

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/166912 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01G 11/64* (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01G 11/60 (2013.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01G 11/62 (2013.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082105
- (22) 国際出願日: 2015 年 11 月 16 日(16.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-084921 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 島本 圭 (SHIMAMOTO, Kei); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 岸田 陽介 (KISHIDA, Yousuke); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 片岡 誠, 外 (KATAOKA, Makoto et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE, AND LITHIUM-ION SECONDARY CELL AND LITHIUM-ION CAPACITOR IN WHICH SAME IS USED

(54) 発明の名称: 非水電解液、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタ

(57) Abstract: (1) A nonaqueous electrolyte in which lithium hexafluorophosphate is dissolved in a nonaqueous solvent containing a cyclic carbonate and a chain carbonate, wherein the nonaqueous electrolyte is characterized by containing a C2 or greater chain ether compound that has a methoxy group and is a lithium difluorophosphate dissolution aid, the ratio (vol%/mass%) of the amount (mass%) of lithium difluorophosphate in the nonaqueous electrolyte and the proportion (vol%) of the dissolution aid in relation to the total volume of the nonaqueous solvent being 0.1-5, and the lithium difluorophosphate being dissolved in an amount of 1.2 mass % or greater at 25°C; and (2) a lithium-ion secondary cell and a lithium-ion capacitor characterized in that the nonaqueous electrolyte is used therein. The nonaqueous electrolyte has excellent output characteristics and high-temperature cycle characteristics, and makes it possible to minimize the amount of eluted metal.

(57) 要約: (1) 環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤であるメトキシ基を有する炭素数 2 以上の鎖状エーテル化合物を含み、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量 (質量%) と非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合 (体積%) との比 (体積%/質量%) が 0.1 以上 5 以下であり、25℃においてジフルオロリン酸リチウムが 1.2 質量% 以上溶解していることを特徴とする非水電解液、並びに (2) 前記非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタである。この非水電解は、出力特性、高温サイクル特性に優れ、金属溶出量を抑制できる。

WO 2016/166912 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解液、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる非水電解液、並びにその非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車やハイブリッドカー等の自動車用電源、アイドリングストップ用のリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタが注目されている。

[0003] リチウム二次電池の電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネートに、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の電解質を溶解させた非水電解液が用いられている。

こうしたリチウム二次電池の負荷特性、サイクル特性等の電池特性を改良するために、これらの非水電解液に用いられる非水系溶媒や電解質について種々の検討がなされている。

[0004] 例えば、特許文献1には、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、アセトニトリル等の 25°C で液体であり、誘電率が5以上、粘性率が 0.6 cP 以下のヘテロ元素を含む骨格を有する化合物と、ジフルオロリン酸リチウム（ LiPO_2F_2 ）を含有する電解液が、高温保存時における電池特性の劣化を抑制すると記載されている。しかしながら、ジメトキシエタンとジフルオロリン酸リチウムの混合比率についての検討はなされていない。またジメトキシエタンの好適な混合量の記載もなく、ジフルオロリン酸リチウムの溶解性に関する検討もなされていない。

また、特許文献2には、ジフルオロリン酸リチウムを含む非水電解液が開示されており、その実施例3には、ジフルオロリン酸リチウムを4.6質量%添加した例が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-277002号

特許文献2：特開2008-222484号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 非水系電解液にジフルオロリン酸リチウムを含有させると、高温保存特性やサイクル特性をある程度向上させることができるが、出力特性の向上効果はまだ不十分であるという問題点があった。

特許文献1では、ジフルオロリン酸リチウムとジメトキシエタン等を混合しているが、好適な混合割合についての記載もなく、単に電解液の粘度を下げるために添加しているに過ぎない。

ハイブリッドカーや電気自動車では、出力特性の向上への要求がますます高くなってきており、従来の溶解度を大きく上回る量のジフルオロリン酸リチウムを均一に完全溶解させることができる技術があれば、出力特性も更に高度なレベルまで引き上げることができる。

特許文献2の実施例3では、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む非水電解液中に4.6質量%のジフルオロリン酸リチウムを添加している。しかし、これではジフルオロリン酸リチウムを均一に完全溶解させることはできない。また、特許文献2には、ジメトキシエタンとジフルオロリン酸リチウムを組み合わせる旨の記載は全くない。

上記背景技術に鑑みて、本発明は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる非水系電解液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

[0007] 本発明者は、上記課題について鋭意研究した結果、非水系電解液に、メトキシ基を有する炭素数2以上の鎖状エーテル化合物からなるジフルオロリン酸リチウム溶解助剤を用いることにより、従来の溶解度を大きく上回る量のジフルオロリン酸リチウムを非水電解液中に均一に完全溶解させることができることを見出した。そして、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性にも優れた電解液組成領域を見出すことができ、本発明を完成した。

[0008] すなわち本発明は、下記の(1)～(3)を提供するものである。

(1) 環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、

ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤であるメトキシ基を有する炭素数2以上の鎖状エーテル化合物を含み、特にジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上を含み、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量(質量%)と非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合(体積%)との比(体積%/質量%)が0.1以上5以下であり、25℃においてジフルオロリン酸リチウムが1.2質量%以上溶解していることを特徴とする非水電解液。

(2) 前記(1)に記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

(3) 前記(1)に記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる非水電解液、並びにその非水電解液を含むリチウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタを提供することができる。

