特性の低下や耐腐食性に影響を及ぼす。そのため、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルの適切な含有量は、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液全体の質量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上でもよい。また、上限値はリチウムイオン二次電池用電解液全体の質量に対して80質量%以下が好ましく、60質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下でもよい。本発明のリチウムイオン二次電池用電解液全体の質量に対するギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルの含有量の好ましい範囲としては、0.01～80質量%、0.01～60質量%、0.01～30質量%、0.01～10質量%、0.01～5質量%、0.01～3質量%、0.1～80質量%、0.1～60質量%、0.1～30質量%、0.1～10質量%、0.1～5質量%、0.1～3質量%、0.5～10質量%、0.5～5質量%、0.5～3質量%等を挙げることができる。本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、電解液中にギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルを含有することにより、リチウムイオン二次電池に使用すると、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができる。また、リチウムイオン二次電池の耐腐食性を向上させることができる。ギ酸シアノメチル及び／又はギ

酸 2-シアノエチルの含有量に関する上記数値範囲は、ギ酸シアノメチル又はギ酸 2-シアノエチルを単独で使用する場合は、それぞれに対する数値範囲を示し、ギ酸シアノメチルとギ酸 2-シアノエチルを両方使用する場合は、両者を合わせた合計の数値範囲を示す。

[0021] 本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、リチウムイオン二次電池における耐腐食性を更に向上させるために、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸 2-シアノエチルに加えて下記式（I）で表わされるホスホン酸エステル化合物、下記式（II）で表わされる炭酸エステル化合物、下記式（III）で表わされるシュウ酸エステル化合物及び下記式（IV）で表わされるメタンスルホン酸エステル化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有することが好ましい。

[0022] [化5]



（式中、AとBはそれぞれ独立して、Aはメチル基、エチル基、2-シアノエチル基（プロピオニトリル基）、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基（プロパルギル基）を表わし、Bはメチル基、エチル基、ビニル基又はシアノメチル基を表わす。）

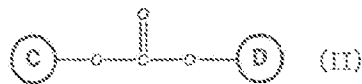
[0023] 式（I）で表わされるホスホン酸エステル化合物は表 1 に示す 24 種である。

[0024]

[表1]

A	B
-CH ₃	-CH ₃
	-CH ₂ CH ₃
	-CH=CH ₂
	-CH ₂ C≡N
-CH ₂ CH ₃	-CH ₃
	-CH ₂ CH ₃
	-CH=CH ₂
	-CH ₂ C≡N
-CH ₂ CH ₂ C≡N	-CH ₃
	-CH ₂ CH ₃
	-CH=CH ₂
	-CH ₂ C≡N
-CH ₂ C≡CH	-CH ₃
	-CH ₂ CH ₃
	-CH=CH ₂
	-CH ₂ C≡N
-C(CH ₃) ₂ C≡N	-CH ₃
	-CH ₂ CH ₃
	-CH=CH ₂
	-CH ₂ C≡N
-CH(CH ₃)C≡N	-CH ₃
	-CH ₂ CH ₃
	-CH=CH ₂
	-CH ₂ C≡N

[0025] [化6]



(式中、CとDはそれぞれ独立して、Cはメチル基又はエチル基を表わし、Dは2-シアノエチル基(プロピオニトリル基)、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基(プロパルギル基)を表わす。)

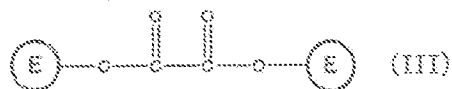
[0026] 式(II)で表わされる炭酸エステル化合物は表2に示す8種である。

[0027]

[表2]

C	D
-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C≡N
	-C(CH ₃) ₂ C≡N
	-CH(CH ₃)C≡N
	-CH ₂ C≡CH
-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C≡N
	-C(CH ₃) ₂ C≡N
	-CH(CH ₃)C≡N
	-CH ₂ C≡CH

[0028] [化7]



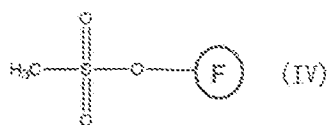
(式中、Eは2-シアノエチル基(プロピオニトリル基)、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基(プロパルギル基)を表わす。)

[0029] 式(III)で表わされるシュウ酸エステル化合物は表3に示す4種である。

[0030] [表3]

E
-CH ₂ CH ₂ C≡N
-C(CH ₃) ₂ C≡N
-CH(CH ₃)C≡N
-CH ₂ C≡CH

[0031] [化8]



(式中、Fは2-シアノエチル基(プロピオニトリル基)、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基(プロパルギル基)

)を表わす。)

[0032] 式(IV)で表わされるメタンスルホン酸エステル化合物は表4に示す4種である。

[0033] [表4]

