

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253162 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020724

(22) 国際出願日: 2024年6月6日(06.06.2024)

(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 2023-094565 2023年6月8日(08.06.2023) JP

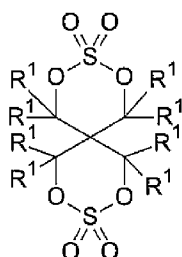
(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 三浦 雅大 (MIURA Masahiro); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 幹弘 (TAKAHASHI Mikihiro); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 河原 圭 (KAWAHARA Kei); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP). 床本 純一 (TOKOMOTO Junichi); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: ▲吉▼田 和彦, 外(YOSHIDA Kazuhiko et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液二次電池



(1)

(57) Abstract: The present invention provides a nonaqueous electrolyte solution which, when used in a nonaqueous electrolyte secondary battery containing Si and/or silicon oxide as a negative electrode active material, can exhibit at least one of improvement of a capacity retention rate after cycles and reduction of the amount of generated gas during high temperature storage in the nonaqueous electrolyte secondary battery. A nonaqueous electrolyte solution contains (I) a nonaqueous organic solvent; (II) a solute that is an ionic salt; and (III) a compound represented by formula (1) or a compound represented by formula (3). (3): $PO(OR^4)_y(OR^5)_{3-y}$. In formula (1), for example, each R^1 is independently a hydrogen atom, a halogen atom, a linear alkyl group having 1-12 carbon atoms or a branched alkyl group having 3-12 carbon atoms. In formula (3), each R^4 independently represents an alkenyl group or an alkynyl group; R^5 represents an alkyl group or an aryl group; and y is an integer of 2-3.

(57) 要約: 負極活物質として、Si 及び/又は酸化ケイ素を含む非水電解液二次電池において使用された場合において、その非水電解液二次電池における、サイクル後の容量維持率の向上、及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制のうち少なくとも1つを発揮できる非水電解液を提供する。非水電解液は、(I) 非水有機溶媒、(II) イオン性塩である溶質、及び(III) 下記式(1)で示される化合物か、又は下記式(3)で示される化合物を含む。 $PO(OR^4)_y(OR^5)_{3-y}$ (3) [式(1)中、例えば、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~12の直鎖アルキル基、又は炭素原子数3~12の分岐状のアルキル基であり、式(3)中、 R^4 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^5 は、アルキル基又はアリール基を表し、 y は、2~3の整数である。

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解液二次電池用電解液、及びこれを用いた非水電解液二次電池 技術分野

[0001] 本開示は、特定の二環式構造（又はスピロ構造）を有する硫酸エステル化合物又は特定の不飽和結合を有するリン酸エステルを含有する非水電解液二次電池用電解液及びこれを用いた非水電解液二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、情報関連機器、又は通信機器、即ち、パソコンや、ビデオカメラ、デジタルスチールカメラ、携帯電話等の小型機器で、かつ高エネルギー密度を必要とする用途向けの蓄電システム、更には、電気自動車や、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源、電力貯蔵等の大型機器で、かつパワーを必要とする用途向けの蓄電システムが注目を集めている。その一つの候補として、リチウムイオン電池や、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタ、ナトリウムイオン電池等の非水電解液二次電池が盛んに開発されている。

非水電解液二次電池に対しては、電池特性として、例えば、サイクル特性や、入出力特性、保存特性、連続充電特性、安全性等の諸特性を高い水準で達成することが求められている。また、近年においては、車載用電池において、航続距離の拡大に向けた高容量化への要求がますます高くなっている。

[0003] これらの非水電解液二次電池は、既に実用化されているものも多いが、高容量化において更なる改善が望まれている。中でも、負極活物質として、合金系活物質、特にSi原子を含む活物質を使用した場合には、電池の高容量化が期待されるものの、長期使用に伴い電池性能の劣化が大きいことが知られている。それゆえ、例えば、自動車用等航続距離の拡大に向けた高容量化や耐久性の改善が試みられている。

これまで非水電解液二次電池の高温特性及び充放電を繰り返した場合の電池特性（サイクル特性）を改善する手段として、正極や負極の活物質をはじ

めとする様々な電池構成要素の最適化が検討されてきた。非水電解液関連技術もその例外ではなく、活性な正極や負極の表面で電解液が分解することによる劣化を種々の添加剤で抑制することが提案されている。

[0004] 特許文献1や2には、不飽和結合を有するシラン化合物や、エチレンサルフェートのような環状硫黄化合物を非水電解液に添加することで、サイクル特性や保存特性の劣化を抑制する方法や、ガス発生量を抑制する方法が提案されている。

特許文献3～7には、不飽和結合を有するシラン化合物を非水電解液に添加することで、サイクル特性や、内部抵抗の増加を抑制して高温貯蔵特性や低温特性を向上させる方法が提案されている。

特許文献8には、不飽和結合を有するリン化合物を非水電解液に添加することで、サイクル特性の劣化を抑制し、初期容量を増加する方法が提案されている。また、特許文献9には、不飽和結合を有するリン酸エステルや、スルホン酸エステルを非水電解液に添加することで、サイクル特性と抵抗上昇抑制効果を改善する方法が提案されている。

特許文献10や11には、スピロ構造や、2量化した硫酸エステル化合物等を非水電解液に添加することで、高温下での安定性や、低温特性、サイクル特性を改善する方法が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016／133169号パンフレット

特許文献2：国際公開第2017／138452号パンフレット

特許文献3：特開2016－027028号公報

特許文献4：特開2016－035820号公報

特許文献5：特開2019－102459号公報

特許文献6：特開2020－087690号公報

特許文献7：特開2019－106362号公報

特許文献8：US－A1－2003／0113635

特許文献9：国際公開第2012／120597号パンフレット

特許文献10：US-A1-2016／0359196

特許文献11：EP-A1-003205655

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、例えば、特許文献1～7に記載のような不飽和結合を有するシラン化合物、特許文献8に記載のような不飽和結合を有するリン酸エステル、特許文献9に記載のような不飽和結合を有するリン酸エステルや、スルホン酸エステル等を含有する非水電解液では、負極活物質に、Siや、酸化ケイ素（例えば、含有量が0.1～50質量%）を採用する場合には、非水電解液二次電池において、充放電を繰り返すことでサイクル特性が劣化しやすく、更なる改善の余地があることが判明した。

[0007] また、特許文献10や11に記載のスピロ構造や、2量化した硫酸エステル化合物を含有する非水電解液は、負極活物質にSi、特に酸化ケイ素（例えば、含有量が0.1～50質量%）を用いた非水電解液二次電池において、高温貯蔵時のガス発生量が増大しやすく、更なる改善の余地があることが判明した。

従って、本開示は、負極として、Si及び／又は酸化ケイ素を含む非水電解液二次電池において、サイクル後の容量維持率の向上及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制のうち少なくとも1つを発揮できる非水電解液二次電池用電解液、及びそれを用いた非水電解液二次電池を提供することに関するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を達成するため、鋭意検討した結果、負極活物質として、Si及び／又は酸化ケイ素を含む非水電解液二次電池に採用される非水電解液として、(I) 非水有機溶媒及び(II) イオン性塩である溶質とともに、(III) 特定の二環式硫酸エステル化合物又は(IV) 特定のリン酸エステル化合物を含有させることにより、上記課題を達成することができること

を見だし、本発明に至ったものである。

[0009] 即ち、本開示は、負極活物質として、Si及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含む非水電解液二次電池用の非水電解液に関し、

(I) 非水有機溶媒、

(II) イオン性塩である溶質、及び

(III) 以下の化合物、

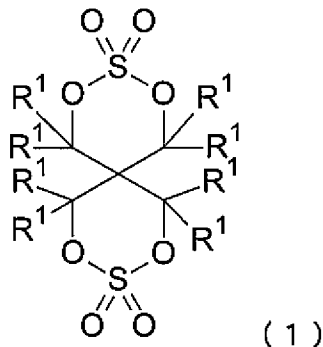
(1) 下記一般式(1)で示される二環式硫酸エステル化合物(以下、単に、「式(1)で示される化合物」とも言う)、

(2) 下記一般式(3)で示されるリン酸エステル(以下、単に、「式(3)で示される化合物」とも言う)、又は

(3) 下記一般式(1)で示される二環式硫酸エステル化合物と、下記一般式(2)で示される不飽和結合を有するシラン化合物(以下、単に、「式(2)で示される化合物」とも言う)及び／又は下記一般式(3)で示されるリン酸エステルとの組合わせ、

を含むことを特徴とする、非水電解液に関するものである。

[0010]



[一般式(1)中、R¹は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の直鎖アルキル基、又は炭素原子数3～12の分岐状のアルキル基を表し、前記アルキル基中の炭素原子－炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、前記アルキル基の任意の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。]

[0011] $\text{Si}(\text{R}^2)_x(\text{R}^3)_{4-x}$ (2)

[一般式(2)中、 R^2 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、及びアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を表し、これらの基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、そして、 x は、2～4の整数である。]

[0012] $PO(OR^4)_y(OR^5)_{3-y}$ (3)

[一般式(3)中、 R^4 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^5 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、そして、 y は、2～3の整数である。]

また、必要に応じて、負極活物質として、 Si 及び／又は酸化ケイ素とともに、黒鉛を併用してもよい。

[0013] 本開示の好ましい態様は、例えば、以下の通りである。

1. 負極活物質として、 Si 及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含有する非水電解液二次電池用の非水電解液であって、以下の成分、

- (I) 非水有機溶媒、
- (II) イオン性塩である溶質、及び、
- (III) 前記式(1)で示される化合物、

を含むことを特徴とする非水電解液。

2. 負極活物質として、 Si 及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含有する非水電解液二次電池用の非水電解液であって、以下の成分、

- (I) 非水有機溶媒、
- (II) イオン性塩である溶質、及び、
- (IV) 前記式(3)で示される化合物、

を含むことを特徴とする非水電解液。

3. 負極活物質として、 Si 及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含有する非水電解液二次電池用の非水電解液であって、以下の成分、

- (I) 非水有機溶媒、

(II) イオン性塩である溶質、
(III) 前記式 (1) で示される化合物、及び、
(V) 前記式 (2) で示される化合物及び／又は前記式 (3) で示される化合物、
を含むことを特徴とする非水電解液。

4. 前記 8 個の R^1 の内少なくとも 1 個が、水素原子である、上記 1 又は 3 に記載の非水電解液。

[0014] 5. 前記 R^2 が、それぞれ独立して、ビニル基、2-プロペニル基、1-プロペニル基、エチニル基、及び2-プロピニル基からなる群から選択される基であり、前記 R^3 が、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロポキシ基、及び1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基からなる群から選択される基である、上記 3 に記載の非水電解液。

6. 前記 x 個の R^2 の内少なくとも 1 個が、ビニル基であり、前記 $(4 - x)$ 個の R^3 の内少なくとも 1 個が、メチル基又はフッ素原子である、上記 3 又は 5 に記載の非水電解液。

7. 前記 x が、3 又は 4 である、上記 3 に記載の記載の非水電解液。

8. 前記 R^4 が、それぞれ独立して、1-プロペニル基、2-プロペニル基、エチニル基、2-プロピニル基、及び2-ブチニル基からなる群から選択される基であり、前記 R^5 が、アルキル基である、上記 2 又は 3 に記載の非水電解液。

9. 前記 R^4 が、それぞれ独立して、2-プロペニル基、2-プロピニル基、及び2-ブチニル基からなる群から選択される基であり、前記 R^5 が、メチル基又はエチル基である、上記 2、3 又は 8 に記載の非水電解液。

