

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187625 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011554

(22) 国際出願日: 2021年3月19日(19.03.2021)

(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 2020-049533 2020年3月19日(19.03.2020) JP
特願 2020-049552 2020年3月19日(19.03.2020) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP). MUアイオニックソリューションズ株式会社(MU IONIC SOLUTIONS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西尾 晃一(NISHIO, Koichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 MUアイオニックソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP). 澤 脩平(SAWA, Shuhei); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 MUアイオニックソリューションズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所(IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東

日本橋三丁目4番10号 アクロポリス
21ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION

(54) 発明の名称: 非水系電解液二次電池及び非水系電解液

(57) **Abstract:** Provided is a nonaqueous electrolytic solution secondary battery in which a suppression of self-discharging, a suppression of swelling, a reduction in internal resistance, and a reduction in capacity loss during contact charging can all be achieved. The present invention solves these problems by means of a nonaqueous electrolytic solution secondary battery comprising a positive electrode having a positive electrode active material that can store and release metal ions, a negative electrode having a negative electrode active material that can store and release metal ions, and a nonaqueous electrolytic solution, wherein a metal composite oxide having a high Ni content is used as the positive electrode active material, and a specific compound is included in the nonaqueous electrolytic solution.

(57) 要約: 自己放電の抑制、膨れの抑制、内部抵抗の低減、及び連絡充電時の容量損失低減、を併せて達成し得る非水系電解液二次電池を提供する。金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液と、を備える非水系電解液二次電池であって、該正極活物質としてNi含有量の多い金属複合酸化物を用い、非水系電解液に特定の化合物を含有させた非水系電解液二次電池により課題を解決する。

WO 2021/187625 A1

明 細 書

発明の名称：非水系電解液二次電池及び非水系電解液

技術分野

[0001] 本発明は、非水系電解液二次電池及び非水系電解液に関する。

背景技術

[0002] 含リチウム遷移金属酸化物を正極に用い、非水溶媒を電解液に用いるリチウム非水系電解液二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の小型電源から、自動車や鉄道、ロードレベリング用の大型電源まで広範な用途に適用されている。しかしながら、近年の非水系電解液二次電池に対する高性能化の要求はますます高まっており、各種特性の改善が強く要求されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、特定の双性イオンを含有した非水電解液が開示され、当該非水電解液は、蓄電デバイスの高温充電保存特性を向上させることができることが開示されている。

[0004] 例えば、特許文献2には、分子内にカチオンとアニオンを有する化合物を含有した非水系電解液が開示され、当該電解液を備えた非水系電解液二次電池は、高温下での保存による特性劣化や、充放電サイクルに伴う劣化を抑制できることが開示される。

[0005] 特許文献3には、特定のオニウムカチオンを添加剤として含む電解液が開示され、高電圧での放電維持率を向上させ、ガス発生を抑制して、過充電防止特性を向上させることが開示される。

[0006] 特許文献4には、 SO_2^- 、 SO_3^- 又は SO_4^- と、N又はOのヘテロ原子と、を含む化合物を含有する非水系電解液用の添加剤が開示され、過充電安定性を向上させることが開示される。

[0007] 特許文献5には、プロパンスルホン酸ピリジニウム塩類を含む電解液が開示され、電池の高温保存特性を改善することができ、内部抵抗を低下させることが開示される。

[0008] 特許文献6には、ニッケルの含有量が大きい正極と、モノフルオロリン酸塩及び／ジフルオロリン酸塩を含む電解液とを用いた非水系電解液二次電池が開示されており、高温保存後の容量維持率が高く、高温保存後の保存ガス量が少なく、高温保存後の抵抗が低く、正極からの金属溶出が少なく、高温時の発熱量が少ないことが開示される。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2020／017318号

特許文献2：特開2012－204100号公報

特許文献3：韓国特許公開公報20150024225号

特許文献4：米国特許公開公報2017／0125847号

特許文献5：中国特許公開公報106099183号

特許文献6：国際公開第2019／031508号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 近年の非水系電解液二次電池は、特に電池搭載自動車が求める要求特性がますます高くなり、電池の耐久性の向上が高いレベルで求められている。しかしながら、上記の技術では、非水系電解液二次電池の各種性能を高いレベルで併せ持つことは、未だ達成されていない。例えば、特許文献1～5の非水系電解液二次電池では、さらなる電池容量の向上が求められ、また特許文献1～4の非水系電解液二次電池では、自己放電が大きいという問題があった。また特許文献5、6の非水系電解液二次電池では、自己放電や膨れ、内部抵抗増加が大きいという問題があった。さらに、従来の非水電解液二次電池では、連続充電時の容量損失が大きいという問題もあった。

[0011] 本発明では、非水系電解液二次電池において、上記問題点を解決し、自己放電の抑制、膨れの抑制、内部抵抗の低減、及び連続充電時の容量損失低減、を併せて達成し得る非水系電解液二次電池を提供することを第1の課題と

する。

[0012] また、特許文献 1 ～ 3 に記載の非水系電解液二次電池では、自己放電が大きく、また高温保存時の容量維持率が不十分である。また特許文献 4 に記載の非水系電解液二次電池では、低温における放電特性維持性能が未だ不十分である。

[0013] 本発明では、非水系電解液二次電池において上記問題点を解決し、自己放電を抑制し、高温保存時の容量維持率及び低温における放電特性維持性能を相乗的に改善し得る非水系電解液を提供することを第 2 の課題とする。

課題を解決するための手段

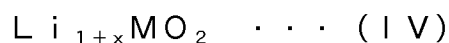
[0014] 本発明者は、上記の第 1 の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の正極を用い、特定の双生イオン化合物を含有する非水系電解液を用いた非水系電解液二次電池とすることで、上記問題点を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0015] すなわち、本発明の第 1 の態様は、以下に示す [A 1] ～ [A 6] である。

[A 1] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液と、を備える非水系電解液二次電池であって、

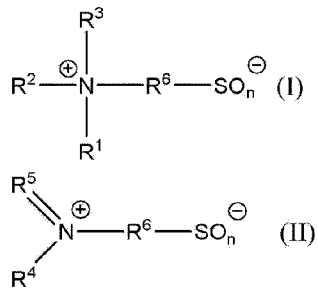
該非水系電解液が、下記式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物を含み、

該正極活物質が、下記組成式 (IV) で表されるリチウム遷移金属系化合物を含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。



(上記組成式 (IV) 中、 x は -0.1 以上 0.5 以下であり、 M は、少なくとも Ni を含む複数の元素であり、 Ni/M モル比は 0.40 以上 1.0 以下である。)

[化1]



(式 (I) 及び (II) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 18 の有機基であり、 R^6 は炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、 n は 2 ～ 4 の整数である。)

[A 2] さらに、 $\text{P}=\text{O}$ 結合を有するフルオロリン酸塩、 FSO_2 骨格を有する塩、シュウ酸塩、及び $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物からなる群より選ばれる化合物を少なくとも 1 種以上を含有し、かつ該化合物の含有量が 0.001 ～ 5 質量%である、[A 1] 記載の非水系電解液二次電池。

[A 3] 前記 $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物がスルホン酸エステル又は硫酸エステルである、[A 1] 又は [A 2] に記載の非水系電解液二次電池。

[A 4] 前記式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 15 の炭化水素基である、[A 1] ～ [A 3] のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

[A 5] 前記式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ がメチル基又はエチル基である、[A 1] ～ [A 4] のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

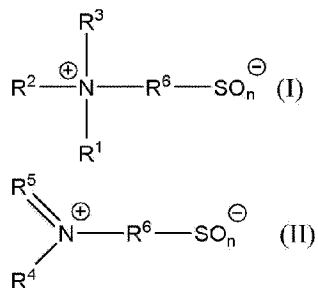
[A 6] 前記正極活物質が、炭酸塩を $10 \mu\text{mol/g}$ 以上含む、[A 1] ～ [A 5] のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

[0016] 本発明者は、上記の第 2 の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の添加剤と、特定の双性イオン化合物とを、特定範囲の質量比で非水系電解液に含有させることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の第 2 の態様は、以下に示す [B 1] ～ [B 6] である。

[B 1] 前記式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物 (X) と、

P=O結合を有するフルオロリン酸塩、F S O₂骨格を有する塩、シュウ酸塩、及びS=O結合を有する有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の化合物(Y)とを含有し、該化合物(Y)の含有量が0.001～5質量%であり、該非水系電解液中に含まれる該化合物(X)の含有量(質量)が該化合物(Y)の含有量(質量)以下であることを特徴とする非水系電解液。

[化2]



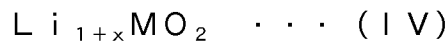
(式(I)及び(II)中、R¹～R⁵は互いに独立もしくは結合した炭素数1～18の有機基であり、R⁶は炭素数1～4の炭化水素基、nは2～4の整数である。)

[B2] 前記P=O結合を有するフルオロリン酸塩、前記F S O₂骨格を有する塩、及び前記シュウ酸塩が、P=O結合を有するフルオロリン酸リチウム塩、F S O₂骨格を有するリチウム塩、及びシュウ酸骨格を有するリチウム塩である、[B2]に記載の非水系電解液。

[B3] 前記非水系電解液が、前記化合物(Y)以外の電解質(C)を含み、電解質(C)の含有量に対する化合物(X)の含有量比(C)/(X)が2以上10000以下である、[B1]又は[B2]に記載の非水系電解液。

[B4] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、[B1]～[B3]のいずれかに記載の非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池。

[B5] 該非水系電解液二次電池が、下記組成式(IV)で表されるリチウム遷移金属系化合物を含む、[B4]に記載の非水系電解液二次電池。



(上記組成式 (I V) 中、 x は -0.1 以上 0.5 以下であり、 M は、少なくとも Ni を含む複数の元素であり、 Ni/M モル比は 0.40 以上 1.0 以下である。)

[B 6] 前記式 (I V) 中、 M が Mn を含む、[B 4] 又は [B 5] に記載の非水系電解液二次電池。

発明の効果

[0017] 本発明の第 1 の態様により、自己放電の抑制、膨れの抑制、内部抵抗の低減、及び連絡充電時の容量損失低減を併せて達成し得る非水系電解液二次電池を提供することができる。

本発明の構成を有する非水系電解液二次電池が、このような優れた効果を奏する理由について、本発明者は以下のように推測する。即ち、電池容量の高容量化には Ni 比率の大きい正極を用いることが有効であるが、 Ni 比率の大きい正極は電池容量を向上させる一方で、従来用いられていた Co 比率の大きい正極よりも正極酸素原子が不安定になり、電解液との副反応を起こしやすいという課題がある。公知の添加剤であるモノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム等の化合物は、正極に多く含まれる Ni 原子の安定化効果があるものの、正極酸素原子の安定化効果が不十分であった。

[0018] 他方本発明は、 Ni 比率の大きい正極を備える非水系電解液二次電池に用いる電解液に、上記 (I) 及び／又は (II) の化合物を有することが特徴である。(I) 及び／又は (II) の化合物における SO_3 アニオン部位が、正極 Ni 原子に作用し安定化させるだけでなく、分子内窒素カチオンが正極酸素原子に作用して安定化させることができるため、正極と電解液の副反応を従来技術よりも抑制することができる。これにより、非水系電解液二次電池の内部抵抗維持、膨れ抑制、自己放電抑制を高いレベルで実現するとともに、連続充電特性を改善することができると、本発明者は推測する。

[0019] 本発明の第 2 の態様により、自己放電を抑制し、高温保存時の容量維持率、及び低温における放電特性維持性能を相乗的に改善し得る非水系電解液を

提供できる。また、当該非水系電解液を備えた非水系電解液二次電池を提供できる。

本発明の第2の態様の構成を有する非水系電解液が、このような優れた効果を奏する理由について、本発明者は以下のように推測する。即ち、特許文献1～3に記載の技術は双性イオン化合物を添加しているが、双性イオン化合物を添加することにより正極上の電解液副反応が抑制されるため、高温保存時や充放電サイクル時の電池特性を高めることができるが、一方で双性イオン化合物のカチオン部分により負極上でのカーボネート被膜形成を阻害してしまうために負極の劣化が早まり、電池の自己放電を促進し、容量特性や放電特性の劣化を早めてしまうと考えられる。

[0020] 一方で電解液中に、特定のリチウム塩添加剤と、特定の双性イオン化合物とを、特定量比で含有させることで、リチウム塩添加剤に含まれるリチウムカチオンは、双性イオン化合物のカチオン部位よりも負極への吸着能が高いため、ベタイン化合物より優先して負極に作用し、負極を保護することができる。双性イオン化合物がリチウム塩添加剤よりも少ない含有量の場合にその効果は顕著に現れ、負極と正極との両方が保護されることで、非水系電解液二次電池の自己放電を抑制し、高温保存時の容量維持率及び低温における放電特性維持性能を、従来よりも高いレベルまで改善することができると、本発明者は考える。

発明を実施するための形態

[0021] < A. 第1の実施形態 >

以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。ただし、以下に記載する説明は本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明は請求項に記載の要旨を超えない限り、これらの内容に限定されるものではない。

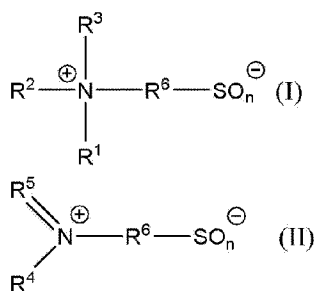
[0022] 本発明の第1の態様に係る一実施形態は、非水系電解液二次電池に関し、金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液と、を備える。以下、各構成について説明する。

[0023] [A 1. 非水系電解液]

[A 1-1. 式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物]

本発明の実施形態に係る非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様に、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有し、特に下記式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物を含むものである。

[0024] [化3]



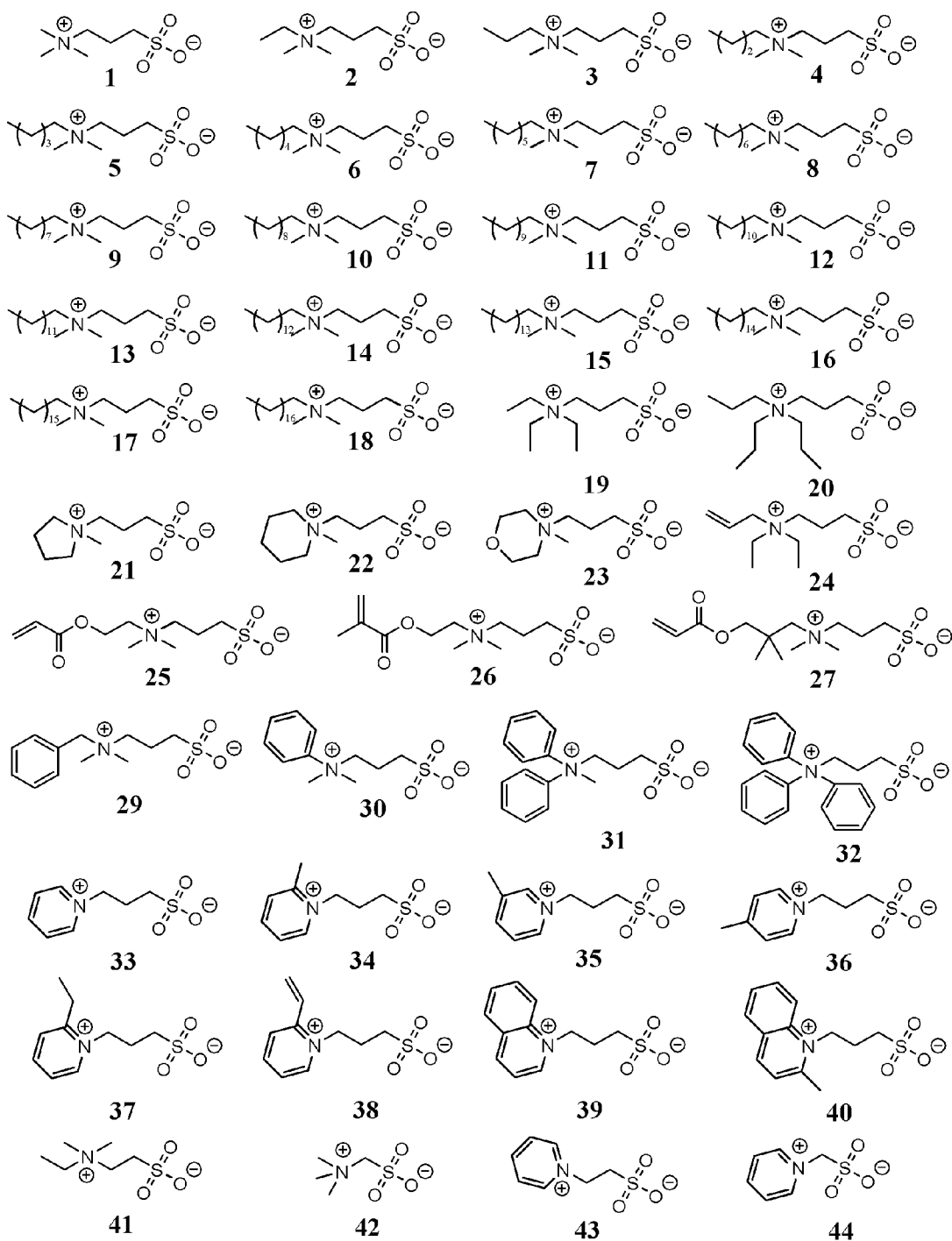
[0025] 上記式 (I) 及び (II) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 18 の有機基である。該有機基は炭素原子を骨格とする基であり、該炭素原子を骨格とする基はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はアルコキシ基を置換基として有してもよく、該炭素原子を骨格とする基の炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、該炭素原子を骨格とする基の炭素原子の一部が酸素原子に置換されエーテル結合又はエステル結合を有してもよく、該炭素原子を骨格とする基の炭素原子の一部が窒素原子に置換されてもよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ (特に $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$) は、互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 15 の炭化水素基であることが好ましく、互いに独立してアルキル基であることがより好ましく、内部抵抗増加を抑制する観点からメチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。形成される環の個数は、1 又は 2 以上であってもよい。また、上記式 (I) 中、 R^1 及び R^2 がメチル基である化合物であることが好ましい。

