

(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
2020年1月30日(30.01.2020)



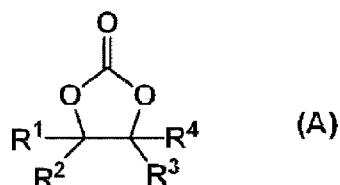
(10) 国際公開番号

WO 2020/022452 A1

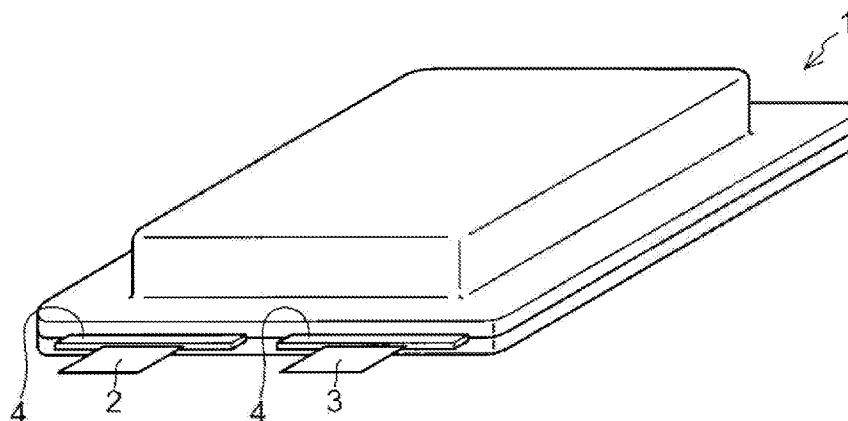
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029276
- (22) 国際出願日: 2019年7月25日(25.07.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-140490 2018年7月26日(26.07.2018) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 菅原 敬(SUGAWARA, Kei); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤山 聡子(FUJIYAMA, Satoko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大西 仁志(ONISHI, Hitoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR BATTERIES AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用非水電解液及びリチウム二次電池



【図1】



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte solution for batteries, which contains: an additive A that is composed of at least one substance selected from the group consisting of compounds represented by formula (A); an additive B that is composed of at least one substance selected from the group consisting of lithium monofluorophosphate and lithium difluorophosphate; and an additive C that is composed of at least one substance selected from the group consisting of compounds that have a sulfur-oxygen bond. In formula (A), R¹ represents a fluorine atom or a



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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

fluorinated hydrocarbon group having 1-6 carbon atoms; and each of R^2 - R^4 independently represents a hydrogen atom, a fluorine atom, a hydrocarbon group having 1-6 carbon atoms or a fluorinated hydrocarbon group having 1-6 carbon atoms.

(57) 要約: 下記式 (A) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤 A と、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である添加剤 B と、硫黄-酸素結合を有する化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤 C と、を含有する電池用非水電解液。式 (A) 中、 R^1 は、フッ素原子、又は、炭素数 1~6 のフッ化炭化水素基を表し、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1~6 の炭化水素基、又は炭素数 1~6 のフッ化炭化水素基を表す。

明 細 書

発明の名称：電池用非水電解液及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、電池用非水電解液及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 電池（例えばリチウム二次電池）に用いられる非水電解液に関し、種々な検討が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1には、安全性に優れ、かつ伝導度が高く、粘度が低い非水電解液として、[A] フッ素化カーボネートと、環状カーボネートと、鎖状カーボネートとを含み、(i) 環状カーボネートの含有量が2～63モル%であり、(ii) 鎖状カーボネートの含有量が2～63モル%であり、(iii) フッ素化カーボネートの含有量が60～96モル%（ただし(i)～(ii)の合計は100モル%を越えない）であり、フッ素化カーボネートが特定の化学構造を有する化合物である非水溶媒と、[B] 電解質と、からなることを特徴とする非水電解液が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、満充電状態の正極電位が金属リチウムの電位に対して4.35V以上である電気化学素子（特に高電圧系リチウム二次電池）において、高温での充放電サイクルに伴う電池の容量低下が少なく、かつ、高温保存時のガス発生の少ない非水電解液として、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主たる成分として含有する非水溶媒と電解質溶質からなり、環状カーボネートの60重量%以上が4-フルオロエチレンカーボネートであり、鎖状カーボネートの25重量%以上がメチル-2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート、エチル-2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートおよびジ-2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一つのフッ素化鎖状カーボネートであり、且つ環状カーボネートと鎖状カーボネートの重量比率が3:97～35:65である満充電状態の正極電位が金属リチウムの電位を基準として4.35V以

上である電気化学素子用の非水電解液が開示されている。

[0005] また、特許文献3には、電池の容量維持性能を改善しながら、かつ、電池の充電保存時における開放電圧の低下を著しく抑制できる非水電解液として、特定構造の環状硫酸エステル化合物を含有する非水電解液が開示されている。

[0006] 特許文献1：特許第4392726号公報

特許文献2：特許第4976715号公報

特許文献3：特許第5524347号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、4-フルオロエチレンカーボネート等の特定のフッ素化環状カーボネート（詳細には、後述の式（A）で表される化合物。以下同じ。）を含有する非水電解液を用いた電池に対し、保存後の電池抵抗を更に低減させることが求められる場合がある。

本開示の一態様の目的は、特定のフッ素化環状カーボネートを含有する非水電解液でありながら、保存後の電池抵抗を低減させることができる電池用非水電解液を提供することである。

本開示の別の態様の目的は、特定のフッ素化環状カーボネートを含有する非水電解液を用いたリチウム二次電池でありながら、保存後の電池抵抗が低減されるリチウム二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

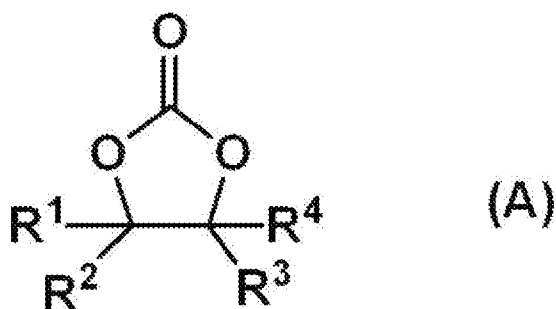
<1> 下記式（A）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Aと、

モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Bと、

硫黄一酸素結合を有する化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Cと、

を含有する電池用非水電解液。

[0009] [化1]



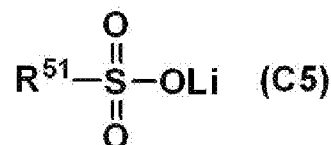
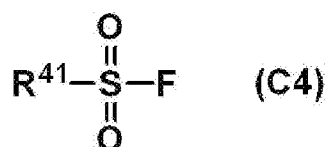
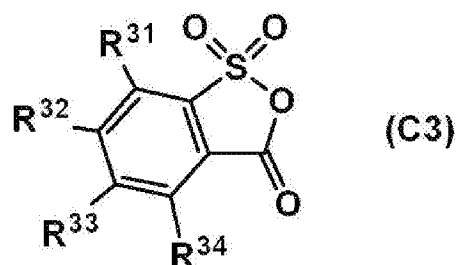
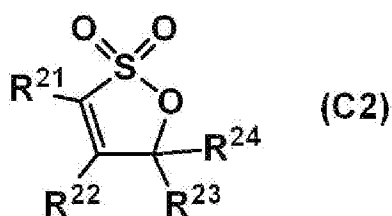
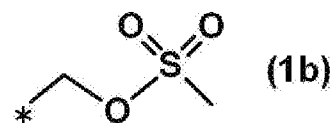
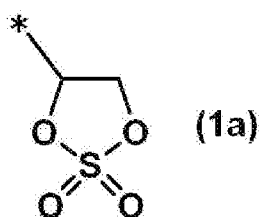
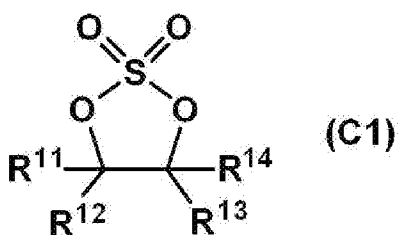
[0010] 式 (A) 中、 R^1 は、フッ素原子、又は、炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表し、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

[0011] <2> 前記添加剤 C が、環状硫酸エステル化合物、環状スルホン酸エステル化合物、置換又は無置換のスルホ安息香酸無水物、フルオロスルホニル化合物、及びスルホン酸リチウム化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である<1>に記載の電池用非水電解液。

<3> 前記添加剤 C が、下記式 (C 1) で表される化合物、下記式 (C 2) で表される化合物、下記式 (C 3) で表される化合物、下記式 (C 4) で表される化合物、及び下記式 (C 5) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である<1>又は<2>に記載の電池用非水電解液。

[0012]

[化2]



[0013] 式 (C 1) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、式 (1 a) で表される基、又は式 (1 b) で表される基を表す。式 (1 a) 及び式 (1 b) において、* は、結合位置を表す。

式 (C 2) 中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素オキシ基を表す。

式 (C 4) 中、 R^{41} は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

式 (C 5) 中、 R^{51} は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

。

[0014] <4> 黒鉛材料を含む負極活物質を含む電池に用いられる<1>~<3>のいずれか1つに記載の電池用非水電解液。

<5> 前記負極活物質が、更に、下記組成式(1)で表される酸化ケイ素を含む<4>に記載の電池用非水電解液。



[組成式(1)中、Xは、0.5以上1.6未満を表す。]

[0015] <6> 前記添加剤Aの含有量が、電池用非水電解液の全量に対し、0.001質量%~20質量%である<1>~<5>のいずれか1つに記載の電池用非水電解液。

<7> 前記添加剤Bの含有量が、電池用非水電解液の全量に対し、0.001質量%~10質量%である<1>~<6>のいずれか1つに記載の電池用非水電解液。

<8> 前記添加剤Cの含有量が、電池用非水電解液の全量に対し、0.001質量%~10質量%である<1>~<7>のいずれか1つに記載の電池用非水電解液。

<9> 正極と、黒鉛材料を含む負極活物質を含む負極と、<1>~<8>のいずれか1つに記載の電池用非水電解液と、を備えるリチウム二次電池。

<10> 前記負極活物質が、更に、下記組成式(1)で表される酸化ケイ素を含む<9>に記載のリチウム二次電池。



[組成式(1)中、Xは、0.5以上1.6未満を表す。]