10. 前記 y が、3 である、上記 2 又は 3 に記載の非水電解液。
11. 前記式 (1) で示される化合物の濃度が、非水電解液の総量に対して、0.1～5 質量%である、上記 1 又は 3 に記載の非水電解液。
12. 前記式 (3) で示される化合物の濃度が、非水電解液の総量に対して、0.01～5 質量%である、上記 2 又は 3 に記載の非水電解液。
13. 前記式 (2) で示される化合物の濃度が、非水電解液の総量に対して、0.01～5 質量%である、上記 3 に記載の非水電解液。
14. 前記負極活物質が、更に、黒鉛を含む、上記 1～13 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。
15. 前記 Si 及び／又は酸化ケイ素の含有量が、前記負極活物質に含まれる前記 Si 及び／又は酸化ケイ素と、黒鉛との合計量に対して、0.1～50 質量%である、上記 14 に記載の非水電解液。
- [0015] 16. 前記非水有機溶媒が、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、及びスルホキシド化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つである、上記 1～15 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。
17. 前記環状エステルが、環状カーボネートである、上記 16 に記載の非水電解液。
18. 前記鎖状エステルが、鎖状カーボネートである、上記 16 に記載の非水電解液。
19. 前記非水有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルスルホキシド、及びスルホランからなる群から選択される少なくとも 1 つである、上記 1～15 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

20. 前記イオン性塩である溶質が、カチオンとアニオンとから構成され、前記カチオンが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及び四級アンモニウムからなる群から選択され、前記アニオンが、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、及びビス（フルオロスルホニル）イミドからなる群から選択される、上記1～19のいずれか1項に記載の非水電解液。

21. 前記アルカリ金属イオンが、リチウムイオン又はナトリウムイオンである、上記20に記載の非水電解液。

[0016] 22. 更に、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、フルオロ硫酸リチウム、フルオロ硫酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸ナトリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸ナトリウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、テトラフルオロオキサラトリン酸ナトリウム、トリス（オキサラト）リン酸リチウム、トリス（オキサラト）リン酸ナトリウム、ジフルオロ（マロナト）ホウ酸リチウム、ジフルオロ（マロナト）ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロ（マロナト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（マロナト）リン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、ビス（ジフルオロホスホリル）イミドリチウム、ビス（ジフルオロホスホリル）イミドナトリウム、（ジフルオロホスホリル）（フルオロスルホニル）イミドリチウム、（ジフルオロホスホリル）（フルオロスルホニル）イミドナトリウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドナトリウム、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドナトリウム、（トリフルオロメタンスルホニル）（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドリチウム、（トリフルオロメタンスルホニル）（ペンタフル

オロエタンスルホニル) イミドナトリウム、(トリフルオロメタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドナトリウム、(ペンタフルオロエタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドリチウム、(ペンタフルオロエタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドナトリウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル) メチドリチウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル) メチドナトリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸ナトリウム、リチウムメチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、及びナトリウムエチルサルフェートからなる群から選択される少なくとも1つを含有する、上記1～21のいずれか1項に記載の非水電解液。

23. 更に、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフルオロベンゼン、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、2-フルオロトルエン、フルオロベンゼン、ビニレンカーボネート、ビニレンカーボネートのオリゴマー(ポリスチレン換算の数平均分子量が170～5000)、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フルオロエチレンカーボネート、1,6-ジイソシアナトヘキサン、エチニルエチレンカーボネート、*trans*-ジフルオロエチレンカーボネート、メチルプロパルギルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、1,3-プロパンスルトン、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブタンスルトン、ジメチルビニレンカーボネート、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド、4-プロピル-1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホニルフルオリド、エテンスルホニルフルオリド、ジフルオロリン酸フェニル、1,2-エタンジスルホン酸無水物、トリス(トリメチルシリル)ボレート、スクシノニトリル、(エトキシ)ペンタフルオロシクロトリホスファゼ

ン、テトラフルオロ（ピコリナト）ホスフェート、ジフルオロ（ピコリナト）ボレート、及び 1, 3-ジメチル-1, 3-ジビニル-1, 3-ジ（1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル）ジシロキサンからなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、上記 1～22 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

24. 負極活物質として Si 及び／又は酸化ケイ素を含有する負極と、
正極と、

上記 1～23 のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、
を含有することを特徴とする、非水電解液二次電池。

25. 前記負極活物質が、更に、黒鉛を含有する上記 24 に記載の非水電解液二次電池。

発明の効果

[0017] 本開示の非水電解液は、負極活物質として Si 及び／又は酸化ケイ素を含む非水電解液二次電池に使用した場合に、その非水電解液二次電池のサイクル後の容量維持率の向上、及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制のうち少なくとも 1 つを発揮できる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下において、本開示に係る非水電解液二次電池用電解液の構成について詳細に説明する。

成分（I）（非水有機溶媒）について

本開示における非水電解液二次電池用電解液に使用される非水有機溶媒は、以下で詳述する、成分（I）、式（1）で示される化合物、式（2）で示される化合物及び式（3）で示される化合物を溶解できるものであれば、特に限定されず、任意の非水有機溶媒を用いることができる。そのような非水有機溶媒としては、具体例としては、例えば、プロピレンカーボネート（以下、「PC」と記載する場合がある）や、エチレンカーボネート（以下、「EC」と記載する場合がある）、ブチレンカーボネート等の、環状エステルでもある環状カーボネート、ジエチルカーボネート（以下、「DEC」と

記載する場合がある）、ジメチルカーボネート（以下、「DMC」と記載する場合がある）、エチルメチルカーボネート（以下、「EMC」と記載する場合がある）等の、鎖状エステルでもある鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル（以下、「EP」と記載する場合がある）等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等の鎖状エーテル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホン化合物や、スルホキシド化合物等が挙げられる。本開示の非水有機溶媒は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いてもよい。これらの中ではその酸化還元に対する電気化学的な安定性と熱や上記溶質との反応に関わる化学的安定性の観点から、特にプロピレンカーボネートや、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルが好ましい。

[0019] また、非水有機溶媒として、例えば、誘電率の高い環状カーボネートから1種類以上と、液粘度が低い鎖状カーボネートもしくは鎖状エステルから1種類以上とを含有すると、電解液のイオン伝導度が高まるため好ましい。具体的には、以下の組合せを含むものがより好ましい。

- (1) ECとEMCの組合せ、
- (2) ECとDECの組合せ、
- (3) ECとDMCとEMCの組合せ、
- (4) ECとDECとEMCの組合せ、
- (5) ECとEMCとEPの組合せ、
- (6) PCとDECの組合せ、
- (7) PCとEMCの組合せ、
- (8) PCとEPの組合せ、
- (9) PCとDMCとEMCの組合せ、

- (10) PCとDECとEMCの組合せ、
- (11) PCとDECとEPの組合せ、
- (12) PCとECとEMCの組合せ、
- (13) PCとECとDMCとEMCの組合せ、
- (14) PCとECとDECとEMCの組合せ、
- (15) PCとECとEMCとEPの組合せ

[0020] 成分(11) (イオン性塩である溶質) について

本開示における非水電解液二次電池用電解液に使用される溶質としては、任意のカチオンとアニオンとの対からなるイオン性塩であり、非水有機溶媒中において、カチオン及びアニオンとしてイオン状態で存在しているものであれば、特に限定されることなく、各種のイオン性塩である溶質を用いることができる。そのようなイオン性塩である溶質としては、具体例としては、カチオンとして、リチウムイオンや、ナトリウムイオンを始めとするアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、四級アンモニウム等が挙げられ、アニオンとして、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ビス（フルオロスルホニル）イミド等が挙げられる。

本開示におけるイオン性塩である溶質は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を用途に合わせて任意の組合せ、比率で混合して用いてもよい。中でも、電池としてのエネルギー密度、出力特性、寿命等から考えると、カチオンとしては、リチウムや、ナトリウム、マグネシウム、四級アンモニウム等が好適に使用され、アニオンとしては、ヘキサフルオロリン酸や、テトラフルオロホウ酸、ビス（フルオロスルホニル）イミド等が好適に使用される。

[0021] 本開示における非水電解液二次電池用電解液中のイオン性塩である溶質の濃度（以降、「溶質濃度」と記載する）は、イオン性塩である溶質としての機能を充分に発揮できる濃度であれば、特に限定されるものではないが、例えば、下限は、 0.5 mol/L 以上、好ましくは、 0.7 mol/L 以上

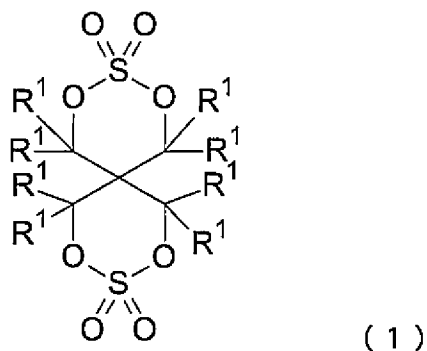
、更に好ましくは、 0.9 mol/L 以上であり、また、上限は、 5 mol/L 以下、好ましくは 4 mol/L 以下、更に好ましくは 2 mol/L 以下の範囲であってもよい。 0.5 mol/L 以上であれば、イオン伝導度が低下し難く、非水電解液電池のサイクル特性や、出力特性が低下し難いため好ましい。一方、 5 mol/L 以下であれば、非水電解液電池用電解液の粘度が上昇し難く、イオン伝導を低下させ難いため好ましい。なお、イオン性塩である溶質を二種類以上用いる場合は、それら溶質の合計の濃度が上述の範囲であることが好ましい。

[0022] イオン性塩である溶質を非水有機溶媒に溶解する際の液温は特に限定されるものではないが、例えば、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。

[0023] 成分（ⅠⅠⅠ）、成分（ⅠⅤ）及び成分（Ⅴ）の説明

式（１）で示される化合物（簡易に、「化合物（１）」とも言う）について

本開示の非水電解液二次電池用電解液に使用される化合物（１）は、下記式（１）で示される二環式硫酸エステル化合物である。



式中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 $1 \sim 12$ の直鎖アルキル基、又は炭素原子数 $3 \sim 12$ の分岐状のアルキル基を表し、前記アルキル基中の炭素原子－炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよい。また、前記アルキル基の任意の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

[0024] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子や、塩素原子、臭素原子等が

挙げられ、特にハロゲン原子としては、フッ素原子が好適に挙げることができる。

炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基等が好適に挙げられる。

炭素原子数 3 ～ 12 の分岐状のアルキル基としては、例えば、イソプロピル基や、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、第二ペンチル基、3-ペンチル基、*tert*-ペンチル基等の、炭素原子数 3 ～ 6 の分岐状のアルキル基が好適に挙げられる。

