

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7498535号
(P7498535)

(45)発行日 令和6年6月12日(2024.6.12)

(24)登録日 令和6年6月4日(2024.6.4)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 10/0568(2010.01)	H 0 1 M 10/0568
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M 10/0569
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052

請求項の数 9 (全18頁)

(21)出願番号 特願2023-507176(P2023-507176)	(73)特許権者 301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(86)(22)出願日 令和4年3月17日(2022.3.17)	(74)代理人 110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/012172	(72)発明者 河野 一重 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
(87)国際公開番号 WO2022/196753	(72)発明者 竹内 友成 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
(87)国際公開日 令和4年9月22日(2022.9.22)	(72)発明者 柴部 比夏里 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
審査請求日 令和5年5月23日(2023.5.23)	審査官 結城 佐織
(31)優先権主張番号 特願2021-45374(P2021-45374)	
(32)優先日 令和3年3月19日(2021.3.19)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP) (出願人による申告)平成28年度国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEEDO)「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」(RISING2事業)委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池用電解液及びそれを用いた非水二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水二次電池用電解液であって、
前記非水二次電池は、正極活物質としてリチウム非含有遷移金属硫化物を使用する非水二次電池であり、
前記電解液は、
カーボネート化合物を含む有機溶媒と、
リン酸エステル化合物と、
リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、
添加剤とを含有する、
非水二次電池用電解液。

【請求項2】

前記リン酸エステル化合物は、リン酸トリメチル(TMP)、リン酸トリエチル(TEP)、及びリン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)(TFEP)から成る群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項3】

前記添加剤は、ビニレンカーボネート(VC)、及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)から成る群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項4】

前記リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)の含有量に対して、前記リン酸エステル化合物の含有量は、モル比で0.25倍～1.0倍である、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項5】

前記電解液の総量を100重量%として、前記添加剤の含有量は、5重量%～10重量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項6】

前記カーボネート化合物は、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びプロピレンカーボネート(PC)から成る群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

10

【請求項7】

前記リチウム非含有遷移金属硫化物は、バナジウム硫化物、及びモリブデン硫化物から成る群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液を備える、非水二次電池。

【請求項9】

リチウムイオン二次電池である、請求項8に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水二次電池用電解液及びそれを用いた非水二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯電子機器、ハイブリッド車等の高性能化により、それらに用いられるリチウムイオン二次電池は益々高容量化が求められている。しかしながら、現行のリチウムイオン二次電池は、負極に比べて正極の高容量化が不十分であり、比較的高容量と言われるニッケル酸リチウム系材料でもその容量は190mAh/g～220mAh/g程度に過ぎない。

【0003】

一方、硫黄は理論容量が約1670mAh/gと高く、正極活物質としての利用が期待されるが、一般的に、硫黄系の正極活物質は、充放電サイクルを繰り返すと容量が低下することが知られている。充放電時に多硫化リチウムとして有機電解液に溶出するためであり、有機電解液への溶出を抑制する技術が不可欠である。

30

【0004】

リチウム非含有遷移金属硫化物(リチウムを含有しない遷移金属硫化物)は電子伝導性を有しており、有機電解液への溶出も少ないものの、十分とは言えない。リチウム非含有遷移金属硫化物として、例えば、バナジウム硫化物を例にとると、試薬として販売されている結晶性硫化バナジウム(III)(V₂S₃)を正極活物質として用いた場合には、有機電解液との反応を抑制することができないために、実測の容量は充電容量が23mAh/g程度、放電容量が52mAh/g程度に過ぎない。これに対して、本発明者らは、特定の組成を有する低結晶性バナジウム硫化物が、リチウムイオン二次電池用電極活物質として使用した場合に高い容量を示し、また、充放電サイクル特性にも優れることを報告した(例えば、特許文献1参照)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2018/181698号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 6 】

上記の様に、本発明者らは、リチウムイオン二次電池用電極活物質として使用した場合に高い容量を示し、また、充放電サイクル特性にも優れる材料を開発したが、リチウムイオン二次電池に対する高信頼化の要請は止まることが無く、充放電サイクル特性との両立がする為に改善が求められている。

【 0 0 0 7 】

信頼性向上に向けては、地震や交通事故等による外部からの衝撃や、火災等による異常加熱により、電池が発火した場合でも、自己消火機能を持たせることが、安全性の改善に繋がると考えられる。電池の燃焼反応を抑制する方法としては、例えば、酸素ラジカルをトラップし、支燃性ガスを遮断する機能を有する、リン酸エステル系材料を電解液に添加する手法等を挙げることができる。しかしながら、一般的な電解液にリン酸エステル系材料を添加すると、充放電サイクルを繰り返した際に、内部抵抗が高くなり、寿命特性が悪くなる問題があった。

10

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、リチウム非含有遷移金属硫化物を正極活物質として使用した非水二次電池において、充放電サイクル特性と信頼性の向上を両立させることができる電解液を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、リン酸トリメチル (TMP) にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) とカーボネート化合物を含む有機溶媒と、添加剤とを含有することで、リチウム非含有遷移金属硫化物を正極活物質として使用した非水二次電池において、充放電サイクル特性を向上させることができることを見出した。

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような知見に基づいて更に研究を重ねた結果、完成されたものである。

【 0 0 1 1 】

即ち、本発明は、以下の構成を包含する。

【 0 0 1 2 】

項 1 .

30

非水二次電池用電解液であって、

前記非水二次電池は、正極活物質としてリチウム非含有遷移金属硫化物を使用する非水二次電池であり、

前記電解液は、

カーボネート化合物を含む有機溶媒と、

リン酸エステル化合物と、

リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) と、

添加剤とを含有する、

非水二次電池用電解液。

【 0 0 1 3 】

40

項 2 .

前記リン酸エステル化合物は、リン酸トリメチル (TMP)、リン酸トリエチル (TEP)、及びリン酸トリス (2,2,2-トリフルオロエチル) (TFEP) から成る群から選ばれる少なくとも1種である、前記項1に記載の非水二次電池用電解液。

【 0 0 1 4 】

項 3 .