また、本発明の非水電解液はサイクル特性等の電気化学特性に優れたリチ

ウムイオン二次電池及びリチウムイオンキャパシタを提供できるため、省エネルギー効果を有する。

発明を実施するための形態

[0010] 〔非水電解液〕

本発明の非水電解液は、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（電解質塩： LiPF_6 ）が溶解されている非水電解液であって、ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤（以下、単に「溶解助剤」ともいう）として、メトキシ基を有する炭素数2以上の鎖状エーテル化合物を含み、特にジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上を含み、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）と非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）との比（体積％／質量％）が0.1以上5以下であり、25℃においてジフルオロリン酸リチウムが1.2質量％以上溶解していることを特徴とする。

前記の比（体積％／質量％）は、出力特性向上と金属溶出抑制のバランスの観点から、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4以上であり、その上限は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2.6以下、更に好ましくは2.5以下である。

また、25℃の非水電解液中に溶解しているジフルオロリン酸リチウム量の下限は、好ましくは1.5質量％以上、より好ましくは1.7質量％以上、更に好ましくは1.9質量％以上である。また、その上限は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性の向上と金属溶出抑制のバランスの観点から、好ましくは10質量％以下、より好ましくは7質量％以下、更に好ましくは5質量％以下、更に好ましくは4質量％以下、特に好ましくは2.5質量％以下である。

[0011] 本発明の非水電解液が、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる理由は必ずしも明らかではない

が、以下のように考えられる。

本発明の非水電解液は、ジフルオロリン酸リチウムと、メトキシ基を有する炭素数2以上の鎖状エーテル化合物、特にトリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上をジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として特定の比率で含有している。前記溶解助剤はジフルオロリン酸リチウムと強く相互作用し、正極表面で分解し正極上に耐熱性の高い強固な被膜を形成する。前記溶解助剤とジフルオロリン酸リチウムは5座配位の錯体を形成することが考えられ、該錯体が従来の非水電解液中に溶け込むジフルオロリン酸リチウム量よりも数倍多く存在しているために、前記溶解助剤やジフルオロリン酸リチウムがそれぞれ単独で存在した場合には見られない効果を発揮し、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性を向上させると同時に、正極等からの金属溶出を抑制することができると考えられる。

[0012] (非水電解液の調製方法)

本発明の非水電解液であって、ジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤との混合割合は上記の比率である。ジフルオロリン酸リチウムを25℃の非水電解液中に1.2質量%以上溶解させる場合、非水溶媒を混合し、これに電解質塩及び該非水電解液に対して溶解助剤とジフルオロリン酸リチウムを添加する方法では、ジフルオロリン酸リチウムを完全に溶解させることが困難である。そのため、予めジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を後述する特定のモル比になるように混合させた液体組成物を調製し、前記組成物を非水電解液に添加する方法を用いることが好ましい。

前記方法を用いると、ジフルオロリン酸リチウムを非水電解液中に完全に溶解させることが可能であり、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合のサイクル特性、サイクル後の出力特性、及び正極等からの金属溶出抑制効果が低下するおそれが少なくなる。

[0013] 溶解助剤は、メトキシ基を有する炭素数2以上の鎖状エーテル化合物であるが、メトキシ基を2個以上有する鎖状エーテル化合物であることが好まし

く、メトキシ基を2個以上、炭素原子を4個以上、水素原子を10個以上、酸素原子を2個以上含有する鎖状エーテル化合物であることがより好ましく、メトキシ基を2個以上、炭素原子を8個以上、水素原子を10個以上、酸素原子を4個以上含有する特定の鎖状エーテル化合物であることが更に好ましい。

溶解助剤の分子量は、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性の観点から、好ましくは80以上、より好ましくは90以上、更に好ましくは120以上、より更に好ましくは140以上であり、その上限は、好ましくは260以下、より好ましくは240以下、更に好ましくは230以下である。

溶解助剤の具体例としては、アルキレングリコールジメチルエーテル及びジメトキシエタンから選ばれる1種以上が挙げられる。また、アルキレングリコールジメチルエーテルにおけるアルキレングリコール基としては、トリエチレングリコール基、テトラエチレングリコール基が好ましい。

溶解助剤の好ましい具体例としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグラ임と同じ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、及びジメトキシエタンから選ばれる1種以上が挙げられるが、特に好ましくはトリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上である。

[0014] トリエチレングリコールジメチルエーテルはその分子内に4つの酸素原子を有するため、単一分子で Li^+ イオンに酸素原子が4座配位し、更にカウンターのアニオンを含めると5座配位することで安定化し、ジフルオロリン酸リチウム（ LiPO_2F_2 ）の溶解性が向上すると考えられる。また、テトラエチレングリコールジメチルエーテルはその分子内に5つの酸素原子を有するため、単一分子で Li^+ イオンに酸素原子が同様に4座配位することで安定化し、更にカウンターのアニオンを含めると5座配位することで安定化し（テトラエチレングリコールジメチルエーテル中の残り1つの酸素分子は配位に寄与しない。）、ジフルオロリン酸リチウムの溶解性が向上すると考えら

れる。

ジメトキシエタンやジエチレングリコールジメチルエーテルは、 Li^+ イオンに2分子が配位する。2分子で Li^+ イオンに配位する場合、配位する2分子間の立体反発があるため、配位構造の安定性が1分子で配位できるトリエチレングリコールジメチルエーテルやテトラエチレングリコールジメチルエーテルに比べて劣ることになるため、ジメトキシエタンやジエチレングリコールジメチルエーテルは、トリエチレングリコールジメチルエーテルやテトラエチレングリコールジメチルエーテルに比べて、 LiPO_2F_2 の溶解性が劣ると考えられる。