R^6 はスペーサー基であり、炭素数 1 ～ 4 の二価の炭化水素基であり、炭素数 1 ～ 3 の二価の炭化水素基であることが好ましい。

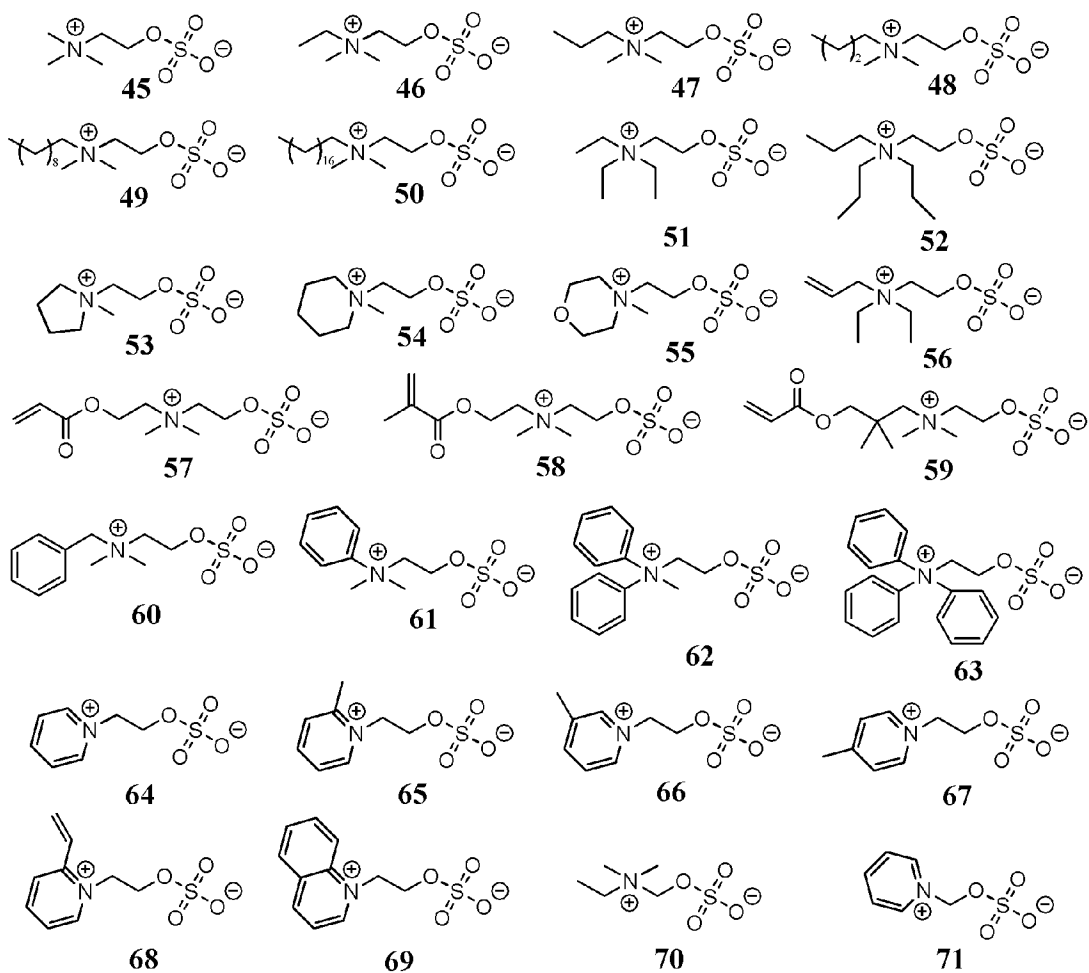
nは2～4であり、3又は4であることが好ましく、3であることがより好ましい。

[0026] 上記式(Ⅰ)、及び(ⅠⅠ)で表される化合物としては、以下の化合物のような窒素原子上に正電荷が、硫黄原子に結合した酸素原子上に負電荷が存在する化合物が挙げられる。

[0027] [化4]

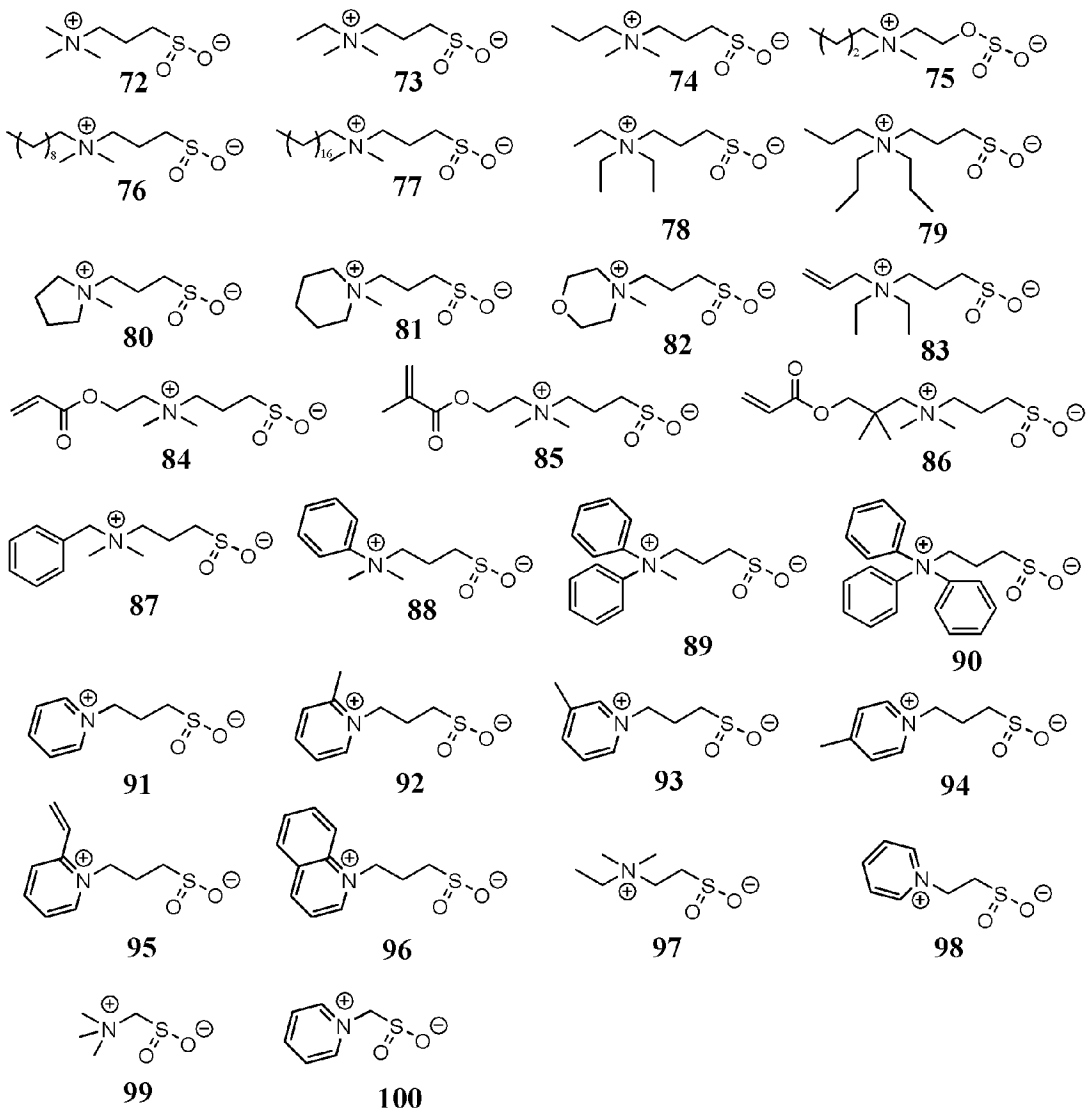


[0028] [化5]



[0029]

[化6]



[0030] これらのうち、上記式(Ⅰ)中、 R^1 及び R^2 がメチル基である化合物であることが好ましい。また、式(Ⅰ)及び(ⅠⅠ)中、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^4 \sim R^5$ が、それぞれ互いに結合して環を形成する場合において、形成される環が5又は6員環である、置換基を有していてもよい窒素含有複素環であることが好ましく、より好ましくは6員環の、置換基を有していてもよい窒素含有複素環である。形成される環に、さらに1又は2以上の環が縮合していてもよく、形成される環がさらに酸素原子を有していてもよい。

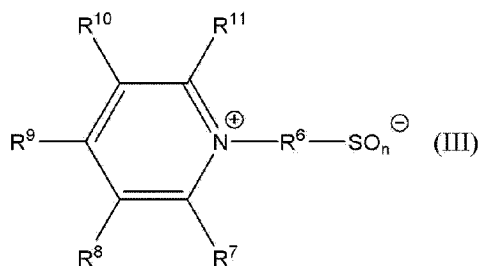
5又は6員環である窒素含有複素環とは、ピロリジニウム、ピペリジニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、ピリミジニウム、トリ

アジニウム、トリアゾリウムが挙げられる。なかでも、好ましくは、ピペリジニウム、ピリジニウムが負極との副反応が抑えられる点で好ましい。

上述の環における有していてもよい置換基とは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、フッ素原子及び／又は酸素原子を含んでもよい。なかでも、アルキル基、アルケニル基が正極への吸着性の点で好ましい。

[0031] 上記式 (I I) のうち特に好ましくは、以下の式 (I I I) で表される化合物である。

[化7]



なお、上記式 (I I I) 中、 R^6 は上記式 (I I) における R^6 と同義である。

$R^7 \sim R^{11}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基である。

n は、上記式 (I I) における n と同義である。

[0032] ハロゲン原子とは、塩素原子、フッ素原子が挙げられる。好ましくは、フッ素原子である。

炭化水素基とは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、フッ素原子及び／又は酸素原子を含んでもよい。好ましくは、アルキル基、アルケニル基である。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-s o-プロピル基、*n*-ブチル基、*t e r t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。中でも好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、

t e r t -ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t e r t -ブチル基、n-ペンチル基、特に好ましくはメチル基、エチル基、n-ブチル基、t e r t -ブチル基が挙げられる。上述のアルキル基であると、正極活物質の表面近傍へ式(111)で表される化合物が局在化する傾向にあるため好ましい。

[0033] アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基、3-メチル2-ブテニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基等が挙げられる。中でも好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基、さらに好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基、特に好ましくは、ビニル基又はアリル基が挙げられる。上述のアルケニル基であると、正極活物質の表面近傍へ式(111)で表される化合物が局在化する傾向にあるため好ましい。

[0034] アルキニル基の具体例としては、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。中でも好ましくは、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、さらに好ましくは、2-プロピニル基、3-ブチニル基、特に好ましくは、2-プロピニル基が挙げられる。上述のアルキニル基であると、正極活物質の表面近傍へ式(111)で表される化合物が局在化する傾向にあるため好ましい。

式(1)及び(11)で表される化合物は1種のみ含有させてもよく、2種以上を含有させてもよい。

[0035] 上記式(1)、及び(11)で表される化合物の分子量は特段限定されないが、通常100以上であり、また通常2000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは500以下、特に好ましくは300以下である。上記範囲であることで、化合物が取扱い易く、また含有させた際の電解液の粘度を適度にできる。

[0036] 非水系電解液中の、上記式(1)、及び(11)で表される化合物の含有

量は特段限定されないが、通常0.001質量%以上であり、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましく、また通常8質量%以下であり、4質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが最も好ましい。

(I) 及び／又は (II) の化合物の含有量は磁気共鳴分光法等を用いて測定する。

[0037] [A1-2. 電解質]

<リチウム塩>

非水系電解液における電解質としては、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、この用途に用いることが知られているものであれば特に制限がなく、任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

[0038] 例えば、フッ素化無機リチウム塩、フルオロリン酸リチウム塩、タングステン酸リチウム塩、カルボン酸リチウム塩、スルホン酸リチウム塩、リチウムイミド塩、リチウムメチド塩、リチウムオキサラート塩、及び含フッ素有機リチウム塩等が挙げられる。

[0039] 中でも、フッ素化無機リチウム塩として LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 ；フルオロリン酸リチウム塩として LiPF_6 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiPO_2F_2 ；スルホン酸リチウム塩として LiFSO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ；リチウムイミド塩として $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド；リチウムメチド塩として、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ；リチウムオキサラート塩として、リチウムジフルオロオキサラートボレート、リチウムビス(オキサラート)ボレート、リチウムテトラフルオロオキサラートフォスフェート、リチウムジフルオロビス(オキサラート)フォスフェート、リチウム

トリス（オキサレート）フォスフェート等が、低温出力特性やハイレート充放電特性、インピーダンス特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点からより好ましい。特に好ましくは、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、リチウムビス（オキサレート）ボレート及び LiFSO_3 である。また、上記電解質塩は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

2種類以上の電解質塩の組み合わせとして、特段の制限はないが、 LiPF_6 と LiFSO_3 、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 、及び LiPF_6 とリチウムビス（オキサレート）ボレート、 LiPF_6 とリチウムジフルオロビス（オキサレート）フォスフェート、 LiPF_6 とリチウムジフルオロオキサレートボレート、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiBF_4 と LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ が挙げられる。なかでも、 LiPF_6 と LiFSO_3 、 LiPF_6 と LiPO_2F_2 、及び LiPF_6 とリチウムビス（オキサレート）ボレートが好ましい。

[0040] 非水系電解液中のこれらの電解質の総濃度は、特に制限はないが、非水系電解液の全量に対して、通常8質量%以上、好ましくは8.5質量%以上、より好ましくは9質量%以上であり、また、通常18質量%以下、好ましくは17質量%以下、より好ましくは16質量%以下である。電解質の総濃度が上記範囲内であると、電気伝導率が電池動作に適正となるため、十分な出力特性が得られる傾向にある。

[0041] [A1-3. 非水系溶媒]

非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様、通常はその主成分として、上述した電解質を溶解する非水系溶媒を含有する。ここで用いる非水系溶媒について特に制限はなく、公知の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、飽和環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステル、エーテル系化合物、及びスルホン系化合物等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

2種以上の有機溶媒の組み合わせとして、特段の制限はないが、飽和環状

カーボネートと鎖状カルボン酸エステル、環状カルボン酸エステルと鎖状カーボネート、及び飽和環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルが挙げられる。なかでも、飽和環状カーボネートと鎖状カーボネート、及び飽和環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状カルボン酸エステルが好ましい。

[0042] [A 1-3-1. 飽和環状カーボネート]

飽和環状カーボネートとしては、通常炭素数2～4のアルキレン基を有するものが挙げられ、リチウムイオン解離度の向上に由来する電池特性向上の点から炭素数2～3の飽和環状カーボネートが好ましく用いられる。

[0043] 飽和環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好ましく、酸化・還元されにくいエチレンカーボネートがより好ましい。飽和環状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有してもよい。

[0044] 飽和環状カーボネートの含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、1種を単独で用いる場合の含有量の下限は、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常3体積%以上、好ましくは5体積%以上であり、一方、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。この範囲とすることで、非水系電解液の誘電率の低下に由来する電気伝導率の低下を回避し、非水系電解液二次電池の大電流放電特性、負極に対する安定性、サイクル特性を良好な範囲としやすくなり、非水系電解液の酸化・還元耐性が向上し、高温保存時の安定性が向上する傾向にある。

なお、本実施形態における体積%とは25℃、1気圧における体積を意味する。

[0045] [A 1-3-2. 鎖状カーボネート]

鎖状カーボネートとしては、通常炭素数3～7のものが用いられ、電解液の粘度を適切な範囲に調整するために、炭素数3～5の鎖状カーボネートが

好ましく用いられる。

[0046] 具体的には、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*n*-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、*n*-プロピルイソプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-*n*-プロピルカーボネートが挙げられる。特に好ましくは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である。

[0047] また、フッ素原子を有する鎖状カーボネート（以下、「フッ素化鎖状カーボネート」と略記する場合がある。）も好適に用いることができる。フッ素化鎖状カーボネートが有するフッ素原子の数は、1以上であれば特に制限されないが、通常6以下であり、好ましくは4以下である。フッ素化鎖状カーボネートが複数のフッ素原子を有する場合、それらは互いに同一の炭素に結合していてもよく、異なる炭素に結合していてもよい。フッ素化鎖状カーボネートとしては、フルオロメチルメチルカーボネート等のフッ素化ジメチルカーボネート誘導体、2-フルオロエチルメチルカーボネート等のフッ素化エチルメチルカーボネート誘導体、エチル-（2-フルオロエチル）カーボネート等のフッ素化ジエチルカーボネート誘導体等が挙げられる。

[0048] 鎖状カーボネートは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0049] 鎖状カーボネートの含有量は特に限定されないが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常15体積%以上であり、好ましくは20体積%以上、より好ましくは25体積%以上であり、また、通常90体積%以下、好ましくは85体積%以下、より好ましくは80体積%以下である。鎖状カーボネートの含有量を上記範囲とすることによって、非水系電解液の粘度を適切な範囲とし、イオン伝導度の低下を抑制し、ひいては非水系電解液二次電池の出力特性を良好な範囲としやすくなる。

[0050] さらに、特定の鎖状カーボネートに対して、エチレンカーボネートを特定の含有量で組み合わせることにより、電池性能を著しく向上させることがで

きる。

[0051] 例えば、特定の鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを選択した場合、エチレンカーボネートの含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常15体積%以上、好ましくは20体積%以上、また、通常45体積%以下、好ましくは40体積%以下であり、ジメチルカーボネートの含有量は、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また、通常50体積%以下、好ましくは45体積%以下であり、エチルメチルカーボネートの含有量は通常20体積%以上、好ましくは30体積%以上、また、通常50体積%以下、好ましくは45体積%以下である。含有量を上記範囲内とすることで、高温安定性に優れ、ガス発生が抑制される傾向がある。

[0052] [A1-3-3. 鎖状カルボン酸エステル]

鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸メチル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、及びピバル酸メチルが挙げられる。なかでも、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルが電池特性向上の点から好ましい。上述の化合物の水素の一部をフッ素で置換した鎖状カルボン酸エステル（例えば、トリフルオロ酢酸メチル、トリフルオロ酢酸エチル等）も好適に使える。

[0053] [A1-3-4. 環状カルボン酸エステル]

環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、及び γ -バレロラクトンが挙げられる。これらの中でも、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。上述の化合物の水素の一部をフッ素で置換した環状カルボン酸エステルも好適に使える。

[0054] [A1-3-5. エーテル系化合物]

エーテル系化合物としては、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エト

キシメトキシメタン、エチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の炭素数3～10の鎖状エーテル、及びテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、2-メチル-1, 3-ジオキサン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等炭素数3～6の環状エーテルが好ましい。

なかでも、炭素数3～10の鎖状エーテルとして、リチウムイオンへの溶媒和能力が高く、イオン解離性を向上させ、粘性が低く、高いイオン伝導度を与えることから、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、エトキシメトキシメタンが好ましく、炭素数3～6の環状エーテルとして、高いイオン電導度を与えることから、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等が好ましい。

[0055] エーテル系化合物の含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系溶媒100体積%中、通常1体積%以上、好ましくは2体積%以上、より好ましくは3体積%以上、また、通常30体積%以下、好ましくは25体積%以下、より好ましくは20体積%以下である。エーテル系化合物の含有量が前記好ましい範囲内であれば、エーテルのリチウムイオン解離度の向上と粘度低下に由来するイオン伝導度の向上効果を確保しやすい。また、負極活物質が炭素質材料の場合、鎖状エーテルがリチウムイオンと共に共挿入される現象を抑制できることから、入出力特性や充放電レート特性を適正な範囲とすることができる。

[0056] [A1-3-6. スルホン系化合物]

スルホン系化合物としては、環状スルホン、鎖状スルホンであっても特に制限されないが、環状スルホンの場合、通常炭素数が3～6、好ましくは炭素数が3～5であり、鎖状スルホンの場合、通常炭素数が2～6、好ましくは炭素数が2～5である化合物が好ましい。また、スルホン系化合物1分子中のスルホン基の数は、特に制限されないが、通常1又は2である。

[0057] 環状スルホンとしては、モノスルホン化合物であるトリメチレンスルホン

類、テトラメチレンスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類；ジスルホン化合物であるトリメチレンジスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類等が挙げられる。中でも誘電率と粘性の観点から、テトラメチレンスルホン類、テトラメチレンジスルホン類、ヘキサメチレンスルホン類、ヘキサメチレンジスルホン類がより好ましく、テトラメチレンスルホン類（スルホラン類）が特に好ましい。

[0058] スルホラン類としては、スルホラン及び／又はスルホラン誘導体（以下、スルホランも含めて「スルホラン類」と略記する場合がある。）が好ましい。スルホラン誘導体としては、スルホラン環を構成する炭素原子上に結合した水素原子の1以上がフッ素原子やアルキル基で置換されたものが好ましい。

[0059] 中でも、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-フルオロスルホラン、3-フルオロスルホラン、2,3-ジフルオロスルホラン、2-トリフルオロメチルスルホラン、3-トリフルオロメチルスルホラン等が、イオン伝導度が高く入出力が高い点で好ましい。

[0060] また、鎖状スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホン、ジフルオロメチルメチルスルホン、トリフルオロメチルメチルスルホン、ペンタフルオロエチルメチルスルホン等が挙げられる。なかでも、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、モノフルオロメチルメチルスルホンが電解液の高温保存安定性が向上する点で好ましい。