<11> <9>又は<10>に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

発明の効果

[0016] 本開示の一態様によれば、特定のフッ素化環状カーボネートを含有する非水電解液でありながら、保存後の電池抵抗を低減させることができる電池用非水電解液が提供される。

本開示の別の態様によれば、特定のフッ素化環状カーボネートを含む非水電解液を用いたリチウム二次電池でありながら、保存後の電池抵抗が低減されるリチウム二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本開示のリチウム二次電池の一例である、ラミネート型電池の一例を示す概略斜視図である。

[図2]図1に示すラミネート型電池に收容される積層型電極体の、厚さ方向の概略断面図である。

[図3]本開示のリチウム二次電池の別の一例である、コイン型電池の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0019] [電池用非水電解液]

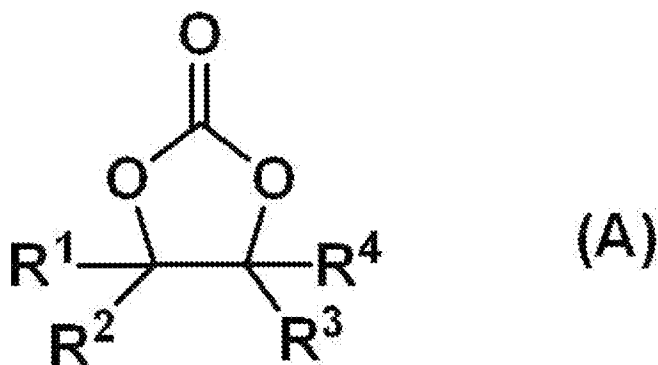
本開示の電池用非水電解液（以下、単に「非水電解液」ともいう）は、下記式（A）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Aと、

モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Bと、

硫黄－酸素結合を有する化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Cと、
を含有する。

[0020]

[化3]



[0021] 式（A）中、 R^1 は、フッ素原子、又は、炭素数1～6のフッ化炭化水素基を表し、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6の炭化水素基、又は炭素数1～6のフッ化炭化水素基を表す。

[0022] 上記添加剤Aを含有する非水電解液を用いた電池に対し、保存後の電池抵抗を更に低減させることが求められる場合がある。

本開示の非水電解液によれば、上記添加剤Aを含有する非水電解液でありながら、保存後の電池抵抗を低減させることができる。

かかる効果が奏される理由は、以下のように推測される。

[0023] 添加剤Aを含有する非水電解液を用いた電池では、電池抵抗が上昇する場合がある。電池抵抗上昇の理由としては、負極上での添加剤Aの還元分解、還元分解物の正極上での酸化分解、等が考えられる。

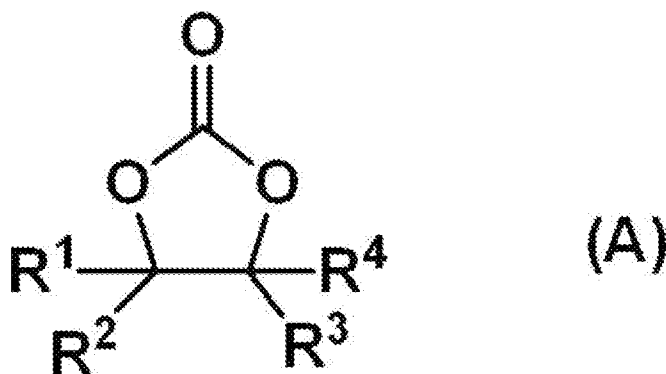
この点に関し、本開示の非水電解液は、添加剤Aに加えて更に、添加剤B及び添加剤Cを含有する。これにより、添加剤A、添加剤B、及び添加剤Cの組み合わせにより、電極上に良質な被膜が形成され则认为られる。この良質な被膜の作用により、保存前の電池抵抗の低減及び／又は保存時の電池抵抗上昇の抑制が実現され、その結果、保存後の電池抵抗を低減させることができると考えられる。

[0024] <添加剤A>

添加剤Aは、式（A）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0025]

[化4]



[0026] 式 (A) 中、 R^1 は、フッ素原子、又は、炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基を表し、 $R^2 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～6 の炭化水素基、又は炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基を表す。

[0027] 本開示において、炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された炭素数 1～6 の炭化水素基を意味する。

[0028] 式 (A) 中、 R^1 で表される炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

式 (A) 中、 R^1 で表される炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロイソブチル基等のフルオロアルキル基；2-フルオロエテニル基、2, 2-ジフルオロエテニル基、2-フルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2, 3-ジフルオロ-2-プロペニル基、3, 3-ジフルオロ-2-メチル-2-プロペニル基、3-フルオロ-2-ブテニル基、パーフルオロビニル基、パーフルオロプロペニル基、パーフルオロブテニル基等のフルオロアルケニル基；等が挙げられる。

中でも、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基が好ましく、炭素数 1～3 の

フルオロアルキル基がより好ましく、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、又はトリフルオロメチル基が更に好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

[0029] 式(A)中、 $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数1～6の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

式(A)中、 $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数1～6の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、1-エチルプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-メチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基等のアルキル基；

ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、イソプロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-メチルー2-プロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基等のアルケニル基；

フェニル基；

等が挙げられる。

中でも、フェニル基又は炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が更に好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0030] 式(A)中、 R^1 は、フッ素原子であることが好ましい。

式(A)中、 $R^2 \sim R^4$ としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はメチル基が好ましく、水素原子又はフッ素原子がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0031] 式(A)で表される化合物としては、

4-フルオロエチレンカーボネート（略称FEC）、4, 4-ジフルオロエ

チレンカーボネート、4, 5-ジフルオロエチレンカーボネート、又は4-トリフルオロメチルエチレンカーボネートが好ましく、
4-フルオロエチレンカーボネート、4, 4-ジフルオロエチレンカーボネート、又は4, 5-ジフルオロエチレンカーボネートがより好ましく、
4-フルオロエチレンカーボネートが特に好ましい。

[0032] 添加剤Aの含有量は、非水電解液の全量に対し、0.001質量%~20質量%が好ましく、0.001質量%~15質量%がより好ましく、0.001質量%~10質量%が更に好ましく、0.001質量%~7質量%が更に好ましく、0.001質量%~5質量%が更に好ましく、0.01質量%~5質量%が更に好ましく、0.1質量%~5質量%が更に好ましく、1質量%~5質量%が更に好ましい。

[0033] <添加剤B>

添加剤Bは、モノフルオロリン酸リチウム ($\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$) 及びジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2 ; 以下、「 LiDFP 」ともいう) からなる群から選択される少なくとも1種である。

添加剤Bは、ジフルオロリン酸リチウムを含むことが好ましい。

[0034] 添加剤Bの含有量は、非水電解液の全量に対し、0.001質量%~10質量%が好ましく、0.001質量%~5.0質量%がより好ましく、0.001質量%~3.0質量%が更に好ましく、0.01質量%~3.0質量%が更に好ましく、0.1質量%~3.0質量%が更に好ましく、0.1質量%~2.0質量%が更に好ましく、0.3質量%~1.5質量%が更に好ましい。

[0035] <添加剤C>

添加剤Cは、硫黄-酸素結合を有する化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

前述した、電極上への被膜の形成には、添加剤Cにおける硫黄-酸素結合が関与していると考えられる。

[0036] 添加剤Cは、環状硫酸エステル化合物、環状スルホン酸エステル化合物 (

即ち、スルトン化合物)、置換又は無置換のスルホ安息香酸無水物、フルオロスルホニル化合物、及びスルホン酸リチウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0037] 添加剤Cが、下記式(C1)で表される化合物、下記式(C2)で表される化合物、下記式(C3)で表される化合物、下記式(C4)で表される化合物、及び下記式(C5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

下記式(C1)で表される化合物は、環状硫酸エステル化合物の例であり、

下記式(C2)で表される化合物は、環状スルホン酸エステル化合物の例であり、

下記式(C3)で表される化合物は、置換又は無置換のスルホ安息香酸無水物の例であり、

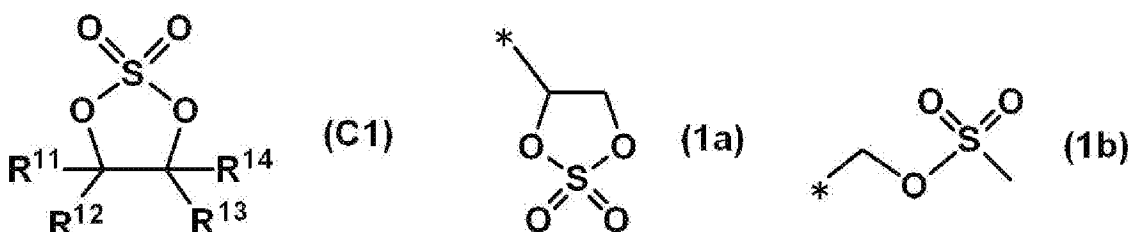
下記式(C4)で表される化合物は、フルオロスルホニル化合物の例であり、

下記式(C5)で表される化合物は、スルホン酸リチウム化合物の例である。

[0038] (式(C1)で表される化合物)

式(C1)で表される化合物は、以下のとおりである。

[0039] [化5]



[0040] 式(C1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6の炭化水素基、式(1a)で表される基、又は式(1b)で表される基を表す。式(1a)及び式(1b)において、*は、結合位置を表す。

[0041] 式(C1)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される炭素数1～6の炭化水素基は、直鎖

の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

式 (C 1) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の具体例は、式 (A) 中の $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の具体例と同様である。

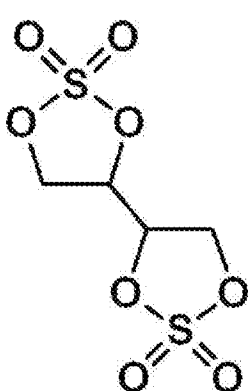
式 (C 1) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基が好ましく、アルキル基又はアルケニル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