F
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

[0034] 上記のホスホン酸エステル化合物(I)、炭酸エステル化合物(II)、シユウ酸エステル化合物(III)、メタンスルホン酸エステル化合物(IV)の併用が好ましい理由は憶測の域を出ないが、アルミニウムなどの金属表面に強い吸着層を形成し、腐食性の化合物との接触を防止しているものと考えられる。これら40種の中から選ばれる少なくとも1種、すなわち1種又は2種以上の組合せの合計含有量は、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液全体の質量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が最も好ましい。また、上限値はリチウムイオン二次電池用電解液全体の質量に対して10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下が最も好ましい。これらの化合物の合計含有量の好ましい範囲としては、本発明のリチウムイオン二次電池用電解液全体の質量に対して0.01～10質量%、0.1～8質量%、0.5～5質量%等を挙げることができる。本発明のリチウムイオン二次電池用電解液は、本発明におけるホスホン酸エステル化合物、炭酸エステル化合物、シユウ酸エステル化合物及びメタンスルホン酸エステル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することにより、リチウムイオン二次電池に使用すると、リチウムイオン二次電池の耐腐食性を更に向上させることができ、特に4.2Vを超える高電圧での使用における耐腐食性や常温以上での使用における耐腐食性を更に向上させることができる。本発明のリチウムイオ

ン二次電池用電解液は、電解質、非水溶媒、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸２－シアノエチル並びに式（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）及び（Ⅳ）で表わされる化合物以外に、電解液として使用できる範囲で他の成分を含んでもよい。

[0035] 本発明により、通常は腐食性が高く、使用が躊躇されてきた１，３－プロパンスルトンを含む非水電解液であっても、ＬＩＢの耐腐食性を損なうことなく使用することができるようになった。この１，３－プロパンスルトンは、電池に黒鉛負極を用いた場合、黒鉛負極上でＥＣやＰＣの還元分解を抑制する効果があるため、非水電解液全体に対して０．１～５質量％の範囲内で添加することが好ましい。

[0036] また、本発明により、従来、腐食抑制効果があるものの、添加量を増やすにつれてサイクル特性が低下してしまうために使用が躊躇されてきたスクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、ピメロニトリル等の炭素鎖長が２～５のジニトリル類、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（*c i s*－と *t r a n s*－の混合体）等のイソシアネート類、Ｎ，Ｎ´－ジイソプロピルカルボジイミド（ＤＩＣ）、Ｎ，Ｎ´－ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）等のカルボジイミド類を含む非水電解液であっても、ＬＩＢのサイクル特性を損なうことなく使用することができるようになった。これらの化合物は非水電解液全体に対して０．１～５質量％の範囲内で添加することが好ましい。

[0037] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、セパレータ及び本発明のリチウムイオン二次電池用電解液を備える。本発明における正極、負極及びセパレータは、リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば特に制限されない。本発明におけるセパレータとしては、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン材料から形成された微多孔膜からなるセパレータを用いることが最も好ましいが、不織布セパレータを用いることもできる。多孔シートや不織布は、単層であっても、多層構造であってもよく、セパレータ表面に、アルミナなどの酸化物をコーティングしていてもよい。セパ

レータの厚みは、電池の体積エネルギー密度を上げるためには極力薄くする必要があり、そのため、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

[0038] 本発明における負極に使用する負極活物質としては、体積エネルギー密度を上げるためには、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛材料、ハードカーボンやソフトカーボンなどの炭素材料が好適に挙げられる。また、急速充放電を良くするためには、充放電時の膨張収縮のない $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) のようなスピネル型構造を持つチタン酸化物や、 TiNb_2O_7 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ のチタン酸化物が好適に用いられる。

[0039] 負極合材に使用する結着剤としては、例えば、エチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を挙げることができる。負極は、例えば、前記負極活物質にこれらの結着剤を混練してスラリー状の負極合材とした後、この負極合材を集電体の銅箔もしくはアルミニウム箔に塗布して、乾燥、加圧成型後、例えば真空下、 80°C で加熱処理することにより作製される。

[0040] 本発明における正極に使用する正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 (LCO)、Coの一部をNi等に置き換えた $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、Coを使用しない $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.13}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.01}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_2$ (HE-LNMO) 等が挙げられる。体積エネルギー密度を上げるためには、原子比率としてNiが50%以上のリチウム複合酸化物を含む正極活物質として、NCM523、NCM622、NCM811、NCA、HE-LNMO等が好適に使用される。また、急速充放電を良くするためには、スピネル型構造を持つ LiMn_2O_4 (LMO)、オリビン型構造を

持つ LiFePO_4 (LFP) が好適に使用される。

[0041] 正極合材に使用する導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維、活性炭、黒鉛などの公知又は市販の導電助剤を挙げることができる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を挙げることができる。正極は、例えば、前記正極活物質にこれらの導電助剤及び結着剤を混練してスラリー状の正極合材とした後、この正極合材を集電体としてのアルミニウム箔に塗布して、乾燥、加圧成型後、例えば真空下、 80°C で加熱処理することにより作製される。結着剤を使用しなくても電池を組み立てることができれば、結着剤は使用しなくてもよい。

