

(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5月23日(23.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/106166 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038691

(22) 国際出願日: 2023年10月26日(26.10.2023)

(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 2022-183483 2022年11月16日(16.11.2022) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 水野 弘行 (MIZUNO Hiroyuki); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 伊藤 広一 (ITO Koichi); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 北野 友之 (KITANO Tomoyuki); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人前田特許事務所(MAEDA & PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北

区堂島浜1丁目2番1号 新ダイビル23階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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).

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

(57) Abstract: This non-aqueous electrolyte secondary battery comprises: a non-aqueous electrolyte which contains a sulfonylimide compound and a chain carbonate-based solvent and/or a saturated cyclic carbonate-based solvent, and contains at least one selected from the group consisting of carbonic acid components, unsaturated cyclic carbonate-based compounds, compounds represented by general formula (4) of MPO_xF_d , and phosphorus atom-containing compounds represented by general formula (5) of $[-P(=O)(OR^1)O-]_n$; a negative electrode which contains first graphite having a D/G ratio of 0.7 or a G band half-value width of greater than 28 cm^{-1} and 0-10 mass% of second graphite, of which the D/G ratio or half-value width is equal to or less than the above value, with respect to 100 mass% of the total amount of the first graphite and the second graphite; and a positive electrode.

(57) 要約: 非水電解液二次電池は、スルホニルイミド化合物と、鎖状カーボネート系溶媒及び/又は飽和環状カーボネート系溶媒とを含み、且つ炭酸成分、不飽和環状カーボネート系化合物、一般式(4): MPO_xF_d で表される化合物及び一般式(5): $[-P(=O)(OR^1)O-]_n$ で表されるリン原子含有化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む非水電解液と、D/G比が0.7又はGバンド半値幅が 28 cm^{-1} よりも大きい第1黒鉛を含み、且つD/G比又は該半値幅が上記以下である第2黒鉛を第1黒鉛及び第2黒鉛の総量100質量%に対して0質量%以上10質量%以下含む負極と、正極とを備える。

WO 2024/106166 A1

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

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解液二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の二次電池の電池性能を向上させるために、二次電池に用いられる非水電解液やその材料が種々検討されている。本願発明者らは、これまでの検討により、電解質塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド等のスルホニルイミド化合物を含む非水電解液がリチウムイオン二次電池の高温耐久性や充放電サイクル等の電池性能を向上することを見出してきた。

[0003] 本願発明者らは、さらに検討を進めた結果、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液を用いた電池は、電解質塩としてスルホニルイミド化合物以外のリチウム化合物（例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 等）を単独で含む非水電解液を用いた電池と比べて、電池保存中の満充電状態からの自己放電が大きく、電池の保存特性について改善の余地があることを見出し、これを改善する技術を種々提案している（例えば特許文献1）。

[0004] また、本願発明者らは、非水電解液を備える二次電池として、スルホニルイミド化合物及びスルホン化合物を含む非水電解液と、特定の炭素材料を含む負極とを構成材料とする非水電解液二次電池を提案している（特許文献2）。

[0005] なお、二次電池を構成する非水電解液として、例えば特許文献3～6には、ポリリン酸トリメチルシリル等の添加剤を含有する非水電解液が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2022/065198号

特許文献2：特許第6646522号公報

特許文献3：特開2016-91785号公報

特許文献4：特開2016-192401号公報

特許文献5：韓国公開特許公報2017-0000903号

特許文献6：国際公開第2016/209840号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

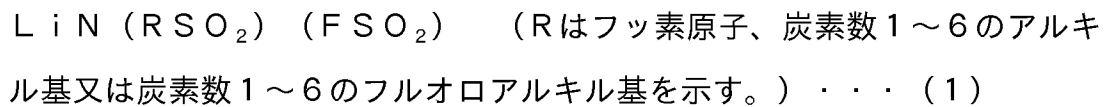
- [0007] 特許文献1には、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液中に、ビニレンカーボネート（VC）、ジフルオロリン酸リチウム（ LiPO_2F_2 ）等のフルオロリン酸化合物等を添加する、又は CO_2 等の炭酸成分を溶存させることで、それを用いた電池の自己放電が抑制されることが記載されているものの、負極活物質として用いられる黒鉛の結晶性については検討されておらず、記載されていない。
- [0008] 特許文献2には、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液を用いた電池の自己放電についてそもそも検討されておらず、記載されていない。ところで、特許文献2の非水電解液二次電池では、波長532nmのアルゴンレーザーで励起させたときのラマンスペクトルの強度比R（ 1350cm^{-1} のピーク強度/ 1580cm^{-1} のピーク強度）が $0.1 \leq R \leq 0.5$ である炭素材料を含む負極を構成材料とするが、このような炭素材料（黒鉛）は、結晶性が高く比較的高価である。
- [0009] 特許文献3～6には、二次電池の構成として、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液と負極に関する詳細記載はなく、負極活物質として用いられる黒鉛の結晶性については検討されていない。
- [0010] 本開示は斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液を備える非水電解液二次電池において、非水電解液に用いる添加剤と、負極活物質として結晶性が低く比較的安価な黒鉛を含む負極とを組み合わせることで、自己放電の抑制（保存特性の改善）を図ることにある。

課題を解決するための手段

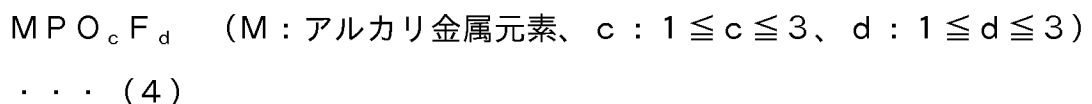
[0011] スルホニルイミド化合物を含む非水電解液を備える非水電解液二次電池において、結晶性の低い黒鉛（例えば天然黒鉛、後述する「第1黒鉛」）を含む負極を使用した第1電池は、結晶性の高い黒鉛（例えば人造黒鉛、後述する「第2黒鉛」）を含む負極を使用した第2電池よりも電池保存中の自己放電が大きいことが分かった。この知見に基づいて、本願発明者らがさらに検討を進めたところ、結晶性の低い黒鉛を含む負極と特定の添加剤を含む非水電解液とを併用した第3電池は、第2電池よりも自己放電が小さくなることを見出した。

[0012] 上記の目的を達成するために、この開示技術では、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液二次電池の、結晶性の低い黒鉛と特定の添加剤との併用による自己放電の抑制を図るようにした。本開示は、具体的には以下のとおりである。

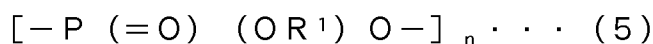
[0013] 本開示の非水電解液二次電池は、電解質塩として一般式（1）：



で表されるスルホニルイミド化合物と、電解液溶媒として鎖状カーボネート系溶媒及び飽和環状カーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種のカーボネート系溶媒とを含み、且つ添加剤として二酸化炭素（ CO_2 ）、一酸化炭素（CO）、炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）及び炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）からなる群より選択される少なくとも一種の炭酸成分を溶存している、並びに／又は不飽和環状カーボネート系化合物、一般式（4）：



で表される化合物で表される化合物及び一般式（5）：



（式（5）中、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基（置換基を有していてもよい）、炭素数1～6のフルオロアルキル基（置換基を有していてもよい）、ア

リール基（置換基を有していてもよい）、シリル基（置換基を有していてもよい）、アルカリ金属原子、オニウム塩又は水素原子を示し、 n は2以上を示す。）

で表されるリン原子含有化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む非水電解液と、

負極活物質としてラマン分光測定で分析したDバンド及びGバンドのピーク面積比（D/G比）が0.7よりも大きい第1黒鉛を含み、且つ該D/G比が0.7以下である第2黒鉛を該第1黒鉛及び該第2黒鉛の総量100質量%に対して0質量%以上10質量%以下含む負極と、

正極とを備えることを特徴とする。

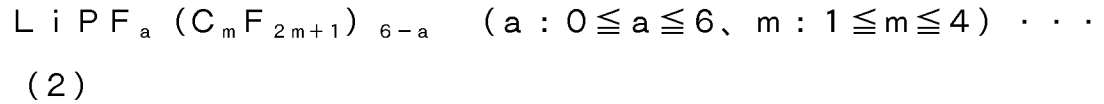
[0014] また、本開示の非水電解液二次電池は、上記非水電解液と、

負極活物質としてラマン分光測定で分析したGバンド半値幅が 28 cm^{-1} よりも大きい第1黒鉛を含み、且つGバンド半値幅が 28 cm^{-1} 以下である第2黒鉛を該第1黒鉛及び該第2黒鉛の総量100質量%に対して0質量%以上10質量%以下含む負極と、

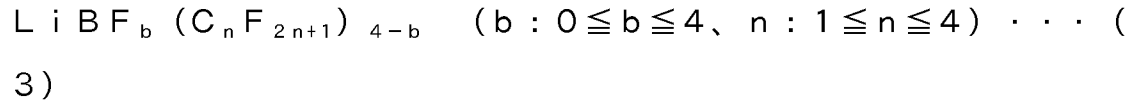
正極とを備えることを特徴とする。

[0015] 本開示の非水電解液二次電池では、上記一般式（1）で表されるスルホニルイミド化合物は $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を含んでいてもよい。上記不飽和環状カーボネート系化合物はビニレンカーボネートを含んでいてもよい。上記一般式（4）で表される化合物は $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 及び LiPO_2F_2 からなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。上記一般式（5）で表される化合物はポリリン酸トリメチルシリル、ポリリン酸エチル、ポリリン酸（トリイソプロピルシリル）及びポリリン酸〔（tert-ブチル）ジメチルシリル〕からなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。上記添加剤は上記一般式（5）で表されるリン原子含有化合物を含み、上記一般式（5）で表される化合物はポリリン酸トリメチルシリル、ポリリン酸エチル、ポリリン酸（トリイソプロピルシリル）及びポリリン酸〔（tert-ブチル）ジメチルシリル〕からなる群より選択される少なくとも一種を

含んでいてもよい。上記電解質塩は一般式(2)：



で表される化合物、一般式(3)：



で表される化合物及び LiAsF_6 からなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてもよい。

発明の効果

[0016] 本開示によれば、スルホニルイミド化合物を含む非水電解液を備える非水電解液二次電池において、非水電解液に用いる添加剤と、負極活物質として結晶性が低く比較的安価な黒鉛を含む負極とを組み合わせることで、自己放電の抑制(保存特性の改善)を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は製造例で用いた黒鉛「MAGE」のD/Gチャート(ラマンスペクトル)である。

[図2]図2は製造例で用いた黒鉛「SFG15」のD/Gチャートである。

[図3]図3は製造例で用いた黒鉛「SLP50」のD/Gチャートである。

[図4]図4は製造例で用いた黒鉛「O-MAC」のD/Gチャートである。

[図5]図5は製造例で用いた黒鉛「SMG」のD/Gチャートである。

[図6]図6は実施例4シリーズで用いた試薬のポリリン酸トリメチルシリル(PPSE-1)の ^{31}P -NMRスペクトルを示す。

[図7]図7は実施例4シリーズで合成されたポリリン酸トリメチルシリル(PPSE-2)の ^{31}P -NMRスペクトルを示す。

[図8]図8は実施例4シリーズで合成されたポリリン酸トリメチルシリル(PPSE-3)の ^{31}P -NMRスペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。以下の好ましい実

施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

[0019] <非水電解液二次電池>

本実施形態に係る非水電解液二次電池は、非水電解液を備える二次電池をいう。この非水電解液二次電池は、非水電解液と、正極と、負極とを備える。

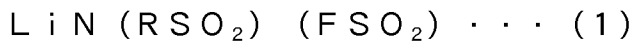
[0020] [非水電解液]

非水電解液は、電解質塩と、電解液溶媒と、添加剤とを含む。

[0021] (電解質塩)

電解質塩は、一般式(1)：

[化1]



で表されるスルホニルイミド化合物(以下「スルホニルイミド化合物(1)」という、フッ素含有スルホニルイミド塩)を含む。即ち、本実施形態に係る非水電解液二次電池は、電解質塩としてスルホニルイミド化合物(1)を必須成分として含有する非水電解液を一つの構成材料とする。

[0022] 一般式(1)中、Rはフッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を示す。

[0023] 炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数1~6のアルキル基の中では、炭素数1~6の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1~6の直鎖状のアルキル基がより好ましい。

[0024] 炭素数1~6のフルオロアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。炭素数1~6のフルオロアルキル基としては、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、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。特に、フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基でもよい。

- [0025] 置換基Rとしては、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等の炭素数1～6のパーフルオロアルキル基等）が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロエチル基がより好ましく、フッ素原子及びトリフルオロメチル基がより一層好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。
- [0026] スルホニルイミド化合物（1）の具体例としては、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 LiFSI ）、リチウム（フルオロスルホニル）（メチルスルホニル）イミド、リチウム（フルオロスルホニル）（エチルスルホニル）イミド、リチウム（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、リチウム（フルオロスルホニル）（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド、リチウム（フルオロスルホニル）（ヘプタフルオロプロピルスルホニル）イミド等が挙げられる。スルホニルイミド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。なお、スルホニルイミド化合物（1）は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。
- [0027] スルホニルイミド化合物（1）の中では、電池性能を向上させる観点から、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、リチウム（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）イミド及びリチウム（フルオロスルホニル）（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドが好ましく、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ がより好ましい。換言すると、非水電解液の中では、スルホニルイミド化合物（1）として $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を含むものが好ましい。
- [0028] 非水電解液におけるスルホニルイミド化合物（1）の濃度（含有量、2種類以上を併用する場合は含有量の合計）は、電池性能を向上させる観点から、好ましくは 0.01mol/L 以上、より好ましくは 0.05mol/L 以上、より一層好ましくは 0.1mol/L 以上、さらに好ましくは 0.2mol/L 以上、さらに一層好ましくは 0.5mol/L 以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下及び電池の自己放電

を抑制する観点から、好ましくは5 m o l / L以下、より好ましくは3 m o l / L以下、さらに好ましくは2 m o l / L以下である。

[0029] 非水電解液におけるスルホニルイミド化合物(1)の含有量は、電池性能を向上させる観点から、非水電解液に含まれる電解質塩の合計100 m o l %中、好ましくは10 m o l %以上、より好ましくは20 m o l %以上、さらに好ましくは30 m o l %以上、さらに一層好ましくは50 m o l %以上である。

[0030] 非水電解液におけるスルホニルイミド化合物(1)の含有量は、電池性能を向上させる観点から、非水電解液全体に対して(非水電解液に含まれる成分の総量100質量%に対して)、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、非水電解液に含まれる成分の総量100質量%に対して、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、さらに一層好ましくは20質量%以下である。

[0031] 電解質塩(リチウム塩)は、スルホニルイミド化合物(1)を含んでいればよいが、他の電解質塩(スルホニルイミド化合物(1)以外の電解質塩)を含んでいてもよい。他の電解質としては、イミド塩、非イミド塩等が挙げられる。

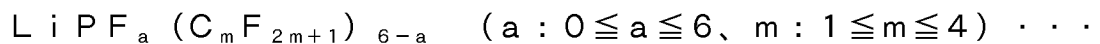
[0032] イミド塩としては、スルホニルイミド化合物(1)とは異なる他のフッ素含有スルホニルイミド塩(以下「他のスルホニルイミド化合物」という)等が挙げられる。他のスルホニルイミド化合物としては、スルホニルイミド化合物(1)として列挙したフッ素含有スルホニルイミドの非リチウム塩(例えば、スルホニルイミド化合物(1)において、リチウム(イオン)をリチウムイオン以外のカチオンに置換した塩)等が挙げられる。リチウムイオン以外のカチオンに置換した塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等のアルカリ金属塩；ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；ア

ルミニウム塩；アンモニウム塩；ホスホニウム塩等が挙げられる。他のスルホニルイミド化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、他のスルホニルイミド化合物は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

[0033] 非イミド塩としては、非イミド系アニオンとカチオン（リチウムイオン及び前記例示のカチオン）との塩が挙げられる。非イミド塩としては、一般式

(2) :

[化2]

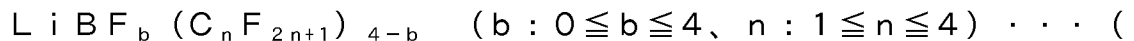


(2)