[0015] なお、ジメトキシエタンの両末端のメチル基がエチル基に代わったジエトキシエタンでは、2分子間の立体反発が更に大きくなり、2分子が安定に配位できないため、 LiPO_2F_2 の溶解性が大幅に低下すると考えられる。

配位構造の不安定性は、配位する分子が1分子の場合の立体反発よりも2分子の場合の立体反発の方がより大きくなるため、非水電解液中の錯体の安定性は、ジメトキシエタン2分子 $\ll$ テトラエチレングリコールジメチルエーテル $\ll$ トリエチレングリコールジメチルエーテルの順に高くなると考えられる。この結果、 LiPO_2F_2 の溶解性は、用いる溶解助剤が、ジエチレングリコールジメチルエーテル2分子 $\ll$ ジメトキシエタン2分子 $\ll$ テトラエチレングリコールジメチルエーテル $\leq$ トリエチレングリコールジメチルエーテルの順で大きくなると考えられる。

以上のことから、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上を用いると、ジフルオロリン酸リチウムの混和性が格段に向上するという特有の効果を奏すると考えられる。

[0016] 非水電解液中の溶解助剤の含有量は、非水電解液中で、好ましくは1.1質量%以上、より好ましくは1.2質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上である。またその上限は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは4質量%以

下である。非水電解液中の溶解助剤が1.1質量%以上であれば、正極等からの金属溶出を抑制することができ、10質量%以下であると、高温サイクル後の出力特性が低下するおそれもないので好ましい。

[0017] <〔溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム〕のモル比>

本発明の非水電解液においては、非水電解液中にジフルオロリン酸リチウムを完全に溶解させるため、予めジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定のモル比になるように混合させた液体組成物を調製しておくことが好ましい。

溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対するモル比〔溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム〕は、好ましくは0.1以上、2.5以下である。前記モル比が2.5以下であると、ジフルオロリン酸リチウムに対して溶解助剤が過剰になり過ぎず、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性が低下しないため望ましい。

溶解助剤がジメトキシエタンの場合、前記モル比は、好ましくは0.5以上、好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上である。また、その上限は、好ましくは2.4以下、より好ましくは2.3以下、更に好ましくは2以下である。

溶解助剤がトリエチレングリコールジメチルエーテル又はテトラエチレングリコールジメチルエーテルの場合、前記モル比は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.4以上、更に好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上である。また、その上限は、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下である。

[0018] <〔溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム〕の質量比>

本発明の非水電解液において、溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比〔溶解助剤／ジフルオロリン酸リチウム〕は、0.1以上5以下である。前記質量比が5以下であるとジフルオロリン酸リチウムに対して溶解助剤が過剰になり過ぎず、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性が低下しないため望ましい。

溶解助剤がジメトキシエタンの場合、前記質量比は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1以上、更に好ましくは1.5以上である。その上限は、好ましくは2.3以下、より好ましくは2以下である。

溶解助剤がトリエチレングリコールジメチルエーテル又はテトラエチレングリコールジメチルエーテルの場合、前記質量比は、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上である。その上限は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは2以下、更に好ましくは1.5以下、更に好ましくは1以下である。

[0019] 〔非水溶媒〕

本発明の非水電解液に使用される非水溶媒は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有する。環状カーボネートと鎖状カーボネートの両者が含まれると広い温度範囲、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性を相乗的に向上できる。

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

[0020] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）、及びビニレンカーボネート（VC）から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

環状カーボネートの組み合わせとしては、ECとVCの組み合わせ、ECとFECの組み合わせ、PCとVCの組み合わせが特に好ましい。

[0021] また、非水溶媒が、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含むと電極上に形成される被膜の安定性が増し、蓄電デバイスを高温、高電圧で使用した場合のサイクル特性、サイクル後の出力特性、及び正極等からの金属溶出抑制効果が向上するので好ましく、エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートの含有量は、非水溶媒の総体積に対し、好ましくは3体積%以上、より好ましくは5体積%

以上、更に好ましくは7体積%以上であり、また、その上限としては、好ましくは45体積%以下、より好ましくは40体積%以下、更に好ましくは35体積%以下である。

[0022] 鎖状カーボネートとしては、非対称鎖状カーボネート、対称鎖状カーボネートが挙げられる。

非対称鎖状カーボネートとしては、メチルエチルカーボネート（MEC）が好ましく、対称鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、及びジエチルカーボネート（DEC）から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

本発明においては、更に鎖状カルボン酸エステルを含むことが好ましい。

鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸エチル（EA）、メトキシ酢酸メチル、及びメトキシ酢酸エチルから選ばれる1種又は2種以上が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。

前記鎖状エステル（鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルの組み合わせ）の中でも、MECと酢酸エステルとの組み合わせような、非対称でかつエトキシ基を含有する組み合わせが好ましく、特にMECと酢酸エチルとの組み合わせが好ましい。

[0023] 鎖状カーボネートの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60～90体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が60体積%以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、90体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して広い温度範囲、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルを含む概念として鎖状エステルを考えたとき、鎖状エステルの含有量は、前記の鎖状カーボネートの含有量と同じである。