式 (C 1) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

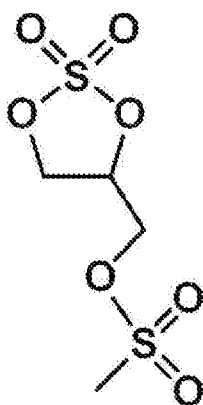
[0042] 式 (C 1) で表される化合物の具体例としては、下記式 (C 1-1) ～ 下記式 (C 1-4) で表される化合物（以下、それぞれ、化合物 (C 1-1) ～ 化合物 (C 1-4) ともいう）が挙げられるが、式 (C 1) で表される化合物は、これらの具体例には限定されない。

これらのうち、化合物 (C 1-1) ～ 化合物 (C 1-4) が特に好ましい。

[0043] [化6]



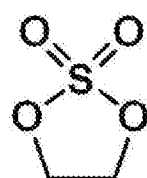
(C1-1)



(C1-2)



(C1-3)

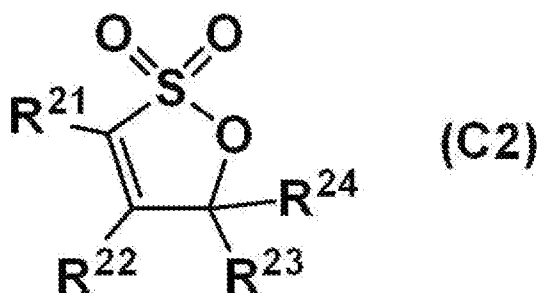


(C1-4)

[0044] (式 (C 2) で表される化合物)

式 (C 2) で表される化合物は、以下のとおりである。

[0045] [化7]



[0046] 式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～6 の炭化水素基、又は炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基を表す。

[0047] 式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 の炭化水素基の具体例は、式 (A) 中の R²～R⁴で表される炭素数 1～6 の炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基が好ましく、アルキル基又はアルケニル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 の炭化水素基の炭素数としては、1～3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0048] 式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基の具体例は、式 (A) 中の R²～R⁴で表される炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 2) 中、R²¹～R²⁴で表される炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基としては、フッ化アルキル基、フッ化アルケニル基、又はフッ化アルキニル基

が好ましく、フッ化アルキル基又はフッ化アルケニル基がより好ましく、フッ化アルキル基が特に好ましい。

式 (C 2) 中、 $R^{21} \sim R^{24}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

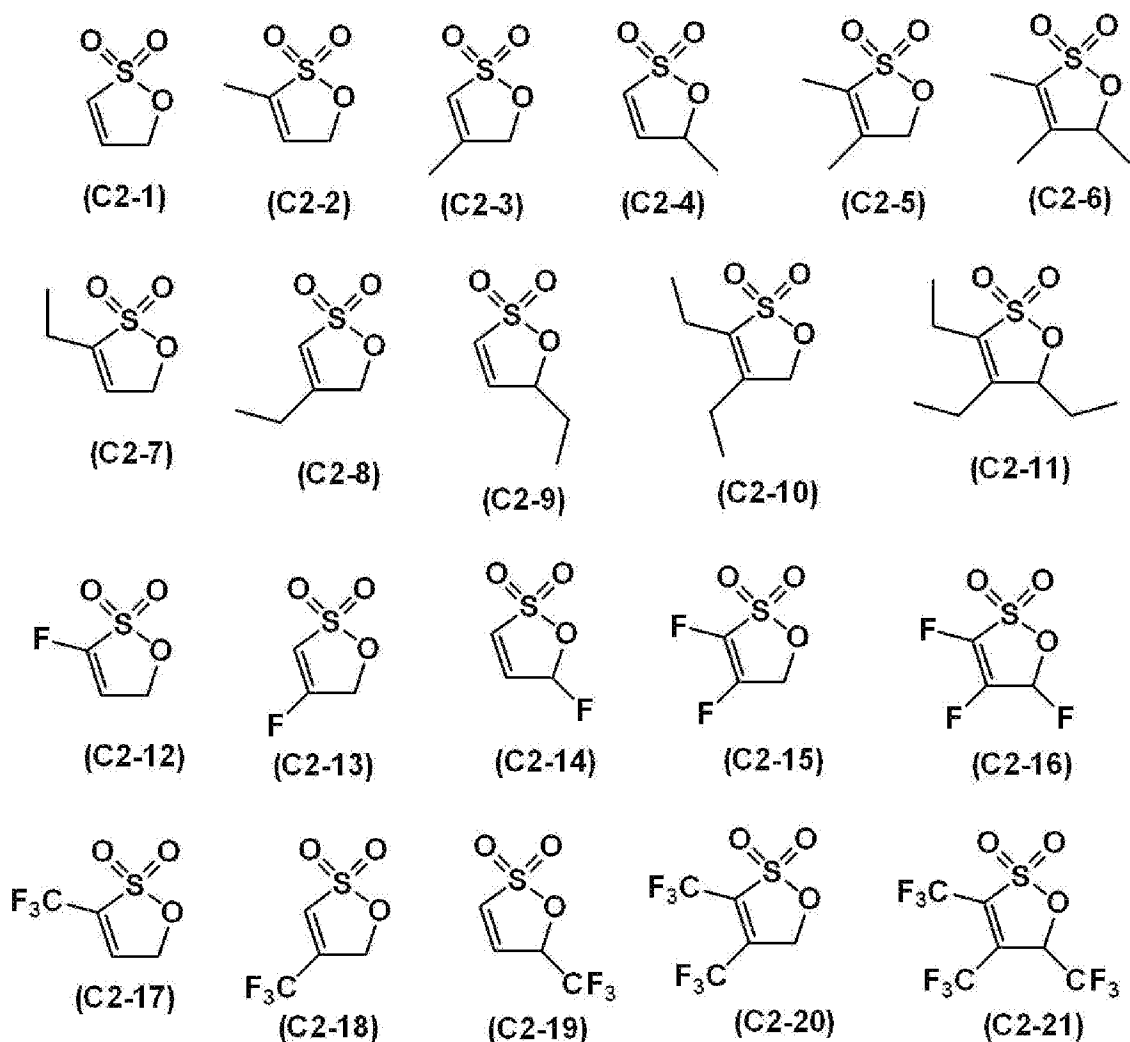
[0049] 式 (C 2) 中、 $R^{21} \sim R^{24}$ としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はペンタフルオロエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0050] 式 (C 2) で表される化合物の具体例としては、下記式 (C 2-1) ～下記式 (C 2-21) で表される化合物 (以下、それぞれ、化合物 (C 2-1) ～化合物 (C 2-21) ともいう) が挙げられるが、式 (C 2) で表される化合物は、これらの具体例には限定されない。

これらのうち、化合物 (C 2-1) (即ち、1, 3-プロペンスルトン; 以下、「PRS」ともいう) が特に好ましい。

[0051]

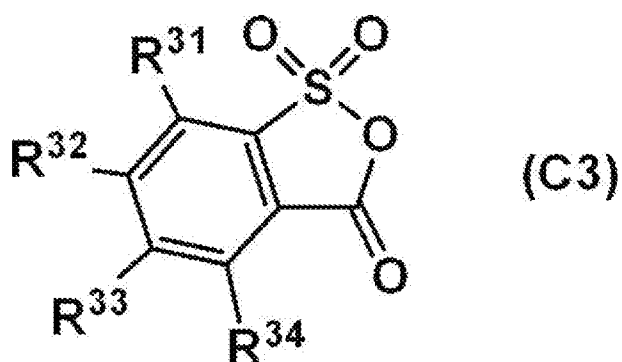
[化8]



[0052] (式 (C 3) で表される化合物)

式 (C 3) で表される化合物は、以下のとおりである。

[0053] [化9]

[0054] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子

、炭素数 1～6 の炭化水素基、炭素数 1～6 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1～6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1～6 のハロゲン化炭化水素オキシ基を表す。

[0055] 式 (C 3) 中、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

[0056] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1～6 の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1～6 の炭化水素基の具体例は、式 (A) 中の $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1～6 の炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1～6 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基が好ましく、アルキル基又はアルケニル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1～6 の炭化水素基の炭素数としては、1～3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0057] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1～6 のハロゲン化炭化水素基は、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～6 の炭化水素基を意味する。

ハロゲン化炭化水素基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

[0058] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1～6 のハロゲン化炭化水素基は、直鎖のハロゲン化炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構

造を有するハロゲン化炭化水素基であってもよい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素基としては、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、又はハロゲン化アルキニル基が好ましく、ハロゲン化アルキル基又はハロゲン化アルケニル基がより好ましく、ハロゲン化アルキル基が特に好ましい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0059] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基は、直鎖の炭化水素オキシ基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素オキシ基であってもよい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、又はアルキニルオキシ基が好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基がより好ましく、アルコキシ基が特に好ましい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0060] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素オキシ基は、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基を意味する。

ハロゲン化炭化水素オキシ基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

[0061] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素オキシ基は、直鎖のハロゲン化炭化水素オキシ基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有するハロゲン化炭化水素オキシ基であってもよい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素オキシ基としては、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アルケニルオキシ基、又はハロゲン化アルキニルオキシ基が好ましく、ハロゲン化アルコキシ基又はハロゲン化アルケニルオキシ基がより好ましく、ハロゲン化アルコキシ基が特に好ましい。

式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素オキシ基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0062] 式 (C 3) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、ビニル基、エチニル基、アリル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

[0063] 式 (C 3) で表される化合物の具体例としては、

スルホ安息香酸無水物、
フルオロスルホ安息香酸無水物、
クロロ安息香酸無水物、
ジフルオロスルホ安息香酸無水物、
ジクロロスルホ安息香酸無水物、
トリフルオロスルホ安息香酸無水物、
テトラフルオロスルホ安息香酸無水物、
メチルスルホ安息香酸無水物、
ジメチルスルホ安息香酸無水物、
トリメチルスルホ安息香酸無水物、
エチルスルホ安息香酸無水物、
プロピルスルホ安息香酸無水物、
ビニルスルホ安息香酸無水物、
エチニルスルホ安息香酸無水物、
アリルスルホ安息香酸無水物、