で表される化合物（以下「フルオロリン酸化合物(2)」という）、一般式

(3) :

[化3]



(3)

で表される化合物（以下「フルオロホウ酸化合物(3)」という）、六フッ化砒酸リチウム (LiAsF_6)、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiAlF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$ 、 $\text{LiN}(\text{NO}_2)$ 、 $\text{LiN}[(\text{CN})_2]$ 等のリチウム塩；非リチウム塩（例えば、これらのリチウム塩において、リチウム（イオン）を前記例示のカチオンに置換した塩（例えば、 NaBF_4 、 NaPF_6 、 $\text{NaPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 等）等が挙げられる。非イミド塩は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、非イミド塩は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

[0034] 他の電解質の中では、イオン伝導度、コストの観点等から、非イミド塩が好ましく、フルオロリン酸化合物(2)、フルオロホウ酸化合物(3)及び LiAsF_6 が好ましく、フルオロリン酸化合物(2)がより好ましい。

[0035] フルオロリン酸化合物(2)としては、 LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$

、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 等が挙げられる。フルオロリン酸化合物(2)の中では、 LiPF_6 及び $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ が好ましく、 LiPF_6 がより好ましい。

[0036] フルオロホウ酸化合物(3)としては、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 等が挙げられる。フルオロホウ酸化合物(3)の中では、 LiBF_4 、及び $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ が好ましく、 LiBF_4 がより好ましい。

[0037] なお、これらの電解質塩(スルホニルイミド化合物(1)、他の電解質塩等)は、非水電解液中において、イオンの形態で存在(含有)していてもよい。

[0038] 電解質の塩組成としては、スルホニルイミド化合物(1)の単体塩組成の電解質塩でもよく、スルホニルイミド化合物(1)及び他の電解質を含む混合塩組成の電解質塩でもよい。混合塩組成の電解質塩を用いる場合、スルホニルイミド化合物(1)及びフルオロリン酸化合物(2)を含む混合塩組成の電解質塩が好ましく、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 及び LiPF_6 を含む混合塩組成の電解質塩がより好ましい。

[0039] スルホニルイミド化合物(1)及び他の電解質を含む混合塩組成の電解質塩を用いる場合、非水電解液における他の電解質の濃度(含有量、2種類以上を併用する場合は含有量の合計)は、電池性能を向上させる観点から、好ましくは 0.1 mol/L 以上、より好ましくは 0.2 mol/L 以上、より一層好ましくは 0.5 mol/L 以上、さらに好ましくは 0.7 mol/L 以上、さらに一層好ましくは 1 mol/L 以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下及び電池の自己放電を抑制する観点から、好ましくは 5 mol/L 以下、より好ましくは 3 mol/L 以下、さらに好ましくは 2 mol/L 以下、さらに一層好ましくは 1.5 mol/L 以下である。

[0040] 非水電解液における電解質塩の濃度の合計は、電池性能を向上させる観点から、好ましくは 0.8 mol/L 以上、より好ましくは 1 mol/L 以上

、さらに好ましくは1.2 mol/L以上である。また、当該濃度は、電解液粘度の上昇による電池性能の低下を抑制する観点から、好ましくは5 mol/L以下、より好ましくは3 mol/L以下、さらに好ましくは2 mol/L以下である。

[0041] 電池性能を向上させる観点から、スルホニルイミド化合物(1)の濃度を高めることが好ましい。スルホニルイミド化合物(1)：他の電解質(スルホニルイミド化合物(1)濃度と他の電解質濃度とのモル比率)は、好ましくは1：25以上、より好ましくは1：10以上、より一層好ましくは1：8以上、さらに好ましくは1：5以上、さらに一層好ましくは1：2以上、特に好ましくは1：1以上であり、好ましくは25：1以下、より好ましくは10：1以下、より一層好ましくは5：1以下、さらに好ましくは2：1以下である。

[0042] (電解液溶媒)

電解液溶媒は、鎖状カーボネート系溶媒及び飽和環状カーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種のカーボネート系溶媒(以下「特定のカーボネート系溶媒」ともいう)を含む。即ち、本実施形態に係る非水電解液二次電池は、スルホニルイミド化合物(1)と共に、電解液溶媒として鎖状カーボネート系溶媒及び／又は飽和環状カーボネート系溶媒を必須成分として含有する非水電解液を一つの構成材料とする。換言すると、電解液溶媒は、1種又は2種以上の鎖状カーボネート系溶媒のみを含むものでもよく、1種又は2種以上の飽和環状カーボネート系溶媒のみを含むものでもよく、鎖状カーボネート系溶媒及び飽和環状カーボネート系溶媒を含む混合カーボネート系溶媒でもよい。これらの中では、混合カーボネート系溶媒が好ましく、後述するEMC及びECを含むものがより好ましい。

[0043] 鎖状カーボネート(炭酸エステル)系溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート等が挙げられる。鎖状カーボネート系溶媒は、それぞれ単独で用いても

よく、2種類以上を併用してもよい。鎖状カーボネート系溶媒の中では、DMC、EMC及びDECが好ましく、EMCがより好ましい。

[0044] 飽和環状カーボネート系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、2，3-ジメチルエチレンカーボネート、1，2-ブチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等が挙げられる。飽和環状カーボネート系溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。飽和環状カーボネート系溶媒の中では、EC及びPCが好ましく、ECがより好ましい。

[0045] 電解液溶媒は、上述のとおり、特定のカーボネート系溶媒を含んでいればよいが、他の電解液溶媒（特定のカーボネート系溶媒以外の電解液溶媒）を含んでいてもよい。他の電解液溶媒としては、電解質塩を溶解、分散できるものであれば特に限定されず、特定のカーボネート系溶媒以外の非水系溶媒等が挙げられ、電池に一般に使用される溶媒はいずれも使用できる。

[0046] 非水系溶媒としては、誘電率が大きく、前記電解質の溶解性が高く、沸点が60℃以上であり、且つ、電気化学的安定範囲が広い溶媒が好適である。より好ましくは、含有水分量が低い有機溶媒である。このような有機溶媒としては、特定のカーボネート系溶媒以外の、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、2-ビニルエチレンカーボネート及びフェニルエチレンカーボネート等の不飽和結合を有する環状カーボネート系溶媒；フルオロエチレンカーボネート（FEC）、4，5-ジフルオロエチレンカーボネート及びトリフルオロプロピレンカーボネート等のフッ素含有環状カーボネート系溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2，5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、クラウンエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、1，4-ジオキサン、1，3-ジオキソラン等のエーテル系溶媒；安息香酸メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル系溶媒； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラク

トン等のラクトン系溶媒；リン酸トリメチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン等の硫黄化合物系溶媒；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル系溶媒；ニトロメタン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン等；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸プロピル等の鎖状エステル系溶媒等が挙げられる。これら溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0047] なお、電解液溶媒は、電解液溶媒に代えて用いられるポリマー、ポリマーゲル等の媒体等として使用してもよい。ポリマーやポリマーゲルを電解液溶媒に代えて用いる場合は次の方法を採用すればよい。即ち、従来公知の方法で成膜したポリマーに、電解液溶媒に電解質塩を溶解させた溶液を滴下して、電解質塩及び電解液溶媒を含浸、担持させる方法；ポリマーの融点以上の温度でポリマーと電解質塩とを溶融、混合した後、成膜し、ここに電解液溶媒を含浸させる方法（以上、ゲル電解質）；予め電解質塩を電解液溶媒に溶解させた非水電解液とポリマーとを混合した後、これをキャスト法やコーティング法により成膜し、電解液溶媒を揮発させる方法；ポリマーの融点以上の温度でポリマーと電解質塩とを溶融し、混合して成形する方法（真性ポリマー電解質）；等が挙げられる。

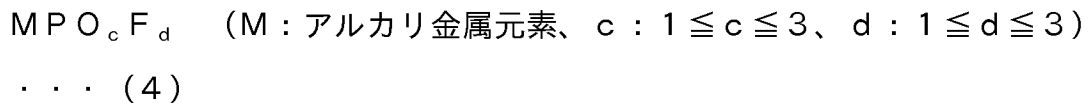
[0048] 電解液溶媒に代えて用いられるポリマーとしては、エポキシ化合物（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等）の単独重合体又は共重合体であるポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系ポリマー、ポリメチルメ

タクリレート（PMMA）等のメタクリル系ポリマー、ポリアクリロニトリル（PAN）等のニトリル系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素系ポリマー、及びこれらの共重合体等が挙げられる。これらポリマーは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0049] （添加剤）

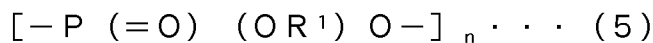
添加剤は、二酸化炭素（CO₂）、一酸化炭素（CO）、炭酸水素イオン（HCO₃⁻）及び炭酸イオン（CO₃²⁻）からなる群より選択される少なくとも一種（以下、CO₂等をまとめて「炭酸成分」という）、不飽和環状カーボネート系化合物、一般式（4）：

[化4]



で表される化合物（以下「フルオロリン酸化合物（4）」という）並びに一般式（5）：

[化5]



で表されるリン原子含有化合物（以下「リン原子含有化合物（5）」という）からなる群より選択される少なくとも一種（以下「特定の添加剤」ともいう）を含む。即ち、本実施形態に係る非水電解液二次電池は、スルホニルイミド化合物（1）及び特定の状カーボネート系溶媒と共に、添加剤としてCO₂等の炭酸成分、不飽和環状カーボネート系化合物、フルオロリン酸化合物（4）及びリン原子含有化合物（5）の何れか一種を必須成分として含有する非水電解液を一つの構成材料とする。このように、スルホニルイミド化合物（1）及び特定のカーボネート系溶媒を含む非水電解液に、さらに特定の添加剤を用いることで、結晶性の低い黒鉛（後述する「第1黒鉛」）を含む負極を使用した場合であっても、スルホニルイミド化合物（1）（特にLiN(FSO₂)₂)に起因する電池の自己放電が抑制され、保存特性が改善す

る。

[0050] なお、特定の添加剤は、1種又は2種以上の CO_2 等の炭酸成分のみを含むものでもよく、1種又は2種以上の不飽和環状カーボネート系化合物のみを含むものでもよく、1種又は2種以上のフルオロリン酸化合物(4)のみを含むものでもよく、1種又は2種以上のリン原子含有化合物(5)のみを含むものでもよく、これらを組み合わせた(併用した)ものでもよい。

[0051] 《 CO_2 、 CO 、 HCO_3^- 及び CO_3^{2-} の少なくとも一種(炭酸成分)》
 CO_2 等の炭酸成分の添加剤としての使用とは、スルホニルイミド化合物(1)を含む非水電解液中に炭酸成分を所定量以上(例えば20質量ppm以上)溶存させることをいう。換言すると、本実施形態に係る非水電解液は、添加剤として炭酸成分を溶存している。なお、本実施形態に係る非水電解液は、炭酸成分以外の特定の添加剤を含む場合、炭酸成分を溶存していなくてもよい。

[0052] 本明細書において、スルホニルイミド化合物(1)を含む非水電解液への炭酸成分の溶存は、意図的に当該非水電解液中に炭酸成分を溶存させることを意味するが、例えば、電解液溶媒等の非水電解液の原料に含まれる炭酸成分や、非水電解液又は二次電池の通常の製造工程において不可避免的に非水電解液中に溶存される炭酸成分の溶存を除外するものではない。換言すると、後述する炭酸成分の合計溶存量には、意図的に溶存させた炭酸成分と共に、原料中の炭酸成分や不可避免的に溶存される炭酸成分が含まれていてもよい。

[0053] なお、非水電解液中に溶存された炭酸成分の形態は特に限定されず、 CO_2 、 CO 、 HCO_3^- 及び CO_3^{2-} の少なくとも一種の形態で存在していればよく、いずれか一つの形態で存在していてもよく、複数の形態で存在していてもよい。

[0054] 非水電解液中における炭酸成分の合計溶存量は、電池の自己放電を抑制する観点から、例えば、電解液比で20質量ppm以上であり、好ましくは50質量ppm以上、より好ましくは100質量ppm以上、より一層好ましくは150質量ppm以上、さらに好ましくは200質量ppm以上、さら

に一層好ましくは250質量ppm以上、特に好ましくは500質量ppm以上である。なお、当該合計溶存量の上限値は、特に限定されないが、例えば25℃での飽和濃度以下である。当該合計溶存量は、後述の実施例で記載の方法、例えば、ガスクロマトグラフィー等により測定できる。

- [0055] 本明細書において、非水電解液中における炭酸成分の合計溶存量とは、
- ・非水電解液の調製工程において、電解液の調製後（直後）、若しくは必要に応じて炭酸成分の溶存量を安定させるための熟成期間（例えば1週間）経過後の電解液中における炭酸成分の合計溶存量、又は
 - ・二次電池の製造工程において、電池のエイジング工程を行った後に、例えば窒素雰囲気中で、当該電池から抜き取った電解液中における炭酸成分の合計溶存量をいう。なお、エイジング工程としては、例えば以下の工程や、後述する実施例で記載の条件等が挙げられる。

(I) 注液後、部分充電を行った後、30℃以上で6時間以上、28日以内の期間、高温処理する（保存する）。ガス抜き、再封止後、充放電により初期性能に欠陥が無いことを確認した後、充電深度50%で1週間以上保持して自己放電による欠陥が無いことを確認する工程。

(II) 部分充電の後、高温処理を行わない以外は（I）と同様の工程。

(III) 高温処理の後、ガス抜きを行わない以外は（I）と同様の工程。

- [0056] スルホニルイミド化合物（1）を含む非水電解液中に炭酸成分を溶存させる方法としては、例えば、（A）非水電解液の調製工程において、非水電解液に炭酸成分を溶存させる方法；（B）二次電池の製造工程において、非水電解液に炭酸成分を溶存させる方法等が挙げられる。

- [0057] 前記（A）非水電解液の調製工程において、非水電解液に炭酸成分を溶存させる方法は、換言すると、スルホニルイミド化合物（1）を含み、且つ予め炭酸成分が所定量以上溶存された非水電解液（以下「炭酸成分溶存電解液」ともいう）を用い、当該電解液を二次電池内に注液する方法である。非水電解液に炭酸成分を溶存させる方法（溶存工程）としては、例えば、非水電解液に炭酸成分を含むガスを接触させる方法（接液工程）、非水電解液に炭

酸成分を含むガスを吹き込む方法（バブリング工程）、炭酸成分を含むガス雰囲気下で非水電解液を攪拌する方法（攪拌工程）、高圧の炭酸成分を含むガスを非水電解液に接触させる方法（炭酸成分を含むガスを非水電解液に加圧する方法、加圧工程）、炭酸成分を含むガスを発生する物質を非水電解液に添加する方法（添加工程）等が挙げられる。なお、炭酸成分を含むガスを発生する物質としては、重炭酸塩、炭酸塩、ドライアイス等が挙げられる。また、炭酸成分は一般に非水電解液に用いられる電解液溶媒に溶存できるため、予め炭酸成分を溶解させた電解液溶媒にスルホニルイミド化合物（1）を溶解させて非水電解液を調製してもよい。なお、電解液溶媒に炭酸成分を溶存させる方法は、前記と同様の方法を使用できる。また、他の方法としては、予め調整された非水電解液を密閉容器にその容積の1/10程度となるように入れ、当該容器内をほぼ真空状態にした後に炭酸成分で満たすという操作を複数回繰り返して、当該容器内の空気を炭酸成分に置換し、最後に当該容器を密閉した状態で数日間冷温保存する方法（置換工程）等が挙げられる。溶存工程は、上記した工程の少なくとも一つを含んでいればよく、複数の工程を組み合わせてもよい。溶存工程の中では、加圧工程、接液工程、バブリング工程及び置換工程の少なくとも一つを含んでいることが好ましく、加圧工程、接液工程及びバブリング工程の少なくとも一つを含んでいることがより好ましく、加圧工程及び置換工程（加圧工程と置換工程との組み合わせでもよい）がさらに好ましい。