[0042] 本発明における正極活物質と負極活物質の組合せとしては、体積エネルギー密度を上げるため、LCOと黒鉛、NCM523と黒鉛、NCM622と黒鉛、NCM811と黒鉛、NCAと黒鉛、HE-LNMOと黒鉛等の組合せが好適に挙げられる。また、急速充放電を良くするため、NCM811とLTO、HE-LNMOとLTO、LFPとLTO等の組合せが好適に挙げられる。

[0043] 本発明のリチウムイオン二次電池におけるその他の材料は、リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば特に制限されない。本発明に使用される集電体としては、特に制限されないが、アルミニウム箔や銅箔が好適であり、電解液の浸透性を更に良くするために多孔質の集電体を用いても良い。

[0044] 本発明においては、結着剤に用いられる溶媒も特に制限はなく、使用する活物質あるいは結着剤によって種々の溶媒を選択することができる。具体的には、結着剤としてPVDFを用いる場合は、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましく、一方、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメ

チルセルロース（CMC）等のゴム系結着剤を用いる場合には、溶媒として水が好適に挙げられる。

[0045] 本発明のリチウム二次電池の構造は、特に限定されるものではないが、正極、負極及びセパレータを有する二次電池の形状については、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、パウチ型電池等が挙げられる。また、シート状の正極や負極ではなく、粘土状の正極と負極の2層の電極層をセパレータで分けるクレイ状（粘土状）のパウチ型リチウムイオン二次電池においても適用される。

実施例

[0046] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。また、実施例、比較例、表5～8において、PCはプロレンカーボネート、DMCはジメチルカーボネート、ECはエチレンカーボネート、EMCはエチルメチルカーボネート、FECはフルオロエチレンカーボネート、PSは1,3-プロパンスルホン、HMDIはヘキサメチレンジイソシアネート、DCCはN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドを表し、LiFSIは $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、NCM523は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、NCM811は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、LCOは LiCoO_2 を表す。

[0047] [実施例1-1～1-18]

〔電解液の調製〕

PCとDMCを1:2（体積比）で混合した非水溶媒に対して、 LiPF_6 とLiFSIを溶解させた。こうして得られた溶液に、ギ酸シアノメチル（CMF）（東京化成工業社製）を添加して実施例1-1の電解液を調製した。調製した電解液におけるCMFの含有量は0.1質量%、 LiPF_6 の含有量は0.5mol/L、LiFSIの含有量は0.5mol/Lであった。さらに、調製した電解液におけるCMFの含有量が表5に記載のとおりとなるように実施例1-2～1-18の電解液を調製した。表5のCMFの質量%及びCMF以外の化合物の質量%は、調製した電解液全体の質量に対する

それぞれの割合を表し、表5の電解質のM (mol/L) は、調製した電解液全体の体積に対するそれぞれの割合を表す。実施例1-2～1-3では、CMFの含有量以外は実施例1-1と同様に電解液を調製した。実施例1-4では、PCとCMFを1:2 (体積比) で混合した後、LiPF₆とLiFSIを溶解させて、CMF、LiPF₆及びLiFSIの含有量を表5記載の量とした。実施例1-5では、ECとDMCを1:2 (体積比) で混合した非水溶媒を使用し、CMFの含有量を表5記載の量とした以外は、実施例1-1と同様に電解液を調製した。実施例1-6～1-18では、PCとDMCを1:2 (体積比) で混合した非水溶媒に対して、LiPF₆とLiFSIを溶解させた後に、CMFと本発明における式(I)、(II)、(III)又は(IV)で表される化合物でのA、B、C、D、E及びFが、表5のCMF以外の化合物の種類欄に記載のA、B、C、D、E及びFである化合物を添加して電解液を調製した。調製した電解液におけるCMF及びこれらの化合物並びにLiPF₆及びLiFSIの含有量は表5記載のとおりであり、実施例1-6～1-18はCMFに加えて本発明におけるホスホン酸エステル、炭酸エステル又はシュウ酸エステル又はメタンスルホン酸エステルを添加した例である。

[0048] [比較例1-1～1-9]

CMFを添加しないで比較例1-1～1-9の電解液を調製した。比較例1-1では、CMFを添加しなかった以外は、実施例1-1と同様にして電解液を調製した。また、比較例1-2では、CMFにかえてギ酸オクチルを表5で示す含有量となるように添加した以外は、実施例1-1と同様にして電解液を調製した。比較例1-4、1-5、1-6、1-7、1-8及び1-9では、CMFを添加しなかった以外は、それぞれ実施例1-6、1-7、1-8、1-9、1-11及び1-12と同様にして電解液を調製した。比較例1-3では、ECとDMCを1:2 (体積比) で混合した非水溶媒を使用した以外は、比較例1-1と同様に電解液を調製した。