前記添加剤は、ビニレンカーボネート (VC)、及びフルオロエチレンカーボネート (FEC) から成る群から選ばれる少なくとも1種である、前記項1又は2に記載の非水二次電池用電解液。

【 0 0 1 5 】

50

項 4 .

前記リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)の含有量に対して、前記リン酸エステル化合物の含有量は、モル比で0.25倍～1.0倍である、前記項1～3のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【0016】

項 5 .

前記電解液の総量を100重量%として、前記添加剤の含有量は、5重量%～10重量%である、前記項1～4のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【0017】

項 6 .

前記カーボネート化合物は、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びプロピレンカーボネート(PC)から成る群から選ばれる少なくとも1種である、前記項1～5のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【0018】

項 7 .

前記リチウム非含有遷移金属硫化物は、バナジウム硫化物、及びモリブデン硫化物から成る群から選ばれる少なくとも1種である、前記項1～6のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液。

【0019】

項 8 .

前記項1～7のいずれか1項に記載の非水二次電池用電解液を備える、非水二次電池。

【0020】

項 9 .

リチウムイオン二次電池である、請求項8に記載の非水二次電池。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、リチウム非含有遷移金属硫化物を正極活物質として使用した非水二次電池において、充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本明細書において、「含有」は、「含む(comprise)」、「実質的にのみからなる(consist essentially of)」、及び「のみからなる(consist of)」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A～B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

【0023】

本明細書において、各成分の濃度(mol/L)は、有機溶媒1Lに対して、所望のモル数含んでいることを意味する。

【0024】

1. 非水二次電池用電解液

本発明は、非水二次電池用電解液であって、

前記非水二次電池は、正極活物質としてリチウム非含有遷移金属硫化物を使用する非水二次電池であり、

前記電解液は、

カーボネート化合物を含む有機溶媒と、

リン酸エステル化合物と、

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、

添加剤とを含有する。

【0025】

(1-1) リチウム非含有遷移金属硫化物

10

20

30

40

50

本発明において、遷移金属硫化物としては、リチウムを含むものについては、アルゴンガス雰囲気等の不活性雰囲気下での取り扱いが必要となるため、リチウム非含有遷移金属硫化物を使用する。このようなリチウム非含有遷移金属硫化物としては、本発明の非水二次電池用電解液が使用される非水二次電池において、正極活物質として使用されるリチウムを含有しない遷移金属硫化物であり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として知られているリチウム非含有遷移金属硫化物であれば特に制限されない。具体的には、バナジウム硫化物（リチウム非含有バナジウム硫化物：国際公開第2018/181698号）、ニオブ硫化物及びチタンニオブ硫化物（リチウム非含有ニオブ硫化物及びリチウム非含有チタンニオブ硫化物：国際公開第2015/049986号）、モリブデン硫化物（リチウム非含有モリブデン硫化物）、鉄硫化物（リチウム非含有鉄硫化物）等が挙げられる。なお、国際公開第2018/181698号及び国際公開第2015/049986号の記載は、参照により引用する（incorporate by reference）。

10

【0026】

これらのリチウム非含有遷移金属硫化物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。これらのなかでも、充放電容量、充放電サイクル特性等の観点から、バナジウム硫化物（リチウム非含有バナジウム硫化物：国際公開第2018/181698号）、モリブデン硫化物（リチウム非含有モリブデン硫化物）、鉄硫化物（リチウム非含有鉄硫化物）等が好ましく、バナジウム硫化物（リチウム非含有バナジウム硫化物：国際公開第2018/181698号）がより好ましい。

【0027】

本発明において、リチウム非含有遷移金属硫化物は、好ましくは、バナジウム硫化物、及びモリブデン硫化物から成る群から選ばれる少なくとも1種である。

20

【0028】

このようなリチウム非含有遷移金属硫化物は、結晶性材料及び低結晶性材料（又は非晶質材料）をいずれも採用できる。なかでも、充放電容量、充放電サイクル特性等に特に優れ、仮に有機電解液と接した場合に有機電解液との反応を抑制しやすい観点からは、低結晶性材料（又は非晶質材料）が好ましい。

【0029】

本発明において、リチウム非含有遷移金属硫化物としては、硫黄と遷移金属との組成比（ S/M^1 ）は、充放電容量、充放電サイクル特性等に特に優れ、合成しやすく、仮に有機電解液と接した場合に有機電解液との反応を抑制しやすい観点から、モル比で2.1~10であることが好ましい。

30

【0030】

より詳細には、リチウム非含有遷移金属硫化物は、一般式（2）：



[式中、 M^1 は遷移金属を示す。 x は2.1~10を示す。]

で表される組成を有することが好ましい。なお、 M^1 として複数の遷移金属を含む場合は、硫黄と遷移金属の総量との組成比（ S/M^1 ）をモル比で2.1~10とすることが好ましい。

【0031】

このように、本発明において、リチウム非含有金属硫化物は、遷移金属（ M^1 ）に対する硫黄の元素比が高い。このため、本発明において、リチウム非含有金属硫化物を用いることで、高い充放電容量及び優れた充放電サイクル特性を有することができる。なお、本発明では、硫黄の含有量を高くするほど（ x を大きくするほど）充放電容量が高くなりやすく、硫黄の含有量を低くするほど（ x を小さくするほど）単体硫黄を含みにくくして充放電サイクル特性が高くなりやすい。

40

【0032】

本発明においては、充放電サイクル特性に劣る硫化物を使用したとしても、後述する組成の電解液を使用することで充放電サイクル特性を向上させることができることから、充放電容量は高くなりやすいものの充放電サイクル特性は不十分となりやすい多硫化物を適用することに特に有用性が認められる。このため、 x としては2.1~10が好ましく、3~8