[0058] また、前記（A）の方法では、非水電解液中における炭酸成分の合計溶存量を一定に制御する観点から、CO₂雰囲気下又はCO₂を含む雰囲気下で二次電池を組み立ててもよい。具体的には、予め炭酸成分が溶存された非水電解液を電池内に注液する工程や、注液後の工程をCO₂雰囲気下又はCO₂を含む雰囲気下で行ってもよい。また、当該電解液の注液後に、高圧のCO₂雰囲気下にさらしてもよい。

[0059] 前記（A）の方法で用いられる炭酸成分溶存電解液は、本実施形態に係る非水電解液の製造方法により得られる。この製造方法は、スルホニルイミド

化合物（１）を含む非水電解液中に炭酸成分を所定量以上溶存させるために上記工程の少なくとも一つを含む溶存工程を備える。

[0060] 前記（Ｂ）二次電池の製造工程において、非水電解液に炭酸成分を溶存させる方法としては、例えば、 CO_2 雰囲気下で二次電池を組み立て、当該電池内に非水電解液を注液する方法（具体的には、３方が封止された電池外装内をほぼ真空状態にした後に CO_2 で満たし、その後未封止の１方より非水電解液を注液して常圧封止する方法）；二次電池内に非水電解液を注液した後に、当該電池内の空気を CO_2 に置換する方法等が挙げられる。電池内の空気を CO_2 に置換する方法は、前記容器内の空気を CO_2 に置換する方法と同様の方法を使用できる。具体的には、非水電解液が注液された外装内をほぼ真空状態にした後に CO_2 で満たすという操作を複数回繰り返すことで、当該外装内の空気が CO_2 に置換される。

[0061] 非水電解液中における炭酸成分の合計溶存量は、非水電解液の温度によって変化するため、非水電解液の調製工程及び／又は二次電池の製造工程において、一定温度に制御されていることが好ましい。

[0062] 《不飽和環状カーボネート系化合物》

不飽和環状カーボネート系化合物の添加剤としての使用とは、スルホニルイミド化合物（１）を含む非水電解液中に不飽和環状カーボネート系化合物を所定量以上含有させることをいう。換言すると、本実施形態に係る非水電解液は、添加剤として不飽和環状カーボネート系化合物を含む。不飽和環状カーボネート系化合物は、非水電解液に添加してもよく、非水電解液の調製工程において添加してもよい。なお、非水電解液は、不飽和環状カーボネート系化合物以外の特定の添加剤を含む場合、当該化合物を含んでいなくてもよい。

[0063] 不飽和環状カーボネート系化合物としては、ビニレンカーボネート（VC）、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、２-ビニルエチレンカーボネート及びフェニルエチレンカーボネート等が挙げられる。不飽和環状カーボネート系化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、２種

類以上を併用してもよい。不飽和環状カーボネート系化合物の中では、VCが好ましい。

[0064] 《フルオロリン酸化合物（４）》

フルオロリン酸化合物（４）の添加剤としての使用とは、スルホニルイミド化合物（１）を含む非水電解液中にフルオロリン酸化合物（４）を所定量以上含有させることをいう。換言すると、本実施形態に係る非水電解液は、添加剤としてフルオロリン酸化合物（４）を含む。フルオロリン酸化合物（４）は、非水電解液に添加してもよく、非水電解液の調製工程において添加してもよい。なお、非水電解液は、フルオロリン酸化合物（４）以外の特定の添加剤を含む場合、当該化合物（４）を含んでいなくてもよい。

[0065] 一般式（４）において、Mで示すアルカリ金属元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。これらの中では、リチウムが好ましい。

[0066] フルオロリン酸化合物（４）としては、例えば、モノフルオロリン酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ ）、ジフルオロリン酸リチウム（ LiPO_2F_2 ）等が挙げられる。フルオロリン酸化合物（４）は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。フルオロリン酸化合物（４）の中では、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 及び LiPO_2F_2 （ $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 及び LiPO_2F_2 からなる群より選択される少なくとも一種を含むもの）が好ましく、 LiPO_2F_2 が好ましい。

[0067] 《リン原子含有化合物（５）》

リン原子含有化合物（５）の添加剤としての使用とは、スルホニルイミド化合物（１）を含む非水電解液中にリン原子含有化合物（５）を所定量以上含有させることをいう。換言すると、本実施形態に係る非水電解液は、添加剤としてリン原子含有化合物（５）を含む。リン原子含有化合物（５）は、非水電解液に添加してもよく、非水電解液の調製工程において添加してもよい。なお、非水電解液は、リン原子含有化合物（５）以外の特定の添加剤を含む場合、当該化合物（５）を含んでいなくてもよい。

[0068] 一般式 (5) : $[-P(=O)(OR^1)O-]_n$ において、 R^1 は炭素数 1~6 のアルキル基 (置換基を有していてもよい)、炭素数 1~6 のフルオロアルキル基 (置換基を有していてもよい)、アリール基 (置換基を有していてもよい)、シリル基 (置換基を有していてもよい)、アルカリ金属原子、オニウム塩又は水素原子を示す。 R^1 の中では、炭素数 1~6 の直鎖状アルキル基 (置換基を有していてもよい)、炭素数 1~6 のトリフルオロアルキル基 (置換基を有していてもよい)、炭素数 1~6 のトリアルキルシリル基 (置換基を有していてもよい)、及び炭素数 1~6 のアルキル基 (置換基を有していてもよい) と炭素数、構造 (鎖状、環状等) 等が異なる 2 つの炭素数 1~6 のアルキル基 (置換基を有していてもよい) とが結合されたシリル基が好ましく; 炭素数 1~3 の直鎖状アルキル基 (置換基を有していてもよい)、炭素数 1~3 のトリフルオロアルキル基 (置換基を有していてもよい)、炭素数 1~4 のトリアルキルシリル基 (置換基を有していてもよい)、及び炭素数 1~4 のアルキル基 (置換基を有していてもよい) と炭素数、構造 (鎖状、環状等) 等が異なる 2 つの炭素数 1~6 のアルキル基 (置換基を有していてもよい) とが結合されたシリル基がより好ましく; エチル基、トリフルオロエチル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリスプロピルシリル基、(ターシャリー (tert-) ブチル) ジメチルシリル基及び (tert-ブチル) ジフェニルシリル基がさらに好ましく; トリメチルシリル基が特に好ましい。なお、本明細書において、炭素数 1~6 又は 1~4 のトリアルキルシリル基とは、炭素数 1~6 又は 1~4 のアルキル基が 3 つ結合されたシリル基をいう。また、一般式 (5) において、 R^1 は、シリル基に酸素原子を介して炭素数 1~6 又は 1~4 のアルキル基 (R) が 3 つ結合されたトリアルコキシシリル基 ($-Si(-OR)_3$) であってもよい。トリアルコキシシリル基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリスプロポキシシリル基、(tert-ブトキシ) ジメトキシシリル基、(tert-ブトキシ) ジフェノキシシリル基等が挙げられる。なお、3 つのアルキル基又はアルコキシ基は同一であってもよく、

異なってもよい。一般式(5)において、R¹は同一の基であることが好ましい。

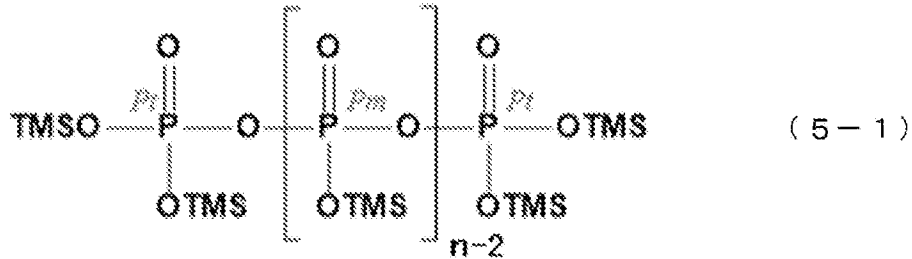
[0069] 一般式(5)中、nは2以上の整数(重合度)を示す。例えばn=2~200等である。

[0070] リン原子含有化合物(5)の具体例としては、ポリリン酸エチル(一般式(5)において、R¹はエチル基を示す。)、ポリリン酸トリメチルシリル(一般式(5)において、R¹はトリメチルシリル基(TMS)を示す。)、ポリリン酸トリエチルシリル(一般式(5)において、R¹はトリエチルシリル基(TEs)を示す。)、ポリリン酸(トリスプロピルシリル)[一般式(5)において、R¹はトリスプロピルシリル基(TIPS)を示す。]、ポリリン酸[(tert-ブチル)ジメチルシリル][一般式(5)において、R¹は(tert-ブチル)ジメチルシリル基(TBDMS)を示す。]、ポリリン酸[(tert-ブチル)ジフェニルシリル][一般式(5)において、R¹は(tert-ブチル)ジフェニルシリル基(TBDPS)を示す。]、ポリリン酸トリメトキシシリル(一般式(5)において、R¹はトリメトキシシリル基を示す。)、ポリリン酸トリエトキシシリル(一般式(5)において、R¹はトリエトキシシリル基を示す。)、ポリリン酸(トリスプロポキシシリル)[一般式(5)において、R¹はトリスプロポキシシリル基を示す。]、ポリリン酸[(tert-ブトキシ)ジメトキシシリル][一般式(5)において、R¹は(tert-ブトキシ)ジメトキシシリル基を示す。]、ポリリン酸[(tert-ブトキシ)ジフェノキシシリル][一般式(5)において、R¹は(tert-ブトキシ)ジフェノキシシリル基を示す。]等が挙げられる。リン原子含有化合物(5)は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。リン原子含有化合物(5)の中では、ポリリン酸トリメチルシリルが好ましい。

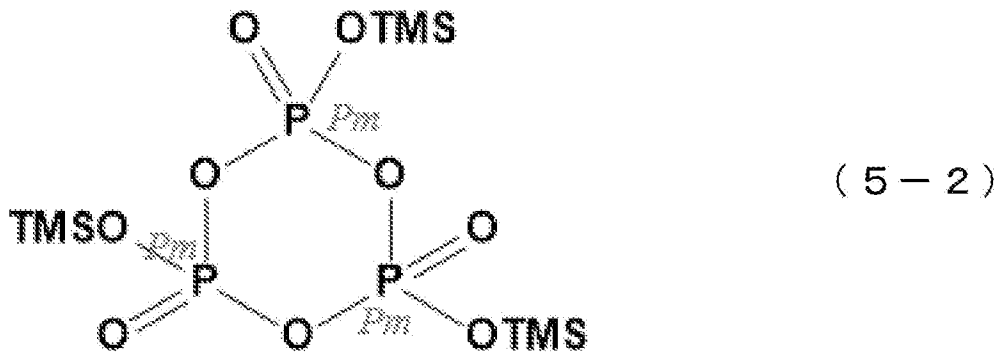
[0071] ポリリン酸トリメチルシリルは、例えば³¹P-NMR等により、リン原子とその周囲の基との結合を示すピークの有無やその存在比率(各ピークの積分比)を測定することで、以下の構造式(5-1)で表される鎖状構造、構

造式（５－２）で表される環状構造、構造式（５－３）で表される分岐構造等の構造を分析できる。なお、 ^{31}P -NMRの測定条件は、後述する実施例で記載の条件等が挙げられる。

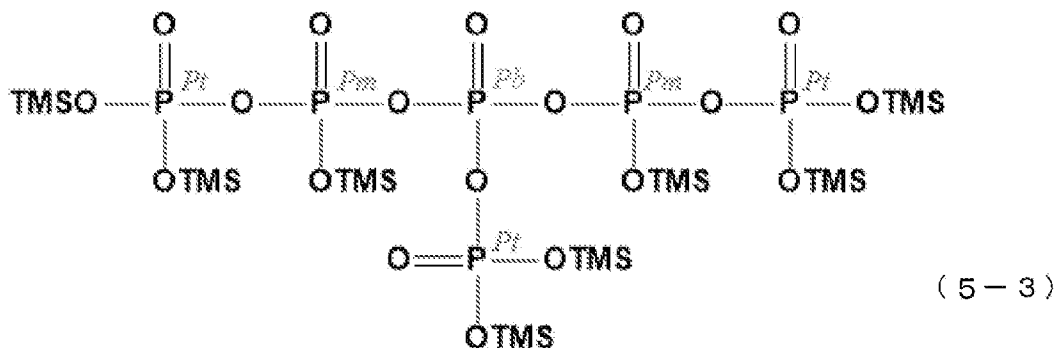
[0072] [化6]



[0073] [化7]



[0074] [化8]



[0075] 構造式（５－１）～（５－３）において、「TMS」はトリメチルシリル基、 n は重合度、 P_t 、 P_m 及び P_b はリン原子のピークを示す。 P_t は末端、側鎖等にあるリン原子、具体的にはヒドロキシ基の水素原子が隣接する別のリン原子に置換された基（以下「 $-\text{O}-\text{P}$ 基」とも称する）を１つ有す

るリン原子のピークを示す。P_mは直鎖構造のリン原子、具体的には「-O-O-P基」を2つ有するリン原子のピークを示す。P_bは分岐構造のリン原子、具体的には「-O-O-P基」を3つ有するリン原子のピークを示す。このように、P_t、P_m及びP_bの有無やその積分比から、分岐構造の有無やその存在比率、重合度n等が推定される。例えば、ポリリン酸トリメチルシリルがすべて構造式(5-1)で表される鎖状構造(P_bピークがない構造)の場合、P_tの領域の積分値を1とすると、その重合度nは、 $2 \times \{ (P_t \text{の積分値}) + (P_m \text{の積分値}) \} \div 2 \times \{ 1 + (P_m \text{の積分値}) \}$ で表される。また、P_tの領域の積分値を2とすると、その重合度nは、 $(P_t \text{の積分値}) + (P_m \text{の積分値}) \div 2 + (P_m \text{の積分値})$ で表される。例えば、後述する実施例で使用のポリリン酸トリメチルシリルの場合、平均4.87になると計算される。なお、ポリリン酸トリメチルシリルに構造式(5-2)で表される環状構造が含まれる場合、重合度nは上記よりも小さくなると推定される。ポリリン酸トリメチルシリルの中では、電池の自己放電の抑制、電池性能のさらなる改善の観点から、P_bピークを有するもの、つまり構造式(5-3)で表される分岐構造が含まれるものが好ましい。この場合、好ましいP_t、P_m及びP_bの積分比としては、P_t : P_m : P_b = 1.0 : 3.0 : 0.2 ~ 1.0 : 9.0 : 3.0であり、より好ましくはP_t : P_m : P_b = 1.0 : 6.0 : 0.7 ~ 1.0 : 7.0 : 1.2である。

[0076] 特定の添加剤の中では、電池の自己放電及び正極からのNi溶出を抑制する観点から、炭酸成分及びリン原子含有化合物(5)が好ましく、リン原子含有化合物(5)がより好ましく、ポリリン酸トリメチルシリル、ポリリン酸エチル、ポリリン酸(トリイソプロピルシリル)及びポリリン酸[(tert-ブチル)ジメチルシリル]がさらに好ましく、構造式(5-3)で表される分岐構造を含むポリリン酸トリメチルシリルが特に好ましい。

[0077] 炭酸成分以外の特定の添加剤は、電池の自己放電を抑制する観点から、非水電解液に含まれる成分の総量100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上8質量%以下、

より一層好ましくは0.3質量%以上5質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以上3質量%以下、さらに一層好ましくは0.3質量%以上1質量%以下の範囲で使用される。

[0078] 《他の添加剤》

非水電解液は、上述のとおり、特定の添加剤を含んでいればよいが、他の添加剤（特定の添加剤以外の添加剤）を含んでいてもよい。他の添加剤としては、リチウムイオン二次電池の各種特性の向上を目的とする添加剤である。他の添加剤は、非水電解液に添加してもよく、非水電解液の調製工程において添加してもよい。他の添加剤としては、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド、トリメチレングリコール硫酸エステル等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシンイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の飽和炭化水素化合物；フルオロエチレンカーボネート（FEC）、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；スルファミン酸（アミド硫酸、 H_3NSO_3 ）；スルファミン酸塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩；アンモニウム塩；グアニジン塩等）；リチウムビス（オキサラト）ボレート（LiBOB）、リチウムジフルオロオキサラトボレート（LiDFOB）、リチウムジフルオロオキサラトホスフェート（LiDFOP）、リチウム