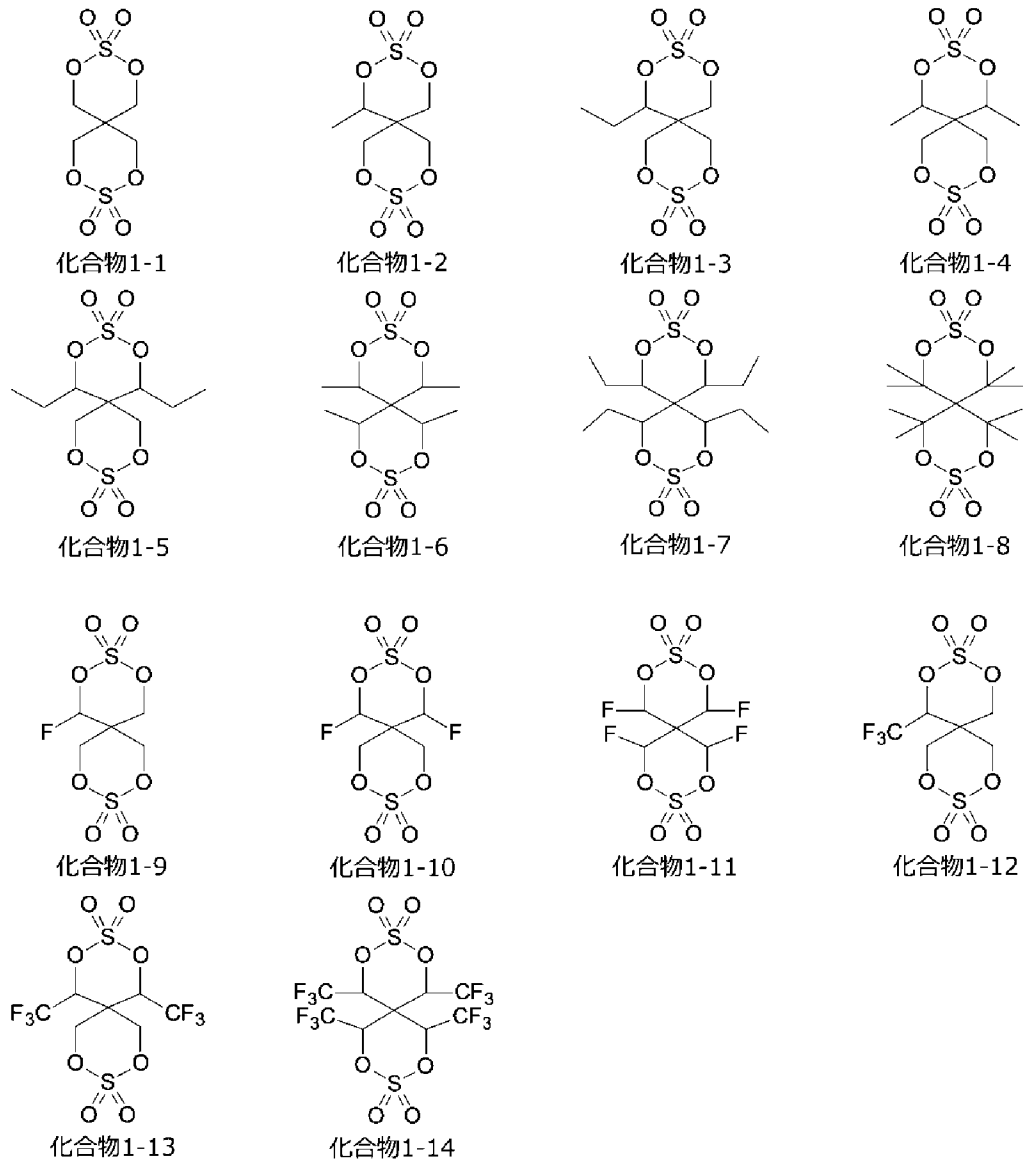
また、上記アルキル基中の炭素原子-炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、また、上記アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

アルキル基中の炭素原子-炭素原子結合間に酸素原子が含まれている基としては、例えば、アルコキシアルキル基が挙げられ、その具体例としては、メトキシメチル基や、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、1-メチルエトキシメチル基等が挙げられる。また、アルキル基の任意の水素原子がフッ素原子で置換されてるアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基や、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1-トリフルオロメチルエチル基、1, 2-ジフルオロプロピル基等が、好適に挙げることができる。

前記 8 個の R¹の内少なくとも 1 個が水素原子であることが好ましく、特に、全ての R¹が水素原子であることが好ましい。

[0025] 本開示における非水電解液二次電池用電解液に使用される具体的な化合物 (1) としては、以下の化合物が、二環式硫酸エステル化合物の代表的な化合物として好適に挙げることができる。これらの化合物は、それぞれ、以下のように、本開示において、化合物番号として、化合物 1-1 及び化合物 1

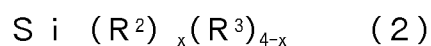
ー 2 として言及される。これらの化合物は、公知の化合物であり、例えば、*Can. J. Chem.*, 79, 1040-1048 (2001)等に製造方法が開示されている。



化合物（１）は、非水電解液の総量を１００質量%とした場合に、一般に、０．１～５質量%、好ましくは、０．１～４質量%で配合することが適当である。

[0026] 式（２）で示される化合物（簡易に、「化合物（２）」とも言う）について

本開示の非水電解液二次電池用電解液に使用される化合物（２）は、以下の一般式（２）で示されるシラン化合物である。



一般式(2)中、 x は、2～4の整数である。 R^2 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を示す。また、それぞれの炭素原子数は、好ましくは、2～5、更に好ましくは、2又は3である。

また、 R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、及びアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を表し、これらの基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

[0027] R^2 としては、具体的には、それぞれ独立して、ビニル基や、2-プロペニル基、1-プロペニル基、エチニル基、2-プロピニル基等が好適に挙げられる。

上記化合物(2)としては、特に、上記 R^2 で表されるアルケニル基又はアルキニル基を2個以上有する化合物であることが重要である。即ち、一般式(2)において、 x が、2以上である。更に、上記 x が、3又は4であると、サイクル特性及び／又はガス抑制の効果の観点で好ましく、上記 x が、4であると特に好ましい。

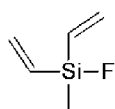
[0028] R^3 としてのアルキル基としては、炭素原子数が1～5、好ましくは、1～3を有するアルキル基が好適であり、直鎖アルキル基であっても、分岐状アルキル基であってもよい。直鎖アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基等が好適に挙げられる。分岐状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基や、イソブチル基等が好適に挙げられる。アルコキシ基としては、上記直鎖又は分岐状のアルキル基の対応するアルコキシ基が好適に挙げられ、具体的には、例えば、メトキシ基や、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が好適に挙げられる。これらのアルキル基やアルコキシ基の水素原子が、フッ素原子で置換されていてもよく、そのようなフッ化アルキル基又はアルコキシ基としては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル基や、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロ

ポキシ基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基等が好適に挙げられる。R³としては、その少なくとも1個が、特に、メチル基又はフッ素原子であってもよい。x個のR²の内少なくとも1個が、ビニル基であり、(4-x)個のR³の内少なくとも1個が、メチル基又はフッ素原子であることが好ましい。

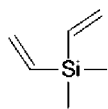
[0029] アリール基としては、例えば、フェニル基等が好適に挙げられる。その水素原子がフッ素原子で置換されたアリール基であってもよい。そのようなフッ素原子で置換されたアリール基としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基等が好適に挙げられる。アリールオキシ基は、アリール基の対応するオキシ基であり、フッ素原子を有するアリールオキシ基も同様に好適に挙げられる。

具体的な化合物(2)としては、以下の化合物が、シラン化合物の代表的な化合物(2)として好適に挙げることができる。これらの化合物は、それぞれ、以下のように、本開示において、化合物番号として、化学式の下に記載された2シリーズの番号で言及される。これらの化合物は、いずれも、公知の化合物であり、例えば、特開2000-143677号公報、特開2004-256494号公報、特開平05-104541号公報等に製造方法が開示されている。

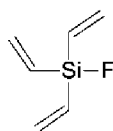
[0030]



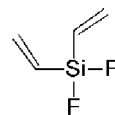
化合物2-1



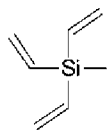
化合物2-2



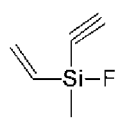
化合物2-3



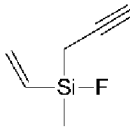
化合物2-4



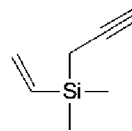
化合物2-5



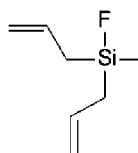
化合物2-6



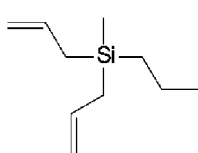
化合物2-7



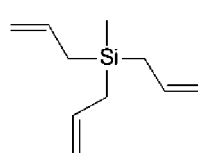
化合物2-8



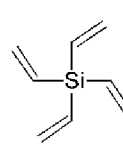
化合物2-9



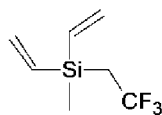
化合物2-10



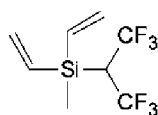
化合物2-11



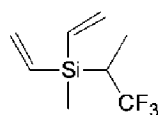
化合物2-12



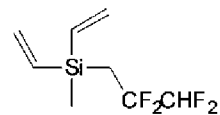
化合物2-13



化合物2-14

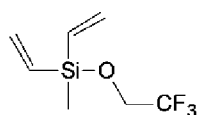


化合物2-15

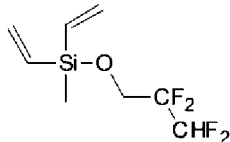


化合物2-16

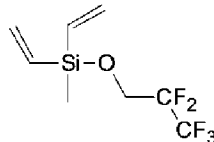
[0031]



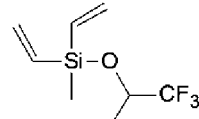
化合物2-17



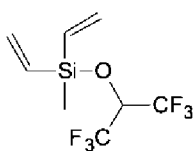
化合物2-18



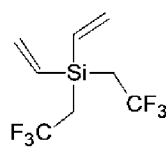
化合物2-19



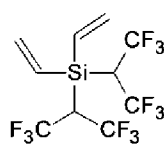
化合物2-20



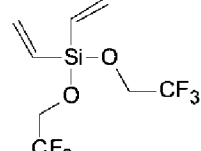
化合物2-21



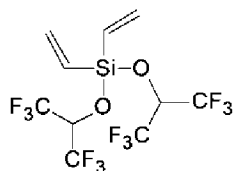
化合物2-22



化合物2-23



化合物2-24

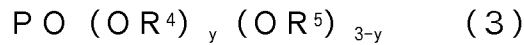


化合物2-25

[0032] 化合物(2)は、非水電解液の総量を100質量%とした場合に、一般に、0.01~5質量%、好ましくは、0.1~2.5質量%の量で使用されることが適当である。

[0033] 式（３）で示される化合物（簡易に、「化合物（３）」とも言う）について

本開示の非水電解液二次電池用電解液に使用される化合物（３）は、以下の一般式（３）で示される化合物である。



一般式（３）中、 y は、２又は３である。 R^4 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表す。それぞれの炭素原子数は、好ましくは、２～５、更に好ましくは、２～３である。特に、アルキニル基を複数含むリン酸エステルが好ましい。

R^4 としては、具体的には、それぞれ独立して、ビニル基や、２－プロペニル基、１－プロペニル基、エチニル基、２－プロピニル基、１－プロピニル基、２－ブチニル基等が好ましく、中でも、２－プロペニル基、２－プロピニル基や、２－ブチニル基等が好ましい。

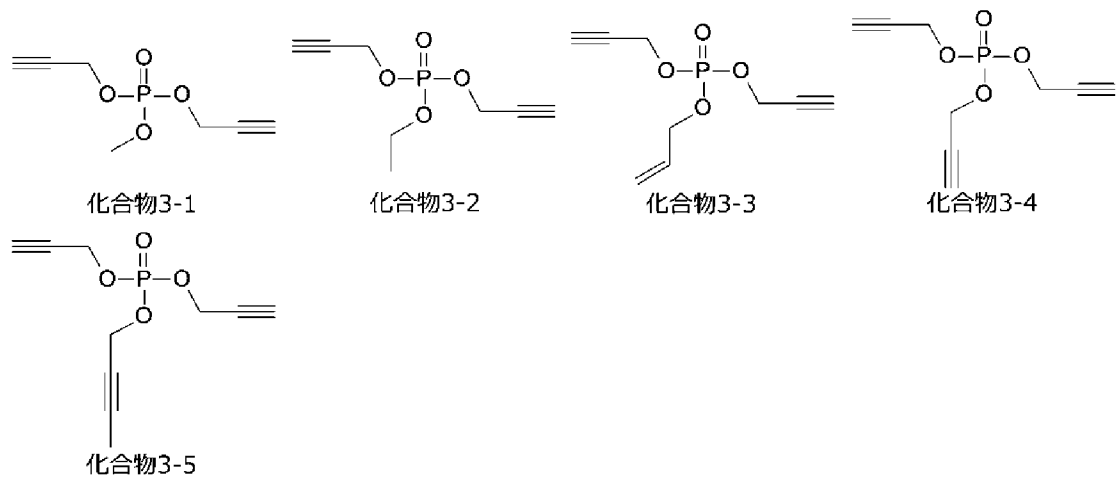
本開示における非水電解液二次電池用電解液に使用される化合物（３）は、上記 R^4 で表されるアルケニル基又はアルキニル基を２以上有する。即ち、式中の y が、２以上である。上記 y が、３であると、サイクル特性及び／又はガス抑制の改善効果の観点で特に好ましい。