鎖状エステルの中でも酢酸エチル（EA）が占める体積の割合は、非水溶媒中に1体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましい。その上限と

しては、10体積%以下が好ましく、8体積%以下がより好ましく、6体積%以下が更に好ましい。

非対称鎖状カーボネートはエチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。

上記の場合に、高温、高電圧下での正極等からの金属溶出を抑制することができ、かつサイクル後の出力特性も向上するので好ましい。

環状カーボネートと鎖状エステル割合は、広い温度範囲、特に高温での電気化学特性向上の観点から、（環状カーボネート量／鎖状エステル量）の体積比は、10／90～45／55が好ましく、15／85～40／60がより好ましく、20／80～35／65が更に好ましい。ここで、鎖状エステル量とは、鎖状カーボネートのみを使用する場合は、鎖状カーボネートの量であり、鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルの両者を使用する場合は、鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルの合計量である。

[0024] 〔電解質塩〕

本発明に使用される電解質塩としては、リチウム塩が好適に挙げられる。

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、及び LiPO_2F_2 から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、 LiPF_6 が更に好ましい。

リチウム塩の濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.8M以上が好ましく、1.0M以上がより好ましく、1.2M以上が更に好ましい。またその上限は、1.6M以下が好ましく、1.5M以下がより好ましく、1.4M以下が更に好ましい。

電解質塩において、ジフルオロリン酸リチウム(LiPO_2F_2)を用いる場合、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比($\text{LiPF}_6/\text{LiPO}_2\text{F}_2$)は3以上であることが好ましく、4以上がより好ましく、5以上が更に好ましい。また、その上限は12以下が好ましく、11以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。

[0025] 〔非水電解液の製造〕

本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解させた非水電解液に対して、ジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定の混合比率で混合した液体組成物を添加する方法と、非水電解液に対してジフルオロリン酸リチウムと溶解助剤を特定の混合比率になるように添加する方法により得ることができる。

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

[0026] 本発明の非水電解液は、下記の第1、第2の蓄電デバイスに使用することができ、非水電解質として、液体状のものだけでなくゲル化されているものも使用し得る。更に本発明の非水電解液は固体高分子電解質用としても使用できる。中でも電解質塩にリチウム塩を使用する第1の蓄電デバイス用（即ち、リチウム電池用）又は第2の蓄電デバイス用（即ち、リチウムイオンキャパシタ用）として用いることが好ましく、リチウム電池用として用いることがより好ましく、リチウム二次電池用として用いることが更に好ましい。

[0027] 〔第1の蓄電デバイス（リチウム二次電池）〕

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている前記非水電解液からなる。非水電解液以外の正極、負極等の構成部材は特に制限なく使用できる。

例えば、リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる1種又は2種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種単独で用いるか又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、及びCuから選ばれる1種又は2種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ ）、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ （0

、 $0.1 < x < 1$ ）、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体、及び $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ から選ばれる1種以上が好適に挙げられ、2種以上がより好適である。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

[0028] これらの中では、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 （Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属）との固溶体のような4.4V（正極のLi基準の電位は4.5V）以上で使用可能なりチウム複合金属酸化物がより好ましく、Niの含有量が多い $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ が特に好ましい。NiやMnを含む正極を用いた場合、正極からNiやMnが金属イオンとなって溶出する量が増加し、負極に析出したNiやMnの触媒効果により負極上での電解液の分解が促進され、高温サイクル特性等の電気化学特性が低下する。しかしながら、本発明の非水電解液を用いた蓄電デバイスでは、特に高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性等の電気化学特性の低下や正極からの金属溶出を抑制することができるので好ましい。

[0029] 正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、及びカーボンナノチューブから選ばれる1種又は2種以上の炭素材料が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックとカーボンナノチューブを適宜混合して用いてもよい。

導電剤の正極合剤への添加量は、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～5質量%である。

[0030] 正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、又はエチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤と混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン等の高沸点溶剤を加えて混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス板等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

正極の集電体を除く部分の密度は、通常は1.5 g/cm³以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは2 g/cm³以上、より好ましくは3 g/cm³以上、更に好ましくは3.6 g/cm³以上である。なお、その上限としては、4 g/cm³以下が好ましい。

[0031] リチウム二次電池用負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、（002）面の面間隔が0.37 nm以上の難黒鉛化炭素や、（002）面の面間隔が0.34 nm以下の黒鉛等〕、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、Li₄Ti₅O₁₂等のチタン酸リチウム化合物等から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましい組合せは、黒鉛とケイ素、又は黒鉛とケイ素化合物である。

負極活物質として、黒鉛とケイ素、又は黒鉛とケイ素化合物を組み合わせる用いる場合、全負極活物質中のケイ素及びケイ素化合物の含有量は、好ましくは1～45質量%、より好ましくは、2～15質量%である。該含有量が、前記範囲であると、本発明に係るリチウム二次電池の電気化学特性の低下や電極厚みの増加を抑制しつつ高容量化できるので好ましい。

[0032] その他のリチウム二次電池用負極活物質としてはチタンを含む酸化物が好ましく、Li₄Ti₅O₁₂等のスピネル構造を有するチタン酸リチウム化合物が更に好ましい。チタンを含む酸化物を負極活物質と本発明の非水電解液を