テトラフルオロオキサトホスフェート (LITFOP)、リチウムジフルオロビス(オキサト)ホスフェート(LiDFBOP)、リチウムトリス(オキサト)ホスフェート等のシュウ酸骨格を有するリチウム塩等のフルオロオキサト化合物等が挙げられる。他の添加剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。なお、他の添加剤の添加量は、上記の特定の添加剤の添加量と同等である。

[0079] 以上より、本実施形態に係る非水電解液は、スルホニルイミド化合物(1)、特定のカーボネート系溶媒及び特定の添加剤、必要に応じて他の電解質塩、他の電解液溶媒、他の添加剤等の各成分により構成される。非水電解液は、例えば、これら各成分を所定の組成(質量)比で混合することにより調製できる。

[0080] [正極]

正極は、正極集電体及び正極合材層を含み、正極合材層が正極集電体上に形成され、通常、シート状に成形されている。

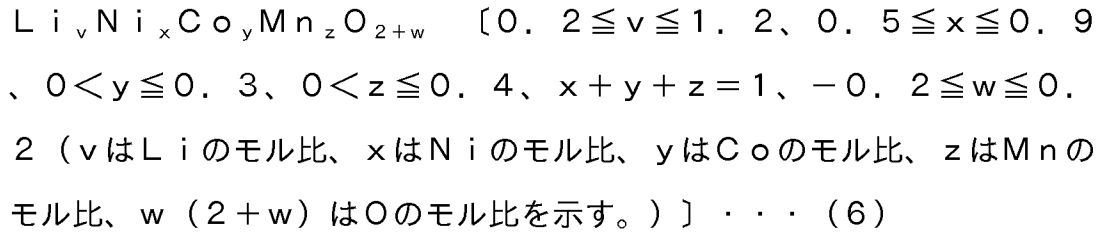
[0081] 正極集電体に用いられる金属としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等が挙げられる。これらの中ではアルミニウムが好ましい。なお、正極集電体の形状や寸法は、特に制限されない。

[0082] 正極合材層は、正極合材(正極組成物)で形成されている。正極合材は、正極活物質、導電助剤、結着剤、これら成分を分散するための溶媒等を含む。

[0083] 本実施形態に係る二次電池では、正極(正極合材)は、好適には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)等の三元系正極活物質; LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{PO}_4$ 等のオリビン構造を有するリン酸鉄系正極活物質等を好適に使用できる。これら正極活物質は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0084] 三元系正極活物質の中では、一般式（6）：

[化9]



で表される高Ni含有三元系正極活物質（以下「高Ni含有三元系正極活物質（6）」という）が好ましい。

[0085] 高Ni含有三元系正極活物質（6）において、遷移金属のモル基準での総量100%（100mol%）に対するNiの含有割合（一般式（6）中の「x」）は、50%以上（ $0.5 \leq x$ ）であり、好ましくは55%以上（ $0.55 \leq x$ ）、より好ましくは70%以上（ $0.7 \leq x$ ）である。当該含有割合の上限は90%以下（ $x \leq 0.9$ ）であり、好ましくは85%未満（ $x < 0.85$ ）、より好ましくは80%以下（ $x \leq 0.8$ ）である。なお、高Ni含有三元系正極活物質（6）におけるNi以外の成分の各含有割合（一般式（6）中の「v」、「y」、「z」、「w」（ $2 + w$ ））は、上記各モル比の範囲内で適宜調整すればよい。

[0086] 高Ni含有三元系正極活物質（6）はそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。なお、高Ni含有三元系正極活物質（6）は、市販品を使用してもよく、従来公知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。高Ni含有三元系正極活物質（6）の具体例としては、例えば、NCM523、NCM622、NCM811等が挙げられる。

[0087] 正極は、好ましくは前記した三元系正極活物質及びリン酸鉄系正極活物質の少なくとも一種を含んでいればよいが、他の正極活物質を含んでいてもよい。他の正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であれば良く、例えば、従来公知の二次電池（リチウムイオン二次電池）で使用される正極活物質等を用いることができる。

[0088] リチウムイオン二次電池で使用される正極活物質としては、例えば、コバ

ルト酸リチウム；ニッケル酸リチウム；マンガン酸リチウム； $LiNi_{1-v-w}Co_vAl_wO_2$ ($0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$) で表される前記した三元系正極活物質以外の三元系酸化物などの遷移金属酸化物； $LiAPO_4$ ($A = Mn$ 、 Ni 、 Co) などのオリビン構造を有する化合物；遷移金属を複数取り入れた固溶材料（電気化学的に不活性な層状の Li_2MnO_3 と、電気化学的に活性な層状の $LiMO_2$ ($M = Co$ 、 Ni などの遷移金属)との固溶体)； $LiCo_xMn_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$)； $LiNi_xMn_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$)； Li_2APO_4F ($A = Fe$ 、 Mn 、 Ni 、 Co) などのフッ化オリビン構造を有する化合物；硫黄などを用いることができる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0089] 正極活物質の含有量（複数の正極活物質を含む場合は合計含有量）は、二次電池の出力特性及び電気特性を向上する観点から、正極合材に含まれる成分の総量100質量%に対して、好ましくは75質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

[0090] 導電助剤は、リチウムイオン二次電池の出力を向上させるために用いられる。導電助剤としては、主として導電性カーボンが用いられる。導電性カーボンとしては、カーボンブラック、ファイバー状カーボン、黒鉛等が挙げられる。導電助剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。導電助剤の中では、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等が挙げられる。正極合材の不揮発分における導電助剤の含有率は、リチウムイオン二次電池の出力特性及び電気特性を向上させる観点から、好ましくは1~20質量%、より好ましくは1.5~10質量%である。

[0091] 結着剤としては、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム等の合成ゴム；ポリアミドイミド等のポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポ

リプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ（メタ）アクリル系樹脂；ポリアクリル酸；カルボキシメチルセルロース等のセルロース系樹脂；等が挙げられる。結着剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、結着剤は、使用の際に溶媒に溶けた状態であっても、溶媒に分散した状態であっても構わない。

[0092] 溶媒としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン、エタノール、酢酸エチル、水等が挙げられる。溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。溶媒の使用量は特に限定されず、製造方法や、使用する材料に応じて適宜決定すればよい。

[0093] 正極合材には、他の成分として、必要により、例えば、（メタ）アクリル系ポリマー、ニトリル系ポリマー、ジエン系ポリマー等の非フッ素系ポリマー；ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー等のポリマー；アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤等の乳化剤；スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン等の高分子分散剤等の分散剤；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、アルカリ可溶型（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体等の増粘剤；防腐剤等を含有させてもよい。正極合材の不揮発分における他の成分の含有率は、好ましくは0～15質量%、より好ましくは0～10質量%である。

[0094] 正極合材は、例えば、正極活物質、導電助剤、結着剤、溶媒、必要に応じて他の成分を混合し、ビーズミル、ボールミル、攪拌型混合機等を用いて分散させることによって調製できる。

[0095] 正極の形成方法（塗工方法）は、特に限定されず、例えば、（1）正極合材を正極集電体に慣用の塗布法（例えば、ドクターブレード法等）で塗布（さらには乾燥）する方法、（2）正極集電体を正極合材に浸漬（さらには乾燥）する方法、（3）正極合材で形成されたシートを正極集電体に接合（例えば、導電性接着剤を介して接合）し、プレス（さらには乾燥）する方法、

(4) 液状潤滑剤を添加した正極合材を正極集電体上に塗布又は流延して、所望の形状に成形した後、液状潤滑剤を除去する（さらには、次いで、一軸又は多軸方向に延伸する）方法、(5) 正極合材（又は正極合材層を形成する固形分）を電解液でスラリー化し、半固体状態として集電体（正極集電体）に転写し、乾燥させずに電極（正極）として使用方法等が挙げられる。

[0096] なお、正極合材層は、必要に応じて、形成又は塗工（塗布）後、乾燥してもよく、加圧（プレス）してもよい。

[0097] 〔負極〕

負極は、負極集電体及び負極合材層を含み、負極合材層が負極集電体上に形成され、通常、シート状に成形されている。

[0098] 負極集電体に用いられる金属としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、チタン、タンタル、金、白金等が挙げられる。これらの中では銅が好ましい。なお、負極集電体の形状や寸法は特に制限されない。

[0099] 負極合材層は、負極合材（負極組成物）から形成されている。負極合材は、負極活物質、導電助剤、結着剤、これら成分を分散するための溶媒等を含有する。

[0100] ここで、本実施形態に係る非水電解液二次電池では、負極活物質としてラマン分光測定で分析したDバンド及びGバンドのピーク面積比（D/G比）が0.7よりも大きい及び／又はラマン分光測定で分析したGバンド半値幅が 28 cm^{-1} よりも大きい第1黒鉛（グラファイト）を含み、且つD/G比が0.7以下及び／又はGバンド半値幅が 28 cm^{-1} 以下である第2黒鉛を第1黒鉛及び第2黒鉛の総量100質量%に対して0質量%以上10質量%以下含む負極で構成される。即ち、負極（負極活物質）は、「第1黒鉛」のみを含むものでもよく、「第1黒鉛」と含有割合が10質量%以下の「第2黒鉛」とを含む混合黒鉛でもよい。このように、本実施形態に係る非水電解液二次電池は、結晶性の低い「第1黒鉛」を必須成分として含有する負極を

一つの構成材料とする。「第1黒鉛」及び所定量以下の「第2黒鉛」を含む負極活物質（負極）と、意図的に炭酸成分を溶存させた非水電解液及び／又は炭酸成分以外の特定の添加剤を含有させた非水電解液との併用により、スルホニルイミド化合物（1）（特に $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ）に起因する電池の自己放電が抑制され、保存特性が改善する。

[0101] なお、結晶性の高い「第2黒鉛」の含有割合を増加させると、電池の自己放電抑制効果は得られる一方で、サイクル容量維持率（充放電サイクル特性）が低下する。この理由としては、結晶性の高い「第2黒鉛」を含む負極を用いた場合、電池容量が減少し、それに起因して電池寿命も減少するためと考えられる。また、「第2黒鉛」を含む負極を用いた電池では、充電可能容量が低いため、黒鉛全体として充電深度が深くなり、充放電サイクル中の容量劣化が大きいためと考えられる。これに対して、本実施形態に係る非水電解液二次電池では、負極（負極活物質）が「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」を含む混合黒鉛の場合、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」の総量100質量%に対する「第2黒鉛」の含有割合が10質量%以下に規定されているため、サイクル容量維持率の低下が抑制され、充放電サイクル特性が改善する。

[0102] 負極活物質が混合黒鉛の場合、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」の総量100質量%に対する「第2黒鉛」の含有割合は、電池容量を改善する観点から、10質量%以下であり、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。なお、その下限値は、0質量%以上であり、電池の自己放電を抑制する観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上である。

[0103] 「ラマン分光測定で分析したDバンド及びGバンドのピーク面積比（D/G比）」とは、波長532nmのレーザーで励起させたラマン光で測定されたラマンスペクトルにおいて、炭素材料に含まれる黒鉛構造（結晶性）に起因する 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度I_Gの面積と、炭素材料に含まれる黒鉛構造の欠陥に起因する 1350 cm^{-1} 付近のピーク強度I_Dの面積との比率（I_D/I_G、Dバンド/Gバンド面積比）をいう。なお、これらピー

クは $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ 程度ずれたところに出ていても構わない。「第1黒鉛」のD/G比は、0.7よりも大きく、その上限値は特に限定されないが、例えば2以下である。D/G比が上記範囲内の「第1黒鉛」は、結晶性が低く、黒鉛構造の乱れ・欠陥が比較的多い黒鉛をいう。一方、「第2黒鉛」のD/G比は、0.7以下であり、その下限値は特に限定されないが、例えば0.05以上である。D/G比が上記範囲内の「第2黒鉛」は、結晶性が高く、黒鉛構造の乱れ・欠陥が比較的少ない黒鉛をいう。ラマンスペクトルの測定方法としては、例えば後述する実施例に記載の方法等が挙げられる。

[0104] 「ラマン分光測定で分析したGバンド半値幅」とは、波長532nmのレーザーで励起させたラマン光で測定されたラマンスペクトルにおいて、炭素材料に含まれる黒鉛構造に起因する 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度I_Gの半値幅をいう。Gバンド半値幅は、黒鉛構造の結晶性又は乱れ・欠陥の量に関係する。「第1黒鉛」のGバンド半値幅は、 28 cm^{-1} よりも大きく、その上限値は特に限定されないが、例えば50以下である。Gバンド半値幅が上記範囲内の「第1黒鉛」は、結晶性が低く、黒鉛構造の乱れ・欠陥が比較的多い黒鉛をいう。一方、「第2黒鉛」のGバンド半値幅は、 28 cm^{-1} 以下であれば、上記効果が発揮されるが、効果向上の観点から、好ましくは 23 cm^{-1} であり、その下限値は特に限定されないが、例えば 10 cm^{-1} 以上である。Gバンド半値幅が上記範囲内の「第2黒鉛」は、結晶性が高く、黒鉛構造の乱れ・欠陥が比較的少ない黒鉛をいう。

[0105] 「第1黒鉛」としては、例えば、大阪ガスケミカル社製のO-MAC；日立化成社製のSMG等の天然黒鉛が挙げられる。「第1黒鉛」は「第2黒鉛」よりも比較的安価な炭素材料である。「第1黒鉛」は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0106] 「第2黒鉛」としては、例えば、日立化成社製のMAGE；Imerys社製のSFG15、SLP50等の黒鉛が挙げられる。「第2黒鉛」は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0107] なお、混合黒鉛の具体例としては、例えば、SMGとSFG15とを99

～90：1～10の組成（質量）比で含むもの等が挙げられる。

[0108] 負極活物質は、上述のとおり、「第1黒鉛」と所定量以下の「第2黒鉛」とを含んでいればよいが、他の負極活物質を含んでいてもよい。他の負極活物質としては、各種電池（例えば、リチウム二次電池）等で使用される従来公知の負極活物質等を用いることができ、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであればよい。他の負極活物質としては、例えば、石炭、石油ピッチから作られるメソフェーズ焼成体、難黒鉛化性炭素等の炭素材料；Si、Si合金、SiO等のSi系負極材料；Sn合金等のSn系負極材料；リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金等を用いることができる。他の負極活物質は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0109] 負極合材は、さらに、導電助剤（導電物質）、結着剤、溶媒等を含んでいてもよい。導電助剤、結着剤、溶媒等としては、前記と同様の成分を使用できる。また、その使用割合等も前記と同様である。

[0110] 負極の製造方法としては、正極の製造方法と同様の方法を採用してもよい。

[0111] （セパレータ）

本実施形態に係る非水電解液二次電池はセパレータを備えていてもよい。セパレータは正極と負極とを隔てるように配置されるものである。セパレータには、特に制限がなく、本開示では、従来公知のセパレータのいずれも使用できる。具体的なセパレータとしては、例えば、電解液（非水電解液）を吸収・保持し得るポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータやセルロース系セパレータなど）、不織布セパレータ、多孔質金属体等が挙げられる。

[0112] 多孔性シートの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造を有する積層体等が挙げられる。

[0113] 不織布セパレータの材質としては、例えば、綿、レーヨン、アセテート、

ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、アラミド、ガラス等が挙げられ、要求される機械的強度等に応じて、前記例示の材質をそれぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0114] (電池外装材)

正極、負極及び非水電解液（さらにはセパレータ）を備えた電池素子は、通常、電池使用時の外部からの衝撃、環境劣化等から電池素子を保護するため電池外装材に收容される。電池外装材の素材は特に限定されず従来公知の外装材はいずれも使用できる。

[0115] 電池外装材には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、リード板等を入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。

[0116] 電池（リチウムイオン二次電池等）の形状は特に限定されず、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等、電池（リチウムイオン二次電池等）の形状として従来公知の形状はいずれも使用できる。また、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に搭載するための高電圧電源（数10V～数100V）として使用する場合には、個々の電池を直列に接続して構成される電池モジュールとすることもできる。