50

がより好ましい。

【0033】

以下、好ましいリチウム非含有遷移金属硫化物であるバナジウム硫化物（リチウム非含有バナジウム硫化物）を例に取って、説明する。

【0034】

本発明において、バナジウム硫化物は、結晶性四硫化バナジウム（IV）（ VS_4 ）と類似した結晶構造（以下、「 VS_4 型結晶構造」と言うこともある）を有することが好ましい。

【0035】

より具体的には、バナジウム硫化物は、CuK 線によるX線回折図における回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲内において、 $\pm 1.0^\circ$ の許容範囲で、 15.4° 、 35.3° 、及び 45.0° にピークを有することが好ましい。つまり、 $14.4^\circ \sim 16.4^\circ$ 、 $34.3^\circ \sim 36.3^\circ$ 、及び $44.0^\circ \sim 46.0^\circ$ の範囲にピークを有することが好ましい。

10

【0036】

なお、本発明において、X線回折図は、粉末X線回折測定法（ θ - 2θ 法）によって求められるものであり、以下の測定条件：

測定装置：D8ADVANCE（BrukerAXS）

X線源：CuK 40kV / 40mA

測定条件： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 、 0.1° ステップ、走査速度 $0.02^\circ / \text{秒}$

で測定する。

【0037】

本発明において、バナジウム硫化物は、上記した 2θ 位置にピークを有することが好ましいが、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の範囲内において、 $\pm 1.0^\circ$ の許容範囲で、 54.0° 及び 56.0° の少なくとも1箇所（特に全て）にもピークを有することが好ましい。

20

【0038】

本発明において、バナジウム硫化物は、平均組成としては硫黄の比率が高い硫化物であるにもかかわらず、硫黄は後述のように単体硫黄としてはほとんど存在せず、バナジウムと結合して低結晶性の硫化物を形成していることが好ましい。

【0039】

このように、本発明において、バナジウム硫化物は、結晶性を低くすることにより、リチウムイオンが挿入及び脱離可能なサイトがより多く存在し、また、3次元的にリチウムの導電経路となり得る隙間を構造的に有しやすくすることができる。また、充放電時に3次元的な体積変化を行いやすい等多数の利点を有している。このため、充放電容量及び充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。また、原料として使用する硫化バナジウム（ V_2S_3 等）もほとんど存在しないことが好ましい。

30

【0040】

なお、本明細書において、硫化物の平均組成とは、硫化物の全体を構成する各元素の元素比を示す。

【0041】

以下、本発明における「低結晶性」について説明する。

【0042】

本発明において、低結晶性バナジウム硫化物は、 $2\theta = 15.4^\circ$ 、 35.3° 、及び 45.0° にピークが存在しないか、又はピークが現れたとしてもそのピークの半値全幅がいずれも $0.8^\circ \sim 2.0^\circ$ （特に $1.0^\circ \sim 2.0^\circ$ ）であることが好ましい。なお、結晶性硫化バナジウム（IV）（ VS_4 ）においては、 $2\theta = 15.4^\circ$ 、 35.3° 、及び 45.0° のピークの半値全幅がいずれも $0.2^\circ \sim 0.6^\circ$ である。

40

【0043】

このように、本発明において、低結晶性バナジウム硫化物は、 $2\theta = 15.4^\circ$ 、 35.3° 、及び 45.0° にピークが存在しないか、又はピークが現れてもそのピークの半値全幅が、結晶性硫化バナジウム（IV）（ VS_4 ）と比較すると大きいことが好ましい。

【0044】

50

このように、本発明においては低結晶性であることにより、Liが安定して存在できるサイトが増えやすいため、低結晶性のリチウム非含有金属硫化物を正極活物質として使うと、充放電容量及び充放電サイクル特性を向上させやすい。

【0045】

また、単体硫黄等を多量に含む材料を正極活物質として用いた場合には、本発明の非水二次電池用電解液中に含まれる環状カーボネート化合物は単体硫黄と反応を起こしやすいことと比較して、本発明において、例えば、十分な時間メカニカルミリング処理をした場合等においては、上記したバナジウム硫化物は単体硫黄等をほとんど含んでいないため、正極活物質として使用する場合には、環状カーボネート化合物を用いた場合にもこれらの問題は生じず、充放電容量及び充放電サイクル特性を飛躍的に向上させやすい。

10

【0046】

より具体的には、硫黄(S_8)の最も強いピークは、 $\pm 1.0^\circ$ の許容範囲で、 $2\theta = 23.0^\circ$ に存在する。このことから、CuK α 線によるX線回折図において、 $\pm 1.0^\circ$ の許容範囲で、単体硫黄に特徴的なピークである、 $2\theta = 23.0^\circ$ に極大を有するピークを有さないか、 $2\theta = 23.0^\circ$ に極大を有するピークの面積が、前記 $2\theta = 35.3^\circ$ に極大を有するピークの面積の20%以下(0%~20%、特に0.1%~19%)であることが好ましい。これにより、本発明において、バナジウム硫化物を、単体硫黄をほとんど含まない材料とすることができ、上記のような電解液との反応を起こす懸念をより少なくし、充放電容量及び充放電サイクル特性をより向上させることができる。

【0047】

本発明において、バナジウム硫化物は、他にも、 $\pm 1.0^\circ$ の許容範囲で、単体硫黄に特徴的なピークである $2\theta = 25.8^\circ$ 及び 27.8° の位置についても、ピークを有さないか、当該位置に極大を有するピークの面積が、前記 $2\theta = 35.3^\circ$ に極大を有するピークの面積の10%以下(0%~10%、特に0.1%~8%)であることが好ましい。これにより、バナジウム硫化物において、単体硫黄をほとんど含まない材料とすることができ、上記のような電解液との反応を起こす懸念をより少なくし、充放電容量及び充放電サイクル特性をより向上させることができる。

