

## (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  
2015年4月2日(02.04.2015)

(10) 国際公開番号

WO 2015/045393 A1

## (51) 国際特許分類:

*H01M 10/0568* (2010.01)   *H01M 4/66* (2006.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)   *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/133* (2010.01)   *H01M 10/0569* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)

## (21) 国際出願番号:

PCT/JP2014/004917

## (22) 国際出願日:

2014年9月25日(25.09.2014)

## (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 2013-198281 2013年9月25日(25.09.2013) JP  
 特願 2013-198286 2013年9月25日(25.09.2013) JP  
 特願 2014-065804 2014年3月27日(27.03.2014) JP  
 特願 2014-106727 2014年5月23日(23.05.2014) JP  
 特願 2014-186351 2014年9月12日(12.09.2014) JP  
 特願 2014-186352 2014年9月12日(12.09.2014) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京大学( THE UNIVERSITY OF TOKYO ) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 淳夫(YAMADA, Atsuo); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 山田 裕貴(YAMADA, Yuki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 中垣 佳浩(NAKAGAKI, Yoshihiro); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 河合 智之(KAWAI, Tomoyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 間瀬 浩平(MASE, Kohei); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 長谷川 雄紀(HASEGAWA, Yuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 三好 学(MIYOSHI,

Manabu); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 合田 信弘(GODA, Nobuhiro); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 佐々木 博之(SASAKI, Hiroyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 福本 武文(FUKUMOTO, Takefumi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 共立(KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).

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

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

## 添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

## (54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which has excellent battery characteristics, while having an SEI coating film that has a special structure. An electrolyte solution which contains an organic solvent having a hetero element and a salt wherein an alkali metal, an alkaline earth metal or aluminum serves as cations, and which satisfies  $I_s > I_o$  is used as the electrolyte solution of the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention, and a coating film containing S and O and having an S=O structure is formed on the surface of the positive electrode and/or the surface of the negative electrode. Alternatively, the above-described electrolyte solution is used in the nonaqueous electrolyte secondary battery of the present invention, and a binder that is composed of a polymer having a hydrophilic group is used as a binder for the negative electrode.

(57) 要約: 特殊構造のSEI皮膜を持ち、電池特性に優れる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。非水電解質二次電池の電解液として、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとともにアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとする塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒と、を含むとともに  $I_s > I_o$  である電解液を用い、かつ、正極および/または負極の表面に、S=O構造を有するS, O含有皮膜が形成されるようにする。または、上記電解液を用い、かつ、負極用の接着剤として親水基を有するポリマーからなる接着剤を用いる。

## 明細書

### 発明の名称：非水電解質二次電池

#### 技術分野

[0001] 本発明は非水電解質二次電池に関する。

#### 背景技術

[0002] 非水電解質二次電池における負極および正極の表面には、皮膜が生成することが知られている。この皮膜はS E I (Solid Electrolyte Interphase)とも呼ばれ、電解液の還元分解物等で構成される（例えば、特許文献1参照）。以下、場合に応じて、この皮膜をS E I皮膜と略する。

[0003] 負極表面および正極表面のS E I皮膜は、リチウムイオン等の電荷担体の通過を許容する。また、例えば負極表面のS E I皮膜は、負極表面と電解液との間に存在し、電解液の更なる還元分解抑制に寄与すると考えられている。特に黒鉛やS i系の負極活性物質を用いた低電位負極には、S E I皮膜が必須だとされている。

[0004] S E I皮膜が存在することで電解液の継続的な分解が抑制されれば、サイクル経過後の電池の放電特性（以下、サイクル特性と呼ぶ）を向上させ得ると考えられる。しかしその一方で、従来の非水電解質二次電池において、負極表面および正極表面のS E I皮膜は必ずしも電池特性の向上に寄与するとは言えなかった。したがって、電池特性の更なる向上を可能にするS E I皮膜を持つ非水電解質二次電池の開発が望まれている。

[0005] 他方、例えばリチウムイオン二次電池は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。リチウムイオン二次電池は、現在、主として携帯電子機器、ノートパソコン、電気自動車用の電源として用いられ、より小型・軽量の二次電池が求められている。特に自動車用途においては、大電流でリチウムイオン二次電池の充放電を行う必要があるため、高い入出力特性を有するリチウムイオン二次電池の開発が求められている。

リチウムイオン二次電池は、リチウム(Li)を吸蔵および放出することができる活物質を正極および負極にそれぞれ有する。そして、両極間に封入された電解液内をリチウムイオンが移動することによって動作する。入出力特性等、リチウムイオン二次電池の電池特性を向上するには、正極および／または負極に用いられている活物質や結着剤の改良、電解液の改良などが必要となる。

[0006] リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、デンドライト析出の問題を回避するために黒鉛などの炭素材料が広く用いられている。このような負極活物質にリチウムイオンを可逆的に挿入および脱離させるために、一般的な電解液には環状エステルや鎖状エステルなど非水系のカーボネート系溶媒が用いられている。しかしカーボネート系溶媒を用いた従来の電解液においては、リチウムイオン二次電池の入出力特性の一種であるレート特性を大幅に向上させることは困難だとされていた。すなわち下記の非特許文献1～3に記載されているように、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒を用いたリチウムイオン二次電池においては反応抵抗が大きい。このため、レート容量特性の改良のためには抜本的な電解液の溶媒組成の見直しが必要とされている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-19027号公報

特許文献2：特開2007-115671号公報

特許文献3：特開2003-268053号公報

特許文献4：特開2006-513554号公報

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：T. Abe et al., J. Electrochem. Soc., 151, A1120-A1123 (2004).

非特許文献2：T. Abe et al., J. Electrochem. Soc., 152, A2151-A2154 (2005).

非特許文献3：Y. Yamada et al., Langmuir, 25, 12766–12770 (2009).

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記事情を考慮してなされたものであり、電池特性に優れる非水電解質二次電池を得ることを解決すべき課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 非水電解質二次電池における負極および正極の表面には、皮膜が生成することが知られている。この皮膜はSEI (Solid Electrolyte Interphase)とも呼ばれ、電解液の還元分解物等で構成される。例えば、特開2007-19027号公報にも、この皮膜のことが紹介されている。以下、場合に応じて、この皮膜をSEI皮膜と略する。

[0011] 負極表面および正極表面のSEI皮膜は、リチウムイオン等の電荷担体の通過を許容する。また、例えば負極表面のSEI皮膜は、負極表面と電解液との間に存在し、電解液の更なる還元分解抑制に寄与すると考えられている。特に黒鉛やSi系の負極活性物質を用いた低電位負極には、SEI皮膜が必須だとされている。

[0012] SEI皮膜が存在することで電解液の継続的な分解が抑制されれば、サイクル経過後の電池の放電特性（以下、サイクル特性と呼ぶ）を向上させ得ると考えられる。しかしその一方で、従来の非水電解質二次電池において、負極表面および正極表面のSEI皮膜は必ずしも電池特性の向上に寄与することは言えなかった。したがって、電池特性の更なる向上を可能にするSEI皮膜を持つ非水電解質二次電池の開発が望まれている。

[0013] 本発明の発明者等は、鋭意研究の結果、従来の非水電解質二次電池においては、SEI皮膜の組成、構造、厚さによってはリチウムイオン等の電荷担体の通過性が充分でなく、SEI皮膜が非水電解質二次電池の反応抵抗増大（例えば入出力特性の低下）の原因となり得ることを見出した。そして、電解液の継続的な分解を抑制可能であり、かつ、電荷担体の透過性にも優れた

S E I 皮膜を持つ非水電解質二次電池の開発を目標とし、さらなる研究を進めた。その結果、特殊な電解液を用いる非水電解質二次電池において、負極表面には当該電解液に由来する特殊構造のS E I 皮膜が生成することを見出した。さらに、正極表面にもまた当該電解液に由来する特殊構造のS E I 皮膜が生成することを見出した。そして、当該電解液と当該電解液に由来する特殊構造のS E I 皮膜とを持つ非水電解質二次電池が、寿命や入出力特性等の電池特性に優れることを見出した。

- [0014] すなわち、上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池（1）は、  
正極と電解液と負極とを含み、  
前記電解液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとするとともにアニオンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含む塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、  
前記電解液の振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒本来のピークの強度を1〇とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を1sとした場合、1s>1〇であり、  
前記負極の表面に、S=O構造を有するS、O含有皮膜が形成されているものである。
- [0015] また、上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池（1）は、  
正極と電解液と負極とを含み、  
前記電解液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとするとともにアニオンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含む塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、  
前記電解液の振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒本来のピークの強度を1〇とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を1sとした場合、1s>1〇であり、  
前記負極の表面と前記正極の表面のうちの少なくとも前記正極の表面に、S=O構造を有するS、O含有皮膜が形成されているものである。
- [0016] このような非水電解質二次電池（1）は、負極表面および／または正極表

面に特殊構造のS E I皮膜、つまりS, O含有皮膜を持ち、電池特性に優れる。

[0017] 他方、一般的な負極は、負極活物質と結着剤とを含むスラリーを集電体に塗布し、乾燥することにより作製される。結着剤には負極活物質間の結着および活物質と集電体間の結着を担う役割や、負極活物質を覆い保護する役割がある。

[0018] 従来使用されている負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）などの含フッ素系ポリマー、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの水溶性セルロース誘導体、ポリアクリル酸などがある。例えば上記した特許文献2には、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸よりなる群から選ばれるポリマーを含有し、そのポリマーは酸無水物基を含むリチウムイオン二次電池用負極が記載されている。また上記した特許文献3には、アクリル酸とメタクリル酸とを共重合させて得られるポリマーを負極用結着剤または正極用結着剤として用いることが記載されている。さらに上記した特許文献4には、アクリルアミドとアクリル酸とイタコン酸とを共重合させて得られるポリマーを負極用結着剤または正極用結着剤として用いることが記載されている。

[0019] 上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池（2）の特徴は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとする塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒体本来のピークの強度を1〇とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を1sとした場合、1s>1〇である電解液と、親水基を有するポリマーからなる結着剤を含む負極活物質層をもつ負極と、を具備することにある。

[0020] 本発明の非水電解質二次電池（2）は、負極用の結着剤として親水基を有するポリマーを用いるとともに、電解液として本発明の電解液を用いたものである。負極用の結着剤としてポリフッ化ビニリデンなどのポリマーを用いた場合には、同じ本発明の電解液を用いても、レート特性の向上とサイクル

特性の向上とを両立するのは困難であった。しかし、負極用結着剤として親水基を有するポリマーからなる結着剤を用いることで、レート特性の向上とサイクル特性の向上との両立が可能となる。その理由として、例えば非水電解質二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、結着剤に含まれるカルボキシル基などの極性基がリチウムイオンを引きつけるため、濃度過電圧が支配的となる高レート側で負荷特性が向上することが考えられる。また結着剤による活物質保護作用によってサイクル特性が向上すると考えられる。

[0021] つまり、このような非水電解質二次電池（2）によると、電解液と結着剤との最適な組み合わせによってレート容量特性の向上を図るとともに、サイクル特性も改良することができる。

[0022] 以下、必要に応じて、「アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとする塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒本来のピークの強度を10とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を1sとした場合、 $|s > 10$ である電解液」を、「本発明の電解液」ということがある。

さらに、上記した本発明の電解液のなかで、塩のアニオンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含むものを、特に、「電解液（1）」または「本発明の電解液（1）」ということがある。本発明の電解液（1）は本発明の電解液の一種であり、上記非水電解質二次電池（1）に含まれる。勿論、非水電解質二次電池（2）が本発明の電解液（1）を含んでも良い。

さらに、必要に応じて、非水電解質二次電池（1）および非水電解質二次電池（2）を総称して本発明の非水電解質二次電池と呼ぶ。

## 発明の効果

[0023] 本発明の非水電解質二次電池は電池特性に優れる。

## 図面の簡単な説明

[0024] [図1]電解液E 3 のIRスペクトルである。

[図2]電解液E 4 のIRスペクトルである。

[図3]電解液E 7のIRスペクトルである。

[図4]電解液E 8のIRスペクトルである。

[図5]電解液E 10のIRスペクトルである。

[図6]電解液C 2のIRスペクトルである。

[図7]電解液C 4のIRスペクトルである。

[図8]アセトニトリルのIRスペクトルである。

[図9] ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiのIRスペクトルである。

[図10] ( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiのIRスペクトルである。

[図11]電解液E 11のIRスペクトルである。

[図12]電解液E 12のIRスペクトルである。

[図13]電解液E 13のIRスペクトルである。

[図14]電解液E 14のIRスペクトルである。

[図15]電解液E 15のIRスペクトルである。

[図16]電解液C 6のIRスペクトルである。

[図17]ジメチルカーボネートのIRスペクトルである。

[図18]電解液E 16のIRスペクトルである。

[図19]電解液E 17のIRスペクトルである。

[図20]電解液E 18のIRスペクトルである。

[図21]電解液C 7のIRスペクトルである。

[図22]エチルメチルカーボネートのIRスペクトルである。

[図23]電解液E 19のIRスペクトルである。

[図24]電解液E 20のIRスペクトルである。

[図25]電解液E 21のIRスペクトルである。

[図26]電解液C 8のIRスペクトルである。

[図27]ジエチルカーボネートのIRスペクトルである。

[図28] ( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiのIRスペクトルである (1900~1600  $\text{cm}^{-1}$ )。

[図29]電解液E 8のラマンスペクトルである。

[図30]電解液E 9 のラマンスペクトルである。

[図31]電解液C 4 のラマンスペクトルである。

[図32]電解液E 1 1 のラマンスペクトルである。

[図33]電解液E 1 3 のラマンスペクトルである。

[図34]電解液E 1 5 のラマンスペクトルである。

[図35]電解液C 6 のラマンスペクトルである。

[図36]評価例8の急速充放電の繰り返しに対する応答性の結果である。

[図37]評価例1 2における、実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の負極S, O含有皮膜の炭素元素についてのXPS分析結果である。

[図38]評価例1 2における、実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の負極S, O含有皮膜のフッ素元素についてのXPS分析結果である。

[図39]評価例1 2における、実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の負極S, O含有皮膜の窒素元素についてのXPS分析結果である。

[図40]評価例1 2における、実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の負極S, O含有皮膜の酸素元素についてのXPS分析結果である。

[図41]評価例1 2における、実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の負極S, O含有皮膜の硫黄元素についてのXPS分析結果である。

[図42]評価例1 2における実施例1－1の負極S, O含有皮膜のXPS分析結果である。

[図43]評価例1 2における実施例1－2の負極S, O含有皮膜のXPS分析結果である。

[図44]評価例1 2における実施例1－1の負極S, O含有皮膜のBF－STEM像である。

[図45]評価例1 2における、実施例1－1の負極S, O含有皮膜のCについてのSTEM分析結果である。

[図46]評価例1 2における、実施例1－1の負極S, O含有皮膜のOについてのSTEM分析結果である。

[図47]評価例1 2における、実施例1－1の負極S, O含有皮膜のSについ

てのS TEM分析結果である。

[図48]評価例12における、実施例1-1の正極S, O含有皮膜のOについてのXPS分析結果である。

[図49]評価例12における、実施例1-1の正極S, O含有皮膜のSについてのXPS分析結果である。

[図50]評価例12における、実施例1-4の正極S, O含有皮膜のSについてのXPS分析結果である。

[図51]評価例12における、実施例1-4の正極S, O含有皮膜のOについてのXPS分析結果である。

[図52]評価例12における、実施例1-4、実施例1-5および比較例1-2の正極S, O含有皮膜のSについてのXPS分析結果である。

[図53]評価例12における、実施例1-6、実施例1-7および比較例1-3の正極S, O含有皮膜のSについてのXPS分析結果である。

[図54]評価例12における、実施例1-4、実施例1-5および比較例1-2の正極S, O含有皮膜のOについてのXPS分析結果である。

[図55]評価例12における、実施例1-6、実施例1-7および比較例1-3の正極S, O含有皮膜のOについての分析結果である。

[図56]評価例12における、実施例1-4、実施例1-5および比較例1-2の負極S, O含有皮膜のSについての分析結果である。

[図57]評価例12における、実施例1-6、実施例1-7および比較例1-3の負極S, O含有皮膜のSについての分析結果である。

[図58]評価例12における、実施例1-4、実施例1-5および比較例1-2の負極S, O含有皮膜のOについての分析結果である。

[図59]評価例12における、実施例1-6、実施例1-7および比較例1-3の負極S, O含有皮膜のOについての分析結果である。

[図60]評価例13における、電池の複素インピーダンス平面プロットである。

[図61]評価例20における、実施例1-1の非水電解質二次電池のDSCチ

ヤートである。

[図62]評価例20における、比較例1-1の非水電解質二次電池のDSCチャートである。

[図63]評価例21におけるEB4の電流と電極電位との関係を示すグラフである。

[図64]評価例22におけるEB4に対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図65]評価例22におけるEB4に対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図66]評価例22におけるEB5に対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図67]評価例22におけるEB5に対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図68]評価例22におけるEB6に対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図69]評価例22におけるEB6に対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図70]評価例22におけるEB7に対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図71]評価例22におけるEB7に対する電位(3.1~5.1V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図72]評価例22におけるCB4に対する電位(3.1~4.6V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図73]評価例22におけるEB5に対する電位(3.0~4.5V)と応答電流との関係を示すグラフである。なお、図73は図66の縦軸の縮尺をかえたものである。

[図74]評価例22におけるEB5に対する電位(3.0~5.0V)と応答電流との関係を示すグラフである。なお、図74は図67の縦軸の縮尺をか

えたものである。

[図75]評価例2-2におけるEB8に対する電位(3.0~4.5V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図76]評価例2-2におけるEB8に対する電位(3.0~5.0V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図77]評価例2-2におけるCB5に対する電位(3.0~4.5V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図78]評価例2-2におけるCB5に対する電位(3.0~5.0V)と応答電流との関係を示すグラフである。

[図79]評価例2-4における、実施例1-1の非水電解質二次電池の充放電後のアルミニウム箔の表面分析結果である。

[図80]評価例2-4における、実施例1-2の非水電解質二次電池の充放電後のアルミニウム箔の表面分析結果である。

[図81]EB9の充放電曲線である。

[図82]EB10の充放電曲線である。

[図83]EB11の充放電曲線である。

[図84]EB12の充放電曲線である。

[図85]CB6の充放電曲線である。

[図86]評価例2-9の低温レート特性の結果である。

[図87]評価例2-9の低温レート特性の結果である。

[図88]実施例2-1、2-2および比較例2-1の非水電解質二次電池の充放電特性を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0025] 以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限aおよび上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに数値範囲内から任意に選択した数値を上限、下限の数値とする

ことができる。

[0026] 本発明の非水電解質二次電池（1）は、負極と、正極と、本発明の電解液（1）とを含み、正極および／または負極の表面にS, O含有皮膜が形成されたものである。また、本発明の非水電解質二次電池（2）は、本発明の電解液と、親水基を有するポリマーからなる結着剤を含む負極活物質層をもつ負極と、を含む。

[0027] 本発明の非水電解質二次電池（1）は、上述したように、正極および／または負極の表面にS, O含有皮膜を形成し、電池特性の向上を図るものである。したがって、非水電解質二次電池（1）においては電解液以外の電池構成要素、例えば負極活物質、正極活物質、導電助剤、結着剤、集電体およびセパレータ等については特に限定しない。また、本発明の非水電解質二次電池（2）は、上述したように、負極用結着剤と電解液との最適な組み合わせによって電池特性の向上を図るものである。したがって、非水電解質二次電池（2）においては負極用結着剤および電解液以外の電池構成要素は特に限定しない。何れの場合にも、本発明の非水電解質二次電池における負極表面および／または正極表面には特殊構造のSEI皮膜であるS, O含有皮膜が形成される。

また、本発明の非水電解質二次電池における電荷担体もまた特に限定しない。例えば、本発明の非水電解質二次電池はリチウムを電荷担体とする非水電解質二次電池（例えば、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池）であっても良いし、ナトリウムを電荷担体とする非水電解質二次電池（例えば、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池）であっても良い。

[0028] 上述したとおり、本発明の電解液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとする塩とヘテロ原子を有する有機溶媒とを含み、振動分光スペクトルにおける有機溶媒由来のピーク強度につき、有機溶媒体本来のピークの強度を1〇とし、有機溶媒体本来のピークが波数シフトしたピークの強度を1sとした場合、1s>1〇である。また、このうち、非水電解質二次電池（1）に用いられる電解液（1）は、塩として、アルカリ金

属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとするとともにアニオニンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含む塩を用いたものである。つまり、電解液（1）は本発明の電解液の一形態である。したがって本発明の電解液であれば、 $|o$ と $|s$ との関係は常に $|s > |o$ である。これに対して従来の電解液は、 $|s$ と $|o$ との関係が $|s < |o$ である。この点で本発明の電解液と従来の電解液とは大きく異なる。以下、必要に応じて、本発明の電解液および／または電解液（1）に含まれる塩、すなわち、「アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとする塩」および／または「アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとするとともにアニオニンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含む塩」を「金属塩」、支持塩、支持電解質、または単に「塩」ということがある。なお、電解液（1）は本発明の電解液の一形態であるため、特に説明やことわりなく「本発明の電解液」について説明している箇所については、電解液（1）を含む本発明の電解液全般について説明しているものとする。

[0029] [金属塩]

本発明の電解液における金属塩は、通常、電池の電解液に含まれる $LiC_6O_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、などの電解質として用いられる化合物であれば良い。金属塩のカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、およびアルミニウムを挙げることができる。金属塩のカチオンは、電解液を使用する電池の電荷担体と同一の金属イオンであるのが好ましい。例えば、本発明の電解液をリチウムイオン二次電池用の電解液として使用するのであれば、金属塩のカチオンはリチウムが好ましい。

[0030] この場合、塩のアニオニンの化学構造は、ハロゲン、ホウ素、窒素、酸素、硫黄または炭素から選択される少なくとも1つの元素を含むと良い。ハロゲンまたはホウ素を含むアニオニンの化学構造を具体的に例示すると、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $TaF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $SiF_6^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $B$

(oxalate)<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>を挙げることができる。

[0031] 窒素、酸素、硫黄または炭素を含むアニオンの化学構造について、以下、具体的に説明する。

[0032] 塩のアニオンの化学構造は、下記一般式（1）、一般式（2）または一般式（3）で表される化学構造が好ましい。

[0033]  $(R^1 X^1) (R^2 X^2) N \cdots \cdots \cdots$  一般式（1）

$(R^1)$ は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

$R^2$ は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

また、 $R^1$ と $R^2$ は、互いに結合して環を形成しても良い。

$X^1$ は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>a</sup>P=O、R<sup>b</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

$X^2$ は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>c</sup>P=O、R<sup>d</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

$R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換

されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 $\text{O}\text{H}$ 、 $\text{S}\text{H}$ 、 $\text{C}\text{N}$ 、 $\text{S}\text{C}\text{N}$ 、 $\text{O}\text{C}\text{N}$ から選択される。

また、 $\text{R}^{\text{a}}$ 、 $\text{R}^{\text{b}}$ 、 $\text{R}^{\text{c}}$ 、 $\text{R}^{\text{d}}$ は、 $\text{R}^{\text{1}}$ または $\text{R}^{\text{2}}$ と結合して環を形成しても良い。)

[0034]  $\text{R}^{\text{3}}\text{X}^{\text{3}}\text{Y}\dots\dots\dots$ 一般式 (2)

( $\text{R}^{\text{3}}$ は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 $\text{C}\text{N}$ 、 $\text{S}\text{C}\text{N}$ 、 $\text{O}\text{C}\text{N}$ から選択される。

$\text{X}^{\text{3}}$ は、 $\text{S}\text{O}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{R}^{\text{e}}\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{R}^{\text{f}}\text{P}=\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{S}\text{i}=\text{O}$ から選択される。

$\text{R}^{\text{e}}$ 、 $\text{R}^{\text{f}}$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 $\text{C}\text{N}$ 、 $\text{S}\text{C}\text{N}$ 、 $\text{O}\text{C}\text{N}$ から選択される。

チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>は、R<sup>3</sup>と結合して環を形成しても良い。

Yは、O、Sから選択される。)

[0035] (R<sup>4</sup>X<sup>4</sup>) (R<sup>5</sup>X<sup>5</sup>) (R<sup>6</sup>X<sup>6</sup>) C · · · · · 一般式(3)

(R<sup>4</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

R<sup>5</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

R<sup>6</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

また、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ のうち、いずれか二つまたは三つが結合して環を形成しても良い。

$X^4$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^gP=O$ 、 $R^hP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^5$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^iP=O$ 、 $R^jP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^6$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^kP=O$ 、 $R^lP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$R^g$ 、 $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 、 $R^k$ 、 $R^l$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 $OH$ 、 $SH$ 、 $CN$ 、 $SCN$ 、 $OCN$ から選択される。

また、 $R^g$ 、 $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 、 $R^k$ 、 $R^l$ は、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ と結合して環を形成しても良い。)

[0036] 上記一般式（1）～（3）で表される化学構造における、「置換基で置換されていても良い」との文言について説明する。例えば「置換基で置換されていても良いアルキル基」であれば、アルキル基の水素の一つ若しくは複数が置換基で置換されているアルキル基、または、特段の置換基を有さないアルキル基を意味する。

[0037] 「置換基で置換されていても良い」との文言における置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、不飽和シクロアルキル基、芳香族基、複素環基、ハロゲン、 $OH$ 、 $SH$ 、 $CN$ 、 $SCN$ 、 $OCN$ 、ニトロ基、アルコキシ基、不飽和アルコキシ基、アミノ基、アルキ

ルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールオキシ基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アシリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシリルオキシ基、アシリルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、シリル基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が2つ以上ある場合、置換基は同一でも異なっていてもよい。

[0038] 塩のアニオンの化学構造は、下記一般式(4)、一般式(5)または一般式(6)で表される化学構造がより好ましい。

[0039]  $(R^7 X^7) (R^8 X^8) N \cdots \cdots \cdots$  一般式(4)

$(R^7, R^8$ は、それぞれ独立に、 $C_n H_a F_b C l_c B r_d I_e (CN)_f (SCN)_g (OCN)_h$ である。

$n, a, b, c, d, e, f, g, h$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n + 1 = a + b + c + d + e + f + g + h$ を満たす。

また、 $R^7$ と $R^8$ は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、 $2n = a + b + c + d + e + f + g + h$ を満たす。

$X^7$ は、 $SO_2, C=O, C=S, R^m P=O, R^n P=S, S=O, Si=O$ から選択される。

$X^8$ は、 $SO_2, C=O, C=S, R^o P=O, R^p P=S, S=O, Si=O$ から選択される。

$R^m, R^n, R^o, R^p$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置

換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>m</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>o</sup>、R<sup>p</sup>は、R<sup>7</sup>またはR<sup>8</sup>と結合して環を形成しても良い。)

[0040] R<sup>9</sup>X<sup>9</sup>Y · · · · · 一般式 (5)

(R<sup>9</sup>は、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>c</sub>I<sub>d</sub>B<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。)

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>9</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>q</sup>P=O、R<sup>r</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

R<sup>q</sup>、R<sup>r</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>q</sup>、R<sup>r</sup>は、R<sup>9</sup>と結合して環を形成しても良い。

Yは、O、Sから選択される。)

[0041] (R<sup>10</sup>X<sup>10</sup>) (R<sup>11</sup>X<sup>11</sup>) (R<sup>12</sup>X<sup>12</sup>) C · · · · · 一般式 (6)

(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>c</sub>I<sub>d</sub>B<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。)

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>のうちいずれか二つが結合して環を形成しても良く、そ

の場合、環を形成する基は  $2n = a + b + c + d + e + f + g + h$  を満たす。また、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ の三つが結合して環を形成しても良く、その場合、三つのうち二つの基が  $2n = a + b + c + d + e + f + g + h$  を満たし、一つの基が  $2n - 1 = a + b + c + d + e + f + g + h$  を満たす。

$X^{10}$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^sP=O$ 、 $R^tP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^{11}$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^uP=O$ 、 $R^vP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^{12}$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^wP=O$ 、 $R^xP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^x$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、 $OH$ 、 $SH$ 、 $CN$ 、 $SCN$ 、 $OCN$ から選択される。

また、 $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^x$ は、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ または $R^{12}$ と結合して環を形成しても良い。)

[0042] 上記一般式(4)～(6)で表される化学構造における、「置換基で置換されていても良い」との文言の意味は、上記一般式(1)～(3)で説明したのと同義である。

[0043] 上記一般式(4)～(6)で表される化学構造において、 $n$ は0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましく、0～2の整数が特に好ましい。なお、上記一般式(4)～(6)で表される化学構造の、 $R^7$ と $R^8$ が結合、または、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ が結合して環を形成している場合には、 $n$ は1

～8の整数が好ましく、1～7の整数がより好ましく、1～3の整数が特に好ましい。

[0044] 塩のアニオンの化学構造は、下記一般式(7)、一般式(8)または一般式(9)で表されるものがさらに好ましい。

[0045]  $(R^{13}SO_2) \quad (R^{14}SO_2) \quad N \dots \dots \dots$  一般式(7)

$(R^{13}, R^{14}$ は、それぞれ独立に、 $C_nH_aF_bC|_cBr_d|_e$ である。

$n, a, b, c, d, e$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ を満たす。

また、 $R^{13}$ と $R^{14}$ は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、 $2n = a+b+c+d+e$ を満たす。)

[0046]  $R^{15}SO_3 \dots \dots \dots$  一般式(8)

$(R^{15}$ は、 $C_nH_aF_bC|_cBr_d|_e$ である。

$n, a, b, c, d, e$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ を満たす。)

[0047]  $(R^{16}SO_2) \quad (R^{17}SO_2) \quad (R^{18}SO_2) \quad C \dots \dots \dots$  一般式(9)

$(R^{16}, R^{17}, R^{18}$ は、それぞれ独立に、 $C_nH_aF_bC|_cBr_d|_e$ である

◦

$n, a, b, c, d, e$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ を満たす。

$R^{16}, R^{17}, R^{18}$ のうちいずれか二つが結合して環を形成しても良く、その場合、環を形成する基は $2n = a+b+c+d+e$ を満たす。また、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ の三つが結合して環を形成しても良く、その場合、三つのうち二つの基が $2n = a+b+c+d+e$ を満たし、一つの基が $2n-1 = a+b+c+d+e$ を満たす。)

[0048] 上記一般式(7)～(9)で表される化学構造において、 $n$ は0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましく、0～2の整数が特に好ましい。なお、上記一般式(7)～(9)で表される化学構造の、 $R^{13}$ と $R^{14}$ が結合、または、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ が結合して環を形成している場合には、 $n$ は

1～8の整数が好ましく、1～7の整数がより好ましく、1～3の整数が特に好ましい。

[0049] また、上記一般式(7)～(9)で表される化学構造において、a、c、d、eが0のものが好ましい。

[0050] 金属塩は、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ （以下、「LiTFSA」ということがある。）、 $(FSO_2)_2NLi$ （以下、「LiFSA」ということがある。）、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 、 $FSO_2(CF_3SO_2)NLi$ 、 $(SO_2CF_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ 、 $FSO_2(CH_3SO_2)NLi$ 、 $FSO_2(C_2F_5SO_2)NLi$ 、または $FSO_2(C_2H_5SO_2)NLi$ が特に好ましい。なお、これらの金属塩はイミド塩である。したがって、金属塩としてイミド塩を用いるのが特に好ましいとも言える。

[0051] 金属塩は、以上で説明したカチオンとアニオンをそれぞれ適切な数で組み合わせたものを採用すれば良い。金属塩は上記の一種類を採用しても良いし、複数種を併用しても良い。

[0052] 一方、電解液(1)における金属塩は、アニオンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含むものであり、金属塩のカチオンについては上記した本発明の電解液と同様である。

[0053] 電解液(1)における塩のアニオンの化学構造は硫黄元素および酸素元素を含む。このアニオンの化学構造について、以下、具体的に説明する。なお、以下には本発明の電解液と本発明の電解液(1)との違いについてのみ説明する。したがって、特に説明のない事項については、電解液(1)は本発明の電解液と同様である。

[0054] 塩のアニオンの化学構造は、上記した一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される化学構造が好ましいが、以下のように、 $X^1 \sim X^5$ については上記の $X^1 \sim X^5$ よりもさらに限定されている。

[0055] 電解液(1)においては、一般式(1)の $X^1$ は $SO_2$ 、 $S=O$ から選択され、 $X^2$ は、 $SO_2$ 、 $S=O$ から選択される。

[0056] また電解液（1）においては、一般式（2）のX<sup>3</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

[0057] また電解液（1）においては、一般式（3）のX<sup>4</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択され、X<sup>5</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択され、X<sup>6</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

[0058] 塩のアニオンの化学構造は、上記した一般式（4）、一般式（5）または一般式（6）で表される化学構造がより好ましいが、以下のように、X<sup>7</sup>～X<sup>12</sup>については上記のX<sup>7</sup>～X<sup>12</sup>よりもさらに限定されている。

[0059] 電解液（1）においては、一般式（4）のX<sup>7</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択され、X<sup>8</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

[0060] また、電解液（1）においては、一般式（5）のX<sup>9</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

[0061] また、電解液（1）においては、一般式（6）のX<sup>10</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択され、X<sup>11</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択され、X<sup>12</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

[0062] [有機溶媒]

ヘテロ元素を有する有機溶媒としては、ヘテロ元素が窒素、酸素、硫黄、ハロゲンから選択される少なくとも1つである有機溶媒が好ましく、ヘテロ元素が窒素または酸素から選択される少なくとも1つである有機溶媒がより好ましい。また、ヘテロ元素を有する有機溶媒としては、NH基、NH<sub>2</sub>基、OH基、SH基などのプロトン供与基を有さない、非プロトン性溶媒が好ましい。

[0063] ヘテロ元素を有する有機溶媒（以下、単に「有機溶媒」ということがある。）を具体的に例示すると、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、マロノニトリル等のニトリル類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、

クラウンエーテル等のエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、イソプロピルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、クロロメチルイソシアネート等のイソシアネート類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸ビニル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート等のエステル類、グリシジルメチルエーテル、エポキシブタン、2-エチルオキシラン等のエポキシ類、オキサゾール、2-エチルオキサゾール、オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン等のオキサゾール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物、ジメチルスルホン、スルホラン等のスルホン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン等のニトロ類、フラン、フルフラール等のフラン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等の環状エステル類、チオフェン、ピリジン等の芳香族複素環類、テトラヒドロ-4-ピロン、1-メチルピロリジン、N-メチルモルフォリン等の複素環類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル類を挙げることができる。

[0064] さらにヘテロ元素を有する有機溶媒として、下記一般式(10)で表される鎖状カーボネートを挙げることもできる。

[0065]  $R^{19}OCOOR^{20} \cdots \cdots \cdots$  一般式(10)

( $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ 、または、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_gCl_hBr_iI_j$ のいずれかから選択される。n、a、b、c、d、e、m、f、g、h、i、jはそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ 、 $2m = f+g+h+i+j$ を満たす。)

[0066] 上記一般式(10)で表される鎖状カーボネートにおいて、nは1~6の

整数が好ましく、1～4の整数がより好ましく、1～2の整数が特に好ましい。mは3～8の整数が好ましく、4～7の整数がより好ましく、5～6の整数が特に好ましい。また、上記一般式(10)で表される鎖状カーボネットのうち、ジメチルカーボネット(以下、「DMC」ということがある。)、ジエチルカーボネット(以下、「DEC」ということがある。)、エチルメチルカーボネット(以下、「EMC」ということがある。)が特に好ましい。

[0067] ヘテロ元素を有する有機溶媒としては、比誘電率が20以上またはドナー性のエーテル酸素を有する溶媒が好ましく、そのような有機溶媒として、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル、マロノニトリル等のニトリル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド、スルホランを挙げることができ、特に、アセトニトリル(以下、「AN」ということがある。)、1,2-ジメトキシエタン(以下、「DME」ということがある。)が好ましい。

これらの有機溶媒は単独で電解液に用いても良いし、複数を併用しても良い。

[0068] 本発明の電解液は、その振動分光スペクトルにおいて、電解液に含まれる有機溶媒由来のピーク強度につき、有機溶媒本来のピークの強度を10とし、有機溶媒本来のピークがシフトしたピーク(以下、「シフトピーク」ということがある。)の強度を1sとした場合、 $1s > 10$ であることを特徴とする。すなわち、本発明の電解液を振動分光測定に供し得られる振動分光スペクトルチャートにおいて、上記2つのピーク強度の関係は $1s > 10$ となる。

[0069] ここで、「有機溶媒本来のピーク」とは、有機溶媒のみを振動分光測定し

た場合のピーク位置（波数）に、観察されるピークを意味する。有機溶媒本来のピークの強度  $I_0$  の値と、シフトピークの強度  $I_s$  の値は、振動分光スペクトルにおける各ピークのベースラインからの高さまたは面積である。

- [0070] 本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、有機溶媒本来のピークがシフトしたピークが複数存在する場合には、最も  $I_s$  と  $I_0$  の関係を判断しやすいピークに基づいて当該関係を判断すればよい。また、本発明の電解液にヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた場合には、最も  $I_s$  と  $I_0$  の関係を判断しやすい（最も  $I_s$  と  $I_0$  の差が顕著な）有機溶媒を選択し、そのピーク強度に基づいて  $I_s$  と  $I_0$  の関係を判断すればよい。また、ピークのシフト量が小さく、シフト前後のピークが重なってなだらかな山のように見える場合は、既知の手段を用いてピーク分離を行い、 $I_s$  と  $I_0$  の関係を判断してもよい。
- [0071] なお、ヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた電解液の振動分光スペクトルにおいては、カチオンと最も配位し易い有機溶媒（以下、「優先配位溶媒」ということがある。）のピークが他に優先してシフトする。ヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた電解液において、ヘテロ元素を有する有機溶媒全体に対する優先配位溶媒の質量%は、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、80%以上が特に好ましい。また、ヘテロ元素を有する有機溶媒を複数種用いた電解液において、ヘテロ元素を有する有機溶媒全体に対する優先配位溶媒の体積%は、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、80%以上が特に好ましい。
- [0072] 本発明の電解液の振動分光スペクトルにおける上記2つのピーク強度の関係は、 $I_s > 2 \times I_0$  の条件を満たすことが好ましく、 $I_s > 3 \times I_0$  の条件を満たすことがより好ましく、 $I_s > 5 \times I_0$  の条件を満たすことがさらに好ましく、 $I_s > 7 \times I_0$  の条件を満たすことが特に好ましい。最も好ましいのは、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、有機溶媒本来のピークの強度  $I_0$  が観察されず、シフトピークの強度  $I_s$  が観察される電解

液である。当該電解液においては、電解液に含まれる有機溶媒の分子すべてが金属塩と完全に溶媒和していることを意味する。本発明の電解液は、電解液に含まれる有機溶媒の分子すべてが金属塩と完全に溶媒和している状態（ $\text{I} \circ = 0$  の状態）が最も好ましい。

[0073] 本発明の電解液においては、金属塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒（または優先配位溶媒）が、相互作用を及ぼしていると推定される。具体的には、金属塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒（または優先配位溶媒）のヘテロ元素とが、配位結合を形成し、金属塩とヘテロ元素を有する有機溶媒（または優先配位溶媒）からなる安定なクラスターを形成していると推定される。このクラスターは、後述する実施例の結果からみて、概ね、金属塩 1 分子に対し、ヘテロ元素を有する有機溶媒（または優先配位溶媒） 2 分子が配位することにより形成されていると推定される。この点を考慮すると、本発明の電解液における、金属塩 1 モルに対するヘテロ元素を有する有機溶媒（または優先配位溶媒）のモル範囲は、1.4 モル以上 3.5 モル未満が好ましく、1.5 モル以上 3.1 モル以下がより好ましく、1.6 モル以上 3 モル以下がさらに好ましい。

[0074] 本発明の電解液においては、概ね、金属塩 1 分子に対し、ヘテロ元素を有する有機溶媒（または優先配位溶媒） 2 分子が配位することによりクラスター形成されていると推定されるため、本発明の電解液の濃度（ $\text{m} \circ \text{l} / \text{L}$ ）は、金属塩および有機溶媒それぞれの分子量と、溶液にした場合の密度に依存する。そのため、本発明の電解液の濃度を一概に規定することは適当でない。

[0075] 本発明の電解液の濃度（ $\text{m} \circ \text{l} / \text{L}$ ）を表 1 に個別に例示する。

[0076]

[表1]

金属塩	有機溶媒	濃度(mol/L)
LiTFSA	DME	2.2~3.4
LiTFSA	AN	3.2~4.9
LiFSA	DME	2.6~4.1
LiFSA	AN	3.9~6.0
LiFSA	DMC	2.3~4.5
LiFSA	EMC	2.0~3.8
LiFSA	DEC	1.8~3.6

[0077] クラスターを形成している有機溶媒と、クラスターの形成に関与していない有機溶媒とは、それぞれの存在環境が異なる。そのため、振動分光測定において、クラスターを形成している有機溶媒由来のピークは、クラスターの形成に関与していない有機溶媒由来のピーク（有機溶媒本来のピーク）の観察される波数から、高波数側または低波数側にシフトして観察される。すなわち、シフトピークは、クラスターを形成している有機溶媒のピークに相当する。

[0078] 振動分光スペクトルとしては、IRスペクトルまたはラマンスペクトルを挙げることができる。IR測定の測定方法としては、ヌジョール法、液膜法などの透過測定方法、ATR法などの反射測定方法を挙げることができる。IRスペクトルまたはラマンスペクトルのいずれを選択するかについては、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、IsとIoの関係を判断しやすいスペクトルの方を選択すれば良い。なお、振動分光測定は、大気中の水分の影響を軽減または無視できる条件で行うのがよい。例えば、ドライルーム、グローブボックスなどの低湿度または無湿度条件下でIR測定を行うこと、または、電解液を密閉容器に入れたままの状態でラマン測定を行うのがよい。