[0117] 二次電池（リチウムイオン二次電池等）の定格充電電圧は特に限定されないが、二次電池が前記した三元系正極活物質を主成分として含む正極を備える場合、例えば3.6V以上、好ましくは4.0V以上、より好ましくは4.1V以上、さらに好ましくは4.2V以上でもよい。定格充電電圧が高いほど、エネルギー密度を高めることはできるが、安全性などの観点から、定格充電電圧は、例えば4.6V以下（例えば、4.5V以下）等でもよい。

[0118] <非水電解液二次電池の製造方法>

本実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、正極と負極とを（必要に応じてセパレータを介して）重ね合わせ、得られた積層体を電池外装材に入れ、電池外装材に非水電解液を注液して封口することにより、容易に製造できる。

[0119] 以上より、本実施形態に係る、スルホニルイミド化合物（１）を含む非水電解液二次電池は、特定のカーボネート系溶媒及び特定の添加剤を含む特定の非水電解液と、負極活物質として「第１黒鉛」を単独で含むか、又は「第１黒鉛」と共に「第１黒鉛」及び「第２黒鉛」の総量１００質量％に対する「第２黒鉛」の含有割合が１０質量％以下である混合黒鉛を含む特定の負極とが併用される。これにより、非水電解液二次電池では、特定の負極と特定の添加剤との組み合わせによる自己放電（保存特性）の改善という効果が得られ、さらに混合黒鉛中の「第２黒鉛」の含有比率の規定による充放電サイクル特性の改善という相乗効果が得られる。

実施例

[0120] 以下に、本開示を実施例に基づいて説明する。なお、本開示は、以下の実施例に限定されるものではなく、以下の実施例を本開示の趣旨に基づいて変形、変更することが可能であり、それらを本開示の範囲から除外するものではない。

[0121] <黒鉛のラマン分光測定>

JASCO NRS-3100（日本分光社製）を用いて、以下の条件にて、以下の表１に示す各種黒鉛のラマン分光測定を行った。得られたラマンスペクトル（D/Gチャート、図１～図５参照）において、 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度I_Gの面積を「Gバンドのピーク面積」とし、 1350 cm^{-1} 付近のピーク強度I_Dの面積を「Dバンドのピーク面積」として、これらの面積比率を「Dバンド及びGバンドのピーク面積比（D/G比）」として算出した。また、 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度I_Gの半値幅を「Gバンド半値幅」として算出した。その結果を表１に示す。

（ラマン分光測定の条件）

- ・レーザー波長：532 nm
- ・露光時間：5秒×4回
- ・中心波数： 2250 cm^{-1}
- ・スリット：φ0.2 mm

- ・減光器：OD 1（レーザー出力0.7 mW）
- ・対物レンズ：20倍
- ・ベースライン補正（ 400 cm^{-1} ～ 2400 cm^{-1} の間で直線補正）

[0122] [表1]

黒鉛		ピーク位置 (cm^{-1})		面積比 D/G比	Gバンド半値幅 (cm^{-1})
品名	種類	Gバンド	Dバンド		
MAGE	人造黒鉛	1581	1351	0.09	20
SFG15	人造黒鉛	1582	1352	0.22	21
SLP50	人造黒鉛	1584	1351	0.64	25
O-MAC	天然黒鉛	1582	1351	0.75	31
SMG	天然黒鉛	1587	1348	1.1	45

[0123] <実施例1シリーズ>

(負極の製造)

(製造例1)

MAGE（日立化成社製）：カーボンファイバー（VGCF、昭和電工社製）：カルボキシメチルセルロース（CMC、市販品）：スチレンブタジエンゴム（SBR、市販品）＝100：2：1：1組成（質量比、以下同様）の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm^2 ）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極1-1を製造した。

[0124] (製造例2)

SFG15（Imerys社製）：VGCF：CMC：SBR＝100：2：1：1組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm^2 ）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極1-2を製造した。

[0125] (製造例3)

SLP50（Imerys社製）：VGCF：CMC：SBR＝100：2：1：1組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm^2 ）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極1-3を製造した。

[0126] (製造例4)

O-MAC（大阪ガスケミカル社製）：VGCF：CMC：SBR＝10

0 : 2 : 1 : 1 組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm²）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極 1-4 を製造した。

[0127] （製造例 5）

SMG（日立化成社製）：VGCF：CMC：SBR=100：2：1：1 組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm²）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極 1-5 を製造した。

[0128] （製造例 6）

SMGとSFG15を質量比95：5で混合した混合黒鉛：VGCF：CMC：SBR=100：2：1：1 組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm²）し、乾燥、ロールプレスを行い、負極 1-6 を製造した。

[0129] （製造例 7）

SMGとSFG15を質量比90：10で混合した混合黒鉛：VGCF：CMC：SBR=100：2：1：1 組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm²）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極 1-7 を製造した。

[0130] （製造例 8）

SMGとSFG15を質量比85：15で混合した混合黒鉛：VGCF：CMC：SBR=100：2：1：1 組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm²）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極 1-8 を製造した。

[0131] （製造例 9）

O-MACとSFG15を質量比85：15で混合した混合黒鉛：VGCF：CMC：SBR=100：2：1：1 組成の水系スラリーを作製し、銅箔に片面塗工（塗工重量 9.8 mg/cm²）し、乾燥後、ロールプレスを行い、負極 1-9 を製造した。

[0132] 〔ラミネート電池（実施例 1-1～1-10、比較例 1-1～1-7）の

製造]

・三元系正極 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)、ユミコア社製) と、アセチレンブラック(デンカ製、デンカブラック)と、グラファイト(日本黒鉛製、SP270)と、PVdF(クレハ製、L#7208)とを100:3:3:3の組成(質量)比で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させスラリーを作製した。作製したスラリーをアルミ箔に片面塗工(塗工重量 $19.8\text{mg}/\text{cm}^2$)し、乾燥後、ロールプレスを行い、正極を製造した。得られた正極を有効面積 12cm^2 にカットした。

・各製造例で得られた負極を有効面積 13.44cm^2 にカットした。なお、使用した負極の種類は以下の表2に示す。

・電解液溶媒としてエチレンカーボネート(EC):エチルメチルカーボネート(EMC)=3:7(体積比)組成の混合溶媒(キシダ化学(株)製)に、 LiFSI (株)日本触媒製)及び LiPF_6 (ステラケミファ(株)製)を含む混合塩組成の電解質塩をそれぞれ濃度が $0.6\text{mol}/\text{L}$ となるように溶解した。前記で得られた溶液に、表2に示す添加剤を表2に示す含有量又は溶存量となるように添加し、1日攪拌することにより非水電解液(以下単に「電解液」ともいう)を調製した。

・カットした正負極に極性導出リードを超音波で溶接し、 $25\mu\text{m}$ のポリエチレン(PE)セパレータで対向させ、ラミネート外装で3方を封止することで、セルを作製した。得られたセルの未封止の1方より表2に示す電解液を $700\mu\text{L}$ 注液し、非水電解液二次電池として、 30mAh のラミネート電池(リチウムイオン電池)を製造した。

・電解液注液後の電池は、 6mA 、3時間の定電流充電を行い、1片を開裂して、再真空封止することでガス抜きを行った。ガス抜き後のセルを 25°C で48時間保管後、以下のコンディショニング条件1で充放電させ、評価用電池を完成させた。

(コンディショニング条件1)

1サイクル目 充電: 3mA 、 4.2V で定電流定電圧充電、 0.3mA 終

止

⇒ 放電：6 mAで放電、2.75 V終止。

2サイクル目 充電：6 mA、4.2 Vで定電流定電圧充電、0.6 mA終

止

⇒ 放電：6 mAで放電、2.75 V終止。

3サイクル目 充電：6 mA、4.2 Vで定電流定電圧充電、0.6 mA終

止

⇒ 放電：30 mAで放電、2.75 V終止。

[0133] [ラミネート電池の評価]

[自己放電容量 (OCV) の測定 (保存特性の評価)]

評価用電池を30 mA、4.2 Vで0.6 mA終止の定電流定電圧充電を行い、満充電状態とした。満充電後の電池の開路電圧 (OCV: Open Circuit Voltage) を測定した (初期OCV)。測定後の電池を60℃で28日間保存した後、25℃で4時間保管後のOCVを測定した (60℃28日後 (保存後) OCV)。これら測定値を用いて、初期OCVと保存後OCVとの差 (ΔV) を自己放電として算出した。その結果を表2に示す。なお、保存後OCVが高いほど、即ち自己放電 (ΔV) が小さいほど、電池の自己放電は抑制される (保存特性に優れる) ことを意味する。

[0134] [45℃300サイクル容量維持率の測定 (充放電サイクル特性の評価)]

評価用電池を、45℃にて、以下の充放電条件 (サイクル条件) で、合計300サイクルのサイクル試験を行った。300サイクル後の容量維持率を以下の数式 (1) :

[数1]

容量維持率 (%) = (300サイクル目の1C容量 / 1サイクル目の1C容量) × 100 …… (1)

に基づいて求めた。その結果を表2に示す。なお、サイクル容量維持率が高いほど、充放電サイクル特性に優れることを意味する。

(サイクル条件)

- ・ 充電：4.2 V、1 C (30 mA) で定電流定電圧充電、0.02 C (0.6 mA) 終止、10分間休止。
- ・ 放電：1 C (30 mA) で定電流 (CC) 放電、2.75 V 終止、10分間休止。

[0135]

[表2]

実施例1 シリーズ	電解液	添加剤	負極	活物質	面積比 D/G比	Gバンド 半値幅 (cm^{-1})	OCV (V)			45°C 300サイクル 容量維持率
							初期 (保存前)	60°C 28日後 (保存後)	自己 放電 (ΔV)	
実施例1-1	(電解質塩 組成) 0.6M LiFSI + 0.6M LiPF ₆ (電解液溶媒 組成) EC/EMC=3/7	VC 0.5%	負極1-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0686	0.1269	88.7
実施例1-2		LiPO ₃ F ₂ 0.5%	負極1-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0562	0.1393	87.4
実施例1-3		CO ₂ 100ppm	負極1-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0684	0.1271	88.6
実施例1-4		VC 0.5%	負極1-5	SMG	1.10	45	4.1955	4.0677	0.1278	89.2
実施例1-5		LiPO ₃ F ₂ 0.5%	負極1-5	SMG	1.10	45	4.1955	4.0544	0.1411	88.3
実施例1-6		CO ₂ 100ppm	負極1-5	SMG	1.10	45	4.1955	4.0672	0.1283	89.3
実施例1-7		VC 0.5%	負極1-6	SMG/SFG15 =95/5	1.10 /0.22	45/21	4.1995	4.0681	0.1314	88.5
実施例1-8		LiPO ₃ F ₂ 0.5%	負極1-6	SMG/SFG15 =95/5	1.10 /0.22	45/21	4.1995	4.0582	0.1413	88.1
実施例1-9		VC 0.5%	負極1-7	SMG/SFG15 =90/10	1.10 /0.22	45/21	4.1995	4.0684	0.1311	87.5
実施例1-10		CO ₂ 100ppm	負極1-7	SMG/SFG15 =90/10	1.10 /0.22	45/21	4.1995	4.0685	0.131	87.7
比較例1-1		---	負極1-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0192	0.1763	85.9
比較例1-2		---	負極1-5	SMG	1.10	45	4.1955	3.9534	0.2421	86.2
比較例1-3		---	負極1-1	MAGE	0.09	20	4.1955	4.0337	0.1618	85.3
比較例1-4		---	負極1-2	SFG15	0.22	21	4.1955	4.0323	0.1632	81.4
比較例1-5		---	負極1-3	SLP50	0.64	25	4.1955	4.0223	0.1732	82.3
比較例1-6		VC 0.5%	負極1-8	SMG/SFG15 =85/15	1.10 /0.22	45/21	4.1955	4.0688	0.1267	84.7
比較例1-7		CO ₂ 100ppm	負極1-8	SMG/SFG15 =85/15	1.10 /0.22	45/21	4.1955	4.069	0.1265	84.9

[0136] [実施例1シリーズの考察]

・ D/G比 (D/Gバンド面積比) が0.7よりも大きい及び/又はGバンド半値幅が28 cm^{-1} よりも大きく結晶性の低い比較的安価な黒鉛 (O-M

AC又はSMG、「第1黒鉛」)を単独で使用した電池(比較例1-1~1-2)は、D/G比が0.7以下及び/又はGバンド半値幅が 28 cm^{-1} 以下の結晶性の高い比較的高価な黒鉛(MAGE、SFG15又はSLP50、「第2黒鉛」)を単独で使用した電池(比較例1-3~1-5)と比較して、 60°C 28日間保存後OCVが低く、自己放電(ΔV)が増加しており、満充電状態からの自己放電が大きいことが確認された。

・特定の添加剤としてVC若しくは LiPO_2F_2 を添加した特定の電解液又は CO_2 を溶存させた特定の電解液と「第1黒鉛」とを併用した電池(実施例1-1~1-6)は、特定の添加剤を含まない従来の電解液と「第2黒鉛」とを併用した電池(比較例1-3~1-5)と比較して、保存後OCVが高く、自己放電が小さいことが確認された。したがって、D/G比が0.7よりも大きい及び/又はGバンド半値幅が 28 cm^{-1} よりも大きく結晶性の低い比較的安価な「第1黒鉛」と LiFSI を含む従来の電解液とを併用した電池の課題であった自己放電を抑制できることが確認された。

・D/G比及び/又はGバンド半値幅が大きい黒鉛ほど、それを備える電池の自己放電が大きい理由について、詳細メカニズムは不明であるが、Dバンドに相当する黒鉛表面で LiFSI が選択的に分解される等の要因が考えられる。

・ LiFSI を含む従来の電解液にVC、 LiPO_2F_2 又は CO_2 を添加・溶存させることで、それを備える電池の自己放電が改善される理由は、添加剤が先に負極で分解され、被膜を形成するためのFSIの分解が抑制されるためと考えられる。

・「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」を含み、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」の総量100質量%に対して「第2黒鉛」を15質量%含有した混合黒鉛を使用した電池(比較例1-6~1-7)は、「第2黒鉛」を5質量%又は10質量%含有した混合黒鉛を使用した電池(実施例1-7~1-10)と比較して、VCを添加した電解液又は CO_2 を溶存させた電解液と併用することで、自己放電は抑制されるものの、 45°C 300サイクル容量維持率が低下し

た。

・この理由として、D/G比が0.7以下及び/又はGバンド半値幅が 28 cm^{-1} 以下の結晶性の高い「第2黒鉛」はリチウム吸蔵能力が低いため、混合黒鉛中の「第2黒鉛」の含有量が増えるにつれて負極の吸蔵能力が低下し、それに起因してサイクル容量維持率が低下したと考えられる。

・一方、混合黒鉛中の「第2黒鉛」の含有量が10質量%以下に規定することで、VC若しくは LiPO_2F_2 を添加した電解液又は CO_2 を溶存させた電解液を使用した電池は、自己放電が抑制するだけでなく、サイクル容量維持率の低下も抑制される、即ち電池の保存特性及び充放電サイクル特性ともに改善することが確認された。

[0137] <実施例2シリーズ>

(負極の製造)

負極1-1~1-9と同様の組成で、塗工重量のみを 10.8 mg/cm^2 に変更した以外は製造例1~9と同様の手法で、負極2-1~2-9をそれぞれ製造した。

[0138] [ラミネート電池(実施例2-1~2-6、比較例2-1~2-4)の製造]

・正極活物質を北京当弁社製の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)に変更した以外は実施例1シリーズと同様の手法で正極を製造した。

・添加剤を表3に示す種類とその含有量又は溶存量に変更したこと以外は実施例1シリーズと同様の手法で非水電解液を調製した。

・得られた正負極を用いて、実施例1シリーズと同様の手法で、 30 mA h のラミネート電池を製造し、上記コンディショニング条件1で充放電させ、評価用電池を完成させた。なお、使用した負極及び電解液の種類は以下の表3に示す。

[0139] [ラミネート電池の評価]

評価用電池を実施例1シリーズと同様にして評価した。

[0140]

[表3]