20

【0048】

このような条件を満たすバナジウム硫化物は、X線/中性子原子対相関関数解析(PDF解析)において、 ± 0.1 の許容範囲で、 $g(r) = 2.4$ の位置に強いピークを有することが好ましいが、より充放電容量及び充放電サイクル特性が良好な硫化物については、 $g(r) = 2.0$ に肩ピークを有することがより好ましく、また、 $g(r) = 3.3$ の位置にもピークを有することがより好ましい。言い換えれば、バナジウム硫化物は、V-S結合のみならず、S-S結合(ジスルフィド結合)も有することが好ましい。

30

【0049】

本発明において、上記したバナジウム硫化物は、例えば、原料又は中間体として、バナジウム硫化物及び硫黄を用い、メカニカルミリング法に供する工程を備える製造方法によって得ることができる。

【0050】

メカニカルミリング処理は、機械的エネルギーを付与しながら原料を摩砕混合する方法であり、この方法によれば、原料に機械的な衝撃及び摩擦を与えて摩砕混合することによって、バナジウム硫化物及び硫黄が激しく接触して微細化され、原料の反応が生じる。つまり、この際、混合、粉碎及び反応が同時に生じる。このため、原料を高温に熱することなく、原料をより確実に反応させることが可能である。メカニカルミリング処理を用いることで通常の熱処理では得ることのできない、準安定結晶構造が得られることがある。

40

【0051】

メカニカルミリング処理としては、具体的には、例えば、ボールミル、ビーズミル、ロッドミル、振動ミル、ディスクミル、ハンマーミル、ジェットミル等の機械的粉碎装置を用いて混合粉碎を行うことができる。

【0052】

50

これらの原料又は中間体については、全てを同時に混合してメカニカルミリング処理に供することもでき、一部の材料又は中間体についてまずメカニカルミリング処理に供した後、残りの材料を加えてメカニカルミリング処理に供することもできる。

【0053】

なお、特に、硫黄含量が多いバナジウム硫化物（硫黄とバナジウムとの組成比（S/V）がモル比で3.3以上）を製造する場合には、仕込み質量によっては、結晶性のバナジウム硫化物が得られることがある。このため、充放電容量及び充放電サイクル特性に優れた低結晶性バナジウム硫化物を得やすくするため、まず、バナジウム硫化物と硫黄の一部とをメカニカルミリング処理に供することにより中間体として所望の低結晶性硫化物を得た後、得られた低結晶性硫化物と残りの硫黄とをメカニカルミリング処理に供することが好ましい。

10

【0054】

具体的な原料としては、バナジウム硫化物として、結晶性硫化バナジウム（III）（ V_2S_3 ）を使用することが好ましい。バナジウム硫化物は、特に限定はなく、市販されている任意のバナジウム硫化物を用いることができる。特に、高純度のものを用いることが好ましい。また、バナジウム硫化物をメカニカルミリング処理によって混合粉碎するので、使用するバナジウム硫化物の粒径についても限定はなく、通常は、市販されている粉末状のバナジウム硫化物を用いることができる。

【0055】

また、硫黄としては、目的とする組成の硫化物を形成するために必要な量の単体硫黄（ S_8 ）を用いることが可能である。原料として用いる硫黄についても特に限定はなく、任意の硫黄を用いることができる。特に、高純度のものを用いることが好ましい。また、硫黄をメカニカルミリング処理によって混合粉碎するので、使用する硫黄の粒径についても限定はなく、通常は、市販されている粉末状の硫黄を用いることができる。

20

【0056】

さらに、上記したように、複数（特に2段階）のメカニカルミリング処理に供する場合、中間体としては、所望の組成の低結晶性バナジウム硫化物（低結晶性 $VS_{2.5}$ 等）等を用いることもできる。

【0057】

原料の混合割合については、原料の仕込み比率が、ほとんどそのまま生成物の各元素の比率となるため、目的とするバナジウム硫化物におけるバナジウム及び硫黄の元素比と同一の比率とし得る。例えば、バナジウム硫化物1モルに対して、硫黄を1.2モル以上（特に1.2モル～17.0モル、更に3.0モル～13.0モル）が好ましい。

30

【0058】

メカニカルミリング処理を行う際の温度については、特に制限はなく、硫黄が揮発しにくくするとともに、既報の結晶相が生成されにくくするため、300以下が好ましく、-10～200がより好ましい。

【0059】

メカニカルミリング処理の時間については、特に限定はなく、目的のバナジウム硫化物が析出した状態となるまで任意の時間メカニカルミリング処理を行うことができる。

40

【0060】

なお、メカニカルミリング処理を行う際の雰囲気については、特に制限はないが、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気等を採用できる。

【0061】

例えば、メカニカルミリング処理は、0.1時間～100時間（特に15時間～80時間）の処理時間の範囲内において行うことができる。なお、このメカニカルミリング処理は、必要に応じて途中に休止を挟みながら複数回に分けて行うこともできる。

【0062】

なお、メカニカルミリング処理を複数回繰り返す場合は、各工程のメカニカルミリング処理において、上記条件とすることができる。

50

【0063】

上記したメカニカルミリング処理により、目的とするバナジウム硫化物を微粉末として得ることができる。

【0064】

(1-2) 有機溶媒

本発明の非水二次電池用電解液は、

カーボネート化合物を含む有機溶媒と、

リン酸エステル化合物と、

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、

添加剤とを含有する。

10

【0065】

上記のとおり、本発明の非水二次電池用電解液は、正極活物質としてリチウム非含有遷移金属硫化物を使用する非水二次電池に用いられる非水二次電池用電解液である。このように、本発明では、リチウム非含有遷移金属硫化物を使用する非水二次電池に使用するにもかかわらず、後述の添加剤を添加することにより、カーボネート化合物とリチウム非含有遷移金属硫化物との反応を抑制し、充放電サイクル特性を劇的に向上させることが可能である。

【0066】

カーボネート化合物

カーボネート化合物としては、リチウムイオン二次電池の電解液において有機溶媒として使用し得るものであれば特に制限はなく、例えば、鎖状カーボネート化合物として、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等が挙げられる。環状カーボネート化合物として、プロピレンカーボネート(PC)等が挙げられる。これらのカーボネート化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