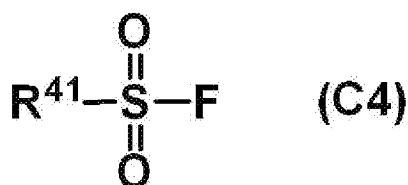
(トリフルオロメチル) スルホ安息香酸無水物、
 ジ(トリフルオロ) (メチル) スルホ安息香酸無水物、
 (トリフルオロメトキシ) スルホ安息香酸無水物、
 (フルオロ) (メチル) スルホ安息香酸無水物、
 (クロロ) (メチル) スルホ安息香酸無水物、
 (フルオロ) (メトキシ) スルホ安息香酸無水物、
 (クロロ) (メトキシ) スルホ安息香酸無水物、
 ジ(フルオロ) (メトキシ) スルホ安息香酸無水物、
 ジ(トリフルオロ) (ビニル) スルホ安息香酸無水物、
 (フルオロ) (ビニル) スルホ安息香酸無水物、
 ジ(トリフルオロ) (エチニル) スルホ安息香酸無水物、
 (フルオロ) (エチニル) スルホ安息香酸無水物、
 等が挙げられる。

これらのうち、スルホ安息香酸無水物（以下、「化合物（C 3 - 1）」ともいう）が特に好ましい。

[0064] (式 (C 4) で表される化合物)

式 (C 4) で表される化合物は、以下のとおりである。

[0065] [化10]



[0066] 式 (C 4) 中、 R^{41} は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

[0067] 式 (C 4) 中、 R^{41} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

式 (C 4) 中、 R^{41} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の具体例は、式

(A) 中の $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基がより好ましく、アルキル基又はアルケニル基が更に好ましく、アルキル基が特に好ましい。

式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0068] 式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基は、直鎖の炭化水素オキシ基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素オキシ基であってもよい。

式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、又はアルキニルオキシ基が好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基がより好ましく、アルコキシ基が特に好ましい。

式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0069] 式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基の具体例は、式 (A) 中の $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 4) 中、 $R^{4'}$ で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基としては、フッ化アルキル基、フッ化アルケニル基、又はフッ化アルキニル基が好ましく、フッ化アルキル基又はフッ化アルケニル基がより好ましく、フッ化アルキル基が特に好ましい。

式 (C 4) 中、 R^{41} で表される炭素数 1 ~ 6 のフッ化炭化水素基の炭素数としては、1 ~ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0070] 式 (C 4) 中、 R^{41} としては、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 6 のフッ化炭化水素基が好ましく、フッ素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はペンタフルオロエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0071] 式 (C 4) で表される化合物としては、

メタンスルホニルフルオリド、エタンスルホニルフルオリド、プロパンスルホニルフルオリド、2-プロパンスルホニルフルオリド、ブタンスルホニルフルオリド、2-ブタンスルホニルフルオリド、ヘキサンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、パーフルオロエタンスルホニルフルオリド、パーフルオロプロパンスルホニルフルオリド、パーフルオロブタンスルホニルフルオリド、エタンスルホニルフルオリド、1-プロペナー 1-スルホニルフルオリド、又は 2-プロペナー 1-スルホニルフルオリドが好ましく、

メタンスルホニルフルオリド、エタンスルホニルフルオリド、プロパンスルホニルフルオリド、2-プロパンスルホニルフルオリド、ブタンスルホニルフルオリド、2-ブタンスルホニルフルオリド、ヘキサンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、パーフルオロエタンスルホニルフルオリド、パーフルオロプロパンスルホニルフルオリド、又はパーフルオロブタンスルホニルフルオリドがより好ましく、

メタンスルホニルフルオリド、エタンスルホニルフルオリド、プロパンスルホニルフルオリド、2-プロパンスルホニルフルオリド、ブタンスルホニルフルオリド、2-ブタンスルホニルフルオリド、又はヘキサンスルホニルフルオリドが更に好ましく、

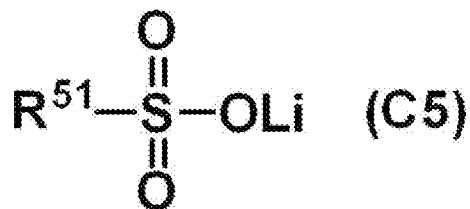
メタンスルホニルフルオリド、エタンスルホニルフルオリド、又はプロパンスルホニルフルオリドが更に好ましく、

メタンスルホニルフルオリドが特に好ましい。

[0072] (式 (C 5) で表される化合物)

式 (C 5) で表される化合物は、以下のとおりである。

[0073] [化11]



[0074] 式 (C 5) 中、 R^{51} は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

[0075] 式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基の具体例は、式 (A) 中の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基としては、フッ化アルキル基、フッ化アルケニル基、又はフッ化アルキニル基が好ましく、フッ化アルキル基又はフッ化アルケニル基がより好ましく、フッ化アルキル基が特に好ましい。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0076] 式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の具体例は、式

(A) 中の $R^2 \sim R^4$ で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の具体例と同様である。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基が好ましく、アルキル基又はアルケニル基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0077] 式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基は、直鎖の炭化水素オキシ基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有する炭化水素オキシ基であってもよい。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、又はアルキニルオキシ基が好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基がより好ましく、アルコキシ基が特に好ましい。

式 (C 5) 中、 R^{51} で表される炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基の炭素数としては、1 ～ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 が更に好ましい。

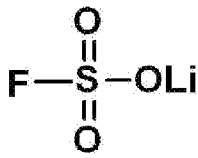
[0078] 式 (C 5) 中、 R^{51} としては、炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基が好ましい。

[0079] 式 (C 5) で表される化合物としては、
トリフルオロメタンスルホン酸リチウム又はペンタフルオロエタンスルホン酸リチウムが好ましく、
トリフルオロメタンスルホン酸リチウムが特に好ましい。

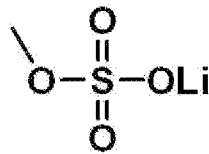
また、式 (C 5) で表される化合物としては、下記式 (C 5 - 1) ～ 下記式 (C 5 - 4) で表される化合物 (以下、それぞれ、化合物 (C 5 - 1) ～ 化合物 (C 5 - 4) ともいう) も好ましい。

[0080]

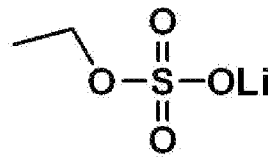
[化12]



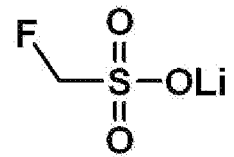
(C5-1)



(C5-2)



(C5-3)



(C5-4)

[0081] 添加剤Cの含有量は、非水電解液の全量に対し、0.001質量%～10質量%が好ましく、0.001質量%～5.0質量%がより好ましく、0.001質量%～3.0質量%が更に好ましく、0.01質量%～3.0質量%が更に好ましく、0.1質量%～3.0質量%が更に好ましく、0.1質量%～2.0質量%が更に好ましく、0.1質量%～1.0質量%が更に好ましく、0.2質量%～0.8質量%が更に好ましい。

[0082] 保存後の電池抵抗低減の効果をより効果的に得る観点からみて、添加剤B及び添加剤Cの合計含有量は、非水電解液の全量に対し、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.1質量%～5.0質量%がより好ましく、0.5質量%～3.0質量%であることが更に好ましく、1.0質量%～2.0質量%であることが更に好ましい。

[0083] 保存後の電池抵抗低減の効果をより効果的に得る観点からみて、添加剤Aの含有質量に対する添加剤B及び添加剤Cの合計含有質量の比（即ち、含有質量比〔（添加剤B＋添加剤C）／添加剤A〕）は、0.01～3.0が好ましく、0.05～3.0がより好ましく、0.05～2.0が更に好ましく、0.05以上1.0未満が更に好ましく、0.1～0.9が更に好ましく、0.2～0.8が更に好ましい。

[0084] 次に、非水電解液の他の成分について説明する。非水電解液は、一般的には、電解質と非水溶媒とを含有する。

[0085] <非水溶媒>

本開示の非水電解液は、非水溶媒を含有し得る。

非水電解液に含有され得る非水溶媒は、1種のみであってもよいし、2種

以上であってもよい。

非水溶媒としては、種々公知のものを適宜選択することができる。

非水溶媒としては、例えば、特開 2017-45723 号公報の段落 0069～0087 に記載の非水溶媒を用いることができる。

[0086] 非水溶媒は、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物を含むことが好ましい。

この場合、非水溶媒に含まれる環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物は、それぞれ、1 種のみであってもよいし 2 種以上であってもよい。

[0087] 環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、2, 3-ペンチレンカーボネート等が挙げられる。

これらのうち、誘電率が高い、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが好適である。黒鉛を含む負極活物質を使用した電池の場合は、非水溶媒は、エチレンカーボネートを含むことがより好ましい。

[0088] 鎖状カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、エチルペンチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、メチルヘプチルカーボネート、エチルヘプチルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、メチルヘキシルカーボネート、エチルヘキシルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルオクチルカーボネート、エチルオクチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、等が挙げられる。

[0089] 環状カーボネートと鎖状カーボネートの組み合わせとして、具体的には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとメ

チルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

[0090] 環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物の混合割合は、質量比で表して、環状カーボネート化合物：鎖状カーボネート化合物が、例えば5：95～80：20、好ましくは10：90～70：30、更に好ましくは15：85～55：45である。このような比率にすることによって、非水電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるため、電池の充放電特性に関わる非水電解液の伝導度を高めることができる。また、電解質の溶解度をさらに高めることができる。よって、常温または低温での電気伝導性に優れた非水電解液とすることができるため、常温から低温での電池の負荷特性を改善することができる。