[0034] y が２の場合における R^5 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基の水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。

R^5 としてのアルキル基としては、炭素原子数が１～５、好ましくは、１～３を有するアルキル基が好適であり、直鎖アルキル基であっても、分岐状アルキル基であってもよい。直鎖アルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基等が好適に挙げられる。分岐状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基や、イソブチル基等が好適に挙げられる。また、アルキル基の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、そのようなフッ素原子で置換されたアルキル基としては、例えば、２，２，２－トリフルオロエチル基や、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、１，１，１－トリフルオロイソプロピル基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基等が好適に挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基等が好適に挙げられる。その水素原子がフッ素で置換されたアリール基であってもよい。そのようなフッ素原子で置換されたアリール基としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基等が好適に挙げられる。

[0035] 具体的な化合物（３）としては、以下の化合物が、代表的な化合物として好適に挙げることができる。これらの化合物は、それぞれ、以下のように、本開示において、化合物番号として、化学式の下に記載された３シリーズの番号で言及される。これらの化合物は、いずれも、公知の化合物である。



[0036] 本開示における非水電解液二次電池用電解液に使用される化合物（３）は、非水電解液の総量を１００質量％とした場合に、一般に、０．０１～５質量％、好ましくは、０．１～２．５質量％の量であることが適当である。

化合物（１）に対して、化合物（２）及び／又は化合物（３）を、併用してもよい。

この場合、化合物（１）と、化合物（２）及び／又は化合物（３）との合計濃度は、非水電解液の総量に対して、例えば、０．１～５質量％、好ましくは、０．５～４質量％であることが好適である。

本開示における非水電解液二次電池用電解液は、化合物（１）と、化合物（２）及び／又は化合物（３）とを併用することにより、負極活物質としてＳｉ及び／又は酸化ケイ素を有する負極を含有する非水電解液二次電池に使用すると、優れたサイクル特性と、優れたガス抑制特性との両特性が balan

スよく発揮される。

[0037] 添加剤について

本開示の非水電解液電池用電解液は、本開示の要旨を損なわない限りにおいて、この技術分野において、一般的に用いられる添加剤を任意の比率で添加してもよい。

本開示の非水電解液が上記添加剤を含む場合、その含有量は、非水電解液の総量に対して0.01質量%以上10質量%以下であってもよい。

そのような添加剤としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフルオロベンゼン、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、2-フルオロトルエン、フルオロベンゼン、ビニレンカーボネート（以降「VC」と記載する場合がある）、ビニレンカーボネートのオリゴマー（ポリスチレン換算の数平均分子量が170～5000）、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フルオロエチレンカーボネート（以降「FEC」と記載する場合がある）、1,6-ジイソシアナトヘキサン、エチニルエチレンカーボネート、*trans*-ジフルオロエチレンカーボネート、メチルプロパルギルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、1,3-プロパンスルトン、1,3-プロペンスルトン、1,4-ブタンスルトン、ジメチルビニレンカーボネート、1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド、4-プロピル-1,3,2-ジオキサチオラン-2,2-ジオキシド、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホニルフルオリド、エテンスルホニルフルオリド、ジフルオロリン酸フェニル、1,2-エタンジスルホン酸無水物、トリス（トリメチルシリル）ボレート、スクシノニトリル、（エトキシ）ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、テトラフルオロ（ピコリナト）ホスフェート、ジフルオロ（ピコリナト）ボレート、1,3-ジメチル-1,3-ジビニル-1,3-ジ（1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロ

ピル) ジシロキサン等が挙げられる。

[0038] また、上記添加剤として、例えば、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、フルオロ硫酸リチウム、フルオロ硫酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸ナトリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、テトラフルオロオキサラトリン酸ナトリウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロ(マロナト)ホウ酸リチウム、ジフルオロ(マロナト)ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロ(マロナト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(マロナト)リン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドリチウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドナトリウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドナトリウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドナトリウム、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドナトリウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドナトリウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドナトリウム、(ペンタフルオロエタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(ペンタフルオロエタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドナトリウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドリチウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドナトリウム、アクリル酸リチウ

ムや、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸ナトリウム等のカルボン酸塩、リチウムメチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、ナトリウムエチルサルフェート等の硫酸エステル塩等が挙げられる。

また、リチウムポリマー電池と呼ばれる非水電解液電池に使用される場合のように非水電解液電池用電解液をゲル化剤や架橋ポリマーにより擬固体化して使用することも可能である。

[0039] 非水電解液二次電池について

本開示の非水電解液二次電池用電解液が使用される非水電解液二次電池の構成について説明する。

本開示における非水電解液二次電池は、基本的に、一般の非水二次電池に使用されている構成が採用される。即ち、リチウムの吸蔵及び放出が可能な正極及び負極、集電体、セパレータ、容器等から成る。特に、本開示の非水電解液二次電池用電解液は、高容量化の観点で要望されている、特定の負極活物質を使用する負極を採用する非水電解液二次電池に適用された場合においても、これまで達成できなかった、サイクル後の容量維持率の向上、及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制のうち少なくとも1つを発揮できる。

即ち、本開示の非水電解液二次電池用電解液は、負極活物質として、Si及び／又は酸化ケイ素を含む非水電解液二次電池に使用されると、サイクル後の容量維持率の向上、及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制のうち少なくとも1つを発揮できる非水電解液二次電池用電解液を提供するものである。

[0040] [正極]

正極は、少なくともニッケルが含まれた酸化物及びニッケルが含まれたリン酸塩からなる群から選択される少なくとも1種を正極活物質として含んでもよい。

[0041] [正極活物質]

非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、正極を構成する正極活物質は、ニッケルが含まれた酸化物及びニッケ

ルが含まれたリン酸塩からなる群から選択される少なくとも1種を有し、充放電が可能な種々の材料であれば特に限定されるものでないが、例えば、（A）ニッケル、又はニッケルに加えてマンガン、コバルト、アルミニウムからなる群から選ばれる一つ以上の金属を含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、（B）スピネル構造を有し、ニッケルを含有するリチウムマンガン複合酸化物、（C）ニッケルを含有するリチウム含有オリビン型リン酸塩、及び（D）層状岩塩型構造を有し、ニッケルを含有するリチウム過剰層状遷移金属酸化物から少なくとも1種を含有するものが挙げられる。

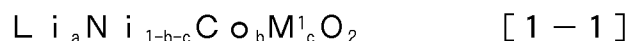
[0042] （（A）リチウム遷移金属複合酸化物）

正極活物質（A）

ニッケル、又はニッケルに加えてマンガン、コバルト及びアルミニウムからなる群から選ばれる一つ以上の金属を含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物等が好適に挙げられる。また、これらリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部を、Al、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si、B、Ba、Y、Sn等の他の元素で置換したものをを用いてもよい。

リチウム・ニッケル複合酸化物の具体例としては、 LiNiO_2 や、Mg、Zr、Al、Ti等の異種元素を添加したニッケル酸リチウム LiNiO_2 粒子粉末の粒子表面の一部に酸化アルミニウムが被覆したものをを用いてもよい。

[0043] リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物については、以下の一般式〔1-1〕で示される。

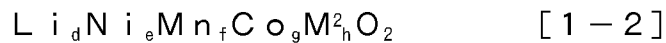


式 [1-1] 中、 M^1 は、Al、Fe、Mg、Zr、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、 a は、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ であり、 b 及び c は、 $0.1 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ の条件を満たす。

これらは、例えば、特開2009-137834号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。具体的には、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ や、 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.87}Co_{0.10}Al_{0.03}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Al_{0.1}O_2$ 等が好適に挙げられる。

[0044] リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物の具体例としては、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 、 $LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 等が挙げられる。

[0045] リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物としては、以下の一般式 [1-2] で示されるリチウム含有複合酸化物が挙げられる。



式 [1-2] 中、 M^2 は、Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B及びSnからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、 d は、 $0.9 \leq d \leq 1.2$ であり、 e 、 f 、 g 及び h は、 $e + f + g + h = 1$ 、 $0 \leq e \leq 0.9$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、及び $h \geq 0$ の条件を満たす。

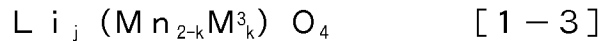
[0046] リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物は、構造安定性を高め、リチウム二次電池における高温での安全性を向上させるためにマンガンを一般式 [1-2] に示す範囲で含有するものが好ましく、特にリチウムイオン二次電池の高率特性を高めるためにコバルトを一般式 [1-2] に示す範囲で更に含有するものがより好ましい。

具体的には、例えば4.3V以上に充放電領域を有する、 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ （以降、「NCM111」と表記する場合がある）、 $Li[Ni_{0.45}Mn_{0.35}Co_{0.2}]O_2$ 、 $Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O_2$ 、 $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ （以降、「NCM622」と表記する場合がある）、 $Li[Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}]O_2$ （以降、「NCM811」と表記する場合がある）、 $Li[Ni_{0.49}Mn_{0.3}Co_{0.2}Zr_{0.01}]O_2$ 、 $Li[Ni_{0.49}Mn_{0.3}Co_{0.2}Mg_{0.01}]O_2$ 等が好適に挙げられる。

[0047] ((B) スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物)

正極活物質 (B)

スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、一般式 [1-3] で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。



式 [1-3] 中、 M^3 は、Niを含み、それ以外にCo、Fe、Mg、Cr、Cu、Al及びTiからなる群より選ばれる少なくとも1つの金属元素を含んでもよい。jは1.05 $\leq$ j $\leq$ 1.15であり、kは0<k $\leq$ 0.20である。

具体的には、例えば、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0048] ((C) リチウム含有オリビン型リン酸塩)

正極活物質 (C)

リチウム含有オリビン型リン酸塩としては、例えば、以下の一般式 [1-4] で示されるものが挙げられる。



式 [1-4] 中、 M^4 は、Niを含み、それ以外にCo、Mn、Cu、Zn、Nb、Mg、Al、Ti、W、Zr及びCdから選ばれる少なくとも1つを含んでもよく、nは、0<n $\leq$ 1である。

具体的には、例えば、 LiNiPO_4 等が好適に挙げられる。

[0049] ((D) リチウム過剰層状遷移金属酸化物)

正極活物質 (D)

層状岩塩型構造を有するリチウム過剰層状遷移金属酸化物としては、例えば、以下の一般式 [1-5] で示されるものが挙げられる。



式 [1-5] 中、xは、0<x<1を満たす数であり、 M^5 は、平均酸化数が3+である少なくとも1種以上の金属元素であり、 M^6 は、平均酸化数が4+で

ある少なくとも1種の金属元素である。式〔1-5〕中、 M^5 は、好ましくは3価のMn、Ni、Co、Fe、V及びCrから選ばれてなる1種の金属元素であるが、2価と4価の等量の金属で平均酸化数を3価にしてもよい。

[0050] また、式〔1-5〕中、 M^6 は、好ましくはMn、Zr及びTiから選ばれてなる1種以上の金属元素である。なお、 M^5 及び M^6 のどちらかに必ずニッケルが含まれる。具体的には、 $0.5 [LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2] \cdot 0.5 [Li_2MnO_3]$ や、 $0.5 [LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2] \cdot 0.5 [Li_2MnO_3]$ 、 $0.5 [LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.5 [Li_2MnO_3]$ 、 $0.5 [LiNi_{0.375}Co_{0.125}Fe_{0.125}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.5 [Li_2MnO_3]$ 、 $0.45 [LiNi_{0.375}Co_{0.25}Mn_{0.375}O_2] \cdot 0.10 [Li_2TiO_3] \cdot 0.45 [Li_2MnO_3]$ 等が好適に挙げられる。