[0079] ここで、金属塩としてLiTFSA、有機溶媒としてアセトニトリルを含む本発明の電解液におけるピークにつき、具体的に説明する。

[0080] アセトニトリルのみをIR測定した場合、CおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来するピークが通常2100~2400cm<sup>-1</sup>付近に観察される。

[0081] ここで、従来の技術常識に従い、アセトニトリル溶媒に対しLiTFSA

を 1 mol/L の濃度で溶解して電解液とした場合を想定する。アセトニトリル 1 L は約 19 mol/L に該当するので、従来の電解液 1 L には、1 mol/L の LiTFS A と 19 mol/L のアセトニトリルが存在する。そうすると、従来の電解液においては、LiTFS A と溶媒和している (Li+ に配位している) アセトニトリルと同時に、LiTFS A と溶媒和していない (Li+ に配位していない) アセトニトリルが多数存在する。さて、LiTFS A と溶媒和しているアセトニトリル分子と、LiTFS A と溶媒和していないアセトニトリル分子とは、アセトニトリル分子の置かれている環境が異なるので、IR スペクトルにおいては、両者のアセトニトリルピークが区別して観察される。より具体的には、LiTFS A と溶媒和していないアセトニトリルのピークは、アセトニトリルのみを IR 測定した場合と同様の位置 (波数) に観察されるが、他方、LiTFS A と溶媒和しているアセトニトリルのピークは、ピーク位置 (波数) が高波数側にシフトして観察される。

- [0082] そして、従来の電解液の濃度においては、LiTFS A と溶媒和していないアセトニトリルが多数存在するのであるから、従来の電解液の振動分光スペクトルにおいて、アセトニトリル本来のピークの強度 I<sub>0</sub> と、アセトニトリル本来のピークがシフトしたピークの強度 I<sub>s</sub>との関係は、I<sub>s</sub> < I<sub>0</sub>となる。
- [0083] 他方、本発明の電解液は従来の電解液と比較して LiTFS A の濃度が高く、かつ、電解液において LiTFS A と溶媒和している (クラスターを形成している) アセトニトリル分子の数が、LiTFS A と溶媒和していないアセトニトリル分子の数よりも多い。そうすると、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおける、アセトニトリル本来のピークの強度 I<sub>0</sub> と、アセトニトリル本来のピークがシフトしたピークの強度 I<sub>s</sub>との関係は、I<sub>s</sub> > I<sub>0</sub>となる。
- [0084] 表 2 に、本発明の電解液の振動分光スペクトルにおいて、I<sub>0</sub> および I<sub>s</sub> の算出に有用と考えられる有機溶媒の波数と、その帰属を例示する。なお、振動分光スペクトルの測定装置、測定環境、測定条件に因って、観察される

ピークの波数が以下の波数と異なる場合があることを付け加えておく。

[0085] [表2]

有機溶媒	波数( $\text{cm}^{-1}$ )	帰属
エチレンカーボネート	1769	CおよびO間の二重結合
プロピレンカーボネート	1829	CおよびO間の二重結合
無水酢酸	1785、1826	CおよびO間の二重結合
アセトン	1727	CおよびO間の二重結合
アセトニトリル	2285	CおよびN間の三重結合
アセトニトリル	899	C-C単結合
DME	1099	C-O単結合
DME	1124	C-O単結合
N, N-ジメチルホルムアミド	1708	CおよびO間の二重結合
アーブチロラクトン	1800	CおよびO間の二重結合
ニトロプロパン	1563	NおよびO間の二重結合
ピリジン	977	不明
ジメチルスルホキシド	1017	S-O結合

[0086] 有機溶媒の波数とその帰属につき、公知のデータを参考としてもよい。参考文献として、日本分光学会測定法シリーズ17 ラマン分光法、濱口宏夫、平川暁子、学会出版センター、231～249頁を挙げる。また、コンピュータを用いた計算でも、I<sub>o</sub>およびI<sub>s</sub>の算出に有用と考えられる有機溶媒の波数と、有機溶媒と金属塩が配位した場合の波数シフトを予測することができる。例えば、Gaussian09（登録商標、ガウシアン社）を用い、密度汎関数をB3LYP、基底関数を6-311G++(d, p)として計算すればよい。当業者は、表2の記載、公知のデータ、コンピュータでの計算結果を参考にして、有機溶媒のピークを選定し、I<sub>o</sub>およびI<sub>s</sub>を算出することができる。

[0087] 本発明の電解液は、従来の電解液と比較して、金属塩と有機溶媒の存在環境が異なり、かつ、金属塩濃度が高いため、電解液中の金属イオン輸送速度の向上（特に、金属がリチウムの場合、リチウム輸率の向上）、電極と電解液界面の反応速度の向上、電池のハイレート充放電時に起こる電解液の塩濃度の偏在の緩和、電気二重層容量の増大などが期待できる。後述するように、これらの優れた効果の少なくとも一部は、本発明の電解液に由来して負極および／または正極表面に形成される特殊構造のSEI皮膜によってもたら

されると考えられる。そして、当該特殊構造のS E I 皮膜と本発明の電解液との協働によって、上記した各種の優れた効果、例えば、電極と電解液界面との間での反応速度の向上が発揮されると考えられる。さらに、本発明の電解液においては、ヘテロ元素を有する有機溶媒の大半が金属塩とクラスターを形成していることから、電解液に含まれる有機溶媒の蒸気圧が低くなる。その結果として、本発明の電解液からの有機溶媒の揮発が低減できる。

- [0088] 本発明の電解液の製造方法を説明する。本発明の電解液は従来の電解液と比較して金属塩の含有量が多いため、固体（粉体）の金属塩に有機溶媒を加える製造方法では凝集体が得られてしまい、溶液状態の電解液を製造するのが困難である。よって、本発明の電解液の製造方法においては、有機溶媒に対し金属塩を徐々に加え、かつ、電解液の溶液状態を維持しながら製造することが好ましい。
- [0089] 金属塩と有機溶媒の種類に因り、本発明の電解液は、従来考えられてきた飽和溶解度を超えて金属塩が有機溶媒に溶解している液体を包含する。そのような本発明の電解液の製造方法は、ヘテロ元素を有する有機溶媒と金属塩とを混合し、金属塩を溶解して、第1電解液を調製する第1溶解工程と、攪拌および／または加温条件下、前記第1電解液に前記金属塩を加え、前記金属塩を溶解し、過飽和状態の第2電解液を調製する第2溶解工程と、攪拌および／または加温条件下、前記第2電解液に前記金属塩を加え、前記金属塩を溶解し、第3電解液を調製する第3溶解工程を含む。
- [0090] ここで、上記「過飽和状態」とは、攪拌および／または加温条件を解除した場合、または、振動等の結晶核生成エネルギーを与えた場合に、電解液から金属塩結晶が析出する状態のことを意味する。第2電解液は「過飽和状態」であり、第1電解液および第3電解液は「過飽和状態」でない。
- [0091] 換言すると、本発明の電解液の上記製造方法は、熱力学的に安定な液体状態であり従来の金属塩濃度を包含する第1電解液を経て、熱力学的に不安定な液体状態の第2電解液を経由し、そして、熱力学的に安定な新たな液体状態の第3電解液、すなわち本発明の電解液となる。

- [0092] 安定な液体状態の第3電解液は通常の条件で液体状態を保つことから、第3電解液においては、例えば、リチウム塩1分子に対し有機溶媒2分子で構成されこれらの分子間の強い配位結合によって安定化されたクラスターがリチウム塩の結晶化を阻害していると推定される。
- [0093] 第1溶解工程は、ヘテロ原子を有する有機溶媒と金属塩とを混合し、金属塩を溶解して、第1電解液を調製する工程である。
- [0094] ヘテロ原子を有する有機溶媒と金属塩とを混合するためには、ヘテロ原子を有する有機溶媒に対し金属塩を加えても良いし、金属塩に対しヘテロ原子を有する有機溶媒を加えても良い。
- [0095] 第1溶解工程は、攪拌および／または加温条件下で行われるのが好ましい。攪拌速度については適宜設定すればよい。加温条件については、ウォーターバスまたはオイルバスなどの恒温槽で適宜制御するのが好ましい。金属塩の溶解時には溶解熱が発生するので、熱に不安定な金属塩を用いる場合には、温度条件を厳密に制御することが好ましい。また、あらかじめ、有機溶媒を冷却しておいても良いし、第1溶解工程を冷却条件下で行ってもよい。
- [0096] 第1溶解工程と第2溶解工程は連続して実施しても良いし、第1溶解工程で得た第1電解液を一旦保管（静置）しておき、一定時間経過した後に、第2溶解工程を実施しても良い。
- [0097] 第2溶解工程は、攪拌および／または加温条件下、第1電解液に金属塩を加え、金属塩を溶解し、過飽和状態の第2電解液を調製する工程である。
- [0098] 第2溶解工程は、熱力学的に不安定な過飽和状態の第2電解液を調製するため、攪拌および／または加温条件下で行うことが必須である。ミキサー等の攪拌器を伴った攪拌装置で第2溶解工程を行うことにより、攪拌条件下としても良いし、攪拌子と攪拌子を動作させる装置（スターラー）を用いて第2溶解工程を行うことにより、攪拌条件下としても良い。加温条件については、ウォーターバスまたはオイルバスなどの恒温槽で適宜制御するのが好ましい。もちろん、攪拌機能と加温機能を併せ持つ装置またはシステムを用いて第2溶解工程を行うことが特に好ましい。なお、ここでいう加温とは、対

象物を常温（25°C）以上の温度に温めることを指す。加温温度は30°C以上であるのがより好ましく、35°C以上であるのがさらに好ましい。また、加温温度は、有機溶媒の沸点よりも低い温度であるのが良い。

- [0099] 第2溶解工程において、加えた金属塩が十分に溶解しない場合には、攪拌速度の増加および／またはさらなる加温を実施する。この場合には、第2溶解工程の電解液にヘテロ原子を有する有機溶媒を少量加えてよい。
- [0100] 第2溶解工程で得た第2電解液を一旦静置すると金属塩の結晶が析出してしまうので、第2溶解工程と第3溶解工程は連続して実施するのが好ましい。
- [0101] 第3溶解工程は、攪拌および／または加温条件下、第2電解液に金属塩を加え、金属塩を溶解し、第3電解液を調製する工程である。第3溶解工程では、過飽和状態の第2電解液に金属塩を加え、溶解する必要があるので、第2溶解工程と同様に攪拌および／または加温条件下で行うことが必須である。具体的な攪拌および／または加温条件は、第2溶解工程の条件と同様である。
- [0102] 第1溶解工程、第2溶解工程および第3溶解工程を通じて加えた有機溶媒と金属塩とのモル比が概ね2：1程度となれば、第3電解液（本発明の電解液）の製造が終了する。攪拌および／または加温条件を解除しても、本発明の電解液から金属塩結晶は析出しない。これらの事情からみて、本発明の電解液は、例えば、リチウム塩1分子に対し有機溶媒2分子からなり、これらの分子間の強い配位結合によって安定化されたクラスターを形成していると推定される。
- [0103] なお、本発明の電解液を製造するにあたり、金属塩と有機溶媒の種類により、各溶解工程での処理温度において、上記過飽和状態を経由しない場合であっても、上記第1～3溶解工程で述べた具体的な溶解手段を用いて本発明の電解液を適宜製造することができる。
- [0104] また、本発明の電解液を製造する方法においては、製造途中の電解液を振動分光測定する振動分光測定工程を有するのが好ましい。具体的な振動分光

測定工程としては、例えば、製造途中の各電解液を一部サンプリングして振動分光測定に供する方法でも良いし、各電解液を in situ (その場) で振動分光測定する方法でも良い。電解液を in situ で振動分光測定する方法としては、透明なフローセルに製造途中の電解液を導入して振動分光測定する方法、または、透明な製造容器を用いて該容器外からラマン測定する方法を挙げることができる。

- [0105] 本発明の電解液の製造方法に振動分光測定工程を含めることにより、電解液における  $\text{I}_{\text{s}}$  と  $\text{I}_{\text{o}}$  の関係を製造途中で確認できるため、製造途中の電解液が本発明の電解液に達したのか否かを判断することができるし、また、製造途中の電解液が本発明の電解液に達していない場合にどの程度の量の金属塩を追加すれば本発明の電解液に達するのかを把握することができる。
- [0106] 本発明の電解液には、上記ヘテロ元素を有する有機溶媒以外に、低極性（低誘電率）または低ドナー数であって、金属塩と特段の相互作用を示さない溶媒、すなわち、本発明の電解液における上記クラスターの形成および維持に影響を与えない溶媒を加えることができる。このような溶媒を本発明の電解液に加えることにより、本発明の電解液の上記クラスターの形成を保持したままで、電解液の粘度を低くする効果が期待できる。
- [0107] 金属塩と特段の相互作用を示さない溶媒としては、具体的にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 $\text{o}$ -キシレン、 $\text{m}$ -キシレン、 $\text{p}$ -キシレン、1-メチルナフタレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンを例示することができる。
- [0108] また、本発明の電解液には、上記ヘテロ元素を有する有機溶媒以外に、難燃性の溶媒を加えることができる。難燃性の溶媒を本発明の電解液に加えることにより、本発明の電解液の安全度をさらに高めることができる。難燃性の溶媒としては、四塩化炭素、テトラクロロエタン、ハイドロフルオロエーテルなどのハロゲン系溶媒、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどのリン酸誘導体を例示することができる。
- [0109] さらに、本発明の電解液をポリマーや無機フィラーと混合し混合物とする

と、当該混合物が電解液を封じ込め、擬似固体電解質となる。擬似固体電解質を電池の電解液として用いることで、電池における電解液の液漏れを抑制することができる。

- [0110] 上記ポリマーとしては、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池に使用されるポリマーや一般的な化学架橋したポリマーを採用することができる。特に、ポリフッ化ビニリデンやポリヘキサフルオロプロピレンなど電解液を吸収しゲル化し得るポリマーや、ポリエチレンオキシドなどのポリマーにイオン導電性基を導入したものが好適である。
- [0111] 具体的なポリマーとしては、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリグリシドール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリクロトン酸、ポリアンゲリカ酸、カルボキシメチルセルロースなどのポリカルボン酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、無水マレイン酸とグリコール類を共重合した不飽和ポリエステル、置換基を有するポリエチレンオキシド誘導体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を例示できる。また、上記ポリマーとして、上記具体的なポリマーを構成する二種類以上のモノマーを共重合させた共重合体を選択しても良い。
- [0112] 上記ポリマーとして、多糖類も好適である。具体的な多糖類として、グリコーゲン、セルロース、キチン、アガロース、カラギーナン、ヘパリン、ヒアルロン酸、ペクチン、アミロペクチン、キシログルカン、アミロースを例示できる。また、これら多糖類を含む材料を上記ポリマーとして採用してもよく、当該材料として、アガロースなどの多糖類を含む寒天を例示することができる。

- [0113] 上記無機フィラーとしては、酸化物や窒化物などの無機セラミックスが好ましい。
- [0114] 無機セラミックスはその表面に親水性および疎水性の官能基を有している。そのため、当該官能基が電解液を引き付けることにより、無機セラミックス内に導電性通路が形成され得る。さらに、電解液で分散した無機セラミックスは前記官能基により無機セラミックス同士のネットワークを形成し、電解液を封じ込める役割を果たし得る。無機セラミックスのこのような機能により、電池における電解液の液漏れをさらに好適に抑制することができる。無機セラミックスの上記機能を好適に発揮するために、無機セラミックスは粒子形状のものが好ましく、特にその粒子径がナノ水準のものが好ましい。
- [0115] 無機セラミックスの種類としては、一般的なアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、リチウムリン酸塩などを挙げることができる。また、無機セラミックス自体にリチウム伝導性があるものでも良く、具体的には、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{N}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}-\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ を例示することができる。
- [0116] 無機フィラーとしてガラスセラミックスを採用してもよい。ガラスセラミックスはイオン性液体を封じ込めることができるので、本発明の電解液に対しても同様の効果を期待できる。ガラスセラミックスとしては、 $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ で表される化合物、ならびに、当該化合物のSの一部を他の元素で置換したもの、および、当該化合物のPの一部をゲルマニウムに置換したものを例示できる。
- [0117] 本発明の電解液における密度d ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は、好ましくは $d \geq 1.2$ または $d \leq 2.2$ であり、 $1.2 \leq d \leq 2.2$ の範囲内がより好ましく、 $1.24 \leq d \leq 2.0$ の範囲内がより好ましく、 $1.26 \leq d \leq 1.8$ の範囲内がさらに好ましく、 $1.27 \leq d \leq 1.6$ の範囲内が特に好ましい。なお、

本発明の電解液における密度  $d$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は、 $20^\circ\text{C}$ での密度を意味する。以下に説明する  $d/c$  は上記  $d$  を塩濃度  $c$  ( $\text{mol/L}$ ) で除した値である。

- [0118] 本発明の電解液における  $d/c$  は  $0.15 \leq d/c \leq 0.71$  であり、 $0.15 \leq d/c \leq 0.56$  の範囲内が好ましく、 $0.25 \leq d/c \leq 0.56$  の範囲内がより好ましく、 $0.26 \leq d/c \leq 0.50$  の範囲内がさらに好ましく、 $0.27 \leq d/c \leq 0.47$  の範囲内が特に好ましい。
- [0119] 本発明の電解液における  $d/c$  は、金属塩と有機溶媒を特定した場合でも規定することができる。例えば、金属塩として LiTFSI、有機溶媒として DME を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.42 \leq d/c \leq 0.56$  の範囲内が好ましく、 $0.44 \leq d/c \leq 0.52$  の範囲内がより好ましい。金属塩として LiTFSI、有機溶媒として AN を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.35 \leq d/c \leq 0.41$  の範囲内が好ましく、 $0.36 \leq d/c \leq 0.39$  の範囲内がより好ましい。金属塩として LiFSA、有機溶媒として DME を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.32 \leq d/c \leq 0.46$  の範囲内が好ましく、 $0.34 \leq d/c \leq 0.42$  の範囲内がより好ましい。金属塩として LiFSA、有機溶媒として AN を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.25 \leq d/c \leq 0.48$  の範囲内が好ましく、 $0.25 \leq d/c \leq 0.31$  の範囲内がさらに好ましく、 $0.26 \leq d/c \leq 0.29$  の範囲内がなお好ましい。金属塩として LiFSA、有機溶媒として DMC を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.32 \leq d/c \leq 0.46$  の範囲内が好ましく、 $0.34 \leq d/c \leq 0.42$  の範囲内がより好ましい。金属塩として LiFSA、有機溶媒として EMC を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.34 \leq d/c \leq 0.50$  の範囲内が好ましく、 $0.37 \leq d/c \leq 0.45$  の範囲内がより好ましい。金属塩として LiFSA、有機溶媒として DEC を選択した場合には、 $d/c$  は  $0.36 \leq d/c \leq 0.54$  の範囲内が好ましく、 $0.39 \leq d/c \leq 0.48$  の範囲内がより好ましい。

[0120] 本発明の電解液は、従来の電解液と比較して、金属塩と有機溶媒の存在環境が異なり、密度が高いため、電解液中の金属イオン輸送速度の向上（特に、金属がリチウムの場合、リチウム輸率の向上）、電極と電解液界面の反応速度の向上、電池のハイレート充放電時に起こる電解液の塩濃度の偏在の緩和、電気二重層容量増大などが期待できる。さらに、本発明の電解液においては、密度が高いことから、電解液に含まれる有機溶媒の蒸気圧が低くなる。その結果として、本発明の電解液からの有機溶媒の揮発が低減できる。

[0121] また、このような本発明の電解液の粘度は、従来の電解液の粘度と比較して高い。このため、本発明の電解液を用いた本発明の非水電解質二次電池であれば、仮に電池が破損したとしても、電解液漏れが抑制される。また、従来の電解液を用いた非水電解質二次電池は、高速充放電サイクル時に容量減少が顕著であった。その理由の一つとして、急速に充放電を繰り返した際の電解液中に生じたLi<sup>+</sup>濃度ムラに因り、電極との反応界面に十分な量のLi<sup>+</sup>を電解液が供給できなくなったこと、つまり、電解液のLi<sup>+</sup>濃度の偏在が考えられる。しかしながら、本発明の電解液の金属濃度は、従来の電解液に対して高い。例えば本発明の電解液の好ましいLi<sup>+</sup>濃度は、一般的な電解液のLi<sup>+</sup>濃度の2～5倍程度である。このようにLi<sup>+</sup>を高濃度で含む本発明の電解液においては、Li<sup>+</sup>の偏在が軽減されると考えられ、その結果、高速充放電サイクル時の容量低下が抑制されると考えられる。また、本発明の電解液が高粘度であることにより、電極界面における電解液の保液性が向上し、電極界面で電解液が不足する状態（いわゆる液枯れ状態）を抑制することも、高速充放電サイクル時の容量低下が抑制された一因と考えられる。

[0122] 本発明の電解液の粘度 $\eta$  (mPa · s)について述べると、 $10 < \eta < 500$  の範囲が好ましく、 $12 < \eta < 400$  の範囲がより好ましく、 $15 < \eta < 300$  の範囲がさらに好ましく、 $18 < \eta < 150$  の範囲が特に好ましく、 $20 < \eta < 140$  の範囲が最も好ましい。

[0123] また、電解液のイオン伝導度 $\sigma$  (mS/cm)は高ければ高いほど、電解液中でイオンが移動し易い。このため、このような電解液は優れた電池の電

解液となり得る。本発明の電解液のイオン伝導度  $\sigma$  (mS/cm) について述べると、 $1 \leq \sigma$  であるのが好ましい。本発明の非水電解質二次電池における電解液のイオン伝導度  $\sigma$  (mS/cm) につき、あえて、上限を含めた好適な範囲を示すと、 $2 < \sigma < 200$  の範囲が好ましく、 $3 < \sigma < 100$  の範囲がより好ましく、 $4 < \sigma < 50$  の範囲がさらに好ましく、 $5 < \sigma < 35$  の範囲が特に好ましい。

[0124] ところで、本発明の非水電解質二次電池（1）における負極および／または正極の表面には S, O 含有皮膜が形成されている。多くの場合には、非水電解質二次電池（2）の負極および／または正極の表面にも S, O 含有皮膜が形成されている。後述するように、この皮膜は S および O を含み、少なくとも S = O 構造を有する。そして、この S, O 含有皮膜は、S = O 構造を有するため、電解液に由来するものであると考えられる。本発明の電解液の中では、通常の電解液に比べて、Li カチオンとアニオンとが近くに存在すると考えられる。このためアニオンは Li カチオンからの静電的な影響を強く受けることで優先的に還元分解される。一般的な電解液を用いた一般的な非水電解質二次電池においては、電解液に含まれる有機溶媒（例えば EC : エチレンカーボネート等）が還元分解され、当該有機溶媒の分解生成物によって SEI 皮膜が構成される。しかし、上述したように本発明の非水電解質二次電池に含まれる本発明の電解液においてはアニオンが優先的に還元分解される。このため、本発明の非水電解質二次電池における SEI 皮膜、つまり S, O 含有皮膜には、アニオンに由来する S = O 構造が多く含まれると考えられる。つまり、通常の電解液を用いた通常の非水電解質二次電池においては、EC 等の有機溶媒の分解物に由来する SEI 皮膜が電極表面に定着する。一方、本発明の電解液を用いた本発明の非水電解質二次電池においては、主として金属塩のアニオンに由来する SEI 皮膜が電極表面に定着する。

[0125] また、理由は定かではないが、本発明の非水電解質二次電池における S, O 含有皮膜は充放電に伴って状態変化する。例えば、後述するように、充放電の状態によっては S, O 含有皮膜の厚さや S, O 等の元素の割合が変化す

る場合がある。このため、本発明の非水電解質二次電池におけるS，O含有皮膜には、上述したアニオンの分解物に由来し皮膜中に定着する部分（以下、必要に応じて定着部と呼ぶ）と、充放電に伴って可逆的に増減する部分（以下、必要に応じて吸着部と呼ぶ）とが存在すると考えられる。そして吸着部は、定着部と同様に金属塩のアニオンに由来するS=O等の構造を有すると推測される。

[0126] なお、S，O含有皮膜は電解液の分解物で構成され、その他吸着物を含むと考えられるため、S，O含有皮膜の大部分（または全て）は非水電解質二次電池の初回充放電時以降に生成すると考えられる。つまり、本発明の非水電解質二次電池は、使用時において、負極の表面および／または正極の表面にS，O含有皮膜を有する。S，O含有皮膜のその他の構成成分は、電解液に含まれる硫黄および酸素以外の成分や、負極の組成等に応じて種々に異なる。また、当該S，O含有皮膜はS=O構造を含みさえすれば良く、その含有割合は特に限定されない。さらに、S，O含有皮膜に含まれるS=O構造以外の成分および量は特に限定されない。そして、S，O含有皮膜は負極表面にのみ形成されても良いし、正極表面にのみ形成されても良い。しかしながら、上述したようにS，O含有皮膜は本発明の電解液に含まれる金属塩のアニオンに由来すると考えられるため、当該金属塩のアニオンに由来する成分をその他の成分よりも多く含むのが好ましい。また、S，O含有皮膜は負極表面および正極表面の両方に形成されるのが好ましい。以下、必要に応じて、負極の表面に形成されたS，O含有皮膜を負極S，O含有皮膜と呼び、正極の表面に形成されたS，O含有皮膜を正極S，O含有皮膜と呼ぶ。

[0127] 上述したように、本発明の電解液における金属塩としてイミド塩を好ましく用いることができる。従来から、電解液にイミド塩を添加する技術は知られており、この種の電解液を用いた非水電解質二次電池においては、正極および／または負極上の皮膜は、電解液の有機溶媒分解物に由来する化合物に加え、イミド塩由来の化合物、つまりSを含む化合物を含むことが知られている。例えば特開2013-145732には、この皮膜に一部含まれるイ

ミド塩由来の成分によって、非水電解質二次電池の内部抵抗の増大を抑制しつつ非水電解質二次電池の耐久性を向上させ得ることが紹介されている。

[0128] しかしながら、上記した従来技術では、以下の理由から皮膜中のイミド塩由来成分を濃化することはできなかった。先ず、負極活物質として黒鉛を用いる場合、黒鉛を電荷担体に対して可逆的に反応させ、非水電解質二次電池を可逆的に充放電させるためには、負極の表面にSEI皮膜が形成されている必要があると考えられている。従来は、このSEI皮膜を形成するために、ECを代表とする環状カーボネート化合物を電解液用の有機溶媒として用いていた。そして、当該環状カーボネート化合物の分解物によりSEI皮膜を形成していた。つまり、イミド塩を含む従来の電解液は、有機溶媒としてEC等の環状カーボネートを多く含有するとともに、添加剤としてイミド塩を含んでいた。しかしこの場合、SEI皮膜の主成分は有機溶媒に由来する成分となり、SEI皮膜のイミド塩の含有量を増大させるのは困難であった。

[0129] また、イミド塩を添加剤としてではなく金属塩（つまり電解質塩、支持塩）として用いようとする場合、正極用の集電体との組み合わせを考慮する必要があった。つまり、イミド塩は、正極用の集電体として一般に用いられているアルミニウム集電体を腐食することが知られている。このため、特に4V程度の電位で作動する正極を用いる場合は、アルミニウムと不動体を形成するLiPF<sub>6</sub>等を電解質塩とした電解液をアルミニウム集電体と共に存させる必要がある。また従来の電解液ではLiPF<sub>6</sub>やイミド塩等からなる電解質塩の合計濃度は、イオン伝導度や粘度の観点から、1mol/L～2mol/L程度が最適とされている（特開2013-145732）。したがってLiPF<sub>6</sub>を充分な量添加すると、必然的にイミド塩の添加量は低減するため、イミド塩を電解液用の金属塩として多量に使用し難い問題があった。以下、必要に応じて、イミド塩を単に金属塩と略する場合がある。

[0130] これに対して、本発明の電解液は金属塩を高濃度で含む。そして後述するように、本発明の電解液中において、金属塩は従来とは全く異なる状態で存

在していると考えられる。このため、本発明の電解液では、従来の電解液とは異なり、金属塩が高濃度であることに由来する問題は生じ難い。例えば、本発明の電解液によると、電解液の粘度上昇による非水電解質二次電池の出入力性能の低下を抑制できるし、アルミニウム集電体の腐食を抑制することも可能である。また、電解液に高濃度で含まれる金属塩は、負極上で優先的に還元分解される。その結果、有機溶媒としてEC等の環状カーボネート化合物を用いなくても、金属塩に由来する特殊構造のSEI皮膜、つまりS, O含有皮膜が負極上に形成される。このため本発明の非水電解質二次電池は、負極活物質として黒鉛を用いる場合にも、有機溶媒に環状カーボネート化合物を用いることなく可逆的に充放電可能である。

[0131] このため本発明の非水電解質二次電池は、負極活物質として黒鉛を用いかつ正極用集電体としてアルミニウム集電体を用いる場合においても、有機溶媒として環状カーボネート化合物を用いたり金属塩としてLiPF<sub>6</sub>を用いたりすることなく、可逆的に充放電可能である。さらに、負極および／または正極表面のSEI皮膜の大部分をアニオン由来成分で構成することが可能となる。後述するように、アニオン由来成分を含むS, O含有皮膜によると非水電解質二次電池の電池特性を向上させ得る。

[0132] なお、EC溶媒を含む一般的な電解液を用いた非水電解質二次電池において負極の皮膜には、EC溶媒に由来する炭素が重合したポリマー構造が多く含まれる。これに対して、本発明の非水電解質二次電池における負極S, O含有皮膜には、このような炭素が重合したポリマー構造は殆ど（または全く）含まれず、金属塩のアニオンに由来する構造を多く含む。正極皮膜に関しても同様である。

[0133] ところで、本発明の電解液は金属塩のカチオンを高濃度で含有する。このため、本発明の電解液中において、隣り合うカチオン間の距離は極めて近い。そして、非水電解質二次電池の充放電時にリチウムイオン等のカチオンが正極と負極との間を移動する際には、移動先の電極に直近のカチオンが先ず当該電極に供給される。そして、供給された当該カチオンがあった場所には

、当該カチオンに隣り合う他のカチオンが移動する。つまり、本発明の電解液中においては、隣り合うカチオンが供給対象となる電極に向けて順番に一つずつ位置を変えるという、ドミノ倒し様の現象が生じていると予想される。このため、充放電時のカチオンの移動距離は短く、その分だけカチオンの移動速度が高いと考えられる。そして、このことに起因して、本発明の電解液を有する本発明の非水電解質二次電池の反応速度は高いと考えられる。また、本発明の非水電解質二次電池は電極（つまり負極および／または正極）にS, O含有皮膜を有し、当該S, O含有皮膜はS=O構造を有するとともに多くのカチオンを含むと考えられる。このS, O含有皮膜に含まれるカチオンは電極に優先的に供給されると考えられる。よって、本発明の非水電解質二次電池においては、電極近傍に豊富なカチオン源（つまりS, O含有皮膜）を有することによってもカチオンの輸送速度がさらに向上すると考えられる。したがって、本発明の非水電解質二次電池においては、本発明の電解液とS, O含有皮膜との協働によって、優れた電池特性が発揮されると考えられる。

[0134] 参考までに、負極のSEI皮膜は、所定以下の電圧で電解液が還元分解し、その際に生成した電解液の堆積物によって構成されると考えられている。つまり、負極の表面に上述したS, O含有皮膜を効率良く生成させるためには、本発明の非水電解質二次電池は、負極の電位の最小値が所定以下になるようにするのが良い。具体的には、本発明の非水電解質二次電池は、対極をリチウムにした場合に負極の電位の最小値が1.3V以下となる条件で使用する電池として好適である。

[0135] 本発明の非水電解質二次電池における負極は、特に限定されない。負極活物質としては、電荷担体を吸蔵および放出し得る一般的なものを使用可能である。例えば、非水電解質二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る材料を選択すれば良い。より詳しくは、Li等の電荷担体と合金化可能な元素（単体）、当該元素を含む合金、または当該元素を含む化合物であれば良い。具体的

には、負極活物質として、Liや、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫などの14族元素、アルミニウム、インジウムなどの13族元素、亜鉛、カドミウムなどの12族元素、アンチモン、ビスマスなどの15族元素、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、銀、金などの11族元素をそれぞれ単体で採用すればよい。ケイ素などを負極活物質に採用すると、ケイ素1原子が複数のリチウムと反応するため、高容量の活物質となるが、リチウムの吸収および放出に伴う体積の膨張および収縮が顕著となるとの問題が生じる恐れがあるため、当該恐れの軽減のために、ケイ素などの単体に遷移金属などの他の元素を組み合わせた合金または化合物を負極活物質として採用するのも好適である。合金または化合物の具体例としては、Ag-Sn合金、Cu-Sn合金、Co-Sn合金等の錫系材料、各種黒鉛などの炭素系材料、ケイ素単体と二酸化ケイ素に不均化するSiO<sub>x</sub>(0.3≤x≤1.6)などのケイ素系材料、ケイ素単体若しくはケイ素系材料と炭素系材料を組み合わせた複合体が挙げられる。また、負極活物質として、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、WO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物、または、Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M=Co、Ni、Cu)で表される窒化物を採用しても良い。負極活物質として、これらのものの一種以上を使用することができる。

[0136] 上述したように、本発明の非水電解質二次電池(1)は負極表面にS、O含有皮膜が形成されたものである。したがって、低電位負極に対応可能である。具体的には非水電解質二次電池(1)は、負極活物質として、黒鉛等の炭素元素を含有するものや、Si系の負極活物質を選択し得る。黒鉛は、天然、人造を問わず、その粒径もまた特に限定しない。

[0137] 本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオン等の電荷担体を吸収および放出し得る負極活物質を有する負極と、当該電荷担体を吸収および放出し得る正極活物質を有する正極と、上述した本発明の電解液を備える。例えば、本発明の非水電解質二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、負極活物質はリチウムイオンを吸収および放出し得るものであり、正極活物質はリチウムイオンを吸収および放出し得るものであり、電解液は金属塩と

してリチウム塩を採用したものである。

[0138] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。負極活物質に関しては既述した。

[0139] 集電体は、非水電解質二次電池の放電または充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。負極用の集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、ならびにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0140] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0141] 負極活物質層は負極活物質、ならびに必要に応じて結着剤および／または導電助剤を含む。非水電解質二次電池（2）は、特定の結着剤を用いたものである。

[0142] 結着剤は、負極活物質粒子どうし、あるいは負極活物質および導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。非水電解質二次電池（2）は、結着剤に親水基を有するポリマーを含んでいる。親水基を有するポリマーの親水基としては、カルボキシル基、スルホ基、シラノール基、アミノ基、水酸基、アミノ基、リン酸基などリン酸系の基などが例示される。中でも、ポリアクリル酸（PAA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリメタクリル酸など、分子中にカルボキシル基を含むポリマー、またはポリ（P-スチレンスルホン酸）などのスルホ基を含むポリマーが好ましい。

[0143] ポリアクリル酸、あるいはアクリル酸とビニルスルホン酸との共重合体な

ど、カルボキシル基および／またはスルホ基を多く含むポリマーは水溶性となる。したがって親水基を有するポリマーは、水溶性ポリマーであることが好ましく、一分子中に複数のカルボキシル基および／またはスルホ基を含むポリマーが好ましい。

[0144] 分子中にカルボキシル基を含むポリマーは、例えば、ポリアクリル酸など酸モノマーを重合する方法、あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）などポリマーにカルボキシル基を付与する方法、などの方法で製造することができる。酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル安息香酸、クロトン酸、ペンテノン酸、アンジェリカ酸、チグリン酸など分子中に一つのカルボキシル基をもつ酸モノマー、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、2-ペントン酸、メチレンコハク酸、アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸、2, 4-ヘキサジエン二酸、アセチレンジカルボン酸など分子内に二つ以上のカルボキシル基をもつ酸モノマーなどが例示される。これらから選ばれる二種以上のモノマーを重合してなる共重合ポリマーを用いてもよい。

[0145] 例えば特開2013-065493号公報に記載されたような、アクリル酸とイタコン酸との共重合体からなり、カルボキシル基どうしが縮合して形成された酸無水物基を分子中に含んでいるポリマーを結着剤として用いることも好ましい。一分子中にカルボキシル基を二つ以上有する酸性度の高いモノマー由来の構造があることにより、充電時に電解液分解反応が起こる前にリチウムイオンなどをトラップし易くなると考えられている。さらに、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸に比べてカルボキシル基が多く酸性度が高まると共に、所定量のカルボキシル基が酸無水物基に変化しているため、酸性度が高まりすぎることもない。そのため、この負極用結着剤を用いて形成された負極をもつ二次電池は、初期効率が向上し、入出力特性が向上する。

[0146] また性能を損なわない範囲内で、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、ア

ルコキシシリル基含有樹脂などのポリマーを混合してもよい。

- [0147] 負極活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、負極活物質：結着剤＝ $1 : 0.005 \sim 1 : 0.3$ であるのが好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。
- [0148] 非水電解質二次電池（1）の結着剤は、上記の結着剤であっても良いしその他の結着剤であっても良い。例えば、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂を例示することができる。
- [0149] 何れの場合にも、負極活物質層中の結着剤の配合割合は、質量比で、負極活物質：結着剤＝ $1 : 0.005 \sim 1 : 0.3$ であるのが好ましい。結着剤が少なすぎると電極の成形性が低下し、また、結着剤が多すぎると電極のエネルギー密度が低くなるためである。
- [0150] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック、ケッテンブラック（登録商標）、気相法炭素纖維（Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF）、および各種金属粒子などが例示される。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて活物質層に添加することができる。負極活物質層中の導電助剤の配合割合は、質量比で、負極活物質：導電助剤＝ $1 : 0.01 \sim 1 : 0.5$ であるのが好ましい。導電助剤が少なすぎると効率のよい導電パスを形成できず、また、導電助剤が多すぎると負極活物質層の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。
- [0151] 上記結着剤を用いて、非水電解質二次電池の負極を作製するには、負極活物質粉末と、炭素粉末などの導電助剤と、上記結着剤と、適量の溶剤を加え

て混合しスラリーにしたものを、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの方法で集電体上に塗布し、上記結着剤を乾燥あるいは硬化させることによって作製することができる。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。

[0152] [正極]

非水電解質二次電池に用いられる正極は、リチウムイオン等の電荷担体を吸収および放出し得る正極活物質を有する。正極は、集電体と、集電体の表面に結着させた正極活物質層を有する。正極活物質層は正極活物質、ならびに必要に応じて結着剤および／または導電助剤を含む。正極の集電体は、使用する活物質に適した電圧に耐え得る金属であれば特に制限はなく、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、ならびにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。

[0153] 正極の電位をリチウム基準で4 V以上とする場合には、集電体としてアルミニウムを採用するのが好ましい。

[0154] 具体的には、正極用集電体として、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるものを用いるのが好ましい。ここでアルミニウムは、純アルミニウムを指し、純度99.0%以上のアルミニウムを純アルミニウムと称する。純アルミニウムに種々の元素を添加して合金としたものをアルミニウム合金と称する。アルミニウム合金としては、Al-Cu系、Al-Mn系、Al-Fe系、Al-Si系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系が挙げられる。

[0155] また、アルミニウムまたはアルミニウム合金として、具体的には、例えばJIS A1085、A1N30等のA1000系合金（純アルミニウム系）、JIS A3003、A3004等のA3000系合金（Al-Mn系）

、JIS A8079、A8021等のA8000系合金（Al-Fe系）が挙げられる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0156] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができ。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\text{ }\mu\text{m}\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。これは、上述した負極用の集電体に関しても同様である。

[0157] 正極の結着剤および導電助剤は負極で説明したものと同様である。

[0158] 正極活物質としては、層状化合物の $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$  ( $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、Laから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$ )、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を挙げることができる。また、正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のスピネル、およびスピネルと層状化合物の混合物で構成される固溶体、 $\text{LiMPO}_4$ 、 $\text{LiMVO}_4$ または $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、 $\text{LiFePO}_4\text{F}$ などの $\text{LiMPO}_4\text{F}$ （Mは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、 $\text{LiFeBO}_3$ などの $\text{LiMBO}_3$ （Mは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したものも使用可能である。また、正極活物質として、電荷担体（例えば充放電に寄与するリチウムイオン）を含まないもの用いても良い。例えば、硫黄単体（S）、硫黄と炭素を複合化した化合物、 $\text{TiS}_2$ などの金属硫化物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ などの酸化物、ポリアニリンおよびアントラキノンならびにこれら芳香族を化学構

造に含む化合物、共役二酢酸系有機物などの共役系材料、その他公知の材料を用いることもできる。さらに、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなどの安定なラジカルを有する化合物を正極活物質として採用してもよい。

- [0159] リチウム等の電荷担体を含まない正極活物質材料を用いる場合には、正極および／または負極に、公知の方法により、予め電荷担体を添加しておく必要がある。電荷担体は、イオンの状態で添加しても良いし、金属等の非イオンの状態で添加しても良い。例えば、電荷担体がリチウムである場合には、リチウム箔を正極および／または負極に貼り付けるなどして一体化しても良い。正極は、負極と同様に、導電助剤および結着剤等を含有しても良い。導電助剤および結着剤は特に限定されず、上記した負極同様に、非水電解質二次電池に使用可能なものであれば良い。
- [0160] 集電体の表面に活物質層を形成させるには、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を用いて、集電体の表面に活物質を塗布すればよい。具体的には、活物質、ならびに必要に応じて結着剤および導電助剤を含む活物質層形成用組成物（所謂負極合材、正極合材）を調製し、この組成物に適当な溶剤を加えてペースト状にしてから、集電体の表面に塗布後、乾燥する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトン、水を例示できる。電極密度を高めるべく、乾燥後のものを圧縮しても良い。
- [0161] 非水電解質二次電池には必要に応じてセパレータが用いられる。セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド（Aromatic polyamide）、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スペリン等の天然高分子、セラミ