用いると、リチウムイオン二次電池の高温でのサイクル特性、サイクル後の出力特性を一段と向上させることができるので好ましい。

また、導電助剤として、カーボンナノチューブを用いると、上記効果が一段と発揮され易くなるので好ましい。

チタンを含む酸化物の比表面積は、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0033] 負極は、上記の正極の作製と同様な導電剤、結着剤、高沸点溶剤を用いて混練して負極合剤とした後、この負極合剤を集電体の銅箔等に塗布して、乾燥、加圧成型した後、 50°C ～ 250°C 程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製することができる。

負極の集電体を除く部分の密度は、通常は $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり、電池の容量を更に高めるため、好ましくは $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。なお、その上限としては、 $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましい。

[0034] 電池用セパレータとしては、特に制限はないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィンの単層又は積層の微多孔性フィルム、織布、又は不織布等を使用できる。ポリオレフィンの積層としては、ポリエチレンとポリプロピレンの積層が好ましく、中でもポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造がより好ましい。

セパレータの厚みは、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上であり、また、その上限は、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。

[0035] リチウム電池の構造には特に限定はなく、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、又はラミネート電池等を適用できる。

[0036] 本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が 4.2 V 以上、特に 4.3 V 以上の場合にも広い温度範囲での電気化学特性に優れ、更に、 4.4 V 以上においても特性は良好である。放電終止電圧は、通常 2.8 V 以上

、更には2.5 V以上とすることができるが、本発明におけるリチウム二次電池は、2.0 V以上とすることができる。電流値については特に限定されないが、通常0.1～30 Cの範囲で使用される。また、本発明におけるリチウム電池は、-40～100℃、好ましくは-10～80℃で充放電することができる。

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

[0037] 〔第2の蓄電デバイス（リチウムイオンキャパシタ）〕

本発明の第2の蓄電デバイスは、本発明の非水電解液を含み、負極であるグラファイト等の炭素材料へのリチウムイオンのインターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵する蓄電デバイスであり、リチウムイオンキャパシタ（LIC）と呼ばれる。正極は、例えば活性炭電極と電解液との間の電気二重層を利用したものや、 π 共役高分子電極のドーピング／脱ドーピング反応を利用したもの等が挙げられる。電解液には少なくともLiPF₆等のリチウム塩が含まれる。

リチウムイオンキャパシタは、負極材料として活性炭の代わりに予めチタン酸リチウムやリチウムイオンが吸蔵又はドーピングされた炭素材料を用いることで、負極電位が通常の電気二重層キャパシタよりも低く保つことができる。そのため、セルの使用電圧範囲を広くとることができる。

本発明の非水電解液を用いれば、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れたリチウムイオンキャパシタを提供することができる。

実施例

[0038] 調製例1～9

〔ジフルオロリン酸リチウムと各種溶媒（溶解助剤）の組成物の調製〕

ジフルオロリン酸リチウムに対し、表1に記載の溶媒のモル比が、それぞれ1.5、2.5、7、10になるように混合し、アルゴン雰囲気下室温で

6時間攪拌し調製した。

ジフルオロリン酸リチウムの溶け残りがなく完全に均一な液体組成物が得られた場合は○（調製可）とし、ほぼ均一な液体組成物が得られた場合は△（調製可）とし、ジフルオロリン酸リチウムが溶け残っている場合は×（調製不可）とした。

結果を表1に示す。

[0039] [表1]

表 1

	溶 媒（溶解助剤）		溶媒/LiPO ₂ F ₂ （モル/モル）の混和性			
	種類	分子量	1.5	2.5	7	10
調製例1	ジメトキシエタン	90	△	○	○	○
調製例2	ジエチレングリコールジメチルエーテル	134	×	×	×	○
調製例3	トリエチレングリコールジメチルエーテル	178	○	○	○	○
調製例4	テトラエチレングリコールジメチルエーテル	222	○	○	○	○
調製例5	ジエトキシエタン	118	×	×	×	×
調製例6	テトラヒドロフラン	72	×	×	×	×
調製例7	1,3-ジオキソラン	74	×	×	×	×
調製例8	アセトニトリル	41	×	×	×	×
調製例9	プロピオニトリル	55	×	×	×	×

[0040] 表1から、溶媒（溶解助剤）として、トリエチレングリコールジメチルエーテル、及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルを用いた場合は、広範囲でジフルオロリン酸リチウムとの均一な液体組成物を調製することができることが分かる。また、溶媒として、ジメトキシエタン、及びジエチレングリコールジメチルエーテルを用いた場合は、特定の範囲で、ジフルオロリン酸リチウムとの均一な液体組成物を調製することができた。

また、調製例5～9より、ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の特許文献1に記載されている誘電率が5以上であり粘性率が0.6 cP以下である溶媒や、環状エーテル化合物等は、ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として適さないことが判明した。

[0041] 実施例1～12、25、参考例13～24、及び比較例1～4

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 94 質量%、アセチレンブラック（導電剤）3 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3 質量%を1-メチル-2-ピロリドンに溶かせておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作製した。正極の集電体を除く部分の密度は 3.6 g/cm^3 であった。

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

また、この電極シートを用いてX線回折測定した結果、黒鉛結晶の（110）面のピーク強度 $I(110)$ と（004）面のピーク強度 $I(004)$ の比 $[I(110)/I(004)]$ は0.1であった。