上記一般式〔1-5〕で表される正極活物質(D)は、4.4V(Li基準)以上の高電圧充電で高容量を発現することが知られている(例えば、米国特許7,135,252)。

これら正極活物質は、例えば、特開2008-270201号公報や、WO2013/118661号公報、特開2013-030284号公報等に記載される製造方法等に準じて調製することができる。

[0051] 正極活物質としては、上記(A)～(D)から選ばれる少なくとも1つを主成分として含有すればよいが、それ以外に含まれるものとしては、例えば、 FeS_2 や、 TiS_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等の遷移元素カルコゲナイド、あるいはポリアセチレンや、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマーや、カーボン材料等が挙げられる。

[0052] [正極集電体]

正極は、正極集電体を有する。正極集電体としては、例えば、アルミニウムや、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

[0053] [正極活物質層]

正極は、例えば、正極集電体の少なくとも一方の面に正極活物質層が形成される。正極活物質層は、例えば、前述の正極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とにより構成される。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレンや、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、酢酸フタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラックや、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、炭素繊維、黒鉛（粒状黒鉛や鱗片状黒鉛）、フッ素化黒鉛等の炭素材料を用いることができる。正極においては、結晶性の低いアセチレンブラックや、ケッチェンブラック等を用いることが好ましい。

[0054] 〔負極〕

負極活物質としては、上記のように、 Si 及び／又は酸化ケイ素（以降、「 SiO_x 」と記載する場合がある）が使用される。必要に応じて、更に、黒鉛を併用してもよい。

具体的には、本開示における負極活物質は、 Si 及び／又は酸化ケイ素を含む。

酸化ケイ素は、 SiO_x として示される化合物である。ここで、 x は、 $0.5 \sim 1.5$ の値を有する。負極活物質としては、ケイ素金属であってもよく、酸化ケイ素（ SiO_x ）でもよい。

負極活物質として黒鉛が含まれる場合には、負極活物質に含まれる Si 及び／又は酸化ケイ素の含有量は、負極活物質に含まれる前記 Si 及び／又は酸化ケイ素と、黒鉛との総量を 100 質量%とした場合に、一般に、 $0.1 \sim 50$ 質量%であり、好ましくは、 $0.1 \sim 30$ 質量%であることが好適である。

[0055] 使用される黒鉛としては、各種の人造黒鉛や天然黒鉛が使用される。黒鉛は、リチウムの吸蔵及び放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高

いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られる。黒鉛の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。また、非晶質炭素や非晶質炭素を表面に被覆した黒鉛は、材料表面と電解液との反応性が低くなるため、より好ましい。

黒鉛は、非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能なものであり、例えばX線回折における格子面（002面）のd値が0.340nm以下の黒鉛や、X線回折における格子面（002面）のd値が0.340nmを超える黒鉛等が挙げられる。これら負極活物質は、1種を単独で用いることができ、2種以上を組合せて用いることもできる。

[0056] [負極集電体]

負極は、負極集電体を有する。負極集電体としては、例えば、銅や、ステンレス鋼、ニッケル、チタン又はこれらの合金等を用いることができる。

[0057] [負極活物質層]

(ウ) 負極は、例えば負極集電体の少なくとも一方の面に負極活物質層が形成される。負極活物質層は、例えば、前述の負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とにより構成される。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレンや、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、酢酸フタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

導電剤としては、例えば、アセチレンブラックや、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、炭素繊維等の炭素材料を用いることができる。

[0058] [電極（正極及び負極）の製造方法]

電極は、例えば、活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを所定の配合量でN-メチル-2-ピロリドン（NMP）や水等の溶媒中に分散混練し、得られたペーストを集電体に塗布、乾燥して活物質層を形成することで得

ることができる。得られた電極は、ロールプレス等の方法により圧縮して、適当な密度の電極に調節することが好ましい。

[0059] [セパレータ]

本開示の非水電解液電池は、セパレータを備えることができる。正極と、負極との接触を防ぐためのセパレータとしては、例えば、ポリプロピレンや、ポリエチレン等のポリオレフィン、セルロースや、紙、ガラス繊維等で作られた不織布や多孔質シートが使用される。これらのフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化されているものが好ましい。

ポリオレフィンセパレータとしては、例えば、多孔性ポリオレフィンフィルム等の微多孔性高分子フィルムといった正極と負極とを電氣的に絶縁し、かつリチウムイオンが透過可能な膜が挙げられる。多孔性ポリオレフィンフィルムの具体例としては、例えば多孔性ポリエチレンフィルム単独、又は多孔性ポリエチレンフィルムと多孔性ポリプロピレンフィルムとを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。また、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を複合化したフィルム等が挙げられる。

本開示の非水電解液は、上記のセパレータに含浸されて保持される。含浸方法については、特に制限はなく、既知の方法で実施すればよい。具体的には、正極、セパレータ、負極を備えた電池に最後に電解液を注液することで含浸できる。

[0060] [外装体]

本開示の非水電解液二次電池用電解液を含む非水電解液二次電池を構成するにあたり、非水電解液二次電池用電解液の外装体としては、例えば、コイン型や、円筒型、角型等の金属缶、更には、ラミネート外装体等を好適に用いることができる。金属缶材料としては、例えば、ニッケルメッキを施した鉄鋼板や、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板、アルミニウム又はその合金、ニッケル、チタン等が好適に挙げられる。ラミネート外装体としては、例えば、アルミニウムラミネートフィルムや、SUS製

ラミネートフィルム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルム等を用いることができる。

[0061] 本実施形態にかかる非水電解液二次電池の構成は、特に制限されるものではないが、例えば、正極及び負極が対向配置された電極素子と、非水電解液とが、外装体に内包されている構成とすることができる。非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではないが、以上の各要素からコイン状や、円筒状、角形、又はアルミラミネートシート型等の形状の電気化学デバイスが組み立てられる。

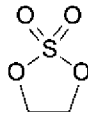
[0062] 本開示の非水電解液二次電池用電解液を含む非水電解液二次電池は、例えば、上記の非水電解液二次電池用電解液をセパレータに含浸させ、ニッケルが含まれた酸化物及びリン酸塩からなる群から選択される少なくとも1種を正極活物質として有する正極と、負極活物質としてSi及び／又は酸化ケイ素(SiO_x)を含有する負極との間に、セパレータを配置して、セル組み立てることにより製造することができる。

実施例

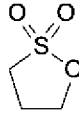
[0063] 以下において、本開示について、実施例、比較例及び参考例により、更に具体的に説明するが、本開示の範囲は、これらの実施例、比較例及び参考例により、何ら限定されるものではない。

なお、以下の説明において、比較例において使用される具体的な比較化合物は、以下の化合物である。これらの化合物は、その化学式の下に記載される番号により、言及される。

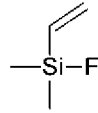
[0064] 比較例化合物



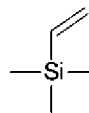
比較化合物1-1



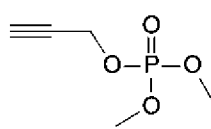
比較化合物1-2



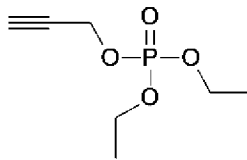
比較化合物2-1



比較化合物2-2



比較化合物3-1



比較化合物3-2

[0065] [実施例及び比較例の非水電解液の調製]

<比較例 1-1>

(LiPF₆溶液の調製)

露点-60℃以下のグローブボックス内において、EC、EMC及びDECを、EC：EMC：DEC=3：5：2の体積比率で混合させた。その後、内温を40℃以下に保ちながら非水電解液総量に対して、0.9mol/Lの濃度となる量のLiPF₆、非水電解液総量に対して10.0質量%の濃度となる量のFECを加え、1時間攪拌して溶解させることで比較非水電解液1-1を調製した。

[0066] <実施例 1-1>

(非水電解液 1-1 の調製)

露点-60℃以下のグローブボックス内において、EC、EMC及びDECを、EC：EMC：DEC=3：5：2の体積比率で混合させた。その後、内温を40℃以下に保ちながら非水電解液総量に対して、0.9mol/Lの濃度となる量のLiPF₆、非水電解液総量に対して10.0質量%の濃度となる量のFEC、0.5質量%の濃度となる化合物(1)に該当する化合物(1-1)、0.5質量%の濃度となる量の化合物(2)に該当する化

合物（２－３）を加え、１時間攪拌して溶解させることで実施例１－１の非水電解液１－１を調製した。

[0067] <実施例１－２～１－１２>

（非水電解液１－２～１－１２の調製）

化合物（１）、化合物（２）、及び比較化合物の種類及び含有量を表１に記載のように変更した以外は実施例の非水電解液１－１の調製と同様にして、実施例の非水電解液１－２～１－１２を調製した。

[0068] <実施例２－１～２－２０及び比較例２－１>

（非水電解液２－１～２－２０、及び比較非水電解液２－１の調製）

化合物（１）、化合物（３）、及び比較化合物の種類及び含有量を表２に記載のように変更した以外は実施例の非水電解液１－１の調製と同様にして、実施例の非水電解液２－１～２－２０、及び比較非水電解液２－１を調製した。

[0069] <比較例３－１>

（ LiPF_6 溶液の調製）

露点 -60°C 以下のグローブボックス内において、 EC 、 EMC 及び DEC を、 $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=3:5:2$ の体積比率で混合させた。その後、内温を 40°C 以下に保ちながら非水電解液総量に対して、 0.9 mol/L の濃度となる量の LiPF_6 、非水電解液総量に対して $5.0\text{ 質量\%}$ の濃度となる量の FEC 、 $1.0\text{ 質量\%}$ の濃度となる量の VC を加え、１時間攪拌して溶解させることで比較非水電解液３－１を調製した。

[0070] <実施例３－１>

（非水電解液３－１の調製）

露点 -60°C 以下のグローブボックス内において、 EC 、 EMC 及び DEC を、 $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=3:5:2$ の体積比率で混合させた。その後、内温を 40°C 以下に保ちながら非水電解液総量に対して、 0.9 mol/L の濃度となる量の LiPF_6 、非水電解液総量に対して $5.0\text{ 質量\%}$ の濃度となる FEC 、 $1.0\text{ 質量\%}$ の濃度となる量の VC 、 $1.0\text{ 質量\%}$ の濃度と

なる量の化合物（１）に該当する化合物（１－１）、０．５質量％の濃度となる量の化合物（２）に該当する化合物（２－３）、更にその他の添加剤として、１．０質量％の濃度となる量のジフルオロリン酸リチウムを加え、１時間攪拌して溶解させることで実施例の非水電解液３－１を調製した。

[0071] ＜実施例３－２～３－６＞

（非水電解液３－２～３－６の調製）

化合物（１）、化合物（２）、化合物（３）、又はその他の添加剤・溶質の種類や含有量を以下の表３に記載のように変更した以外は、実施例の非水電解液３－１の調製と同様にして、実施例の非水電解液３－２～３－６を得た。なお、表３には、参考のため、実施例１シリーズの非水電解液のうち、非水電解液１－３、１－５、１－６について、「その他添加剤」の代わりに、表３に示す「その他の添加剤・溶質」を使用して調製した非水電解液１－３Ｖ、１－５Ｖ、１－６Ｖを用いた実施例１－３Ｖ、１－５Ｖ、１－６Ｖについても記載されている。

また、表３には、参考のため、実施例２シリーズの非水電解液のうち、非水電解液２－３、２－５、２－７について、「その他添加剤」の代わりに、表３に示す「その他の添加剤・溶質」を使用して調製した非水電解液２－３Ｖ、２－５Ｖ、２－７Ｖを用いた実施例２－３Ｖ、２－５Ｖ、２－７Ｖについても記載されている。