[0049] [リチウムイオン二次電池(LIB)の作製及び電池特性の測定]

NCM523（正極活物質）を93質量%、アセチレンブラック（導電助剤）を3質量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を4質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして正極合材を調製しアルミ箔上に塗布した。その後、乾燥、加圧成型して正極を調製した。同様に、人造黒鉛（負極活物質）を98質量%、結着剤のスチレンとブタジエンの共重合体を1質量%、カルボキシメチルセルロース1質量%を水に加えて混合し、スラリー状にして負極合材を調製し銅箔上に塗布した。その後、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極シートを調製した。そして、セパレータはポリエチレンをポリプロピレンで挟んだ3層で20ミクロンの微多孔性フィルムを用い、実施例1-1～1-14及び比較例1-1～1-9の電解液をそれぞれ注入させてコイン電池（コイン型のL1B：直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。

[0050] このコイン電池を充放電装置ACD-MO1A（アスカ電子製）を用いて、25℃下、定電流及び定電圧の1Cレートで、上限電圧4.3Vまで充電し、次に1Cレートで下限電圧3.0Vまで放電して充放電を繰り返した。5サイクル目の放電容量は、ECとDMCを1：2（体積比）で混合した非水溶媒を用いてCMF及びCMF以外の化合物を添加しなかった場合（比較例1-3）の5サイクル目の放電容量と比較した相対比として算出した。サイクル特性（%）は得られた容量（mAh/g）の50サイクル目／5サイクル目×100を数値化した。その結果を表5に示す。

[0051]

[表5]

	正極	負極	電解質及び溶媒	CMF	CMF以外の化合物		50℃時 容量比	サイクル特性 (%)
				質量%	種類	質量%		
実施例1-1	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0.1	無し	無し	0.98	100
実施例1-2	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	無し	無し	1.00	100
実施例1-3	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	10	無し	無し	1.00	100
実施例1-4	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/CMF=1/2]	56	無し	無し	1.00	100
比較例1-1	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	無し	無し	0	—
比較例1-2	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	ギ酸n-オクタール	1	0.86	92
比較例1-3	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [EC/DMC=1/2]	0	無し	無し	1.00	92
実施例1-5	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [EC/DMC=1/2]	0.5	無し	無し	1.00	100
比較例1-4	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ CH ₃	1	0	—
実施例1-6	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ CH ₃	1	1.00	100
比較例1-5	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ CN	1	0	—
実施例1-7	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ CN	1	1.00	100
比較例1-6	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH=CH ₂	1	0.75	88
実施例1-8	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH=CH ₂	1	1.00	100
比較例1-7	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	A:-CH ₂ CH ₂ C≡N, B:-CH ₂ CH ₃	1	0.22	34
実施例1-9	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	A:-CH ₂ CH ₂ C≡N, B:-CH ₂ CH ₃	1	1.00	100
実施例1-10	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	A:-CH ₂ C≡CH, B:-CH ₂ CH ₃	1	1.00	100
比較例1-8	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	C:-CH ₃ , D:-CH ₂ CH ₂ C≡N	1	0.70	20
実施例1-11	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	C:-CH ₃ , D:-CH ₂ CH ₂ C≡N	1	1.00	100
比較例1-9	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	0	C:-CH ₃ , D:-CH ₂ C≡CH	1	0.24	54
実施例1-12	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	C:-CH ₃ , D:-CH ₂ C≡CH	1	1.00	100
実施例1-13	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	E:-CH ₂ CH ₂ C≡N	0.5	1.00	100
実施例1-14	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	E:-CH ₂ C≡CH	0.5	1.00	100
実施例1-15	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	C:-CH ₃ , D:-C(CH ₃) ₂ C≡N	1	1.00	100
実施例1-16	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	E:-C(CH ₃) ₂ C≡N	0.5	1.00	100
実施例1-17	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	F:-CH ₂ C≡CH	1	1.00	100
実施例1-18	NCM523	黒鉛	(0.5M LiPF ₆ +0.5M LiFSI) [PC/DMC=1/2]	1	F:-CH(CH ₃)C≡N	1	1.00	100

[0052] 表5の結果から、黒鉛負極を用いた電池において、PC系電解液を使用した場合においても、電解液にCMFを添加することにより優れたサイクル特性が得られた（実施例1-1～1-4及び1-6～1-18）。一方、CMFを添加しない例では、黒鉛負極の破壊が起こり、二次電池として満足に充放電できなかった（比較例1-1）。また、CMFと同じギ酸基を有するギ酸n-オクタール添加しても、黒鉛負極の破壊が部分的に起こり、二次電池として十分なサイクル特性は得られなかった（比較例1-2）。本発明におけるホスホン酸エステル、炭酸エステル、シュウ酸エステル及びメタンスルホン酸エステルから選ばれる化合物を添加した場合でも、CMFを添加しない場合は、黒鉛負極の破壊が起こり、二次電池として満足に充放電できなかった（比較例1-4～1-9）。一方、これらの化合物もCMFと組み合わせて使用することにより、優れたサイクル特性が得られた（実施例1-6～1