そして、上記で得られた正極シート、微多孔性ポリエチレンフィルム製セパレータ、上記で得られた負極シートの順に積層し、室温で10分間攪拌して、表2及び表3に記載の組成に調製した非水電解液を加えて、ラミネート型電池を作製した。

[0042] 〔高温サイクル特性の評価〕

上記の方法で作製したラミネート型電池を用いて 50°C の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.4V（正極のLi基準の電位は4.5V）まで3時間充電し、次に1Cの定電流下、放電電圧3.0Vまで放電することを1サイクルとし、これを200サイクルに達するまで繰り返した。そして、下記の式によりサイクル後の放電容量維持率を求め、高温サイクル特性を評価した。

放電容量維持率（%）＝（200サイクル目の放電容量／1サイクル目の

放電容量) × 100

[0043] [高温サイクル後の出力特性の評価]

高温サイクル後のラミネート電池を25℃の恒温槽中、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.4Vまで3時間充電し、次に1Cの定電流下、放電電圧3.0Vまで放電した(1C容量)。その後、1Cの定電流及び定電圧で、終止電圧4.4Vまで3時間充電を行い、5Cの定電流下、放電電圧3.0Vまで放電した(5C容量)。その容量比(5C容量/1C容量)をサイクル後の出力特性とした。

高温サイクル後の出力特性は、比較例2-1の出力特性を100%としたときを基準とし、相対的な出力特性を評価した。

[0044] [高温サイクル後の金属溶出量の評価]

高温サイクル後の金属溶出量は負極上に電析した金属量を同定することで求めた。負極上に電析した金属量は高温サイクル後のラミネート電池を解体し、洗浄した負極シートを酸で溶解させた後、ICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分光分析法(株式会社日立ハイテクサイエンス製、「SPS3520UV」使用)により、Ni、Mn及びCo量の合計の金属溶出量を分析した。

金属溶出量は、比較例1のNi、Mn及びCoの合計の金属溶出量を100%としたときを基準とし、相対的な金属溶出量を評価した。

電池の作製条件及び電池特性を表2、表3に示す。

なお、表2、表3において、「 LiPO_2F_2 の溶解量」は、非水電解液中の含有量と同義であり、表4、表5においても同様である。 LiPO_2F_2 が完全に溶解していることは、目視により確認した。

また、表3中の実施例24のEAは、酢酸エチルである。

[0045]

[表2]

表 2

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	LiPO2F2 の溶解量 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (モル比)	溶解助剤 (体積%)/ LiPO2F2 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (質量比)	LiPF6/ LiPO2F2 (質量比)	放電 容量 維持率 (%)	出力 特性 (%)	金属 溶出量 (%)
実施例 1	1.2M LiPF6 EC/MEC (30/70)	トリエチレン グリコール ジメチル エーテル	3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	74	133	68
実施例 2	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.6	1.5	1	2.2	1.7	9.7	78	137	65
実施例 3	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	80	140	63
実施例 4	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		5.1	3	1	2.1	1.7	4.8	72	131	71
実施例 5	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		8.5	5	1	2.0	1.7	2.9	70	129	75
実施例 6	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1.7	2	0.5	1.1	0.9	7.3	76	134	66
実施例 7	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.3	2	0.7	1.5	1.2	7.3	78	138	64
実施例 8	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		4	2	1.2	2.5	2.0	7.3	73	132	68
実施例 9	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		5.1	2	1.5	3.2	2.6	7.3	71	129	70
実施例 10	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		6	2	1.8	3.7	3.0	7.3	69	127	72
実施例 11	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.6	3	0.5	1.1	0.9	4.8	79	139	62
実施例 12	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	テトラエチレン グリコール ジメチル エーテル	3	1.5	1	2.6	2.0	9.7	76	135	72

[0046]

[表3]

表 3

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	LiPO2F2 の溶解量 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (モル比)	溶解助剤 (体積%) /LiPO2F2 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (質量比)	LiPF6/ LiPO2F2 (質量比)	放電 容量 維持率 (%)	出力 特性 (%)	金属 溶出量 (%)
参考例 13	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	ジメトキシ エタン	2.5	1.5	2	2.4	1.7	9.7	75	134	75
参考例 14	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	76	135	71
参考例 15	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		5.0	3	2	2.4	1.7	4.8	70	130	83
参考例 16	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		8.4	5	2	2.3	1.7	2.9	68	126	85
参考例 17	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		0.9	2	0.5	0.7	0.5	7.3	72	131	79
参考例 18	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		1.7	2	1	1.3	0.9	7.3	73	133	77
参考例 19	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2	2	1.2	1.5	1.0	7.3	74	133	75
参考例 20	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.7	2	1.6	2.0	1.4	7.3	75	134	73
参考例 21	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		3.7	2	2.2	2.7	1.9	7.3	69	128	85
参考例 22	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		4.1	2	2.4	2.9	2.1	7.3	66	125	87
参考例 23	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)		2.6	3	1	1.3	0.9	4.8	75	134	76
参考例 24	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC/EA (29/1/42/25/3)		3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	81	137	70
実施例 25	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	TG* (1.7wt%) + ジメトキシ エタン (1.7wt%)	3.4	2	1.5	2.2	1.7	7.3	80	139	69
比較例 1	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	-	-	-	-	-	-	8.4	57	100	100
比較例 2	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	-	-	1	-	-	-	14.5	62	115	98
比較例 3	1.2M LiPF6 EC/VC/DMC/MEC (29/1/45/25)	ジメトキシ エタン	1.7	1	2	2.5	1.7	14.5	64	120	97
比較例 4	1M LiPF6 EC/MEC/DME (30/65/5)	ジメトキシ エタン	3.7	0.5	4.5	10	7.4	29.0	60	105	96