[0091] 非水溶媒は、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物以外のその他の化合物を含んでいてもよい。

この場合、非水溶媒に含まれるその他の化合物は、1種のみであってもよ

いし、2種以上であってもよい。

その他の化合物としては、環状カルボン酸エステル化合物（例えば γ -ブチロラクトン）、環状スルホン化合物、環状エーテル化合物、鎖状カルボン酸エステル化合物、鎖状エーテル化合物、鎖状リン酸エステル化合物、アミド化合物、鎖状カーバメート化合物、環状アミド化合物、環状ウレア化合物、ホウ素化合物、ポリエチレングリコール誘導体、等が挙げられる。

これらの化合物については、特開2017-45723号公報の段落0069～0087の記載を適宜参照できる。

[0092] 非水溶媒中に占める、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物の割合は、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは95質量%以上である。

非水溶媒中に占める、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物の割合は、100質量%であってもよい。

[0093] 非水電解液中に占める非水溶媒の割合は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。

非水電解液中に占める非水溶媒の割合の上限は、他の成分（添加剤A～C、電解質、等）の含有量にもよるが、上限は、例えば99質量%であり、好ましくは97質量%であり、更に好ましくは90質量%である。

[0094] <電解質>

本開示の非水電解液は、電解質を含有し得る。

電解質は、 LiPF_6 を含むことが好ましい。

この場合、電解質中に占める LiPF_6 の比率は、好ましくは1質量%～100質量%、より好ましくは10質量%～100質量%、さらに好ましくは50質量%～100質量%である。

[0095] 本開示の非水電解液における電解質の濃度は、 $0.1\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5\text{ mol/L} \sim 2\text{ mol/L}$ がより好ましい。

また、本開示の非水電解液における LiPF_6 の濃度は、 $0.1\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5\text{ mol/L} \sim 2\text{ mol/L}$ がより好まし

い。

[0096] 電解質は、 LiPF_6 以外の化合物を含んでいてもよい。

LiPF_6 以外の化合物としては；

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NaSF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)などのテトラアルキルアンモニウム塩；

LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ ($k=1\sim 8$ の整数)、 $\text{LiPF}_n[\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}]_{(6-n)}$ ($n=1\sim 5$ 、 $k=1\sim 8$ の整数)、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)(\text{SO}_2\text{R}^9)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{10})(\text{SO}_2\text{OR}^{11})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13})$ (ここで $\text{R}^7\sim\text{R}^{13}$ は互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子又は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基である)等のリチウム塩(即ち、 LiPF_6 以外のリチウム塩)；

等が挙げられる。

[0097] <用途>

本開示の非水電解液は、電池用の電解液として用いられる。

本開示の非水電解液は、例えば、黒鉛材料を含む負極活物質を含む電池に用いられる。

一般に、FEC等の添加剤Aを含む非水電解液と、黒鉛材料を含む負極活物質と、を含む電池では、黒鉛材料上での添加剤Aの還元分解、還元分解物の正極上での酸化分解、等に起因し、電池抵抗が上昇し易い。

しかし、本開示の非水電解液には、添加剤Aだけでなく、添加剤B及び添加剤Cが含有されているので、黒鉛材料を含む負極活物質を含む電池に用いられた場合においても、保存後の電池抵抗を抑制できる。

即ち、本開示の非水電解液が黒鉛材料を含む負極活物質を含む電池に用いられた場合には、本開示の非水電解液による改善幅(詳細には、保存後の電池抵抗の低減幅)が大きい。

[0098] 黒鉛材料を含む負極活物質は、更に、下記組成式（１）で表される酸化ケイ素（以下、単に、「 SiO_x 」ともいう）を含んでもよい。

即ち、本開示の非水電解液は、黒鉛材料及び SiO_x を含む負極活物質を含む電池に用いられてもよい。

[0099] SiO_x … 組成式（１）

〔組成式（１）中、 x は、 0.5 以上 1.6 未満を表す。〕

[0100] 一般に、黒鉛材料及び SiO_x を含む負極活物質を用いた電池は、電池容量に優れる。しかし、黒鉛材料及び SiO_x を含む負極活物質は、サイクル時における膨張収縮の幅が大きいため、サイクル特性に問題がある場合がある。

この点に関し、本開示の非水電解液に含有される添加剤 A は、 SiO_x 上で還元分解されることにより、 SiO_x 上に、 LiF 及び機械的柔軟性に優れた被膜を形成すると考えられる。これら LiF 及び被膜により、電池のサイクル特性の劣化が抑制される。

従って、本開示の非水電解液が、黒鉛材料及び SiO_x を含む負極活物質を含む電池に用いられた場合には、添加剤 A の作用により、 SiO_x に起因する電池のサイクル特定劣化が抑制され则认为られる。

更に、前述したとおり、添加剤 $A \sim C$ の組み合わせによる作用により、保存後の電池抵抗が抑制される。

[0101] 負極活物質の好ましい態様については後述する。

[0102] 〔リチウム二次電池〕

本開示のリチウム二次電池は、正極と、負極と、本開示の非水電解液と、を備える。

従って、本開示のリチウム二次電池は、保存後の電池抵抗に優れる（即ち、保存後の電池抵抗が低減される）。

[0103] <負極>

負極は、黒鉛材料を含む負極活物質を含む。

黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。

負極活物質は、黒鉛材料を、１種類のみ含んでいてもよく、２種以上含ん

でいてもよい。

黒鉛材料は、天然黒鉛を含むことが好ましく、非晶質炭素によって被覆された天然黒鉛（以下、「アモルファスコート天然黒鉛」ともいう）を含むことがより好ましい。

黒鉛材料が天然黒鉛を含む場合、黒鉛材料中に占める天然黒鉛の割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

[0104] 非晶質炭素によって被覆された天然黒鉛に占める非晶質炭素の割合は、0.1質量%～10質量%が好ましく、0.2質量%～5質量%がより好ましく、0.3質量%～3質量%が更に好ましい。

[0105] 黒鉛材料としては、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔 d (002)が0.340nm以下の黒鉛材料が好ましい。

また、黒鉛材料の真密度は、 1.70 g/cm^3 以上であることが好ましい。

[0106] 負極活物質が黒鉛材料を含む場合、負極活物質全量に対する黒鉛材料の含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、92質量%以上が更に好ましい。

[0107] 黒鉛材料を含む負極活物質は、更に、 SiO_x 、即ち、下記組成式(1)で表される酸化ケイ素を含んでもよい。

[0108] SiO_x … 組成式(1)

〔組成式(1)中、 x は、0.5以上1.6未満を表す。〕

[0109] SiO_x は、非晶質炭素によって被覆されていてもよい。

[0110] SiO_x については、国際公開第2013/094668号、特開2016-143642号公報、等の公知文献を適宜参照できる。

[0111] 負極活物質が黒鉛材料及び SiO_x を含む場合、負極活物質全量に対する SiO_x の含有量は、1質量%～20質量%が好ましく、1質量%～10質量%がより好ましく、2質量%～8質量%が更に好ましい。

負極活物質が黒鉛材料及び SiO_x を含む場合、負極活物質全量に対する黒

鉛材料の含有量は、80質量%～99質量%が好ましく、90質量%～99質量%がより好ましく、92質量%～98質量%が更に好ましい。

[0112] 負極活物質は、上記以外のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、黒鉛材料以外の炭素材料（例えば、カーボンブラック、活性炭、非晶質炭素材料等）；シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金等の金属又は合金；チタン酸リチウム；等が挙げられる。

非晶質炭素材料としては、ハードカーボン、コークス、1500℃以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチカーボンファイバー（MCF）などが挙げられる。

また、負極活物質としては、非晶質炭素材料で被覆された天然黒鉛；金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆された天然黒鉛；等を用いてもよい。

[0113] 負極は、負極集電体を含んでもよい。

負極における負極集電体の材質には特に制限はなく、公知のものを任意に用いることができる。

負極集電体の具体例としては、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。中でも、加工しやすさの点から特に銅が好ましい。

[0114] <正極>

正極は、正極活物質及び正極集電体を含んでもよい。

正極における正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ [$0 < x < 1$]、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Me}_{1-\alpha}\text{O}_2$ （Meは、Mn、Ni及びCoを含む遷移金属元素、 $1.0 \leq (1+\alpha)/(1-\alpha) \leq 1.6$ ）、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [$x+y+z=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$]（例えば、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 等）、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポ

リアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール、ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属又はリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属との複合酸化物と、炭素材料と、の混合物を用いることもできる。

正極活物質は、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。正極活物質は導電性が不十分である場合には、導電性助剤とともに使用して正極を構成することができる。導電性助剤としては、カーボンブラック、アモルファスウィスカ、グラファイトなどの炭素材料を例示することができる。

[0115] 正極における正極集電体の材質には特に制限はなく、公知のものを任意に用いることができる。

正極集電体の具体例としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、タンタルなどの金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパーなどの炭素材料；等が挙げられる。

[0116] <セパレータ>

本開示のリチウム二次電池は、負極と正極との間にセパレータを含むことが好ましい。

セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁し且つリチウムイオンを透過する膜であって、多孔性膜や高分子電解質が例示される。

多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が例示される。

特に、多孔性ポリオレフィンが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、又は多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとの多層フィルムを例示することができる。多孔性ポリオレフィンフィルム上には、熱安定性に優れる他の樹脂がコーテ

ィングされてもよい。

高分子電解質としては、リチウム塩を溶解した高分子や、電解液で膨潤させた高分子等が挙げられる。

本開示の非水電解液は、高分子を膨潤させて高分子電解質を得る目的で使用してもよい。

[0117] <電池の構成>

本開示のリチウム二次電池は、種々公知の形状をとることができ、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型、フィルム型その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は、形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。

[0118] 本開示のリチウム二次電池の例として、ラミネート型電池が挙げられる。

図1は、本開示のリチウム二次電池の一例であるラミネート型電池の一例を示す概略斜視図であり、図2は、図1に示すラミネート型電池に収容される積層型電極体の厚さ方向の概略断面図である。