ックスなどの電気絶縁性材料を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布、織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。本発明の電解液は粘度がやや高く極性が高いため、水などの極性溶媒が浸み込みやすい膜が好ましい。具体的には、存在する空隙の90%以上に水などの極性溶媒が浸み込む膜がさらに好ましい。

- [0162] 正極および負極に必要に応じてセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータおよび負極を重ねた積層型、または、正極、セパレータおよび負極を捲いた捲回型のいずれの型にしてもよい。正極の集電体および負極の集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に本発明の電解液を加えて非水電解質二次電池とするとよい。また、本発明の非水電解質二次電池は、電極に含まれる活物質の種類に適した電圧範囲で充放電を実行されればよい。
- [0163] 本発明の非水電解質二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。
- [0164] 本発明の非水電解質二次電池は、上述したように、電荷担体の種類を問わない。したがって、本発明の非水電解質二次電池は例えりチウムイオン二次電池であっても良いし、リチウム二次電池であっても良い。或いは、リチウム以外の電荷担体（例えナトリウム）を用いたものであっても良い。本発明の非水電解質二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部に非水電解質二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、たとえば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両に非水電解質二次電池を搭載する場合には、非水電解質二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。非水電解質二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パソコンコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明の非水電解質二次電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置および電力平滑化装置、船舶等の動力および／または補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力および／または

補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0165] 以上、本発明の電解液の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

[0166] 以下に、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。以下において、特に断らない限り、「部」とは質量部を意味し、「%」とは質量%を意味する。

[0167] [電解液]

(E 1)

本発明の電解液を以下のとおり製造した。

[0168] 有機溶媒である 1, 2-ジメトキシエタン約 5 mL を、攪拌子および温度計を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中の 1, 2-ジメトキシエタンに対し、リチウム塩である  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を溶液温度が 40°C 以下を保つように徐々に加え、溶解させた。約 13 g の  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を加えた時点で  $(CF_3SO_2)_2NLi$  の溶解が一時停滞したので、上記フラスコを恒温槽に投入し、フラスコ内の溶液温度が 50°C となるよう加温し、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  を溶解させた。約 15 g の  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を加えた時点で  $(CF_3SO_2)_2NLi$  の溶解が再び停滞したので、1, 2-ジメトキシエタンをピペットで 1 滴加えたところ、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  は溶解した。さらに  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を徐々に加え、所定の  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を全量加えた。得られた電解液を 20 mL メスフラスコに移し、容積が 20 mL となるまで 1, 2-ジメトキシエタンを加えた。これを電解液 E 1 とした。得られた電解液は容積 20 mL であり、この電解液に含まれる  $(CF_3SO_2)_2NLi$  は 18.38 g であった。電解液 E 1 に

おける  $(CF_3SO_2)_2NLi$  の濃度は 3. 2 mol/L であった。電解液 E 1においては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  1 分子に対し 1, 2-ジメトキシエタン 1. 6 分子が含まれている。

[0169] なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

[0170] (E 2)

16. 08 g の  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を用い、E 1 と同様の方法で、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  の濃度が 2. 8 mol/L である電解液 E 2 を製造した。電解液 E 2においては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  1 分子に対し 1, 2-ジメトキシエタン 2. 1 分子が含まれている。

[0171] (E 3)

有機溶媒であるアセトニトリル約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のアセトニトリルに対し、リチウム塩である  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を徐々に加え、溶解させた。 $(CF_3SO_2)_2NLi$  を全量で 19. 52 g 加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を 20 mL メスフラスコに移し、容積が 20 mL となるまでアセトニトリルを加えた。これを電解液 E 3とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

[0172] 電解液 E 3における  $(CF_3SO_2)_2NLi$  の濃度は 3. 4 mol/L であった。電解液 E 3においては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  1 分子に対しアセトニトリル 3 分子が含まれている。

[0173] (E 4)

24. 11 g の  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を用い、E 3 と同様の方法で、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  の濃度が 4. 2 mol/L である電解液 E 4 を製造した。電解液 E 4においては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$  1 分子に対しアセトニトリル 1. 9 分子が含まれている。

[0174] (E 5)

リチウム塩として 13. 47 g の  $(FSO_2)_2NLi$  を用い、有機溶媒として 1, 2-ジメトキシエタンを用いた以外は、E 3 と同様の方法で、(F

$\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLi の濃度が 3. 6 mol/L である電解液 E 5 を製造した。電解液 E 5 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対し 1, 2-ジメトキシエタン 1. 9 分子が含まれている。

[0175] (E 6)

14. 97 g の (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を用い、E 5 と同様の方法で、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 4. 0 mol/L である電解液 E 6 を製造した。電解液 E 6 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対し 1, 2-ジメトキシエタン 1. 5 分子が含まれている。

[0176] (E 7)

リチウム塩として 15. 72 g の (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を用いた以外は、E 3 と同様の方法で、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 4. 2 mol/L である電解液 E 7 を製造した。電解液 E 7 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しアセトニトリル 3 分子が含まれている。

[0177] (E 8)

16. 83 g の (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を用い、E 7 と同様の方法で、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 4. 5 mol/L である電解液 E 8 を製造した。電解液 E 8 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しアセトニトリル 2. 4 分子が含まれている。

[0178] (E 9)

18. 71 g の (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を用い、E 7 と同様の方法で、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 5. 0 mol/L である電解液 E 9 を製造した。電解液 E 9 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しアセトニトリル 2. 1 分子が含まれている。

[0179] (E 10)

20. 21 g の (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を用い、E 7 と同様の方法で、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 5. 4 mol/L である電解液 E 10 を製造した。電解液 E 10 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しアセトニトリル 2 分子が含まれている。

## [0180] (E 1 1)

有機溶媒であるジメチルカーボネート約5mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のジメチルカーボネートに対し、リチウム塩である $(FSO_2)_2NLi$ を徐々に加え、溶解させた。 $(FSO_2)_2NLi$ を全量で14.64g加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20mLメスフラスコに移し、容積が20mLとなるまでジメチルカーボネートを加えた。これを電解液E 1 1とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液E 1 1における $(FSO_2)_2NLi$ の濃度は3.9mol/Lであった。電解液E 1 1においては、 $(FSO_2)_2NLi$  1分子に対しジメチルカーボネート2分子が含まれている。

## [0181] (E 1 2)

電解液E 1 1にジメチルカーボネートを加えて希釈し、 $(FSO_2)_2NLi$ の濃度が3.4mol/Lの電解液E 1 2とした。電解液E 1 2においては、 $(FSO_2)_2NLi$  1分子に対しジメチルカーボネート2.5分子が含まれている。

## [0182] (E 1 3)

電解液E 1 1にジメチルカーボネートを加えて希釈し、 $(FSO_2)_2NLi$ の濃度が2.9mol/Lの電解液E 1 3とした。電解液E 1 3においては、 $(FSO_2)_2NLi$  1分子に対しジメチルカーボネート3分子が含まれている。

## [0183] (E 1 4)

電解液E 1 1にジメチルカーボネートを加えて希釈し、 $(FSO_2)_2NLi$ の濃度が2.6mol/Lの電解液E 1 4とした。電解液E 1 4においては、 $(FSO_2)_2NLi$  1分子に対しジメチルカーボネート3.5分子が含まれている。

## [0184] (E 1 5)

電解液E 1 1にジメチルカーボネートを加えて希釈し、 $(FSO_2)_2NLi$

i の濃度が 2. 0 mol/L の電解液 E 15 とした。電解液 E 15においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しジメチルカーボネート 5 分子が含まれている。

[0185] (E 16)

有機溶媒であるエチルメチルカーボネート約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のエチルメチルカーボネートに対し、リチウム塩である (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を徐々に加え、溶解させた。 (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を全量で 12. 81 g 加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を 20 mL メスフラスコに移し、容積が 20 mL となるまでエチルメチルカーボネートを加えた。これを電解液 E 16 とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液 E 16 における (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度は 3. 4 mol/L であった。電解液 E 16 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しエチルメチルカーボネート 2 分子が含まれている。

[0186] (E 17)

電解液 E 16 にエチルメチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 2. 9 mol/L の電解液 E 17 とした。電解液 E 17 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しエチルメチルカーボネート 2. 5 分子が含まれている。

[0187] (E 18)

電解液 E 16 にエチルメチルカーボネートを加えて希釈し、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の濃度が 2. 2 mol/L の電解液 E 18 とした。電解液 E 18 においては、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi 1 分子に対しエチルメチルカーボネート 3. 5 分子が含まれている。

[0188] (E 19)

有機溶媒であるジエチルカーボネート約 5 mL を、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のジエチルカーボネートに対し、リチウム塩である (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を徐々に加え、溶解させた。 (F

$\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを全量で11.37g加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20mLメスフラスコに移し、容積が20mLとなるまでジエチルカーボネートを加えた。これを電解液E19とした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液E19における( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度は3.0mol/Lであった。電解液E19においては、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLi1分子に対しジエチルカーボネート2分子が含まれている。

[0189] (E20)

電解液E19にジエチルカーボネートを加えて希釈し、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が2.6mol/Lの電解液E20とした。電解液E20においては、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLi1分子に対しジエチルカーボネート2.5分子が含まれている。

[0190] (E21)

電解液E19にジエチルカーボネートを加えて希釈し、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が2.0mol/Lの電解液E21とした。電解液E21においては、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLi1分子に対しジエチルカーボネート3.5分子が含まれている。

[0191] (C1)

5.74gの( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを用い、有機溶媒として1,2-ジメトキシエタンを用いた以外は、E3と同様の方法で、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が1.0mol/Lである電解液C1を製造した。電解液C1においては、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLi1分子に対し1,2-ジメトキシエタン8.3分子が含まれている。

[0192] (C2)

5.74gの( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを用い、E3と同様の方法で、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が1.0mol/Lである電解液C2を製造した。電解液C2においては、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLi1分子に対しアセトニトリル16分子が含まれている。

[0193] (C 3)

3. 74 g の  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  を用い、E 5 と同様の方法で、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  の濃度が 1. 0 mol/L である電解液 C 3 を製造した。電解液 C 3においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  1 分子に対し 1, 2-ジメトキシエタン 8. 8 分子が含まれている。

[0194] (C 4)

3. 74 g の  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  を用い、E 7 と同様の方法で、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  の濃度が 1. 0 mol/L である電解液 C 4 を製造した。電解液 C 4においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  1 分子に対しアセトニトリル 1. 7 分子が含まれている。

[0195] (C 5)

有機溶媒としてエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比 3 : 7、以下、「EC/DEC」ということがある。）を用い、リチウム塩として 3. 04 g の LiPF<sub>6</sub> を用いた以外は、E 3 と同様の方法で、LiPF<sub>6</sub> の濃度が 1. 0 mol/L である電解液 C 5 を製造した。

[0196] (C 6)

電解液 E 11 にジメチルカーボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  の濃度が 1. 1 mol/L の電解液 C 6 とした。電解液 C 6においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  1 分子に対しジメチルカーボネート 1. 0 分子が含まれている。

[0197] (C 7)

電解液 E 16 にエチルメチルカーボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  の濃度が 1. 1 mol/L の電解液 C 7 とした。電解液 C 7においては、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  1 分子に対しエチルメチルカーボネート 8 分子が含まれている。

[0198] (C 8)

電解液 E 19 にジエチルカーボネートを加えて希釈し、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  の濃度が 1. 1 mol/L の電解液 C 8 とした。電解液 C 8においては、

$(FSO_2)_2NLi$  1分子に対しジエチルカーボネート 7分子が含まれている。

[0199] 表3に電解液の一覧を示す。

[0200] [表3]

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	有機溶媒／リチウム塩 (モル比)
E1	LiTFSA	DME	3.2	1.6
E2	LiTFSA	DME	2.8	2.1
E3	LiTFSA	AN	3.4	3
E4	LiTFSA	AN	4.2	1.9
E5	LiFSA	DME	3.6	1.9
E6	LiFSA	DME	4.0	1.5
E7	LiFSA	AN	4.2	3
E8	LiFSA	AN	4.5	2.4
E9	LiFSA	AN	5.0	2.1
E10	LiFSA	AN	5.4	2
E11	LiFSA	DMC	3.9	2
E12	LiFSA	DMC	3.4	2.5
E13	LiFSA	DMC	2.9	3
E14	LiFSA	DMC	2.6	3.5
E15	LiFSA	DMC	2.0	5
E16	LiFSA	EMC	3.4	2
E17	LiFSA	EMC	2.9	2.5
E18	LiFSA	EMC	2.2	3.5
E19	LiFSA	DEC	3.0	2
E20	LiFSA	DEC	2.6	2.5
E21	LiFSA	DEC	2.0	3.5
C1	LiTFSA	DME	1.0	8.3
C2	LiTFSA	AN	1.0	16
C3	LiFSA	DME	1.0	8.8
C4	LiFSA	AN	1.0	17
C5	LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC	1.0	
C6	LiFSA	DMC	1.1	10
C7	LiFSA	EMC	1.1	8
C8	LiFSA	DEC	1.1	7

LiTFSA :  $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、LiFSA :  $(FSO_2)_2NLi$ 、AN : アセトニトリル、DME : 1, 2-ジメトキシエタン、EC/DEC : エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比3:7)

[0201] (評価例1: IR測定)

電解液E3、E4、E7、E8、E10、C2、C4、ならびに、アセトニトリル、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ につき、以下の条件下IR測定を行った。2100~2400 cm<sup>-1</sup>の範囲のIRスペクトルをそれぞれ図1~図10に示す。図の横軸は波数(cm<sup>-1</sup>)であり、縦軸は吸

光度（反射吸光度）である。さらに、電解液E 1 1～E 2 1、電解液C 6～C 8、ならびに、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートにつき、以下の条件でIR測定を行った。1 9 0 0～1 6 0 0  $\text{cm}^{-1}$  の範囲のIRスペクトルをそれぞれ図1 1～図2 7に示す。また、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ につき、1 9 0 0～1 6 0 0  $\text{cm}^{-1}$  の範囲のIRスペクトルを図2 8に示す。図の横軸は波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) であり、縦軸は吸光度（反射吸光度）である。

[0202] IR測定条件

装置：FT-IR（ブルカーオプティクス社製）

測定条件：ATR法（ダイヤmond使用）

測定雰囲気：不活性ガス雰囲気下

[0203] 図8で示されるアセトニトリルのIRスペクトルの2 2 5 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近には、アセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが観察された。なお、図9で示される $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ のIRスペクトルおよび図1 0で示される $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ のIRスペクトルの2 2 5 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近には、特段のピークが観察されなかった。

[0204] 図1で示される電解液E 3のIRスペクトルには、2 2 5 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $|s=0.00699$ ) 観察された。さらに図1のIRスペクトルには、2 2 5 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近から高波数側にシフトした2 2 8 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $|s=0.05828$  で観察された。 $|s$ と $|o$ のピーク強度の関係は  $|s>|o$  であり、 $|s=8\times|o$  であった。

[0205] 図2で示される電解液E 4のIRスペクトルには、2 2 5 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリル由来のピークが観察されず、2 2 5 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近から高波数側にシフトした2 2 8 0  $\text{cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $|s=0.05234$  で観察された。 $|s$ と $|o$ のピーク強度の関係は  $|s>|o$  であった。

- [0206] 図3で示される電解液E 7のIRスペクトルには、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $\text{I}_{\circ}=0.00997$ ) 観察された。さらに図3のIRスペクトルには、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近から高波数側にシフトした $2280\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}}=0.08288$  で観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と  $\text{I}_{\circ}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} > \text{I}_{\circ}$  であり、 $\text{I}_{\text{s}} = 8 \times \text{I}_{\circ}$  であった。図4で示される電解液E 8のIRスペクトルについても、図3のIRチャートと同様の強度のピークが同様の波数に観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と  $\text{I}_{\circ}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} > \text{I}_{\circ}$  であり、 $\text{I}_{\text{s}} = 11 \times \text{I}_{\circ}$  であった。
- [0207] 図5で示される電解液E 10のIRスペクトルには、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリル由来のピークが観察されず、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近から高波数側にシフトした $2280\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}}=0.07350$  で観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と  $\text{I}_{\circ}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} > \text{I}_{\circ}$  であった。
- [0208] 図6で示される電解液C 2のIRスペクトルには、図8と同じく、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\circ}=0.04441$  で観察された。さらに図6のIRスペクトルには、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近から高波数側にシフトした $2280\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}}=0.03018$  で観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と  $\text{I}_{\circ}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} < \text{I}_{\circ}$  であった。
- [0209] 図7で示される電解液C 4のIRスペクトルには、図8と同じく、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\circ}=0.04975$  で観察された。さらに図7のIRスペクトルには、 $2250\text{ cm}^{-1}$ 付近から高波数側にシフトした $2280\text{ cm}^{-1}$ 付近にアセトニトリルのCおよびN間の三重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}}=0.03804$  で観察され

た。  $I_s$  と  $I_o$  のピーク強度の関係は  $I_s < I_o$  であった。

[0210] 図 17 で示されるジメチルカーボネートの IR スペクトルの  $1750\text{ cm}^{-1}$  付近には、ジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが観察された。なお、図 28 で示される  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$  の IR スペクトルの  $1750\text{ cm}^{-1}$  付近には、特段のピークが観察されなかった。

[0211] 図 11 で示される電解液 E 11 の IR スペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$  附近にジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $I_o = 0, 16628$ ) 観察された。さらに図 11 の IR スペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$  付近から低波数側にシフトした  $1717\text{ cm}^{-1}$  付近にジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $I_s = 0, 48032$  で観察された。 $I_s$  と  $I_o$  のピーク強度の関係は  $I_s > I_o$  であり、 $I_s = 2, 89 \times I_o$  であった。

[0212] 図 12 で示される電解液 E 12 の IR スペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$  附近にジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $I_o = 0, 18129$ ) 観察された。さらに図 12 の IR スペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$  付近から低波数側にシフトした  $1717\text{ cm}^{-1}$  付近にジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $I_s = 0, 52005$  で観察された。 $I_s$  と  $I_o$  のピーク強度の関係は  $I_s > I_o$  であり、 $I_s = 2, 87 \times I_o$  であった。

[0213] 図 13 で示される電解液 E 13 の IR スペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$  附近にジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $I_o = 0, 20293$ ) 観察された。さらに図 13 の IR スペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$  付近から低波数側にシフトした  $1717\text{ cm}^{-1}$  付近にジメチルカーボネートの C および O 間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $I_s = 0, 53091$  で観察

された。  $\text{I}_\text{s}$  と  $\text{I}_\text{o}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_\text{s} > \text{I}_\text{o}$  であり、  $\text{I}_\text{s} = 2.62 \times \text{I}_\text{o}$  であった。

[0214] 図14で示される電解液E14のIRスペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近にジメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $\text{I}_\text{o} = 0.23891$ ) 観察された。さらに図14のIRスペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1717\text{ cm}^{-1}$ 付近にジメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_\text{s} = 0.53098$  で観察された。 $\text{I}_\text{s}$  と  $\text{I}_\text{o}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_\text{s} > \text{I}_\text{o}$  であり、  $\text{I}_\text{s} = 2.22 \times \text{I}_\text{o}$  であった。

[0215] 図15で示される電解液E15のIRスペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近にジメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $\text{I}_\text{o} = 0.30514$ ) 観察された。さらに図15のIRスペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1717\text{ cm}^{-1}$ 付近にジメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_\text{s} = 0.50223$  で観察された。 $\text{I}_\text{s}$  と  $\text{I}_\text{o}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_\text{s} > \text{I}_\text{o}$  であり、  $\text{I}_\text{s} = 1.65 \times \text{I}_\text{o}$  であった。

[0216] 図16で示される電解液C6のIRスペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近にジメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが ( $\text{I}_\text{o} = 0.48204$ ) 観察された。さらに図16のIRスペクトルには、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1717\text{ cm}^{-1}$ 付近にジメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_\text{s} = 0.39244$  で観察された。 $\text{I}_\text{s}$  と  $\text{I}_\text{o}$  のピーク強度の関係は  $\text{I}_\text{s} < \text{I}_\text{o}$  であった。

[0217] 図22で示されるエチルメチルカーボネートのIRスペクトルの $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近には、エチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが観察された。

[0218] 図18で示される電解液E16のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $\text{I}_{\text{o}} = 0.13582$ ) 観察された。さらに図18のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1711\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}} = 0.45888$  で観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と $\text{I}_{\text{o}}$ のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} > \text{I}_{\text{o}}$  であり、 $\text{I}_{\text{s}} = 3.38 \times \text{I}_{\text{o}}$  であった。

[0219] 図19で示される電解液E17のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $\text{I}_{\text{o}} = 0.15151$ ) 観察された。さらに図19のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1711\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}} = 0.48779$  で観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と $\text{I}_{\text{o}}$ のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} > \text{I}_{\text{o}}$  であり、 $\text{I}_{\text{s}} = 3.22 \times \text{I}_{\text{o}}$  であった。

[0220] 図20で示される電解液E18のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに ( $\text{I}_{\text{o}} = 0.20191$ ) 観察された。さらに図20のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1711\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $\text{I}_{\text{s}} = 0.48407$  で観察された。 $\text{I}_{\text{s}}$ と $\text{I}_{\text{o}}$ のピーク強度の関係は  $\text{I}_{\text{s}} > \text{I}_{\text{o}}$  であり、 $\text{I}_{\text{s}} = 2.40 \times \text{I}_{\text{o}}$  であった。

[0221] 図21で示される電解液C7のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが ( $\text{I}_{\text{o}} = 0.41907$ ) 観察された。さらに図21のIRスペクトルには、 $1745\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1711$

1 cm<sup>-1</sup>付近にエチルメチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度 I s = 0. 33929 で観察された。I s と I o のピーク強度の関係は I s < I o であった。

[0222] 図27で示されるジエチルカーボネートのIRスペクトルの1742 cm<sup>-1</sup>付近には、ジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが観察された。

[0223] 図23で示される電解液E19のIRスペクトルには、1742 cm<sup>-1</sup>付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに (I o = 0. 11202) 観察された。さらに図23のIRスペクトルには、1742 cm<sup>-1</sup>付近から低波数側にシフトした 1706 cm<sup>-1</sup>付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度 I s = 0. 42925 で観察された。I s と I o のピーク強度の関係は I s > I o であり、I s = 3. 83 × I o であった。

[0224] 図24で示される電解液E20のIRスペクトルには、1742 cm<sup>-1</sup>付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに (I o = 0. 15231) 観察された。さらに図24のIRスペクトルには、1742 cm<sup>-1</sup>付近から低波数側にシフトした 1706 cm<sup>-1</sup>付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度 I s = 0. 45679 で観察された。I s と I o のピーク強度の関係は I s > I o であり、I s = 3. 00 × I o であった。

[0225] 図25で示される電解液E21のIRスペクトルには、1742 cm<sup>-1</sup>付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがわずかに (I o = 0. 20337) 観察された。さらに図25のIRスペクトルには、1742 cm<sup>-1</sup>付近から低波数側にシフトした 1706 cm<sup>-1</sup>付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸

縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $|s| = 0.43841$  で観察された。 $|s|$  と  $|o|$  のピーク強度の関係は  $|s| > |o|$  であり、 $|s| = 2.16 \times |o|$  であった。

[0226] 図26で示される電解液C8のIRスペクトルには、 $1742\text{ cm}^{-1}$ 付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークが ( $|o| = 0.39636$ ) 観察された。さらに図26のIRスペクトルには、 $1742\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数側にシフトした $1709\text{ cm}^{-1}$ 付近にジエチルカーボネートのCおよびO間の二重結合の伸縮振動に由来する特徴的なピークがピーク強度  $|s| = 0.31129$  で観察された。 $|s|$  と  $|o|$  のピーク強度の関係は  $|s| < |o|$  であった。

[0227] (評価例2：ラマンスペクトル測定)

電解液E8、E9、C4、並びに、E11、E13、E15、C6につき、以下の条件でラマンスペクトル測定を行った。各電解液の金属塩のアニオン部分に由来するピークが観察されたラマンスペクトルをそれぞれ図29～図35に示す。図の横軸は波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) であり、縦軸は散乱強度である。

#### ラマンスペクトル測定条件

装置：レーザーラマン分光光度計（日本分光株式会社NRSシリーズ）

レーザー波長： $532\text{ nm}$

不活性ガス雰囲気下で電解液を石英セルに密閉し、測定に供した。

[0228] 図29～図31で示される電解液E8、E9、C4のラマンスペクトルの $700\sim800\text{ cm}^{-1}$ には、アセトニトリルに溶解したLiFSAの( $\text{FSO}_2\right)_2\text{N}$ に由来する特徴的なピークが観察された。ここで、図29～図31から、LiFSAの濃度の増加に伴い、上記ピークが高波数側にシフトするのがわかる。電解液が高濃度化するに従い、塩のアニオンに該当する( $\text{FSO}_2\right)_2\text{N}$ が、Liと相互作用する状態になる、換言すると、濃度が低い場合はLiとアニオンはSSIP (Solvant-separated ion pairs) 状態を主に形成しており、高濃度化に伴いCIP (Contact ion pairs) 状態やAGG (aggregate) 状態

を主に形成していると推察される。そして、かかる状態の変化がラマンスペクトルのピークシフトとして観察されたと考察できる。

[0229] 図32～図35で示される電解液E11、E13、E15、C6のラマンスペクトルの700～800cm<sup>-1</sup>には、ジメチルカーボネートに溶解したLiFSAの(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nに由来する特徴的なピークが観察された。ここで、図32～図35から、LiFSAの濃度の増加に伴い、上記ピークが高波数側にシフトするのがわかる。この現象は、前段落で考察したのと同様に、電解液が高濃度化することで、塩のアニオンに該当する(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nが複数のLi<sup>+</sup>と相互作用している状態がスペクトルに反映された結果であると推察される。

[0230] (評価例3：イオン伝導度)

電解液E1、E2、E4～E6、E8、E11、E16、E19のイオン伝導度を以下の条件で測定した。結果を表4に示す。

[0231] イオン伝導度測定条件

Ar雰囲気下、白金極を備えたセル定数既知のガラス製セルに、電解液を封入し、30°C、1kHzでのインピーダンスを測定した。インピーダンスの測定結果から、イオン伝導度を算出した。測定機器はSolartron 147055BEC（ソーラトロン社）を使用した。

[0232] [表4]

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	イオン伝導度 (mS/cm <sup>-1</sup> )
E1	LiTFSA	DME	3.2	2.4
E2	LiTFSA	DME	2.8	4.4
E4	LiTFSA	AN	4.2	1.0
E5	LiFSA	DME	3.6	7.2
E6	LiFSA	DME	4.0	7.1
E8	LiFSA	AN	4.5	9.7
E9	LiFSA	AN	5.0	7.5
E11	LiFSA	DMC	3.9	2.3
E13	LiFSA	DMC	2.9	4.6
E16	LiFSA	EMC	3.4	1.8
E19	LiFSA	DEC	3.0	1.4

[0233] 電解液E1、E2、E4～E6、E8、E11、E16およびE19は、

いずれもイオン伝導性を示した。よって、本発明の電解液は、いずれも各種の電池の電解液として機能し得ると理解できる。

[0234] (評価例4：粘度)

電解液E1、E2、E4～6、E8、E11、E16、E19、ならびにC1～C4、C6～C8の粘度を以下の条件で測定した。結果を表5に示す。

[0235] 粘度測定条件

落球式粘度計 (Anton Paar GmbH (アントンパール社) 製 Lovis 2000M) を用い、Ar雰囲気下、試験セルに電解液を封入し、30°Cの条件下で粘度を測定した。

[0236] [表5]

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	粘度 (mPa·s)
E1	LiTFSA	DME	3.2	36.6
E2	LiTFSA	DME	2.8	31.6
E4	LiTFSA	AN	4.2	138.0
E5	LiFSA	DME	3.6	25.1
E6	LiFSA	DME	4.0	30.3
E8	LiFSA	AN	4.5	23.8
E9	LiFSA	AN	5.0	31.5
E11	LiFSA	DMC	3.9	34.2
E13	LiFSA	DMC	2.9	17.6
E16	LiFSA	EMC	3.4	29.7
E19	LiFSA	DEC	3.0	23.2
C1	LiTFSA	DME	1.0	1.3
C2	LiTFSA	AN	1.0	0.75
C3	LiFSA	DME	1.0	1.2
C4	LiFSA	AN	1.0	0.74
C6	LiFSA	DMC	1.1	1.38
C7	LiFSA	EMC	1.1	1.67
C8	LiFSA	DEC	1.1	2.05

[0237] 電解液E1、E2、E4～6、E8、E11、E16、E19の粘度は、電解液C1～C4、C6～C8の粘度と比較して、著しく高かった。よって、本発明の電解液を用いた電池であれば、仮に電池が破損したとしても、電解液漏れが抑制される。

[0238] (評価例5：揮発性)

電解液E 2、E 4、E 8、E 11、E 13、C 1、C 2、C 4およびC 6の揮発性を以下の方法で測定した。

約10mgの電解液をアルミニウム製のパンに入れ、熱重量測定装置（TAインスツルメント社製、SDT 600）に配置し、室温での電解液の重量変化を測定した。重量変化（質量%）を時間で微分することで揮発速度を算出した。揮発速度のうち最大のものを選択し、表6に示した。

[0239] [表6]

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	最大揮発速度 (質量%/min.)
E2	LiTFSA	DME	2.8	0.4
E4	LiTFSA	AN	4.2	2.1
E8	LiFSA	AN	4.5	0.6
E11	LiFSA	DMC	3.9	0.1
E13	LiFSA	DMC	2.9	1.3
C1	LiTFSA	DME	1.0	9.6
C2	LiTFSA	AN	1.0	13.8
C4	LiFSA	AN	1.0	16.3
C6	LiFSA	DMC	1.1	6.1

[0240] 電解液E 2、E 4、E 8、E 11、E 13の最大揮発速度は、電解液C 1、C 2、C 4、C 6の最大揮発速度と比較して、著しく小さかった。よって、本発明の電解液を用いた電池は、仮に損傷したとしても、電解液の揮発速度が小さいため、電池外への有機溶媒の急速な揮発が抑制される。

[0241] (評価例6：燃焼性)

電解液E 4、C 2の燃焼性を以下の方法で試験した。

電解液をガラスフィルターにピペットで3滴滴下し、電解液をガラスフィルターに保持させた。当該ガラスフィルターをピンセットで把持し、そして、当該ガラスフィルターに接炎させた。

電解液E 4は15秒間接炎させても引火しなかった。他方、電解液C 2は5秒余りで燃え尽きた。

本発明の電解液は燃焼しにくいことが裏付けられた。

[0242] 以下、非水電解質二次電池（1）および非水電解質二次電池（2）について具体的に説明する。以下の実施例およびE B、C Bは便宜的に項目を分け

て説明しているため、重複している場合がある。また、以下の実施例および後述する E B、C B は、非水電解質二次電池（1）および非水電解質二次電池（2）の両方の実施例に該当する場合がある。

#### （E B 1）

電解液 E 8 を用いたハーフセルを以下のとおり製造した。

活物質である平均粒径  $10 \mu m$  の黒鉛 90 質量部、および結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量部を混合した。この混合物を適量の N-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを作製した。集電体として厚み  $20 \mu m$  の銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して N-メチル-2-ピロリドンを除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で  $120^{\circ}C$ 、6 時間加熱乾燥して、活物質層が形成された銅箔を得た。これを作作用極とした。

対極は金属 Li とした。

作用極、対極、両者の間に挿装したセパレータとしての厚さ  $400 \mu m$  の Whattman ガラス纖維濾紙および電解液 E 8 を電池ケース（宝泉株式会社製 CR2032 型コインセルケース）に収容して非水電解質二次電池 E B 1 を得た。この非水電解質二次電池は評価用の非水電解質二次電池であり、ハーフセルとも呼ばれる。

#### [0243] （C B 1）

電解液 C 5 を用いた以外は、E B 1 と同様の方法で、非水電解質二次電池 C B 1 を製造した。

#### [0244] （評価例 7：レート特性）

E B 1、C B 1 のレート特性を以下の方法で試験した。

各非水電解質二次電池に対し、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C レート（1C とは一定電流において 1 時間で電池を完全充電または放電させるために要する電流値を意味する。）で充電を行った後に放電を行い、それぞれの速度における作用極の容量（放電容量）を測定した。なお、ここで

の記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。0. 1C レートでの作用極の容量に対する他のレートにおける容量の割合（レート特性）を算出した。結果を表 7 に示す。

[0245] [表7]

	EB1	CB1
0. 1C容量 (mAh/g)	334	330
0. 2C容量 / 0. 1C容量	0. 983	0. 966
0. 5C容量 / 0. 1C容量	0. 946	0. 767
1C容量 / 0. 1C容量	0. 868	0. 498
2C容量 / 0. 1C容量	0. 471	0. 177

[0246] EB1 は、0. 2C、0. 5C、1C、2C のいずれのレートにおいても、CB1 と比較して、容量の低下が抑制されており、優れたレート特性を示した。本発明の電解液を使用した二次電池は、優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

[0247] (評価例 8 : 急速充放電の繰り返しに対する応答性)

非水電解質二次電池 EB1 および CB1 に対し、1C レートで充放電を 3 回繰り返した際の、容量と電圧の変化を観察した。結果を図 3 6 に示す。

[0248] CB1 は充放電を繰り返すに伴い、1C レートで電流を流した場合の分極が大きくなる傾向があり、2V から 0. 01V に到達するまでに得られる容量が急速に低下した。他方、EB1 は充放電を繰り返しても、図 3 6 において 3 本の曲線が重なっている様からも確認できるように分極の増減がほとんどなく、好適に容量を維持した。CB1 において分極が増加した理由として、急速に充放電を繰り返した際の電解液中に生じた Li 濃度ムラに因り、電極との反応界面に十分な量の Li を電解液が供給できなくなったこと、つまり、電解液の Li 濃度の偏在が考えられる。EB1 では、Li 濃度が高い本発明の電解液を用いたことで、電解液の Li 濃度の偏在を抑制できたものと考えられる。本発明の電解液を使用した二次電池は、急速充放電に対し、優れた応答性を示すことが裏付けられた。

[0249] (評価例 9 : Li 輸率)

電解液 E 2、E 8、C 4 および C 5 の Li 輸率を以下の条件で測定した。

結果を表8に示す。

[0250] (Li輸率測定条件)

電解液を入れたNMR管をPG-NMR装置（ECA-500、日本電子）に供し、<sup>7</sup>Li、<sup>19</sup>Fを対象として、スピンエコー法を用い、磁場パルス幅を変化させながら、各電解液中のLiイオンおよびアニオンの拡散係数を測定した。Li輸率は以下の式で算出した。

$$\text{Li輸率} = (\text{Liイオン拡散係数}) / (\text{Liイオン拡散係数} + \text{アニオン拡散係数})$$

[0251] [表8]

	リチウム塩	有機溶媒	リチウム塩濃度 (mol/L)	Li輸率
E2	LiTFSA	DME	2.8	0.52
E8	LiFSA	AN	4.5	0.50
C4	LiFSA	AN	1.0	0.42
C5	LiPF <sub>6</sub>	EC/DEC	1.0	0.40

[0252] 電解液E2、E8のLi輸率は、電解液C4、C5のLi輸率と比較して、著しく高かった。ここで、電解液のLiイオン伝導度は、電解液に含まれるイオン伝導度（全イオン電導度）にLi輸率を乗じて算出することができる。そうすると、本発明の電解液は、同程度のイオン伝導度を示す従来の電解液と比較して、リチウムイオン（カチオン）の輸送速度が高いといえる。

また、電解液E8につき、温度を変化させた場合のLi輸率を、上記Li輸率測定条件に準じて測定した。結果を表9に示す。

[表9]

温度(°C)	Li輸率
30	0.50
10	0.50
-10	0.50
-30	0.52

表9の結果から、本発明の電解液は、温度に因らず、好適なLi輸率を保つことがわかる。本発明の電解液は、低温でも液体状態を保っているといえる。

## [0253] [非水電解質二次電池]

## (E B 2)

電解液E 8 を用いた非水電解質二次電池E B 2 を以下のとおり製造した。

[0254] 正極活物質である  $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$  で表される層状岩塩構造のリチウム含有金属酸化物 9 4 質量部、導電助剤であるアセチレンブラック 3 質量部、および結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部を混合した。この混合物を適量の N-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを作製した。正極集電体として厚み 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔 (JIS A 1000 番系) を準備した。このアルミニウム箔の表面に、ドクターブレードを用いて上記スラリーが膜状になるように塗布した。スラリーが塗布されたアルミニウム箔を 80 °C で 20 分間乾燥することで N-メチル-2-ピロリドンを揮発により除去した。その後、このアルミニウム箔をプレスし接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 120 °C、6 時間加熱乾燥して、正極活物質層が形成されたアルミニウム箔を得た。これを正極とした。以下、必要に応じて、 $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$  で表される層状岩塩構造のリチウム含有金属酸化物を NCM523 と略し、アセチレンブラックを A B と略し、ポリフッ化ビニリデンを PVdF と略する。

[0255] 負極活物質である天然黒鉛 9 8 質量部、ならびに結着剤であるスチレンブタジエンゴム 1 質量部およびカルボキシメチルセルロース 1 質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリーを作製した。負極集電体として厚み 20  $\mu\text{m}$  の銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して水を除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 100 °C、6 時間加熱乾燥して、負極活物質層が形成された銅箔を得た。これを負極とした。以下、必要に応じて、スチレンブタジエンゴムを SBR と略し、カルボキシメチルセルロースを CMC と略する。

[0256] セパレータとして、厚さ 20  $\mu\text{m}$  のセルロース製不織布を準備した。

正極と負極とでセパレータを挟持し、極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液E 8を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉された非水電解質二次電池を得た。この電池を非水電解質二次電池EB 2とした。

[0257] (EB 3)

電解液E 8を用いた非水電解質二次電池EB 3を以下のとおり製造した。

[0258] 正極は、非水電解質二次電池EB 2の正極と同様に製造した。

負極活物質である天然黒鉛90質量部、および結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリーを作製した。負極集電体として厚み20μmの銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して水を除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で120℃、6時間加熱乾燥して、負極活物質層が形成された銅箔を得た。これを負極とした。

[0259] セパレータとして、厚さ20μmのセルロース製不織布を準備した。

正極と負極とでセパレータを挟持し、極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液E 8を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、ラミネートフィルムの四辺がシールされ、極板群および電解液が当該ラミネートフィルム内に密閉された非水電解質二次電池を得た。この電池を非水電解質二次電池EB 3とした。

[0260] (CB 2)

電解液C 5を用いた以外は、EB 2と同様に、非水電解質二次電池CB 2を製造した。

[0261] (CB 3)

電解液C 5を用いた以外は、EB 3と同様に、非水電解質二次電池CB 3

を製造した。

[0262] (評価例 10：非水電解質二次電池の入出力特性)

非水電解質二次電池EB2、EB3、CB2、CB3の出力特性を以下の条件で評価した。

[0263] (1) 0°Cまたは25°C、SOC80%での入力特性評価

評価条件は、充電状態(SOC)80%、0°Cまたは25°C、使用電圧範囲3V—4.2V、容量13.5mA hとした。入力特性の評価は、2秒入力と5秒入力について電池毎にそれぞれ3回行った。

[0264] また、各電池の体積に基づき、25°C、2秒入力における電池出力密度(W/L)を算出した。

[0265] 入力特性の評価結果を表10に示す。表10の中の「2秒入力」は、充電開始から2秒後での入力を意味し、「5秒入力」は充電開始から5秒後での入力を意味している。

[0266] 表10に示すように、温度の違いに関わらず、EB2の入力はCB2の入力に比べて、著しく高かった。同様に、EB3の入力はCB3の入力に比べて、著しく高かった。

[0267] また、EB2の電池入力密度はCB2の電池入力密度に比べて、著しく高かった。同様に、EB3の電池入力密度はCB3の電池入力密度に比べて、著しく高かった。

[0268] (2) 0°Cまたは25°C、SOC20%での出力特性評価

評価条件は、充電状態(SOC)20%、0°Cまたは25°C、使用電圧範囲3V—4.2V、容量13.5mA hとした。SOC20%、0°Cは、例えば、冷蔵室などで使用する場合のように出力特性が出にくい領域である。出力特性の評価は、2秒出力と5秒出力について電池毎にそれぞれ3回行った。

[0269] また、各電池の体積に基づき、25°C、2秒出力における電池出力密度(W/L)を算出した。

[0270] 出力特性の評価結果を表10に示す。表10の中の「2秒出力」は、放電

開始から2秒後での出力を意味し、「5秒出力」は放電開始から5秒後での出力を意味している。

- [0271] 表10に示すように、温度の違いに関わらず、EB2の出力はCB2の出力に比べて著しく高かった。同様に、EB3の出力はCB3の出力に比べて、著しく高かった。
- [0272] また、EB2の電池出力密度はCB2の電池出力密度に比べて著しく高かった。同様に、EB3の電池出力密度はCB3の電池出力密度に比べて著しく高かった。
- [0273] [表10]