*TG: トリエチレングリコールジメチルエーテル

[0047] 実施例 26、参考例 27、及び比較例 5

実施例 1 及び比較例 1 で用いた正極活物質に変えて、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ (正極活物質) を用いて、正極シートを作製した。非晶質炭素で被覆され

た $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 94 質量%、アセチレンブラック（導電剤）3 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）3 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、正極合剤ペーストを調製した。この正極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上の片面に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し正極シートを作製したことの他は、実施例 1、比較例 1 と同様にしてラミネート型電池を作製し、電池評価を行った。

金属溶出量は、比較例 5 の金属溶出量を 100%としたときを基準として求めた。

結果を表 4 に示す。

[0048] [表4]

表 4

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液 中の含有量 (質量%)	LiPO2F2 の溶解量 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (モル比)	溶解助剤 (体積%)/ LiPO2F2 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (質量比)	LiPF6/ LiPO2F2 (質量比)	放電 容量 維持率 (%)	出力 特性 (%)	金属 溶出量 (%)
実施例 26	1.2M LiPF6 EC/FEC/MEC/DEC (20/10/25/45)	TG *	3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	67	153	67
参考例 27		ジメトキシ エタン	3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	65	150	65
比較例 5		-	-	-	-	-	-	-	50	100	50

*TG: トリエチレングリコールジメチルエーテル

[0049] 実施例 28、参考例 29、及び比較例 6

実施例 1 及び比較例 1 で用いた負極活物質に変えて、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 負極活物質) を用いて、負極シートを作製した。

チタン酸リチウム 90 質量%、アセチレンブラック（導電剤）4 質量%、カーボンナノチューブ（導電剤）1 質量%を混合し、予めポリフッ化ビニリデン（結着剤）5 質量%を 1-メチル-2-ピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥、加圧処理して所定の大きさに裁断し、負極シートを作製したこと、電池評価の際の充電終止電圧を 2.

8 V、放電終止電圧を1.2 Vとしたこと、非水電解液の組成を所定のものに変えたことの他は、実施例1、比較例1と同様にラミネート電池を作製し、電池評価を行った。結果を表5に示す。

[0050] [表5]

表 5

	電解質塩の組成 非水電解液の組成 (溶媒の体積比)	溶解助剤		非水電解液					高温サイクル評価結果		
		種類	非水電解液中の含有量 (質量%)	LiPO2F2 の溶解量 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (モル比)	溶解助剤 (体積%)/ LiPO2F2 (質量%)	溶解助剤 /LiPO2F2 (質量比)	LiPF6/ LiPO2F2 (質量比)	放電 容量 維持率 (%)	出力 特性 (%)	金属 溶出量 (%)
実施例 28	1.2M LiPF6 PC/DEC (30/70)	TG *	3.3	2	1	2.1	1.7	7.3	93	155	65
参考例 29		ジメトキシ エタン	3.3	2	2	2.4	1.7	7.3	91	152	67
比較例 6		—	—	—	—	—	—	—	80	100	100

*TG: トリエチレングリコールジメチルエーテル

[0051] 比較例 7

比較例1で用いた電解液47.70 gに、2.30 g (4.6質量%)のジフルオロリン酸リチウムを添加し、25℃で10分攪拌した。不溶解のジフルオロリン酸リチウムをPTFE樹脂製のメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフィーで定量した結果、電解液中に含まれるジフルオロリン酸リチウムは0.53 g (1.1質量%)であった。

[0052] ジメトキシエタンやトリエチレングリコールジメチルエーテルとジフルオロリン酸リチウムを特定の比率で含む非水電解液を用いた実施例1～12、25、26、28のリチウム二次電池は何れも、比較例1～6のリチウム二次電池に比べ、高温サイクル特性、高温サイクル後の出力特性、及び正極からの金属溶出抑制効果が向上している。

また、実施例3と参考例14は溶解助剤の含有量が3.3%の例であるが、トリエチレングリコールジメチルエーテルを使用した電解液(実施例3)の方が、ジメトキシエタンを使用した電解液(参考例14)よりも、放電容量維持率(%)は4%優れており、出力特性は5%優れており、金属溶出量は8%も少ないことが分かる。

また、参考例 13～24 と比較例 3、4 との対比から、例えば特許文献 1 の実施例に記載のように、非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）と非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）との比（体積％／質量％）が 10 以上であると、本発明の効果は得られないことが分かる。

以上より、本発明の特有の効果は、ジフルオロリン酸リチウムと特定の溶解助剤を特定の比率で含み、ジフルオロリン酸リチウムが非水電解液中に 1.2 質量％以上溶解している場合における特有の効果であることが判明した。

また、実施例 26、参考例 27 と比較例 5 の対比、実施例 28、参考例 29 と比較例 6 の対比から、正極に $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ を用いた場合や、負極にチタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）を用いた場合にも同様な効果がみられる。