実施例2 シリーズ	電解液	添加剤	負極	活物質	面積比 D/G比	Gバンド 半値幅 (cm ⁻¹)	OCV (V)			45℃ 300サイクル 容量維持率
							初期 (保存前)	60℃ 28日後 (保存後)	自己 放電 (ΔV)	
実施例2-1	(電解質塩 組成) 0.6M LiFSI + 0.6M LiPF ₆ (電解液溶媒 組成) EC/EMC=3/7	VC 0.5%	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0912	0.1043	89.8
実施例2-2		VC 0.01%	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0902	0.1053	89.7
実施例2-3		LiPO ₂ F ₂ 0.5%	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0907	0.1048	89.2
実施例2-4		LiPO ₂ F ₂ 0.05%	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0902	0.1053	88.7
実施例2-5		CO ₂ 100ppm	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0921	0.1034	90.1
実施例2-6		CO ₂ 30ppm	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0904	0.1051	88.7
比較例2-1		—	負極2-4	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0756	0.1199	85.6
比較例2-2		—	負極2-1	MAGE	0.09	20	4.1955	4.0898	0.1057	86.1
比較例2-3		VC 0.5%	負極2-9	O-MAC/SFG15 =85/15	0.75	31/21	4.1995	4.0922	0.1073	84.1
比較例2-4		負極2-9	O-MAC/SFG15 =85/15	0.75 /0.22	31/21	4.1995	4.0761	0.1234	82.4	

[0141] [実施例2シリーズの考察]

・正極をLiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂に変更しても、「第1黒鉛」を含む負極と、VC若しくはLiPO₂F₂を添加した電解液又はCO₂を溶存させた

電解液とを併用した電池（各実施例）は、保存後OCVが高く、自己放電を抑制できることが確認された。

・また、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」を含む混合黒鉛に関し、実施例1シリーズと同様に、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」の総量100質量%に対して「第2黒鉛」を15質量%含有した混合黒鉛を含む負極を使用した電池では、自己放電は抑制されるものの、45℃300サイクル容量維持率の低下が確認された。

[0142] <実施例3シリーズ>

（負極の製造）

負極1-1～1-9と同様の組成で、塗工重量のみを8.8mg/cm²に変更した以外は製造例1～9と同様の手法で、負極2-1～2-9をそれぞれ製造した。

[0143] [ラミネート電池（実施例3-1～3-3、比較例3-1～3-4）の製造]

・正極活物質を市販のLiFePO₄に変更し、さらにLiFePO₄と、アセチレンブラック（HS-100）と、PVdF（クレハ製、L#7208）とを100：9：6の組成（質量）比で秤量し、NMPに分散させスラリーを作製した。作製したスラリーをアルミ箔に片面塗工（塗工重量20.20mg/cm²）し、乾燥後、ロールプレスを行い、正極を製造した。

・添加剤を表4に示す種類とその含有量又は溶存量に変更したこと以外は実施例1シリーズと同様の手法で非水電解液を調製した。

・得られた正負極を用いて、実施例1シリーズと同様の手法で、25mAhのラミネート電池を製造した。なお、使用した負極及び電解液の種類は以下の表4に示す。

・電解液注液後の電池は、5mA、3時間の定電流充電を行い、1片を開裂して、再真空封止することでガス抜きを行った。ガス抜き後の電池を25℃で48時間保管後、以下のコンディショニング条件2で充放電させ、評価用電池を完成させた。

(コンディショニング条件2)

1 サイクル目 充電: 2.5 mA、3.6 V で定電流定電圧充電、0.25 mA 終止

⇒ 放電: 5 mA で放電、2.0 V 終止。

2 サイクル目 充電: 2.5 mA、3.6 V で定電流定電圧充電、0.5 mA 終止

⇒ 放電: 5 mA で放電、2.0 V 終止。

3 サイクル目 充電: 2.5 mA、3.6 V で定電流定電圧充電、0.5 mA 終止

⇒ 放電: 25 mA で放電、2.0 V 終止。

[0144] [ラミネート電池の評価]

評価用電池を以下の条件 (25°C) で充放電し、初期容量を確認した。

(条件) 充電: 3.6 V、25 mA で定電流定電圧充電、0.5 mA 終止

⇒ 放電: 2.5 mA で2.0 V 終止。

[0145] [自己放電容量 (OCV) の測定 (保存特性の評価)]

初期容量測定済みの電池を25 mA、3.6 V で0.5 mA 終止の定電流定電圧充電を行い、満充電状態としたこと以外は実施例1シリーズと同様の手法で、OCVを測定した。また、60°C 28日後 (保存後) OCVを測定した電池を2.5 mA で2.0 V 終止の定電流放電を行い、60°C 28日間保存後の残存容量を測定した。得られた残存容量と初期容量を用いて、数式 (2) :

[数2]

残存率 (%) = 残存容量 / 初期容量 × 100 . . . (2)

により、残存率を算出した。その結果を表4に示す。残存率が高いということは自己放電容量が少ないことであり、自己放電が抑制されていることを示す。

[0146]

[表4]

実施例3 シリーズ	電解液	添加剤	負極	活物質	面積比 D/G比	Cバンド 半値幅 (cm^{-1})	OCV (V)			容量 残存率 (%)	
							初期 (保存前)	60°C 28日後 (保存後)	自己 放電 (ΔV)		45°C 300サイクル 容量維持率
実施例3-1	(電解質塩 組成) 0.6M LiFSI + 0.6M LiPF ₆ (電解液溶媒 組成) EC/EMC=3/7	VC0.5%	負極3-5	SMG	1.10	45	3.3622	3.3236	0.0386	87.4	74.1
実施例3-2		LiPO ₂ F ₂ 0.5%	負極3-5	SMG	1.10	45	3.3622	3.3211	0.0411	86.8	71.7
実施例3-3		CO ₂ 100ppm	負極3-5	SMG	1.10	45	3.3622	3.3241	0.0381	87.5	73.6
比較例3-1		—	負極3-5	SMG	1.10	45	3.3622	3.3174	0.0448	83.4	60.4
比較例3-2		—	負極3-1	MAGE	0.09	20	3.3622	3.3186	0.0436	83.3	70.4
比較例3-3		VC0.5%	負極3-8	SMG/SFG15 =85/15	1.10 /0.22	45/21	3.3622	3.3244	0.0378	82.4	75.2
比較例3-4	—	負極3-8	SMG/SFG15 =85/15	1.10 /0.22	45/21	3.3622	3.3184	0.0438	80.2	60.9	

[0147] [実施例3シリーズの考察]

・正極をLiFePO₄に変更しても、「第1黒鉛」を含む負極と、VC若し

くは LiPO_2F_2 を添加した電解液又は CO_2 を溶存させた電解液とを併用した電池（各実施例）は、保存後OCVが高く、自己放電を抑制できることが確認された。

・ LiFePO_4 正極は放電電圧が平坦なため、OCVと自己放電（ ΔV ）との関係が明確でない場合がある。そのため、保存中の残存率を確認したところ、各実施例は残存率が高く、自己放電が抑制されていることが確認された。

・また、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」を含む混合黒鉛に関し、実施例1シリーズと同様に、「第1黒鉛」及び「第2黒鉛」の総量100質量%に対して「第2黒鉛」を15質量%含有した混合黒鉛を含む負極を使用した電池では、自己放電は抑制されるものの、 45°C 300サイクル容量維持率の低下が確認された。

[0148] <実施例4シリーズ>

[添加剤の合成・分析]

(^{31}P -NMR分析)

シグマ アルドリッチ製試薬のポリリン酸トリメチルシリル（以下「PPSE-1」ともいう）を ^{31}P -NMRで分析したところ、図6に示すように、ケミカルシフト -28 ppm ～ -33 ppm に出現するピーク（Pt）と、 -35 ppm ～ -41 ppm に出現するピーク（Pm）との2ピークが確認された。2ピークの積分比はPt : Pm = 1.00 : 1.43であった。一方、 -41 ppm ～ -45 ppm に出現するピーク（Pb）は確認されなかった。なお、 ^{31}P -NMR測定は、JEOL（日本電子）製JNM-ECA500を用い、試料管として2重試料管にて測定し、一方の管に加えた H_3PO_4 のリンのピークを 0 ppm としてケミカルシフトを決定した。

[0149] （ポリリン酸トリメチルシリルの合成1）

五酸化ニリン 1.553 g を溶媒の塩化メチレン 10 mL に分散させ、攪拌しながらヘキサメチレンジシロキサン 1.710 g を徐々に滴下した後、室温で1日程度攪拌した。その後、溶媒を留去することにより、ポリリン酸

トリメチルシリル（以下「PPSE-2」ともいう）を合成した。

（³¹P-NMR分析）

合成されたポリリン酸トリメチルシリル（PPSE-2）を³¹P-NMRで前記と同様に分析したところ、図7に示すように、ケミカルシフト-28 ppm~-33 ppmに出現するピーク（Pt）と、-35 ppm~-41 ppmに出現するピーク（Pm）と、-41 ppm~-45 ppmに出現するピーク（Pb）との3ピークが確認された。3ピークの積分比はPt : Pm : Pb = 1.00 : 6.73 : 1.00であった。この分析結果から、PPSE-2は、分岐構造（上記構造式（5-3）で表される分岐構造）が多く含まれるポリリン酸トリメチルシリルであると推定される。

[0150] （ポリリン酸トリメチルシリルの合成2）

五酸化ニリン1.553 gを溶媒のトルエン10 mLに分散させ、攪拌しながらヘキサメチレンジシロキサン1.710 gを徐々に滴下した後、室温で1日程度攪拌した。その後、溶媒を留去することにより、ポリリン酸トリメチルシリル（以下「PPSE-3」ともいう）を合成した。

（³¹P-NMR分析）

合成されたポリリン酸トリメチルシリル（PPSE-3）を³¹P-NMRで前記と同様に分析したところ、図8に示すように、ケミカルシフト-28 ppm~-33 ppmに出現するピーク（Pt）と、-35 ppm~-41 ppmに出現するピーク（Pm）と、-41 ppm~-45 ppmに出現するピーク（Pb）との3ピークが確認された。3ピークの積分比はPt : Pm : Pb = 1.00 : 6.51 : 0.81であった。この分析結果から、PPSE-3は、分岐構造（上記構造式（5-3）で表される分岐構造）が多く含まれるポリリン酸トリメチルシリルであると推定される。

[0151] （ポリリン酸エチルの合成）

五酸化ニリン10 g、溶媒のクロロホルム10 g及びジエチルエーテル20 gを試験管に入れ、3日間、900 rpm、35℃で攪拌した。その後、エバポレーターで溶媒を留去し、24時間真空乾燥を行うことにより、ポリ

リン酸エチル（以下「PPE」ともいう）を合成した。

（³¹P-NMR分析）

合成されたポリリン酸エチル（PPE）を³¹P-NMRで前記と同様に分析したところ、ケミカルシフト-12 ppm~-15 ppmに出現するピーク（Pt）と、-25 ppm~-31 ppmに出現するピーク（Pm）と、-39 ppm~-46 ppmに出現するピーク（Pb）との3ピークが確認された。3ピークの積分比はPt : Pm : Pb = 1.00 : 3.59 : 0.42であった。この分析結果から、PPEは、分岐構造（上記構造式（5-3）で表される分岐構造においてTMSがエチル基である構造）が多く含まれるポリリン酸エチルであると推定される。

[0152] （ポリリン酸(トリイソプロピルシリル)の合成)

テトラヒドロフラン30 mLに臭化インジウム（III）0.53 gを溶解させた後にトリイソプロピルシラン4.75 gを加え、室温にて1日攪拌し、反応を行った。反応後の溶液にヘキサン30 mLを加えて静置すると2層に分離した。分液回収した上層を減圧濃縮して無色の液体であるヘキサイソプロピルジシロキサン4.01 gを得た。続いて、ジクロロメタン10 mLに五酸化リン1.55 gと前記で得られたヘキサイソプロピルジシロキサン1.70 gを加え、35℃で3日間攪拌し、反応を行った。反応後の溶液をろ過し、減圧濃縮することにより、粘稠性の液体としてポリリン酸(トリイソプロピルシリル)〔以下「PPSE(TIPS)」ともいう〕2.10 gを合成した。

[0153] （ポリリン酸〔(tert-ブチル)ジメチルシリル〕の合成)

PPSE(TIPS)の合成時に用いたトリイソプロピルシランをtert-ブチルジメチルシランに変更したこと以外は当該合成時と同様の手順を行うことにより、ポリリン酸〔(tert-ブチル)ジメチルシリル〕（以下「PPSE(TBDMS)」ともいう）を合成した。

[0154] 〔ラミネート電池（実施例4-1~4-9、比較例4-1~4-2）の製造〕

・正極活物質を北京当弁社製の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) に変更し、塗工重量 15.7 mg/cm^2 に変更した以外は実施例1シリーズと同様の手法で正極を製造した。

・実施例2シリーズで製造された負極2-1又は2-5を用いた。

・添加剤を表5及び6に示す種類とその含有量又は溶存量に変更したこと以外は実施例1シリーズと同様の手法で非水電解液を調製した。

・得られた正負極を用いて、実施例1シリーズと同様の手法で、 30 mAh のラミネート電池を製造した。なお、使用した負極及び電解液の種類は以下の表5及び6に示す。

・電解液注液後の電池は、真空封止して 25°C で 3 mA 、3時間の定電流充電を行った。その後、常温で2日間放置し、ラミネート外装の1片を開裂し、再度真空封止を行うガス抜きを行った。ガス抜き後、以下のコンディショニング条件3で充放電し、評価用電池を完成させた。

(コンディショニング条件3)

1サイクル目 充電： 3 mA 、 4.2 V で定電流定電圧充電、 0.3 mA 終止

⇒ 放電： 6 mA で放電、 2.75 V 終止。

2サイクル目 充電： 15 mA 、 4.2 V で定電流定電圧充電、 0.6 mA 終止

⇒ 放電： 6 mA で放電、 2.75 V 終止。

3サイクル目 充電： 15 mA 、 4.2 V で定電流定電圧充電、 0.6 mA 終止

⇒ 放電： 30 mA で放電、 2.75 V 終止。

4サイクル目 充電： 15 mA 、 4.2 V で定電流定電圧充電、 0.6 mA 終止

⇒ 放電： 60 mA で放電、 2.75 V 終止。

[0155] [ラミネート電池の評価]

[自己放電容量 (OCV) の測定 (保存特性の評価)]

コンディショニング後の電池を、充放電試験装置を用い、30 mA (1 C)、4.2 V、0.6 mA 終止の定電流定電圧充電を行い、満充電状態とした。満充電後の電池を、それぞれ、60°Cで28日間又は80°Cで14日間保存した後、25°Cで6時間以上放置（保管）したこと以外は実施例1シリーズと同様の手法で、OCVを測定した。その結果を表5及び6に示す。

[0156] 〔遷移金属の検出量〕

OCV測定後の電池を放電し、その後に解体して取り出したPEセパレータ及び負極をEMC50 mLで洗浄し、乾燥させた。続いて、集電体（銅箔）から剥離した負極合材（負極活物質）を1 gの硝酸に24時間浸漬し溶解させた。その後、当該硝酸にPEセパレータも24時間浸漬させた。得られた硝酸溶液をろ過し、超純水で希釈して測定用試料を調製した。測定用試料をICP発光分光分析装置（（株）島津製作所製）で分析することにより、測定用試料中の（電池（セル）当たりの）ニッケル（Ni）量を検出した。その結果を表5及び6に示す。

[0157]

[表5]