電池		EB2	CB2	EB3	CB3
電解液		E8	C5	E8	C5
正極用集電体		A1	A1	A1	A1
SOC 80%、 25°C	2秒入力 (mW)	1285.1	732.2	1113.6	756.9
	5秒入力 (mW)	1004.2	602.2	858.2	614.2
SOC 80%、 0°C	2秒入力 (mW)	498.5	232.3	423.2	218.3
	5秒入力 (mW)	408.4	206.8	348.6	191.2
SOC 20%、 25°C	2秒出力 (mW)	924.6	493.5	1079.3	696.0
	5秒出力 (mW)	899.6	425.9	1057.3	659.9
SOC 20%、 0°C	2秒出力 (mW)	305.2	175.3	354.8	207.5
	5秒出力 (mW)	291.7	165.6	347.1	202.1
電池入力密度 (W/L) : SOC 80%、25°C		6255.0	3563.9	3762.1	2558.4
電池出力密度 (W/L) : SOC 20%、25°C		4497.4	2399.6	3647.1	2352.6

- [0274] (評価例11：低温試験)

電解液E11、E13、E16、E19をそれぞれ容器に入れ、不活性ガスを充填して密閉した。これらを-30°Cの冷凍庫に2日間保管した。保管後に各電解液を観察した。いずれの電解液も固化せず液体状態を維持しており、塩の析出も観察されなかった。

- [0275] (実施例1-1)

電解液E 8 を用いた実施例 1 – 1 の非水電解質二次電池を以下のとおり製造した。正極は、非水電解質二次電池 E B 2 の正極と同様に製造した。

[0276] 負極活物質である天然黒鉛 9 8 質量部、ならびに結着剤である S B R 1 質量部および C M C 1 質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリーを作製した。負極集電体として厚み 2 0  $\mu\text{m}$  の銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して水を除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 1 0 0 °C 、6 時間加熱乾燥して、負極活物質層が形成された銅箔を得た。これを負極とした。

[0277] セパレータとして、実験用濾紙（東洋濾紙株式会社、セルロース製、厚み 2 6 0  $\mu\text{m}$ ）を準備した。

正極と負極とでセパレータを挟持し、極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液 E 8 を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉された非水電解質二次電池を得た。この電池を実施例 1 – 1 の非水電解質二次電池とした。

[0278] (実施例 1 – 2)

実施例 1 – 2 の非水電解質二次電池は、電解液として電解液 E 4 を用いたこと以外は実施例 1 – 1 の非水電解質二次電池と同じものである。実施例 1 – 2 の非水電解質二次電池における電解液は、溶媒としてのアセトニトリルに、支持塩としての  $(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{NLi}$  ( $\text{LiTFSI}$ ) を溶解してなる。電解液 1 リットルに含まれるリチウム塩の濃度は、4. 2 m o l / L である。電解液は、リチウム塩 1 分子に対して、2 分子のアセトニトリルを含む。

[0279] (実施例 1 – 3)

実施例 1 – 3 の非水電解質二次電池は、電解液として電解液 E 1 1 を用いたこと以外は実施例 1 – 1 の非水電解質二次電池と同じものである。実施例

1 – 3 の非水電解質二次電池における電解液は、溶媒としての DMC に、支持塩としての LiFSA を溶解してなる。電解液 1 リットルに含まれるリチウム塩の濃度は、3.9 mol/L である。電解液は、リチウム塩 1 分子に対して、2 分子の DMC を含む。

[0280] (実施例 1 – 4)

実施例 1 – 4 の非水電解質二次電池は電解液 E 11 を用いたものである。実施例 1 – 4 の非水電解質二次電池は、電解液の種類、正極活物質と導電助剤と結着剤との混合比、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ以外は実施例 1 – 1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、正極活物質として NCM523 を用い、正極用の導電助剤として AB を用い、結着剤としては PVdF を用いた。これは実施例 1 – 1 と同様である。これらの配合比は、NCM523 : AB : PVdF = 90 : 8 : 2 であった。正極における活物質層の目付量は 5.5 mg/cm<sup>2</sup> であり、密度は 2.5 g/cm<sup>3</sup> であった。これは以下の実施例 1 – 5 ~ 1 – 7 および比較例 1 – 2、1 – 3 についても同様である。

負極については、負極活物質として天然黒鉛を用い、負極用の結着材として SBR および CMC を用いた。これもまた実施例 1 – 1 と同様である。これらの配合比は、天然黒鉛 : SBR : CMC = 98 : 1 : 1 であった。負極における活物質層の目付量は 3.8 mg/cm<sup>2</sup> であり、密度は 1.1 g/cm<sup>3</sup> であった。これは以下の実施例 1 – 5 ~ 1 – 7 および比較例 1 – 2、1 – 3 についても同様である。

セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

実施例 1 – 4 の非水電解質二次電池における電解液は、溶媒としての DMC に、支持塩としての LiFSA を溶解してなる。電解液 1 リットルに含まれるリチウム塩の濃度は、3.9 mol/L である。電解液は、リチウム塩 1 分子に対して、2 分子の DMC を含む。

[0281] (実施例 1 – 5)

実施例 1 – 5 の非水電解質二次電池は電解液 E 8 を用いたものである。実

施例 1－5 の非水電解質二次電池は、正極活物質と導電助剤と結着剤との混合比、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ以外は実施例 1－1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、NCM523 : A B : P V d F = 90 : 8 : 2とした。負極については、天然黒鉛 : S B R : CMC = 98 : 1 : 1とした。セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

[0282] (実施例 1－6)

実施例 1－6 の非水電解質二次電池は電解液 E 11 を用いたものである。実施例 1－6 の非水電解質二次電池は、電解液の種類、正極活物質と導電助剤と結着剤との混合比、負極用の結着材の種類、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ以外は実施例 1－1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、NCM523 : A B : P V d F = 90 : 8 : 2とした。負極については、負極活物質として天然黒鉛を用い、負極用の結着材としてポリアクリル酸 (PAA) を用いた。これらの配合比は、天然黒鉛 : PAA = 90 : 10 であった。セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

[0283] (実施例 1－7)

実施例 1－7 の非水電解質二次電池は電解液 E 8 を用いたものである。実施例 1－7 の非水電解質二次電池は、正極活物質と導電助剤と結着剤との混合比、負極用の結着材の種類、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ以外は実施例 1－1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、NCM523 : A B : P V d F = 90 : 8 : 2とした。負極については、天然黒鉛 : PAA = 90 : 10 とした。セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

(実施例 1－8)

実施例 1－8 の非水電解質二次電池は電解液 E 13 を用いたものである。実施例 1－8 の非水電解質二次電池は、正極活物質と導電助剤との混合比、負極用の結着材の種類、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ

以外は実施例 1－1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、NCM523 : AB : PVdF = 90 : 8 : 2とした。負極については、天然黒鉛 : SBR : CMC = 98 : 1 : 1とした。セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

[0284] (比較例 1－1)

比較例 1－1 の非水電解質二次電池は、電解液として電解液C5 を用いた以外は、実施例 1－1 と同様である。

[0285] (比較例 1－2)

比較例 1－2 の非水電解質二次電池は、電解液C5 を用いたものである。比較例 1－2 の非水電解質二次電池は、電解液の種類、正極活物質と導電助剤と結着剤との混合比、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ以外は実施例 1－1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、NCM523 : AB : PVdF = 90 : 8 : 2とした。負極については、天然黒鉛 : SBR : CMC = 98 : 1 : 1とした。セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

[0286] (比較例 1－3)

比較例 1－3 の非水電解質二次電池は電解液C5 を用いたものである。比較例 1－3 の非水電解質二次電池は、電解液の種類、正極活物質と導電助剤と結着剤との混合比、負極用の結着材の種類、負極活物質と結着剤との混合比、およびセパレータ以外は実施例 1－1 の非水電解質二次電池と同じものである。正極については、NCM523 : AB : PVdF = 90 : 8 : 2とした。負極については、天然黒鉛 : PAA = 90 : 10とした。セパレータとしては厚さ 20 μm のセルロース製不織布を用いた。

実施例および比較例の電池構成を表 11 に示す。

[0287]

[表11]

	正極	負極		電解液	セパレータ	正極用 集電体
	NCM523:AB :PVdF	天然黒鉛:SBR :CMC	天然黒鉛 :PAA			
実施例 1-1	94:3:3	98:1:1		E8	260 μm 実験用濾紙	Al集電体
実施例 1-2	94:3:3	98:1:1		E4	260 μm 実験用濾紙	Al集電体
実施例 1-3	94:3:3	98:1:1		E11	260 μm 実験用濾紙	Al集電体
実施例 1-4	90:8:2	98:1:1		E11	20 μm セルロース不織布	Al集電体
実施例 1-5	90:8:2	98:1:1		E8	20 μm セルロース不織布	Al集電体
実施例 1-6	90:8:2		90:10	E11	20 μm セルロース不織布	Al集電体
実施例 1-7	90:8:2		90:10	E8	20 μm セルロース不織布	Al集電体
実施例 1-8	90:8:2	98:1:1		E13	20 μm セルロース不織布	Al集電体
比較例 1-1	94:3:3	98:1:1		C5	260 μm 実験用濾紙	Al集電体
比較例 1-2	90:8:2	98:1:1		C5	20 μm セルロース不織布	Al集電体
比較例 1-3	90:8:2		90:10	C5	20 μm セルロース不織布	Al集電体

## [0288] (評価例 1-2 : S, O 含有皮膜の分析)

以下、必要に応じて、各実施例の非水電解質二次電池における負極の表面に形成されている S, O 含有皮膜を各実施例の負極 S, O 含有皮膜と略し、各比較例の非水電解質二次電池における負極の表面に形成されている皮膜を各比較例の負極皮膜と略する。

また、必要に応じて、各実施例の非水電解質二次電池における正極の表面に形成されている皮膜を各実施例の正極 S, O 含有皮膜と略し、各比較例の非水電解質二次電池における正極の表面に形成されている皮膜を各比較例の正極皮膜と略する。

## [0289] (負極 S, O 含有皮膜および負極皮膜の分析)

実施例 1-1、実施例 1-2 および比較例 1-1 の非水電解質二次電池について、100 サイクル充放電を繰り返した後に、電圧 3.0 V の放電状態で X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) により S, O 含有皮膜または皮膜表面の分析を行った。前処理としては以下の処理を行った。先ず、非水電解質二次電池を解体して負極を取り出し、この負極を洗浄および乾燥して、分析対象となる負極を得た。洗浄は、DMC (ジメチルカルボネート) を用いて 3 回行った。また、セルの解体から分析対象としての負極を分析装置に搬送するまでの全ての工程を、Ar ガス雰囲気下で、負極を大気に触れさせることなく行つ

た。以下の前処理を実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の各非水電解質二次電池について行い、得られた負極検体をXPS分析した。装置としては、アルバックファイ社 PH15000 VersaProbe I を用いた。X線源は単色AlK $\alpha$ 線(15kV, 10mA)であった。XPSにより測定された実施例1－1、実施例1－2の負極S, O含有皮膜および比較例1－1の負極皮膜の分析結果を図37～図41に示す。具体的には、図37は炭素元素についての分析結果であり、図38はフッ素元素についての分析結果であり、図39は窒素元素についての分析結果であり、図40は酸素元素についての分析結果であり、図41は硫黄元素についての分析結果である。

[0290] 実施例1－1の非水電解質二次電池における電解液、および実施例1－2の非水電解質二次電池における電解液は、塩に硫黄元素(S)、酸素元素および窒素元素(N)を含む。これに対して比較例1－1の非水電解質二次電池における電解液は、塩にこれらを含まない。さらに、実施例1－1、実施例1－2および比較例1－1の非水電解質二次電池における電解液は、いずれも、塩にフッ素元素(F)、炭素元素(C)および酸素元素(O)を含む。

[0291] 図37～図41に示すように、実施例1－1の負極S, O含有皮膜および実施例1－2の負極S, O含有皮膜を分析した結果、Sの存在を示すピーク(図41)およびNの存在を示すピーク(図39)が観察された。つまり、実施例1－1の負極S, O含有皮膜および実施例1－2の負極S, O含有皮膜はSおよびNを含んでいた。しかし、比較例1－1の負極皮膜の分析結果においてはこれらのピークは確認されなかった。つまり、比較例1－1の負極皮膜はSおよびNの何れについても、検出限界以上の量を含んでいなかった。なお、F、C、およびOの存在を示すピークは、実施例1－1、実施例1－2の負極S, O含有皮膜および比較例1－1の負極皮膜の分析結果全において観察された。つまり、実施例1－1、実施例1－2の負極S, O含有皮膜および比較例1－1の負極皮膜は何れもF、C、およびOを含んでいた。

[0292] これらの元素は何れも電解液に由来する成分である。特にS、OおよびFは電解液の金属塩に含まれる成分であり、具体的には金属塩のアニオンの化学構造に含まれる成分である。したがって、これらの結果から、各負極S、O含有皮膜および負極皮膜には金属塩（つまり支持塩）のアニオンの化学構造に由来する成分が含まれることがわかる。

[0293] 図4-1に示した硫黄元素（S）の分析結果について、更に詳細に解析した。実施例1-1および実施例1-2の分析結果について、ガウス／ローレンツ混合関数を用いてピーク分離を行った。実施例1-1の解析結果を図4-2に示し、実施例1-2の解析結果を図4-3に示す。

[0294] 図4-2および図4-3に示すように、実施例1-1および1-2の負極S、O含有皮膜を分析した結果、165～175eV付近に比較的大きなピーク（波形）が観察された。そして、図4-2および図4-3に示すように、この170eV付近のピーク（波形）は、4つのピークに分離された。そのうちの一つはSO<sub>2</sub>（S=O構造）の存在を示す170eV付近のピークである。この結果から、本発明の非水電解質二次電池において負極表面に形成されているS、O含有皮膜はS=O構造を有するといえる。そして、この結果と上記のXPS分析結果とを考慮すると、S、O含有皮膜のS=O構造に含まれるSは金属塩すなわち支持塩のアニオンの化学構造に含まれるSだと推測される。

[0295]（負極S、O含有皮膜のS元素比率）

上記した負極S、O含有皮膜のXPS分析結果を基に、実施例1-1および実施例1-2の負極S、O含有皮膜および比較例1-1の負極皮膜における放電時のS元素の比率を算出した。具体的には、各々の負極S、O含有皮膜および負極皮膜につき、S、N、F、C、Oのピーク強度の総和を100%としたときのSの元素比を算出した。結果を表1-2に示す。

[0296] [表12]

	実施例1-1	実施例1-2	比較例1-1
S元素比率（原子%）	10.4	3.7	0.0

[0297] 上記したように比較例 1-1 の負極皮膜は検出限界以上の S を含んでいなかったが、実施例 1-1 の負極 S, O 含有皮膜および実施例 1-2 の負極 S, O 含有皮膜からは S が検出された。また、実施例 1-1 の負極 S, O 含有皮膜は実施例 1-2 の負極 S, O 含有皮膜に比べて多くの S を含んでいた。なお、比較例 1-1 の負極 S, O 含有皮膜から S が検出されなかつことから、各実施例の負極 S, O 含有皮膜に含まれる S は正極活物質に含まれる不可避不純物やその他の添加物に由来するものではなく、電解液中の金属塩に由来するものであるといえる。

[0298] また、実施例 1-1 の負極 S, O 含有皮膜における S 元素比率が 10.4 原子%であり、実施例 1-2 の負極 S, O 含有皮膜における S 元素比率が 3.7 原子%であることから、本発明の非水電解質二次電池において、負極 S, O 含有皮膜における S 元素比率は 2.0 原子%以上であり、好ましくは 2.5 原子%以上であり、より好ましくは 3.0 原子%以上であり、さらに好ましくは 3.5 原子%以上である。なお、S の元素比率（原子%）とは、上述したように S, N, F, C, O のピーク強度の総和を 100%としたときの S のピーク強度比を指す。S の元素比率の上限値は特に定めないが、強いて言うとすれば、25 原子%以下であるのが良い。

[0299] (負極 S, O 含有皮膜の厚さ)

実施例 1-1 の非水電解質二次電池について、100 サイクル充放電を繰り返した後に電圧 3.0 V の放電状態にしたもの、および、100 サイクル充放電を繰り返した後に電圧 4.1 V の充電状態にしたものを準備し、上記の XPS 分析の前処理と同様の方法で分析対象となる負極検体を得た。得られた負極検体を FIB (集束イオンビーム: Focused Ion Beam) 加工することにより、厚み 100 nm 程度の STEM 分析用検体を得た。なお、FIB 加工の前処理として、負極には Pt を蒸着した。以上の工程は負極を大気に触れさせることなくおこなった。

[0300] 各 STEM 分析用検体を EDX (エネルギー分散型 X 線分析: Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 装置が

付属したS T E M（走査透過電子顕微鏡：Scanning Transmission Electron Microscope）により分析した。結果を図44～図47に示す。このうち図44はB F（明視野：Bright field）－S T E M像であり、図45～図47は、図44と同じ観察領域のS E T M－E D Xによる元素分布像である。さらに、図45はCについての分析結果であり、図46はOについての分析結果であり、図47はSについての分析結果である。なお、図45～図47は、放電状態の非水電解質二次電池における負極の分析結果である。

- [0301] 図44に示すように、S T E M像の左上部には黒色の部分が存在する。この黒色の部分は、F I B加工の前処理で蒸着されたP tに由来する。各S T E M像において、このP t由来の部分（P t部と呼ぶ）よりも上側にある部分は、P t蒸着後に汚染された部分とみなし得る。したがって、図45～図47においては、P t部よりも下側にある部分についてのみ検討した。
- [0302] 図45に示すように、P t部よりも下側において、Cは層状をなしていた。これは、負極活物質たる黒鉛の層状構造だと考えられる。図46において、Oは黒鉛の外周および層間に相当する部分にある。図47においてもまた、Sは黒鉛の外周および層間に相当する部分にある。これらの結果から、S=O構造等のSおよびOを含有する負極S、O含有皮膜は、黒鉛の表面および層間に形成されていると推測される。
- [0303] 黒鉛の表面に形成されている負極S、O含有皮膜を無作為に10箇所選び、負極S、O含有皮膜の厚さを測定し、測定値の平均値を算出した。充電状態の非水電解質二次電池における負極についても同様に分析し、各分析結果を基に、黒鉛の表面に形成されている負極S、O含有皮膜の厚さの平均値を算出した。結果を表13に示す。
- [0304] [表13]

	実施例1-1の負極S、O含有皮膜	
	放電状態(3.0V)	充電状態(4.1V)
負極S、O含有皮膜の厚さ(nm)	40	48

[0305] 表13に示すように、負極S, O含有皮膜の厚みは充電後に増加している。この結果から、負極S, O含有皮膜には充放電に対して安定して存在する定着部と、充放電に伴って増減する吸着部が存在すると推測される。そして、吸着部が存在することで、負極S, O含有皮膜は充放電に際して厚さが増減したと推測される。

[0306] (正極皮膜の分析)

実施例1-1の非水電解質二次電池について、3サイクル充放電を繰り返した後に電圧3.0Vの放電状態にしたもの、3サイクル充放電を繰り返した後に電圧4.1Vの充電状態にしたもの、100サイクル充放電を繰り返した後に電圧3.0Vの放電状態にしたもの、100サイクル充放電を繰り返した後に電圧4.1Vの充電状態にしたもの、の4つを準備した。4つの実施例1-1の非水電解質二次電池について、それぞれ上述したのと同様の方法を用いて、分析対象となる正極を得た。そして得られた各正極をXPS分析した。結果を図48および図49に示す。なお、図48は酸素元素についての分析結果であり、図49は硫黄元素についての分析結果である。

[0307] 図48および図49に示すように、実施例1-1の正極S, O含有皮膜もまた、SおよびOを含むことがわかる。また、図49には170eV付近のピークが認められるため、実施例1-1の正極S, O含有皮膜もまた実施例1-1の負極S, O含有皮膜と同様に本発明の電解液に由来するS=O構造を有することがわかる。

[0308] ところで、図48に示すように、529eV付近に存在するピークの高さはサイクル経過後に減少している。このピークは正極活物質に由来するOの存在を示すものと考えられ、具体的には、XPS分析において正極活物質中のO原子で励起された光電子がS, O含有皮膜を通過して検出されたものと考えられる。このピークがサイクル経過後に減少したことから、正極表面に形成されたS, O含有皮膜の厚さはサイクル経過に伴って増大したと考えられる。

[0309] また、図48および図49に示すように、正極S, O含有皮膜中のOおよ

びSは放電時に増加し充電時に減少した。この結果から、OおよびSは充放電に伴って正極S, O含有皮膜を出入りすると考えられる。そしてこのことから、充放電に際して正極S, O含有皮膜中のSやOの濃度が増減しているか、または、負極S, O含有皮膜と同様に正極S, O含有皮膜においても吸着部の存在により厚さが増減すると推測される。

[0310] さらに、実施例1－4の非水電解質二次電池についても正極S, O含有皮膜および負極S, O含有皮膜をXPS分析した。

[0311] 実施例1－4の非水電解質二次電池を、25°C、使用電圧範囲3.0V～4.1Vとし、レート1CでCC充放電を500サイクル繰り返した。500サイクル後、3.0Vの放電状態、および、4.0Vの充電状態で正極S, O含有皮膜のXPSスペクトルを測定した。また、サイクル試験前（つまり初回充放電後）における3.0Vの放電状態の負極S, O含有皮膜、および、500サイクル後における3.0Vの放電状態の負極S, O含有皮膜について、XPSによる元素分析をおこない、当該負極S, O含有皮膜に含まれるS元素比率を算出した。XPSにより測定された実施例1－4の正極S, O含有皮膜の分析結果を図50および図51に示す。具体的には、図50は硫黄元素についての分析結果であり、図51は酸素元素についての分析結果である。また、XPSにより測定された負極皮膜のS元素比率（原子%）を表14に示す。なお、S元素比率は、上記の「負極S, O含有皮膜のS元素比率」の項と同様に算出した。

[0312] 図50および図51に示すように、実施例1－4の非水電解質二次電池における正極S, O含有皮膜からもまた、Sの存在を示すピークおよびOの存在を示すピークが検出された。また、SのピークおよびOのピークが何れも放電時に増大し充電時に減少していた。この結果からも、正極S, O含有皮膜がS=O構造を有し、正極S, O含有皮膜中のOおよびSは充放電に伴って正極S, O含有皮膜を出入りすることが裏付けられる。

[0313]

[表14]

<負極S, O含有皮膜のS元素比率>		
	初回充放電後	500サイクル後
S元素比率(原子%)	3.1	3.8

[0314] また、表14に示すように、実施例1－4の負極S, O含有皮膜は、初回充放電後にも、500サイクル経過後にも、2.0原子%以上のSを含んでいた。この結果から、本発明の非水電解質二次電池における負極S, O含有皮膜は、サイクル経過前であってもサイクル経過後であっても2.0原子%以上のSを含むことがわかる。

[0315] 実施例1－4～実施例1－7および比較例1－2、比較例1－3の非水電解質二次電池について、60°Cで1週間貯蔵する高温貯蔵試験を行い、当該高温貯蔵試験後の各実施例の正極S, O含有皮膜および負極S, O含有皮膜、ならびに、各比較例の正極皮膜および負極皮膜を分析した。高温貯蔵試験開始前に、3.0Vから4.1Vにまでレート0.33CでCC-CV充電した。このときの充電容量を基準(SOC100)とし、当該基準に対して20%分をCC放電してSOC80に調整した後、高温貯蔵試験を開始した。高温貯蔵試験後に1Cで3.0VまでCC-CV放電した。そして、放電後の正極S, O含有皮膜および負極S, O含有皮膜ならびに正極皮膜および負極皮膜のXPSスペクトルを測定した。XPSにより測定された実施例1－4～実施例1－7の正極S, O含有皮膜、ならびに、比較例1－2および比較例1－3の正極皮膜の分析結果を図52～図55に示す。また、XPSにより測定された実施例1－4～実施例1－7の負極S, O含有皮膜、ならびに、比較例1－2および比較例1－3の負極皮膜の分析結果を図56～図59に示す。

[0316] 具体的には、図52は実施例1－4、実施例1－5の正極S, O含有皮膜および比較例1－2の正極皮膜の硫黄元素についての分析結果である。図53は実施例1－6、実施例1－7の正極S, O含有皮膜および比較例1－3の正極皮膜の硫黄元素についての分析結果である。図54は実施例1－4、実施例1－5の正極S, O含有皮膜および比較例1－2の正極皮膜の酸素元

素についての分析結果である。図55は実施例1-6、実施例1-7の正極S, O含有皮膜および比較例1-3の正極皮膜の酸素元素についての分析結果である。また、図56は実施例1-4、実施例1-5の負極S, O含有皮膜および比較例1-2の負極皮膜の硫黄元素についての分析結果である。図57は実施例1-6、実施例1-7の負極S, O含有皮膜および比較例1-3の負極皮膜の硫黄元素についての分析結果である。図58は実施例1-4、実施例1-5の負極S, O含有皮膜および比較例1-2の負極皮膜の酸素元素についての分析結果である。図59は実施例1-6、実施例1-7の負極S, O含有皮膜および比較例1-3の負極皮膜の酸素元素についての分析結果である。

[0317] 図52および図53に示すように、従来の電解液を用いた比較例1-2および比較例1-3の非水電解質二次電池は正極皮膜にSを含まないのに対して、本発明の電解液を用いた実施例1-4～実施例1-7の非水電解質二次電池は正極S, O含有皮膜にSを含んでいた。また、図54および図55に示すように、実施例1-4～実施例1-7の非水電解質二次電池は何れも正極S, O含有皮膜にOを含んでいた。さらに、図52および図53に示すように、実施例1-4～実施例1-7の非水電解質二次電池における正極S, O含有皮膜からは、何れも、SO<sub>2</sub> (S=O構造) の存在を示す170eV付近のピークが検出された。これらの結果から、本発明の非水電解質二次電池においては、電解液用の有機溶媒としてANを用いた場合にも、DMCを用いた場合にも、SとOとを含む安定した正極S, O含有皮膜が形成されることがわかる。また、この正極S, O含有皮膜中のOはCMCに由来するものではないと考えられる。さらに、図54および図55に示すように、電解液用の有機溶媒としてDMCを用いる場合には、530eV付近に、正極活性物質由來のOピークが検出された。このため、電解液用の有機溶媒としてDMCを用いる場合には、ANを用いる場合に比べて正極S, O含有皮膜の厚さが薄くなると考えられる。

[0318] 同様に、図56～図59から、実施例1－4～実施例1－7の非水電解質二次電池は負極S、O含有皮膜にもSおよびOを含み、これらはS=O構造をなしかつ電解液に由来することがわかる。そしてこの負極S、O含有皮膜は、電解液用の有機溶媒としてANを用いた場合にもDMCを用いた場合にも形成されることがわかる。

[0319] 実施例1－4、実施例1－5および比較例1－2の非水電解質二次電池について、上記の高温貯蔵試験および放電後の各負極S、O含有皮膜ならびに負極皮膜のXPSスペクトルを測定し、実施例1－4、実施例1－5の負極S、O含有皮膜および比較例1－2の負極皮膜における放電時のS元素の比率を算出した。具体的には、各々の負極S、O含有皮膜または負極皮膜につき、S、N、F、C、Oのピーク強度の総和を100%としたときのSの元素比を算出した。結果を表15に示す。

[0320] [表15]

	実施例1－4	実施例1－5	比較例1－2
S元素比率(原子%)	4.2	6.4	0.0

[0321] 表15に示すように、比較例1－2の負極皮膜は検出限界以上のSを含んでいなかったが、実施例1－4および実施例1－5の負極S、O含有皮膜からはSが検出された。また、実施例1－5の負極S、O含有皮膜は実施例1－4の負極S、O含有皮膜に比べて多くのSを含んでいた。また、この結果から、高温貯蔵後においても負極S、O含有皮膜におけるS元素比率は2.0原子%以上であることがわかる。

[0322] (評価例13：電池の内部抵抗)

実施例1－4、実施例1－5、実施例1－8および比較例1－2の非水電解質二次電池を準備し、電池の内部抵抗を評価した。

実施例1－4、実施例1－5、実施例1－8および比較例1－2の各非水電解質二次電池について、室温、3.0V～4.1V(v.s. Li基準)の範囲でCC充放電(つまり定電流充放電)を繰り返した。そして、初回充放電後の交流インピーダンス、および、100サイクル経過後の交流インピーダ

ンスを測定した。得られた複素インピーダンス平面プロットを基に、電解液、負極および正極の反応抵抗を各々解析した。図60に示すように、複素インピーダンス平面プロットには、二つの円弧がみられた。図中左側（つまり複素インピーダンスの実部が小さい側）の円弧を第1円弧と呼ぶ。図中右側の円弧を第2円弧と呼ぶ。第1円弧の大きさを基に負極の反応抵抗を解析し、第2円弧の大きさを基に正極の反応抵抗を解析した。第1円弧に連続する図60中最左側のプロットを基に電解液の抵抗を解析した。解析結果を表16および表17に示す。なお、表16は、初回充放電後の電解液の抵抗（所謂溶液抵抗）、負極の反応抵抗、正極の反応抵抗を示し、表17は100サイクル経過後の各抵抗を示す。

[0323] [表16]

&lt;初期交流抵抗&gt; 単位 : Ω

		実施例1-4	実施例1-5	実施例1-8	比較例1-2
電解液	有機溶媒	DMC	AN	DMC	EC/DEC
	金属塩	LiFSA	LiFSA	LiFSA	LiPF <sub>6</sub>
溶液抵抗		0.5	0.3	0.4	0.3
負極反応抵抗		0.5	0.4	0.4	0.4
正極反応抵抗		0.5	0.1	0.5	1.0

[0324] [表17]

&lt;100サイクル後の交流抵抗&gt; 単位 : Ω

		実施例1-4	実施例1-5	実施例1-8	比較例1-2
電解液	有機溶媒	DMC	AN	DMC	EC/DEC
	金属塩	LiFSA	LiFSA	LiFSA	LiPF <sub>6</sub>
溶液抵抗		0.5	0.3	0.3	0.3
負極反応抵抗		0.4	0.2	0.3	0.4
正極反応抵抗		0.2	0.3	0.2	0.6
耐久性		AA	A	AA	B

[0325] 表16および表17に示すように、各非水電解質二次電池において、100サイクル経過後の負極反応抵抗および正極反応抵抗は、初回充放電後の各抵抗に比べて低下する傾向にある。そして、表17に示す100サイクル経過後では、各実施例の非水電解質二次電池の負極反応抵抗および正極反応抵抗は、比較例1-2の非水電解質二次電池の負極反応抵抗および正極反応抵抗に比べて低い。

- [0326] 上述したように、実施例1－4、実施例1－5および実施例1－8の非水電解質二次電池は本発明の電解液を用いたものであり、負極および正極の表面には本発明の電解液に由来するS, O含有皮膜が形成されている。これに対して、本発明の電解液を用いていない比較例1－2の非水電解質二次電池においては、負極および正極の表面には当該S, O含有皮膜は形成されていない。そして、表17に示すように、実施例1－4、実施例1－5および実施例1－8の負極反応抵抗および正極反応抵抗は比較例1－2の非水電解質二次電池よりも低い。このことから、各実施例においては、本発明の電解液に由来するS, O含有皮膜の存在により負極反応抵抗および正極反応抵抗が低減したと推察される。
- [0327] なお、実施例1－5および比較例1－2の非水電解質二次電池における電解液の溶液抵抗はほぼ同じであり、実施例1－4および実施例1－8の非水電解質二次電池における電解液の溶液抵抗は、実施例1－5および比較例1－2に比べて高い。また、各非水電解質二次電池における各電解液の溶液抵抗は初回充放電後も100サイクル経過後もほぼ同じである。このため、各電解液の耐久劣化は生じていないと考えられ、上記した比較例および実施例において生じた負極反応抵抗および正極反応抵抗の差は、電解液の耐久劣化に関係するものでなく電極自体に生じているものであると考えられる。
- [0328] 非水電解質二次電池の内部抵抗は、電解液の溶液抵抗、負極の反応抵抗および正極の反応抵抗から総合的に判断できる。表16および表17の結果を基にすると、非水電解質二次電池の内部抵抗増大を抑制する観点からは、実施例1－4および実施例1－8の非水電解質二次電池が特に耐久性に優れ、次いで実施例1－5の非水電解質二次電池が耐久性に優れていると言える。
- [0329] (評価例14：電池のサイクル耐久性)

実施例1－4、実施例1－5、実施例1－8および比較例1－2の各非水電解質二次電池について、室温、3.0V～4.1V(v s. Li基準)の範囲でCC充放電を繰り返し、初回充放電時の放電容量、100サイクル時の放電容量、および500サイクル時の放電容量を測定した。そして、初回充

放電時の各非水電解質二次電池の容量を100%とし、100サイクル時および500サイクル時の各非水電解質二次電池の容量維持率(%)を算出した。結果を表18に示す。

[0330] [表18]

		実施例1-4	実施例1-5	実施例1-8	比較例1-2
電解液	有機溶媒	DMC	AN	DMC	EC/DEC
	金属塩	LiFSA	LiFSA	LiFSA	LiPF <sub>6</sub>
容量維持率 (%)	100サイクル	97	92	97	96
	500サイクル	90	67		85

[0331] 表18に示すように、実施例1-4、実施例1-5および実施例1-8の非水電解質二次電池は、SEIの材料となるECを含まないにも拘わらず、ECを含む比較例1-2の非水電解質二次電池と同等の容量維持率を示した。これは、各実施例の非水電解質二次電池における正極および負極には、本発明の電解液に由来するS, O含有皮膜が存在するためだと考えられる。そして、実施例1-4の非水電解質二次電池については、特に500サイクル経過時にも極めて高い容量維持率を示し、特に耐久性に優れていた。この結果から、有機溶媒としてDMCを選択する場合には、ANを選択する場合に比べて、より耐久性が向上するといえる。

[0332] (評価例15：高温貯蔵試験)

実施例1-4、実施例1-5および比較例1-2の非水電解質二次電池について、60°Cで1週間貯蔵する高温貯蔵試験を行った。高温貯蔵試験開始前に、3.0Vから4.1VにまでCC-CV(定電流定電圧)充電した。このときの充電容量を基準(SOC100)とし、当該基準に対して20%分をCC放電してSOC80に調整した後、高温貯蔵試験を開始した。高温貯蔵試験後に1Cで3.0VまでCC-CV放電した。このときの放電容量と貯蔵前のSOC80容量との比から、次式のように残存容量を算出した。結果を表19に示す。

$$\text{残存容量} = 100 \times (\text{貯蔵後のCC-CV放電容量}) / (\text{貯蔵前のSOC80容量})$$

[0333] [表19]

		実施例1-4	実施例1-5	比較例1-2
電解液	有機溶媒	DMC	AN	EC／DEC
	金属塩	LiFSA	LiFSA	LiPF <sub>6</sub>
残存容量(%)	54	36	20	

[0334] 実施例1-4および実施例1-5の非水電解質二次電池の残存容量は、比較例1-2の非水電解質二次電池の残存容量に比べて大きい。この結果から、本発明の電解液に由来し正極および負極に形成されたS, O含有皮膜が、残存容量増大にも寄与するといえる。

[0335] (評価例16：レート容量特性)

実施例1-1および比較例1-1の非水電解質二次電池のレート容量特性を以下の方法で評価した。各電池の容量は160mA h/gとなるように調整した。評価条件は、各非水電解質二次電池につき、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cの速度で充電を行った後に放電を行い、それぞれの速度における作用極の容量（放電容量）を測定した。0.1C放電後および1C放電後の放電容量を表20に示す。なお表20に示した放電容量は、正極活性物質の質量(g)当りの容量を算出したものである。

[0336] [表20]

	実施例1-1	比較例1-1
0.1C容量(mAh/g)	158.3	158.2
1.0C容量(mAh/g)	137.5	125.0

[0337] 表20に示すように、放電速度が遅い場合(0.1C)には、実施例1-1の非水電解質二次電池と比較例1-1の非水電解質二次電池との間に放電容量の違いは殆どない。しかし、放電速度が速い場合(1.0C)には、実施例1-1の非水電解質二次電池の放電容量は、比較例1-1の非水電解質二次電池の放電容量に比べて大きい。この結果から、本発明の非水電解質二次電池がレート容量特性に優れることが裏づけられる。これは、上述したように、本発明の非水電解質二次電池における電解液が従来のものとは異なり、本発明の非水電解質二次電池の負極および／または正極に形成されるS,

○含有皮膜もまた、従来のものと異なるためだと考えられる。

[0338] (評価例 17 : 0°C、SOC 20%での出力特性評価)

上記の実施例 1-1 および比較例 1-1 の非水電解質二次電池の出力特性を評価した。評価条件は、充電状態 (SOC) 20%、0°C、使用電圧範囲 3V-4.2V、容量 13.5 mAh である。SOC 20%、0°C は、例えば、冷蔵室などで使用する場合のように出力特性が出にくい領域である。実施例 1-1 および比較例 1-1 の非水電解質二次電池の出力特性の評価は、それぞれ 2 秒出力と 5 秒出力についてそれぞれ 3 回行った。出力特性の評価結果を表 21 に示した。表 21 の中の「2秒出力」は、放電開始から 2 秒後の出力を意味し、「5秒出力」は放電開始から 5 秒後の出力を意味している。後述の表 22～表 23 においても同様である。

[0339] [表21]

出力特性 (0°C, SOC 20%)		
	実施例 1-1	比較例 1-1
2秒出力 (mW)	121.7	98.1
	123.9	98.5
	119.8	99.2
5秒出力 (mW)	98.4	75.1
	101.0	75.7
	96.3	76.5

[0340] 表 21 に示すように、実施例 1-1 の非水電解質二次電池の 0°C、SOC 20% の出力は、比較例 1-1 の非水電解質二次電池の出力に比べて、1.2 倍～1.3 倍高かった。

[0341] (評価例 18 : 25°C、SOC 20%での出力特性評価)

実施例 1-1 および比較例 1-1 のリチウムイオン電池の出力特性を、充電状態 (SOC) 20%、25°C、使用電圧範囲 3V-4.2V、容量 13.5 mAh の条件で評価した。実施例 1-1 および比較例 1-1 の非水電解質二次電池の出力特性の評価は、それぞれ 2 秒出力と 5 秒出力についてそれぞれ 3 回行った。評価結果を表 22 に示した。

[0342]

[表22]

出力特性（25°C、S O C 2 0 %）

	実施例 1－1	比較例 1－1
2秒出力 (mW)	458.9	371.4
	471.3	372.4
	466.8	370.8
5秒出力 (mW)	374.1	290.4
	387.6	292.7
	382.0	285.4

[0343] 表22に示すように、実施例1－1の非水電解質二次電池の25°C、S O C 2 0 %の出力は、比較例1－1の非水電解質二次電池の出力に比べて、1.2倍～1.3倍高かった。

[0344] (評価例19：出力特性に対する温度の影響)

また、上記の実施例1－1および比較例1－1の非水電解質二次電池の出力特性に対する、測定時の温度の影響を調べた。0°Cと25°Cで測定し、いずれの温度下での測定においても、評価条件は、充電状態(S O C) 2 0 %、使用電圧範囲3V～4.2V、容量13.5mA hとした。25°Cでの出力に対する0°Cでの出力の比率(0°C出力/25°C出力)をもとめた。その結果を表23に示した。

[0345] [表23]

0°C出力/25°C出力

	実施例 1－1	比較例 1－1
2秒出力	0.26	0.27
5秒出力	0.26	0.26

[0346] 表23に示すように、実施例1－1の非水電解質二次電池は、2秒出力および5秒出力における25°Cでの出力に対する0°Cでの出力の比率(0°C出力/25°C出力)が、比較例1－1の非水電解質二次電池と同程度であり、実施例1－1の非水電解質二次電池は、比較例1－1の非水電解質二次電池と同程度には低温での出力低下を抑制できることがわかった。

[0347] (評価例20：熱安定性)

実施例1－1、比較例1－1の非水電解質二次電池の充電状態の正極に対する電解液の熱安定性を以下の方法で評価した。

[0348] 非水電解質二次電池に対し、充電終止電圧4.2V、定電流定電圧条件で満充電した。満充電後の非水電解質二次電池を解体し、正極を取り出した。当該正極から得られた正極活物質層3mgおよび電解液1.8μLをステンレス製のパンに入れ、該パンを密閉した。密閉パンを用いて、窒素雰囲気下、昇温速度20°C/min.の条件で示差走査熱量分析を行い、DSC曲線を観察した。示差走査熱量測定装置としてRigaku DSC8230を使用した。実施例1-1の非水電解質二次電池の充電状態の正極活物質層と電解液を共存させた場合のDSCチャートを図61に示す。また、比較例1-1の非水電解質二次電池の充電状態の正極活物質層と電解液を共存させた場合のDSCチャートを図62にそれぞれ示す。

[0349] 図61および図62の結果から明らかなように、実施例1-1の非水電解質二次電池における充電状態の正極と電解液を共存させた場合のDSC曲線はほとんど吸発熱ピークが観察されなかったのに対し、比較例1-1の非水電解質二次電池の充電状態の正極と電解液を共存させた場合のDSC曲線においては300°C付近に発熱ピークが観察された。この発熱ピークは、正極活物質と電解液とが反応した結果、生じたものと推定される。

[0350] これらの結果から、本発明の電解液を用いた非水電解質二次電池は、従来の電解液を用いた非水電解質二次電池と比較して、正極活物質と電解液との反応性が低く、熱安定性に優れていることがわかる。