20

【0067】

本発明においては、カーボネート化合物は、好ましくは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びプロピレンカーボネート(PC)から成る群から選ばれる少なくとも1種である。

【0068】

本発明においては、非水二次電池用電解液を構成する有機溶媒は、上記したカーボネート化合物のみからなる構成とすることもできるし、これら以外に、リチウムイオン二次電池の電解液において有機溶媒として知られている化合物を含ませることも可能である。

30

【0069】

このような第三成分としての有機溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等の環状カルボン酸エステル化合物；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル等の鎖状カルボン酸エステル化合物；スルホラン、ジエチルスルホン等のスルホン化合物；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル化合物等が挙げられる。これらの第三成分としての有機溶媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

40

【0070】

上記した第三成分としての有機溶媒を含む場合、当該第三成分としての有機溶媒の含有量は、充放電サイクル特性の観点から、有機溶媒の総量を100体積%として、0.1体積%~10体積%が好ましく、0.2体積%~5体積%がより好ましい。

【0071】

(1-3) 添加剤

本発明の非水二次電池用電解液は、

カーボネート化合物を含む有機溶媒と、

リン酸エステル化合物と、

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、

50

添加剤とを含有する。

【0072】

上記のとおり、本発明の非水二次電池用電解液においては、添加剤を含有することにより、カーボネート化合物とリチウム非含有遷移金属硫化物との反応を抑制し、充放電サイクル特性を劇的に向上させることが可能である。

【0073】

このような添加剤としては、カーボネート化合物とリチウム非含有遷移金属硫化物との反応を抑制しやすく、充放電サイクル特性を向上させやすい観点から、前記添加剤は、ビニレンカーボネート（VC）、又はフルオロエチレンカーボネート（FEC）が望ましい。

【0074】

これらの添加剤は、単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。添加剤を2種以上組合せて用いることで、添加剤の含有量を多くしても充放電サイクル特性を向上させることが可能である。

【0075】

本発明において、添加剤は、好ましくは、ビニレンカーボネート（VC）、及びフルオロエチレンカーボネート（FEC）から成る群から選ばれる少なくとも1種である。

【0076】

上記した添加剤の含有量は、充放電容量、充放電サイクル特性、エネルギー密度等の観点から、有機溶媒100質量部に対して、2.5質量部～20.0質量部が好ましく、2.5質量部～15.0質量部がより好ましく、2.5質量部～10.0質量部がさらに好ましい。なお、添加剤を1種のみ使用する場合であっても、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等を1種のみ使用する場合は、添加剤を多くしたほうが充放電サイクル特性を向上させやすいため、有機溶媒100質量部に対して、2.5質量部～10.0質量部が好ましい。また、添加剤を2種以上使用する場合は、含有量を多くしても充放電サイクル特性を向上させやすく、エネルギー密度も向上させやすいため、添加剤の合計含有量は、有機溶媒100質量部に対して、2.5質量部～20.0質量部が好ましく、2.5質量部～15.0質量部がより好ましく、5.0質量部～10.0質量部がさらに好ましい。

【0077】

(1-4) リチウム塩

本発明の非水二次電池用電解液は、

カーボネート化合物を含む有機溶媒と、

リン酸エステル化合物と、

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、

添加剤とを含有する。

【0078】

本発明の非水二次電池用電解液は、更に、リチウム塩として、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI:Li(CF₃SO₂)₂N)を含む。このリチウム塩は、スルホニル基(パーフルオロアルカンスルホニル基)を有する有機リチウム塩である。リチウム塩として、LiTFSIを用いることにより、より高電圧での充電に耐え、充放電サイクル特性をより向上させることができる。

【0079】

その他、スルホニル基を有する有機リチウム塩としては、従来から非水二次電池用電解液に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、パーフルオロアルカンスルホニル基を有する有機リチウム塩(リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(Li(C₂F₅SO₂)₂N)等)等が挙げられる。これらのスルホニル基を有する有機リチウム塩は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0080】

上記した充放電サイクル特性の観点からは、リチウム塩は、無機リチウム塩(LiPF₆、LiBF₄等)ではなく、スルホニル基を有する有機リチウム塩が好ましい。

10

20

30

40

50

【0081】

その他、ホウ素原子を有する有機リチウム塩を添加しても良い。充放電サイクル特性の観点からは、リチウム塩は、ホウ素原子を有する有機リチウム塩が好ましい。

【0082】

本発明の非水二次電池は、正極活物質としてリチウム非含有金属硫化物を使用しているため、硫黄との反応性による充放電サイクル特性への影響を考慮する。

【0083】

上記したリチウム塩としては、リチウム塩として、LiTFSIを用いることにより、充放電サイクル特性が良好である。

【0084】

本発明の非水二次電池用電解液において、充放電サイクル特性や内部抵抗の観点から、上記したリチウム塩の濃度は、鎖状系カーボネートに対してモル比で2倍～4倍が好ましく、2倍～3倍がより好ましい。

【0085】

本発明において、好ましくは、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)の含有量に対して、リン酸エステル(好ましくは、リン酸トリメチル(TMP))の含有量は、モル比で0.25倍～1.0倍である。

【0086】

(1-5)リン酸エステル化合物

本発明の非水二次電池用電解液は、
カーボネート化合物を含む有機溶媒と、
リン酸エステル化合物と、
リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、
添加剤とを含有する。

【0087】

本発明において、リン酸エステル化合物は、好ましくは、リン酸トリメチル(TMP)、リン酸トリエチル(TEP)、及びリン酸トリス(2,2,2-トリフルオロエチル)(TFEP)から成る群から選ばれる少なくとも1種である。

【0088】

本発明において、好ましくは、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)の含有量に対して、リン酸エステル(好ましくは、リン酸トリメチル(TMP))の含有量は、モル比で0.25倍～1.0倍である。