[0061] スルホン系化合物の含有量は、特に制限されず、本実施形態に係る発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常0.3体積%以上、好ましくは0.5体積%以上、より好ましくは1体積%以上であり、また、通常40体積%以下、好ましくは35体積%以下、より好ましくは30体積%以下である。スルホン系化合物の含有量が前記範囲内であれば、高温保存安定性に優れた電解液が得られる傾向にある。

[0062] [A1-4. 添加剤]

非水系電解液には、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、各種の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、従来公知のものを任意に用いることができる。なお、添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0063] 非水系電解液に含有させることのできる従来公知の添加剤（以下、併用添加剤ともいう）としては、炭素－炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、イソシアネート基を有する化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、S＝O結合を有する有機化合物、リン含有有機化合物、シアノ基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、フッ素非含有カルボン酸エステル、複数のエーテル結合を有する環状化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、P＝O結合を有するフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、シュウ酸塩、F S O₂骨格を有する塩等が例示できる。例えば、国際公開公報第2015/111676号に記載の化合物等が挙げられる。

[0064] なかでも、S＝O結合を有する有機化合物、P＝O結合を有するフルオロリン酸塩、シュウ酸塩、F S O₂骨格を有する塩からなる群より選ばれる化合物を少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

連続充電容量損失率を抑制する観点からS＝O結合を有する有機化合物、シュウ酸塩及びF S O₂骨格を有する塩からなる群より選ばれる化合物を少なくとも1種以上を含有することがより好ましく、F S O₂骨格を有する塩を含有することがさらに好ましく、フルオロスルホン酸塩を含有することが特に好ましく、フルオロスルホン酸リチウムを含有することが最も好ましい。

また、内部抵抗増加及び膨れを抑制する観点からS＝O結合を有する有機化合物、P＝O結合を有するフルオロリン酸塩及びF S O₂骨格を有する塩からなる群より選ばれる化合物を少なくとも1種以上を含有することがより好ましく、

硫酸エステル又はスルホン酸エステル、ジフルオロリン酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる化合物を少なくとも1種以上を含有する

ことがより好ましく、

硫酸エステル又はスルホン酸エステル、ジフルオロリン酸塩及びフルオロスルホン酸塩からなる群より選ばれる化合物を2種以上を含有することがより好ましく、

ジフルオロリン酸塩及び硫酸エステル又はスルホン酸エステル、或いはジフルオロリン酸塩及びフルオロスルホン酸塩がより好ましく、

ジフルオロリン酸リチウム及び1, 2-エチレンスルフェート又はメチレンメタンジスルホネート、或いはジフルオロリン酸リチウム及びフルオロスルホン酸リチウムが最も好ましい。

[0065] 添加剤は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。添加剤の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。添加剤の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池の特性、特に耐久特性又は保存特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0066] 上記式(1)及び／又は(11)で表される化合物と添加剤（2種以上の場合は合計量）の質量比は、式(1)及び／又は(11)で表される化合物／添加剤が、通常1/100以上であり、好ましくは10/100以上、より好ましくは20/100以上、更に好ましくは25/100以上であり、通常10000/100以下であり、好ましくは500/100以下、より好ましくは100/100以下、特に好ましくは80/100以下、最も好ましくは40/100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は保存特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0067] 非水系電解液中において LiPF_6 を有する場合において、 LiPF_6 の含有量に対する添加剤（２種以上の場合は合計量）の質量比は、通常 0.00005 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.02 以上、特に好ましくは 0.025 以上、通常 1.0 以下、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは 0.4 以下、さらに好ましくは 0.35 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0068] [A1-4-1. $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物]

$\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物としては、分子内に $\text{S}=\text{O}$ 結合を少なくとも 1 つ有している有機化合物であれば、特に制限されない。好ましくは、 $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物であり、より好ましくはスルホン酸エステル（鎖状スルホン酸エステル、又は環状スルホン酸エステル）、硫酸エステル（鎖状硫酸エステル、又は環状硫酸エステル）、又は亜硫酸エステル（鎖状亜硫酸エステル、又は環状亜硫酸エステル）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物である。具体例を以下に示す。ただし FSO_2 骨格を有する塩に該当するものは、「 $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物」ではなく、後述する「 FSO_2 骨格を有する塩」に包含され、また、上記の式（I）で表される化合物は含まれないものとする。

[0069] フルオロスルホン酸メチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、メタンスルホンニルオキシ酢酸メチル、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル、メタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、メタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸 1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-ブタンジスルホン酸

1-エトキシカルボニルエチル等のアルキルジスルホン酸エステル等の鎖状スルホン酸エステル；

1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、2-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 5-ペンタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート等の環状スルホン酸エステル；

ジメチルスルフェート、エチルメチルスルフェート、ジエチルスルフェート等の鎖状硫酸エステル；

1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-プロピレンスルフェート、1, 3-プロピレンスルフェート、1, 2-ブチレンスルフェート、等の環状硫酸エステル；

ジメチルスルファイト、エチルメチルスルファイト、ジエチルスルファイト等の鎖状亜硫酸エステル；

1, 2-エチレンスルファイト、1, 2-プロピレンスルファイト、1, 3-プロピレンスルファイト、1, 2-ブチレンスルファイト、等の環状亜硫酸エステル；

[0070] 特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、スルホン酸（鎖状スルホン酸エステル、又は環状スルホン酸エステル）、又は硫酸エステル（鎖状硫酸エステル、又は環状硫酸エステル）が好ましく、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステルがより好ましく、1, 3-プロパンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、1, 2-エチレンスルフェートがさらに好ましい。

[0071] S=O結合を有する有機化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。S=O結合を有する有機化合物の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0

、0.01質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。S=O結合を有する有機化合物の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0072] 上記式(1)で表される化合物とS=O結合を有する有機化合物(2種以上の場合は合計量)の質量比は、式(1)で表される化合物/S=O結合を有する有機化合物で、通常1/100以上であり、好ましくは10/100以上、より好ましくは20/100以上、更に好ましくは25/100以上であり、通常10000/100以下であり、好ましくは500/100以下、より好ましくは100/100、特に好ましくは80/100以下、最も好ましくは40/100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0073] 非水系電解液中においてLiPF₆を有する場合において、LiPF₆の含有量に対するS=O結合を有する有機化合物(2種以上の場合は合計量)の質量比(S=O結合を有する有機化合物/LiPF₆)は、通常0.00005以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.025以上、通常1.0以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.35以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内でのLiPF₆の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えら

れる。

なお、 $S=O$ 結合を有する有機化合物の含有量は、核磁気共鳴（NMR）分析により行う。通常、NMR分析を行うが、溶媒のピークにより他の化合物の帰属が困難であるような場合は、ガスクロマトグラフィ（GC）分析又はイオンクロマトグラフィ（IC）分析も行う。

[0074] [A1-4-2. $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩]

本実施形態で用いるフルオロリン酸塩としては、分子内に $P=O$ 結合及び $P-F$ 結合を有するリン酸塩であれば特に制限されない。

$P-F$ 結合を有するリン酸塩のカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、なかでもリチウムが好ましい。

$P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩としては、

Li_2PO_3F 等のモノフルオロリン酸塩；

$LiPO_2F_2$ 、 $NaPO_2F_2$ 、 KPO_2F_2 等のジフルオロリン酸塩；

等が挙げられる。

特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、ジフルオロリン酸塩が好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。

[0075] $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考

えられる。

[0076] 上記式(1)で表される化合物と $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩(2種以上の場合合計量)の質量比は、式(1)で表される化合物/ $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩で、通常 $1/100$ 以上であり、好ましくは $10/100$ 以上、より好ましくは $20/100$ 以上、更に好ましくは $25/100$ 以上であり、通常 $10000/100$ 以下であり、好ましくは $500/100$ 以下、より好ましくは $100/100$ 、特に好ましくは $80/100$ 以下、最も好ましくは $40/100$ 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0077] 非水系電解液中において $LiPF_6$ を有する場合において、 $LiPF_6$ の含有量に対する $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩(2種以上の場合合計量)の質量比(フルオロリン酸塩/ $LiPF_6$)は、通常 0.00005 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.02 以上、特に好ましくは 0.025 以上、通常 1.0 以下、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは 0.4 以下、さらに好ましくは 0.35 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での $LiPF_6$ の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

なお、 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩の含有量は、核磁気共鳴(NMR)分析により行う。通常、NMR分析を行うが、溶媒のピークにより他の化合物の帰属が困難であるような場合は、イオンクロマトグラフィ(IC)分析も行う。

[0078] [A1-4-3. FSO_2 骨格を有する塩]

本実施形態で用いる FSO_2 骨格を有する塩としては、分子内に FSO_2 骨

格を有する塩であれば特に制限されない。

FSO_2 骨格を有する塩のカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、なかでもリチウムが好ましい。

例えば、 FSO_3Li 、 FSO_3Na 、 FSO_3K 、 $\text{FSO}_3(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ 等のフルオロスルホン酸塩類；

$\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、等のフルオロスルホニルイミド塩類；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 等のフルオロスルホニルメチド塩類；

等が挙げられる。

特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、フルオロスルホン酸塩が好ましく、フルオロスルホン酸リチウムがより好ましい。

[0079] FSO_2 骨格を有する塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。 FSO_2 骨格を有する塩の含有量（2種以上の場合には合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。 FSO_2 骨格を有する塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0080] 上記式（1）で表される化合物と FSO_2 骨格を有する塩（2種以上の場合には合計量）の質量比は、式（1）で表される化合物/ FSO_2 骨格を有する塩で、通常1/100以上であり、好ましくは10/100以上、より好ましくは20/100以上、更に好ましくは25/100以上であり、通常10

000/100以下であり、好ましくは500/100以下、より好ましくは100/100、特に好ましくは80/100以下、最も好ましくは40/100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0081] 非水系電解液中において LiPF_6 を有する場合において、 LiPF_6 の含有量に対する FSO_2 骨格を有する塩（2種以上の場合は合計量）の質量比（ FSO_2 骨格を有する塩/ LiPF_6 ）は、通常0.00005以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.025以上、通常1.0以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.35以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

なお、 FSO_2 骨格を有する塩の含有量は、核磁気共鳴（NMR）分析により行う。通常、NMR分析を行うが、溶媒のピークにより他の化合物の帰属が困難であるような場合は、イオンクロマトグラフィ（IC）分析も行う。

[0082] [A1-4-4. シュウ酸塩]

シュウ酸塩としては、分子内に少なくとも1つのシュウ酸骨格を有する化合物であれば、特に制限されない。

シュウ酸塩のカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、なかでもリチウムが好ましい。

例えば、リチウムビス（オキサラート）ボレート、リチウムジフルオロオキサラートボレート等のオキサラートボレート塩類；

リチウムテトラフルオロオキサラートホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラート）ホスフェート、リチウムトリス（オキサラート）ホスフ

エート等のオキサレートホスフェート塩類；
等が挙げられる。

特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、オキサレートボレート塩類が好ましく、リチウムビス（オキサレート）ボレートがより好ましい。

[0083] シュウ酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。シュウ酸塩の含有量（2種以上の場合合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、10質量%以下であることができ、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。シュウ酸塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0084] 上記式（1）で表される化合物とシュウ酸塩（2種以上の場合合計量）の質量比は、式（1）で表される化合物／シュウ酸塩で、通常1／100以上であり、好ましくは10／100以上、より好ましくは20／100以上、更に好ましくは25／100以上であり、通常10000／100以下であり、好ましくは500／100以下、より好ましくは100／100、特に好ましくは80／100以下、最も好ましくは40／100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0085] 非水系電解液中において LiPF_6 を有する場合において、 LiPF_6 の含有量に対するシュウ酸塩（2種以上の場合合計量）の質量比（シュウ酸塩／ LiPF_6 ）は、通常0.00005以上、好ましくは0.001以上、よ

り好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.025以上、通常1.0以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.35以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0086] なお、シュウ酸塩の含有量は、核磁気共鳴（NMR）分析により行う。通常、NMR分析を行うが、溶媒のピークにより他の化合物の帰属が困難であるような場合は、イオンクロマトグラフィ（IC）分析も行う。

なお、添加剤の中には、電解質としての塩として挙げられるものもあるが、その場合には濃度範囲により判別される。一例をあげると、あるフッ素化無機塩が非水系電解液中に10質量%含有されていた場合には電解質と判別され、あるシュウ酸骨格を有する塩が0.5質量%含有されていた場合には添加剤と判別され得る。

[0087] [A2. 非水系電解液二次電池]

本発明の一実施態様である非水系電解液二次電池は、金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池であって、非水系電解液を含む。

[0088] [A2-1. 非水系電解液]

非水系電解液としては、上述の非水系電解液を用いる。なお、非水系電解液として、上述の非水系電解液のみを用いてもよいが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において上述の非水系電解液に対し、その他の非水系電解液を混合して用いることも可能である。

[0089] [A2-2. 負極]

負極とは、負極活物質を集電体表面の少なくとも一部に有するものをいう。

[A 2 - 2 - 1. 負極活物質]

負極に使用される負極活物質としては、電気化学的に金属イオンを吸蔵及び放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素質材料、Liと合金化可能な金属粒子、リチウム含有金属複合酸化物材料、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらの中でもサイクル特性及び安全性が良好でさらに連続充電特性も優れている点で、炭素質材料、Liと合金化可能な金属粒子及びLiと合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子との混合物を使用するのが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせて併用してもよい。

[0090] [A 2 - 2 - 2. 炭素系材料]

炭素系材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質炭素、炭素被覆黒鉛、黒鉛被覆黒鉛及び樹脂被覆黒鉛等が挙げられる。なかでも、天然黒鉛が好ましい。炭素質材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

天然黒鉛としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び／又はこれらの黒鉛を原料に球形化や緻密化等の処理を施した黒鉛粒子等が挙げられる。これらの中でも、粒子の充填性や充放電レート特性の観点から、球形化処理を施した球状もしくは楕円体状の黒鉛粒子が特に好ましい。

黒鉛粒子の平均粒子径 (d_{50}) は、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上通常 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0091] [A 2 - 2 - 3. 炭素系材料の物性]

負極活物質としての炭素系材料は、以下の(1)～(5)に示した物性及び形状等の特徴の内、少なくとも1項目を満たしていることが好ましく、複数の項目を同時に満たすことが特に好ましい。

(1) X線パラメータ

炭素質材料の学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)は、通常 $0.335\ \text{nm}$ 以上 $0.360\ \text{nm}$ 以下である。また、学振法によるX線回折で求めた炭素質材料の結晶子サイズ(L_c)は、1.

0 nm以上である。

(2) 体積基準平均粒径

炭素質材料の体積基準平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求めた体積基準の平均粒径（メジアン径）であり、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

(3) ラマン R 値、ラマン半値幅

炭素質材料のラマン R 値は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトル法を用いて測定した値であり、通常 0.01 以上 1.5 以下である。

また、炭素質材料の $1580\ \text{cm}^{-1}$ 付近のラマン半値幅は特に制限されないが、通常 $10\ \text{cm}^{-1}$ 以上 $100\ \text{cm}^{-1}$ 以下である。

(4) B E T 比表面積

炭素質材料の B E T 比表面積は、B E T 法を用いて測定した比表面積の値であり、通常 $0.1\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上 $100\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以下である。

負極活物質中に性質の異なる炭素質材料が 2 種以上含有していてもよい。ここでいう性質とは、X 線回折パラメータ、メジアン径、ラマン R 値及び B E T 比表面積の群から選ばれる 1 つ以上の特性を示す。

好ましい例としては、体積基準粒度分布がメジアン径を中心としたときに左右対称とならないこと、ラマン R 値が異なる炭素質材料を 2 種以上含有していること、及び X 線パラメータが異なること等が挙げられる。

[0092] [A 2-2-4. L i と合金化可能な金属粒子]

L i と合金化可能な金属粒子は、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、容量とサイクル寿命の点から、金属粒子は、例えば、S b、S i、S n、A l、A s、及び Z n からなる群から選ばれる金属又はその化合物であることが好ましい。また、2 種以上の金属からなる合金を使用してもよく、金属粒子が、2 種以上の金属元素により形成された合金粒子であってもよい。

金属化合物として、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。また、2 種以上の金属からなる合金を使用してもよい。なかでも、金属 S

i（以下、S i と記載する場合がある）又はS i 含有化合物が高容量化の点で、好ましい。

[0093] 本明細書では、S i 又はS i 含有化合物を総称してS i 化合物と呼ぶ。S i 化合物としては、具体的には、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y （ $\text{Z}=\text{C}$ 、 N ）等が挙げられる。S i 化合物としてS i 酸化物（ SiO_x ）が、黒鉛と比較して理論容量が大きい点で好ましく、又は非晶質S i あるいはナノサイズのS i 結晶は、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能である点で好ましい。

この一般式 SiO_x は、二酸化珪素（ SiO_2 ）とS i とを原料として得られるが、そのxの値は通常 $0 \leq x < 2$ である。

L i と合金化可能な金属粒子の平均粒子径（ d_{50} ）は、サイクル寿命の観点から、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上通常 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

[0094] [A 2-2-5. L i と合金可能な金属粒子と黒鉛粒子との混合物]

負極活物質として用いられるL i と合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子との混合物は、前述のL i と合金化可能な金属粒子と前述の黒鉛粒子が互いに独立した粒子の状態で混合されている混合体でもよいし、L i と合金化可能な金属粒子が黒鉛粒子の表面又は内部に存在している複合体でもよい。

L i と合金化可能な金属粒子と黒鉛粒子の合計に対するL i と合金化可能な金属粒子の含有割合は、通常1質量%以上99質量%以下である。

[0095] [A 2-2-6. リチウム含有金属複合酸化物材料]

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵及び放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、リチウムとチタンの複合酸化物（以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記する場合がある）がより好ましく、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物が出力抵抗を大きく低減するので特に好ましい。

[0096] また、リチウムチタン複合酸化物のリチウムやチタンが、他の金属元素、例えば、Al、Ga、Cu及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種

の元素で置換されていてもよい。

リチウムチタン複合酸化物として、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ が好ましい。また、リチウム・チタンの一部が他の元素で置換されたリチウムチタン複合酸化物として、例えば、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ が好ましい。

[0097] [A 2-2-7. 負極の構成と作製法]

負極の製造は、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のいずれの方法を用いることができる。例えば、負極活物質に、バインダー、溶媒、必要に応じて、増粘剤、導電材、充填材等を加えてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥した後にプレスすることによって形成することができる。

[0098] [A 2-2-7-1. 集電体]

負極活物質を保持させる集電体としては、公知のものを任意に用いることができる。負極の集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられるが、加工し易さとコストの点から特に銅が好ましい。

[0099] [A 2-2-7-2. バインダー]

負極活物質を結着するバインダーとしては、非水系電解液や電極製造時に用いる溶媒に対して安定な材料であれば、特に制限されない。

具体例としては、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

負極活物質に対するバインダーの割合は、通常0.1質量%以上20質量%以下である。

特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対するバインダーの割合は、通常0.1質量%以上5質量%以

下である。また、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常 1 質量%以上 15 質量%以下である。

[0100] [A 2-2-7-3. 増粘剤]

増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。増粘剤としては、特に制限されないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

さらに増粘剤を用いる場合には、負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常 0.1 質量%以上 5 質量%以下である。

[0101] [A 2-2-8. 電極密度]

負極活物質を電極化した際の電極構造は特に制限されないが、集電体上に存在している負極活物質の密度は、通常 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下である。

[0102] [A 2-2-9. 負極板の厚さ]

負極板の厚さは用いられる正極板に合わせて設計されるものであり、特に制限されないが、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは通常 $15 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下である。

[0103] [A 2-2-10. 負極板の表面被覆]