[0351] ところで、上述したように、イミド塩はアルミニウム集電体を腐食し易いと考えられている。従来は、アルミニウム集電体を用いる場合には、当該アルミニウム集電体に腐食抑制のための保護皮膜を形成する目的で、電解液の金属塩の一部にLiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩を用いる必要があると考えられていた。例えば特開2013-145732の実施例では、電解液にイミド塩の4倍程度のLiPF<sub>6</sub>を配合していた。これに対して、以下に示すように、本発明の電解液はアルミニウムを腐食させ難い。このため、本発明の非水電解質二次電池ではアルミニウム集電体を好適に用い得る。

[0352] (評価例21：A1の溶出確認1)

## (E B 4)

電解液E 8 を用いた非水電解質二次電池を以下のとおり製造した。

径13.82mm、面積1.5cm<sup>2</sup>、厚み20μmのアルミニウム箔（JIS A 1000番系）を作用極とし、対極は金属Liとした。セパレータは厚さ400μmのWhatmanガラス纖維濾紙：品番1825-055を用いた。

作用極、対極、セパレータおよびE 8 の電解液を電池ケース（宝泉株式会社製 CR2032型コインセルケース）に収容して非水電解質二次電池を得た。

[0353] E B 4 に対して、1mV/s の速度で3.1V～4.6V(v.s. Li基準)の範囲でリニアスイープボルタンメトリー測定（所謂LSV）を10回繰り返した際の、電流と電極電位の変化を観察した。E B 4 の充放電1回目、2回目、3回目の電流と電極電位との関係を示すグラフを図63に示す。

[0354] 図63から、作用極をA IとしたE B 4 では、4.0Vでは電流が殆ど確認されず、

4.3Vで一旦僅かに電流が増大するが、その後4.6Vまで大幅な増大は見られなかった。また、充放電の繰返しによって電流量は減少し定常化に向った。

以上の結果から、本発明の電解液を使用するとともに正極にアルミニウム集電体を用いた非水電解質二次電池は、高電位でもA Iの溶出が起こり難いと考えられる。A Iの溶出が起こり難いとされる理由は明確ではないが、本発明の電解液は、従来の電解液とは金属塩と有機溶媒の種類、存在環境および金属塩濃度が異なり、従来の電解液に比べて、本発明の電解液に対するA Iの溶解性が低いのではないかと推測する。

[0355] （評価例22：作用極A Iでのサイクリックボルタンメトリー評価）

## (E B 5)

電解液E 8 にかえて電解液E 11 を用いた以外は、E B 4 と同様にして非水電解質二次電池E B 5を得た。

[0356] (EB 6)

電解液E 8にかえて電解液E 1 6を用いた以外は、EB 4と同様にして、非水電解質二次電池EB 6を得た。

[0357] (EB 7)

電解液E 8にかえて電解液E 1 9を用いた以外は、EB 4と同様にして、非水電解質二次電池EB 7を得た。

[0358] (EB 8)

電解液E 8にかえて電解液E 1 3を用いた以外は、EB 4と同様にして、非水電解質二次電池EB 8を得た。

[0359] (CB 4)

電解液E 8にかえて電解液C 5を用いた以外は、EB 4と同様にして、非水電解質二次電池CB 4を得た。

[0360] (CB 5)

電解液E 8にかえて電解液C 6を用いた以外は、EB 4と同様にして、非水電解質二次電池CB 5を得た。

[0361] 非水電解質二次電池EB 4～EB 7およびCB 4に対して、3. 1 V～4. 6 V、1 mV/sの条件で5サイクルのサイクリックボルタンメトリー評価を行い、その後、3. 1 V～5. 1 V、1 mV/sの条件で5サイクルのサイクリックボルタンメトリー評価を行った。

[0362] また、ハーフセルEB 5、EB 8およびCB 5に対して、3. 0 V～4. 5 V、1 mV/sの条件で、10サイクルのサイクリックボルタンメトリー評価を行い、その後、3. 0 V～5. 0 V、1 mV/sの条件で、10サイクルのサイクリックボルタンメトリー評価を行った。

[0363] EB 4～EB 7およびCB 4に対する電位と応答電流との関係を示すグラフを図6 4～図7 2に示す。また、EB 5、EB 8およびCB 5に対する電位と応答電流との関係を示すグラフを図7 3～図7 8に示す。

[0364] 図7 2から、CB 4では、2サイクル以降も3. 1 Vから4. 6 Vにかけて電流が流れ、高電位になるに従い電流が増大しているのがわかる。また、

図77および図78から、CB5においても同様に、2サイクル以降も3.0Vから4.5Vにかけて電流が流れ、高電位になるに従い電流が増大している。この電流は、作用極のアルミニウムが腐食したことによるA-Iの酸化電流と推定される。

[0365] 他方、図64～図71から、EB4～EB7では2サイクル以降は3.1Vから4.6Vにかけてほとんど電流が流れていないことがわかる。4.3V以上では電位上昇に伴いわずかに電流の増大が観察されるものの、サイクルを繰り返すに従い、電流の量は減少し、定常状態に向かった。特に、EB5～EB7は、高電位である5.1Vまで電流の顕著な増大が観察されず、しかも、サイクルの繰り返しに伴い電流量の減少が観察された。

[0366] また、図73～図76から、EB5およびEB8においても同様に、2サイクル以降は3.0Vから4.5Vにかけてほとんど電流が流れていないことがわかる。特に3サイクル目以降では4.5Vに至るまで電流の増大はほぼない。そして、EB8では高電位となる4.5V以降に電流の増大がみられるが、これはCB5における4.5V以降の電流値に比べると遙かに小さい値である。EB5については、4.5V以降も5.0Vに至るまで電流の増大はなく、EB5～EB7と同様に、サイクルの繰り返しに伴い電流量の減少が観察された。

[0367] サイクリックボルタンメトリー評価の結果から、5Vを超える高電位条件でも、電解液E8、E11、E16、およびE19のアルミニウムに対する腐食性は低いといえる。すなわち、電解液E8、E11、E16、およびE19は、集電体などにアルミニウムを用いた電池に対し、好適な電解液といえる。

[0368] (評価例23：A-Iの溶出確認II)

実施例1-1、実施例1-2および比較例1-1の非水電解質二次電池を、使用電圧範囲3V～4.2Vとし、レート1Cで充放電を100回繰り返し、充放電100回後に解体し、負極を取り出した。正極から電解液に溶出し、負極の表面へ沈着したA-Iの量をICP（高周波誘導結合プラズマ）発

光分光分析装置で測定した。測定結果を表24に示す。表24のA'I量(%)は負極活物質層1gあたりのA'Iの質量を%で示したものであり、A'I量( $\mu\text{ g}/\text{枚}$ )は、負極活物質層1枚あたりのA'Iの質量( $\mu\text{ g}$ )を表し、A'I量(%) $\div 100 \times$ 各負極活物質層1枚の質量=A'I量( $\mu\text{ g}/\text{枚}$ )の計算式により算出した。

[0369] [表24]

	A'I量(%)	A'I量( $\mu\text{ g}/\text{枚}$ )
実施例1-1	0.00480	11.183
実施例1-2	0.00585	13.634
比較例1-1	0.03276	76.331

[0370] 実施例1-1および実施例1-2の非水電解質二次電池では、比較例1-1の非水電解質二次電池よりも、負極表面に沈着しているA'Iの量が大幅に少なかった。このことから、本発明の電解液を用いた実施例1-1および実施例1-2の非水電解質二次電池では、従来の電解液を用いた比較例1-1の非水電解質二次電池よりも正極の集電体からのA'Iの溶出が抑制されたことがわかった。

[0371] (評価例24：A'I集電体の表面分析)

実施例1-1および実施例1-2の非水電解質二次電池を、使用電圧範囲3V~4.2Vとし、レート1Cで充放電を100回繰り返し、充放電100回後に解体し、正極用集電体であるアルミニウム箔を各々取り出し、アルミニウム箔の表面をジメチルカルボネートで洗浄した。

[0372] 洗浄後の実施例1-1および実施例1-2の非水電解質二次電池のアルミニウム箔の表面を、ArスパッタでエッチングしながらX線光電子分光法(XPS)にて表面分析を行った。実施例1-1および実施例1-2の非水電解質二次電池の充放電後のアルミニウム箔の表面分析結果を図79および図80に示す。

[0373] 図79および図80を比べると、実施例1-1および実施例1-2の非水電解質二次電池の充放電後の正極用集電体であるアルミニウム箔の表面分析結果は両者ともほぼ同じであり、以下のことがいえる。アルミニウム箔の表

面において、最表面のAlの化学状態はAlF<sub>3</sub>であった。アルミニウム箔を深さ方向にエッティングしていくと、Al、O、Fのピークが検出された。アルミニウム箔を表面から1回～3回エッティングしていった箇所では、Alの化学状態はAl—F結合およびAl—O結合の複合状態であることがわかった。さらにエッティングしていくと4回エッティング(SiO<sub>2</sub>換算で深さ約25nm)したところからO、Fのピークが消失し、Alのみのピークが観察された。なお、XPS測定データにおいて、AlF<sub>3</sub>は、Alピーク位置76.3eVに観察され、純Alは、Alピーク位置73eVに観察され、Al—F結合およびAl—O結合の複合状態では、Alピーク位置74eV～76.3eVに観察される。図79および図80に示す破線は、AlF<sub>3</sub>、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>それぞれの代表的なピーク位置を示す。

- [0374] 以上の結果から、本発明の充放電後の非水電解質二次電池のアルミニウム箔の表面には、深さ方向に約25nmの厚みで、Al—F結合(AlF<sub>3</sub>と推測される)の層と、Al—F結合(AlF<sub>3</sub>と推測される)およびAl—O結合(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と推測される)の混在する層とが形成されていることが確認できた。
- [0375] つまり、正極集電体にアルミニウム箔を用いた本発明の非水電解質二次電池において、本発明の電解液を用いても充放電後にはアルミニウム箔の最表面にはAl—F結合(AlF<sub>3</sub>と推測される)からなる不動態膜が形成されることがわかった。
- [0376] 評価例21～評価例24の結果から、本発明の電解液と、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる正極用集電体とを組み合わせる非水電解質二次電池では、充放電により正極用集電体の表面には不動態膜が形成され、なおかつ、高電位状態においても正極用集電体からのAlの溶出が抑制されることがわかった。
- [0377] (評価例25：正極S、O含有皮膜分析)

TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry：飛行時間型二次イオン質量分析)

量分析法) を用いて、実施例 1 – 4 の正極 S, O 含有皮膜に含まれる各分子の構造情報を分析した。

- [0378] 実施例 1 – 4 の非水電解質二次電池を 25 ℃で 3 サイクル充放電した後、3 V 放電状態で解体し正極を取り出した。これとは別に、実施例 1 – 4 の非水電解質二次電池を 25 ℃で 500 サイクル充放電した後、3 V 放電状態で解体し正極を取り出した。さらにこれとは別に、実施例 1 – 4 の非水電解質二次電池を 25 ℃で 3 サイクル充放電した後、60 ℃で一ヶ月間放置し、3 V 放電状態で解体し正極を取り出した。各正極を DMC で 3 回洗浄し、分析用の正極を得た。なお、当該正極には正極 S, O 含有皮膜が形成され、以下の分析では正極 S, O 含有皮膜に含まれる分子の構造情報が分析された。
- [0379] 分析用の各正極を、TOF-SIMSにより分析した。質量分析計としては飛行時間型二次イオン質量分析計を用い、正二次イオンおよび負二次イオンを測定した。一次イオン源としては Bi を用い、一次加速電圧は 25 kV であった。スペッタイオン源としては Ar-GCIB (Ar 1500) を用いた。測定結果を表 25 ~ 表 27 に示す。なお、表 26 における各フラグメントの正イオン強度（相対値）とは、検出された全てのフラグメントの正イオン強度の総和を 100 %とした相対値である。同様に、表 27 に記載した各フラグメントの負イオン強度（相対値）とは、検出された全てのフラグメントの負イオン強度の総和を 100 %とした相対値である。

[0380] [表25]

(検出した主要なフラグメント)

	正二次イオン	負二次イオン
Sを含有するフラグメント (金属塩由来の皮膜成分と推定)	SO, Li <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , SNO <sub>2</sub> , SFO <sub>2</sub> , SFO <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>
炭化水素系のフラグメント (溶媒由来の皮膜成分と推定)	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	帰属可能なフラグメント は存在せず
その他の Li を含むフラグメント	Li, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> F, Li <sub>3</sub> F <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	LiF <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ,

[0381]

[表26]

(正イオン分析結果)

		正イオン強度(相対値)		
		3サイクル	500サイクル	60°C保存
正二次 イオン	SO	2.2E-04	2.2E-04	2.5E-04
	Li <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	1.9E-03	2.0E-03	1.5E-03
	Li <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4.4E-03	4.2E-03	2.2E-03
	Li <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	7.5E-03	5.4E-03	2.6E-03
	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	1.2E-02	1.3E-02	1.5E-02
	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	2.8E-03	3.6E-03	4.2E-03
	Li	4.5E-02	3.6E-02	2.2E-02
	Li <sub>3</sub> O	2.4E-02	1.7E-02	5.7E-03
	Li <sub>2</sub> F	1.3E-01	1.4E-01	8.2E-02
	Li <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	4.7E-02	5.3E-02	2.9E-02
	Li <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	3.7E-03	2.3E-03	1.8E-03

[0382] [表27]

(負イオン分析結果)

		負イオン強度(相対値)		
		3サイクル	500サイクル	60°C保存
負二次 イオン	SO <sub>3</sub>	3.0E-02	4.0E-02	2.5E-02
	Li <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.6E-03	1.3E-03	1.3E-03
	SnO <sub>2</sub>	2.0E-02	2.4E-02	3.1E-02
	SFO <sub>2</sub>	1.6E-02	2.1E-02	2.6E-02
	SFO <sub>3</sub>	4.6E-03	7.6E-03	9.1E-03
	S <sub>2</sub> F <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	2.2E-01	3.1E-01	4.6E-01
	LiF <sub>2</sub>	8.0E-03	1.1E-02	6.1E-03
	Li <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	4.0E-03	5.5E-03	2.8E-03

[0383] 表25に示すように電解液の溶媒由来と推定されるフラグメントは、正二次イオンとして検出されたC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>のみであった。また、電解液の塩由来と推定されるフラグメントは、主に負二次イオンとして検出され、上記した溶媒由来のフラグメントに比べてイオン強度が大きい。さらに、Liを含むフラグメントは主に正二次イオンとして検出され、Liを含むフラグメントのイオン強度は、正二次イオンおよび負二次イオンのなかでも大きな割合を占める。

[0384] 以上のことから、本発明のS, O含有皮膜の主成分は電解液に含まれる金属塩由来の成分であり、かつ、本発明のS, O含有皮膜には多くのLiが含

まれると推測される。

[0385] さらに、表25に示すように、塩由来と推定されるフラグメントとしては  $\text{SNO}_2$ ,  $\text{SFO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_2\text{NO}_4$  等も検出されている。これらは何れも  $\text{S}=\text{O}$  構造を有し、かつ  $\text{S}$  に対して  $\text{N}$  や  $\text{F}$  が結合した構造である。つまり、本発明の  $\text{S}$ ,  $\text{O}$  含有皮膜において、 $\text{S}$  は  $\text{O}$  と二重結合しているだけでなく、 $\text{SNO}_2$ ,  $\text{SFO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_2\text{NO}_4$  等のように、他の元素と結合した構造をもとり得る。したがって、本発明の  $\text{S}$ ,  $\text{O}$  含有皮膜は少なくとも  $\text{S}=\text{O}$  構造を有していれば良く、 $\text{S}=\text{O}$  構造に含まれる  $\text{S}$  が他の元素と結合していても良いといえる。なお、当然乍ら、本発明の  $\text{S}$ ,  $\text{O}$  含有皮膜は  $\text{S}=\text{O}$  構造をとらない  $\text{S}$  および  $\text{O}$  を含んでいても良い。

[0386] ところで、例えば上述した特開2013-145732に紹介されている従来型の電解液、つまり、有機溶媒としてのECと金属塩としてのLiPF<sub>6</sub>と添加剤としてLIFS Aとを含有する従来の電解液では、 $\text{S}$  は有機溶媒の分解物に取り込まれる。このため  $\text{S}$  は、負極皮膜および／または正極皮膜中において  $\text{C}_p\text{H}_q\text{S}$  ( $p$ 、 $q$  はそれぞれ独立した整数) 等のイオンとして存在すると考えられる。これに対して、表25～表27に示すように、本発明の  $\text{S}$ ,  $\text{O}$  含有皮膜から検出された  $\text{S}$  を含有するフラグメントは、 $\text{C}_p\text{H}_q\text{S}$  フラグメントではなくアニオン構造を反映したフラグメントが主体である。このことからも、本発明の  $\text{S}$ ,  $\text{O}$  含有皮膜が従来の非水電解質二次電池に形成される皮膜とは根本的に異なることが明らかになる。

[0387] (その他の態様Ⅰ)

本発明の電解液を用いた非水電解質二次電池について、以下のとおり、電池特性を評価した。

[0388] (EB9)

電解液E8を用いた非水電解質二次電池を以下のとおり製造した。

活物質である平均粒径10μmの黒鉛90質量部、および結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部を混合した。この混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを作製した。集電体として厚み2

0 μmの銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で120°C、6時間加熱乾燥して、活物質層が形成された銅箔を得た。これを作成極とした。なお、銅箔1 cm<sup>2</sup>あたりの活物質の質量は1.48mgであった。また、プレス前の黒鉛およびポリフッ化ビニリデンの密度は0.68g/cm<sup>3</sup>であり、プレス後の活物質層の密度は1.025g/cm<sup>3</sup>であった。

対極は金属Liとした。

作用極、対極、両者の間に挿入したセパレータとしての厚さ400μmのWhatinumガラス繊維ろ紙および電解液E8を、径13.82mmの電池ケース（宝泉株式会社製 CR2032型コインセルケース）に収容して非水電解質二次電池EB9を得た。

#### [0389] (EB10)

電解液E11を用いた以外は、EB9と同様の方法で、非水電解質二次電池EB10を得た。

#### [0390] (EB11)

電解液E16を用いた以外は、EB9と同様の方法で、非水電解質二次電池EB11を得た。

#### [0391] (EB12)

電解液E19を用いた以外は、EB9と同様の方法で、非水電解質二次電池EB12を得た。

#### [0392] (CB6)

電解液C5を用いた以外は、EB9と同様の方法で、非水電解質二次電池CB6を得た。

#### [0393] (評価例26：レート特性)

EB9～EB12、CB6のレート特性を以下の方法で試験した。各非水電解質二次電池に対し、0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cレート

で充電を行った後に放電を行い、それぞれの速度における作用極の容量（放電容量）を測定した。なお、1Cとは一定電流において1時間で電池を完全充電または放電させるために要する電流値を意味する。また、ここでの記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。0.1Cレートでの作用極の容量に対する他のレートにおける容量の割合（レート特性）を算出した。結果を表28に示す。

[0394] [表28]

	E B 9	E B 1 0	E B 1 1	E B 1 2	C B 6
0.2C容量 ／0.1C容量	0.982	0.981	0.981	0.985	0.974
0.5C容量 ／0.1C容量	0.961	0.955	0.956	0.960	0.931
1C容量 ／0.1C容量	0.925	0.915	0.894	0.905	0.848
2C容量 ／0.1C容量	0.840	0.777	0.502	0.538	0.575

[0395] E B 9、E B 1 0、E B 1 1、E B 1 2は0.2C、0.5C、1Cのレートにおいて、さらに、E B 9、E B 1 0は2CのレートにおいてもC B 6と比較して、容量低下が抑制されており、優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

[0396] (評価例27：容量維持率)

E B 9～E B 1 2、C B 6の容量維持率を以下の方法で試験した。

各非水電解質二次電池に対し、25°C、電圧2.0VまでCC充電（定電流充電）し、電圧0.01VまでCC放電（定電流放電）を行う2.0V-0.01Vの充放電サイクルを、充放電レート0.1Cで3サイクル行い、その後、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10Cの順で各充放電レートにつき3サイクルずつ充放電を行い、最後に0.1Cで3サイクル充放電を行った。各非水電解質二次電池の容量維持率（%）は以下の式で求めた。

$$\text{容量維持率 (\%)} = B / A \times 100$$

A：最初の0.1C充放電サイクルにおける2回目の作用極の放電容量

B：最後の0.1Cの充放電サイクルにおける2回目の作用極の放電容量

結果を表29に示す。なお、ここでの記述は、対極を負極、作用極を正極とみなしている。

[0397] [表29]

	EB9	EB10	EB11	EB12	CB6
容量維持率(%)	98.1	98.7	98.9	99.8	98.8

[0398] 何れの非水電解質二次電池も、良好に充放電反応を行い、好適な容量維持率を示した。特に、EB10、EB11、EB12の容量維持率は著しく優れていた。

[0399] (評価例28：充放電の可逆性)

EB9～EB12、CB6に対し、25°C、電圧2.0VまでCC充電(定電流充電)し、電圧0.01VまでCC放電(定電流放電)を行う2.0V～0.01Vの充放電サイクルを、充放電レート0.1Cで3サイクル行った。各非水電解質二次電池の充放電曲線を図81～図85に示す。

[0400] 図81～図85に示されるように、EB9～EB12は、一般的な電解液を用いたCB6と同様に、可逆的に充放電反応することがわかる。

[0401] (EB13)

電解液EB9を用いたこと以外はEB9と同様にして非水電解質二次電池EB13を得た。

[0402] (評価例29：低温でのレート特性)

EB13およびCB6を用い、-20°Cでのレート特性を以下のとおり評価した。結果を図86および図87に示す。

- (1) 負極(評価極)へのリチウム吸蔵が進行する向きに電流を流す。
- (2) 電圧範囲：2V→0.01V(v.s.Li/Li+)
- (3) レート：0.02C、0.05C、0.1C、0.2C、0.5C (0.01V到達後に電流を停止)

なお、1Cは、一定電流において1時間で電池を完全充電、または放電させるために要する電流値を示す。

[0403] 図86および図87から、各電流レートにおけるEB13の電圧カーブは

、C B 6 の電圧カーブと比較して、高い電圧を示しているのがわかる。この結果から、本発明の非水電解質二次電池は、低温環境においても優れたレート特性を示すことが裏付けられた。

[0404] (実施例2－1)

ポリアクリル酸 (P A A) を純水に溶解し、結着剤溶液を調製した。この結着剤溶液に、鱗片状黒鉛粉末を添加混合し、スラリー状の負極合材を調製した。スラリー中の各成分（固形分）の組成比は、黒鉛 : P A A = 9 0 : 1 0 (質量比) である。

[0405] このスラリーを、厚さ 1 8  $\mu\text{m}$  の電解銅箔 (集電体) の表面にドクターブレードを用いて塗布し、銅箔上に負極活物質層を形成した。

[0406] その後、8 0 °C で 2 0 分間乾燥し、負極活物質層から純水を蒸発させて除去した。乾燥後、ロールプレス機により、集電体と負極活物質層を強固に密着接合させた。これを 8 0 °C で 6 時間真空乾燥して、負極活物質層の厚さが 3 0  $\mu\text{m}$  程度の負極を得た。

[0407] 上記で作製した負極を評価極として用い、非水電解質二次電池 (ハーフセル) を作製した。対極は、金属リチウム箔 (厚さ 5 0 0  $\mu\text{m}$ ) とした。

[0408] 対極を  $\phi$  1 5 mm、評価極を  $\phi$  1 1 mm に裁断し、セパレータ (厚さ 4 0 0  $\mu\text{m}$  の W h a t m a n ガラス纖維ろ紙) を両者の間に挟装して電極体電池とした。この電極体電池を電池ケース (宝泉株式会社製 C R 2 0 3 2 コインセル) に収容した。そして電解液 E 8 を注入し、電池ケースを密閉して実施例 2－1 の非水電解質二次電池を得た。実施例 2－1 の非水電解質二次電池および以下の各実施例の非水電解質二次電池の詳細を、実施例の欄の文末の表 4 0 に示す。

[0409] (実施例2－2)

結着剤として P A A に代えて C M C と S B R との混合物 (質量比で C M C : S B R = 1 : 1) を用い、質量比で活物質 : 結着剤 = 9 8 : 2 となるように用いたこと以外は実施例 2－1 と同様にして負極を作製し、その他は実施例 2－1 と同様にして実施例 2－2 の非水電解質二次電池を得た。

## [0410] (比較例 2-1)

結着剤として PAA に代えて PVdF を PAA と同量用いたこと以外は実施例 2-1 と同様にして負極を作製し、その他は実施例 2-1 と同様にして比較例 2-1 の非水電解質二次電池を得た。

## [0411] (比較例 2-2)

結着剤として PAA に代えて PVdF を PAA と同量用いたこと以外は実施例 2-1 と同様にして負極を作製した。この負極を評価極として用い、電解液 E8 に代えて電解液 C5 を用いたこと以外は実施例 2-1 と同様にして非水電解質二次電池を得た。

## [0412] 実施例 2-1 および 2-2 と比較例 2-1 および 2-2 の非水電解質二次電池を用い、レート容量特性、サイクル容量維持率、負荷特性をそれぞれ評価した。

## [0413] (評価例 30 : レート容量)

- (1) 負極へのリチウム吸蔵が進行する向きに電流を流す。
- (2) 電圧範囲 : 2 V → 0.01 V (v. s. Li/Li<sup>+</sup>)
- (3) レート : 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C、0.1C (0.01 V 到達後に電流を停止)
- (4) 各レート 3 回ずつ (合計 24 サイクル) 測定

## [0414] 上記の条件にて 0.1C の電流容量と各 C レートにおける電流容量を測定し、0.1C の電流容量に対する 2C レートの電流容量の比と、0.1C の電流容量に対する 5C レートの電流容量の比を求めた。結果を表 30 に示す。なお、1C は、一定電流において 1 時間で電池を完全充電、または放電させるために要する電流値を示す。

## [0415] (評価例 31 : サイクル容量維持率)

サイクル容量維持率として、1 サイクル目の電流容量に対する 25 サイクル目の電流容量の比を算出した。結果を表 30 に示す。

## [0416]

[表30]

	電解液	結着剤	サイクル容量維持率	レート容量特性	
			25cyc/1cyc	2C/0.1C	5C/0.1C
実施例2-1	4.5M LiFSA/AN	PAA	0.998	0.42	0.10
実施例2-2	4.5M LiFSA/AN	CMC-SBR	0.998	0.45	0.10
比較例2-1	4.5M LiFSA/AN	PVdF	0.965	0.42	0.03
比較例2-2	1M LiPF <sub>6</sub> /EC+DEC(3:7)	PVdF	0.992	0.15	0.04

[0417] 実施例2-1と比較例2-1との比較から、本発明の電解液にPAA結着剤を組み合わせることによって、本発明の電解液とPVdF結着剤との組み合わせに比べて、サイクル容量維持率と高レート側(5C/0.1C)における負荷特性が大きく向上していることがわかる。なお比較例2-2はサイクル容量維持率が高いことから、比較例2-1におけるサイクル容量維持率の低下現象は、本発明の電解液とPVdF結着剤の組み合わせにおける特有の現象と考えられる。

[0418] また実施例2-2と比較例2-1との比較から、本発明の電解液とCMC-SBR結着剤との組み合わせによっても、本発明の電解液とPVdF結着剤との組み合わせに比べて、サイクル容量維持率と高レート側(5C/0.1C)における負荷特性が大きく向上していることがわかる。

[0419] なお比較例2-2ではPVdF結着剤を用いたにも関わらずサイクル容量維持率が高いので、本発明の電解液を用いる際には結着剤との適切な組み合わせが必要であることがわかる。

[0420] 実施例2-1、2-2と比較例2-1の非水電解質二次電池について初回充放電曲線を図88に示す。

[0421] 図88から、比較例2-1では初回充電1.3V(対Li)付近に副反応が生じているのに対し、実施例2-1、2-2では本発明の電解液と結着剤の適切な組み合わせによって副反応が抑制されていることが確認される。このことによって、実施例2-1、2-2ではサイクル特性が向上したものと推察される。副反応が抑制される理由は定かではないが、親水基を有する結着剤による保護作用によるものかもしれない。

[0422] また、実施例2－1と比較例2－1の高レート側（5C）における充放電曲線を比較したところ、実施例2－1では電池反応に由来するプラトー領域が確認されたのに対し、比較例2－1では電池反応に由来するプラトー領域が確認できず、吸着系のメカニズムによる僅かな充電容量が得られただけであった。このことから、実施例2－1において負荷特性が向上したのは、吸着容量が増大したためではなく、PAA結着剤のリチウム供給作用によって濃度過電圧が低下した結果であると推察される。

[0423] （実施例2－3）

CMCとSBRとの混合物（質量比でCMC:SBR=1:1）を純水に溶解し、結着剤溶液を調製した。この結着剤溶液に、黒鉛粉末を添加混合し、スラリー状の負極合剤を調製した。スラリー中の各成分（固形分）の組成比は、黒鉛:CMC:SBR=98:1:1（質量比）である。

[0424] 厚さ20μmの電解銅箔を負極用集電体とし、この負極用集電体の表面にドクターブレードを用いて上記のスラリーを塗布し、集電体上に負極活物質層を形成した。

[0425] その後、80°Cで20分間乾燥し、負極活物質層から有機溶媒を揮発させて除去した。乾燥後、ロールプレス機により、負極用集電体と負極活物質層を強固に密着接合させた。これを100°Cで6時間真空乾燥して、負極活物質層の目付けが8.5mg/cm<sup>2</sup>程度の負極を形成した。

[0426] 正極活物質層は、正極活物質と、結着剤と、導電助剤とを有する。正極活物質としてはNCM523を用い、結着剤としてはPVDFを用い、導電助剤としてはABを用いた。正極用集電体は、厚み20μmのアルミニウム箔からなる。正極活物質層を100質量部としたときの、正極活物質と結着剤と導電助剤との含有質量比は、94:3:3である。

[0427] NCM523、PVDFおよびABを上記の質量比となるように混合し、溶剤としてのNMPを添加してペースト状の正極合剤を得た。このペースト状の正極合剤を、正極用集電体の表面にドクターブレードを用いて塗布して、正極活物質層を形成した。正極活物質層を、80°Cで20分間乾燥するこ

とで、NMPを揮発により除去した。正極活物質層と正極用集電体との複合物をロールプレス機を用いて圧縮し、正極用集電体と正極活物質層とを強固に密着接合させた。得られた接合物を120°Cで6時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状に切り取り、正極を得た。

[0428] 上記の正極、負極および電解液E8を用いて、非水電解質二次電池の一種であるラミネート型リチウムイオン二次電池を製作した。詳しくは、正極および負極の間に、セパレータとしてセルロース不織布（厚み20μm）を挿装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに上記電解液を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉された実施例2-3の非水電解質二次電池を得た。

[0429] (比較例2-3)

結着剤としてCMC-SBRに代えてPVdFを10質量%用いたこと以外は実施例2-3と同様にして負極を作製し、その他は実施例2-3と同様にして比較例2-3の非水電解質二次電池を得た。

[0430] (比較例2-4)

電解液E8に代えて電解液C5を用いたこと以外は実施例2-3と同様にして比較例2-4の非水電解質二次電池を得た。

[0431] (比較例2-5)

負極活物質である天然黒鉛90質量部、および結着剤であるPVdF10質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリ一状の負極合剤を得た。負極用集電体として厚み20μmの銅箔を準備した。この負極用集電体の表面に、ドクターブレードを用いて、上記負極合剤を膜状に塗布した。負極合剤と負極用集電体との複合物を乾燥して水を除去し、その後プレスして、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で120°C、6時間加熱乾燥して、負極用集電体上に負極活物質層が形成された負極を得た。

[0432] 正極は、実施例2-3の非水電解質二次電池の正極と同様に製造した。この正極、負極および電解液C5を用いた事以外は実施例2-3と同様にして、比較例2-5の非水電解質二次電池を得た。

[0433] (評価例3-2：入出力特性)

実施例2-3と比較例2-3～2-5の非水電解質二次電池を用い、以下の条件で入力（充電）特性を評価した。

- (1) 使用電圧範囲：3V～4.2V
- (2) 容量：13.5mAh
- (3) SOC 80%
- (4) 温度：0°C、25°C
- (5) 測定回数：各3回

[0434] 評価条件は、充電状態（SOC）80%、0°C、25°C、使用電圧範囲3V～4.2V、容量13.5mAhである。SOC 80%、0°Cは、例えば、冷蔵室などで使用する場合のように入力特性が出にくい領域である。実施例2-3と比較例2-3、2-4の入力特性の評価は、それぞれ2秒入力と5秒入力について3回行った。入力特性の評価結果を表3-1、表3-2に示した。表の中の「2秒入力」は、充電開始から2秒後での入力を意味し、「5秒入力」は充電開始から5秒後での入力を意味している。なお表3-1、3-2には、実施例2-3および比較例2-3に用いた電解液E8を「FSA」と略記し、比較例2-4および比較例2-5に用いた電解液C5を「ECPF」と略記している。

[0435] [表31]

	実施例2-3	比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5
接着剤	CMC-SBR	PVDF	CMC-SBR	PVDF
電解液	FSA	FSA	ECPF	ECPF
2秒入力(mW)	1271.2	958.3	716.9	756.9
	1353.7	1255.0	685.5	
	1230.4	1127.5	794.2	
5秒入力(mW)	992.7	737.1	591.9	614.2
	1059.1	973.5	564.0	
	960.6	864.0	650.6	
電池入力密度(W/L)	6255.0	3762.1	3563.9	2558.4 (25°C SOC80%)

## [0436] [表32]

	実施例 2-3	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5
結着剤	CMC-SBR	PVDF	CMC-SBR	PVDF
電解液	FSA	FSA	ECPF	ECPF
2 秒入力(mW)	500.6	362.9	230.9	218.3
	530.6	482.6	209.7	
	464.3	424.0	256.3	
5 秒入力(mW)	408.6	298.7	205.9	191.2
	433.9	396.4	188.3	
	382.7	350.7	226.0	

(0°C      SOC80%)

[0437] 0°C および 25°C の両方で、実施例 2-3 の方が比較例 2-3 ~ 2-5 に比べて入力（充電）特性が向上している。これは親水基を有する結着剤（CMC-SBR）と本発明の電解液を併用したことによる効果であり、特に 0°C においても高い入力（充電）特性を示すことから、低温においても電解液中のリチウムイオンの移動が円滑に進行することが示されている。

[0438] (実施例 2-4)

結着剤として PAA に代えて CMC と SBR との混合物（質量比で CMC : SBR = 1 : 1）を用い、質量比で活物質：結着剤 = 98 : 2 となるように用いたこと、および真空乾燥温度を 100°C としたこと以外は実施例 2-1 と同様にして、負極活物質層の目付けが 4 mg/cm<sup>2</sup> 程度の負極を形成した。

[0439] 正極活物質としては NCM523 を用い、結着剤としては PVDF を用い、導電助剤としては AB を用いた。正極用集電体としては、厚み 20 μm のアルミニウム箔を用いた。正極活物質層を 100 質量部としたときの、正極活物質と導電助剤と結着剤の含有質量比は 90 : 8 : 2 である。これらの正極活物質、導電助剤、結着剤および正極用集電体を用い、実施例 2-3 と同様にして正極を得た。

[0440] 上記の正極、負極および上述した電解液 E11 を用い、実施例 2-3 と同様にして、実施例 2-4 の非水電解質二次電池を得た。

[0441] (比較例 2-6)

電解液 E11 に代えて電解液 C5 を用いたこと以外は実施例 2-4 と同様

にして比較例 2－6 の非水電解質二次電池を得た。

[0442] (評価例 3 3 : 電池のサイクル耐久性)

実施例 2－4 および比較例 2－6 の非水電解質二次電池を用い、それぞれ温度 25°C、1C の CC 充電の条件下において 4.1V まで充電し、1 分間休止した後、1C の CC 放電で 3.0V まで放電し、1 分間休止するサイクルを 500 サイクル繰り返すサイクル試験を行った。500 サイクル目における放電容量維持率を測定した結果を表 3 3 に示す。放電容量維持率は、500 サイクル目の放電容量を初回の放電容量で除した値の百分率 { (500 サイクル目の放電容量) / (初回の放電容量) × 100 } で求められる値である。

[0443] また 200 サイクル目において温度 25°C、0.5C の CCCV で電圧 3.5V に調整した後、3C で 10 秒の CC 放電をした際の電圧変化量（放電前電圧と放電 10 秒後電圧との差）および電流値からオームの法則により直流抵抗を測定した。結果を表 3 3 に示す。

[0444] [表33]

	電解液	結着剤	容量維持率(%)	直流抵抗(Ω)
実施例 2-4	E11[LiFSA/DMC]	CMC/SBR	92	3.4
比較例 2-6	C5[LiPF <sub>6</sub> /EC+DEC]	CMC/SBR	82	6

E11:3.9M LiFSA/DMC、C5:1.0M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC

[0445] 実施例 2－4 のように、親水基を有するポリマーからなる結着剤と本発明に係る本発明の電解液とを組み合わせることで、サイクル寿命が向上するとともに低抵抗の二次電池とすることができます。

[0446] (実施例 2－5)

CMC-SBR に代えて PAA を質量比で活物質 : 結着剤 = 90 : 10 となるように用いたこと以外は、実施例 2－4 と同様にして負極を作成し、その負極を用いたこと以外は実施例 2－4 と同様にして実施例 2－5 の非水電解質二次電池を得た。

[0447] (評価例 3 4 : 電池の高温貯蔵耐性)

実施例 2－4、2－5、比較例 2－6 のリチウム二次電池を用い、60°C

で1週間貯蔵する高温貯蔵試験を行った。高温貯蔵試験開始前に3.0VからCC-CVで4.1Vにした際の充電容量を基準(SOC100)とし、基準に対し20%分をCC放電(SOC80に調整)した後、高温貯蔵試験を開始した。高温貯蔵試験後に1Cで3.0VまでCC-CVし、この時の放電容量と貯蔵前のSOC80容量の比から、次式のように保存容量を算出した。結果を表34に示す。

$$\text{保存容量} = 100 \times (\text{貯蔵後のCC-CV放電容量}) / (\text{貯蔵前のSOC80容量})$$

[0448] [表34]

	電解液	結着剤	保存容量 (%)
実施例2-4	E11 [LiFSA/DMC]	CMC/SBR	54
実施例2-5	E11 [LiFSA/DMC]	PAA	57
比較例2-6	C5 [LiPF <sub>6</sub> /EC+DEC]	CMC/SBR	20

E11:3.9M LiFSA/DMC、C5:1.0M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC

[0449] 実施例2-4、2-5のように、親水基を有するポリマーからなる結着剤と本発明に係る本発明の電解液とを組み合わせることで、高温貯蔵後の容量が向上する。

[0450] (評価例35:電池のサイクル耐久性)

実施例2-4および比較例2-6の各非水電解質二次電池について、室温、3.0V~4.1V(v.s. Li基準)の範囲でCC充放電を500サイクル繰り返し、各サイクルにおける放電電流容量(Ah)および充電電流容量(Ah)を測定した。そして、測定値を基に各サイクルにおけるクーロン効率(%)を算出し、更に、初回充放電時(つまり1サイクル時)から500サイクル時までのクーロン効率の平均値を算出した。また、初回充放電時の放電容量および500サイクル時の放電容量を測定した。そして、初回充放電時の各各非水電解質二次電池の容量を100%とし、500サイクル時の各各非水電解質二次電池の容量維持率(%)を算出した。クーロン効率は{(放電電流容量)/(充電電流容量)}×100に基づいて算出した。結果を表35に示す。

[0451]

[表35]

	実施例 2 - 4	比較例 2 - 6
電解液	E 1 1 [LiFSA／DMC]	C 5 [LiPF <sub>6</sub> (EC/DEC)]
結着剤	CMC-SBR	CMC-SBR
500 サイクル時の容量維持率(%)	92	82
クーロン効率(%) 500 サイクル平均	99.93	99.87

E11 : 3.9M LiFSA/DMC、C5 : 1.0M LiPF<sub>6</sub>／(EC/DEC)

[0452] 表35に示すように、実施例2-4の非水電解質二次電池は比較例2-6の非水電解質二次電池に比べて、クーロン効率が高く、容量維持率も高い。つまり、金属塩としてのLiFSAと結着剤としてのCMC-SBRとを組み合わせる場合には、金属塩としてのLiPF<sub>6</sub>と結着剤としてのCMC-SBRとを組み合わせる場合に比べて、非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させ得る。更に言うと、結着剤として親水基を有するポリマーを用いた本発明の非水電解質二次電池においては、電解液の金属塩としのLiFSAを好ましく用い得る。

[0453] なお、クーロン効率は負極における副反応（つまり電解質の分解等、電池反応以外の反応）が低減すると高まる傾向にある。負極における副反応はLiを負極中に不可逆的に捕捉する不可逆反応であることが多く、電池容量低下の原因となり得る。このため、実施例4の各非水電解質二次電池においては上記の副反応が抑制され、その結果、500サイクル時の容量維持率が高まったと推測される。

参考までに、表35に示すクーロン効率は500サイクルの平均値、つまり、1サイクルあたりの値である。このため、500サイクル分を累積すると、実施例2-4と比較例2-6のクーロン効率の差は非常に大きなものになる。

[0454] (実施例2-6)

実施例2-4と同じ正極 (N C M 5 2 3 : A B : P V d F = 9 0 : 8 : 2) および実施例2-1と同じ負極 (天然黒鉛 : P A A = 9 0 : 1 0) を用いたこと以外は実施例2-3と同様にして、実施例2-6の非水電解質二次電

池を得た。

[0455] (実施例 2-7)

実施例 2-4 と同じ正極 (N C M 5 2 3 : A B : P V d F = 9 0 : 8 : 2 ) および実施例 2-2 と同じ負極 (天然黒鉛 : C M C : S B R = 9 8 : 1 : 1 ) を用いたこと以外は実施例 2-3 と同様にして、実施例 2-7 の非水電解質二次電池を得た。