【0089】

本発明において、カーボネート化合物を含む有機溶媒に、リン酸エステル化合物と、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と、添加剤とを含有することで、リチウム非含有遷移金属硫化物を正極活物質として使用した非水二次電池において、充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0090】

(1-6)その他

本発明の非水二次電池用電解液においては、本発明の効果を損なわない範囲(例えば、0.01mol/L～0.2mol/L、特に0.02mol/L～0.1mol/L)であれば、上記以外の成分、例えば他の添加剤を含ませることもできる。

【0091】

このような他の添加剤としては、例えば、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスファート、テトラブチルアンモニウムパークロレート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、ピフェニル、トリアルキルホスファート(トリメチルホスファート等)等が挙げられる。これらの他の添加剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0092】

2. 非水二次電池

本発明の非水二次電池は、上記した非水二次電池用電解液を備える。その他の構成及び構造については、従来から知られている非水二次電池で採用されている構成及び構造を適用し得る。通常は、本発明の非水二次電池は、上記の非水二次電池用電解液の他、正極、負極及びセパレータを備え得る。

【0093】

(2-1) 正極

正極としては、正極活物質、結着剤等を含有する正極合剤層を、正極集電体の片面又は両面に形成した構成を採用し得る。

【0094】

この正極合剤層は、正極活物質と必要に応じて添加される導電助剤に結着剤を加え、これを有機溶剤に分散させて正極合剤層形成用ペーストを調製し（この場合、結着剤はあらかじめ有機溶剤に溶解又は分散させておいてもよい）、金属箔等からなる正極集電体の表面（片面又は両面）に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて加工する工程を経て製造することができる。

【0095】

正極活物質としては、上記したリチウム非含有金属硫化物を採用する。リチウム非含有金属硫化物の詳細については、上記説明したものを踏襲する。

【0096】

導電助剤としては、通常の非水二次電池と同様に、黒鉛；カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）；表面に非晶質炭素を生成させた炭素材料等の非晶質炭素材料；繊維状炭素（気相成長炭素繊維、ピッチを紡糸した後に炭化处理して得られる炭素繊維等）；カーボンナノチューブ（各種の多層又は単層のカーボンナノチューブ）等を用いることができる。正極の導電助剤としては、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0097】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、ポリイミド、ポリビニルアルコール、水溶性カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0098】

正極合剤を製造する際に使用する有機溶媒としては、特に制限はなく、N-メチルピロリドン（NMP）等が挙げられ、これと正極活物質、結着剤等を用いてペースト状とすることができる。

【0099】

正極合剤層の組成については、例えば、上記の正極活物質が70重量%～95重量%程度、結着剤が1重量%～30重量%程度であることが好ましい。また、導電助剤を使用する場合には、上記の正極活物質が50重量%～90重量%程度、結着剤が1重量%～20重量%程度、導電助剤が1重量%～40重量%程度であることが好ましい。

【0100】

正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、1 μ m～100 μ m程度であることが好ましい。

【0101】

正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網等を用いることができ、通常、厚みが10 μ m～30 μ m程度のアルミニウム箔が好適に用いられる。

【0102】

(2-2) 負極

負極としては、負極活物質、結着剤等を含有する負極合剤層を、負極集電体の片面又は両面に形成した構成を採用し得る。

10

20

30

40

50

【0103】

この負極合剤層は、負極活物質と必要に応じて添加される導電助剤に結着剤を混合してシート状に成形し、これを金属箔等からなる負極集電体の表面（片面又は両面）に圧着する工程を経て製造することができる。

【0104】

負極活物質としては、特に制限されず、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛等）、難焼結性炭素、リチウム金属、スズやシリコン及びこれらを含む合金、SiO等を用いることができる。好ましくは、金属リチウム一次電池及び金属リチウム二次電池ではリチウム金属、リチウム合金等を用いることができ、リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料（黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛等）、難焼結性炭素等）等を活物質として用いることができる。これら負極活物質は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

10

【0105】

導電助剤としては、通常の水二次電池と同様に、黒鉛；カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）；表面に非晶質炭素を生成させた炭素材料等の非晶質炭素材料；繊維状炭素（気相成長炭素繊維、ピッチを紡糸した後に炭化処理して得られる炭素繊維等）；カーボンナノチューブ（各種の多層又は単層のカーボンナノチューブ）等を用いることができる。負極の導電助剤としては、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよいし、負極活物質の導電性が高い場合は用いなくてもよい。

【0106】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、ポリイミド、ポリビニルアルコール、水溶性カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

20

【0107】

負極合剤層の組成については、例えば、上記の負極活物質が70重量%～95重量%程度、結着剤が1重量%～30重量%程度であることが好ましい。また、導電助剤を使用する場合には、上記の負極活物質が50重量%～90重量%程度、結着剤が1重量%～20重量%程度、導電助剤が1重量%～40重量%程度であることが好ましい。

【0108】

負極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、1 μ m～100 μ m程度であることが好ましい。

30

【0109】

負極集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金からなる箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、メッシュ、網等を用いることができ、通常、厚みが5 μ m～30 μ m程度の銅箔が好適に用いられる。

【0110】

(2-3) セパレータ

上記した正極と負極は、例えば、セパレータを介在させつつ積層した積層電極体や、さらにこれを渦巻状に巻回した巻回電極体の形で用いることができる。

【0111】

セパレータとしては、強度が十分で且つ電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが10 μ m～50 μ mで、開口率が30%～70%の、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の一種又は複数を含む微多孔フィルムや不織布等が好ましい。

40

【0112】

また、本発明の水二次電池の形態としては、ステンレススチール缶やアルミニウム缶等を外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形等）等を採用できる。また、金属箔と一体化したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池も採用し得る。

【実施例】

【0113】

50

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されないことは言うまでもない。

【0114】

合成例1：バナジウム硫化物（正極活物質）の合成

市販の硫化バナジウム（III）（ V_2S_3 ：（株）高純度化学研究所製）及び硫黄（富士フィルム和光純薬（株）製）を、モル比が1：6となるよう、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内（露点-80℃）で秤量し、真空中にてガラス管内に封管を行った。