－ 18)。なお、ECを非水溶媒に用いた比較例1－3の結果を5サイクル目の放電容量比を求める基準としたが、ECは常温で固体であるのに対しPCは低温で液体であるため、PC系電解液のサイクル特性を向上できることは、電解液の適用の温度範囲を広げることができる。また、比較例1－3のサイクル特性は98%であったが、50サイクル目以降容量は低下していった。これに対し、ECを非水溶媒に用いた実施例1－5は50サイクル目以降も容量の低下が少なかった。

[0053] [実施例2－1～2－16]

[電解液の調製]

ECとEMCとDMCを3：3：4（体積比）で混合した非水溶媒に対して、LiFSIを溶解させた。こうして得られた溶液に、CMFを添加して実施例2－1の電解液を調製した。調製した電解液におけるCMFの含有量は1.3質量%、LiFSIの含有量は1.2mol/Lであった。実施例2－2では、電解質としてLiFSIのかわりにLiPF₆を添加した以外は、実施例2－1と同様に電解液を調製した。実施例2－3では、PCとEMCとDMCを3：3：4（体積比）で混合した非水溶媒を使用した以外は、実施例2－1と同様に電解液を調製した。実施例2－4～2－16では、ECとEMCとDMCを3：3：4（体積比）で混合した非水溶媒に対してLiFSIを溶解させた後に、CMFと本発明における式（I）、（II）、（III）又は（IV）で表される化合物でのA、B、C、D、E及びFが、表6のCMF以外の化合物の種類欄に記載のA、B、C、D、E及びFである化合物を添加して電解液を調製した。調製した電解液におけるCMF、これらの化合物及びLiFSIの含有量は表6記載のとおりであり、実施例2－4～2－16はCMFに加えて本発明におけるホスホン酸エステル、炭酸エステル、シュウ酸エステル又はメタンスルホン酸エステルを添加した例である。表6のCMFの質量%及びCMF以外の化合物の質量%は、調製した電解液全体の質量に対するそれぞれの割合を表し、表6の電解質のM（mol/L）は、調製した電解液全体の体積に対するそれぞれの割合を表す。

[0054] [比較例 2-1 ~ 2-4]

CMF を添加しないで比較例 2-1 ~ 2-4 の電解液を調製した。比較例 2-1 では、CMF を添加しなかった以外は、実施例 2-1 と同様にして電解液を調製した。また、比較例 2-2 では、CMF にかえてギ酸オクチルを表 6 で示す含有量となるように添加した以外は、実施例 2-1 と同様にして電解液を調製した。比較例 2-3 では、CMF にかえて FEC を表 6 で示す含有量となるように添加した以外は、実施例 2-1 と同様にして電解液を調製した。比較例 2-4 では、CMF にかえて本願明細書の式 (1) で表される化合物における A 及び B を表 6 記載のとおりとした化合物を表 6 で示す含有量となるように添加した以外は、実施例 2-1 と同様にして電解液を調製した。

[0055] [耐腐食性の測定]

測定は、作用極 (Working electrode)、対極 (Counter electrode) 及び参照極 (Reference electrode) が、それぞれ Al、Li 及び Li である三極式ビーカーセルを用い、電解液として実施例 2-1 ~ 2-12 及び比較例 2-1 ~ 2-4 のそれぞれの電解液を用いた。測定の条件は、25℃、5 mV/秒、4.5 ~ 3.0 V、サイクリックボルタンメトリー (CV) で 10 サイクルまでの電流値を求めた。得られた電流値の 10 サイクル目 / 2 サイクル目 × 100% を数値化した。その結果を表 6 に示す。

[0056]

[表6]