[0072] ＜参考例４－１及び比較例４－１＞

（比較非水電解液４－１の調製）

露点－６０℃以下のグローブボックス内において、ＥＣ、ＥＭＣ及びＤＥＣを、ＥＣ：ＥＭＣ：ＤＥＣ＝３：５：２の体積比率で混合させた。その後、内温を４０℃以下に保ちながら非水電解液総量に対して、０．９ｍｏｌ／Ｌの濃度となる量のＬｉＰＦ₆、非水電解液総量に対して１０．０質量％の濃度となる量のＦＥＣを加え、１時間攪拌して溶解させることで比較非水電解液４－１を調製した。

[0073] ＜実施例４－１＞

(非水電解液 4-1 の調製)

露点 -60°C 以下のグローブボックス内において、EC、EMC及びDECを、 $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=3:5:2$ の体積比率で混合させた。その後、内温を 40°C 以下に保ちながら非水電解液総量に対して、 0.9 mol/L の濃度となる量の LiPF_6 、非水電解液総量に対して $10.0\text{ 質量\%}$ の濃度となる量のFEC、 $0.5\text{ 質量\%}$ の濃度となる化合物(1)に該当する化合物(1-1)、 $0.5\text{ 質量\%}$ の濃度となる量の化合物(2)に該当する化合物(2-12)を加え、1時間攪拌して溶解させることで実施例の非水電解液 4-1 を調製した。

[0074] <実施例 4-2~4-3、参考例 4-2~4-3 及び実施例 4-2V~4-3V>

(非水電解液 4-2~4-3、及び非水電解液 4-2V~4-3Vの調製)

化合物(1)、化合物(2)、及び/又は化合物(3)の種類及び含有量を表4に記載のように変更した以外は、実施例の非水電解液 4-1 の調製と同様にして、非水電解液 4-2~4-3、及び非水電解液 4-2V~4-3Vを調製した。

[0075] <参考例 4-4 及び実施例 4-4V>

(非水電解液 4-4Vの調製)

露点 -60°C 以下のグローブボックス内において、EC、EMC及びDECを、 $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=3:5:2$ の体積比率で混合させた。その後、内温を 40°C 以下に保ちながら非水電解液総量に対して、 0.9 mol/L の濃度となる量の LiPF_6 、非水電解液総量に対して $10.0\text{ 質量\%}$ の濃度となる量のFEC、 $0.5\text{ 質量\%}$ の濃度となる量のVCを加え、1時間攪拌して溶解させることで非水電解液 4-4Vを調製した。

なお、下記表4において、参考例は、負極活物質として黒鉛のみを使用する負極を含有する非水電解液二次電池に使用されるものとして示されている。

[0076] <実施例 4-4>

(非水電解液 4-4 の調製)

露点 -60°C 以下のグローブボックス内において、EC、EMC 及び DEC を、 $\text{EC} : \text{EMC} : \text{DEC} = 3 : 5 : 2$ の体積比率で混合させた。その後、内温を 40°C 以下に保ちながら非水電解液総量に対して、 0.9 mol/L の濃度となる量の LiPF_6 、非水電解液総量に対して 10.0 質量% の濃度となる FEC、 1.0 質量% の濃度となる量の化合物 (1) に該当する化合物 (1-1)、 0.5 質量% の濃度となる量の化合物 (2) に該当する化合物 (2-3)、更にその他の添加剤として、 0.5 質量% の濃度となる量の VC を加え、1 時間攪拌して溶解させることで非水電解液 4-4 を調製した。

[0077] < 実施例 4-5 ~ 4-7 >

(非水電解液 4-5 ~ 4-7 の調製)

化合物 (2) 又は化合物 (3) の種類を表 4 に記載のように変更した以外は、非水電解液 4-4 の調製と同様にして、非水電解液 4-5 ~ 4-7 を調製した。

[0078] [非水電解液電池の作製]

(NCM811 正極の作製)

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末 92.0 質量% に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (以下、PVDf と記載する) を 3.5 質量%、導電材としてアセチレンブラックを 4.5 質量% 混合し、更に N-メチル-2-ピロリドンを添加し、正極合材ペーストを作製した。このペーストをアルミニウム箔 (A1085) の両面に塗布して、乾燥及び加圧を行った後に、 $4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ に打ち抜くことで試験用 NCM811 正極を得た。

[0079] (NCM622 正極の作製)

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末 90.0 質量% に、バインダーとして PVDf を 5.0 質量%、及び導電材としてアセチレンブラックを 5.0 質量% 混合し、更に N-メチル-2-ピロリドンを添加し、正極合材ペーストを作製した。このペーストをアルミニウム箔 (A1085) の両面に塗布して、乾

燥、加圧を行った後に、4 cm×5 cmに打ち抜くことで試験用NCM622正極を得た。

[0080] (NCM111正極の作製)

Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂粉末90.0質量%に、バインダーとしてPVDFを5.0質量%、及び導電材としてアセチレンブラックを5.0質量%混合し、更にN-メチル-2-ピロリドンを添加し、正極合材ペーストを作製した。このペーストをアルミニウム箔(A1085)の両面に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、4 cm×5 cmに打ち抜くことで試験用NCM111正極を得た。

[0081] (表1、2及び4に係る実験で用いるケイ素含有黒鉛負極(表中では「黒鉛+SiO_x」と表記)の作製)

人造黒鉛粉末72.0質量%に、SiO_x(x=1)20.0質量%、導電材(HS-100)3.0質量%、カーボンナノファイバー(VGCF)2.0質量%、スチレンブタジエンゴム2.0質量%、及びカルボキシメチルセルロースナトリウム1.0質量%と水を混合し、負極合材ペーストを作製した。このペーストを銅箔の片面に塗布して、乾燥、加圧を行った後に、4 cm×5 cmに打ち抜くことで試験用ケイ素含有黒鉛負極を得た。

[0082] (表3に係る実験で用いるケイ素含有黒鉛負極(表中では「黒鉛+SiO_x」と表記)の作製)

人造黒鉛粉末82.0質量%に、SiO_x(x=1)10.0質量%、導電材(HS-100)3.0質量%、カーボンナノファイバー(VGCF)2.0質量%、スチレンブタジエンゴム2.0質量%、及びカルボキシメチルセルロースナトリウム1.0質量%と水を混合し、負極合材ペーストを作製した。このペーストを銅箔の片面に塗布して、乾燥及び加圧を行った後に、4 cm×5 cmに打ち抜くことで試験用ケイ素含有黒鉛負極を得た。

[0083] (黒鉛負極(表中では「黒鉛」と表記)の作製)

人造黒鉛粉末98.0質量%に、スチレンブタジエンゴム1.0質量%、及びカルボキシメチルセルロース1.0質量%と水を混合し、負極合材ペー

ストを作製した。このペーストを銅箔の片面に塗布して、乾燥及び加圧を行った後に、 $4\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ に打ち抜くことで試験用黒鉛負極を得た。

[0084] (非水電解液電池の作製)

露点 -50°C 以下のアルゴン雰囲気で、上述のNCM811正極、NCM622正極、又はNCM111正極に端子を溶接した後に、その両側をポリエチレン製セパレータ($5\text{ cm} \times 6\text{ cm}$)2枚で挟み、更にその外側を予め端子を溶接したケイ素含有黒鉛負極、又は黒鉛負極2枚で、負極活物質面が正極活物質面と対向するように挟み込んだ。そして、それらを一辺の開口部が残されたアルミラミネートの袋に入れ、非水電解液を真空注液した後に、開口部を熱で封止する事によって、実施例及び比較例のアルミラミネート型の非水電解液電池を作製した。使用された非水電解液は、非水電解液として表1～4に記載のものをを用いた。

以上のような方法で作製したセルを用いて、後述の方法でサイクル特性及び高温貯蔵時に発生するガスの発生量を評価した。

[0085] [非水電解液電池の評価]

<サイクル特性試験>

25°C の環境温度での充放電試験を実施し、サイクル特性を評価した。初期コンディショニングとして充電は 4.2 V まで、放電は 2.5 V まで行い、電流密度 1.9 mA/cm^2 で充放電サイクルを行った。これを1サイクルとし、計3サイクルの充放電を行うことで、電池を安定化させた。その後、4サイクル目に測定した放電容量を初充放電容量とした。その後、充電は 4.2 V まで、放電は 2.5 V まで行い、電流密度 1.9 mA/cm^2 で500サイクルほど充放電サイクルを繰り返し、500サイクル後の放電容量維持率でセルの劣化具合を評価した。500サイクル後の放電容量維持率は下記式で求めた。

[0086] (500サイクル後の放電容量維持率)

放電容量維持率(%) = (500サイクル後の放電容量) $\times$ 100 / (初充放電容量)

なお、表 1 に記載の全ての実施例の 500 サイクル後の放電容量維持率の数値は、比較例 1-1 の 500 サイクル後の放電容量維持率を 100 とした場合の相対値である。また、表 2 に記載の全ての実施例に記載の 500 サイクル後の放電容量維持率の数値は、比較例 2-1 の 500 サイクル後の放電容量維持率を 100 とした場合の相対値である。また、表 3 に記載の全ての実施例に記載の 500 サイクル後の放電容量維持率の数値は、比較例 3-1 の 500 サイクル後の放電容量維持率を 100 とした場合の相対値である。また、表 4 に記載の全ての実施例に記載の 500 サイクル後の放電容量維持率の数値は、比較例 4-1 の 500 サイクル後の放電容量維持率を 100 とした場合の相対値である。また、表 4 に記載の全ての参考例に記載の 500 サイクル後の放電容量維持率の数値は、参考例 4-1 の 500 サイクル後の放電容量維持率を 100 とした場合の相対値である。

[0087] <高温貯蔵時のガス発生量 (80℃)>

25℃の環境温度において充電上限電圧 4.2 V まで定電流定電圧法で、電流密度 0.38 mA/cm² で充電した後、80℃の環境温度で 10 日間保存した。保存前後で電池の容積を測定し、その差分をガス発生量とした。

なお、表 1 に記載の全ての実施例のガス発生量の数値は、比較例 1-1 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。また、表 2 に記載の全ての実施例のガス発生量の数値は、比較例 2-1 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。また、表 3 に記載の全ての実施例のガス発生量の数値は、比較例 3-1 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。また、表 4 に記載の全ての実施例のガス発生量の数値は、比較例 4-1 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。また、表 4 に記載の全ての参考例のガス発生量の数値は、参考例 4-1 のガス発生量を 100 とした場合の相対値である。

[0088] 下記の表 1 に示される結果によれば、化合物 (1) と化合物 (2) とを併用する場合 (実施例 1-1 ~ 1-8) では、負極活物質として、Si 及び／又は酸化ケイ素 (SiO_x) を含有する非水電解液二次電池において、サイ

クル後の容量維持率を向上するとともに、高温貯蔵時のガス発生量を抑制できることが確認された。特に、化合物（１）を単独で使用する場合（実施例１－９及び１－１０）においても、少なくともサイクル後の容量維持率を改善できることが分かる。また、化合物（１）を、化合物（２）とは異なる比較化合物と併用しても（実施例１－１１及び１－１２）、同様であった。詳細なメカニズムは不明であるが、二環式構造を有する硫酸エステル化合物（１）が充放電時に分解することで、負極表面に良質な被膜を形成したことによるものであると推察される。

[0089] なお、本開示においては、負極活物質として、黒鉛が、必ずしも、必要な材料ではない。例えば、特開２０２２－１９１４８３号公報の００９４段落にて記載されている、Ｓｉ粉末を用いて形成された「Ｓｉを負極活物質として含む負極」を本開示に適用してもよい。

[0090]

[表1]