図1に示すラミネート型電池は、内部に非水電解液（図1中では不図示）及び積層型電極体（図1中では不図示）が収納され、且つ、周縁部が封止されることにより内部が密閉されたラミネート外装体1を備える。ラミネート外装体1としては、例えばアルミニウム製のラミネート外装体が用いられる。

ラミネート外装体1に収容される積層型電極体は、図2に示されるように、正極板5と負極板6とがセパレータ7を介して交互に積層されてなる積層体と、この積層体の周囲を囲むセパレータ8と、を備える。正極板5、負極板6、セパレータ7、及びセパレータ8には、本開示の非水電解液が含浸されている。

上記積層型電極体における複数の正極板5は、いずれも正極タブを介して正極端子2と電氣的に接続されており（不図示）、この正極端子2の一部が上記ラミネート外装体1の周端部から外側に突出している（図1）。ラミネート外装体1の周端部において正極端子2が突出する部分は、絶縁シール4

によってシールされている。

同様に、上記積層型電極体における複数の負極板 6 は、いずれも負極タブを介して負極端子 3 と電氣的に接続されており（不図示）、この負極端子 3 の一部が上記ラミネート外装体 1 の周端部から外側に突出している（図 1）。ラミネート外装体 1 の周端部において負極端子 3 が突出する部分は、絶縁シール 4 によってシールされている。

なお、上記一例に係るラミネート型電池では、正極板 5 の数が 5 枚、負極板 6 の数が 6 枚となっており、正極板 5 と負極板 6 とがセパレータ 7 を介し、両側の最外層がいずれも負極板 6 となる配置で積層されている。しかし、ラミネート型電池における、正極板の数、負極板の数、及び配置については、この一例には限定されず、種々の変更がなされてもよいことは言うまでもない。

[0119] 本開示のリチウム二次電池の別の一例として、コイン型電池も挙げられる。

図 3 は、本開示のリチウム二次電池の別の一例であるコイン型電池の一例を示す概略斜視図である。

図 3 に示すコイン型電池では、円盤状負極 12、非水電解液を注入したセパレータ 15、円盤状正極 11、必要に応じて、ステンレス、又はアルミニウムなどのスペーサー板 17、18 が、この順序に積層された状態で、正極缶 13（以下、「電池缶」ともいう）と封口板 14（以下、「電池缶蓋」ともいう）との間に収納される。正極缶 13 と封口板 14 とはガスケット 16 を介してかしめ密封する。

この一例では、セパレータ 15 に注入される非水電解液として、本開示の非水電解液を用いる。

[0120] なお、本開示のリチウム二次電池は、負極と、正極と、上記本開示の非水電解液と、を備えるリチウム二次電池（充放電前のリチウム二次電池）を、充放電させて得られたリチウム二次電池であってもよい。

即ち、本開示のリチウム二次電池は、まず、負極と、正極と、上記本開示

の非水電解液と、を含む充放電前のリチウム二次電池を作製し、次いで、この充放電前のリチウム二次電池を1回以上充放電させることによって作製されたリチウム二次電池（充放電されたリチウム二次電池）であってもよい。

[0121] 本開示のリチウム二次電池の用途は特に限定されず、種々公知の用途に用いることができる。例えば、ノート型パソコン、モバイルパソコン、携帯電話、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、電子手帳、電卓、ラジオ、バックアップ電源用途、モーター、自動車、電気自動車、バイク、電動バイク、自転車、電動自転車、照明器具、ゲーム機、時計、電動工具、カメラ等、小型携帯機器、大型機器を問わず広く利用可能なものである。

実施例

[0122] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例によって制限されるものではない。

以下において、「添加量」は、最終的に得られる非水電解液の全量に対する含有量を意味し、「wt %」は、質量%を意味する。

[0123] [実施例1]

以下の手順にて、リチウム二次電池であるコイン型電池（試験用電池）を作製した。

[0124] <負極の作製>

アモルファスコート天然黒鉛（92質量部）、SiO₂（即ち、組成式（1）におけるXが1である酸化ケイ素；大阪チタニウムテクノロジーズ社製）（5質量部）、カルボキシメチルセルロース（1質量部）及びSBRラテックス（2質量部）を水溶媒で混練してペースト状の負極合剤スラリーを調製した。

次に、この負極合剤スラリーを厚さ10 μmの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して負極集電体と負極活物質層からなるシート状の負極を得た。このときの負極活物質層の塗布密度は12 mg/cm²であり、充填密度は1.5 g/mLであった。

[0125] ここで、アモルファスコート天然黒鉛は、非晶質炭素によって被覆された天然黒鉛である。

アモルファスコート天然黒鉛に占める天然黒鉛の割合は99質量%であり、アモルファスコート天然黒鉛に占める非晶質炭素の割合は1質量%である。

[0126] <正極の作製>

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (90質量部)、アセチレンブラック (5質量部) 及びポリフッ化ビニリデン (5質量部) を、N-メチルピロリジンを溶媒として混練してペースト状の正極合剤スラリーを調製した。

次に、この正極合剤スラリーを厚さ20 μm の帯状アルミ箔の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮して正極集電体と正極活物質層とからなるシート状の正極を得た。このときの正極活物質層の塗布密度は22 mg/cm^2 であり、充填密度は2.5 g/mL であった。

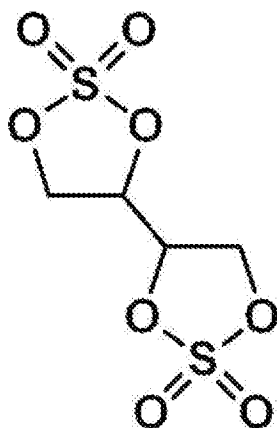
[0127] <非水電解液の調製>

非水溶媒としてのエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とメチルエチルカーボネート (EMC) とをそれぞれ30:35:35 (質量比) の割合で混合し、混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒中に、電解質としての LiPF_6 を、最終的に得られる非水電解液中における LiPF_6 の濃度が1.0 mol/L となるように溶解させた。

上記で得られた溶液に対し、
添加剤Aとして4-フルオロエチレンカーボネート (FEC) (添加量3.0質量%)、
添加剤Bとしてジフルオロリン酸リチウム (LiDFP) (添加量1.0質量%)、及び、
添加剤Cとして下記化合物 (C1-1) (式 (C1) で表される化合物の具体例) (添加量0.5質量%)
を添加し、非水電解液を得た。

[0128] [化13]



(C1-1)

[0129] <コイン型電池の作製>

上述の負極を直径 1.4 mm で、上述の正極を直径 1.3 mm で、それぞれ円盤状に打ち抜き、コイン状の負極及びコイン状の正極をそれぞれ得た。また、厚さ 20 μ m の微多孔性ポリエチレンフィルムを直径 1.7 mm の円盤状に打ち抜き、セパレータを得た。

得られたコイン状の負極、セパレータ、及びコイン状の正極を、この順序でステンレス製の電池缶（2032 サイズ）内に積層し、次いで、この電池缶内に非水電解液 20 μ L を注入し、セパレータと正極と負極とに含漬させた。

次に、正極上にアルミニウム製の板（厚さ 1.2 mm、直径 1.6 mm）及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより電池を密封した。

以上により、直径 2.0 mm、高さ 3.2 mm の図 3 で示す構成を有するコイン型電池（即ち、コイン型のリチウム二次電池）を得た。

[0130] <電池抵抗の評価>

得られたコイン型電池に対し、コンディショニング及びエージングをこの順に施し、エージング後のコイン型電池について、高温保存前後の電池抵抗の評価を行った。

ここで、「コンディショニング」とは、コイン型電池を、恒温槽内で25℃にて、2.75Vと4.2Vとの間で充放電を三回繰り返すことを指す。

また、「エージング」とは、コンディショニング後のコイン型電池を、SOC (State of Charge) 100%の状態、60℃で72時間保存する操作を意味する。

本実施例におけるSOC 100%の状態は、充電電圧4.25Vで充電された状態に相当する。

また、「高温保存」とは、エージング後のコイン型電池を、SOC 100%の状態、60℃で72時間保存する操作を意味する。

以下、電池抵抗は、25℃及び-20℃の2つの温度条件の各々にて測定した。

[0131] (高温保存前の電池抵抗の測定)

エージング後のコイン型電池のSOC (State of Charge) を80%に調整し、次いで、以下の方法により、コイン型電池の高温保存前の電池抵抗（直流抵抗）を測定した。

上述のSOC 80%に調整されたコイン型電池を用い、放電レート0.2CでのCC10s放電を行った。

ここで、CC10s放電とは、定電流 (Constant Current) にて10秒間放電することを意味する。

上記「放電レート0.2CでのCC10s放電」における、電流値（即ち、放電レート0.2Cに相当する電流値）と、電圧低下量（＝放電開始前の電圧－放電開始後10秒目の電圧）と、に基づき直流抵抗を求め、得られた直流抵抗（Ω）を、コイン型電池の高温保存前の電池抵抗（Ω）とした。

[0132] 後述の比較例Aのコイン型電池についても同様にして、高温保存前の電池抵抗（Ω）を測定した。

比較例Aのコイン型電池の高温保存前の電池抵抗を100とした場合の実施例1のコイン型電池の高温保存前の電池抵抗（相対値）を求めた。

結果を表1に示す。

[0133] (高温保存後の電池抵抗の測定)

高温保存前の電池抵抗を測定したコイン型電池を、25℃にて充電レート0.2Cで4.25VまでCC-CV充電してSOC100%の状態とし、この状態で高温保存（即ち、60℃にて72時間の保存）を施した。ここで、CC-CV充電とは、定電流定電圧（Constant Current - Constant Voltage）を意味する。

高温保存後のコイン型電池のSOCを80%に調整し、次いで、高温保存前の電池抵抗の測定と同様の方法により、コイン型電池の高温保存後の電池抵抗を測定した。

[0134] 後述の比較例Aのコイン型電池についても同様にして、高温保存後の電池抵抗（Ω）を測定した。

比較例Aのコイン型電池の高温保存後の電池抵抗を100とした場合の実施例1のコイン型電池の高温保存後の電池抵抗（相対値）を求めた。

結果を表1に示す。

[0135] [比較例A]