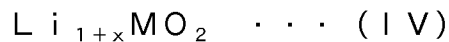
また、上記負極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したもの（表面付着物質）を用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0104] [A 2-3. 正極]

正極とは、正極活物質を集電体表面の少なくとも一部に有するものをいう。

[A 2-3-1. 正極活物質]

本発明の実施形態において、正極に使用される正極活物質は、以下の組成式（ⅠⅤ）で表されるリチウム遷移金属系化合物を含む。



組成式（ⅠⅤ）中、 x は -0.1 以上、 0.5 以下である。なかでも、 x の下限値は -0.05 以上であることが好ましく、 -0.03 以上であることがより好ましく、 -0.02 以上であることが特に好ましく、 -0.01 以上であることが最も好ましい。また、 x の上限値は、 0.1 以下であってよく、 0.06 以下であることが好ましく、 0.028 以下であることがより好ましく、 0.020 以下であることがさらに好ましく、 0.010 以下であることが特に好ましく、 0.005 以下であることが最も好ましい。 x が上記の範囲内であれば、電解液に含有された式（Ⅰ）及び／又は（ⅠⅠ）で表される化合物との組み合わせによる、自己放電の抑制、膨れの抑制、内部抵抗の低減、さらに連絡充電時の容量損失低減の効果が十分に発現しやすく、好ましい。

[0105] 組成式（ⅠⅤ）中、 M は、少なくとも Ni を含む複数の元素であり、その他 Co 又は／及び Mn を含んでいてもよい。 Ni/M モル比は、 0.40 以上、 1.0 以下である。モル比の下限は 0.45 以上であることが好ましく、 0.50 以上であることがより好ましく、 0.55 以上であることが特に好ましい。また、モル比の上限は 0.95 以下であってよく、 0.90 以下が好ましく、 0.85 以下がさらに好ましい。

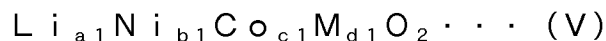
Ni/M モル比が上記の範囲内であれば、充放電に関与する Ni の比率が十分大きくなり、電池が高容量となるため好ましい。

[0106] M が Co を含む場合、組成式（ⅠⅤ）中、 Co/M モル比は特に限定されないが、 0.05 以上が好ましく、 0.08 以上がより好ましく、 0.10 以上がさらに好ましい。また、 0.35 以下が好ましく、 0.30 以下がより好ましく、 0.25 以下がさらに好ましく、 0.20 以下が特に好ましく、 0.15 以下が最も好ましい。上記 Co/M モル比が上記の範囲内であれば、充放電容量が大きくなるため好ましい。

[0107] MがMnを含む場合、Mn／Mモル比は特に限定されないが、0より大きく、0.05以上が好ましく、0.08以上がより好ましく、0.10以上がさらに好ましい。また、0.35以下であってよく、0.30以下が好ましく、0.25以下がより好ましく、0.20以下がさらに好ましく、0.15以下が特に好ましい。

上記M n／Mモル比が上記の範囲内であれば、充放電に関与しないM nの比率が十分小さくなり、電池が高容量となるため好ましい。

[0108] なかでも、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、下記組成式（１）で示される遷移金属酸化物であることがより好ましい。



組成式式 (V) 中、 a_1 、 b_1 、 c_1 及び d_1 はそれぞれ、 $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$ 、 $0.40 \leq b_1 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c_1 \leq 0.5$ 、 $0.00 \leq d_1 \leq 0.50$ を満たす数値を示し、 $0.50 \leq b_1 + c_1$ かつ $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ を満たす。M は Mn 、 Al 、 Mg 、 Zr 、 Fe 、 Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。

組成式 (V) 中、 $0.01 \leq d_1 \leq 0.50$ の数値を示すことが好ましい。

[0109] 特に、下記組成式（２）で示される遷移金属酸化物であることが好ましい。



式(VI)中、 a_2 、 b_2 、 c_2 及び d_2 はそれぞれ、 $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$ 、 $0.60 \leq b_2 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c_2 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d_2 < 0.50$ を満たす数値を示し、 $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ を満たす。
MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。

組成式(VI)で表されるリチウム遷移金属酸化物の好適な具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.}$

$_{2.0}Mn_{0.30}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 等が挙げられる。

[0110] 上記の各組成式中、MはMn又はAlを含むことが好ましく、Mnを含むことがより好ましく、Mn又はAlであることがさらに好ましい。リチウム遷移金属酸化物の構造安定性が高まり、繰り返し充放電した際の構造劣化が抑制されるためである。

[0111] [A2-3-1-1. 異元素導入]

リチウム遷移金属系化合物は、上述の組成式(1)で規定以外の異元素が導入されてもよい。

[0112] [A2-3-1-2. 表面被覆]

上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質(表面付着物質)が付着したものをを用いてもよい。この表面付着物質は、正極活物質に含まれるものとして扱う。表面付着物質としては酸化アルミニウム等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられ、炭酸塩であることが、上記式(1)、及び(11)で表される化合物と正極の親和性が向上するため好ましい。

これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。

表面付着物質の量としては、該正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは $1\mu\text{mol/g}$ 以上であり、 $10\mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、 $15\mu\text{mol/g}$ 以上がより好ましく、 $20\mu\text{mol/g}$ 以上がさらに好ましく、通常 1mmol/g 以下で用いられる。

本明細書においては、正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを「正極活物質」という。

なお、以上に挙げた正極活物質における表面付着物質の付着量の測定はイオンクロマトグラフィーにより行う。

[0113] [A2-3-1-3. ブレンド]

なお、これらの正極活物質は一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0114] [A 2-3-2. 正極の構成と作製法]

以下に、正極の構成について述べる。本実施形態において、正極は、正極活物質と結着剤とを含有する正極活物質層を、集電体上に形成して作製することができる。正極活物質を用いる正極の製造は、常法により行うことができる。即ち、正極活物質と結着剤、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を液体媒体に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成されることにより正極を得ることができる。また、例えば、上述の正極活物質をロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

以下、スラリーを正極集電体に塗布・乾燥する場合について説明する。

[0115] [A 2-3-2-1. 活物質含有量]

正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、通常80質量%以上98質量%以下である。

[0116] [A 2-3-2-2. 正極活物質層の密度]

塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。正極活物質層の密度は、通常 1.5 g/cm^3 以上であり、 3.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 3.3 g/cm^3 以上がさらに好ましく、また通常 3.8 g/cm^3 以下である。

[0117] [A 2-3-2-3. 導電材]

導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上50質量%以下

含有するように用いられる。

[0118] [A 2-3-2-4. 結着剤]

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば、その種類は特に制限されないが、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等からポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマーなどが好ましい。

また、上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体なども使用できる。なお、結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、結着剤として樹脂を用いる場合、その樹脂の重量平均分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常1万以上300万以下である。分子量がこの範囲であると電極の強度が向上し、電極の形成を好適に行うことができる。

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上80質量%以下である。

[0119] [A 2-3-2-5. 溶媒]

スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

[0120] [A 2-3-2-6. 集電体]

正極集電体の材質としては特に制限されず、公知のものを任意に用いることができる。具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料が挙げられる。中でもアルミニウムが好ましい。

集電体の形状としては、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

[0121] [A 2-3-2-7. 正極板の厚さ]

正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは、集電体の片面に対して通常 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0122] [A 2-3-2-7. 正極板の表面被覆]

また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものをを用いてもよく、上述の表面付着物質と同じ物質が用いられる。

[0123] [A 2-4. セパレータ]

正極と負極との間には、短絡を防止するために、通常はセパレータを介在させる。この場合、非水系電解液は、通常はこのセパレータに含浸させて用いる。

セパレータの材料や形状については特に制限されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、公知のものを任意に採用することができる。中でも、非水系電解液に対し安定な材料で形成された、樹脂、ガラス繊維、無機物等が用いられ、保液性に優れた多孔性シート又は不織布状の形態の物等を用いることが好ましい。

[0124] [A 2-4-1. 材料]

セパレータの材料としては、例えば、ガラスフィルター、ポリオレフィンであり、好ましくはポリオレフィンであり、特に好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンである。これらの材料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また上記材料を積層させて用いてもよい。

[0125] [A 2-4-2. 厚み]

セパレータの厚さは任意であるが、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0126] [A 2-4-3. 空孔率]

セパレータとして多孔性シートや不織布等の多孔質のものをを用いる場合、セパレータの空孔率は任意であるが、通常20%以上90%以下である。

[0127] [A 2-4-4. 形態]

形態としては、不織布、織布、微多孔性フィルム等の薄膜形状のものが用いられる。薄膜形状では、孔径が0.01~1 μ m、厚さが5~50 μ mのものが好適に用いられる。上記の独立した薄膜形状以外に、樹脂製の結着材を用いて上記無機物の粒子を含有する複合多孔層を正極及び／又は負極の表層に形成させてなるセパレータを用いてもよい。

[0128] [A 2-4-5. 透気度]

セパレータの非水系電解液二次電池における特性を、ガーレ値で把握することができる。ガーレ値とは、フィルム厚さ方向の空気の通り抜け難さを示し、100mlの空気が該フィルムを通過するのに必要な秒数で表される。セパレータのガーレ値は、任意ではあるが、通常10~1000秒/100mlである。

[0129] [A 2-5. 電池設計]

[A 2-5-1. 電極群]

電極群は、上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介してなる積層構造のもの、及び上記の正極板と負極板とを上記のセパレータを介して渦巻き状に捲回した構造のもののいずれでもよい。電極群の体積が電池内容積に占める割合（以下、電極群占有率と称する）は、通常40%以上90%以下である。

[0130] [A 2-5-2. 集電構造]

電極群が前述の積層構造のものでは、各電極層の金属芯部分を束ねて端子に溶接して形成される構造が好適に用いられる。電極内に複数の端子を設けて抵抗を低減することも好適に用いられる。電極群が前述の捲回構造のものでは、正極及び負極にそれぞれ複数のリード構造を設け、端子に束ねることにより、内部抵抗を低くすることができる。

[0131] [A 2-5-3. 保護素子]

保護素子として、異常発熱や過大電流が流れた時に抵抗が増大する PTC (Positive Temperature Coefficient)、温度ヒューズ、サーミスター、異常発熱時に電池内部圧力や内部温度の急激な上昇により回路に流れる電流を遮断する弁（電流遮断弁）等を使用することができる。上記保護素子は高電流の通常使用で作動しない条件のものを選択することが好ましく、保護素子がなくても異常発熱や熱暴走に至らない設計にすることがより好ましい。

[0132] [A 2-5-4. 外装体]

非水系電解液二次電池は、通常、上記の非水系電解液、負極、正極、セパレータ等を外装体（外装ケース）内に収納して構成される。この外装体に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り公知のものを任意に採用することができる。

外装ケースの材質は用いられる非水系電解液に対して安定な物質であれば特に限定されるものではないが、軽量化の観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属、ラミネートフィルムが好適に用いられる。

上記金属類を用いる外装ケースでは、レーザー溶接、抵抗溶接、超音波溶接により金属同士を溶着して封止密閉構造とするもの、又は、樹脂製ガスケットを介して上記金属類を用いてかしめ構造とするものが挙げられる。

[0133] [A 2-5-5. 形状]

また、外装ケースの形状も任意であり、例えば円筒型、角形、ラミネート型、コイン型、大型等の何れであってもよい。

[0134] <B. 第2の実施形態>

[0135] 以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。ただし、以下に記載する説明は本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明は請求項に記載の要旨を超えない限り、これらの内容に限定されるものではない。

[0136] 本発明の第2の実施形態は、非水系電解液及び該非水電解液を備えた非水系電解液二次電池に関し、金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有

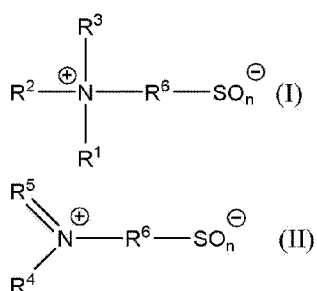
する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液と、を備える。以下、各構成について説明する。

[0137] [B 1. 非水系電解液]

[B 1-1-1. 式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物]

本発明の実施形態に係る非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液は、一般的な非水系電解液と同様に、電解質及びこれを溶解する非水溶媒を含有し、特に下記式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物を含むものである。

[0138] [化8]



[0139] 上記式 (I) 及び (II) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 18 の有機基である。該有機基は炭素原子を骨格とする基であり、該炭素原子を骨格とする基はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はアルコキシ基を置換基として有してもよく、該炭素原子を骨格とする基の炭素原子に結合した水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよく、該炭素原子を骨格とする基の炭素原子の一部が酸素原子に置換されエーテル結合又はエステル結合を有してもよく、該炭素原子を骨格とする基の炭素原子の一部が窒素原子に置換されてもよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ (特に $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$) は、互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 15 の炭化水素基であることが好ましく、互いに独立してアルキル基であることがより好ましく、内部抵抗増加を抑制する観点からメチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。形成される環の個数は、1 又は 2 以上であってもよい。また、上記式 (I) 中、 R^1 及び R^2 がメチル基である化合物であることが好ましい。

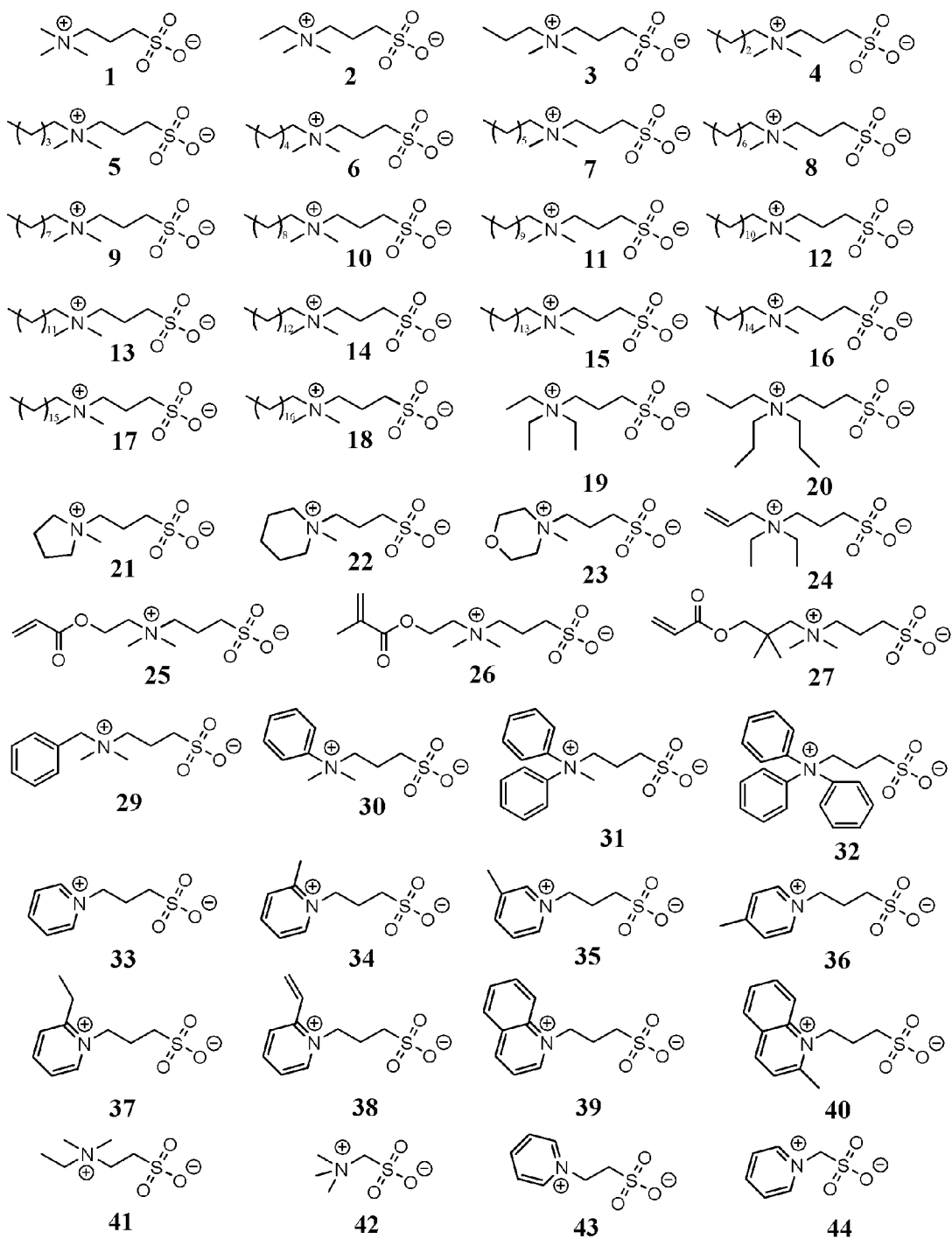
R⁶はスペーサー基であり、炭素数1～4の二価の炭化水素基であり、炭素数1～3の二価の炭化水素基であることが好ましい。

nは2～4であり、3又は4であることが好ましく、3であることがより好ましい。

[0140] 上記式(Ⅰ)、及び(ⅠⅠ)で表される化合物としては、以下の化合物のような窒素原子上に正電荷が、硫黄原子に結合した酸素原子上に負電荷が存在する化合物が挙げられる。

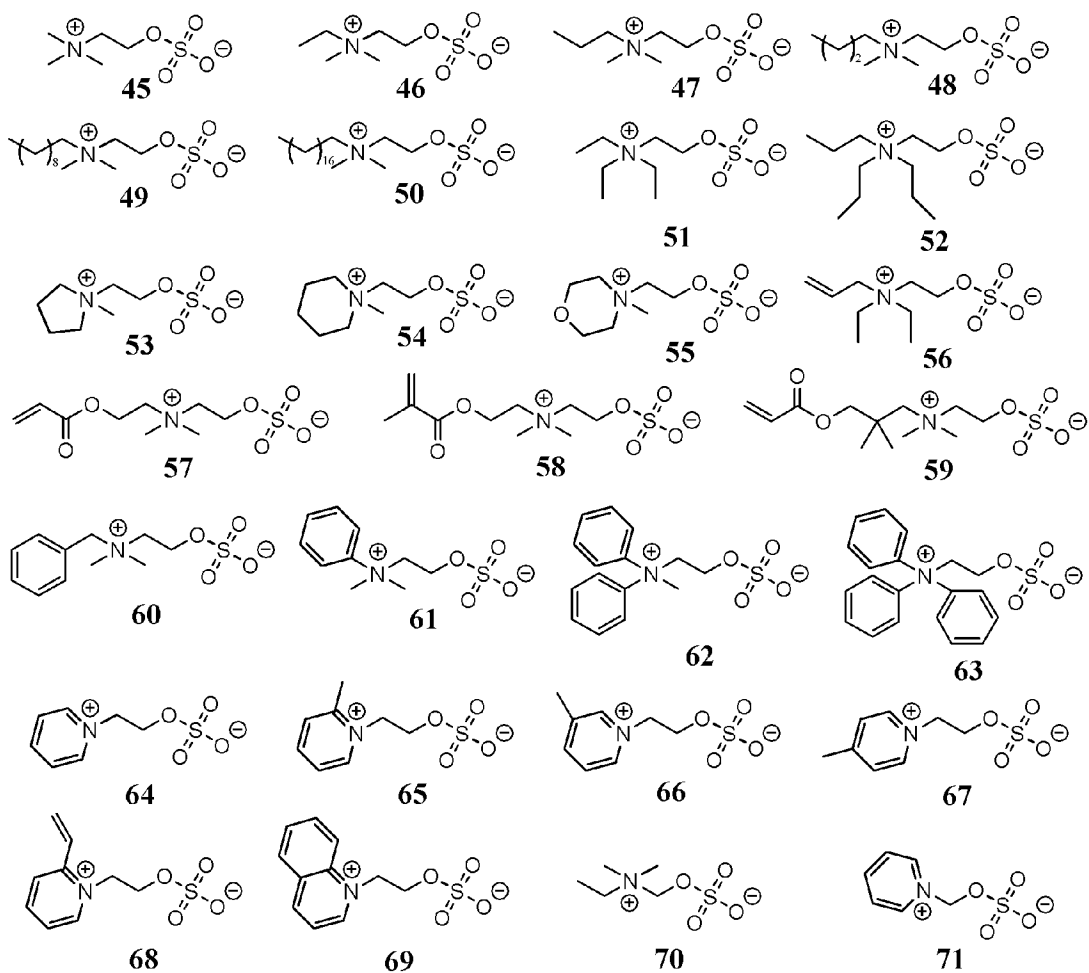
[0141]