表1											
	非水電解液	化合物(1)		化合物(2)		その他の添加剤		正極物質	負極物質	500サイクル後放電容量維持率	80℃貯蔵後ガス発生量
		種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]				
実施例 1-1	非水電解液 1-1	(1-1)	0.5	(2-3)	0.5	FEC 10.0 NCM 811 黒鉛 +SiOx			111	83	
実施例 1-2	非水電解液 1-2		0.5		1.0				109	80	
実施例 1-3	非水電解液 1-3		1.0		0.5				117	82	
実施例 1-4	非水電解液 1-4		1.0		1.0				116	81	
実施例 1-5	非水電解液 1-5	(1-1)	1.0	(2-5)	0.5				117	83	
実施例 1-6	非水電解液 1-6		1.0		0.5				118	82	
実施例 1-7	非水電解液 1-7		1.0		0.5				114	87	
実施例 1-8	非水電解液 1-8		1.0		0.5				117	82	
比較例 1-1	比較非水電解液 1-1	-	-	-	-				100	100	
実施例 1-9	非水電解液 1-9	(1-1)	1.0	-	-				114	106	
実施例 1-10	非水電解液 1-10	(1-2)	1.0	-	-				113	107	
実施例 1-11	非水電解液 1-11	(1-1)	1.0	比較化合物 (2-1)	0.5				114	106	
実施例 1-12	非水電解液 1-12		1.0	比較化合物 (2-2)	0.5	115	105				

[0091] 下記の表2に記載の結果によれば、化合物(1)と、化合物(3)とを併用する場合(実施例2-1~2-8)は、負極活物質として、Si及び／又は酸化ケイ素(SiO_x)を含有する負極を含有する非水電解液二次電池において、サイクル後の容量維持率を向上するとともに、高温貯蔵時のガス発生量を抑制できることが確認された。また、化合物(1)を単独で使用する場合(実施例2-9及び2-10)や、化合物(1)と化合物(3)とは異なる比較化合物を併用する場合(実施例2-19及び2-20)においても、少なくともサイクル後の容量維持率を向上できることが理解される。

更に、化合物(3)を単独で用いる場合(実施例2-11~2-14)でも、少なくとも高温貯蔵時のガス発生量の抑制を改善することが分かる。この状況は、化合物(3)を、化合物(1)の構造から外れた構造を有する(スピロ構造を有していない)硫酸エステル化合物と併用する場合(実施例2-15~2-18)において、同様であった。従って、化合物(3)単独でも、サイクル後の容量維持率の向上、及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制のうち少なくとも1つを発揮できることが分かる。

[0092]

[表2]

表 2

	非水電解液	化合物(1)		化合物(3)		その他の添加剤		正極物質	負極物質	500 サイクル後放電容量維持率	80℃ 貯蔵後発生量
		種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]				
実施例 2-1	非水電解液 2-1		0.5		0.5					112	83
実施例 2-2	非水電解液 2-2		0.5	(3-1)	1.0					110	80
実施例 2-3	非水電解液 2-3		1.0		0.5					117	84
実施例 2-4	非水電解液 2-4	(1-1)	1.0		1.0					114	80
実施例 2-5	非水電解液 2-5		1.0	(3-2)	0.5					116	83
実施例 2-6	非水電解液 2-6		1.0	(3-3)	0.5					117	83
実施例 2-7	非水電解液 2-7		1.0	(3-4)	0.5					119	81
実施例 2-8	非水電解液 2-8	(1-2)	1.0	(3-4)	0.5					118	81
比較例 2-1	比較非水電解液 2-1	-	-	-	-					100	100
実施例 2-9	非水電解液 2-9	(1-1)	1.0	-	-					114	106
実施例 2-10	非水電解液 2-10	(1-2)	1.0	-	-			NCM 811	黒鉛 +SiO _x	113	107
実施例 2-11	非水電解液 2-11	-	-	(3-1)	0.5	FEC	10.0			97	86
実施例 2-12	非水電解液 2-12	-	-	(3-2)	0.5					96	86
実施例 2-13	非水電解液 2-13	-	-	(3-3)	0.5					95	85
実施例 2-14	非水電解液 2-14	-	-	(3-4)	0.5					96	84
実施例 2-15	非水電解液 2-15	比較化合物 (1-1)	1.0	(3-4)	0.5					83	85
実施例 2-16	非水電解液 2-16		1.0	(3-1)	0.5					83	86
実施例 2-17	非水電解液 2-17	比較化合物 (1-2)	1.0	(3-4)	0.5					85	85
実施例 2-18	非水電解液 2-18		1.0	(3-2)	0.5					84	84
実施例 2-19	非水電解液 2-19	(1-1)	1.0	比較化合物 (3-1)	0.5					113	104
実施例 2-20	非水電解液 2-20		1.0	比較化合物 (3-2)	0.5					114	106

[0093] 下記の表3に記載の結果によれば、化合物(1)と、化合物(2)及び／

又は化合物（３）と、更に、その他の添加剤や追加の溶質として、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム、又はビス（ジフルオロホスホリル）イミドリチウムとを併用することで、それぞれ、そのような添加剤を配合していない実施例と対比して、サイクル後の容量維持率の更なる向上が確認された。

また、化合物（１）と、化合物（２）及び／又は化合物（３）と、更に、その他の添加剤又は追加の溶質として、フルオロ硫酸リチウム、（ジフルオロホスホリル）（フルオロスルホニル）イミドリチウム、又はビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムとを併用することで、それぞれ、そのような添加剤を配合していない実施例と対比して、高温貯蔵時に発生するガス量の更なる低減が確認された。

[0094]

[表3]

表 3

	非水電解液	化合物(1)		化合物(2)/化合物(3)		その他の添加剤・溶質		正極物質	負極物質	500サイクル後容量維持率	80℃貯蔵後発生ガス量
		種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]				
実施例 1-3V	非水電解液 1-3V	(1-1)	1.0	(2-3)	0.5	FEC VC	5.0 1.0	NCM 622	黒鉛 +SiOx	116	83
実施例 3-1	非水電解液 3-1					FEC VC	5.0 1.0			120	83
実施例 1-5V	非水電解液 1-5V					ジフルオロリン酸リチウム	5.0 1.0			116	82
実施例 3-2	非水電解液 3-2					FEC VC	5.0 1.0			116	79
実施例 1-6V	非水電解液 1-6V					フルオロ硫酸リチウム	5.0 1.0			117	82
実施例 3-3	非水電解液 3-3					FEC VC	5.0 1.0			121	83
実施例 2-3V	非水電解液 2-3V	(1-1)	1.0	(3-1)	0.5	ジフルオロビス(オキサトラリン酸)リチウム	5.0 1.0 1.0	NCM 622	黒鉛 +SiOx	116	83
実施例 3-4	非水電解液 3-4					FEC VC	5.0 1.0			120	84
実施例 2-5V	非水電解液 2-5V					ビス(ジフルオロホスホリル)イミドリチウム	5.0 1.0			116	84
実施例 3-5	非水電解液 3-5					FEC VC	5.0 1.0			116	78
実施例 2-7V	非水電解液 2-7V					(ジフルオロホスホリル)(フルオロホルホニル)イミドリチウム	5.0 1.0			118	82
実施例 3-6	非水電解液 3-6					FEC VC	5.0 1.0			119	77
比較例 3-1	比較非水電解液 3-1	-	-	-	-	FEC VC	5.0 1.0			100	100

[0095] また、以下の表4に記載の結果より、化合物(1)を単独で含有する非水電解液4-2V~4-4Vでは、負極活物質として黒鉛を使用する非水電

解液二次電池で使用する場合には、参考例 4-2～4-4 のように、サイクル後の容量維持率の向上効果とともに高温貯蔵時のガス発生量の抑制効果を示すことが確認されたが、負極活物質として Si 及び／又は酸化ケイ素 (SiO_x) と黒鉛とを使用する非水電解液二次電池で使用する場合には、少なくともサイクル後の容量維持率を向上できることが理解される。また、化合物 (1) と、化合物 (2) 及び／又は化合物 (3) とを併用する場合には、サイクル後の容量維持率を向上し、かつ高温貯蔵時のガス発生量を抑制できることが確認された。即ち、化合物 (1) と、化合物 (2) 及び／又は化合物 (3) とを併用する場合には、負極活物質として Si 及び／又は酸化ケイ素を含有する場合、サイクル後の容量維持率の向上効果及び高温貯蔵時のガス発生量の抑制効果の両方の効果を改善できることが確認された。詳細なメカニズムは不明であるが、負極活物質として Si 及び／又は酸化ケイ素を含有する場合において、スピロ構造を有する化合物 (1) と、不飽和結合を有する基を複数有する化合物 (2) 又は化合物 (3) とが、充放電時に共分解することで、負極表面に良質な被膜を形成したことによるものであると推察される。

[0096]

[表4]

表 4

	非水電解液	化合物(1)		化合物(2)/化合物(3)		その他の添加剤		正極活物質	負極活物質	500サイクル後放電容量維持率	80℃貯蔵後ガス発生量
		種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]				
参考例 4-1	比較非水電解液 4-1	-	-	-	-	FEC	10.0	NCM111	黒鉛	100	100
比較例 4-1		-	-	-	-	-	-	NCM811	黒鉛+SiO _x	100	100
参考例 4-2	非水電解液 4-2V	(1-1)	0.5	-	-	FEC	10.0	NCM111	黒鉛	111	84
実施例 4-2V				-	-			NCM811	黒鉛+SiO _x	111	106
実施例 1-1	非水電解液 1-1			(2-3)	0.5					111	83
実施例 4-1	非水電解液 4-1			(2-12)	0.5					112	82
実施例 2-1	非水電解液 2-1	(3-1)	0.5	(3-1)	0.5	(3-4)	0.5	NCM811	黒鉛+SiO _x	112	83
実施例 4-2	非水電解液 4-2			(3-4)	0.5					112	82
参考例 4-3	非水電解液 4-3V	(1-1)	1.0	-	-	FEC	10.0	NCM111	黒鉛	114	84
実施例 4-3V				-	-			NCM811	黒鉛+SiO _x	114	106
実施例 1-3	非水電解液 1-3			(2-3)	0.5					117	82
実施例 1-6	非水電解液 1-6			(2-12)	0.5					118	82
実施例 2-3	非水電解液 2-3	(3-1)	0.5	(3-1)	0.5	(3-4)	0.5	NCM811	黒鉛+SiO _x	117	84
実施例 2-7	非水電解液 2-7			(3-4)	0.5					119	81
実施例 4-3	非水電解液 4-3	(2-12)	0.25	(2-12)	0.25	(3-4)	0.25	NCM811	黒鉛+SiO _x	118	81
参考例 4-4	非水電解液 4-4V			(3-4)	0.25					118	81
実施例 4-4V	非水電解液 4-4	-	-	-	-	FEC	10.0	NCM111	黒鉛	116	82
実施例 4-4		(2-3)	0.5	(2-3)	0.5			NCM811	黒鉛+SiO _x	116	107
実施例 4-5	非水電解液 4-5	(2-12)	0.5	(2-12)	0.5					117	81
実施例 4-6	非水電解液 4-6	(3-1)	0.5	(3-1)	0.5					118	79
実施例 4-7	非水電解液 4-7	(3-4)	0.5	(3-4)	0.5	VC	0.5	NCM811	黒鉛+SiO _x	117	82
										119	80

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質として、S i 及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含有する

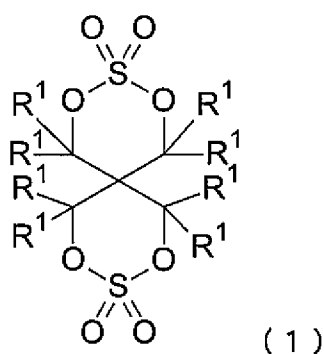
非水電解液二次電池用の非水電解液であって、以下の成分、

(I) 非水有機溶媒、

(II) イオン性塩である溶質、及び、

(III) 下記式（１）で示される化合物、

を含むことを特徴とする非水電解液。



[一般式（１）中、R¹は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１２の直鎖若しくは炭素原子数３～１２の分岐状のアルキル基を表し、前記アルキル基中の炭素原子－炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、また、前記アルキル基の任意の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。]