非水電解液に、添加剤A、添加剤B、及び添加剤Cを含有させなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

表1中、「-」は、該当する添加剤を含有させなかったことを意味する。

[0136] [比較例B]

非水電解液に、添加剤B及びCを含有させなかったこと以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

[0137] [比較例1～3]

添加剤A～Cの各々の有無を、表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。

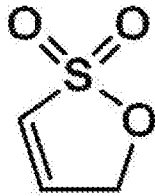
[0138] [実施例101及び比較例101～103]

添加剤Cの種類をPRS（即ち、下記化合物（C2-1）；式（C2）で表される化合物の具体例）に変更したこと以外は、実施例1及び比較例1～3の各々と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

これらの例において、高温保存前の電池抵抗は、比較例 A における高温保存前の電池抵抗を 100 とした場合の相対値として表しており、高温保存後の電池抵抗は、比較例 A における高温保存後の電池抵抗を 100 とした場合の相対値として表している。

[0139] [化14]



(C2-1) = PRS

[0140] [実施例 201 及び比較例 201～203]

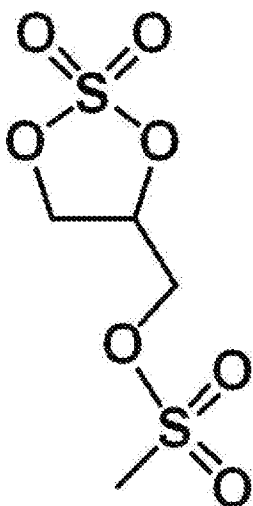
添加剤 C の種類を、下記化合物 (C1-2) (式 (C1) で表される化合物の具体例) に変更したこと以外は、実施例 1 及び比較例 1～3 の各々と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

これらの例において、高温保存前の電池抵抗は、比較例 A における高温保存前の電池抵抗を 100 とした場合の相対値として表しており、高温保存後の電池抵抗は、比較例 A における高温保存後の電池抵抗を 100 とした場合の相対値として表している。

[0141]

[化15]

**(C1-2)**

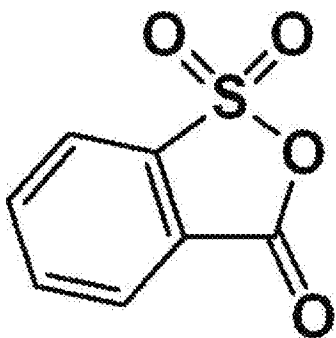
[0142] [実施例301及び比較例301～303]

添加剤Cの種類を、スルホ安息香酸無水物（詳細には下記化合物（C3-1）；式（C3）で表される化合物の具体例）に変更したこと以外は、実施例1及び比較例1～3の各々と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

これらの例において、高温保存前の電池抵抗は、比較例Aにおける高温保存前の電池抵抗を100とした場合の相対値として表しており、高温保存後の電池抵抗は、比較例Aにおける高温保存後の電池抵抗を100とした場合の相対値として表している。

[0143] [化16]

**(C3-1)**

[0144] [表1]

	非水電解液中の添加剤			電池抵抗 (25℃)		電池抵抗 (-20℃)	
	添加剤 A (添加量; wt%)	添加剤 B (添加量; wt%)	添加剤 C (添加量; wt%)	高温 保存前 (相対値)	高温 保存後 (相対値)	高温 保存前 (相対値)	高温 保存後 (相対値)
比較例 A	—	—	—	100	100	100	100
比較例 B	FEC (3.0)	—	—	114	113	128	130
実施例 1	FEC (3.0)	LiDfP (1.0)	(C1-1) (0.5)	110	96	117	101
比較例 1	FEC (3.0)	—	(C1-1) (0.5)	114	100	136	109
比較例 2	—	LiDfP (1.0)	(C1-1) (0.5)	102	111	104	109
比較例 3	—	—	(C1-1) (0.5)	124	126	117	111
実施例 101	FEC (3.0)	LiDfP (1.0)	PRS (0.5)	105	97	133	109
比較例 101	FEC (3.0)	—	PRS (0.5)	123	103	153	115
比較例 102	—	LiDfP (1.0)	PRS (0.5)	91	102	134	120
比較例 103	—	—	PRS (0.5)	105	101	124	120
実施例 201	FEC (3.0)	LiDfP (1.0)	(C1-2) (0.5)	102	89	102	89
比較例 201	FEC (3.0)	—	(C1-2) (0.5)	96	104	119	110
比較例 202	—	LiDfP (1.0)	(C1-2) (0.5)	87	95	100	110
比較例 203	—	—	(C1-2) (0.5)	98	115	97	97
実施例 301	FEC (3.0)	LiDfP (1.0)	(C3-1) (0.5)	108	97	125	94
比較例 301	FEC (3.0)	—	(C3-1) (0.5)	106	113	131	118
比較例 302	—	LiDfP (1.0)	(C3-1) (0.5)	101	110	111	98
比較例 303	—	—	(C3-1) (0.5)	126	123	125	111

[0145] 表1に示すように、添加剤A～Cを含有しない比較例Aと比較して、添加剤Aを含有するが添加剤B及びCを含有しない比較例Bでは、高温保存前及び高温保存後とも、電池抵抗が上昇した。

添加剤A～Cを含有する、実施例1及び101～103では、比較例Bと比較して、高温保存後の電池抵抗が低減されていた。

実施例1及び比較例1～3のシリーズより、実施例1における高温保存後の電池抵抗低減の効果は、添加剤A～Cの組み合わせによる効果であることがわかる。

同様に、実施例101及び比較例101～103のシリーズ、実施例201及び比較例201～203のシリーズ、並びに、実施例301及び比較例301～303のシリーズからも、高温保存後の電池抵抗低減の効果が、添加剤A～Cの組み合わせによる効果であることがわかる。

[0146] 2018年7月26日に出願された日本国特許出願2018-140490の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

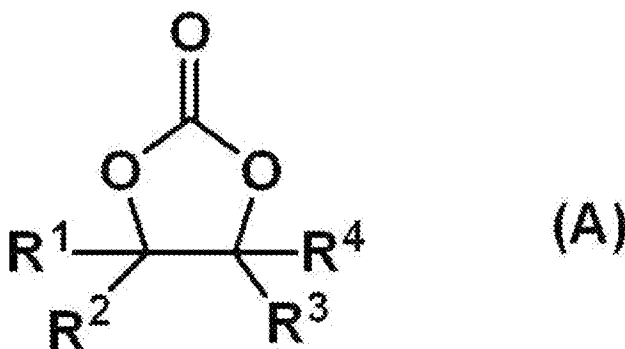
〔請求項1〕 下記式（A）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Aと、

モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Bと、

硫黄－酸素結合を有する化合物からなる群から選択される少なくとも1種である添加剤Cと、

を含有する電池用非水電解液。

〔化1〕

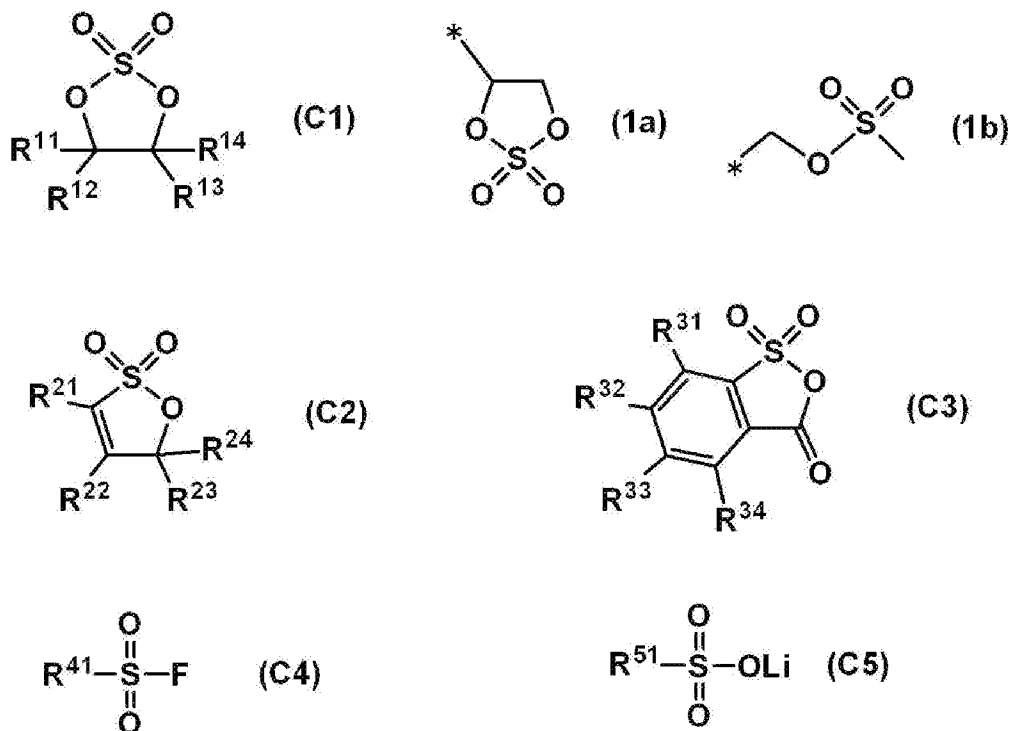


〔式（A）中、R¹は、フッ素原子、又は、炭素数1～6のフッ化炭化水素基を表し、R²～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6の炭化水素基、又は炭素数1～6のフッ化炭化水素基を表す。〕

〔請求項2〕 前記添加剤Cが、環状硫酸エステル化合物、環状スルホン酸エステル化合物、置換又は無置換のスルホ安息香酸無水物、フルオロスルホン化合物、及びスルホン酸リチウム化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の電池用非水電解液。

〔請求項3〕 前記添加剤Cが、下記式（C1）で表される化合物、下記式（C2）で表される化合物、下記式（C3）で表される化合物、下記式（C4）で表される化合物、及び下記式（C5）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載の電池用非水電解液。