	電解質及び溶媒	CMF	CMF以外の化合物		耐腐食性 (%)
		質量%	種類	質量%	
実施例2-1	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	無し	無し	93
比較例2-1	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	0	無し	無し	173
比較例2-2	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	0	ギ酸 n - オクチル	2.4	209
比較例2-3	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	0	FEC	1.7	230
比較例2-4	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	0	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ COOC ₂ H ₅	3.4	240
実施例2-2	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	無し	無し	19
実施例2-3	1.2M LIFS: [PC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	無し	無し	89
実施例2-4	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ CH ₃	2.6	22
実施例2-5	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH ₂ CN	2.7	19
実施例2-6	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	A:-CH ₂ CH ₃ , B:-CH=CH ₂	2.6	42
実施例2-7	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	A:-CH ₂ CH ₂ C≡N, B:-CH ₂ CH ₃	3	21
実施例2-8	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	A:-CH ₂ C≡CH, B:-CH ₂ CH ₃	2.9	74
実施例2-9	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	C:-CH ₃ , D:-CH ₂ CH ₂ C≡N	2	49
実施例2-10	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	C:-CH ₃ , D:-CH ₂ C≡CH	1.7	25
実施例2-11	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	E:-CH ₂ CH ₂ C≡N	3	83
実施例2-12	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	E:-CH ₂ C≡CH	2.1	76
実施例2-13	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	C:-CH ₃ , D:-CH(CH ₃)C≡N	2	34
実施例2-14	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	E:-CH(CH ₃)C≡N	3	82
実施例2-15	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	F:-CH ₂ C≡CH	2	74
実施例2-16	1.2M LIFS: [EC/EMC/DMC=3/3/4]	1.3	F:-CH(CH ₃)C≡N	3	79

[0057] 表6の結果から、電解液にCMFを添加した例（実施例2-1、2-2及び2-3）では、CMFを添加しなかった例（比較例2-1）に比べて、耐腐食性を表わす数値が減少し耐腐食性が向上した。さらに、CMFに加えて本発明におけるホスホン酸エステル、炭酸エステル、シュウ酸エステル及びメタンスルホン酸エステルから選ばれる化合物を添加した例（実施例2-4～2-16）では、耐腐食性を表わす数値が減少し耐腐食性が更に向上した。このように表6の結果から、CMFを用いることにより、耐腐食性を表わす数値が減少しLIBにおける耐腐食性を向上できることを見出した。また、CMFに補助的に本発明記載のホスホン酸エステル、炭酸エステル、シュウ酸エステル及びメタンスルホン酸エステルから選ばれる化合物を組み合わせることにより、耐腐食性を表わす数値が更に減少しLIBにおける耐腐食性を更に向上できることを見出した。

[0058] 一方、CMFと同じギ酸基を有する特許文献2記載のギ酸 n - オクチルを

添加した比較例 2-2、フッ素基を有する FEC を添加した比較例 2-3、同じホスホン酸骨格であっても本発明の範囲外の B が $-CH_2COOC_2H_5$ である比較例 2-4 の場合は、いずれも著しく耐腐食性が悪くなることが分かった。このことから、ギ酸基やホスホン酸骨格を有していればどれでもいい訳ではなく、特定の骨格との組み合わせが重要であると言える。

[0059] [実施例 3-1]

EC と PC と PS と EMC と DMC を 2 : 1 : 0.5 : 3 : 3.5 (体積比) で混合した非水溶媒に対して、 $LiFSI$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 及び $LiOSO_3CH_3$ を溶解させた。こうして得られた溶液に、CMF と本発明における式 (II) で表される化合物での C 及び D が、表 7 の CMF 以外の化合物の種類欄に記載の C 及び D である化合物を添加して電解液を調製した。調製した電解液における CMF 及び CMF 以外の化合物並びに $LiFSI$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiPO_2F_2$ 及び $LiOSO_3CH_3$ の含有量を表 7 記載のとおりとした。表 7 の CMF の質量%及び CMF 以外の化合物の質量%は、調製した電解液全体の質量に対するそれぞれの割合を表し、表 7 の電解質の M (mol/L) は、調製した電解液全体の体積に対するそれぞれの割合を表す。調製した電解液、表 7 に記載の正極活物質及び負極活物質を使用して実施例 1-1 と同様のコイン電池を作製し、電池特性を測定した。また、実施例 2-1 と同様の三極式ビーカーセルを作製し、耐腐食性を測定した。その結果を表 7 に示す。

[0060] [実施例 3-2]

PC と FEC と CMF を 1 : 1 : 8 (体積比) で混合した非水溶媒に対して、 $LiFSI$ を溶解させた。こうして得られた溶液に、本発明における式 (I) で表される化合物での A 及び B が、表 7 の CMF 以外の化合物の種類欄に記載の A 及び B である化合物を添加して電解液を調製した。調製した電解液における CMF、CMF 以外の化合物及び $LiFSI$ の含有量を表 7 記載のとおりとした。調製した電解液、表 7 に記載の正極活物質及び負極活物質を使用してコイン電池を作製した。負極活物質の導電材にアセチレンブラ

ック、結着剤にP V D Fを使用し、負極活物質と導電材と結着剤の質量比は85 : 10 : 5であり、溶媒にはN-メチルピロリドンを使用してスラリーを作製した。作成したスラリーをアルミ箔に塗布後、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極シートを得て、実施例3-1と同様のコイン電池を作製した。充放電条件は、45℃下、定電流及び定電圧の1Cレートで、上限電圧2.8Vまで充電し、次に1Cレートで下限電圧1.4Vまで放電に変更して電池特性を測定した。また、耐腐食性は実施例2-1と同様の三極式ビーカーセルを作製して測定した。その結果を表7に示す。