[化9]



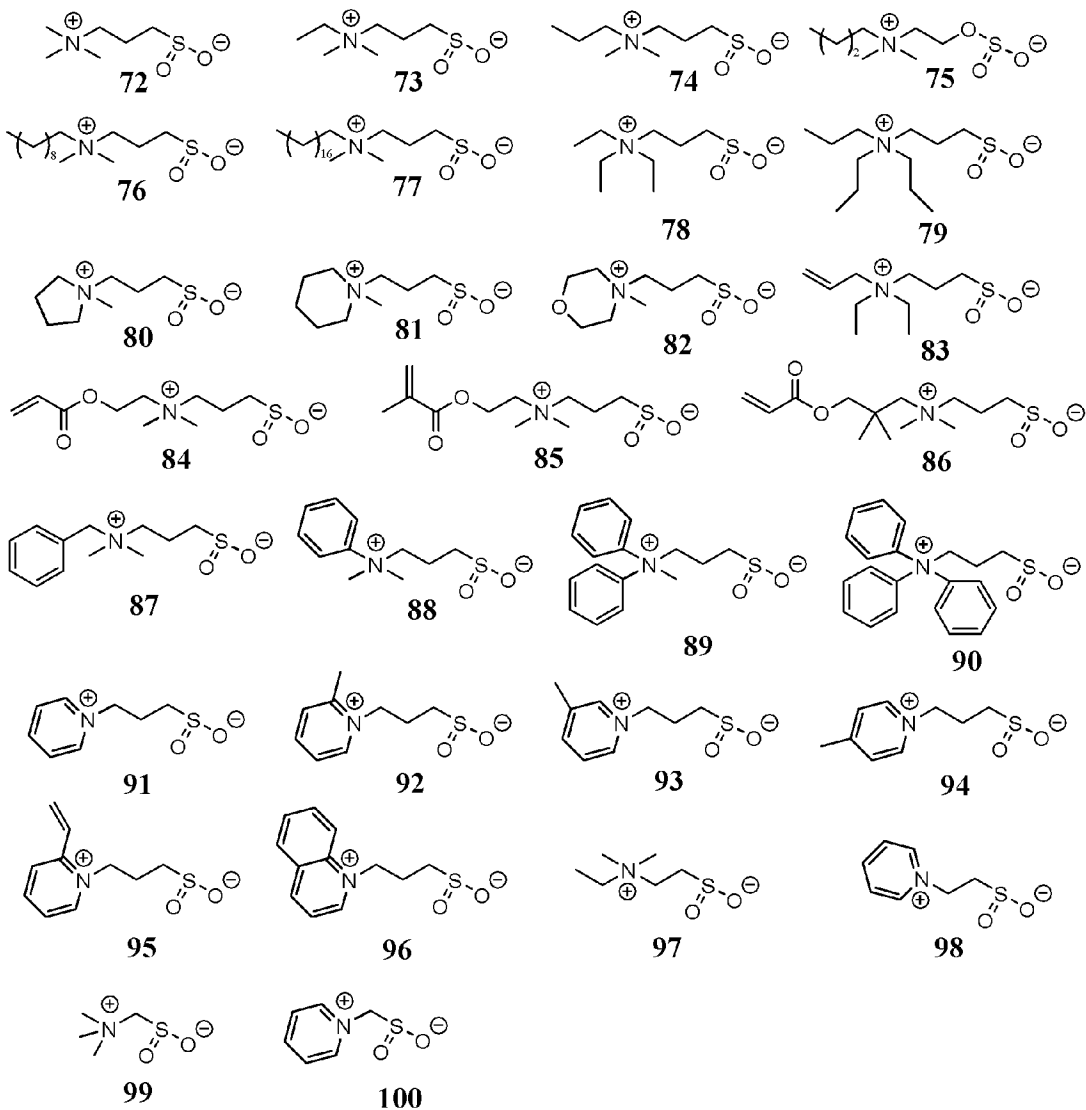
[0142]

[化10]



[0143]

[化11]



[0144] これらのうち、上記式(1)中、 R^1 及び R^2 がメチル基である化合物であることが好ましい。また、式(1)及び(11)中、 $R^1 \sim R^3$ 及び $R^4 \sim R^5$ が、それぞれ互いに結合して環を形成する場合において、形成される環が5又は6員環である、置換基を有していてもよい窒素含有複素環であることが好ましく、より好ましくは6員環の、置換基を有していてもよい窒素含有複素環である。形成される環に、さらに1又は2以上の環が縮合していてもよく、形成される環がさらに酸素原子を有していてもよい。

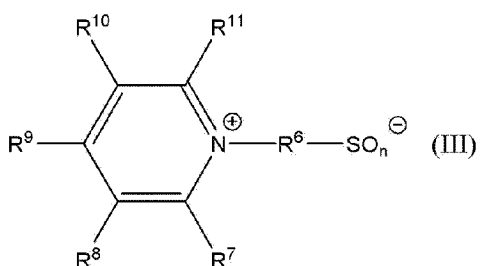
5又は6員環である窒素含有複素環とは、ピロリジニウム、ピペリジニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、ピリミジニウム、トリ

アジニウム、トリアゾリウムが挙げられる。なかでも、好ましくは、ピペリジニウム、ピリジニウムが負極との副反応が抑えられる点で好ましい。

上述の環における有していてもよい置換基とは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、フッ素原子及び／又は酸素原子を含んでもよい。なかでも、アルキル基、アルケニル基が正極への吸着性の点で好ましい。

[0145] 上記式 (I I) のうち特に好ましくは、以下の式 (I I I) で表される化合物である。

[化12]



なお、上記式 (I I I) 中、 R^6 は上記式 (I I) における R^6 と同義である。

$R^7 \sim R^{11}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は炭化水素基である。

n は、上記式 (I I) における n と同義である。

[0146] ハロゲン原子とは、塩素原子、フッ素原子が挙げられる。好ましくは、フッ素原子である。

炭化水素基とは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、フッ素原子及び／又は酸素原子を含んでもよい。好ましくは、アルキル基、アルケニル基である。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-s o-プロピル基、*n*-ブチル基、*t e r t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。中でも好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、

t e r t -ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t e r t -ブチル基、n-ペンチル基、特に好ましくはメチル基、エチル基、n-ブチル基、t e r t -ブチル基が挙げられる。上述のアルキル基であると、正極活物質の表面近傍へ式(111)で表される化合物が局在化する傾向にあるため好ましい。

[0147] アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基、3-メチル2-ブテニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基等が挙げられる。中でも好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基、2-ブテニル基、さらに好ましくは、ビニル基、アリル基、メタリル基、特に好ましくは、ビニル基又はアリル基が挙げられる。上述のアルケニル基であると、正極活物質の表面近傍へ式(111)で表される化合物が局在化する傾向にあるため好ましい。

[0148] アルキニル基の具体例としては、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。中でも好ましくは、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、さらに好ましくは、2-プロピニル基、3-ブチニル基、特に好ましくは、2-プロピニル基が挙げられる。上述のアルキニル基であると、正極活物質の表面近傍へ式(111)で表される化合物が局在化する傾向にあるため好ましい。

式(1)及び(11)で表される化合物は1種のみ含有させてもよく、2種以上を含有させてもよい。

[0149] 上記式(1)、及び(11)で表される化合物の分子量は特段限定されないが、通常100以上であり、また通常2000以下、好ましくは1000以下、より好ましくは500以下、特に好ましくは300以下である。上記範囲であることで、化合物が取扱い易く、また含有させ際の電解液の粘度を適度にできる。

[0150] 非水系電解液中の、上記式(1)、及び(11)で表される化合物の含有

量は特段限定されないが、通常0.001質量%以上であり、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましく、また通常8質量%以下であり、4質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることが更に好ましく、1質量%以下であることが最も好ましい。

(I) 及び／又は (II) の化合物の含有量は磁気共鳴分光法等を用いて測定する。

[0151] [B1-1-2. 特定の添加剤]

本発明の実施形態に係る非水系電解液二次電池に用いる非水系電解液は、さらにP=O結合を有するフルオロリン酸塩、FSO₂骨格を有する塩、シュウ酸塩、及びS=O結合を有する有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の化合物（以下、併用添加剤ともいう）（Y）を含有し、該化合物の含有量が0.001～5質量%である。なかでも、低温放電特性の観点から、P=O結合を有するフルオロリン酸塩、FSO₂骨格を有する塩、及びシュウ酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有することが好ましい。

上記の化合物（Y）は、非水系電解液中に、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上、また通常10質量%以下であり、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下、特に好ましくは1質量%以下含有される。

本実施形態では、非水系電解液中に含まれる上記式（I）及び／又は（II）で表される化合物（X）の含有量（質量）が、上記化合物（X）の含有量（質量）以下である。また、非水系電解液中に含まれる上記化合物（X）の含有量（質量）が、上記化合物（Y）の含有量（質量）の80%以下であってよく、60%以下が好ましく、40%以下がより好ましい。上記化合物（X）の含有量が上記化合物（Y）の含有量に比べて特定の範囲であることで、本実施形態の構成で得られる効果がより顕著となる。

[B1-1-2-1. S=O結合を有する有機化合物]

S=O結合を有する有機化合物としては、分子内にS=O結合を少なくとも1つ有している有機化合物であれば、特に制限されない。好ましくは、S=O結合を有するエステル化合物であり、より好ましくはスルホン酸エステル（鎖状スルホン酸エステル、又は環状スルホン酸エステル）、硫酸エステル（鎖状硫酸エステル、又は環状硫酸エステル）、又は亜硫酸エステル（鎖状亜硫酸エステル、又は環状亜硫酸エステル）からなる群より選ばれる化合物である。具体例を以下に示す。ただしF S O₂骨格を有する塩に該当するものは、「S=O結合を有する有機化合物」ではなく、後述する「F S O₂骨格を有する塩」に包含され、また、上記の式（I）で表される化合物は含まれないものとする。

[0152] フルオロスルホン酸メチル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、ブスルファン、メタンスルホニルオキシ酢酸メチル、ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸アリル、アリルスルホン酸プロパルギル、メタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、メタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸メトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸エトキシカルボニルメチル、1, 3-ブタンジスルホン酸1-メトキシカルボニルエチル、1, 3-ブタンジスルホン酸1-エトキシカルボニルエチル等のアルキルジスルホン酸エステル等の鎖状スルホン酸エステル；

1, 3-プロパンスルトン、1-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、1-メチル-1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、2-プロペン-1, 3-スルトン、1-フルオロ-1-プロペン-1, 3-スルトン、1-メチル-1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 5-ペンタンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート等の環状スルホン酸エステル；

ジメチルスルフェート、エチルメチルスルフェート、ジエチルスルフェート等の鎖状硫酸エステル；

1, 2-エチレンスルフェート、1, 2-プロピレンスルフェート、1,

3-プロピレンスルフェート、1, 2-ブチレンスルフェート、等の環状硫酸エステル；

ジメチルスルファイト、エチルメチルスルファイト、ジエチルスルファイト等の鎖状亜硫酸エステル；

1, 2-エチレンスルファイト、1, 2-プロピレンスルファイト、1, 3-プロピレンスルファイト、1, 2-ブチレンスルファイト、等の環状亜硫酸エステル；

[0153] 特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、スルホン酸（鎖状スルホン酸エステル、又は環状スルホン酸エステル）、又は硫酸エステル（鎖状硫酸エステル、又は環状硫酸エステル）が好ましく、鎖状スルホン酸エステル、環状スルホン酸エステル、環状硫酸エステルがより好ましく、1, 3-プロパンスルトン、メチレンメタンジスルホネート、1, 2-エチレンスルフェートがさらに好ましい。

[0154] S=O結合を有する有機化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。S=O結合を有する有機化合物の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下である。S=O結合を有する有機化合物の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0155] 上記式（1）で表される化合物とS=O結合を有する有機化合物（2種以上の場合は合計量）の質量比は、式（1）で表される化合物／S=O結合を有する有機化合物で、通常1／100以上であり、好ましくは10／100以上、より好ましくは20／100以上、更に好ましくは25／100以上

であり、通常 $10000/100$ 以下であり、好ましくは $500/100$ 以下、より好ましくは $100/100$ 、特に好ましくは $80/100$ 以下、最も好ましくは $40/100$ 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0156] 非水系電解液中において LiPF_6 を有する場合において、 LiPF_6 の含有量に対する $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物（２種以上の場合は合計量）の質量比（ $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物/ LiPF_6 ）は、通常 0.00005 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.02 以上、特に好ましくは 0.025 以上、通常 1.0 以下、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは 0.4 以下、さらに好ましくは 0.35 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0157] [B1-1-2-2. $\text{P}=\text{O}$ 結合を有するフルオロリン酸塩]

本実施形態で用いる $\text{P}=\text{O}$ 結合を有するフルオロリン酸塩としては、分子内に $\text{P}=\text{O}$ 結合及び $\text{P}-\text{F}$ 結合を有するリン酸塩であれば特に制限されない。

$\text{P}=\text{O}$ 結合及び $\text{P}-\text{F}$ 結合を有するリン酸塩のカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、なかでもリチウムが好ましい。

$\text{P}=\text{O}$ 結合を有するフルオロリン酸塩としては、

$\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 等のモノフルオロリン酸塩；

LiPO_2F_2 、 NaPO_2F_2 、 KPO_2F_2 等のジフルオロリン酸塩；

等が挙げられる。

特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、ジフルオロリン酸塩が好ましく、ジフルオロリン酸リチウムがより好ましい。

[0158] $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であり、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下である。 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0159] 上記式（1）で表される化合物と $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩（2種以上の場合は合計量）の質量比は、式（1）で表される化合物/ $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩で、通常1/100以上であり、好ましくは10/100以上、より好ましくは20/100以上、更に好ましくは25/100以上であり、通常10000/100以下であり、好ましくは500/100以下、より好ましくは100/100、特に好ましくは80/100以下、最も好ましくは40/100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0160] 非水系電解液中において $LiPF_6$ を有する場合において、 $LiPF_6$ の含有量に対する $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩（2種以上の場合は合計量）の質量比（ $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩/ $LiPF_6$ ）は、通常

0.00005以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.025以上、通常1.0以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.35以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0161] [B1-1-2-3. FSO_2 骨格を有する塩]

本実施形態で用いる FSO_2 骨格を有する塩としては、分子内に FSO_2 骨格を有する塩であれば特に制限されない。

FSO_2 骨格を有する塩のカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、なかでもリチウムが好ましい。

例えば、 FSO_3Li 、 FSO_3Na 、 FSO_3K 、 $\text{FSO}_3(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 、 $\text{FSO}_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ 等のフルオロスルホン酸塩類；

$\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、等のフルオロスルホンイルイミド塩類；

$\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 等のフルオロスルホンイルメチド塩類；

等が挙げられる。

特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、フルオロスルホン酸塩が好ましく、フルオロスルホン酸リチウムがより好ましい。

[0162] FSO_2 骨格を有する塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。 FSO_2 骨格を有する塩の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.

1質量%以上であり、また、5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下である。F S O₂骨格を有する塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0163] 上記式(1)で表される化合物とF S O₂骨格を有する塩(2種以上の場合は合計量)の質量比は、式(1)で表される化合物/F S O₂骨格を有する塩で、通常1/100以上であり、好ましくは10/100以上、より好ましくは20/100以上、更に好ましくは25/100以上であり、通常10000/100以下であり、好ましくは500/100以下、より好ましくは100/100、特に好ましくは80/100以下、最も好ましくは40/100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0164] 非水系電解液中においてL i P F₆を有する場合において、L i P F₆の含有量に対するF S O₂骨格を有する塩(2種以上の場合は合計量)の質量比(F S O₂骨格を有する塩/L i P F₆)は、通常0.00005以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.025以上、通常1.0以下、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下、さらに好ましくは0.35以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内でのL i P F₆の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0165] [B1-1-2-4. シュウ酸塩]

シュウ酸塩としては、分子内に少なくとも1つのシュウ酸骨格を有する化合物であれば、特に制限されない。

シュウ酸塩のカウンターカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属が挙げられ、なかでもリチウムが好ましい。

例えば、リチウムビス（オキサラート）ボレート、リチウムジフルオロオキサラートボレート等のオキサラートボレート塩類；

リチウムテトラフルオロオキサラートホスフェート、リチウムジフルオロビス（オキサラート）ホスフェート、リチウムトリス（オキサラート）ホスフェート等のオキサラートホスフェート塩類；

等が挙げられる。

特に、高温保存時のガス抑制効果に加え、充放電レート特性、インピーダンス特性の向上効果を更に高める点から、オキサラートボレート塩類が好ましく、リチウムビス（オキサラート）ボレートがより好ましい。

[0166] シュウ酸塩は、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。シュウ酸塩の含有量（2種以上の場合は合計量）は、非水系電解液100質量%中、0.001質量%以上であることができ、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また、5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下である。シュウ酸塩の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0167] 上記式（1）で表される化合物とシュウ酸塩（2種以上の場合は合計量）の質量比は、式（1）で表される化合物／シュウ酸塩で、通常1／100以上であり、好ましくは10／100以上、より好ましくは20／100以上、更に好ましくは25／100以上であり、通常10000／100以下であり、好ましくは500／100以下、より好ましくは100／100、特に好ましくは80／100以下、最も好ましくは40／100以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定か

ではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0168] 非水系電解液中において LiPF_6 を有する場合において、 LiPF_6 の含有量に対するシュウ酸塩（２種以上の場合は合計量）の質量比（シュウ酸塩／ LiPF_6 ）は、通常 0.00005 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.02 以上、特に好ましくは 0.025 以上、通常 1.0 以下、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは 0.4 以下、さらに好ましくは 0.35 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0169] なお、以上に挙げた添加剤の含有量は磁気共鳴分光法により行う。

なお、添加剤の中には、電解質としての塩として挙げられるものもあるが、その場合には濃度範囲により判別される。一例をあげると、あるフッ素化無機塩が非水系電解液中に 10 質量％含有されていた場合には電解質と判別され、あるシュウ酸骨格を有する塩が 0.5 質量％含有されていた場合には添加剤と判別され得る。

[0170] [B1-2. 電解質]

電解質は第 1 の実施形態と同様とすることができ、これらのうち上記化合物 Y 以外の電解質である電解質 (C) を含んでいてよい。これらの電解質 (C) を含有する場合、電解質 (C) と化合物 (X) の質量比 (C) / (X) が 2 以上であることが好ましく、3 以上であることがより好ましく、4 以上であることが更に好ましく、5 以上であることが特に好ましい。また、10000 以下であることが好ましく、2000 以下であることが好ましく、1000 以下であることが更に好ましく、200 以下であることが特に好ましい。(C) / (X) が上記範囲にあることで化合物 (X) が電極上で適度に作用し、十分に自己放電を抑制し、高温保存時の容量維持率及び低温におけ

る放電特性維持性を相乗的に改善し得る。

[0171] [B 1 - 3. 非水系溶媒]

非水系溶媒は第 1 の実施形態と同様とすることができる。

[0172] [B 1 - 4. 添加剤]