【0115】

真空封管した試料を管状炉にて400℃で5時間焼成を行った。焼成した試料を真空中にて200℃で8時間焼成することで、余剰硫黄を脱硫し、結晶性バナジウム硫化物 VS_4 （c- VS_4 ）を合成した。

10

【0116】

次に、得られた結晶性 VS_4 （c- VS_4 ）を、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内（露点-80℃）で、ボールミル装置（フリッチュ製PL-7）で40時間メカニカルミリング処理（ボール径4mm、回転数270rpm）を行うことで、低結晶性バナジウム硫化物 VS_4 （a- VS_4 ）を合成し、正極活物質として使用した。

【0117】

得られたa- VS_4 については、粉末XRD測定から、極少量不純物である V_2O_3 の極小ピーク以外に明瞭なピークは観察されず、完全な非晶質体であることが分かった。

【0118】

合成例2：モリブデン硫化物（正極活物質）の合成

モリブデン硫化物は、既報（X. Wang, K. Du, C. Wang, L. Ma, B. Zhao, J. Yang, M. Li, X. Zhang, M. Xue, and J. Chen, ACS Appl. Mater. Interface, 9, 38606-38611 (2017).）に記述される手法に準じる手法で合成した。

20

【0119】

市販のモリブデン酸アンモニウム4水和物（ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ：富士フィルム和光純薬（株）製）及び塩化ヒドロキシルアミン（ $NH_2OH \cdot HCl$ ：富士フィルム和光純薬（株）製）を、重量比が4：3となるよう、メスフラスコに秤量し、硫化アンモニウム（ $(NH_4)_2S$ ：富士フィルム和光純薬（株）製）とイオン交換水の混合液を滴下した。その後、その混合液を50℃で1時間保持した後に、90℃で4時間保持して沈殿物を得た。

30

【0120】

その沈殿物をろ過回収し、Arガス雰囲気下で12時間乾燥させた。乾燥後のサンプルをAr雰囲気電気炉内で220℃・1時間加熱処理を行うことで、非晶質 $MoS_{5.7}$ を合成した。

【0121】

略語の説明

EMC：エチルメチルカーボネート

TMP：リン酸トリメチル

LiTFSI：リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド

FEC：フルオロエチレンカーボネート

VC：ビニレンカーボネート

DEC：ジエチルカーボネート

PC：プロピレンカーボネート

DMC：ジメチルカーボネート

40

【0122】

実施例1：FEC10質量% / LiTFSI：TMP：EMC（1：TMP1：溶媒1モル比） EMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が（1：1：1モル比）となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し、実施例1の非水二次電池用電解液を得た。

【0123】

実施例2：FEC10質量% / LiTFSI：TMP：EMC（1：TMP0.5：溶媒1.5モル比） EMC用媒に、TMPとLiTFSIを濃度が（1：0.5：1.5モル比）となるように添加し、さらに、F

50

ECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し、実施例2の非水二次電池用電解液を得た。

【0124】

実施例3：FEC10質量% / LiTFSI : TMP : EMC (1 : TMP0.25 : 溶媒1.75モル比) EMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 0.25 : 1.75モル比)となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し実施例3の非水二次電池用電解液を得た。

【0125】

実施例4：VC5質量% / LiTFSI : TMP : EMC (1 : TMP0.5 : 溶媒1.5モル比) EMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 0.5 : 1.5モル比)となるように添加し、さらに、VCを混合電解液100質量部に対して5質量部添加し実施例4の非水二次電池用電解液を得た。

10

【0126】

実施例5：FEC10質量% / LiTFSI : TMP : DEC (1 : TMP1 : 溶媒1モル比) DEC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 1 : 1モル比)となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し実施例5の非水二次電池用電解液を得た。

【0127】

実施例6：FEC10質量% / LiTFSI : TMP : PC (1 : TMP1 : 溶媒1モル比) PC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 1 : 1モル比)となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し、実施例6の非水二次電池用電解液を得た。

【0128】

実施例7：FEC10質量% / LiTFSI : TMP : DMC (1 : TMP1 : 溶媒1モル比) DMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 1 : 1モル比)となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し、実施例7の非水二次電池用電解液を得た。

20

【0129】

実施例8：FEC10質量% / LiTFSI : TMP : EMC (1 : TMP0.5 : 溶媒1.5モル比) EMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 0.5 : 1.5モル比)となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し、実施例8の非水二次電池用電解液を得た。

【0130】

比較例1：添加剤なし / LiTFSI : TMP (1 : TMP2 : 溶媒0モル比)

30

TMPにLiTFSIを濃度が(2 : 1モル比)となるように添加し、比較例1の非水二次電池用電解液を得た。

【0131】

比較例2：FEC10質量% / LiTFSI : TMP (1 : TMP2 : 溶媒0モル比) (溶媒にカーボネート化合物を含まない)

TMPにLiTFSIを濃度が(2 : 1モル比)となるように添加し、さらに、FECを混合電解液100質量部に対して10質量部添加し、比較例2の非水二次電池用電解液を得た。

【0132】

比較例3：添加剤なし / LiTFSI : TMP : EMC (1 : TMP1 : 溶媒1モル比) EMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 1 : 1モル比)となるように添加し、比較例3の非水二次電池用電解液を得た。

40

【0133】

比較例4：添加剤なし / LiTFSI : TMP : DEC (1 : TMP1 : 溶媒1モル比) DEC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 1 : 1モル比)となるように添加し、比較例4の非水二次電池用電解液を得た。

【0134】

比較例5：添加剤なし / LiTFSI : TMP : EMC (1 : TMP0.5 : 溶媒1.5モル比) EMC溶媒に、TMPとLiTFSIを濃度が(1 : 0.5 : 1.5モル比)となるように添加し、比較例5の非水二次電池用電解液を得た。