[0061] [表7]

	正極	負極	電解質及び溶媒	CMF	CMF以外の化合物		温度 (°C)	94% 特性 (%)	耐腐食性 (%)
				質量%	種類	質量%			
実施例3-1	NCM811	炭素	(0.7M LiFSI + 0.3M LiPF ₆ + 0.06M LiPO ₃ F ₂ + 0.04M LiOSO ₃ CH ₃) [EC/PC/PS/EMC/DMC=2/1/0.5/3/3.5]	3	C ₆ -CH ₃ Di-CH ₂ C≡CH	5	25	100	20
実施例3-2	NCM811	LTO	1M LiFSI [PC/FEC/CMF=1/1/2]	66	Ar-CH ₂ CH ₃ R-CH ₂ CN	5	45	100	15

[0062] 表7より、腐食性の高いL i F S Iの他にも、フッ素含有化合物のF E C、S O₃含有化合物の1, 3-プロパンスルトン (P S) を含んだ非水電解液であっても、サイクル特性や耐腐食性が改善されることを見出した。

[0063] [実施例4-1]

E CとE M CとD M Cを3 : 3 : 3 (体積比) で混合した非水溶媒に対して、L i F S I、L i P F₆及びL i O S O₃ C H₃を溶解させた。こうして得られた溶液に、CMFと本発明における式 (II) で表される化合物でのC及びDが、表8のCMF以外の化合物の種類欄に記載のC及びDである化合物を添加して電解液を調製した。調製した電解液におけるCMF及びCMF以外の化合物並びにL i F S I、L i P F₆の含有量を表8記載のとおりとした。表8のCMFの質量%及びCMF以外の化合物の質量%は、調製した電解液全体の質量に対するそれぞれの割合を表し、表8の電解質のM (m o l / L) は、調製した電解液全体の体積に対するそれぞれの割合を表す。調製した電解液、表8に記載の正極活物質及び負極活物質を使用して実施例1-1と同様のコイン電池を作製し、充放電条件は、25℃下、定電流及び定電圧

の1 Cレートで、上限電圧4.45 Vまで充電し、次に1 Cレートで下限電圧3.0 Vまで放電に変更して電池特性を測定した。また、実施例2-1と同様の三極式ビーカーセルを作製し、耐腐食性を測定した。その結果を表8に示す。

[0064] [実施例4-2]

EMCの一部をギ酸エチルに変更し、ECとEMCとDMCとギ酸エチルを3:2:4:1(体積比)で混合した非水溶媒に対して、LiFSI、LiPF₆及びLiOSO₃CH₃を溶解させた以外、実施例4-1と同様に電解液を調製して、電池特性及び耐腐食性を測定した。電解液中の各成分の含有量及び測定の結果を表8に示す。実施例4-2では、式(III)で表わされる化合物でのEが表8のCMF以外の化合物の種類欄に記載のEである化合物と、式(IV)で表わされる化合物でのFが表8のCMF以外の化合物の種類欄に記載のFである化合物とを添加した。

[0065] [表8]

	正極	負極	電解質及び溶媒	CMF	CMF以外の化合物		温度 (°C)	94% 特性 (%)	耐腐食性 (%)
				質量%	種類	質量%			
実施例4-1	LCO	銅箔	(0.7M LiFSI + 0.3M LiPF ₆ + 0.04M LiOSO ₃ CH ₃) {EC/EMC/DMC=3/3/4}	2	C-CH ₃ D-CH(CH ₃)C≡N スクシノニトリル HMDI	1 2 0%	25	100	19
実施例4-2	LCO	銅箔	(0.7M LiFSI + 0.3M LiPF ₆ + 0.04M LiOSO ₃ CH ₃) {EC/EMC/DMC/ギ酸エチル=3/2/4/1}	1	E-CH(CH ₃)C≡N F-CH ₂ C≡CH アジオニトリル DCC	1 1 2 0.5	25	100	26

[0066] [実施例4-3]

CMFをギ酸2-シアノエチル(CEF)に変更した以外、実施例4-2と同様に電解液を調製して、電池特性及び耐腐食性を測定した。電解液中の各成分の含有量及び測定の結果を表9に示す。

[0067]

[表9]

	正極	負極	電解液組成（容積比）	CEP （wt%）	CEP以外の化合物	添加量 （wt%）	温度 （℃）	サイクル特 性 （％）	耐腐食性 （％）
実施例4-3	LCO	炭素	(0.7M LiFSI+0.3M LiPF ₆ +0.03M LiD ₂ SO ₃ CH ₃) [EC/EMC/DAC/ギ酸エチル=3/2/4/3]	1	E-CH(CH ₃)C≡N E-CH ₂ C=CH アジポニトリル DSC	1 1 2 0.5	25	100	32