実施例4 シリーズ (1)	電解液	添加剤	負極	活物質	面積比 D/G比	Gバンド 半値幅 (cm^{-1})	OCV (V)			Ni検出量 ($\mu\text{g}/\text{セル}$)
							初期 (保存前)	60°C 28日後 (保存後)	自己 放電 (ΔV)	
実施例4-1	(電解質塩 組成) 0.6M LiFSI +	PPSE-1 0.5%	負極2-5	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0907	0.1048	16.3
実施例4-2		PPSE-2 0.5%					4.1955	4.0913	0.1042	15.1
実施例4-3		PPSE-3 0.5%					4.1955	4.0914	0.1041	14.9
実施例4-4		PPE 0.5%					4.1955	4.0902	0.1053	15.6
実施例4-5	0.6M LiFSI +	PPSE(TIPS) 0.5%	負極2-5	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0911	0.1044	15.8
実施例4-6	0.6M LiPF ₆	PPSE(TBDMS) 0.5%					4.1955	4.0910	0.1045	16.0
実施例4-7	(電解液溶媒 組成)	VC 0.5%					4.1995	4.0912	0.1083	17.2
実施例4-8	EC/EMC=3/7	LiPO ₂ F ₂ 0.5%					4.1995	4.0907	0.1088	17.8
実施例4-9		CO ₂ 1000ppm					4.1995	4.0931	0.1064	17.6
比較例4-1		—	負極2-5	O-MAC	0.75	31	4.1995	4.0756	0.1239	27.2
比較例4-2		—	負極2-1	MAGE	0.09	20	4.1955	4.0898	0.1057	21.2

[0158]

[表6]

実施例4 シリーズ (2)	電解液	添加剤	負極	活物質	面積比 D/G比	Gバンド 半値幅 (cm^{-1})	OCV (V)			Ni検出量 ($\mu\text{g}/\text{セル}$)
							初期 (保存前)	80°C 14日後 (保存後)	自己 放電 (ΔV)	
実施例4-1	(電解質塩 組成) 0.6M LiFSI + 0.6M LiPF ₆ (電解液溶媒 組成) EC/EMC=3/7	PPSE-1 0.5%	負極2-5	O-MAC	0.75	31	4.1955	4.0177	0.1778	54.3
実施例4-2		PPSE-2 0.5%					4.1955	4.0191	0.1764	50.6
実施例4-3		PPSE-3 0.5%					4.1955	4.0188	0.1767	50.2
実施例4-4		PPE 0.5%					4.1955	4.0166	0.1789	55.7
実施例4-5		PPSE(TIPS) 0.5%					4.1955	4.0173	0.1782	53.8
実施例4-6		PPSE(TBDMS) 0.5%					4.1955	4.0168	0.1787	56.2
実施例4-7		VC 0.5%					4.1995	4.0161	0.1834	58.8
実施例4-8		LiPO ₂ F ₂ 0.5%					4.1995	4.0155	0.1840	60.2
実施例4-9		CO ₂ 1000ppm					4.1995	4.0152	0.1843	58.4
比較例4-1	—	—	負極2-5	O-MAC	0.75	31	4.1995	4.0071	0.1924	89.8
比較例4-2	—	—	負極2-1	MAGE	0.09	20	4.1955	4.0102	0.1853	69.9

[0159] [実施例4シリーズの考察]

・添加剤なしの電解液では、D/G比が0.7以下（又はGバンド半値幅が 28cm^{-1} 以下）の「第2黒鉛」を含む負極を用いた電池（比較例4-2）

と比較して、D/G比が0.7よりも大きい（又はGバンド半値幅が 28 cm^{-1} よりも大きい）「第1黒鉛」を含む負極を用いた電池（比較例4-1）は自己放電（ ΔV ）が増加したが、電解液に表5及び6に示す各種添加剤を添加することで（各実施例）、 60°C で28日間保存中の自己放電だけではなく、 80°C で14日間保存中の自己放電も抑制されることが確認された。また、副反応によるNi溶出量も低減することが確認された。具体的には、以下のとおりである。

- ・電解液にポリリン酸トリメチルシリル（PPSE-1）を添加することにより、「第1黒鉛」を含む負極を用いても、「第2黒鉛」を含む負極を用いた場合よりも、 60°C で28日間保存及び 80°C で14日間保存中の自己放電が抑制されることが確認された。また、PPSE-1の添加により、ICP分析によるNi検出量が低減していることから、正極からのNi溶出が抑制されていることが確認された。

- ・分岐構造が多く含まれるポリリン酸トリメチルシリル（PPSE-2、PPSE-3）を用いる場合も、市販品のポリリン酸トリメチルシリル（PPSE-1）と同様の傾向を示した。換言すると、電解液にPPSE-2又はPPSE-3を添加することにより、 60°C で28日間保存及び 80°C で14日間保存中の自己放電が抑制され、Ni検出量が低減することが確認された。以下の理由は不明であるが、分岐構造を示すピーク（Pb）があるPPSE-2及びPPSE-3は、PbピークがみられないPPSE-1よりもNi検出量が少なく、正極からのNi溶出がより一層抑制されていることが確認された。それに伴って自己放電が改善したと考えられる。

- ・分岐構造が多く含まれるポリリン酸エチル（PPE）を用いてもポリリン酸トリメチルシリル（PPSE-1）と同様の傾向を示した。換言すると、電解液にPPEを添加することにより、 60°C で28日間保存及び 80°C で14日間保存中の自己放電が抑制され、Ni検出量が低減することが確認された。

- ・ポリリン酸(トリイソプロピルシリル)〔PPSE(TIPS)〕又はポリ

リン酸 [(tert-ブチル)ジメチルシリル] (PPSE (TBDMS)) を用いてもポリリン酸トリメチルシリル (PPSE-1) と同様の傾向を示した。換言すると、電解液にPPSE (TIPS) 又はPPSE (TBDMS) を添加することにより、60℃で28日間保存及び80℃で14日間保存中の自己放電が抑制され、Ni検出量が低減することが確認された。

請求の範囲

[請求項1]

電解質塩として一般式（1）で表されるスルホニルイミド化合物と、電解液溶媒として鎖状カーボネート系溶媒及び飽和環状カーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種のカーボネート系溶媒とを含み、且つ添加剤として二酸化炭素（ CO_2 ）、一酸化炭素（ CO ）、炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）及び炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）からなる群より選択される少なくとも一種の炭酸成分を溶存している、並びに／又は不飽和環状カーボネート系化合物、一般式（4）で表される化合物及び一般式（5）で表されるリン原子含有化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む非水電解液と、

負極活物質としてラマン分光測定で分析したDバンド及びGバンドのピーク面積比（D/G比）が0.7よりも大きい第1黒鉛を含み、且つ該D/G比が0.7以下である第2黒鉛を該第1黒鉛及び該第2黒鉛の総量100質量%に対して0質量%以上10質量%以下含む負極と、

正極とを備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

$\text{LiN}(\text{RSO}_2)(\text{FSO}_2)$ （Rはフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のフルオロアルキル基を示す。）・・・（1）

MPO_cF_d （M：アルカリ金属元素、 $c: 1 \leq c \leq 3$ 、 $d: 1 \leq d \leq 3$ ）・・・（4）

$[-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^1)\text{O}-]_n$ ・・・（5）

（式（5）中、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基（置換基を有していてもよい）、炭素数1～6のフルオロアルキル基（置換基を有していてもよい）、アリール基（置換基を有していてもよい）、シリル基（置換基を有していてもよい）、アルカリ金属原子、オニウム塩又は水素原子を示し、 n は2以上を示す。）

[請求項2]

電解質塩として一般式（1）で表されるスルホニルイミド化合物と

、電解液溶媒として鎖状カーボネート系溶媒及び飽和環状カーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも一種のカーボネート系溶媒とを含み、且つ添加剤として二酸化炭素 (CO_2)、一酸化炭素 (CO)、炭酸水素イオン (HCO_3^-) 及び炭酸イオン (CO_3^{2-}) からなる群より選択される少なくとも一種の炭酸成分を溶存している、並びに／又は不飽和環状カーボネート系化合物、一般式 (4) で表される化合物及び一般式 (5) で表されるリン原子含有化合物からなる群より選択される少なくとも一種を含む非水電解液と、

負極活物質としてラマン分光測定で分析したGバンド半値幅が 28 cm^{-1} よりも大きい第1黒鉛を含み、且つGバンド半値幅が 28 cm^{-1} 以下である第2黒鉛を該第1黒鉛及び該第2黒鉛の総量100質量%に対して0質量%以上10質量%以下含む負極と、

正極とを備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

$\text{LiN}(\text{RSO}_2)(\text{FSO}_2)$ (Rはフッ素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数1~6のフルオロアルキル基を示す。) . . . (1)

MPO_cF_d (M: アルカリ金属元素、 $c: 1 \leq c \leq 3$ 、 $d: 1 \leq d \leq 3$) . . . (4)

$[-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^1)\text{O}-]_n$. . . (5)

(式(5)中、 R^1 は炭素数1~6のアルキル基(置換基を有していてもよい)、炭素数1~6のフルオロアルキル基(置換基を有していてもよい)、アリール基(置換基を有していてもよい)、シリル基(置換基を有していてもよい)、アルカリ金属原子、オニウム塩又は水素原子を示し、 n は2以上を示す。)

[請求項3] 上記一般式(1)で表されるスルホニルイミド化合物は $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解液二次電池。

[請求項4] 上記不飽和環状カーボネート系化合物はビニレンカーボネートを含

むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

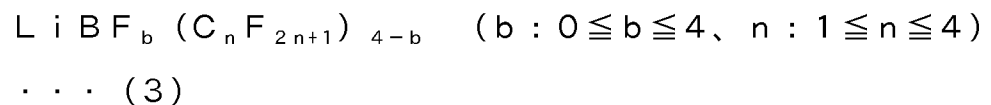
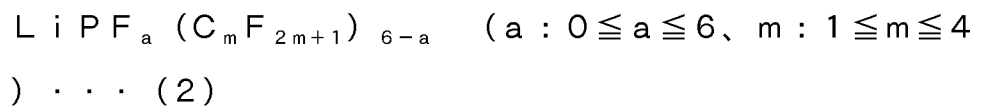
[請求項5] 上記一般式 (4) で表される化合物は $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 及び LiPO_2F_2 からなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

[請求項6] 上記一般式 (5) で表される化合物はポリリン酸トリメチルシリル、ポリリン酸エチル、ポリリン酸 (トリイソプロピルシリル) 及びポリリン酸 [(tert-ブチル) ジメチルシリル] からなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

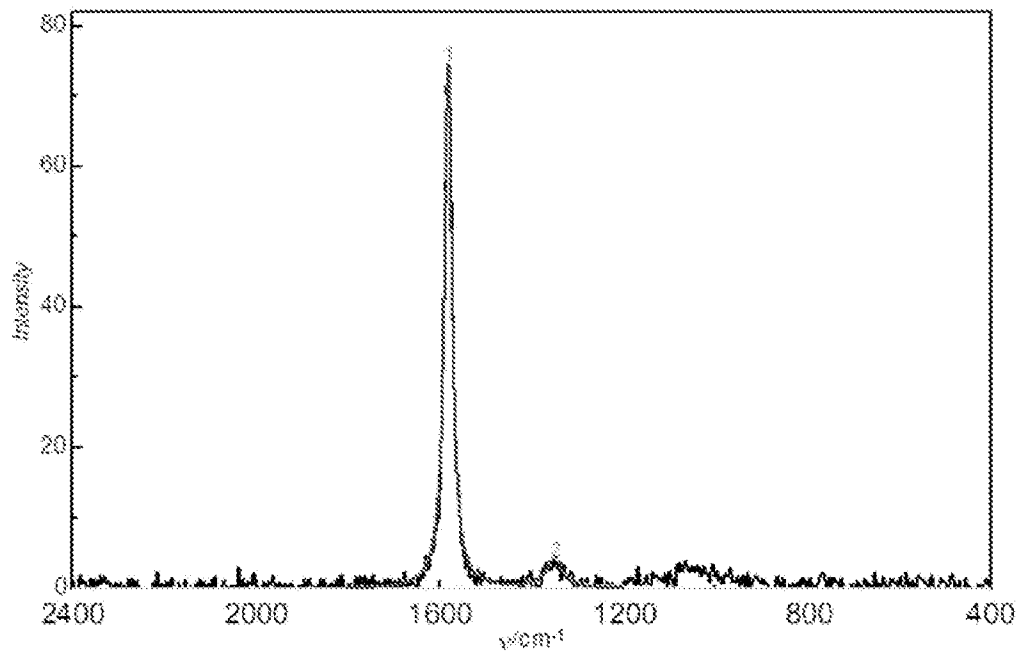
[請求項7] 上記添加剤は上記一般式 (5) で表されるリン原子含有化合物を含み、

上記一般式 (5) で表される化合物はポリリン酸トリメチルシリル、ポリリン酸エチル、ポリリン酸 (トリイソプロピルシリル) 及びポリリン酸 [(tert-ブチル) ジメチルシリル] からなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。

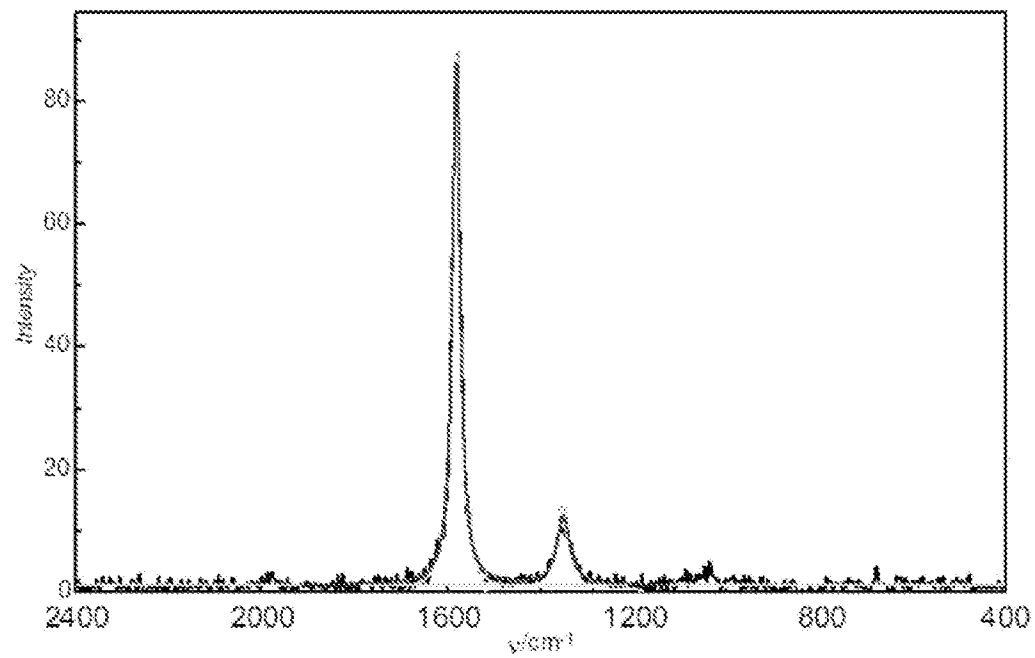
[請求項8] 上記電解質塩は一般式 (2) で表される化合物、一般式 (3) で表される化合物及び LiAsF_6 からなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。



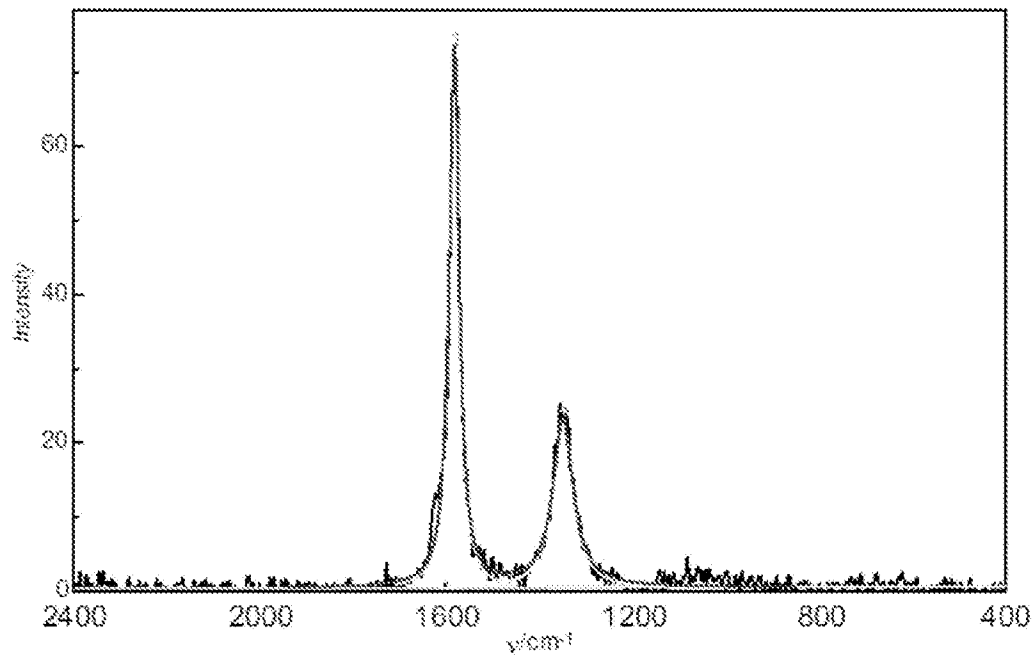
[圖1]