[請求項2] 負極活物質として、S i 及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含有する

非水電解液二次電池用の非水電解液であって、以下の成分、

(I) 非水有機溶媒、

(II) イオン性塩である溶質、及び、

(IV) 下記式（３）で示される化合物、

を含むことを特徴とする非水電解液。



[一般式（３）中、R⁴は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表し、R⁵は、アルキル基又はアリール基を表し、こ

これらの基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、そして、 y は、2～3の整数である。]

[請求項3] 負極活物質として、 Si 及び／又は酸化ケイ素を含む負極を含有する非水電解液二次電池用の非水電解液であって、以下の成分、

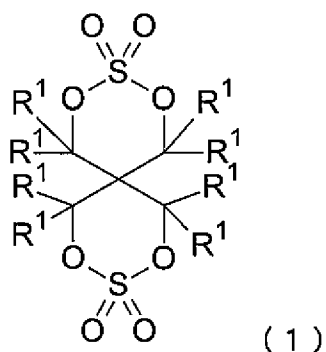
(I) 非水有機溶媒、

(II) イオン性塩である溶質、

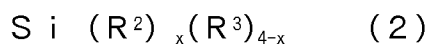
(III) 下記式(1)で示される化合物、及び、

(V) 下記式(2)で示される化合物及び／又は下記式(3)で示される化合物、

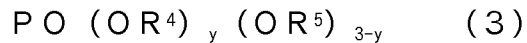
を含むことを特徴とする非水電解液。



[一般式(1)中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数1～12の直鎖若しくは炭素原子数3～12の分岐状のアルキル基を表し、前記アルキル基中の炭素原子－炭素原子結合間には、酸素原子が含まれていてもよく、また、前記アルキル基の任意の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。]



[一般式(2)中、 R^2 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^3 は、それぞれ独立して、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、及びアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を表し、これらの基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、そして、 x は、2～4の整数である。]



[一般式(3)中、 R^4 は、それぞれ独立して、アルケニル基又はアルキニル基を表し、 R^5 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよく、そして、 y は、2～3の整数である。]

[請求項4] 前記8個の R^1 の内少なくとも1個が、水素原子である、請求項1又は3に記載の非水電解液。

[請求項5] 前記 R^2 が、それぞれ独立して、ビニル基、2-プロペニル基、1-プロペニル基、エチニル基、及び2-プロピニル基からなる群から選択される基であり、前記 R^3 が、それぞれ独立して、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、1, 1, 1-トリフルオロイソプロポキシ基、及び1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ基からなる群から選択される基である、請求項3に記載の非水電解液。

[請求項6] 前記 x 個の R^2 の内少なくとも1個が、ビニル基であり、前記(4- x)個の R^3 の内少なくとも1個が、メチル基又はフッ素原子である、請求項3又は5に記載の非水電解液。

[請求項7] 前記 x が、3又は4である、請求項3に記載の非水電解液。

[請求項8] 前記 R^4 が、それぞれ独立して、1-プロペニル基、2-プロペニル基、エチニル基、2-プロピニル基、及び2-ブチニル基からなる群から選択される基であり、前記 R^5 が、アルキル基である、請求項2又は3に記載の非水電解液。

[請求項9] 前記 R^4 が、それぞれ独立して、2-プロペニル基、2-プロピニル基、及び2-ブチニル基からなる群から選択される基であり、前記

R⁵が、メチル基又はエチル基である、請求項2、3又は8に記載の非水電解液。

[請求項10] 前記yが、3である、請求項2又は3に記載の非水電解液。

[請求項11] 前記式(1)で示される化合物の濃度が、非水電解液の総量に対して、0.1～5質量%である、請求項1又は3に記載の非水電解液。

[請求項12] 前記式(3)で示される化合物の濃度が、非水電解液の総量に対して、0.01～5質量%である、請求項2又は3に記載の非水電解液。

[請求項13] 前記式(2)で示される化合物の濃度が、非水電解液の総量に対して、0.01～5質量%である、請求項3に記載の非水電解液。

[請求項14] 前記負極活物質が、更に、黒鉛を含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の非水電解液。

[請求項15] 前記Si及び／又は酸化ケイ素の含有量が、前記負極活物質に含まれる前記Si及び／又は酸化ケイ素と、黒鉛との合計量に対して、0.1～50質量%である、請求項14に記載の非水電解液。

[請求項16] 前記非水有機溶媒が、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、スルホン化合物、及びスルホキシド化合物からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1～15のいずれか1項に記載の非水電解液。

[請求項17] 前記環状エステルが、環状カーボネートである、請求項16に記載の非水電解液。

[請求項18] 前記鎖状エステルが、鎖状カーボネートである、請求項16に記載の非水電解液。

[請求項19] 前記非水有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサ

ン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルスルホキシド、及びスルホランからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1～15のいずれか1項に記載の非水電解液。

[請求項20] 前記イオン性塩である溶質が、カチオンとアニオンとから構成され、前記カチオンが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及び四級アンモニウムからなる群から選択され、前記アニオンが、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、及びビス（フルオロスルホニル）イミドからなる群から選択される、請求項1～19のいずれか1項に記載の非水電解液。

[請求項21] 前記アルカリ金属イオンが、リチウムイオン又はナトリウムイオンである、請求項20に記載の非水電解液。

[請求項22] 更に、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウム、フルオロ硫酸リチウム、フルオロ硫酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸リチウム、ジフルオロビス（オキサラト）リン酸ナトリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム、ジフルオロオキサラトホウ酸ナトリウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、テトラフルオロオキサラトリン酸ナトリウム、トリス（オキサラト）リン酸リチウム、トリス（オキサラト）リン酸ナトリウム、ジフルオロ（マロナト）ホウ酸リチウム、ジフルオロ（マロナト）ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロ（マロナト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（マロナト）リン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸リチウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、ビス（ジフルオロホスホリル）イミドリチウム、ビス（ジフルオロホスホリル）イミドナトリウム、（ジフルオロホスホリル）（フルオロスルホニル）イミドリチウム、（ジフルオロホスホリル）（フルオロスルホニ

ル) イミドナトリウム、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドリチウム、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドナトリウム、ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミドリチウム、ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミドナトリウム、 (トリフルオロメタンスルホニル) (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミドリチウム、 (トリフルオロメタンスルホニル) (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミドナトリウム、 (トリフルオロメタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドリチウム、 (トリフルオロメタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドナトリウム、 (ペンタフルオロエタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドリチウム、 (ペンタフルオロエタンスルホニル) (フルオロスルホニル) イミドナトリウム、トリス (トリフルオロメタンスルホニル) メチドリチウム、トリス (トリフルオロメタンスルホニル) メチドナトリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸ナトリウム、リチウムメチルサルフェート、ナトリウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート、及びナトリウムエチルサルフェートからなる群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項1～21のいずれか1項に記載の非水電解液。

[請求項23]

更に、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフルオロベンゼン、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、*t*-ブチルベンゼン、*t*-アミルベンゼン、2-フルオロトルエン、フルオロベンゼン、ビニレンカーボネート、ビニレンカーボネートのオリゴマー (ポリスチレン換算の数平均分子量が170～5000)、ビニルエチレンカーボネート、ジフルオロアニソール、フルオロエチレンカーボネート、1,6-ジイソシアナトヘキサン、エチニルエチレンカーボネート、*trans*-ジフルオロエチレンカーボネート、メチルプロパルギルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、1,3-プロパンスルトン

、 1, 3-プロペンスルトン、 1, 4-ブタンスルトン、ジメチルビニレンカーボネート、 1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド、 4-プロピル-1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキシド、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホンイルフルオリド、エテンスルホンイルフルオリド、ジフルオロリン酸フェニル、 1, 2-エタンジスルホン酸無水物、トリス（トリメチルシリル）ボレート、スクシノニトリル、（エトキシ）ペンタフルオロシクロトリホスファゼン、テトラフルオロ（ピコリナト）ホスフェート、ジフルオロ（ピコリナト）ボレート、及び 1, 3-ジメチル-1, 3-ジビニル-1, 3-ジ（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル）ジシロキサンからなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の非水電解液。

[請求項24] 負極活物質として Si 及び／又は酸化ケイ素を含有する負極と、正極と、

請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の非水電解液と、
を含有することを特徴とする、非水電解液二次電池。

[請求項25] 前記負極活物質が、更に、黒鉛を含有する請求項 24 に記載の非水電解液二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567 (2010.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/38 (2006.01)i; H01M 4/48 (2010.01)i; H01M 4/587 (2010.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/054 (2010.01)i; H01M 10/0568 (2010.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0568; H01M10/0569 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/0567; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0568; H01M10/0569 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2021/111931 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims 1-4, paragraphs [0037]-[0046], example 1	2, 8-10, 12, 14-25
Y		1, 3-25
Y	CN 114883648 A (XIANGHE KUNLUN NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 09 August 2022 (2022-08-09) claim 4, paragraphs [0007], [0041], example 1	1, 3-25
Y	CN 113809401 A (ENVISION POWER TECHNOLOGY (JIANGSU) CO., LTD.) 17 December 2021 (2021-12-17) claims 1-2, examples	3-25
A	CN 114914542 A (SHENZHEN BAK BATTERY CO., LTD.) 16 August 2022 (2022-08-16) entire text	1-25
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August 2024		Date of mailing of the international search report 03 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020724

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115053362 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 13 September 2022 (2022-09-13) entire text	1-25
A	CN 113130993 A (SHENZHEN YANYI NEW MATERIAL CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16) entire text	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020724

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/111931	A1	10 June 2021	US 2023/0028128 A1 claims 1-4, paragraphs [0052]- [0063], example 1 EP 4071849 A1 CN 114762166 A	
CN	114883648	A	09 August 2022	(Family: none)	
CN	113809401	A	17 December 2021	(Family: none)	
CN	114914542	A	16 August 2022	(Family: none)	
CN	115053362	A	13 September 2022	WO 2023/050360 A1	
CN	113130993	A	16 July 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i;
H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i;
H01M 10/0569(2010.01)i
FI: H01M10/0567; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0568;
H01M10/0569

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01M10/0567; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/052; H01M10/054; H01M10/0568; H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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	WO 2021/111931 A1（三洋電機株式会社）10.06.2021（2021-06-10） 請求項1-4，段落0037-0046，実施例1	2,8-10,12,14-25
Y		1,3-25
Y	CN 114883648 A（XIANGHE KUNLUN NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.）09.08.2022 （2022-08-09） 請求項4，段落0007，0041，実施例1	1,3-25
Y	CN 113809401 A（ENVISION POWER TECHNOLOGY（JIANGSU）CO., LTD.）17.12.2021 （2021-12-17） 請求項1-2，実施例	3-25
A	CN 114914542 A（SHENZHEN BAK BATTERY CO., LTD.）16.08.2022（2022-08-16） 全文	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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
20.08.2024

国際調査報告の発送日
03.09.2024

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）

山下 裕久 4M 3951

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	CN 115053362 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 13.09.2022 (2022 - 09 - 13) 全文	1-25
A	CN 113130993 A (SHENZHEN YANYI NEW MATERIAL CO., LTD.) 16.07.2021 (2021 - 07 - 16) 全文	1-25

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/JP2024/020724

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/111931	A1	10.06.2021	US 2023/0028128 A1 請求項 1 - 4, 段落 0 0 5 2 - 0 0 6 3, 実施例 1 EP 4071849 A1 CN 114762166 A	
CN	114883648	A	09.08.2022	(ファミリーなし)	
CN	113809401	A	17.12.2021	(ファミリーなし)	
CN	114914542	A	16.08.2022	(ファミリーなし)	
CN	115053362	A	13.09.2022	WO 2023/050360 A1	
CN	113130993	A	16.07.2021	(ファミリーなし)	