[0456] (比較例 2-7)

電解液 C 5 を用いたこと以外は、実施例 2-6 と同様の方法で比較例 2-7 の非水電解質二次電池を得た。

[0457] (比較例 2-8)

電解液 C 5 を用いたこと以外は、実施例 2-7 と同様の方法で比較例 2-8 の非水電解質二次電池を得た。

[0458] (評価例 3-6 : 電池のサイクル耐久性)

実施例 2-6、2-7 の各非水電解質二次電池について、上記の「評価例 3-3 : 電池のサイクル耐久性」と同様の方法で充放電を 200 サイクル繰り返し、200 サイクル時の各非水電解質二次電池の容量維持率 (%) 、およびクーロン効率 (%) (200 サイクルの平均値) を算出した。結果を表 3-6 に示す。

[0459] [表36]

	実施例 2-6	実施例 2-7
電解液	E 8 [LiFSA/AN]	E 8 [LiFSA/AN]
結着剤	PAA	CMC-SBR
200 サイクル時の容量維持率 (%)	87	81
クーロン効率 (%) 200 サイクル平均	99.83	99.77

E8 : 4.5M LiFSA/AN

[0460] 表 3-6 に示すように、実施例 2-6 の非水電解質二次電池は、実施例 2-7 の非水電解質二次電池に比べて、容量維持率およびクーロン効率に優れていた。この結果から、結着剤としては P A A がより好ましいといえる。

[0461] (評価例 3-7 : 電池のサイクル耐久性)

実施例 2-6、2-7 および比較例 2-7、2-8 の各非水電解質二次電

池について、上記の「評価例3 6：電池のサイクル耐久性」と略同様に、203サイクル時の各非水電解質二次電池の容量維持率（%）を算出した。より具体的には、当該試験においては、3サイクル目を試験初期とし、そこから200サイクル充放電をおこなった際の容量維持率を求めた。また、試験初期、つまり3サイクル時において温度25℃、0.5CのCCCVで電圧3.5Vに調整した後、3Cで10秒のCC放電をした際の電圧変化量（放電前電圧と放電10秒後電圧との差）および電流値からオームの法則により直流抵抗を測定した。そして、このときの直流抵抗を初期直流抵抗とした。結果を表37に示す。

[0462] [表37]

	実施例2-6	実施例2-7	比較例2-7	比較例2-8
電解液	E8 [LiFSA/AN]	E8 [LiFSA/AN]	C5 [LiPF <sub>6</sub> /(EC/DEC)]	C5 [LiPF <sub>6</sub> /(EC/DEC)]
結着剤	PAA	CMC-SBR	PAA	CMC-SBR
203サイクル時の容量維持率(%)	87	81	90	96
初期直流抵抗(Ω)	2.8	2.9	5.3	4.3

E8 : 4.5M LiFSA/AN、C5 : 1.0M LiPF<sub>6</sub>/(EC/DEC)

[0463] 表37に示すように、実施例2-6、実施例2-7、比較例2-7および比較例2-8の各非水電解質二次電池において、203サイクル時の容量維持率は略同程度であり、何れも高い値であった。実施例2-6および2-7を比較すると、結着剤としてはPAAが優れているといえ、比較例2-7および2-8を比較すると、結着剤としてはCMC-SBRが優れているといえる。つまり、本発明の電解液を用いた本発明の非水電解質二次電池においては、結着剤としてCMC-SBRを用いるよりもPAAを用いる方がより好ましいといえる。

[0464] なお、金属塩としてLiFSAを用いた実施例2-6および実施例2-7の非水電解質二次電池は、金属塩としてLiPF<sub>6</sub>を用いた比較例2-6および比較例2-7の非水電解質二次電池に比べて、初期直流抵抗が低い。したがって、容量維持率の向上と抵抗増大の抑制とを両立させるためには、本発明の電解液を用いかつ結着剤として親水基を有する結着剤を用いた実施例2

– 6 および実施例 2 – 7 の非水電解質二次電池、つまり、本発明の非水電解質二次電池が有利だといえる。

[0465] (評価例 3 8 : 電池の高温貯蔵耐性)

実施例 2 – 6、2 – 7、比較例 2 – 7、2 – 8 の非水電解質二次電池を用い、60°Cで1週間貯蔵する高温貯蔵試験を行った。高温貯蔵試験開始前に3.0VからCC-CVで4.1Vにした際の充電容量を基準、つまり、SOC100とした。そして、基準に対し20%分をCC放電してSOC80に調整した後、高温貯蔵試験を開始した。高温貯蔵試験後に1Cで3.0VまでCC-CVし、この時の放電容量と貯蔵前のSOC80容量の比を基にして、次式のように残存容量を算出した。

$$\text{残存容量} = 100 \times (\text{貯蔵後のCC-CV放電容量}) / (\text{貯蔵前のSOC80容量})$$

保存容量を算出した。結果を表38に示す。

[0466] [表38]

	実施例2-6	実施例2-7	比較例2-7	比較例2-8
電解液	E8 [LiFSA/AN]	E8 [LiFSA/AN]	C5 [LiPF <sub>6</sub> /(EC/DEC)]	C5 [LiPF <sub>6</sub> /(EC/DEC)]
結着剤	PAA	CMC-SBR	PAA	CMC-SBR
残存容量(%)	42	36	33	20

E8 : 4.5M LiFSA/AN、C5 : 1.0M LiPF<sub>6</sub>/(EC/DEC)

[0467] 表38に示すように、実施例2 – 6 の非水電解質二次電池は、実施例2 – 7 の非水電解質二次電池に比べて残存容量が大きかった。つまり、LiFSA/ANとPAAを組み合わせた実施例2 – 6 の非水電解質二次電池は、LiFSA/ANとCMC-SBRとを組み合わせた実施例2 – 7 の非水電解質二次電池に比べて、高温貯蔵特性に優れていた。また、この結果から、本発明の電解液と親水基を有するポリマーからなる結着剤とを組み合わせた本発明の非水電解質二次電池は、通常の電解液と親水基を有するポリマーからなる結着剤とを組み合わせた従来の非水電解質二次電池と同等または同等以上の高温貯蔵耐性を有することがわかる。

[0468] (その他の態様 11)

本発明の電解液として、以下の電解液を具体的に挙げる。なお、以下の電解液には、既述のものも含まれている。

[0469] (電解液A)

本発明の電解液を以下のとおり製造した。

有機溶媒である1, 2-ジメトキシエタン約5mLを、攪拌子および温度計を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中の1, 2-ジメトキシエタンに対し、リチウム塩である( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを溶液温度が40°C以下を保つように徐々に加え、溶解させた。約13gの( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを加えた時点で( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの溶解が一時停滞したので、上記フラスコを恒温槽に投入し、フラスコ内の溶液温度が50°Cとなるよう加温し、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを溶解させた。約15gの( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを加えた時点で( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの溶解が再び停滞したので、1, 2-ジメトキシエタンをピペットで1滴加えたところ、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiは溶解した。さらに( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを徐々に加え、所定の( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを全量加えた。得られた電解液を20mLメスフラスコに移し、容積が20mLとなるまで1, 2-ジメトキシエタンを加えた。得られた電解液は容積20mLであり、この電解液に含まれる( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiは18.38gであった。これを電解液Aとした。電解液Aにおける( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度は3.2mol/Lであり、密度は1.39g/cm<sup>3</sup>であった。密度は20°Cで測定した。

なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

[0470] (電解液B)

電解液Aと同様の方法で、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が2.8mol/Lであり、密度が1.36g/cm<sup>3</sup>である、電解液Bを製造した。

[0471] (電解液C)

有機溶媒であるアセトニトリル約5mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のアセトニトリルに対し、リチウム塩である( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを徐々に加え、溶解させた。所定の( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを全量加えた。得られた電解液は容積20mLであり、この電解液に含まれる( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiは18.38gであった。これを電解液Cとした。電解液Cにおける( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度は3.2mol/Lであり、密度は1.39g/cm<sup>3</sup>であった。密度は20°Cで測定した。

$\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20mLメスフラスコに移し、容積が20mLとなるまでアセトニトリルを加えた。これを電解液Cとした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液Cは、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が4.2mol/Lであり、密度が1.52g/cm<sup>3</sup>であった。

[0472] (電解液D)

電解液Cと同様の方法で、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が3.0mol/Lであり、密度が1.31g/cm<sup>3</sup>である、電解液Dを製造した。

[0473] (電解液E)

有機溶媒としてスルホランを用いた以外は、電解液Cと同様の方法で、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が3.0mol/Lであり、密度が1.57g/cm<sup>3</sup>である、電解液Eを製造した。

[0474] (電解液F)

有機溶媒としてジメチルスルホキシドを用いた以外は、電解液Cと同様の方法で、( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が3.2mol/Lであり、密度が1.49g/cm<sup>3</sup>である、電解液Fを製造した。

[0475] (電解液G)

リチウム塩として( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiを用い、有機溶媒として1,2-ジメトキシエタンを用いた以外は、電解液Cと同様の方法で、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>Liの濃度が4.0mol/Lであり、密度が1.33g/cm<sup>3</sup>である、電解液Gを製造した。

[0476] (電解液H)

電解液Gと同様の方法で、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が3.6mol/Lであり、密度が1.29g/cm<sup>3</sup>である、電解液Hを製造した。

[0477] (電解液I)

電解液Gと同様の方法で、( $\text{FSO}_2$ )<sub>2</sub>NLiの濃度が2.4mol/Lであり、密度が1.18g/cm<sup>3</sup>である、電解液Iを製造した。

## [0478] (電解液J)

有機溶媒としてアセトニトリルを用いた以外は、電解液Gと同様の方法で、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が5.0 mol/Lであり、密度が1.40 g/cm<sup>3</sup>である、電解液Jを製造した。

## [0479] (電解液K)

電解液Jと同様の方法で、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が4.5 mol/Lであり、密度が1.34 g/cm<sup>3</sup>である、電解液Kを製造した。

## [0480] (電解液L)

有機溶媒であるジメチルカーボネート約5 mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のジメチルカーボネートに対し、リチウム塩である $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を徐々に加え、溶解させた。 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を全量で14.64 g加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20 mLメスフラスコに移し、容積が20 mLとなるまでジメチルカーボネートを加えた。これを電解液Lとした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液Lにおける $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度は3.9 mol/Lであり、電解液Lの密度は1.44 g/cm<sup>3</sup>であった。

## [0481] (電解液M)

電解液Lと同様の方法で、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ の濃度が2.9 mol/Lであり、密度が1.36 g/cm<sup>3</sup>である、電解液Mを製造した。

## [0482] (電解液N)

有機溶媒であるエチルメチルカーボネート約5 mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のエチルメチルカーボネートに対し、リチウム塩である $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を徐々に加え、溶解させた。 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ を全量で12.81 g加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20 mLメスフラスコに移し、容積が20 mLとなるまでエチルメチルカーボネートを加えた。これを電解液Nとした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液Nにおける $(FSO_2)_2NLi$ の濃度は3.4 mol/Lであり、電解液Nの密度は1.35 g/cm<sup>3</sup>であった。

[0483] (電解液O)

有機溶媒であるジエチルカーボネート約5 mLを、攪拌子を備えたフラスコに入れた。攪拌条件下にて、上記フラスコ中のジエチルカーボネートに対し、リチウム塩である $(FSO_2)_2NLi$ を徐々に加え、溶解させた。 $(FSO_2)_2NLi$ を全量で11.37 g加えたところで一晩攪拌した。得られた電解液を20 mLメスフラスコに移し、容積が20 mLとなるまでジエチルカーボネートを加えた。これを電解液Oとした。なお、上記製造は不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で行った。

電解液Oにおける $(FSO_2)_2NLi$ の濃度は3.0 mol/Lであり、電解液Oの密度は1.29 g/cm<sup>3</sup>であった。

[0484] 表39に上記電解液の一覧を示す。

[0485] [表39]

	リチウム塩	有機溶媒	密度 d (g/cm <sup>3</sup> )
電解液A	LiTFS A	DME	1.39
電解液B	LiTFS A	DME	1.36
電解液C	LiTFS A	AN	1.52
電解液D	LiTFS A	AN	1.31
電解液E	LiTFS A	SL	1.57
電解液F	LiTFS A	DMSO	1.49
電解液G	LiFSA	DME	1.33
電解液H	LiFSA	DME	1.29
電解液I	LiFSA	DME	1.18
電解液J	LiFSA	AN	1.40
電解液K	LiFSA	AN	1.34
電解液L	LiFSA	DMC	1.44
電解液M	LiFSA	DMC	1.36
電解液N	LiFSA	EMC	1.35
電解液O	LiFSA	DEC	1.29

LiTFS A :  $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、LiFSA :  $(FSO_2)_2NLi$ 、AN : アセトニトリル、DME : 1,2-ジメトキシエタン、DMSO : ジメチルスルホキシド、SL : スルホラン、DMC : ジメチルカーボネート、EMC : エチルメチルカーボネート、DEC : ジエチルカーボネート

[表40]

	正極	負極	電解液	セパレータ	正極用集電体
	NCM523:AB:PVdF	天然黒鉛:SBR:CMC	天然黒鉛:PAA	天然黒鉛:PVdF	
実施例2-1	Li	90:10	E8	Whatmanガラス繊維濾紙	なし
実施例2-2	Li	98:1:1	E8	Whatmanガラス繊維濾紙	なし
実施例2-3	94:3:3	98:1:1	E8	20 μmセルロース不織布	Al集電体
実施例2-4	90:8:2	98:1:1	E11	20 μmセルロース不織布	Al集電体
実施例2-5	90:8:2	90:10	E11	20 μmセルロース不織布	Al集電体
実施例2-6	90:8:2	90:10	E8	20 μmセルロース不織布	Al集電体
実施例2-7	90:8:2	98:1:1	E8	20 μmセルロース不織布	Al集電体
比較例2-1	Li	90:10	E8	Whatmanガラス繊維濾紙	なし
比較例2-2	Li	90:10	C5	Whatmanガラス繊維濾紙	なし
比較例2-3	94:3:3	98:1:1	E8	20 μmセルロース不織布	Al集電体
比較例2-4	94:3:3	—	C5	20 μmセルロース不織布	Al集電体
比較例2-5	94:3:3	—	90:10	20 μmセルロース不織布	Al集電体
比較例2-6	90:8:2	98:1:1	C5	20 μmセルロース不織布	Al集電体
比較例2-7	90:8:2	90:10	C5	20 μmセルロース不織布	Al集電体
比較例2-8	90:8:2	98:1:1	C5	20 μmセルロース不織布	Al集電体

## 請求の範囲

- [請求項1] 負極と電解液と正極とを含み、  
前記電解液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとするとともにアニオンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含む塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、  
前記電解液の振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒体本來のピークの強度を1〇とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を1sとした場合、1s>1〇であり、  
前記負極の表面に、S=O構造を有するS, O含有皮膜が形成されている非水電解質二次電池。
- [請求項2] 負極と電解液と正極とを含み、  
前記電解液は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとするとともにアニオンの化学構造に硫黄元素および酸素元素を含む塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、  
前記電解液の振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒体本來のピークの強度を1〇とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を1sとした場合、1s>1〇であり、  
前記負極の表面および前記正極の表面のうちの少なくとも前記正極の表面に、S=O構造を有するS, O含有皮膜が形成されている非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記負極は、負極活性物質に炭素元素を含む請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記塩のアニオンの化学構造が下記一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される請求項1～3の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

(R<sup>1</sup>X<sup>1</sup>) (R<sup>2</sup>X<sup>2</sup>) N · · · · · 一般式(1)

(R<sup>1</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。)

R<sup>2</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、互いに結合して環を形成しても良い。

X<sup>1</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

X<sup>2</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。)

R<sup>3</sup>X<sup>3</sup>Y · · · · · 一般式(2)

(R<sup>3</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ

基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

X<sup>3</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

Yは、O、Sから選択される。)

(R<sup>4</sup>X<sup>4</sup>) (R<sup>5</sup>X<sup>5</sup>) (R<sup>6</sup>X<sup>6</sup>) C · · · · · 一般式(3)

(R<sup>4</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

R<sup>5</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

R<sup>6</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、

置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>のうち、いずれか2つまたは3つが結合して環を形成しても良い。

X<sup>4</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

X<sup>5</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

X<sup>6</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。)

#### [請求項5]

前記塩のアニオンの化学構造が下記一般式(4)、一般式(5)または一般式(6)で表される請求項1～4の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

(R<sup>7</sup>X<sup>7</sup>) (R<sup>8</sup>X<sup>8</sup>) N · · · · · 一般式(4)

(R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>l</sub><sub>c</sub>B<sub>r</sub><sub>d</sub>I<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

また、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、2n=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>7</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

X<sup>8</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。)

R<sup>9</sup>X<sup>9</sup>Y · · · · · 一般式(5)

(R<sup>9</sup>は、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>l</sub><sub>c</sub>B<sub>r</sub><sub>d</sub>I<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>9</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

Yは、O、Sから選択される。)

(R<sup>10</sup>X<sup>10</sup>) (R<sup>11</sup>X<sup>11</sup>) (R<sup>12</sup>X<sup>12</sup>) C · · · 一般式 (6)

(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>I</sub><sub>c</sub>B<sub>r</sub><sub>d</sub>I<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>のうちいずれか2つが結合して環を形成しても良く、その場合、環を形成する基は2n=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。また、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の3つが結合して環を形成しても良く、その場合、3つのうち2つの基が2n=a+b+c+d+e+f+g+hを満たし、1つの基が2n-1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>10</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

X<sup>11</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。

X<sup>12</sup>は、SO<sub>2</sub>、S=Oから選択される。)

[請求項6] 前記正極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる正極用集電体を有する請求項1～5の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項7] 前記S、O含有皮膜のS濃度およびO濃度は、充放電で変化する請求項1～6の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記S、O含有皮膜の厚さは、充放電で変化する請求項1～7の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記S、O含有皮膜は、2原子%以上のSを含む請求項1～8の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項10] アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアルミニウムをカチオンとする塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含み、振動分光スペクトルにおける前記有機溶媒由来のピーク強度につき、前記有機溶媒本来のピークの強度を10とし、前記ピークがシフトしたピークの強度を

| s とした場合、| s > | o である電解液と、

親水基を有するポリマーからなる結着剤を含む負極活性物質層をもつ  
負極と、を具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項11] 前記親水基を有するポリマーは、一分子中に複数のカルボキシル基  
および／またはスルホ基を含む請求項10に記載の非水電解質二次電池。

[請求項12] 前記親水基を有するポリマーは水溶性ポリマーである請求項10ま  
たは11に記載の非水電解質二次電池。

[請求項13] 前記水溶性ポリマーは、一分子中に複数のカルボキシル基および／  
またはスルホ基を含む請求項12に記載の非水電解質二次電池。

[請求項14] 前記電解液は、前記塩のアニオンの化学構造が、ハロゲン、ホウ素  
、窒素、酸素、硫黄または炭素から選択される少なくとも1つの元素  
を含む請求項10～13の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項15] 前記電解液は、前記塩のアニオンの化学構造が下記一般式(1)、  
一般式(2)または一般式(3)で表される請求項10～14の何れ  
か一項に記載の非水電解質二次電池。

(R<sup>1</sup>X<sup>1</sup>) (R<sup>2</sup>X<sup>2</sup>) N · · · · · 一般式(1)

(R<sup>1</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル  
基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換  
されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い  
不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、  
置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても  
良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ  
基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換  
されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNか  
ら選択される。

R<sup>2</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル  
基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換

されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、互いに結合して環を形成しても良い。

X<sup>1</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>a</sup>P=O、R<sup>b</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

X<sup>2</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>c</sup>P=O、R<sup>d</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>と結合して環を形成しても良い。)

R<sup>3</sup>X<sup>3</sup>Y · · · · · 一般式(2)

(R<sup>3</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、

置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

X<sup>3</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>e</sup>P=O、R<sup>f</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>は、R<sup>3</sup>と結合して環を形成しても良い。

Yは、O、Sから選択される。)

(R<sup>4</sup>X<sup>4</sup>) (R<sup>5</sup>X<sup>5</sup>) (R<sup>6</sup>X<sup>6</sup>) C · · · · · 一般式(3)

(R<sup>4</sup>は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

$R^5$ は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

$R^6$ は、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、CN、SCN、OCNから選択される。

また、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ のうち、いずれか二つまたは三つが結合して環を形成しても良い。

$X^4$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^gP=O$ 、 $R^hP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^5$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^iP=O$ 、 $R^jP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^6$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^kP=O$ 、 $R^lP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

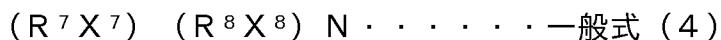
$R^g$ 、 $R^h$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 、 $R^k$ 、 $R^l$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換され

ていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>9</sup>、R<sup>h</sup>、R<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>、R<sup>k</sup>、R<sup>l</sup>は、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>またはR<sup>6</sup>と結合して環を形成しても良い。)

## [請求項16]

前記電解液は、前記塩のアニオンの化学構造が下記一般式(4)、一般式(5)または一般式(6)で表される請求項10～15の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。



(R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>l</sub><sub>c</sub>B<sub>r</sub><sub>d</sub>I<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

また、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、2n=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>7</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>m</sup>P=O、R<sup>n</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

X<sup>8</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>o</sup>P=O、R<sup>p</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

R<sup>m</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>o</sup>、R<sup>p</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基

で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>m</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>o</sup>、R<sup>p</sup>は、R<sup>7</sup>またはR<sup>8</sup>と結合して環を形成しても良い。)

R<sup>9</sup>X<sup>9</sup>Y · · · · · 一般式(5)

(R<sup>9</sup>は、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>c</sub>I<sub>d</sub>B<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>9</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>q</sup>P=O、R<sup>r</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

R<sup>q</sup>、R<sup>r</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

また、R<sup>q</sup>、R<sup>r</sup>は、R<sup>9</sup>と結合して環を形成しても良い。

Yは、O、Sから選択される。)

(R<sup>10</sup>X<sup>10</sup>) (R<sup>11</sup>X<sup>11</sup>) (R<sup>12</sup>X<sup>12</sup>) C · · · 一般式(6)

(R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>c</sub>I<sub>d</sub>B<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。n、a、b、c、d、e

、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ のうちいずれか二つが結合して環を形成しても良く、その場合、環を形成する基は $2n = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。また、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ の三つが結合して環を形成しても良く、その場合、三つのうち二つの基が $2n = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たし、一つの基が $2n-1 = a+b+c+d+e+f+g+h$ を満たす。

$X^{10}$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^sP=O$ 、 $R^tP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$X^{11}$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^uP=O$ 、 $R^vP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

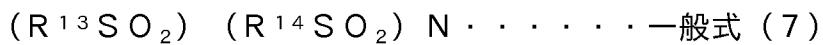
$X^{12}$ は、 $SO_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $R^wP=O$ 、 $R^xP=S$ 、 $S=O$ 、 $Si=O$ から選択される。

$R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^x$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不饱和チオアルコキシ基、 $OH$ 、 $SH$ 、 $CN$ 、 $SCN$ 、 $OCN$ から選択される。

また、 $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^x$ は、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ または $R^{12}$ と結合して環を形成しても良い。)

[請求項17] 前記塩のカチオンがリチウムである請求項1～16の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項18] 前記塩のアニオンの化学構造が下記一般式（7）、一般式（8）または一般式（9）で表される請求項1～17の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。



( $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は、それぞれ独立に、 $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ である。)

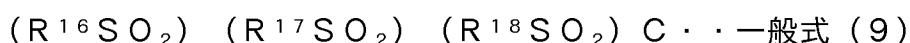
$n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ を満たす。

また、 $R^{13}$ と $R^{14}$ は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、 $2n = a+b+c+d+e$ を満たす。)



( $R^{15}$ は、 $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ である。)

$n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ を満たす。)



( $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は、それぞれ独立に、 $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$ である。)

$n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a+b+c+d+e$ を満たす。

$R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ のうちいずれか2つが結合して環を形成しても良く、その場合、環を形成する基は $2n = a+b+c+d+e$ を満たす。また、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ の3つが結合して環を形成しても良く、その場合、3つのうち2つの基が $2n = a+b+c+d+e$ を満たし、1つの基が $2n-1 = a+b+c+d+e$ を満たす。)

[請求項19] 前記塩が $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(FSO_2)_2NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ 、 $FSO_2(CF_3SO_2)NLi$ 、 $(SO_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ 、または $(SO_2CF_2CF_2CF_2SO_2)NLi$ である請求項1～18の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項20] 前記有機溶媒のヘテロ元素が窒素、酸素、硫黄、ハロゲンから選択される少なくとも1つである請求項1～19の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項21] 前記有機溶媒が非プロトン性溶媒である請求項1～20の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項22] 前記有機溶媒がアセニトリルまたは1, 2-ジメトキシエタンから選択される請求項1～21の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

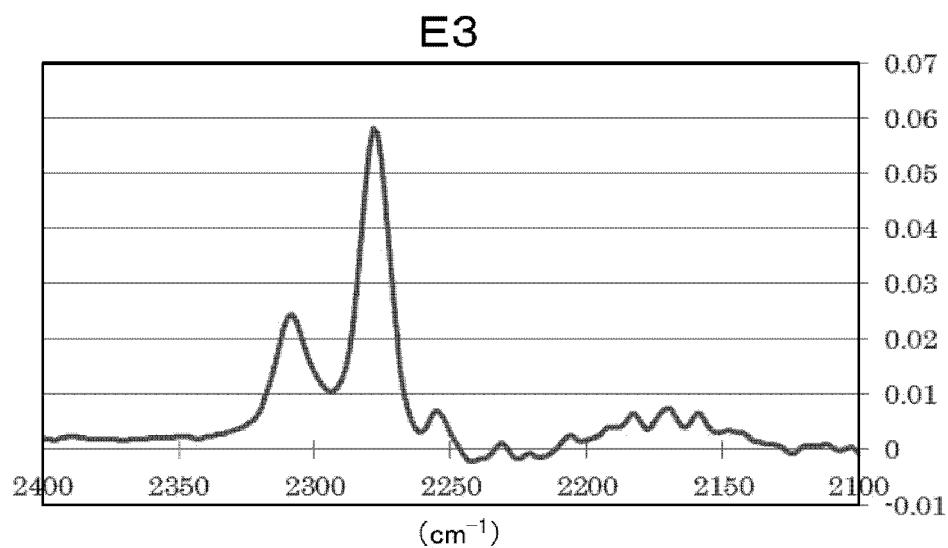
[請求項23] 前記有機溶媒が下記一般式(10)で示される鎖状カーボネートから選択される請求項1～22の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。



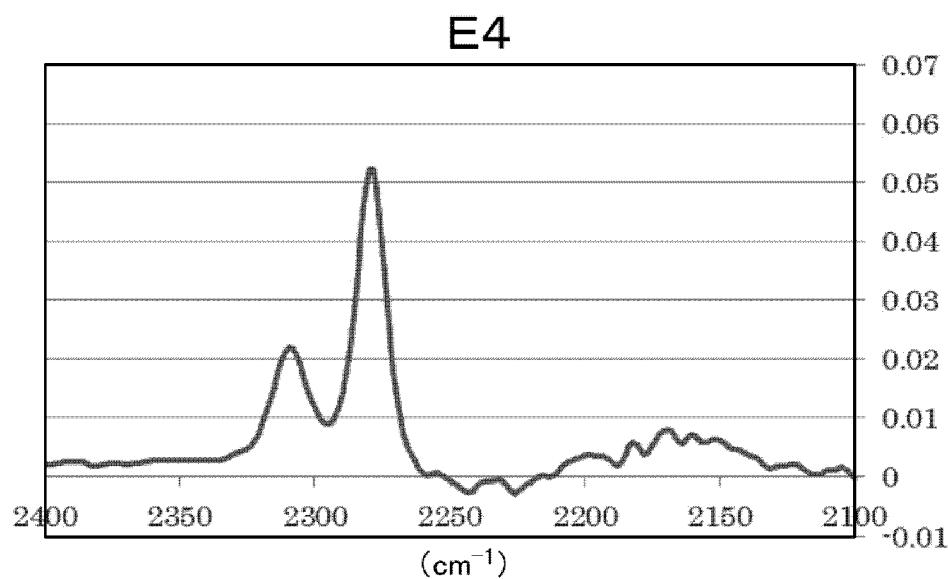
( $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は、それぞれ独立に、鎖状アルキルである $C_nH_aF_bC_l_cBr_dI_e$ 、または、環状アルキルを化学構造に含む $C_mH_fF_gC_l_hBr_iI_j$ のいずれかから選択される。 $n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $m$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 $2n+1 = a + b + c + d + e$ 、 $2m = f + g + h + i + j$ を満たす。)

[請求項24] 前記有機溶媒がジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートから選択される請求項1～21、請求項23の何れか一項に記載の非水電解質二次電池。

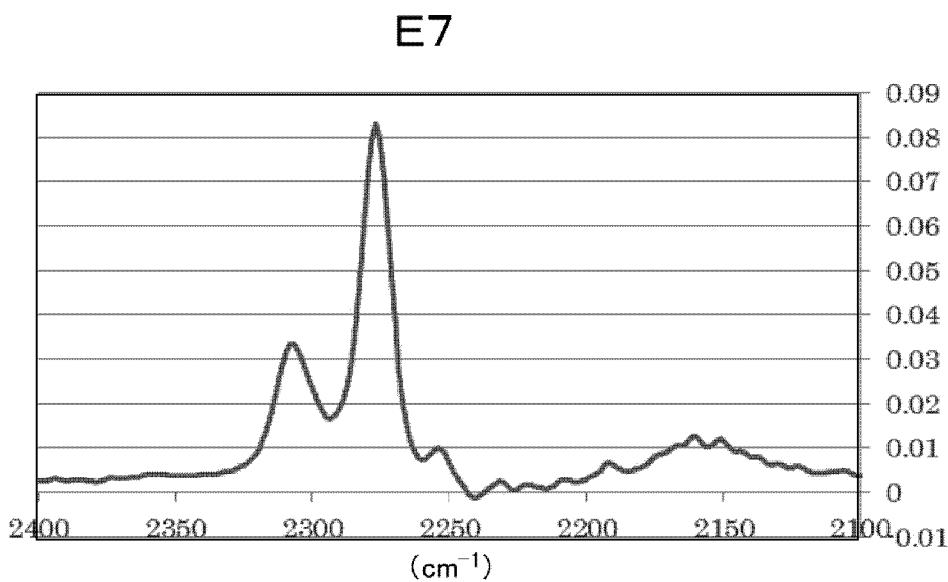
[図1]



[図2]

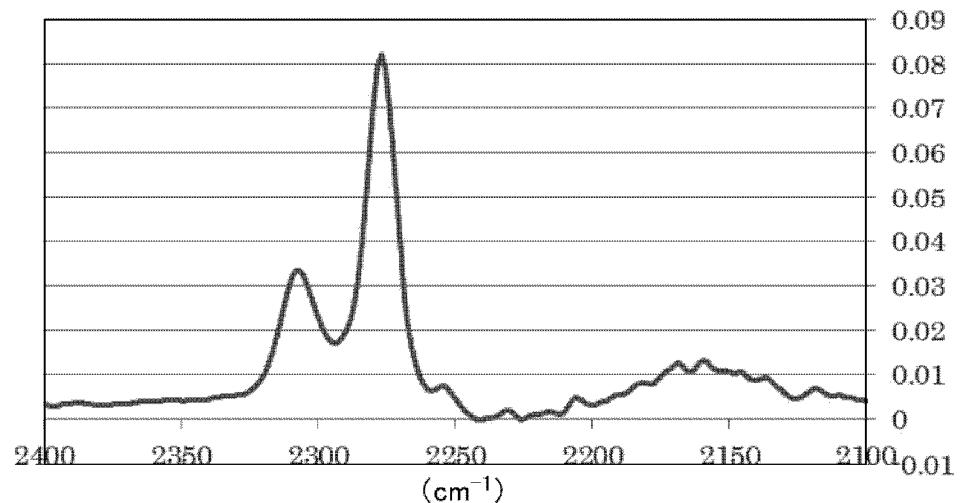


[図3]



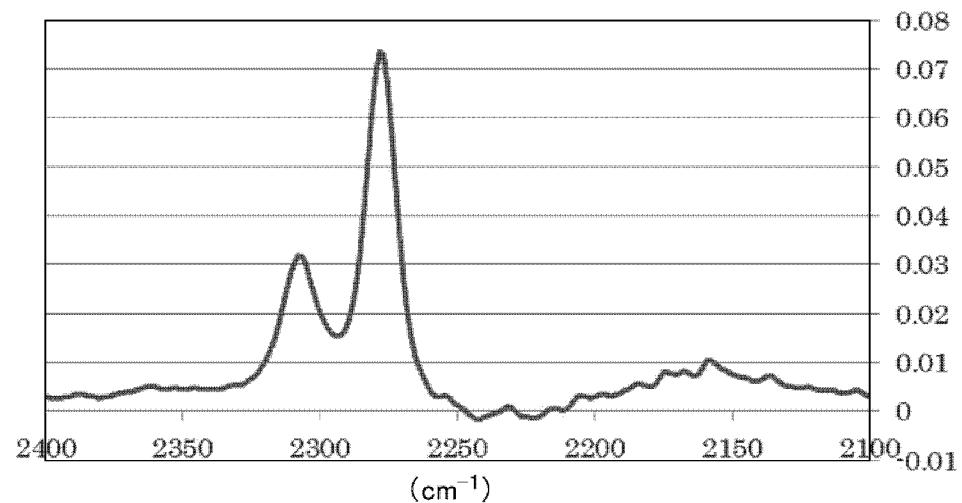
[図4]

E8



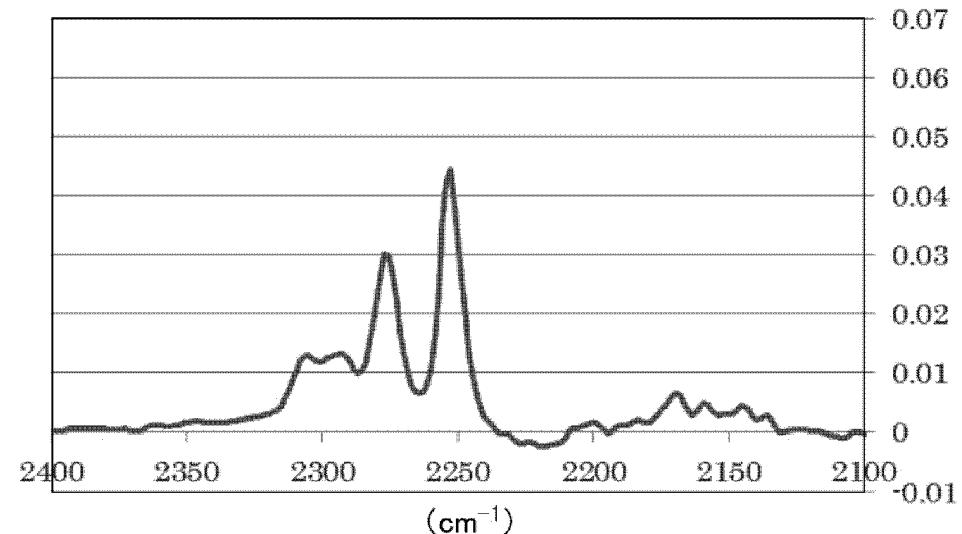
[図5]

E10

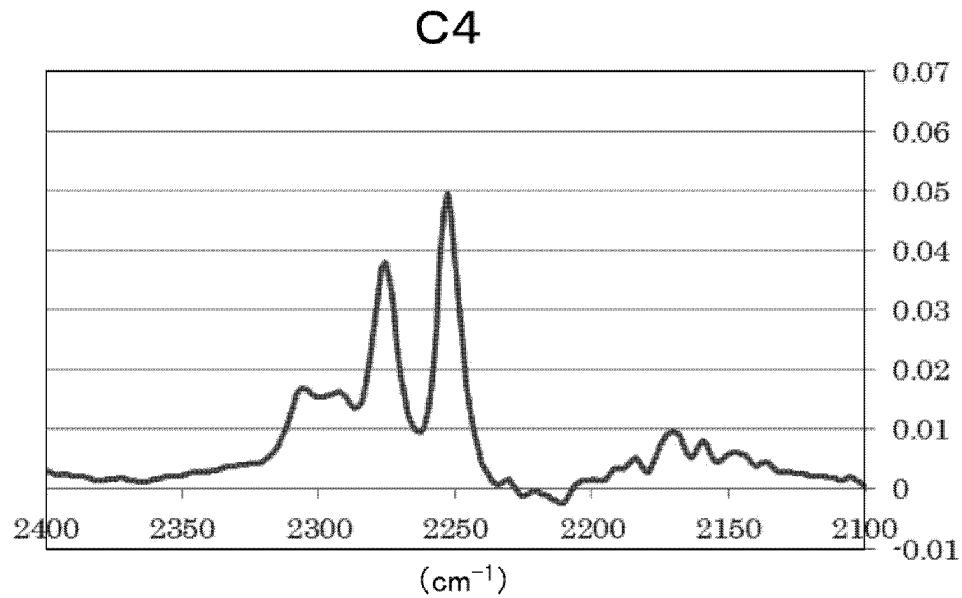


[図6]

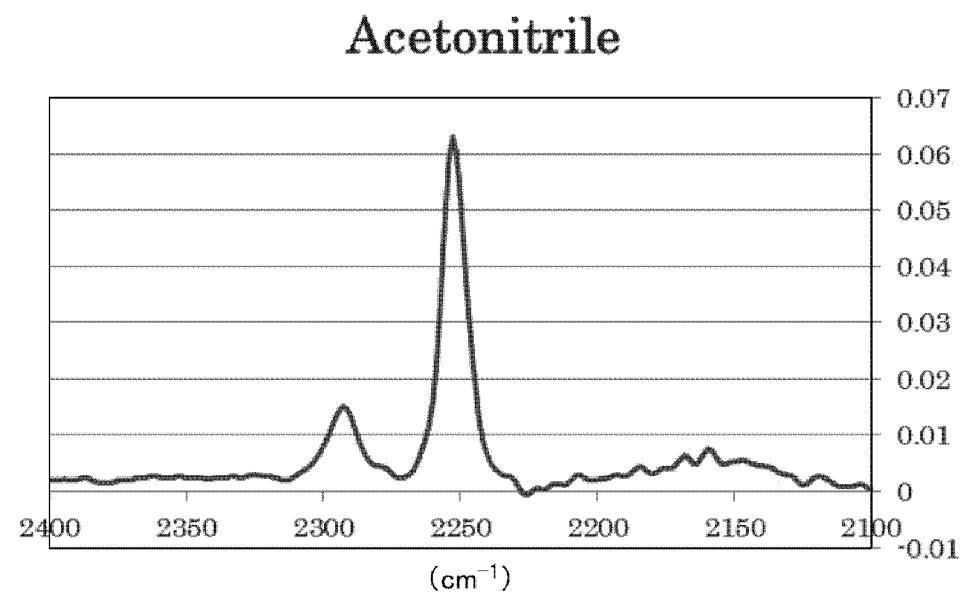
C2



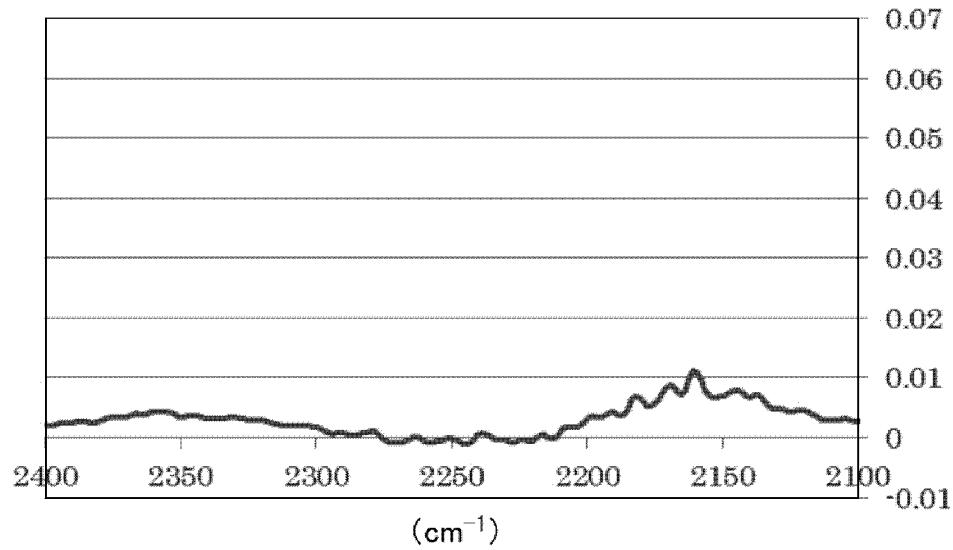
[図7]