さらに、比較例 7 の溶解助剤を用いない場合、電解液に完全溶解するジフルオロリン酸リチウムの質量は電解液に対して 1.2 質量％未満であった。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の非水電解液を使用すれば、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる蓄電デバイスを得ることができる。特にハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、バッテリー電気自動車、タブレット端末やウルトラブック等の高温下で使用される可能性が高い機器に搭載されるリチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイス用非水電解液として使用すると、高温サイクル特性及び高温サイクル後の出力特性に優れ、正極等からの金属溶出を抑制できる蓄電デバイスを得ることができる。

本発明の非水電解液によれば、サイクル特性等の電気化学特性に優れた蓄電デバイスを得ることができるため、省エネルギー効果を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、
- ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上を含み、
- 非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量（質量％）と非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合（体積％）との比（体積％／質量％）が0.1以上5以下であり、25℃においてジフルオロリン酸リチウムが1.2質量％以上溶解していることを特徴とする非水電解液。
- [請求項2] 溶解助剤の含有量が1.1質量％以上10質量％以下である、請求項1に記載の非水電解液。
- [請求項3] 溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対するモル比が0.1以上2.5以下である、請求項1又は2に記載の非水電解液。
- [請求項4] 溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比が0.1以上5以下である、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項5] 更に鎖状カルボン酸エステルを含む、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項6] 鎖状カルボン酸エステルが酢酸エチルである、請求項5に記載の非水電解液。
- [請求項7] （環状カーボネート量／鎖状カーボネート量）の体積比が10／90～45／55である、請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

補正された請求の範囲
[2016年3月31日 (31.03.2016) 国際事務局受理]

- [請求項1] 環状カーボネートと鎖状カーボネートとを含有する非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウムが溶解されている非水電解液であって、
- ジフルオロリン酸リチウムの溶解助剤として、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1種以上を含み、
- 非水電解液中のジフルオロリン酸リチウムの量(質量%)と非水溶媒の総体積に対する溶解助剤の割合(体積%)との比(体積%/質量%)が0.1以上5以下であり、25℃においてジフルオロリン酸リチウムが1.2質量%以上溶解していることを特徴とする非水電解液。
- [請求項2] 溶解助剤の含有量が1.1質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載の非水電解液。
- [請求項3] 溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対するモル比が0.1以上2.5以下である、請求項1又は2に記載の非水電解液。
- [請求項4] 溶解助剤のジフルオロリン酸リチウムに対する質量比が0.1以上5以下である、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項5](補正後) 環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、及びビニレンカーボネートから選ばれる2種以上である、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項6](補正後) 更に鎖状カルボン酸エステルを含む、請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項7](補正後) 鎖状カルボン酸エステルが酢酸エチルである、請求項6に記載の非水電解液。
- [請求項8](補正後) (環状カーボネート量/鎖状カーボネート量)の体積比が10/90～45/55である、請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液。
- [請求項9](補正後) ヘキサフルオロリン酸リチウムのジフルオロリン酸リチウムに

対する質量比($\text{LiPF}_6 / \text{LiPO}_2\text{F}_2$)が3以上である、請求項1～8のいずれかに記載の非水電解液。

[請求項10](追加) 請求項1～9のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項11](追加) 請求項1～9のいずれかに記載の非水電解液を用いることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/60(2013.01)i,
H01G11/62(2013.01)i, H01G11/64(2013.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01G11/06, H01G11/60, H01G11/62, H01G11/64, H01M10/052,
H01M10/0568, H01M10/0569

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-53193 A (Toyota Motor Corp.), 20 March 2014 (20.03.2014), claims; examples & US 2015/0207173 A1 claims; examples & WO 2014/038245 A1 & CN 104604016 A & KR 10-2015-0052233 A	1-9
A	JP 2013-539448 A (Solvay (SA)), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; examples & US 2013/0115522 A1 claims; examples & WO 2012/004187 A2 & TW 201213228 A & CN 102985362 A & KR 10-2013-0041184 A	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 January 2016 (15.01.16)

Date of mailing of the international search report
26 January 2016 (26.01.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082105

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-252681 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; examples; paragraph [0028] (Family: none)	1-9
A	JP 2008-222484 A (Central Glass Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; examples & US 2010/0323240 A1 claims; examples & WO 2008/111367 A1 & EP 2065339 A1 & CN 101626978 A & KR 10-2009-0118117 A	1-9
A	CN 102983361 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY, PLA), 20 March 2013 (20.03.2013), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/60(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01G11/64(2013.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01G11/06, H01G11/60, H01G11/62, H01G11/64, H01M10/052, H01M10/0568, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2014-53193 A (トヨタ自動車株式会社) 2014.03.20, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2015/0207173 A1, claims, examples & WO 2014/038245 A1 & CN 104604016 A & KR 10-2015-0052233 A	1-9
A	JP 2013-539448 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)) 2013.10.24, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2013/0115522 A1, claims, examples & WO 2012/004187 A2 & TW 201213228 A & CN 102985362 A & KR 10-2013-0041184 A	1-9

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.01.2016

国際調査報告の発送日

26.01.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神野 将志

4 X

3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-252681 A (三菱化学株式会社) 2009. 10. 29, 特許請求の範囲、実施例、段落 0 0 2 8 等 (ファミリーなし)	1 — 9
A	JP 2008-222484 A (セントラル硝子株式会社) 2008. 09. 25, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2010/0323240 A1, claims, examples & WO 2008/111367 A1 & EP 2065339 A1 & CN 101626978 A & KR 10-2009-0118117 A	1 — 9
A	CN 102983361 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY, PLA) 2013. 03. 20, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1 — 9