非水系電解液には、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、各種の添加剤（以下、併用添加剤ともいう）を含有していてもよい。添加剤としては、従来公知のものを任意に用いることができる。なお、添加剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0173] 非水系電解液に含有させることのできる従来公知の添加剤としては、炭素-炭素不飽和結合を有する環状カーボネート、フッ素含有環状カーボネート、イソシアネート基を有する化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、リン含有有機化合物、シアノ基を有する有機化合物、ケイ素含有化合物、芳香族化合物、フッ素非含有カルボン酸エステル、複数のエーテル結合を有する環状化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物、ホウ酸塩等が例示できる。例えば、国際公開公報第 2 0 1 5 / 1 1 1 6 7 6 号に記載の化合物等が挙げられる。

[0174] 添加剤は、1 種を単独で用いても、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。添加剤の含有量（2 種以上の場合は合計量）は、非水系電解液 1 0 0 質量%中、0. 0 0 1 質量%以上であることができ、好ましくは 0. 0 1 質量%以上、より好ましくは 0. 1 質量%以上であり、また、1 0 質量%以下であることができ、好ましくは 5 質量%以下、より好ましくは 3 質量%以下である。添加剤の含有量がこの範囲内であれば、非水系電解液二次電池の特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0175] 上記式 (1) 及び／又は (11) で表される化合物と添加剤（2 種以上の場合は合計量）の質量比は、式 (1) 及び／又は (11) で表される化合物

／添加剤が、通常 1／100 以上であり、好ましくは 10／100 以上、より好ましくは 20／100 以上、更に好ましくは 25／100 以上であり、通常 10000／100 以下であり、好ましくは 500／100 以下、より好ましくは 100／100 以下、特に好ましくは 80／100 以下、最も好ましくは 40／100 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は保存特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、電極上での添加剤の副反応を最小限に抑えられるためと考えられる。

[0176] 非水系電解液中において LiPF_6 を有する場合において、 LiPF_6 の含有量に対する添加剤（2 種以上の場合は合計量）の質量比は、通常 0.00005 以上、好ましくは 0.001 以上、より好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.02 以上、特に好ましくは 0.025 以上、通常 1.0 以下、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは 0.4 以下、さらに好ましくは 0.35 以下である。該質量比がこの範囲であれば、非水系電解液二次電池特性、特に耐久特性又は連続充電特性を著しく向上させることができる。この原理については定かではないが、この比率で混合させることで、非水系電解液二次電池内での LiPF_6 の分解副反応が最小限に抑えられるためと考えられる。

[0177] [B 2. 非水系電解液二次電池]

本発明の一実施態様である非水系電解液二次電池は、金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極とを備える非水系電解液二次電池であって、非水系電解液を含む。

[0178] [B 2-1. 非水系電解液]

非水系電解液は第 1 の実施形態と同様とすることができる。

[0179] [B 2-2. 負極]

負極は第 1 の実施形態と同様とすることができる。

[0180] [B 2-3. 正極]

正極とは、正極活物質を集電体表面の少なくとも一部に有するものをいう。

[B 2-3-1. 正極活物質]

本発明の実施形態において、正極に使用される正極活物質は、特段制限されないが、リチウム遷移金属系化合物を含むことが好ましい。

リチウム遷移金属系化合物とは、リチウムイオンを脱離、挿入することが可能な構造を有する化合物であり、例えば、硫化物やリン酸塩化合物、ケイ酸化合物、ホウ酸化合物、リチウム遷移金属複合酸化物などが挙げられる。なかでも、リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。

[0181] リチウム遷移金属複合酸化物としては、三次元的拡散が可能なスピネル構造や、リチウムイオンの二次元的拡散を可能にする層状構造に属するものが挙げられる。スピネル構造を有するものは、一般的に $\text{Li}_x\text{M}'_2\text{O}_4$ (M' は少なくとも1種以上の遷移金属) と表され、具体的には LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoVO_4 などが挙げられる。層状構造を有するものは、一般的に Li_xMO_2 (Mは少なくとも1種以上の遷移金属) と表される。具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などが挙げられる。

[0182] なかでも、正極活物質は、以下の組成式 (I V) で表されるリチウム遷移金属系化合物を含むことが好ましい。



組成式 (I V) 中、 x は -0.1 以上、 0.5 以下である。なかでも、 x の下限値は -0.05 以上であることが好ましく、 -0.03 以上であることがより好ましく、 -0.02 以上であることが特に好ましく、 -0.01 以上であることが最も好ましい。また、 x の上限値は、 0.1 以下であって

よく、0.06以下であることが好ましく、0.028以下であることがより好ましく、0.020以下であることがさらに好ましく、0.010以下であることが特に好ましく、0.005以下であることが最も好ましい。 x が上記の範囲内であれば、電解液に含有された式(Ⅰ)及び／又は(ⅠⅠ)で表される化合物との組み合わせによる、自己放電の抑制、膨れの抑制、内部抵抗の低減、さらに連絡充電時の容量損失低減の効果が十分に発現しやすく、好ましい。

[0183] 組成式(ⅠⅤ)中、 M は、少なくとも Ni を含む複数の元素であり、その他 Co 及び Mn を含んでいてもよく、 Mn を含むことが好ましい。 Ni/M モル比は、0.40以上、1.0以下である。 Ni/M モル比は、0.2以上1.0以下である。モル比の下限は0.30以上であることが好ましく、0.40以上であることがより好ましく、0.45以上であることがより好ましく、0.55以上であることがより好ましく、0.65以上であることがより好ましく、0.75以上であることがより好ましい。また、モル比の上限は0.95以下であってよく、0.85以下が好ましく、0.80以下がより好ましい。

Ni/M モル比が上記の範囲内であれば、充放電に関与する Ni の比率が十分大きくなり、電池が高容量となるため好ましい。

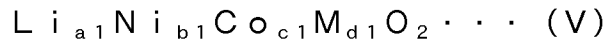
[0184] M が Co を含む場合、組成式(ⅠⅤ)中、 Co/M モル比は特に限定されないが、0.05以上が好ましく、0.08以上がより好ましく、0.10以上がさらに好ましい。また、0.35以下が好ましく、0.30以下がより好ましく、0.25以下がさらに好ましく、0.20以下が特に好ましく、0.15以下が最も好ましい。上記 Co/M モル比が上記の範囲内であれば、充放電容量が大きくなるため好ましい。

[0185] M が Mn を含む場合、 Mn/M モル比は特に限定されないが、0より大きく、0.05以上が好ましく、0.08以上がより好ましく、0.10以上がさらに好ましい。また、0.35以下であってよく、0.30以下が好ましく、0.25以下がより好ましく、0.20以下がさらに好ましく、0.

1.5以下が特に好ましい。

上記Mn/Mモル比が上記の範囲内であれば、充放電に関与しないMnの比率が十分小さくなり、電池が高容量となるため好ましい。

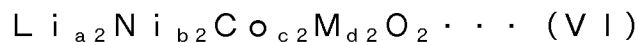
[0186] なかでも、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、下記組成式(V)で示される遷移金属酸化物であることがより好ましい。



組成式(V)中、 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 及び $d1$ はそれぞれ、 $0.90 \leq a1 \leq 1.10$ 、 $0.40 \leq b1 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c1 \leq 0.5$ 、 $0.00 \leq d1 \leq 0.50$ を満たす数値を示し、 $0.50 \leq b1 + c1$ かつ $b1 + c1 + d1 = 1$ を満たす。MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。

組成式(V)中、 $0.01 \leq d1 \leq 0.50$ の数値を示すことが好ましい。

[0187] 特に、下記組成式(2)で示される遷移金属酸化物であることが好ましい。



式(VI)中、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 及び $d2$ はそれぞれ、 $0.90 \leq a2 \leq 1.10$ 、 $0.60 \leq b2 \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq c2 < 0.50$ 、 $0.01 \leq d2 < 0.50$ を満たす数値を示し、 $b2 + c2 + d2 = 1$ を満たす。MはMn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。

組成式(VI)で表されるリチウム遷移金属酸化物の好適な具体例としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0188] 上記の各組成式中、MはMn又はAlを含むことが好ましく、Mnを含むことがより好ましく、Mn又はAlであることがさらに好ましい。リチウム

遷移金属酸化物の構造安定性が高まり、繰り返し充放電した際の構造劣化が抑制されるためである。

[0189] [B 2-3-1-1. 異元素導入]

リチウム遷移金属系化合物は、上述の組成式 (I V) で規定以外の異元素が導入されてもよい。

[0190] [B 2-3-1-2. 表面被覆]

上記正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質（表面付着物質）が付着したものをを用いてもよい。表面付着物質としては酸化アルミニウム等の酸化物、硫酸リチウム等の硫酸塩、炭酸リチウム等の炭酸塩等が挙げられ、炭酸塩であることが、上記式 (I I)、及び (I I I) で表される化合物と正極の親和性が向上するため好ましい。

これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて該正極活物質に含浸添加、乾燥する方法等により該正極活物質表面に付着させることができる。

表面付着物質の量としては、該正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは $1 \mu\text{mol/g}$ 以上であり、 $10 \mu\text{mol/g}$ 以上が好ましく、 $15 \mu\text{mol/g}$ 以上がより好ましく、 $20 \mu\text{mol/g}$ 以上がさらに好ましく、通常 1mmol/g 以下で用いられる。

本明細書においては、正極活物質の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを「正極活物質」という。

[0191] [B 2-3-1-3. ブレンド]

なお、これらの正極活物質は一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

[0192] [B 2-3-2. 正極の構成と作製法]

以下に、正極の構成について述べる。本実施形態において、正極は、正極活物質と結着剤とを含有する正極活物質層を、集電体上に形成して作製することができる。正極活物質を用いる正極の製造は、常法により行うことができる。即ち、正極活物質と結着剤、並びに必要なに応じて導電材及び増粘剤等

を乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、又はこれらの材料を液体媒体に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成されることにより正極を得ることができる。また、例えば、上述の正極活物質をロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としてもよい。

以下、スラリーを正極集電体に塗布・乾燥する場合について説明する。

[0193] [B 2-3-2-1. 活物質含有量]

正極活物質の、正極活物質層中の含有量は、通常80質量%以上98質量%以下である。

[0194] [B 2-3-2-2. 正極活物質層の密度]

塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ハンドプレス、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。正極活物質層の密度は、通常 1.5 g/cm^3 以上であり、 3.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 3.3 g/cm^3 以上がさらに好ましく、また通常 3.8 g/cm^3 以下である。

[0195] [B 2-3-2-3. 導電材]

導電材としては、公知の導電材を任意に用いることができる。具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。導電材は、正極活物質層中に、通常0.01質量%以上50質量%以下含有するように用いられる。

[0196] [B 2-3-2-4. 結着剤]

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して溶解又は分散される材料であれば、その種類は特に制限されないが、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等からポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等

のCN基含有ポリマーなどが好ましい。

また、上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体なども使用できる。なお、結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、結着剤として樹脂を用いる場合、その樹脂の重量平均分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常1万以上300万以下である。分子量がこの範囲であると電極の強度が向上し、電極の形成を好適に行うことができる。

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1質量%以上80質量%以下である。

[0197] [B2-3-2-5. 溶媒]

スラリーを形成するための溶媒としては、正極活物質、導電材、結着剤、並びに必要に応じて使用される増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。

[0198] [B2-3-2-6. 集電体]

正極集電体の材質としては特に制限されず、公知のものを任意に用いることができる。具体例としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料が挙げられる。中でもアルミニウムが好ましい。

集電体の形状としては、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。

[0199] [B2-3-2-7. 正極板の厚さ]

正極板の厚さは特に限定されないが、高容量かつ高出力の観点から、芯材の金属箔厚さを差し引いた合材層の厚さは、集電体の片面に対して通常10

μm 以上500 μm 以下である。

[0200] [B2-3-2-7. 正極板の表面被覆]

また、上記正極板の表面に、これとは異なる組成の物質が付着したものを
用いてもよく、上述の表面付着物質と同じ物質が用いられる。

[B2-4. セパレータ]

セパレータは第1の実施形態と同様とすることができる。

[B2-5. 電池設計]

電池設計は第1の実施形態と同様とすることができる。

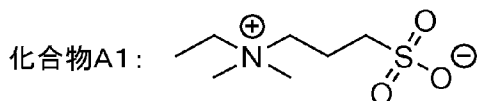
実施例

[0201] [実験A1]

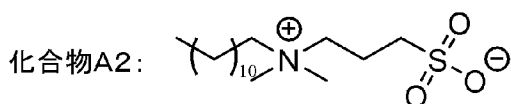
次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明は
これらの例によって限定されるものではない。

本実施例に使用した化合物A1～A11及び併用添加剤を以下に示す。

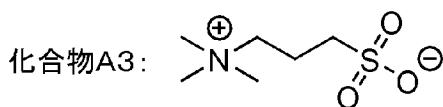
[0202] [化13]



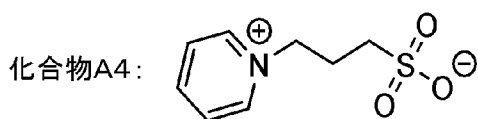
[0203] [化14]



[0204] [化15]

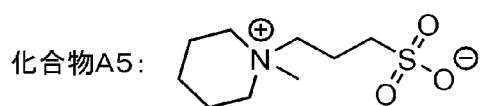


[0205] [化16]

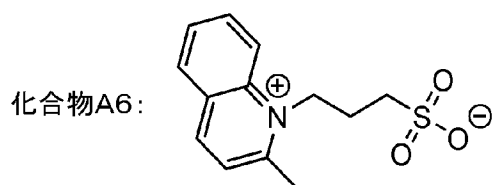


[0206]

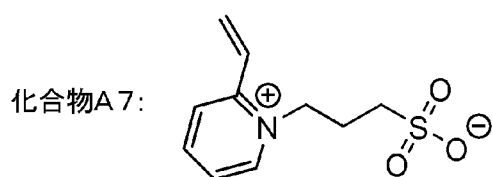
[化17]



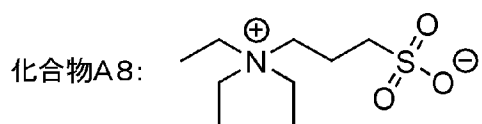
[0207] [化18]



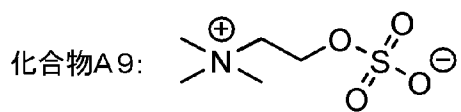
[0208] [化19]



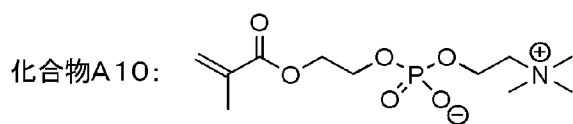
[0209] [化20]



[0210] [化21]

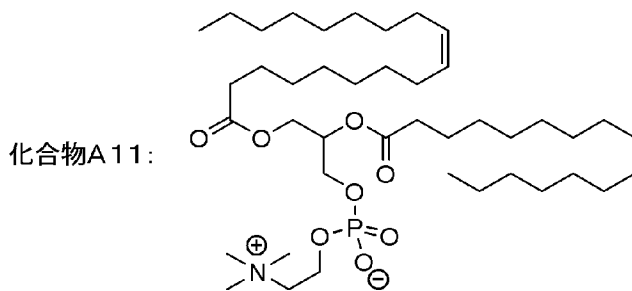


[0211] [化22]



[0212]

[化23]



[0213] (以下、併用添加剤)

ジフルオロリン酸リチウム ($\text{F}_2\text{PO}_2\text{Li}$)リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)フルオロスルホン酸リチウム、(FSO_3Li)リチウムビスオキサートボレート (LiBOB)1, 2-エチレンスルフェート、(ESA)メタンスルホン酸エチル、(EMS)1, 3-プロパンスルトン (PS)メチレンメタンジスルホネート (MMD S)

[0214] [実施例A2～A11、比較例A2～A11]

[非水系電解液二次電池の作製]

<非水系電解液の調製>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合物(容量比3:4:3)に、十分に乾燥させた LiPF_6 を 1.2 mol/L (非水系電解液中の濃度として)溶解させ、ビニレンカーボネートを1質量%溶解させた非水系電解液を基準として、更に表A1に記載の組み合わせで添加剤を溶解させた非水系電解液を調製した。

この非水系電解液を用いて下記の方法で非水系電解液二次電池を作製し、上記評価を実施した。

[0215] <正極1の作製>

正極活物質として $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Ni/M モル

比＝0.61、炭酸塩濃度 $91\mu\text{mol/g}$)を94質量部、導電材としてのアセチレンブラックを3質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を3質量部とを、N-メチル-2-ピロリドン中で混合・スラリー化し、これを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、ロールプレスを行い正極(この正極を以下、正極1と表記することがある。)とした。なお、正極の極板密度は 3.3g/cm^3 であった。

[0216] <正極2の作製>

正極活物質として $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Ni/Mモル比＝0.52、炭酸塩濃度 $16\mu\text{mol/g}$)を90質量部、導電材としてのアセチレンブラックを7質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を3質量部とを用い、正極1と同様の手法で正極2とした。なお、正極2の極板密度は 3.3g/cm^3 であった。

[0217] <正極3の作製>

正極活物質として $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (Ni/Mモル比＝0.34、炭酸塩濃度 $12\mu\text{mol/g}$)を85質量部、導電材としてのアセチレンブラックを10質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を5質量部とを用い、正極1と同様の手法で正極3とした。なお、正極3の極板密度は 2.6g/cm^3 であった。

[0218] <正極4の作製>

正極活物質として LiCoO_2 (Ni/Mモル比＝0、炭酸塩濃度 $6\mu\text{mol/g}$)を97質量部、導電材としてのアセチレンブラックを1.5質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を1.5質量部とを用い、正極1と同様の手法で正極4とした。なお、正極4の極板密度は 3.6g/cm^3 であった。

[0219] <負極の作製>

グラファイト粉末49質量部に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%)50質量部と、バインダーとしてスチレン-ブタジエ

ンゴムの水性ディスパージョン（スチレンーブタジエンゴムの濃度 50 質量 %） 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ 10 μm の銅箔に均一に塗布して乾燥し、ロールプレスして負極とした。

[0220] <非水系電解液二次電池の製造>

上記の正極、負極、及びポリオレフィン製セパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層した。こうして得られた電池要素をアルミニウムラミネートフィルムで包み込み、前記の非水系電解液を注入した後で真空封止し、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。表 A 1 に記載の電解液を用いて非水系電解液二次電池を作製し、実施例 A 2 ~ A 11 及び比較例 A 2 ~ A 11 の非水系電解液二次電池とした。

[0221]

[表1]

表A1

電解液組成	添加剤1	含有量 (質量%)	添加剤2	含有量 (質量%)
A1-1	化合物A1	0.2	—	—
A1-2	化合物A1	0.5	—	—
A1-3	化合物A1	0.8	—	—
A2-1	化合物A2	0.2	—	—
A3-1	化合物A3	0.2	—	—
A4-1	化合物A4	0.2	—	—
A4-2	化合物A4	0.3	—	—
A4-3	化合物A4	0.5	—	—
A4-4	化合物A4	1	—	—
A4-5	化合物A4	1.5	—	—
A5-1	化合物A5	0.2	—	—
A6-1	化合物A6	0.2	—	—
A7-1	化合物A7	0.2	—	—
A8-1	化合物A8	0.2	—	—
A9-1	化合物A9	0.5	—	—
A10-1	化合物A10	0.2	—	—
A11-1	化合物A11	0.2	—	—
A1-11	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li	1
A1-12	化合物A1	0.2	LiFSI	0.5
A1-13	化合物A1	0.2	LiFSI	7.4
A1-14	化合物A1	0.2	FSO ₃ Li	0.5
A1-15	化合物A1	0.2	ESA	1
A1-16	化合物A1	0.2	EMS	0.5
A1-17	化合物A1	0.2	MMDS	0.5
A1-18	化合物A1	0.8	PS	0.5
A1-19	化合物A1	0.8	MMDS	1
A1-20	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li FSO ₃ Li	1
A1-21	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li ESA	1
A1-22	化合物A1	0.2	F ₂ PO ₂ Li EMS	1
A3-11	化合物A3	0.2	F ₂ PO ₂ Li	1
A4-11	化合物A4	0.3	F ₂ PO ₂ Li	0.5
A4-12	化合物A4	0.3	LiBOB	0.5
A4-13	化合物A4	0.3	F ₂ PO ₂ Li FSO ₃ Li	0.5
A21-1	—	—	F ₂ PO ₂ Li	0.5
A21-2	—	—	F ₂ PO ₂ Li	1
A21-3	—	—	F ₂ PO ₂ Li FSO ₃ Li	0.5
A22-1	—	—	LiFSI	0.5
A22-1	—	—	LiFSI	0.5
A24-1	—	—	LiBOB	0.5
A31-1	—	—	—	—