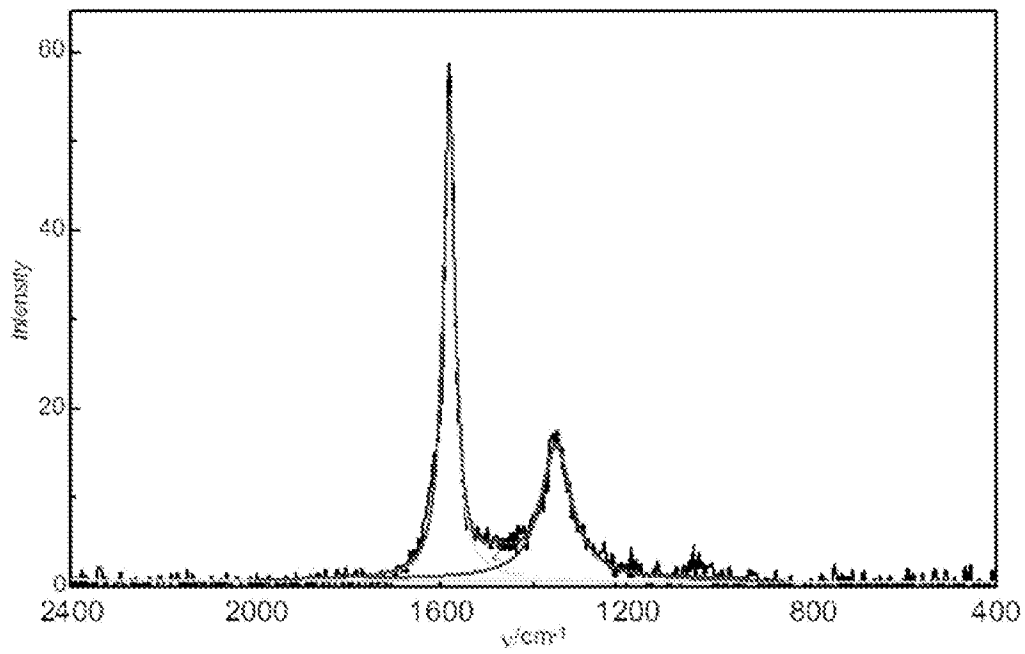
[圖2]



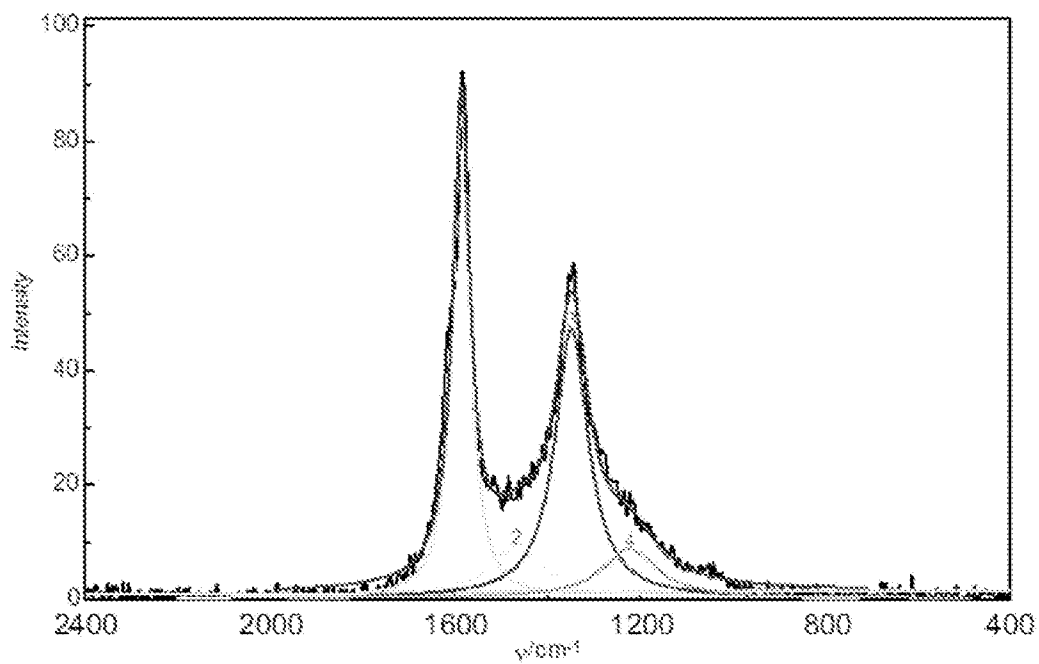
[図3]



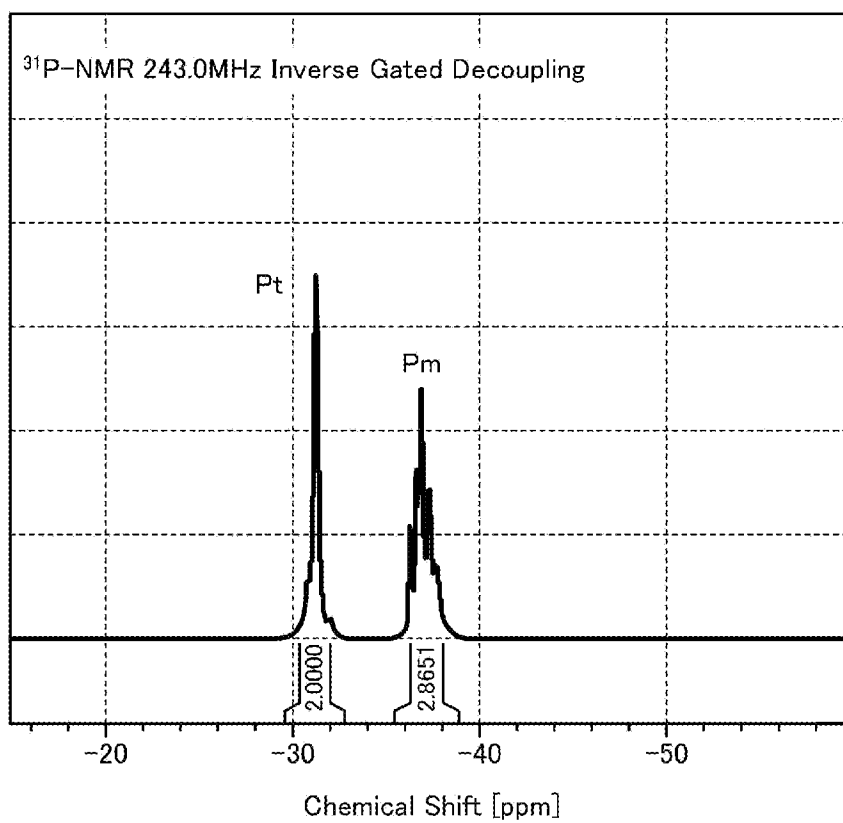
[図4]



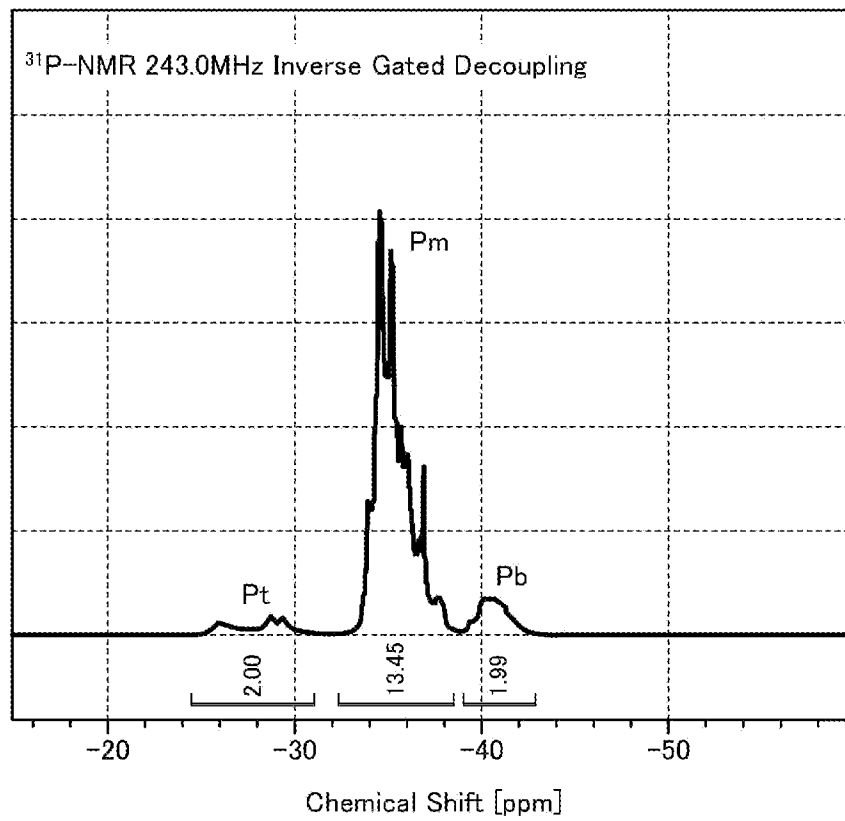
[圖5]



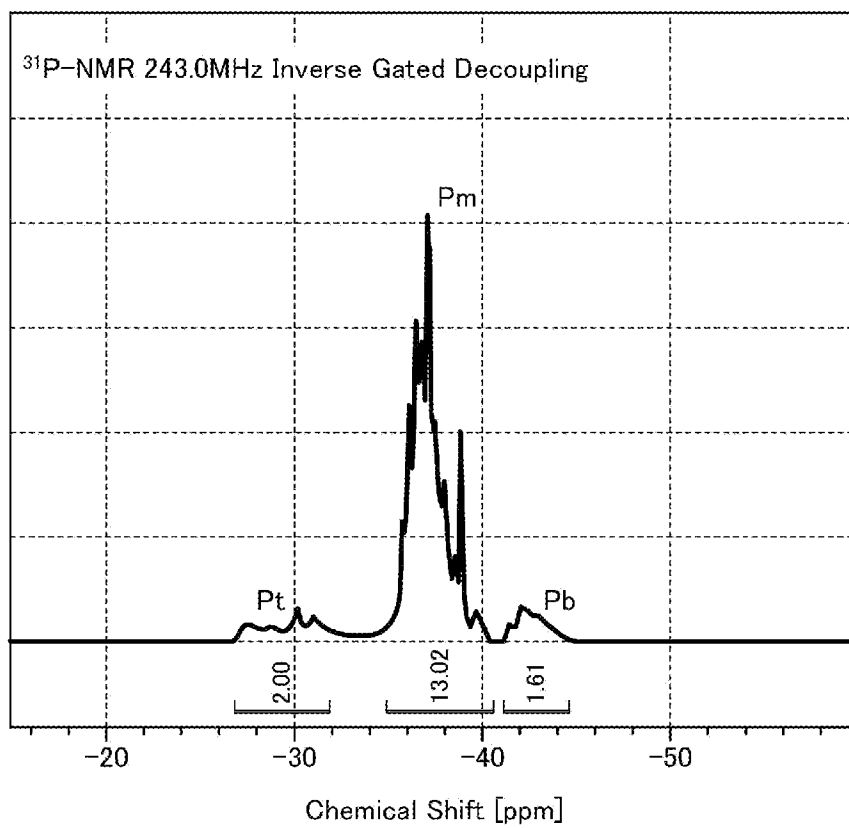
[圖6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0568</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0569</i> (2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569; H01M10/0567; H01M4/587; H01M4/36 D		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/36; H01M4/587; H01M10/052-10/0587		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2022/065198 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 31 March 2022 (2022-03-31) claims, paragraphs [0126], [0166]-[0295]	1-6, 8
Y		1-8
P, Y	WO 2022/239807 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 November 2022 (2022-11-17) claims 1, 7, paragraphs [0086], [0316]-[0355]	1-8
A	JP 2016-192401 A (ASAHI KASEI CORP.) 10 November 2016 (2016-11-10) claims, paragraphs [0027], [0028]	1-8
A	KR 10-2017-0000903 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 January 2017 (2017-01-04) claims	1-8
A	WO 2016/209840 A2 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 29 December 2016 (2016-12-29) claims	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 15 December 2023		Date of mailing of the international search report 26 December 2023
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/038691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/065198	A1	31 March 2022	EP 4207383 A1 claims, paragraphs [0125], [0161]-[0264] CN 116097470 A KR 10-2023-0061509 A	

WO	2022/239807	A1	17 November 2022	(Family: none)	

JP	2016-192401	A	10 November 2016	(Family: none)	

KR	10-2017-0000903	A	04 January 2017	(Family: none)	

WO	2016/209840	A2	29 December 2016	US 2016/0372788 A1 US 2017/0244130 A1 US 2018/0309158 A1 CN 108064425 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569; H01M10/0567; H01M4/587; H01M4/36 D</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/36; H01M4/587; H01M10/052-10/0587</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022/065198 A1 (株式会社日本触媒) 31.03.2022 (2022 - 03 - 31) 請求の範囲、段落0126、0166～0295</td> <td>1-6, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>P, Y</td> <td>WO 2022/239807 A1 (株式会社日本触媒) 17.11.2022 (2022 - 11 - 17) 請求項1、7、段落0086、0316～0355</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-192401 A (旭化成株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) 特許請求の範囲、段落0027、0028</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2017-0000903 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04.01.2017 (2017 - 01 - 04) 請求の範囲</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/209840 A2 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 29.12.2016 (2016 - 12 - 29) 請求の範囲</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			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 2022/065198 A1 (株式会社日本触媒) 31.03.2022 (2022 - 03 - 31) 請求の範囲、段落0126、0166～0295	1-6, 8	Y		1-8	P, Y	WO 2022/239807 A1 (株式会社日本触媒) 17.11.2022 (2022 - 11 - 17) 請求項1、7、段落0086、0316～0355	1-8	A	JP 2016-192401 A (旭化成株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) 特許請求の範囲、段落0027、0028	1-8	A	KR 10-2017-0000903 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04.01.2017 (2017 - 01 - 04) 請求の範囲	1-8	A	WO 2016/209840 A2 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 29.12.2016 (2016 - 12 - 29) 請求の範囲	1-8
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 2022/065198 A1 (株式会社日本触媒) 31.03.2022 (2022 - 03 - 31) 請求の範囲、段落0126、0166～0295	1-6, 8																					
Y		1-8																					
P, Y	WO 2022/239807 A1 (株式会社日本触媒) 17.11.2022 (2022 - 11 - 17) 請求項1、7、段落0086、0316～0355	1-8																					
A	JP 2016-192401 A (旭化成株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) 特許請求の範囲、段落0027、0028	1-8																					
A	KR 10-2017-0000903 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04.01.2017 (2017 - 01 - 04) 請求の範囲	1-8																					
A	WO 2016/209840 A2 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 29.12.2016 (2016 - 12 - 29) 請求の範囲	1-8																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15. 12. 2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26. 12. 2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>▲辻▼ 弘輔 4X 3239</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>																						

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/JP2023/038691

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/065198	A1	31.03.2022	EP 4207383 A1 請求の範囲、段落012 5、0161~0264 CN 116097470 A KR 10-2023-0061509 A	
WO	2022/239807	A1	17.11.2022	(ファミリーなし)	
JP	2016-192401	A	10.11.2016	(ファミリーなし)	
KR	10-2017-0000903	A	04.01.2017	(ファミリーなし)	
WO	2016/209840	A2	29.12.2016	US 2016/0372788 A1 US 2017/0244130 A1 US 2018/0309158 A1 CN 108064425 A	