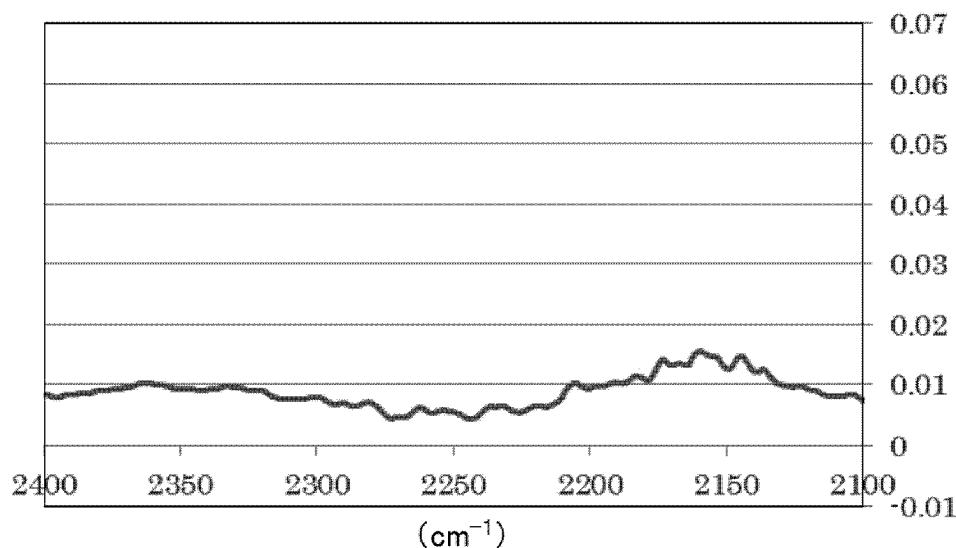
[図8]



[図9]

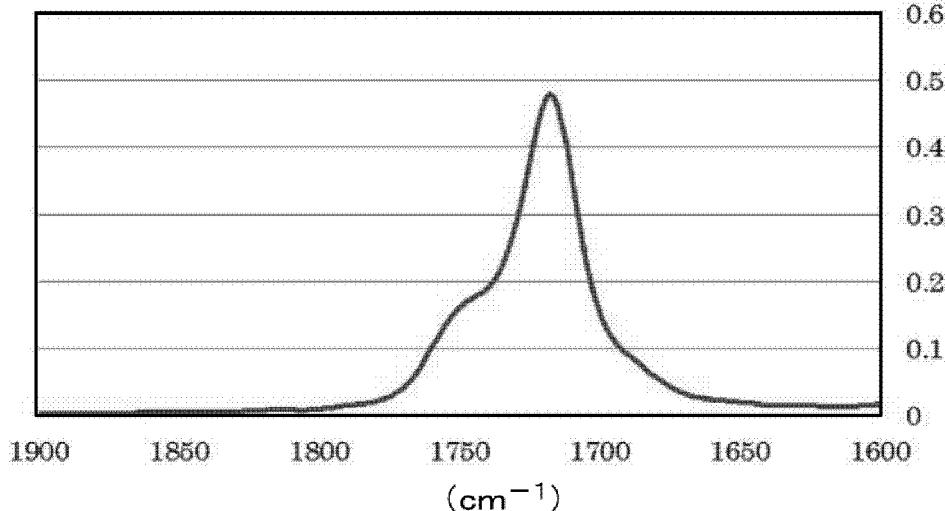
**LiTFSA**

[図10]

**LiFSA**

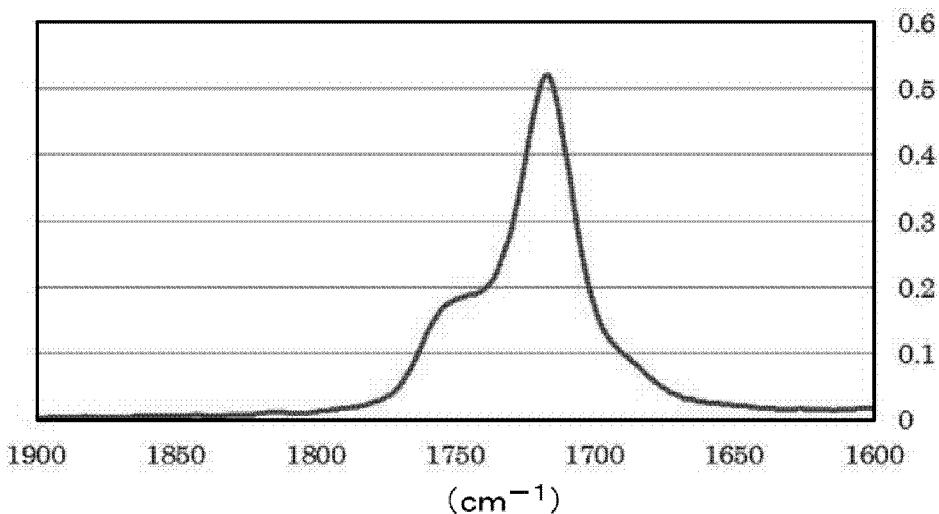
[図11]

E11



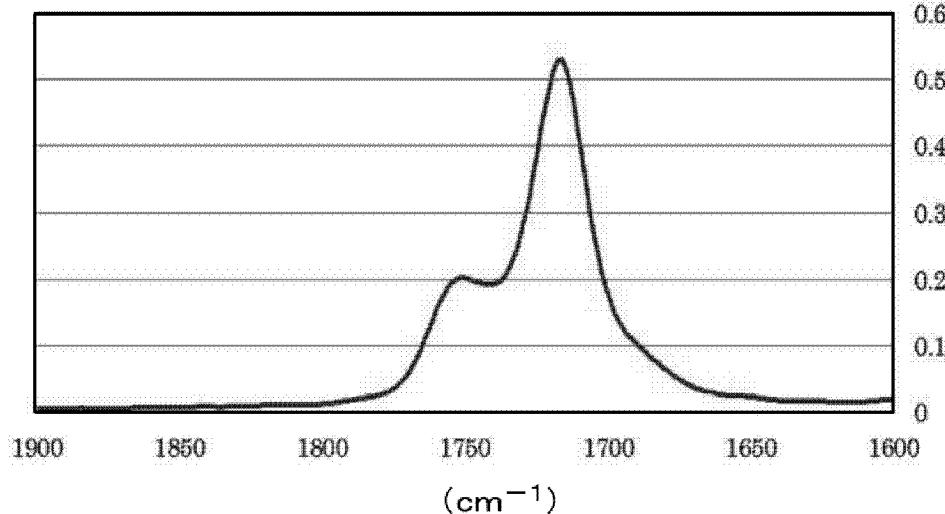
[図12]

E12

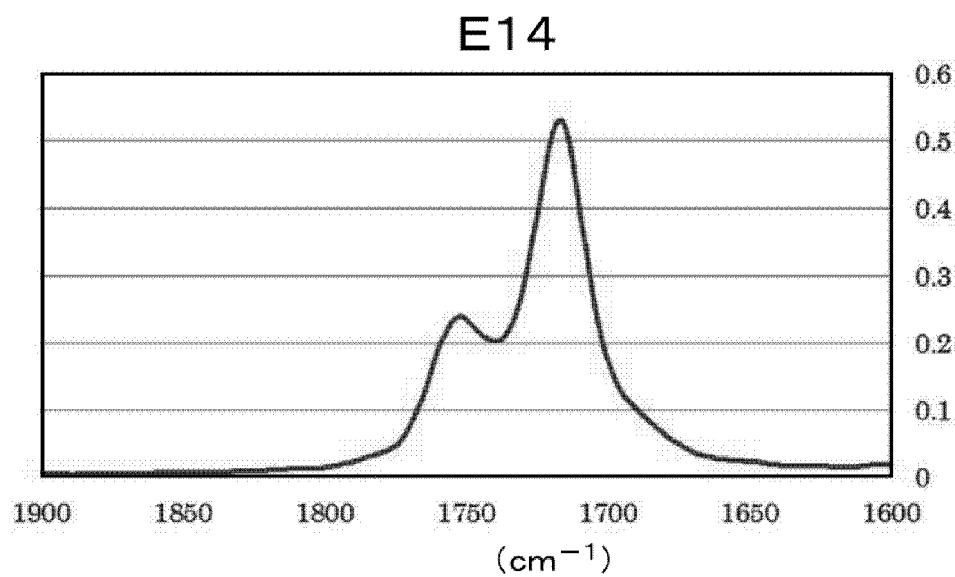


[図13]

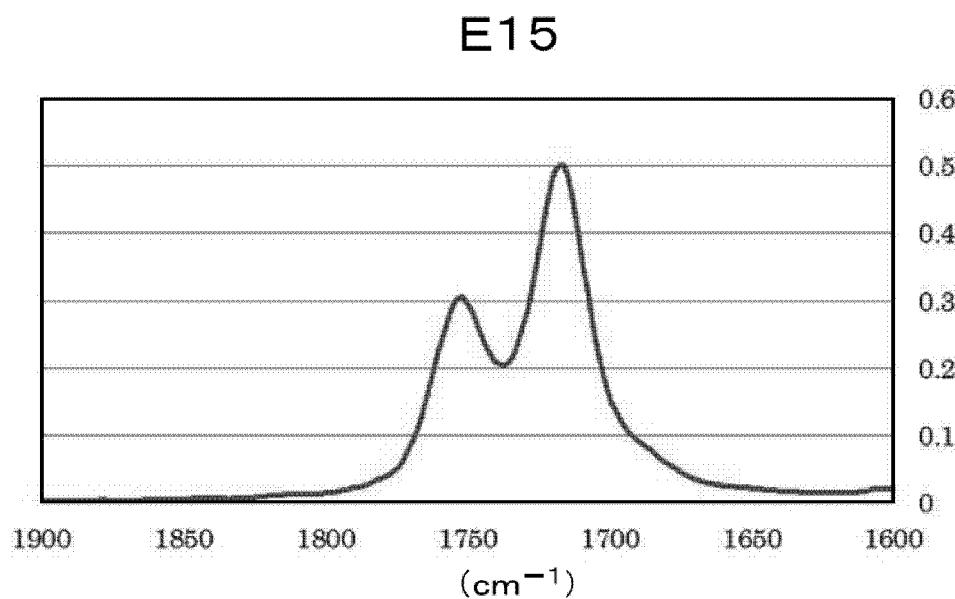
E13



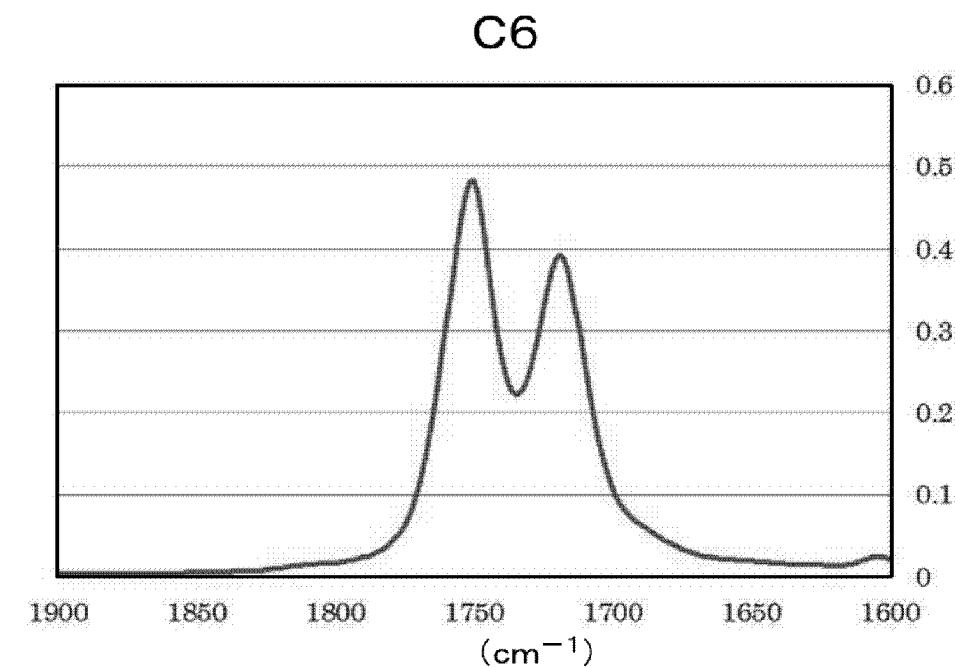
[図14]



[図15]

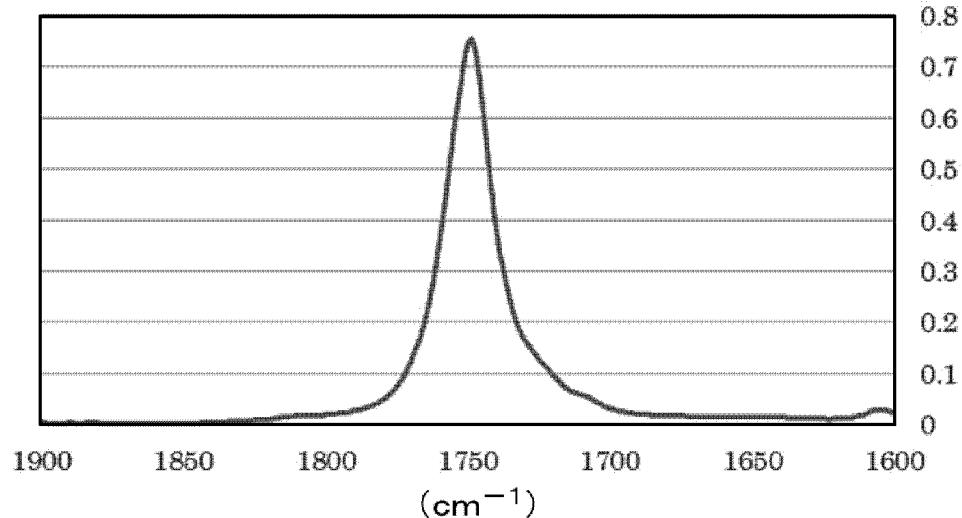


[図16]



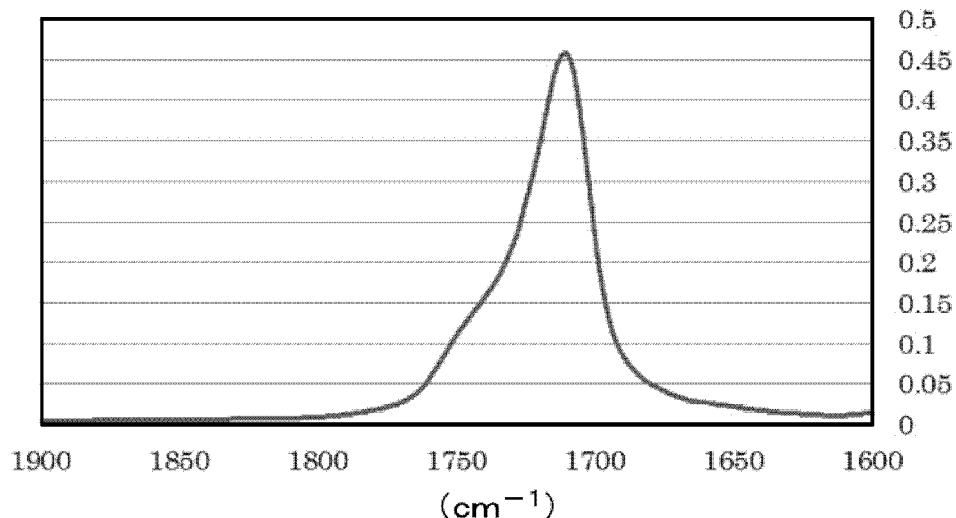
[図17]

Dimethyl carbonate



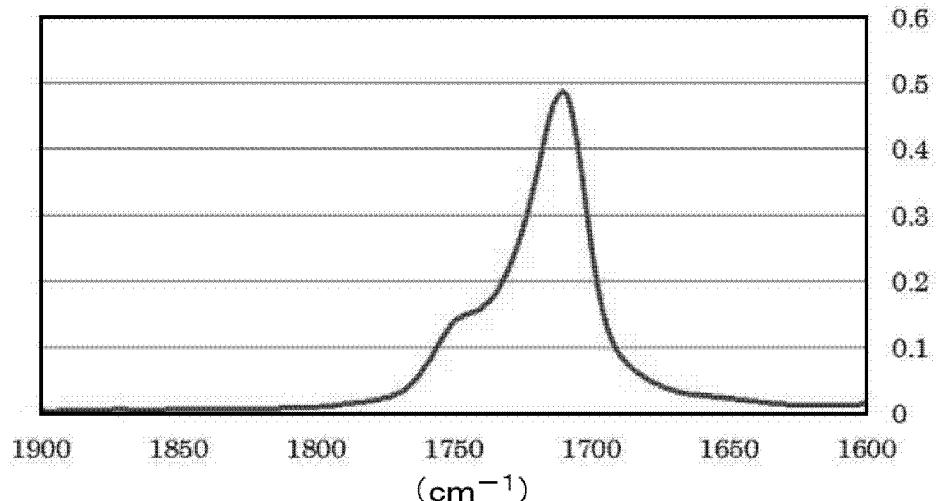
[図18]

E16



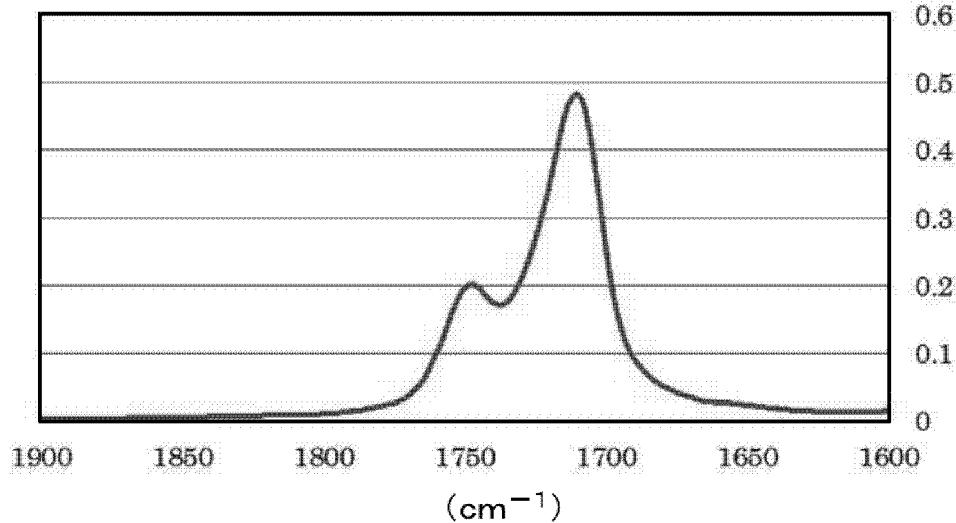
[図19]

E17



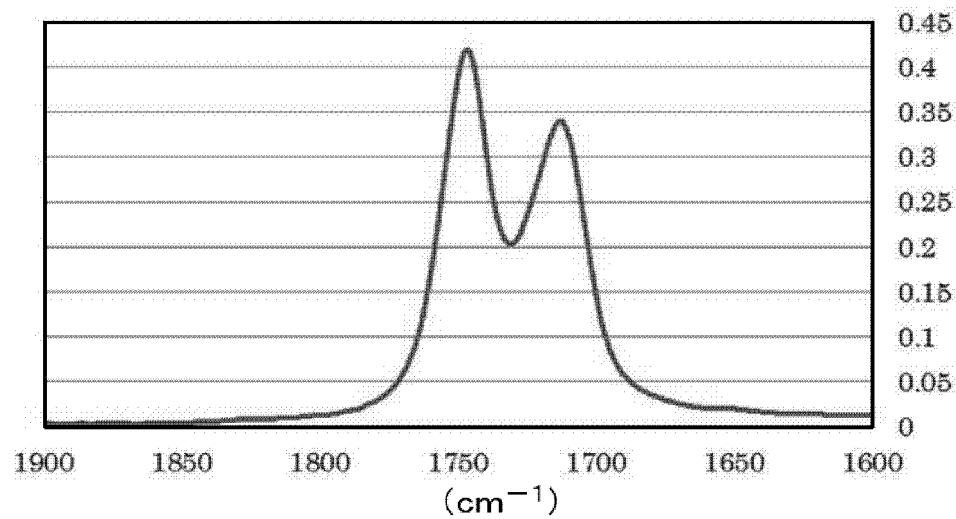
[図20]

E18



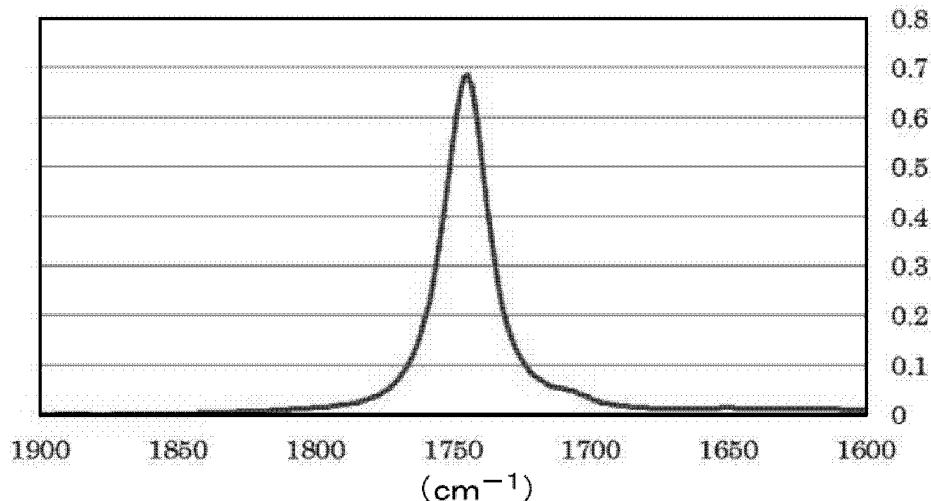
[図21]

C7



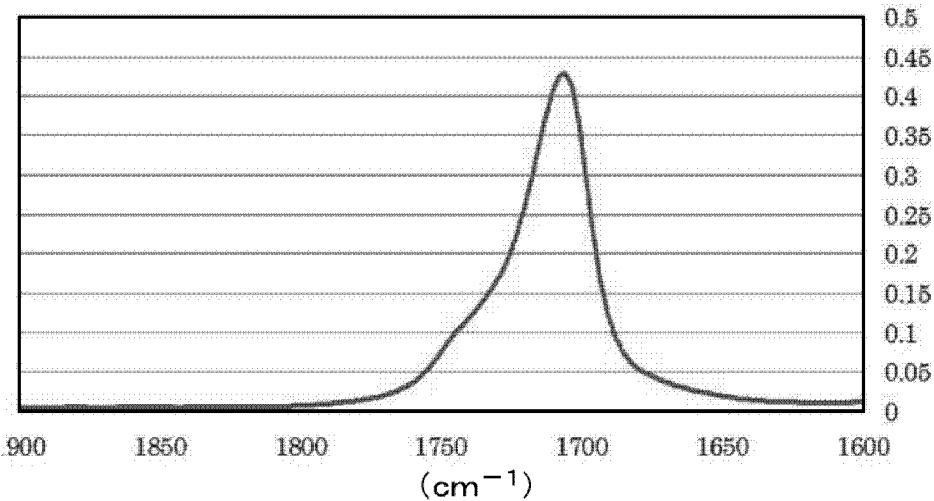
[図22]

Ethyl methyl carbonate



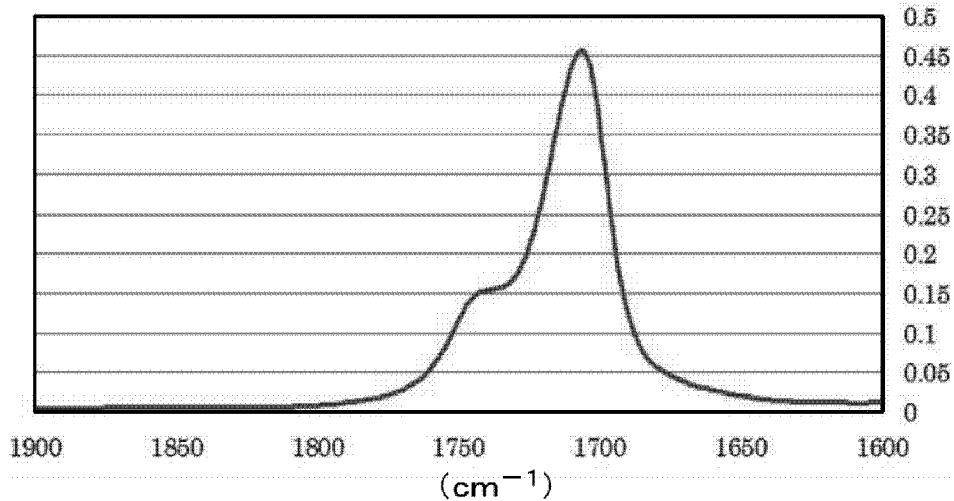
[図23]

E19



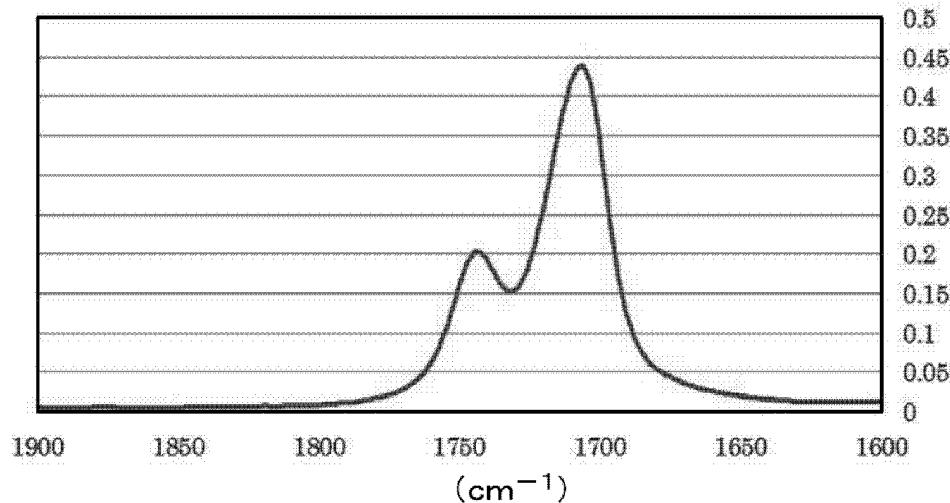
[図24]

E20

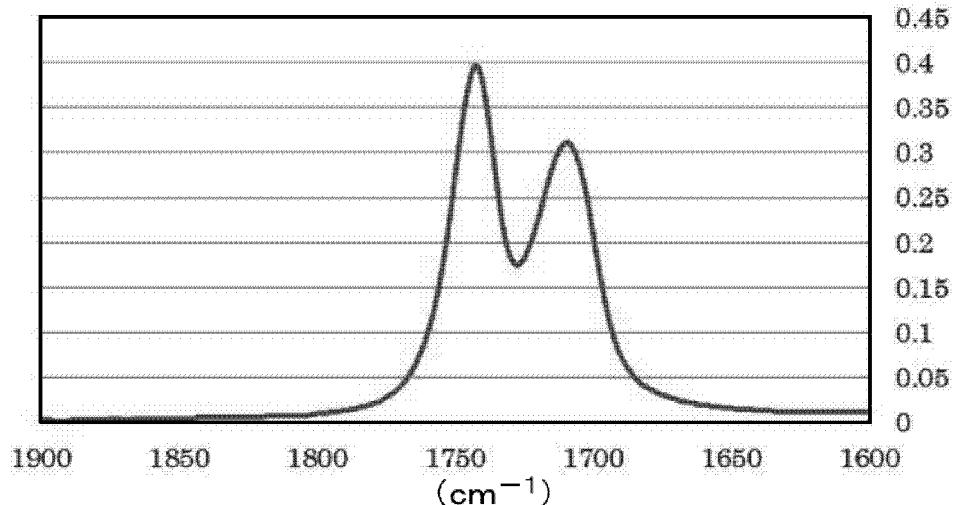


[図25]

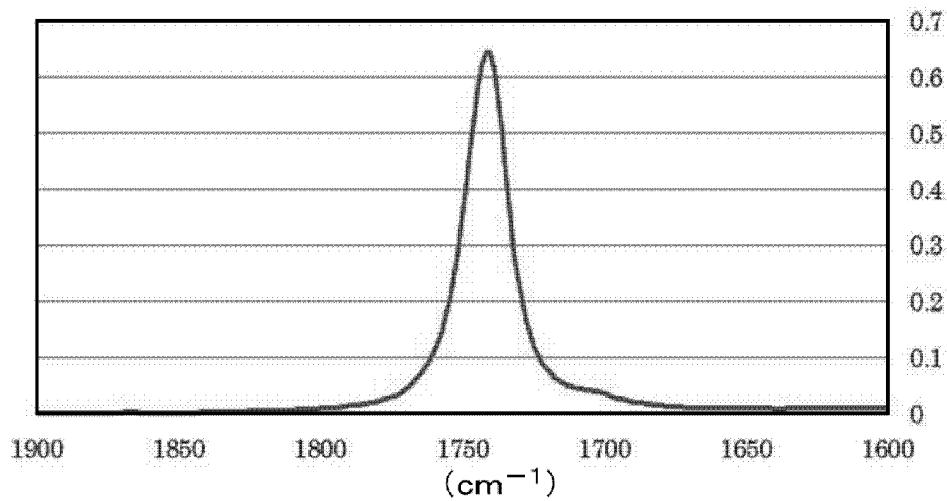
E21



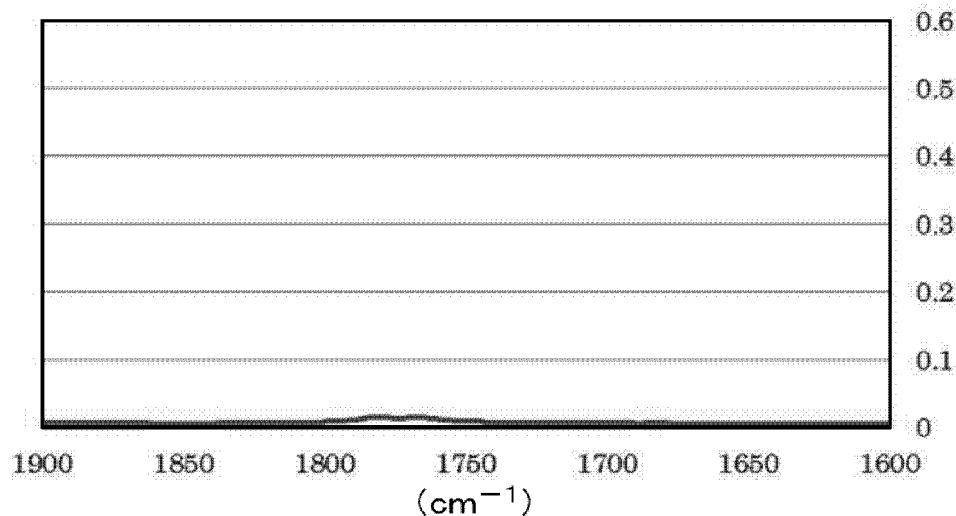
[図26]

**C8**

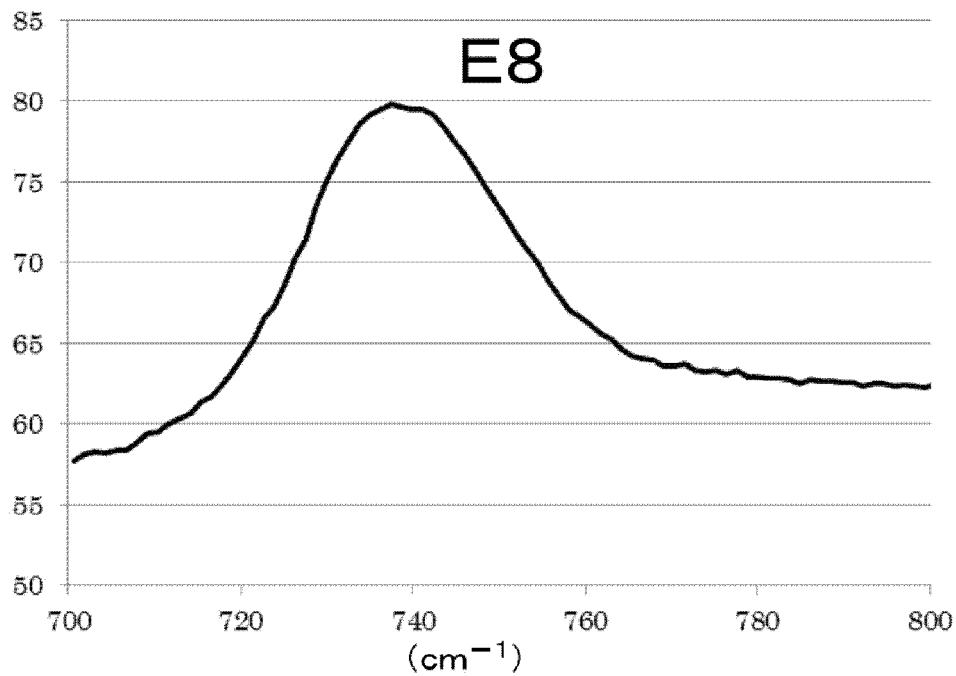
[図27]

**Diethyl carbonate**

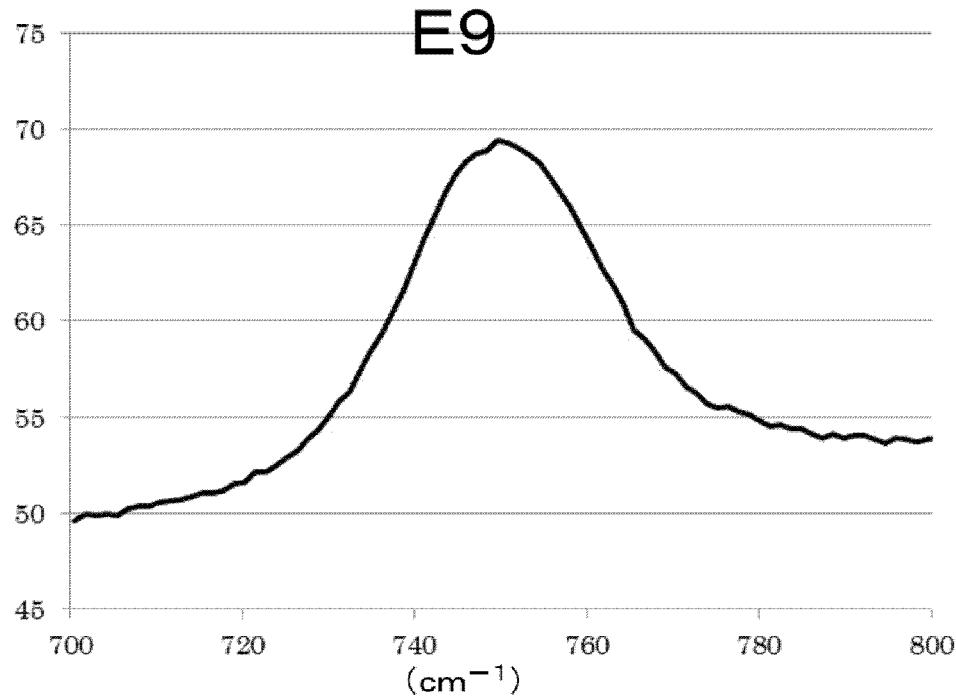
[図28]

**LiFSA**

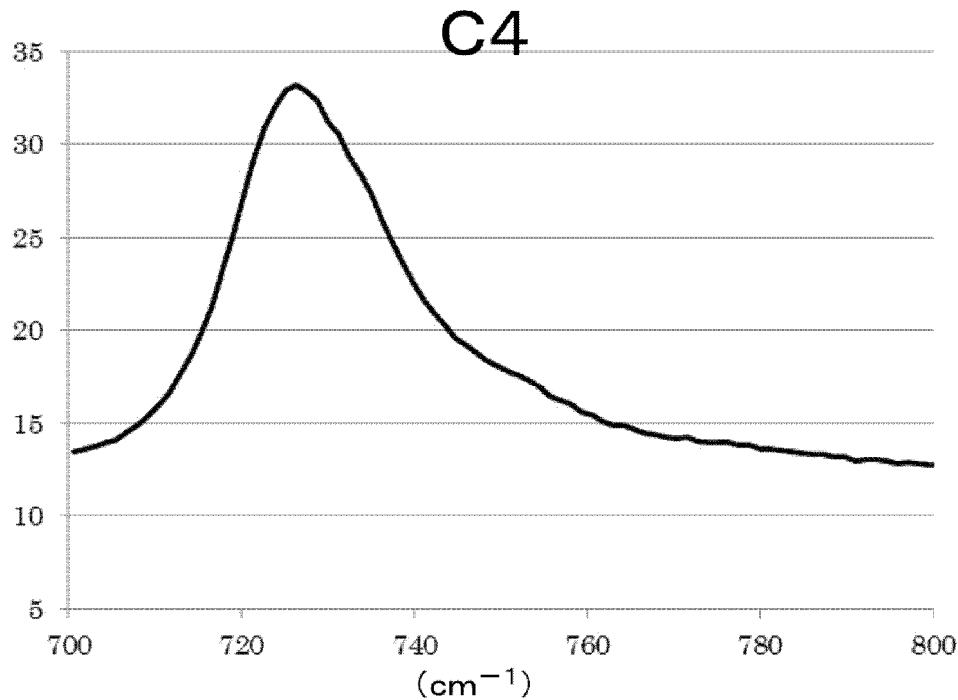
[図29]



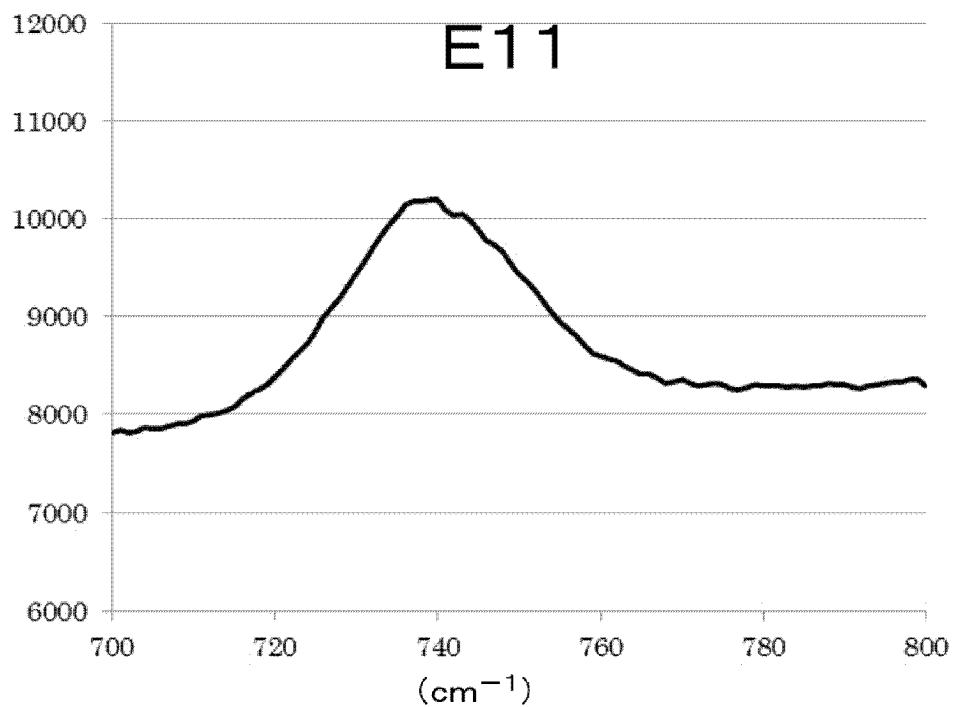
[図30]



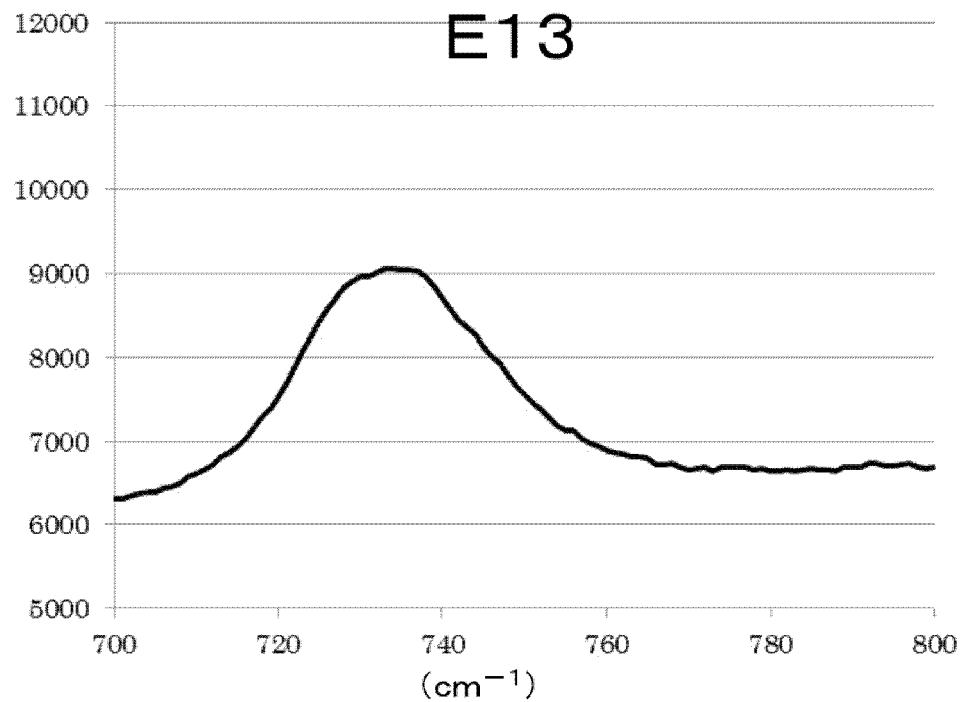
[図31]