[化2]



〔式 (C 1) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、式 (1 a) で表される基、又は式 (1 b) で表される基を表す。式 (1 a) 及び式 (1 b) において、 $*$ は、結合位置を表す。

式 (C 2) 中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

式 (C 3) 中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化炭化水素オキシ基を表す。

式 (C 4) 中、 R^{41} は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。

式 (C 5) 中、 R^{51} は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基

、炭素数 1 ～ 6 の炭化水素オキシ基、又は、炭素数 1 ～ 6 のフッ化炭化水素基を表す。]

[請求項4] 黒鉛材料を含む負極活物質を含む電池に用いられる請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

[請求項5] 前記負極活物質が、更に、下記組成式 (1) で表される酸化ケイ素を含む請求項 4 に記載の電池用非水電解液。



[組成式 (1) 中、X は、0.5 以上 1.6 未満を表す。]

[請求項6] 前記添加剤 A の含有量が、電池用非水電解液の全量に対し、0.001 質量% ～ 20 質量% である請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

[請求項7] 前記添加剤 B の含有量が、電池用非水電解液の全量に対し、0.001 質量% ～ 10 質量% である請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

[請求項8] 前記添加剤 C の含有量が、電池用非水電解液の全量に対し、0.001 質量% ～ 10 質量% である請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液。

[請求項9] 正極と、黒鉛材料を含む負極活物質を含む負極と、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の電池用非水電解液と、を備えるリチウム二次電池。

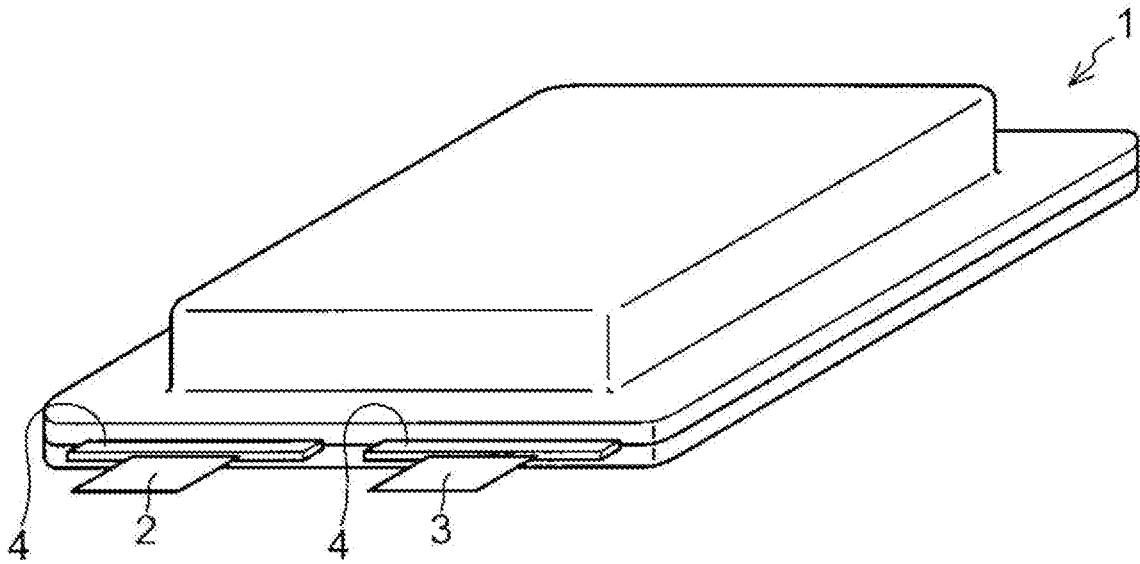
[請求項10] 前記負極活物質が、更に、下記組成式 (1) で表される酸化ケイ素を含む請求項 9 に記載のリチウム二次電池。



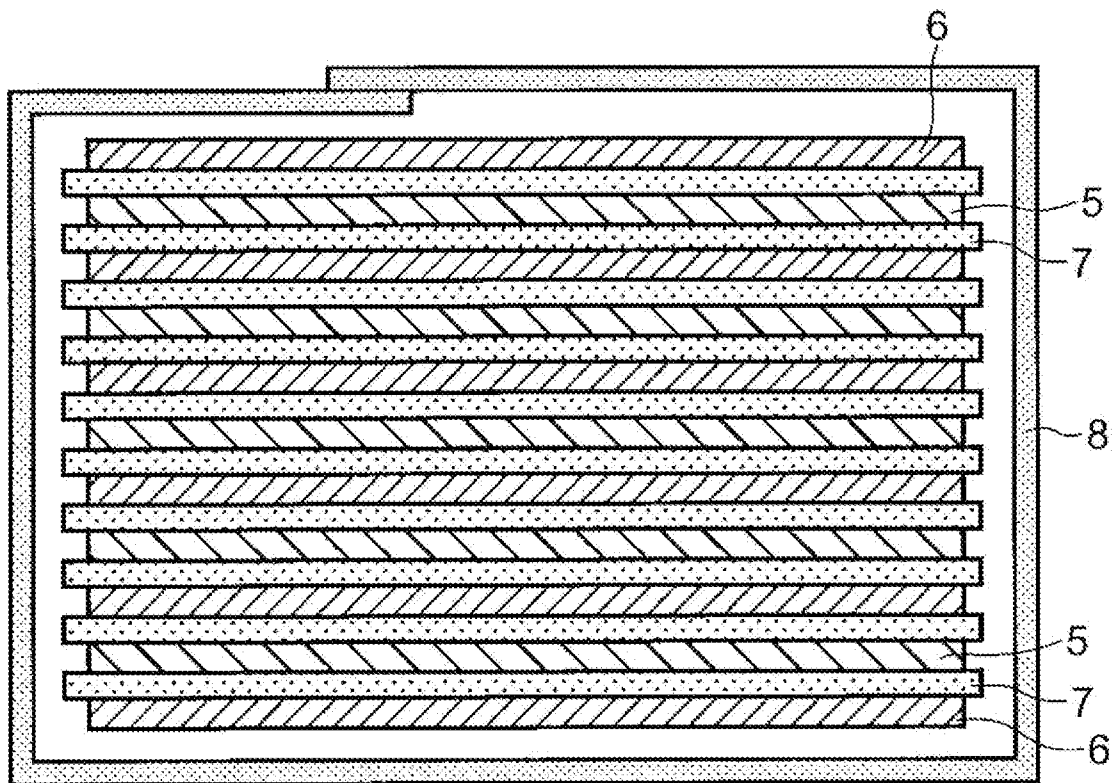
[組成式 (1) 中、X は、0.5 以上 1.6 未満を表す。]

[請求項11] 請求項 9 又は請求項 10 に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

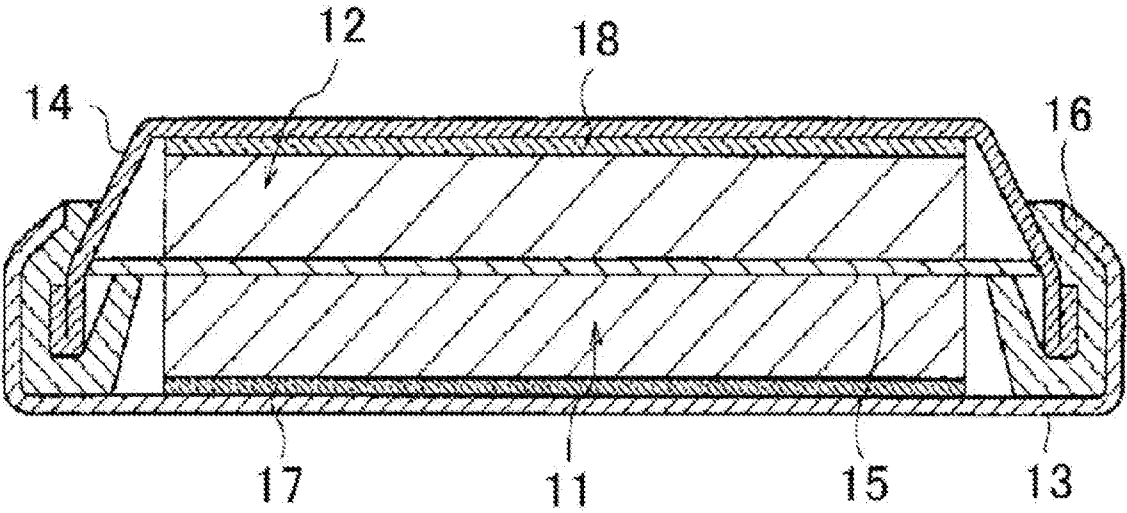
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i,
H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/587, H01M10/052

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-045722 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 02 March 2017, claims 1, 3-5, paragraphs [0033], [0054], [0055], [0089] & US 2018/0241084 A1, claims 1, 3-5, paragraphs [0188], [0216]-[0218] & WO 2017/038406 A1 & EP 3343687 A1 & CN 107889541 A	1-11
A	JP 2014-170689 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 18 September 2014, claims (Family: none)	1-11

☒ 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
11 October 2019 (11.10.2019)

Date of mailing of the international search report
21 October 2019 (21.10.2019)

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/JP2019/029276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/157591 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 02 October 2014, claims & US 2016/0013517 A1, claims & CN 105074994 A & KR 10-2015-0135278 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/587, H01M10/052

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-045722 A (三井化学株式会社) 2017.03.02, 請求項 1, 3-5, 0033, 0054, 0055, 0089 段落 & US 2018/0241084 A1, 請求項 1, 3-5, 0188, 0216-0218 段落 & WO 2017/038406 A1 & EP 3343687 A1 & CN 107889541 A	1-11
A	JP 2014-170689 A (三井化学株式会社) 2014.09.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ 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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

11.10.2019

国際調査報告の発送日

21.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/157591 A1 (三菱化学株式会社) 2014. 10. 02, 特許請求の範囲 & US 2016/0013517 A1, 特許請求の範囲 & CN 105074994 A & KR 10-2015-0135278 A	1-11