[0068] 表8及び表9より、上限電圧4.45Vの高電圧にした電池であっても、サイクル特性や耐腐食性が改善されることを見出した。表7～表9の結果から、車載用電池のような多くの数のLIBを使用する場合においても、長期間、優れたサイクル特性や耐腐食性を有することが予想される。

産業上の利用可能性

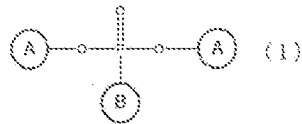
[0069] 本発明の非水電解液を用いることにより、電池のサイクル特性などの電池特性に優れ、耐腐食性のような安全性も兼ね備えることが可能になった。この本発明により、車載用電池のような多数のリチウムイオン二次電池を長期間使用する場合における本発明の貢献の大きさは計り知れない。

請求の範囲

[請求項1] 非水溶媒に電解質が溶解されたりチウムイオン二次電池用電解液であって、ギ酸シアノメチル及び／又はギ酸2-シアノエチルを含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用電解液。

[請求項2] 下記式（I）で表わされるホスホン酸エステル化合物：

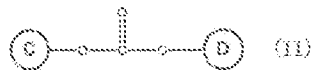
[化1]



（式中、AとBはそれぞれ独立して、Aはメチル基、エチル基、2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わし、Bはメチル基、エチル基、ビニル基又はシアノメチル基を表わす。）

下記式（II）で表わされる炭酸エステル化合物：

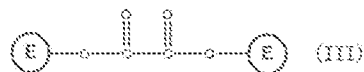
[化2]



（式中、CとDはそれぞれ独立して、Cはメチル基又はエチル基を表わし、Dは2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わす。）

下記式（III）で表わされるシュウ酸エステル化合物：

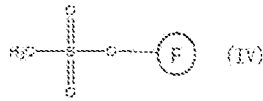
[化3]



（式中、Eは2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わす。）及び

下記式（IV）で表わされるメタンスルホン酸エステル化合物：

[化4]



(式中、Fは2-シアノエチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-プロピル基又は2-プロピニル基を表わす。) からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用電解液。

[請求項3]

式(I)で表わされるホスホン酸エステル化合物、式(II)で表わされる炭酸エステル化合物、式(III)で表わされるシュウ酸エステル化合物及び式(IV)で表わされるメタンスルホン酸エステル化合物の合計含有量が0.01～10質量%であることを特徴とする請求項2記載のリチウムイオン二次電池用電解液。

[請求項4]

正極、負極、セパレータ及び請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用電解液を備えるリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/017566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i

FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M10/0569

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)

H01M10/0567; H01M10/052; H01M10/0569

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2000-243442 A (MITSUI CHEMICALS INC) 08 September 2000 (2000-09-08) claim 1, paragraphs [0013]-[0014], [0024]-[0037]	1, 4
A		2-3
A	JP 2000-113906 A (SUNSTAR ENGINEERING INC) 21 April 2000 (2000-04-21)	1-4
A	JP 2007-534122 A (DEGUSSA AG) 22 November 2007 (2007-11-22)	1-4
A	WO 2010/018814 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 18 February 2010 (2010-02-18)	1-4



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

11 July 2023

Date of mailing of the international search report

25 July 2023

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/JP2023/017566

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2000-243442	A	08 September 2000	(Family: none)	
JP	2000-113906	A	21 April 2000	(Family: none)	
JP	2007-534122	A	22 November 2007	US 2007/0212615 A1	
				WO 2005/104288 A1	
				DE 102004018929 A	
				KR 10-2006-0135958 A	
				CN 1973397 A	
WO	2010/018814	A1	18 February 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01M10/0569		
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）） H01M10/0567; H01M10/052; H01M10/0569 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2000-243442 A（三井化学株式会社）08.09.2000（2000-09-08） 請求項1、段落0013-0014, 0024-0037	1, 4 2-3
A	JP 2000-113906 A（サンスター技研株式会社）21.04.2000（2000-04-21）	1-4
A	JP 2007-534122 A（デグサ ゲーエムベアハー）22.11.2007（2007-11-22）	1-4
A	WO 2010/018814 A1（宇部興産株式会社）18.02.2010（2010-02-18）	1-4
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 11.07.2023	国際調査報告の発送日 25.07.2023	
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） 小森 利永子 4X 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/JP2023/017566

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2000-243442	A	08.09.2000	(ファミリーなし)			
JP	2000-113906	A	21.04.2000	(ファミリーなし)			
JP	2007-534122	A	22.11.2007	US	2007/0212615	A1	
				WO	2005/104288	A1	
				DE	102004018929	A	
				KR	10-2006-0135958	A	
				CN	1973397	A	
WO	2010/018814	A1	18.02.2010	(ファミリーなし)			