[0222] [非水系電解液二次電池の評価]

実施例で作製した非水系電解液二次電池は以下のとおり評価した。

・ 初期充放電

25℃の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を0.05C（1時

間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1 Cとする。以下同様。)で3.7 Vまで定電流充電し、次いで0.2 Cで4.2 Vの電圧まで定電流一定電圧充電し、その後0.2 Cで2.5 Vまでの定電流放電を行った。

さらに、4.1 Vまで0.2 Cで定電流一定電圧充電した後に、60℃で24時間保管することで非水系電解液二次電池を安定させた。その後、25℃にて2.5 Vまで定電流放電し、次いで4.2 Vの電圧まで0.2 Cで定電流一定電圧充電を実施した。その後、0.2 Cで2.5 Vまでの定電流放電を行い、このときの放電容量を初期容量(A)とした。

その後25℃にて、3.7 Vの電圧まで0.2 Cで定電流一定電圧充電を実施した。これを-20℃において各々0.05 C、0.1 C、0.25 C、0.5 C、0.75 C、1 Cで放電させ、その10秒時の電圧を測定した。この電流-電圧直線より内部抵抗を求め、初期抵抗(R1)とした。

次に、4.2 Vの電圧まで0.2 Cで定電流一定電圧充電を実施し、初期充放電を完了した。

[0223] ・膨れ、自己放電及び内部抵抗増加の評価

上記初期充放電後の非水系電解液二次電池を、60℃、14日間の条件で放置した。その際、放置前後に非水系電解液二次電池を常温の状態でエタノール浴中に浸して体積を測定し、放置中の体積変化を電池の「膨れ」とし、添加剤による膨れ低減量の割合を「膨れ抑制率」とした(例えば、実施例1の膨れ抑制率(%) = {(比較例1の膨れ-実施例1の膨れ)/比較例1の膨れ} × 100)。

この非水系電解液二次電池を25℃の恒温槽中で、0.2 Cで2.5 Vまでの定電流放電を行ったときの放電容量を、放置後容量(B)とし、初期容量(A)と放置後容量(B)の差の割合((A-B)/A × 100)を「自己放電率」とした。

その後25℃にて、3.7 Vの電圧まで0.2 Cで定電流一定電圧充電を実施した。これを-20℃において各々0.05 C、0.1 C、0.25 C

、0.5C、0.75C、1Cで放電させ、その10秒時の電圧を測定した。この電流－電圧直線より内部抵抗を求め、放置後抵抗（R2）とし、R1とR2の変化率 $[(R2 - R1) / R1 \times 100 - 100]$ を「内部抵抗増加率」とした。また、添加剤による内部抵抗増加率の低減量の割合を「内部抵抗増加抑制率」とした（例えば、実施例1の内部抵抗増加抑制率（%）＝ $\{（比較例1の内部抵抗増加率－実施例1の内部抵抗増加率）／比較例1の内部抵抗増加率\} \times 100$ ）。

なお、膨れ、自己放電率、内部抵抗増加率は小さいほど好ましく、膨れ抑制率、内部抵抗増加抑制率は値が大きいほど好ましいといえる。

[0224] ・連続充電容量損失率の評価

上記初期充放電の条件を4.2Vから4.3Vに変更して初期充放電した非水系電解液二次電池を、60℃の条件で7日間4.3Vまで定電圧充電した。定電圧充電の間に流れた電気量を連続充電容量損失（C）とし、初期容量（A）との割合 (C / A) を「連続充電容量損失率」とした。また、添加剤による連続充電容量損失率の低減量の割合を「連続充電容量損失抑制率」とした（例えば、実施例1の連続充電容量損失抑制率（%）＝ $\{（比較例1の連続充電容量損失率－実施例1の連続充電容量損失率）／比較例1の連続充電容量損失率\} \times 100$ ）。

なお、連続充電容量損失率は小さいほど好ましく、連続充電容量損失抑制率は値が大きいほど好ましいといえる。

[0225] 表A2に、正極1を同一として種々の組成の電解液を用いた実施例A2-1～A2-15及び比較例A2-1～A2-3の内部抵抗増加率及び膨れを示す。

表A3に、電解液組成を同一として正極1～4を用いた実施例A3-1～A3-2及び比較例A3-1～A3-2の内部抵抗抑制率を示す。

表A4に、電解液組成を同一として正極1、3及び4を用いた実施例A4-1及び比較例A4-1～A4-2の膨れ抑制率を示す。

表A5、に正極1を同一として種々の組成の電解液を用いた実施例A5-

1 ～ A 5 - 3 及び比較例 A 5 - 1 の膨れを示す。

[0226] 表 A 2 から明らかなように、特定の組成の正極活物質を含む非水系電解液二次電池の非水系電解液に化合物 A 1 ～ A 7 を含有させると（実施例 A 2 - 1 ～ A 2 - 8）、内部抵抗増加率及び膨れが、化合物 A 1 ～ A 7 を含まない場合（比較例 A 2 - 1）に比べ抑制されている。一方、従来技術（特許文献 2）で用いられている化合物 A 11 を含有させた電解液（比較例 A 2 - 2）は、内部抵抗増加及び膨れが大きい傾向にある。

ジフルオロリン酸リチウム（ F_2PO_2Li ）、1, 2-エチレンスルフェート（ESA）又はメチレンメタンジスルホネート（MMDS）を含有させた場合においては、化合物 A 1 又は A 3 を含有させることにより、高いレベルで内部抵抗増加及び膨れが抑制されている（実施例 A 2 - 9 ～ A 2 - 12）。さらに、 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩と、フルオロスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸エチル（EMS）、又は1, 2-エチレンスルフェート（ESA）とを併用した場合には、化合物 A 1 を含有させることにより、さらに高いレベルで内部抵抗増加が抑制されている（実施例 A 2 - 13 ～ A 2 - 15）。

[0227] また、表 A 3 から明らかなように、化合物 A 4 の内部抵抗増加抑制効果は、特定の組成の正極活物質を含む正極 1 及び 2 を用いた非水系電解液二次電池（実施例 A 3 - 1 及び A 3 - 2）において発現している。一方、特定の組成を有さない正極活物質を含む正極 3 及び 4 を用いた非水系電解液二次電池（比較例 A 3 - 3 及び A 3 - 4）においては、化合物 A 4 による内部抵抗増加抑制効果は小さくなり劣っていた。

[0228] また、表 A 4 から明らかなように、化合物 A 4 の膨れ抑制効果は、特定の組成を有する正極活物質を含む正極 1 を用いた非水系電解液二次電池（実施例 A 4 - 1）において発現している。一方、特定の組成を有さない正極活物質を含む正極 3 及び 4 を用いた非水系電解液二次電池（比較例 A 4 - 2 及び A 4 - 3）においては、化合物 A 4 による膨れ抑制効果は見られなかった。

[0229] また、表 A 5 から明らかなように、非水系電解液に含有させる SO_n ベタイ

ン化合物の構造に依らず、特定の組成を有する正極活物質を含む正極 1 を用いた非水系電解液二次電池（実施例 A 5 - 1 ～ A 5 - 3）において、膨れ抑制効果が発現している。

[0230] [表2]

表A2

	正極	電解液組成	内部抵抗増加率(%)	膨れ(相対値)
実施例A2-1	正極1	A1-1	27	46
実施例A2-2	正極1	A1-3	31	32
実施例A2-3	正極1	A2-1	25	59
実施例A2-4	正極1	A3-1	26	47
実施例A2-5	正極1	A4-1	18	75
実施例A2-6	正極1	A5-1	18	60
実施例A2-7	正極1	A6-1	16	89
実施例A2-8	正極1	A7-1	14	83
実施例A2-9	正極1	A1-11	19	28
実施例A2-10	正極1	A3-11	18	27
実施例A2-11	正極1	A1-15	12	20
実施例A2-12	正極1	A1-19	4	28
実施例A2-13	正極1	A1-20	-3	25
実施例A2-14	正極1	A1-21	1	10
実施例A2-15	正極1	A1-22	-8	27
比較例A2-1	正極1	A31-1	37	100
比較例A2-2	正極1	A11-1	33	97
比較例A2-3	正極1	A21-2	26	28

[0231] [表3]

表A3

	正極	電解液組成	内部抵抗増加抑制率
実施例A3-1	正極1	A4-1	51
実施例A3-2	正極2	A4-1	27
比較例A3-1	正極3	A4-1	-27
比較例A3-2	正極4	A4-1	3

[0232]

[表4]

表A4

	正極	電解液組成	膨れ抑制率
実施例A4-1	正極1	A4-1	25
比較例A4-1	正極3	A4-1	-17
比較例A4-2	正極4	A4-1	-360

[0233] [表5]

表A5

	正極	電解液組成	膨れ (相対値)
実施例A5-1	正極1	A1-2	76
実施例A5-2	正極1	A4-3	80
実施例A5-3	正極1	A9-1	93
比較例A5-1	正極1	A31-1	100

[0234] 表A6に実施例A6-1～A6-4及び比較例A6-1～A6-8の自己放電率（比較例A6-1を100とした相対値）を示す。表A6から明らかのように、特定の組成の正極活物質を含む非水系電解液二次電池の非水系電解液に化合物A1～A4を含有させると（実施例A6-1～A6-4）、化合物A1～A4を含まない場合、及び特定の組成を有さない正極活物質を含む非水系電解液二次電池を用いた場合に比べて自己放電率が改善できている。一方、従来技術（特許文献2）で用いられている化合物A10又は化合物A11を含有させた電解液（比較例A6-2及びA6-3）は、それらを含まない場合（比較例A6-1）に比べて自己放電率が大きくなり悪化している。また、特定の組成を有さない正極活物質を含む非水系電解液二次電池においては、非水系電解液に化合物A4を含有させても自己放電率の改善がみられなかった（比較例A6-5～A6-8）。

[0235]

[表6]

表A6

	正極	電解液組成	自己放電率 (相対値)
実施例A6-1	正極1	A1-1	93
実施例A6-2	正極1	A2-1	86
実施例A6-3	正極1	A3-1	89
実施例A6-4	正極1	A4-1	94
比較例A6-1	正極1	A31-1	100
比較例A6-2	正極1	A10-1	103
比較例A6-3	正極1	A11-1	111
比較例A6-4	正極2	A31-1	122
比較例A6-5	正極3	A4-1	208
比較例A6-6	正極3	A31-1	207
比較例A6-7	正極4	A4-1	205
比較例A6-8	正極4	A31-1	204

[0236] 表A7に実施例A7-1～A7-5及び比較例A7-1～A7-8の連続充電容量損失率を示す。

表A8に正極1、3及び4を用いた実施例A8-1～A8-2及び比較例A8-1～A8-3の連続充電容量損失率を示す。

表A9に正極1、3及び4を用いた実施例A9-1及び比較例A9-1～A9-2の連続充電容量損失抑制率を示す。

表A7及び表A8から明らかなように、特定の組成の正極活物質を含む非水系電解液二次電池の非水系電解液に化合物A1及びA4を含有させると（実施例A7-1及びA7-2）、化合物A1及びA4を含まない場合（比較例A7-1）に比べて連続充電容量損失率が改善している。一方、従来技術（特許文献2）で用いられている化合物A10又は化合物A11を含有させた電解液（比較例A8-2及びA8-3）は、化合物A1及びA4を含有させた場合（実施例A8-1及びA8-2）に比べて連続充電容量損失率は大きくなり劣っている。

従来技術（特許文献１）で用いられている添加剤を主塩量で併用した場合よりも、添加剤を副塩量で併用した場合の方が、連続充電容量損失率が改善している。

ＬｉＦＳＩに関しては、正極の種類に依らず、単独で含有させた場合に連続充電容量損失率が大きくなる傾向がある（比較例Ａ７－２及び比較例Ａ７－７）。正極３を用いた場合、ＬｉＦＳＩに化合物Ａ１をさらに含有させても、それぞれを単独で含有させた場合よりも連続充電容量損失率が大きくなっている（比較例Ａ７－８）。

しかし、正極１を用いた場合、ＬｉＦＳＩに化合物Ａ１をさらに含有させると、ＬｉＦＳＩを単独で含有させる場合よりも連続充電容量損失率が小さくなっていることが分かる（実施例Ａ７－４）。つまり正極１と、副塩量のＬｉＦＳＩ及び化合物Ａ１とを併用することの相乗効果を確認できる。

また、正極１を用い、ＬｉＢＯＢ又はＦＳＯ₃Ｌｉに化合物Ａ１をさらに含有させる場合、化合物Ａ１のみ含有させる場合よりも連続充電容量損失率抑制の効果がさらに大きくなっており（実施例Ａ７－２及びＡ７－３）、正極１と、副塩量のＬｉＢＯＢ又はＦＳＯ₃Ｌｉ及び化合物Ａ１とを併用することの相乗効果を確認できる。

[0237] 表Ａ９から明らかなように、化合物Ａ４の連続充電容量損失抑制効果は、特定の組成を有する正極活物質を含む正極１を用いた非水系電解液二次電池（実施例Ａ９－１）において発現している。一方、特定の組成を有さない正極活物質を含む正極３及び４を用いた非水系電解液二次電池（比較例Ａ９－１及びＡ９－２）においては、化合物Ａ４による連続充電容量損失抑制効果は見られなかった。

[0238]

[表7]

表A7

	正極	電解液組成	連続充電 容量損失率 (相対値)
実施例A7-1	正極1	A1-1	85
実施例A7-2	正極1	A8-1	81
実施例A7-3	正極1	A1-12	92
実施例A7-4	正極1	A1-14	57
実施例A7-5	正極1	A1-16	84
比較例A7-1	正極1	A31-1	100
比較例A7-2	正極1	A22-1	99
比較例A7-3	正極1	A1-13	99
比較例A7-4	正極3	A31-1	100
比較例A7-5	正極3	A1-1	104
比較例A7-6	正極3	A4-1	98
比較例A7-7	正極3	A22-1	101
比較例A7-8	正極3	A1-12	207

[0239] [表8]

表A8

	正極	電解液組成	連続充電 容量損失率
実施例A8-1	正極1	A1-1	9.3
実施例A8-2	正極1	A4-1	7.6
比較例A8-1	正極1	A31-1	9.7
比較例A8-2	正極1	A10-1	10.2
比較例A8-3	正極1	A11-1	9.7

[0240] [表9]

表A9

	正極	電解液組成	連続充電容量 損失抑制率
実施例A9-1	正極1	A4-1	21
比較例A9-1	正極3	A4-1	2
比較例A9-2	正極4	A4-1	-3

〔実験 A 2〕

〔非水系電解液二次電池の評価〕

・ 初期充放電、及び自己放電と内部抵抗増加の評価

実験 A と同様に初期充放電した非水系電解液二次電池を、85℃、24 時間の条件で放置した以外は、実験 A と同様の定義で「自己放電率」、及び「内部抵抗増加率」とした。

なお、自己放電率、内部抵抗増加率は小さいほど好ましいといえる。

[0241] 表 A 10 に実施例 A 10-1 ～ A 10-4 及び比較例 A 10-1 ～ A 10-2 の自己放電率（比較例 A 10-1 を 100 とした相対値）を示す。

表 A 10 から明らかなように、特定の組成の正極活物質を含む非水系電解液二次電池の非水系電解液に化合物 A 4 を所定量含有させると（実施例 10-1 ～ A 10-3）、化合物 A 4 を含まない場合（比較例 A 10-1）に比べて自己放電率が小さくなり改善されている。実施例 A 10-1 の電解液に、さらにとりしてリチウムビス（オキサラート）ボレートを含む非水系電解液を含む非水系二次電池（実施例 A 10-4）は、化合物 A 4 を含まない場合（比較例 A 10-2）に比べるとさらに高いレベルで自己放電が抑制されている。

[0242] [表10]

表A10

	正極	電解液組成	自己放電率 (相対値)
実施例A10-1	正極1	A4-2	80
実施例A10-2	正極1	A4-4	72
実施例A10-3	正極1	A4-5	73
実施例A10-4	正極1	A4-12	70
比較例A10-1	正極1	A31-1	100
比較例A10-2	正極1	A24-1	90

[0243] 表 A 11 に実施例 A 11-1 ～ A 11-4 及び比較例 A 11-1 ～ A 11-3 の内部抵抗増加率を示す。

表 A 11 から明らかなように、本発明に係る特定の組成の正極活物質を含む

非水系電解液二次電池の非水系電解液に本発明に係る化合物 A 4 を所定量含有させると（実施例 A 1 1 - 1 ~ A 1 1 - 2）、化合物 A 4 を含まない場合（比較例 A 1 1 - 1）に比べて内部抵抗増加率が小さくなり改善されている。実施例 A 1 1 - 1 の電解液に、さらにジフルオロリン酸リチウムやフルオロスルホン酸リチウムを含有させた非水系電解液を含む非水系二次電池（実施例 A 1 1 - 3 及び A 1 1 - 4）は、さらに高いレベルで内部抵抗増加が抑制されている。

[0244] [表11]

表A11

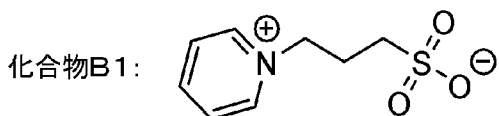
	正極	電解液組成	内部抵抗増加率(%)
実施例A11-1	正極1	A4-2	26
実施例A11-2	正極1	A4-4	22
実施例A11-3	正極1	A4-11	17
実施例A11-4	正極1	A4-13	10
比較例A11-1	正極1	A31-1	32
比較例A11-2	正極1	A21-1	25
比較例A11-3	正極1	A21-3	14

[0245] [実験 B]

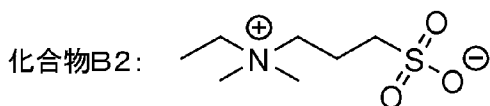
次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

本実施例に使用した化合物 B 1 ~ B 3 及び併用添加剤を以下に示す。

[0246] [化24]

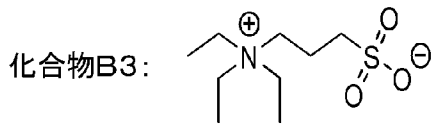


[0247] [化25]



[0248]

[化26]



[0249] (以下、併用添加剤)

ジフルオロリン酸リチウム ($\text{F}_2\text{PO}_2\text{Li}$)フルオロスルホン酸リチウム (FSO_3Li)リチウムビスオキサレートボレート (LiBOB)リチウムジフルオロビス(オキサレート)ホスフェート (LiF_2OP)リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)ビニレンカーボネート (VC)フルオロエチレンカーボネート (FEC)テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)

1, 3-ジオキサン (13DO)

ホスホノ酢酸トリエチル (EDPA)

[0250] [実施例B1～B3、比較例B1～B3]

[非水系電解液二次電池の作製]