【0135】

50

試験例1：充放電試験（100サイクル後）

実施例1～7、及び比較例1～4で得た非水二次電池用電解液に、合成例1で得たVS₄粉末を正極活物質として用い、を用いた。

【0136】

実施例8、及び比較例5で得た非水二次電池用電解液に、合成例2で得たMoS_{5.7}粉末を正極活物質として用いた。

【0137】

以下の方法で試験用電気化学セル（リチウム二次電池）を作製し、25℃において、充放電レート：0.1C（1C=747mAh/g）で、電圧2.6V～1.9Vの範囲内で、サイクル間の休止時間10分として、定電流充放電測定を100サイクル行った。

【0138】

試験用電気化学セルの作製方法としては、まず、作用極（正極）は、合成例1で得たVS₄粉末10mgに対して、ケッチェンブラック1mg、及び結着材であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）1mgを加え、乳鉢で8分間混合した後、アルミニウムメッシュに張り付けることで作製した。

【0139】

対極（負極）としてはリチウム金属を用いた。

【0140】

セパレータとしてはポリプロピレンを用いた。

【0141】

充放電サイクル特性の結果（100サイクル時点での容量維持率）を表1に示す。

【0142】

容量維持率はサイクル試験開始時（1サイクル目）の容量を100とした場合の、100サイクル後に計測された容量の割合であり、容量維持率が高いほど、電池としての寿命特性が優れていることを示す。

【0143】

試験例2：内部抵抗評価（100サイクル後）

前記した、試験例1に記載の定電流充放電測定を100サイクル行った電気化学セルを用い、以下に示す手法で内部抵抗の評価を実施した。

【0144】

2.6Vに充電後、0.05Cで10秒の放電を行い、放電開始時の電圧と10秒放電後の電圧差を計測する。その後、0.05Cで2.6Vまで定電流充電を行った。10分間の休止後に、0.1Cで10秒間の放電を行い、同様に放電前後の電圧差を計測する。その後0.05Cで2.6Vまで定電流充電する。10分間の休止後に、0.2Cで10秒間の放電を行い、放電前後の電圧差を計測する。

【0145】

放電時の電流と10秒後に計測された電圧差のグラフから算出された傾きを、100サイクル後の内部抵抗と定義した。

【0146】

100サイクル後の内部抵抗特性の結果を表1に示す。

【0147】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1	容量維持率 (%) 及び内部抵抗 (Ω)					100 サイクル後	
	活物質	TFSI : TMP : 溶媒 (モル比)	溶媒 種	添加剤量 (%)	添加 剤種	容量維持率 (%)	内部抵抗 (Ω)
実施例 1	VS4	1.00 : 1.00 : 1.00	EMC	10	FEC	84.3	0.068
実施例 2	VS4	1.00 : 0.50 : 1.50	EMC	10	FEC	76.9	0.061
実施例 3	VS4	1.00 : 0.25 : 1.75	EMC	10	FEC	81.6	0.060
実施例 4	VS4	1.00 : 0.50 : 1.50	EMC	5	VC	59.2	0.067
実施例 5	VS4	1.00 : 1.00 : 1.00	DEC	10	FEC	66.0	0.075
実施例 6	VS4	1.00 : 1.00 : 1.00	PC	10	FEC	58.3	0.078
実施例 7	VS4	1.00 : 1.00 : 1.00	DMC	10	FEC	68.0	0.066
実施例 8	MoS _{5.7}	1.00 : 0.50 : 1.50	EMC	10	FEC	41.3	0.213
比較例 1	VS4	1.00 : 2.00 : 0.00	-	-	-	2.9	0.300
比較例 2	VS4	1.00 : 2.00 : 0.00	-	10	FEC	22.0	0.106
比較例 3	VS4	1.00 : 1.00 : 1.00	EMC	-	-	14.0	0.125
比較例 4	VS4	1.00 : 1.00 : 1.00	DEC	-	-	1.0	2.190
比較例 5	MoS _{5.7}	1.00 : 0.50 : 1.50	EMC	-	-	2.0	0.355

10

【0148】

容量維持率については、特に閾値をもって判断するものではない。

20

【0149】

VS4を活物質として用いた場合において、比較例1~4に対して、本発明の実施例1~7は、35%以上容量維持率が高い値を示す。本発明の実施例1~7は、エネルギー効率が高く、寿命特性に優れた電池システムを実現できることを示唆している。

【0150】

MoS_{5.7}を活物質として用いた場合においても、比較例5より、本発明を適用した実施例8は、比較例5の結果より38%以上容量維持率が高い値を示す。本発明を適用した実施例8は、エネルギー効率が高く、寿命特性に優れた電池システムを実現できることを示唆している。

30

【0151】

内部抵抗については、特に閾値をもって判断するものではない。

【0152】

充放電サイクル前の段階において、VS4を活物質として用いた場合において、比較例1~4に対して、本発明の実施例1~7は、25%以上抵抗が低い。本発明の実施例1~7は、充電に供した電気エネルギーを抵抗発熱等で無駄に消耗されることがないため、エネルギー効率が低い電池システムを実現できることを示唆している。

【0153】

MoS_{5.7}を活物質として用いた場合においても、比較例5で示す内部抵抗より、本発明を適用した実施例8は、40%以上抵抗が低い。本発明を適用した実施例8は、VS4を用いた場合と同様に、エネルギー効率が低い電池システムを実現できることを示唆している。

40

【産業上の利用可能性】

【0154】

本発明の非水二次電池用電解液及びそれを用いた非水二次電池は、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、例えば、ノートパソコン、携帯電話、電気自動車、負荷平準化用電源、自然エネルギー貯蔵電源等が挙げられる。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2018/181698(WO,A1)
特開2019-175577(JP,A)
国際公開第2010/030008(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- H01M 10/0567
 - H01M 10/0568
 - H01M 10/0569
 - H01M 4/58
 - H01M 10/052