<非水系電解液の調製>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合物(容量比3:4:3)に、十分に乾燥させた LiPF_6 を 1.2mol/L (非水系電解液中の濃度として)溶解させた非水系電解液を基準として、更に表B1に記載の組み合わせで添加剤を溶解させた非水系電解液を調製した。

この非水系電解液を用いて下記の方法で非水系電解液二次電池を作製し評価を実施した。

[0251] <正極の作製>

正極活物質として $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Ni/M モル比=0.61)を94質量部、導電材としてのアセチレンブラックを3質量

部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）を3質量部とを、N-メチルー2-ピロリドン中で混合・スラリー化し、これを厚さ15 μm のアルミニウム箔に均一に塗布、乾燥した後、ロールプレスを行い正極（この正極を以下、正極1と表記することがある。）とした。なお、正極の極板密度は3.3 g/cm^3 であった。

[0252] <負極の作製>

グラファイト粉末49質量部に、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1質量%）50質量部と、バインダーとしてスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン-ブタジエンゴムの濃度50質量%）1質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ10 μm の銅箔に均一に塗布して乾燥し、ロールプレスして負極とした。

[0253] <非水系電解液二次電池の製造>

上記の正極、負極、及びポリオレフィン製セパレータを、負極、セパレータ、正極の順に積層した。こうして得られた電池要素をアルミニウムラミネートフィルムで包み込み、前記の非水系電解液を注入した後で真空封止し、シート状の非水系電解液二次電池を作製した。電解液は各表に記載の組成を用いた。

[0254] [非水系電解液二次電池の評価]

実施例で作製した非水系電解液二次電池は以下のとおり評価した。

・初期充放電

25℃の恒温槽中、シート状の非水系電解液二次電池を0.05C（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする。以下同様。）で3.7Vまで定電流充電し、次いで0.2Cで4.2Vの電圧まで定電流一定電圧充電し、その後0.2Cで2.5Vまでの定電流放電を行った。

さらに、4.1Vまで0.2Cで定電流一定電圧充電した後に、60℃で

24時間保管することで非水系電解液二次電池を安定させた。その後、25℃にて2.5Vまで定電流放電し、次いで4.2Vの電圧まで0.2Cで定電流一定電圧充電を実施した。その後、0.2Cで2.5Vまでの定電流放電を行い、このときの放電容量を初期容量(A)とした。

その後25℃にて、3.7Vの電圧まで0.2Cで定電流一定電圧充電を実施した。これを-20℃において各々0.05C、0.1C、0.25C、0.5C、0.75C、1Cで放電させ、その10秒時の電圧を測定した。この電流-電圧直線より内部抵抗(R_{1A})を求めた。非水系電解液に添加剤を含まない非水系電解液二次電池(比較例1)の内部抵抗(R_{1B})を基準とした相対値($R_{1A}/R_{1B} \times 100$)を初期低温放電特性(R_1')とした。

次に、4.2Vの電圧まで0.2Cで定電流一定電圧充電を実施し、初期充放電を完了した。

[0255] ・自己放電、容量維持率及び低温放電特性維持率の評価

上記初期充放電後の非水系電解液二次電池を、85℃、24時間の条件で放置した。この非水系電解液二次電池を25℃の恒温槽中で、0.2Cで2.5Vまでの定電流放電を行ったときの放電容量を、放置後容量(B)とし、初期容量(A)と放置後容量(B)の差の割合($(A-B)/A \times 100$)を「自己放電率」とした。次いで4.2Vの電圧まで0.2Cで定電流一定電圧充電を実施した後、0.2Cで2.5Vまでの定電流放電を行ったときの放電容量を放置後回復容量(C)とした。初期容量(A)と放置後回復容量(C)の割合($C/A \times 100$)を「容量維持率」とした。

その後25℃にて、3.7Vの電圧まで0.2Cで定電流一定電圧充電を実施した。これを-20℃において各々0.05C、0.1C、0.25C、0.5C、0.75C、1Cで放電させ、その10秒時の電圧を測定した。この電流-電圧直線より内部抵抗(R_{2A})を求めた。非水系電解液に添加剤を含まない非水系電解液二次電池(比較例1)の内部抵抗(R_{2B})を基準とした相対値($R_{2A}/R_{2B} \times 100$)を初期低温放電特性(R_2')とした。内部抵抗の値を放置後低温放電特性(R_2)とし、 R_1 と R_2 の変化率[$R_2/$

$R_1 \times 100$] を「低温放電特性維持率」とした。

なお、自己放電率、低温放電特性維持率は小さいほど好ましく、容量維持率は値が大きいほど好ましいといえる。

[0256] 表 B 1 に低温放電特性維持率（比較例 B 1 - 1 を 100 とした相対値）を示す。表 B 1 から明らかなように、本発明に係る特定の双性イオン化合物（化合物 B 1 又は B 2）の質量が特定の塩添加剤の総量の質量以下である場合に、双性イオン化合物（化合物 B 1 又は B 2）は低温放電特性維持率を低減し、電池としての性能を向上している。一方で、本発明に係る特定の双性イオン化合物（化合物 B 1 又は B 2）の質量が塩添加剤の総量の質量を超える場合には、双性イオン化合物（化合物 B 1 又は B 2）による低温放電特性維持率の低減効果はみられなかった。

また、従来技術（特許文献 1、2 又は 5）で用いられているビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロホウ酸リチウム、エチニルエチレンカーボネート、1, 3-ジオキサン、ホスホノ酢酸トリエチル、無水琥珀酸を添加しても低温放電特性維持率の低減効果はみられなかった。

[0257]

[表12]

表B1

	添加剤1(質量%)	添加剤2(質量%)	低温放電特性 維持率
実施例B1-1	ジフルオロリン酸リチウム(0.5)	化合物B1(0.3)	88
実施例B1-2	ジフルオロリン酸リチウム(0.5) フルオロスルホン酸(0.5)	化合物B1(0.3)	83
実施例B1-3	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	化合物B1(0.3)	89
実施例B1-4	リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(0.5)*	化合物B3(0.3)	95
実施例B1-5	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	化合物B3(0.3)	83
比較例B1-1	—	—	100
比較例B1-2	—	化合物B2(0.3)	93
比較例B1-3	—	化合物B1(0.3)	96
比較例B1-4	—	化合物B1(1)	93
比較例B1-5	—	化合物B1(1.5)	96
比較例B1-6	ジフルオロリン酸リチウム(0.5)	—	95
比較例B1-7	ジフルオロリン酸リチウム(0.5)	化合物B1(1)	98
比較例B1-8	ジフルオロリン酸(0.5) フルオロスルホン酸リチウム(0.5)	化合物B1(1.5)	100
比較例B1-9	ビニレンカーボネート(0.5)	—	95
比較例B1-10	ビニレンカーボネート(0.5)	化合物B1(0.3)	97
比較例B1-11	ビニレンカーボネート(0.5)	化合物B1(1)	95
比較例B1-12	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	—	96
比較例B1-13	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	化合物B1(0.3)	97
比較例B1-14	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	化合物B1(1)	93
比較例B1-15	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	—	100
比較例B1-16	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	化合物B1(0.3)	103
比較例B1-17	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	化合物B1(1)	101
比較例B1-18	リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(7.4)*	化合物B2(0.3)	99
比較例B1-19	1,3-ジオキサン(0.5)	化合物B2(0.3)	97
比較例B1-20	ホスホ酢酸トリエチル(0.5)	化合物B2(0.3)	100

[0258] 表B2に自己放電率（比較例B2-1を100とした相対値）を示す。表B2から明らかなように、本発明に係る特定の双性イオン化合物（化合物B1又はB2）の質量がリチウム塩添加剤の総量の質量以下である場合に、双性イオン化合物（化合物B1又はB2）は自己放電率を低減し、電池としての性能を向上している。一方で、本発明に係る特定の双性イオン化合物（化合物B1又はB2）の質量が塩添加剤の総量の質量を超える場合には、双性イオン化合物（化合物B1又はB2）による自己放電率の低減効果はみられなかった。

また、従来技術（特許文献 2 又は 5）で用いられているビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロホウ酸リチウムを添加しても自己放電率の低減効果はみられなかった。

[0259] [表13]

表B2

	添加剤1 (質量%)	添加剤2 (質量%)	自己放電率 (相対値)
実施例B2-1	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	化合物B1(0.3)	68
実施例B2-2	フルオロスルホン酸リチウム(0.5)	化合物B2(0.3)	74
比較例B2-1	—	—	100
比較例B2-2	—	化合物B1(0.3)	84
比較例B2-3	—	化合物B2(0.3)	79
比較例B2-4	フルオロスルホン酸リチウム(0.5)	—	97
比較例B2-5	フルオロスルホン酸リチウム(0.5)	化合物B2(1)	105
比較例B2-6	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	—	89
比較例B2-7	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	化合物B1(1)	89
比較例B2-8	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	—	84
比較例B2-9	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	化合物B1(0.3)	105
比較例B2-10	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	—	116
比較例B2-11	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	化合物B1(0.3)	139
比較例B2-12	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	化合物B1(1)	118

[0260] 表 B 3 に容量維持率（比較例 B 3 - 1 を 100 とした相対値）を示す。表 B 3 から明らかなように、本実施形態に係る特定の双性イオン化合物（化合物 B 1）の質量が塩添加剤の総量の質量以下である場合に、双性イオン化合物（化合物 B 1）は容量維持率を向上させ、電池としての寿命を向上している。一方で、本発明に係る特定の双性イオン化合物（化合物 B 1）の質量が塩添加剤の総量の質量を超える場合には、双性イオン化合物（化合物 B 1）による容量維持率の改善はみられなかった。

また、従来技術（特許文献 2 又は 5）で用いられているフルオロエチレンカーボネート、テトラフルオロホウ酸リチウムを添加しても容量維持率の向上効果はみられなかった。

[0261] [表15]

表B3

	添加剤1	添加剤2	容量維持率
実施例B3-1	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	化合物B1(0.3)	100.8
実施例B3-2	リチウムシフルオロビス(オキサレート)ホスフェート(0.5)	化合物B1(0.3)	100.4
比較例B3-1	—	—	100.0
比較例B3-2	—	化合物B1(0.3)	100.3
比較例B3-3	—	化合物B1(1)	100.1
比較例B3-4	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	—	100.3
比較例B3-5	リチウムビス(オキサレート)ホレート(0.5)	化合物B1(1)	99.9
比較例B3-6		—	100.1
比較例B3-7	リチウムシフルオロビス(オキサレート)ホスフェート(0.5)	化合物B1(1)	99.9
比較例B3-8	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	—	100.3
比較例B3-9	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	化合物B1(0.3)	99.7
比較例B3-10	フルオロエチレンカーボネート(0.5)	化合物B1(1)	100.1
比較例B3-11	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	—	99.2
比較例B3-12	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	化合物B1(0.3)	98.6
比較例B3-13	テトラフルオロホウ酸リチウム(0.5)	化合物B1(1)	98.8

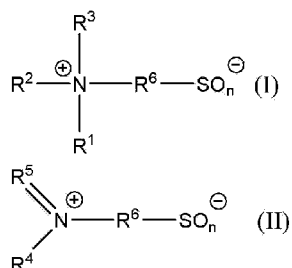
請求の範囲

[請求項1] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、非水系電解液と、を備える非水系電解液二次電池であって、
該非水系電解液が、下記式（Ⅰ）及び／又は（ⅠⅠ）で表される化合物を含み、
該正極活物質が、下記組成式（ⅠⅤ）で表されるリチウム遷移金属系化合物を含むことを特徴とする非水系電解液二次電池。



（上記組成式（ⅠⅤ）中、 x は -0.1 以上 0.5 以下であり、 M は、少なくとも Ni を含む複数の元素であり、 Ni/M モル比は 0.40 以上 1.0 以下である。）

[化1]



（式（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は互いに独立もしくは結合した炭素数 $1 \sim 18$ の有機基であり、 R^6 は炭素数 $1 \sim 4$ の炭化水素基、 n は $2 \sim 4$ の整数である。）

[請求項2] さらに、 $\text{P}=\text{O}$ 結合を有するフルオロリン酸塩、 FSO_2 骨格を有する塩、シュウ酸塩、及び $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物からなる群より選ばれる化合物を少なくとも1種以上を含有し、かつ該化合物の含有量が $0.001 \sim 5$ 質量%である、請求項1に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項3] 前記 $\text{S}=\text{O}$ 結合を有する有機化合物がスルホン酸エステル又は硫酸エステルである、請求項1又は2に記載の非水系電解液二次電池。

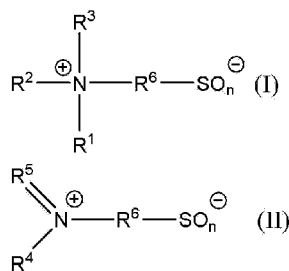
[請求項4] 前記式 (I) 中、 $R^1 \sim R^3$ が互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 15 の炭化水素基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項5] 前記式 (I) 中、 $R^1 \sim R^3$ がメチル基又はエチル基である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項6] 前記正極活物質が、炭酸塩を $10 \mu\text{mol/g}$ 以上含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の非水系電解液二次電池。

[請求項7] 前記式 (I) 及び／又は (II) で表される化合物 (X) と、
 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩、 FSO_2 骨格を有する塩、シュウ酸塩、及び $S=O$ 結合を有する有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物 (Y) とを含有し、該化合物 (Y) の含有量が 0.001 ～ 5 質量％であり、該非水系電解液中に含まれる該化合物 (X) の含有量 (質量) が該化合物 (Y) の含有量 (質量) 以下であることを特徴とする非水系電解液。

[化2]



(式 (I) 及び (II) 中、 $R^1 \sim R^5$ は互いに独立もしくは結合した炭素数 1 ～ 18 の有機基であり、 R^6 は炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、 n は 2 ～ 4 の整数である。)

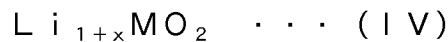
[請求項8] 前記 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸塩、前記 FSO_2 骨格を有する塩、及び前記シュウ酸塩が、 $P=O$ 結合を有するフルオロリン酸リチウム塩、 FSO_2 骨格を有するリチウム塩、及びシュウ酸骨格を有するリチウム塩である、請求項 7 に記載の非水系電解液。

[請求項9] 前記非水系電解液が、前記化合物 (Y) 以外の電解質 (C) を含み

、電解質（C）の含有量に対する化合物（X）の含有量比（C）／（X）が2以上10000以下である、請求項7又は8に記載の非水系電解液。

[請求項10] 金属イオンを吸蔵及び放出しうる正極活物質を有する正極と、金属イオンを吸蔵及び放出しうる負極活物質を有する負極と、請求項7～9のいずれか一項に記載の非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池。

[請求項11] 該非水系電解液二次電池が、下記組成式（ⅠV）で表されるリチウム遷移金属系化合物を含む、請求項10に記載の非水系電解液二次電池。



（上記組成式（ⅠV）中、 x は -0.1 以上 0.5 以下であり、 M は、少なくとも Ni を含む複数の元素であり、 Ni/M モル比は 0.4 以上 1.0 以下である。）

[請求項12] 前記式（ⅠV）中、 M が Mn を含む、請求項9又は10に記載の非水系電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i
 FI: H01M10/0567; H01M4/525; H01M10/0568; H01M4/505; H01M4/131; H01M10/052
 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)

H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0568

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X Y	WO 2017/038796 A1 (LINTEC CORP.) 09 March 2017 (2017-03-09) paragraphs [0096]-[0098], example 4	1, 4 2-3, 5-6, 10-12
X Y	WO 2016/027788 A1 (LINTEC CORP.) 25 February 2016 (2016-02-25) paragraphs [0020], [0154]-[0159], production example 2, example 2	1, 4 2-3, 5-6, 10-12
X Y	JP 2018-181511 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 15 November 2018 (2018-11-15) test example 1, fig. 2	7-10 2-3, 10-12
Y	JP 2003-346897 A (SONY CORP.) 05 December 2003 (2003-12-05) example 2	5
Y	JP 2011-060541 A (PANASONIC CORP.) 24 March 2011 (2011-03-24) claims, example 2, table 2	6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

18 May 2021 (18.05.2021)

Date of mailing of the international search report

08 June 2021 (08.06.2021)

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/JP2021/011554

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 2012-204100 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 22 October 2012 (2012-10-22) examples 1, 4-5	1-12
A	JP 2014-529601 A (BASF SE) 13 November 2014 (2014-11-13) entire text all drawings	1-12
A	CN 110407724 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 05 November 2019 (2019-11-05) entire text all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011554

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 12
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

While claim 9 referred to in claim 12 is the invention relating to a "non-aqueous electrolyte," the invention in claim 12 is a "non-aqueous electrolyte secondary battery," and the two claims do not match.

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/011554

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/038796 A1	09 Mar. 2017	US 2019/0036167 A1 paragraphs [0041], [0156]-[0162], example 4 KR 10-2018-0041150 A CN 108432026 A TW 201727987 A	
WO 2016/027788 A1	25 Feb. 2016	CN 106575791 A KR 10-2017-0044136 A TW 201609957 A	
JP 2018-181511 A	15 Nov. 2018	(Family: none)	
JP 2003-346897 A	05 Dec. 2003	(Family: none)	
JP 2011-060541 A	24 Mar. 2011	(Family: none)	
JP 2012-204100 A	22 Oct. 2012	(Family: none)	
JP 2014-529601 A	13 Nov. 2014	US 2014/0193707 A1 entire text all drawings	
CN 110407724 A	05 Nov. 2019	WO 2013/026854 A1 (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M4/525; H01M10/0568; H01M4/505; H01M4/131; H01M10/052		
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）） H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0568 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） 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
X	WO 2017/038796 A1（リンテック株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 段落0096-0098, 実施例4	1, 4
Y		2-3, 5-6, 10-12
X	WO 2016/027788 A1（リンテック株式会社）25.02.2016（2016-02-25） 段落0020, 0154-0159, 製造例2, 実施例2	1, 4
Y		2-3, 5-6, 10-12
X	JP 2018-181511 A（トヨタ自動車株式会社）15.11.2018（2018-11-15） 試験例1, 図2	7-10
Y		2-3, 10-12
Y	JP 2003-346897 A（ソニー株式会社）05.12.2003（2003-12-05） 実施例2	5
Y	JP 2011-060541 A（パナソニック株式会社）24.03.2011（2011-03-24） 特許請求の範囲, 実施例2, 表2	6
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.05.2021		国際調査報告の発送日 08.06.2021
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） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2012-204100 A (三菱化学株式会社) 22.10.2012 (2012 - 10 - 22) 実施例1, 4-5	1-12
A	JP 2014-529601 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 13.11.2014 (2014 - 11 - 13) 全文全図	1-12
A	CN 110407724 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 05.11.2019 (2019 - 11 - 05) 全文全図	1-12

第Ⅱ欄

請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項
は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求項 12
は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求項12において引用される請求項9は「非水系電解液」に係る発明である一方、請求項12に係る発明は「非水系電解液二次電池」であり、両請求項は整合していない。
3. ☐ 請求項
は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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/JP2021/011554

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/038796	A1	09.03.2017	US 2019/0036167 A1 段落0041, 段落0156-0162, 実施例4 KR 10-2018-0041150 A CN 108432026 A TW 201727987 A	
WO	2016/027788	A1	25.02.2016	CN 106575791 A KR 10-2017-0044136 A TW 201609957 A	
JP	2018-181511	A	15.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2003-346897	A	05.12.2003	(ファミリーなし)	
JP	2011-060541	A	24.03.2011	(ファミリーなし)	
JP	2012-204100	A	22.10.2012	(ファミリーなし)	
JP	2014-529601	A	13.11.2014	US 2014/0193707 A1 全文全図 WO 2013/026854 A1	
CN	110407724	A	05.11.2019	(ファミリーなし)	