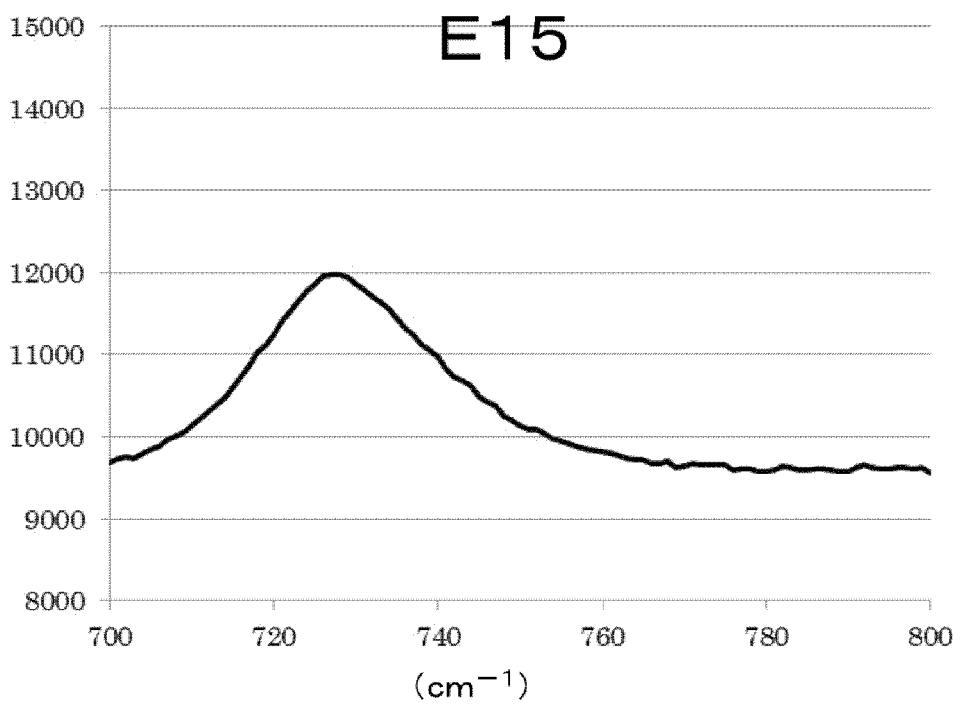
[図32]



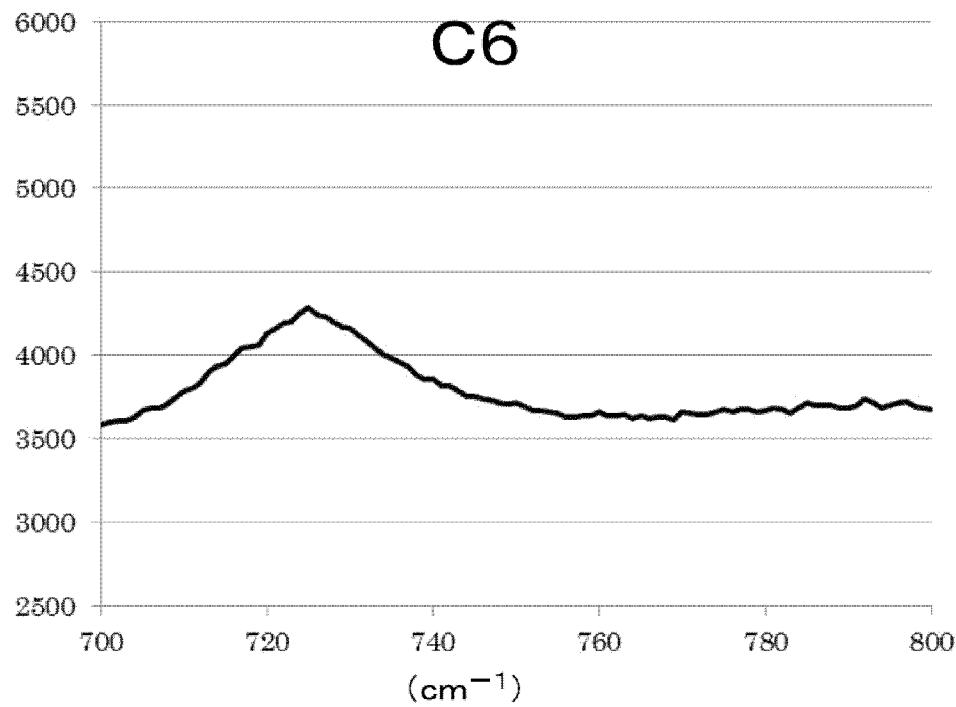
[図33]



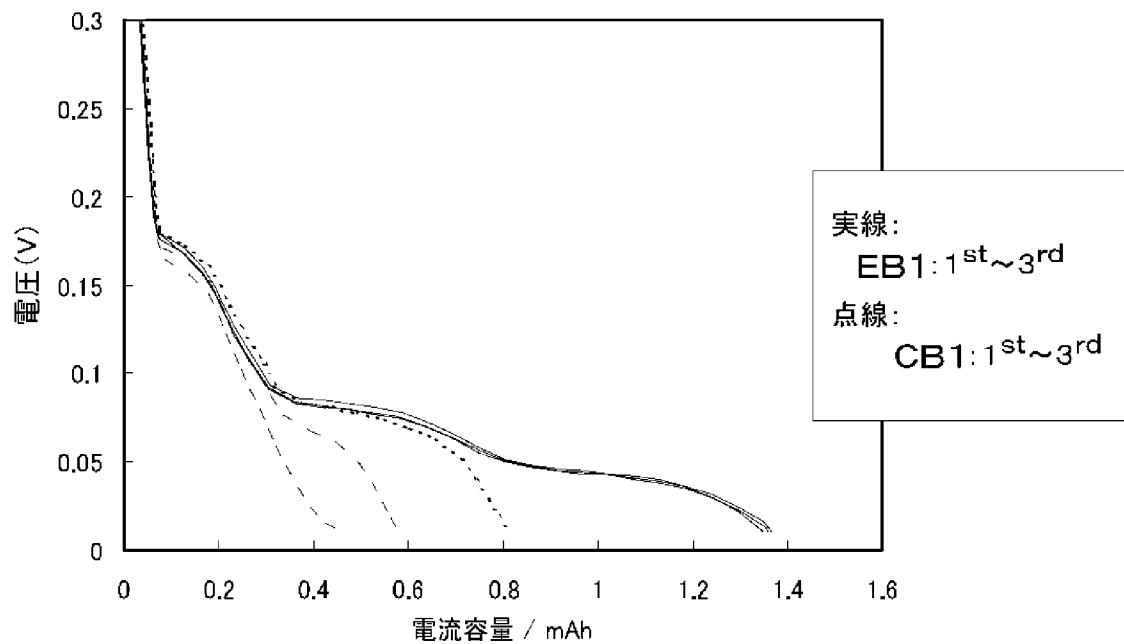
[図34]



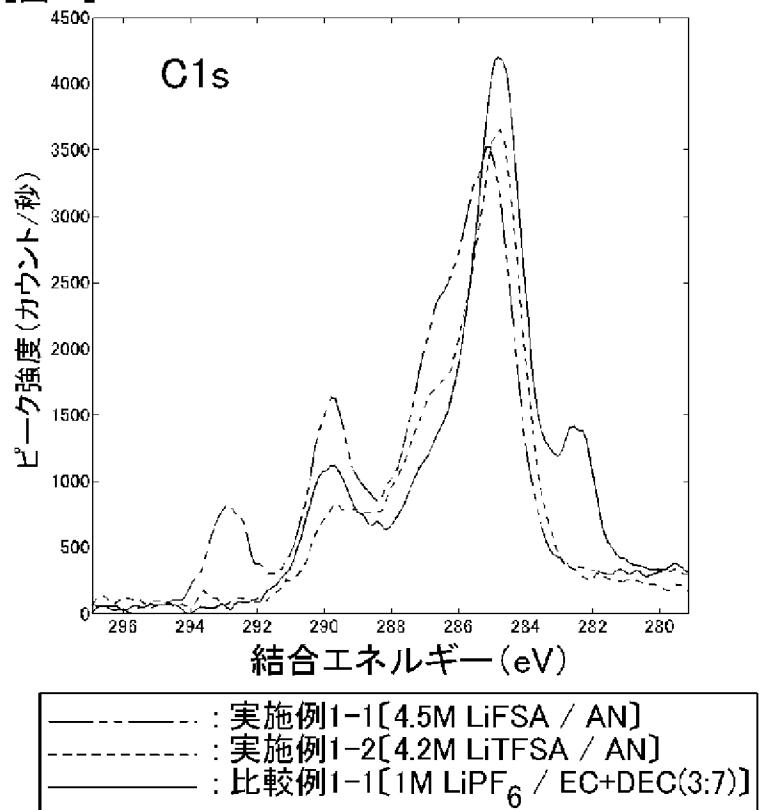
[図35]



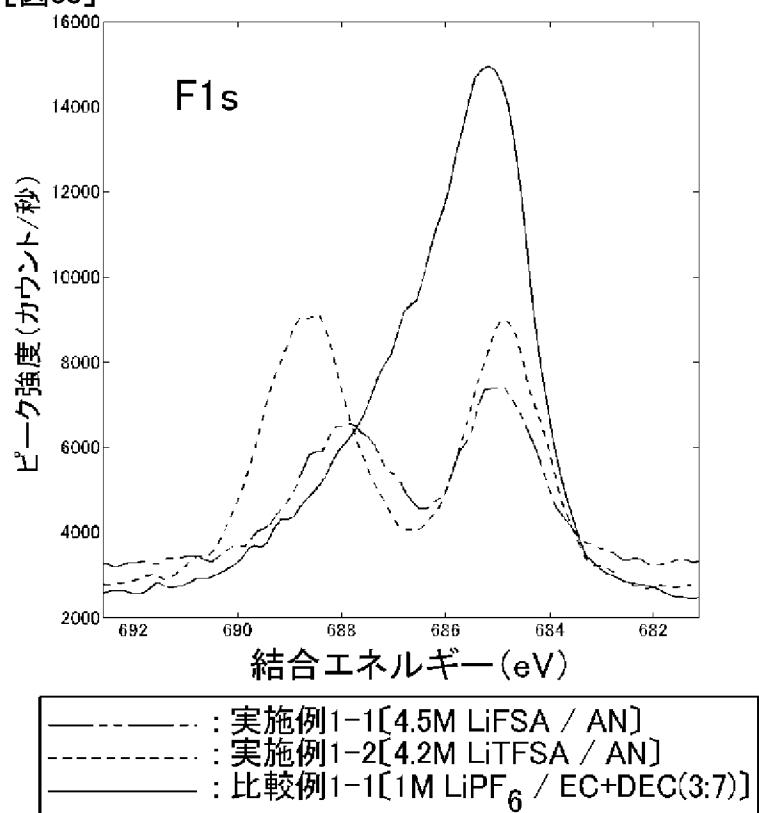
[図36]



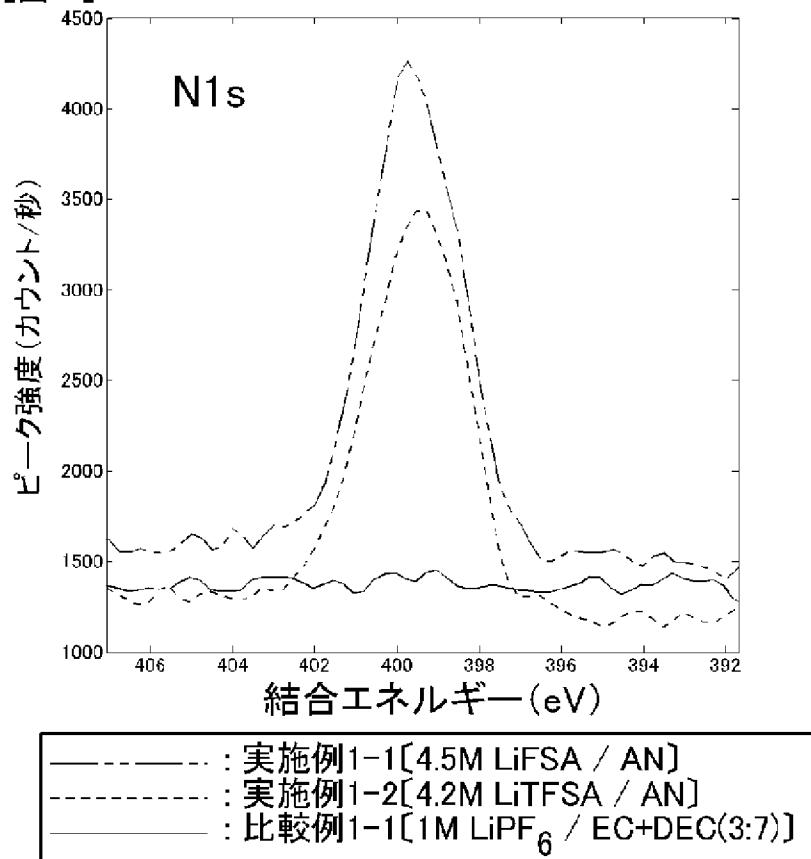
[図37]



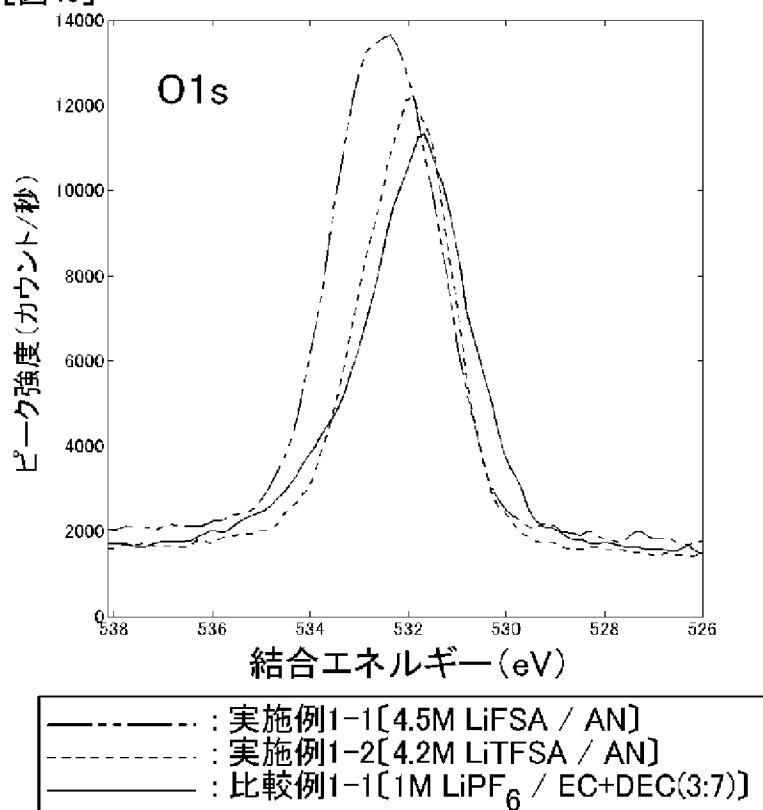
[図38]



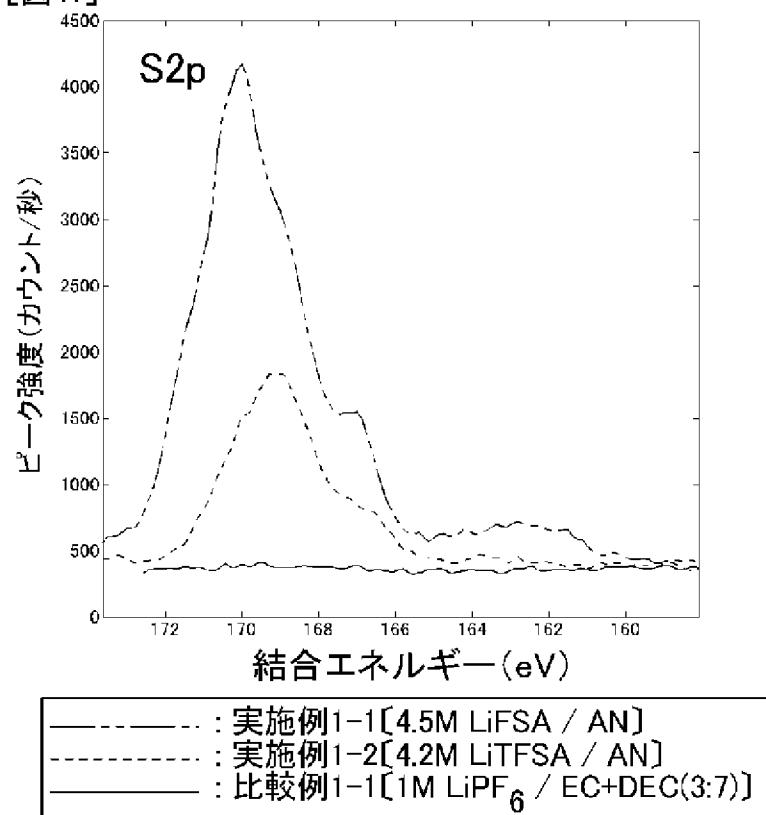
[図39]



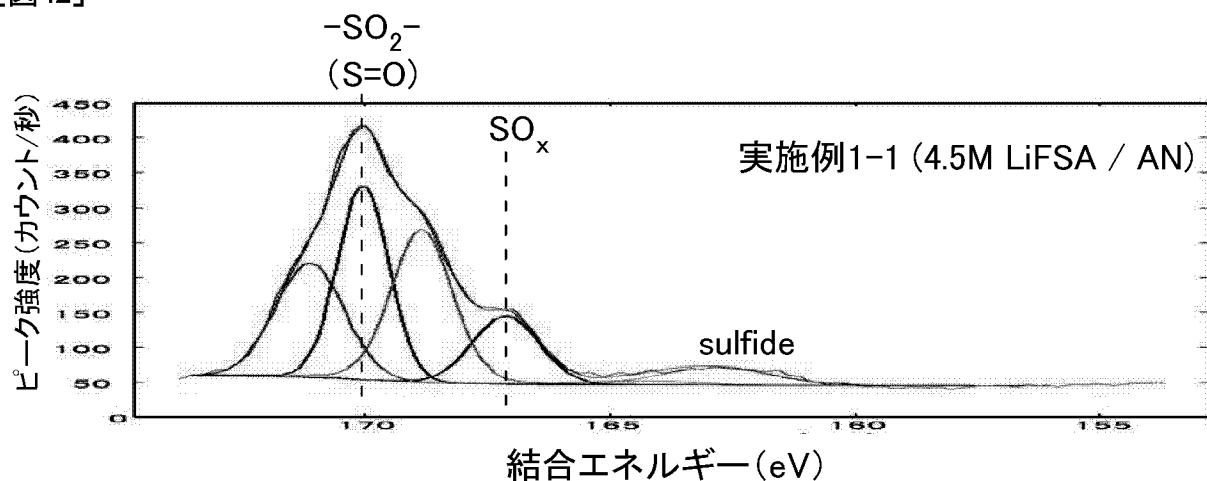
[図40]



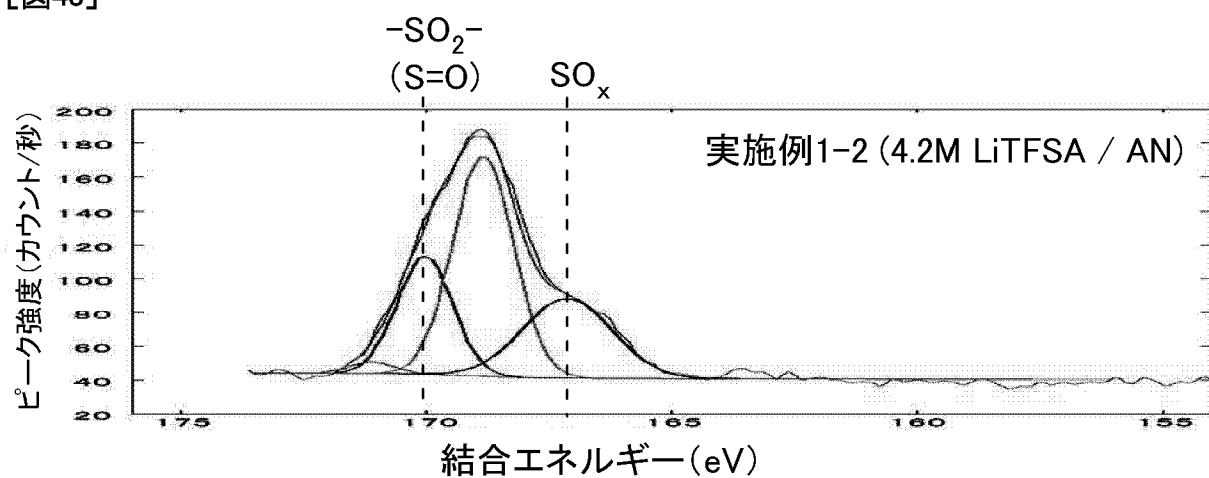
[図41]



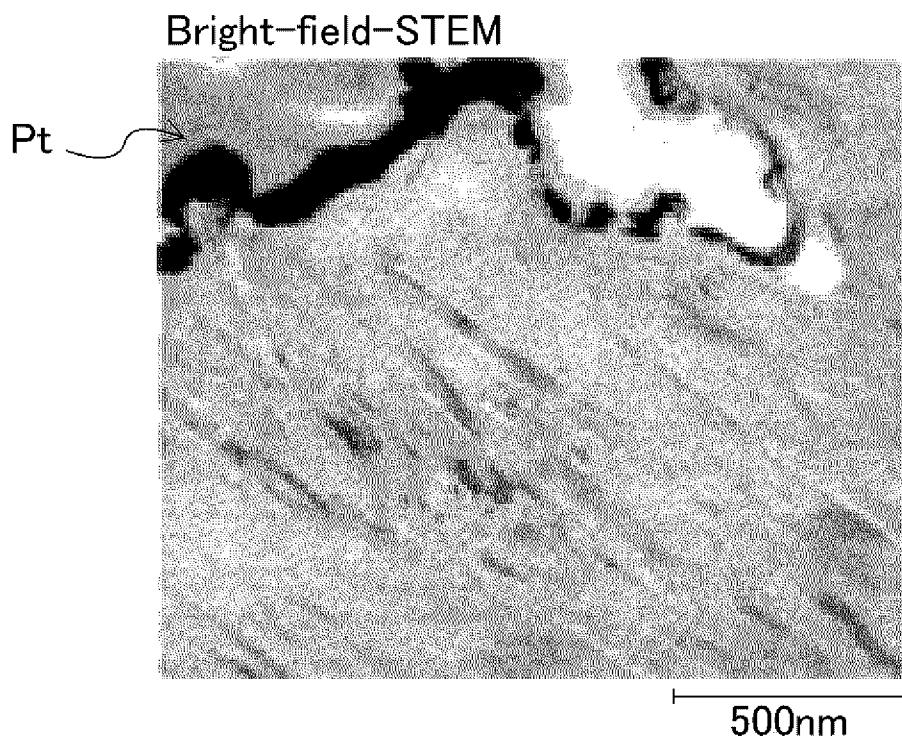
[図42]



[図43]

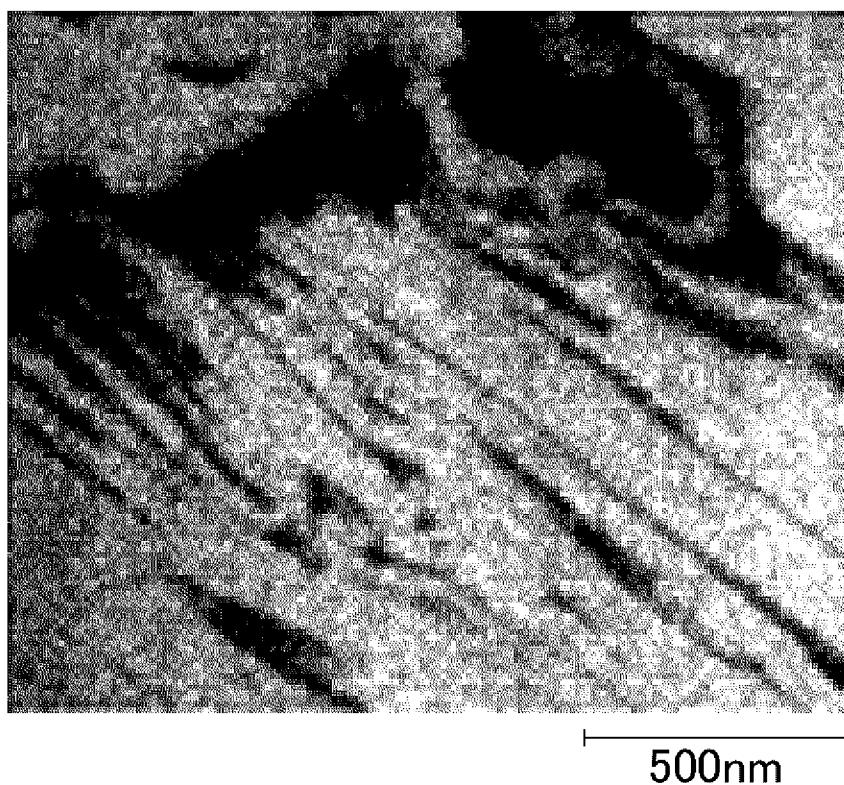


[図44]



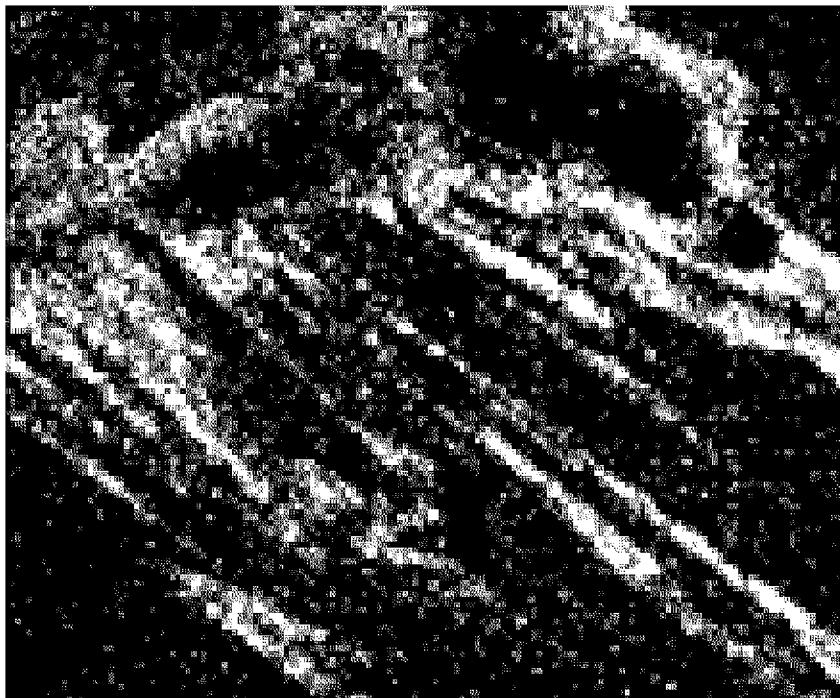
[図45]

C-Kイマージ



[図46]

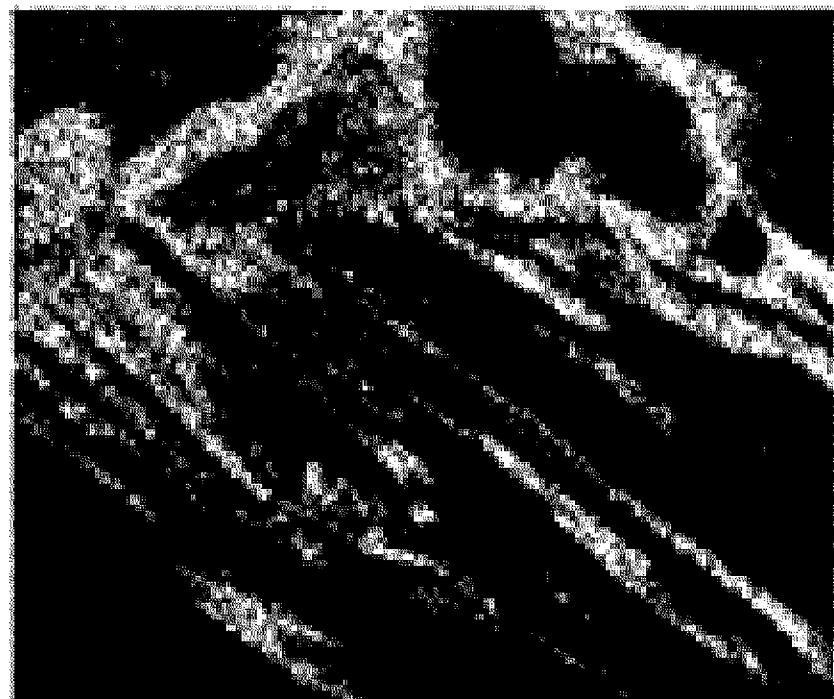
## O-Kイメージ



500nm

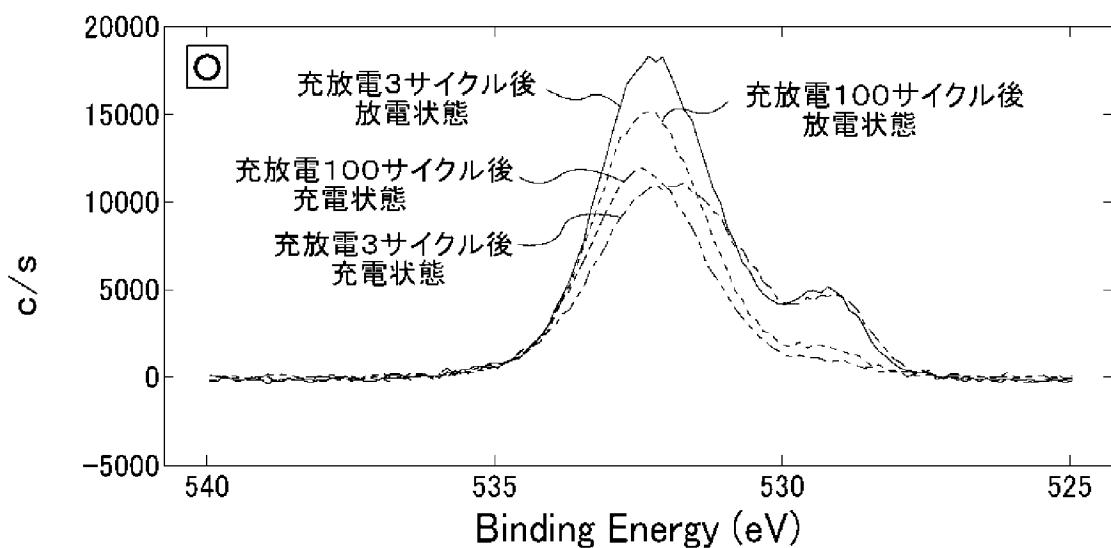
[図47]

## S-Kイメージ

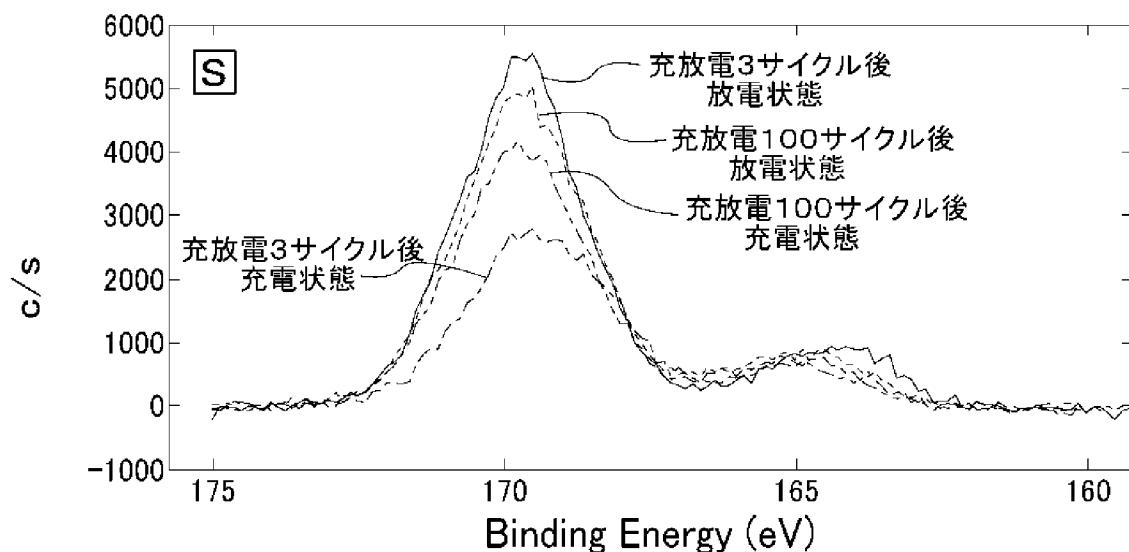


500nm

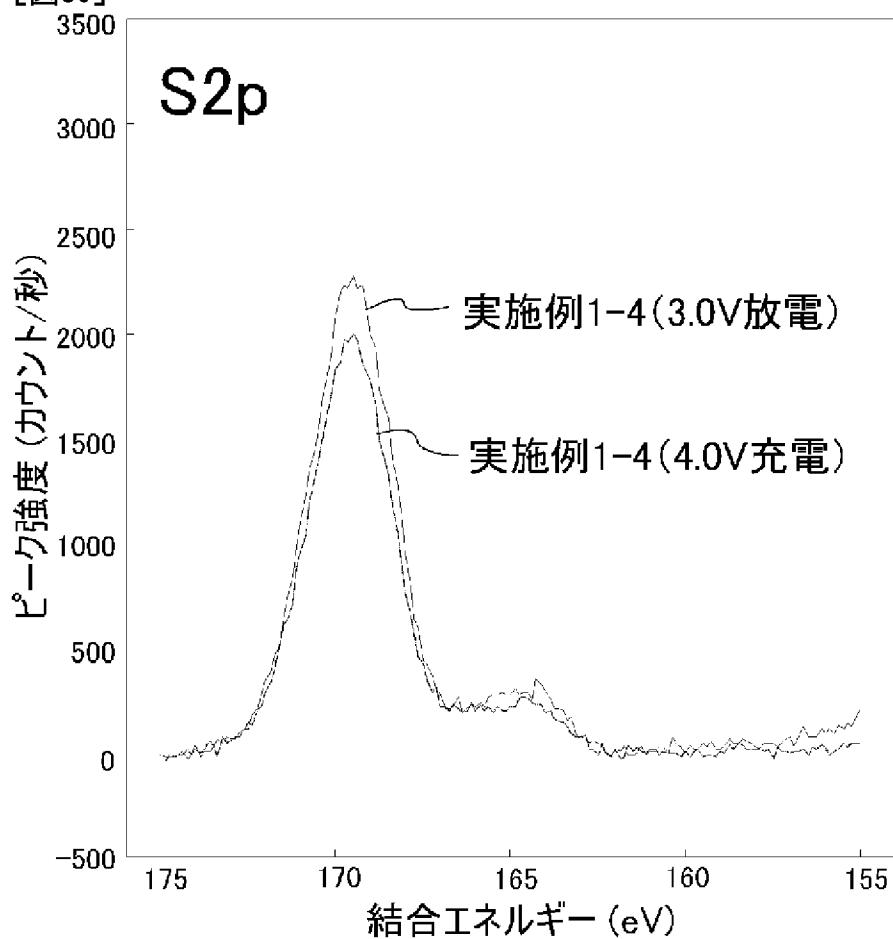
[図48]



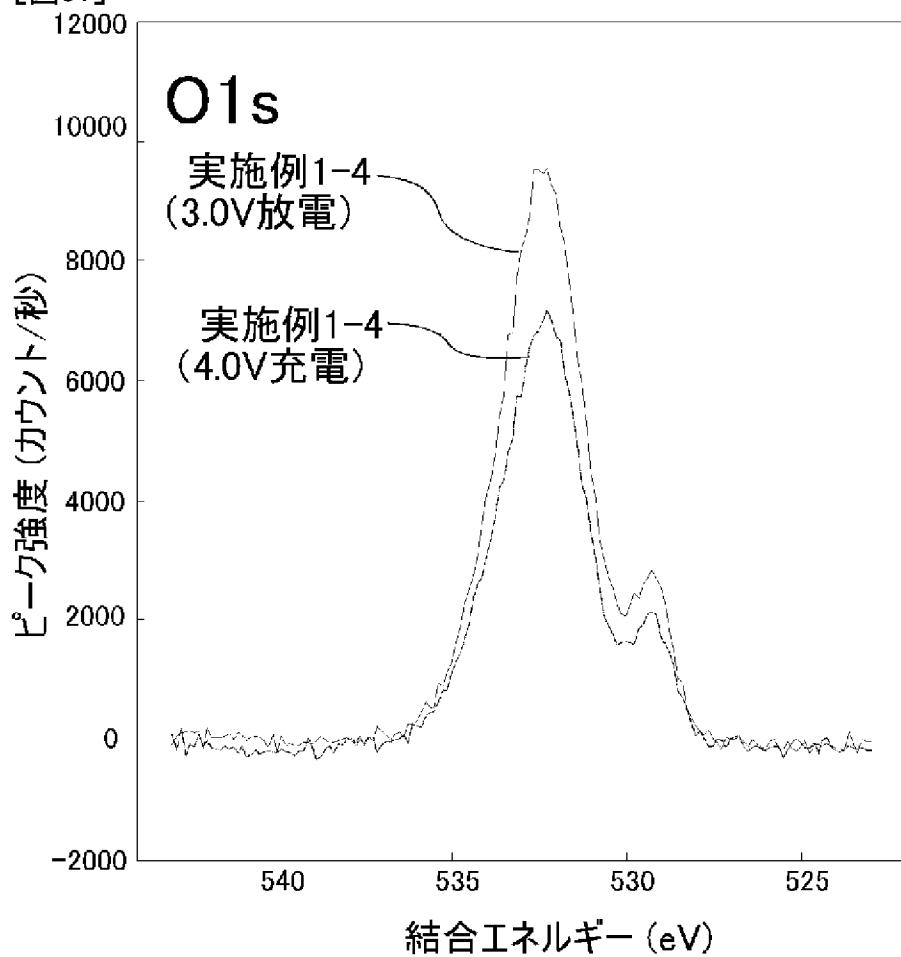
[図49]



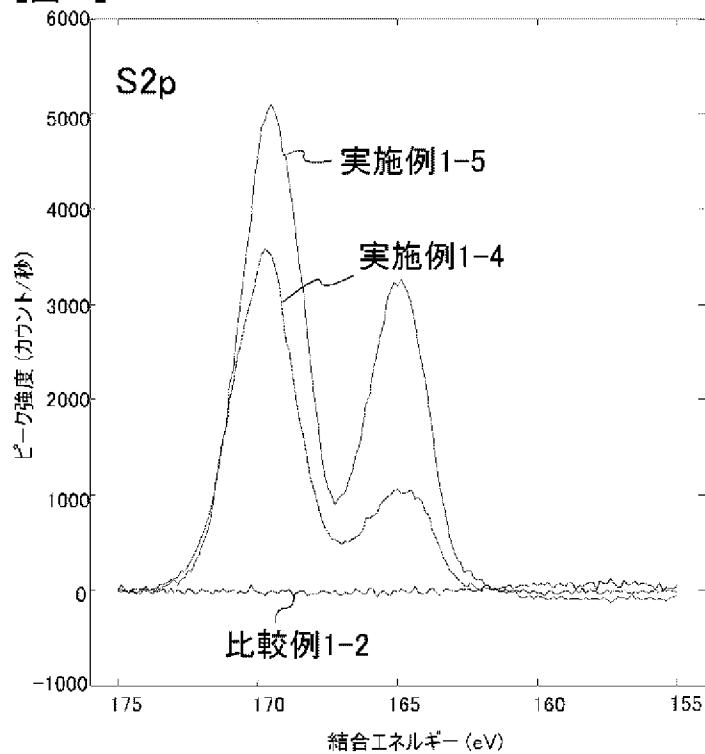
[図50]



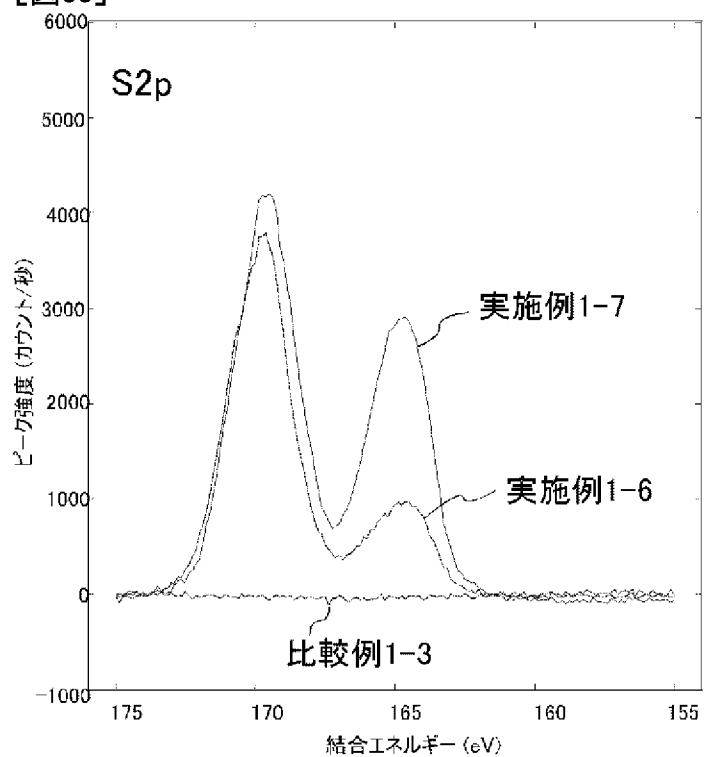
[図51]



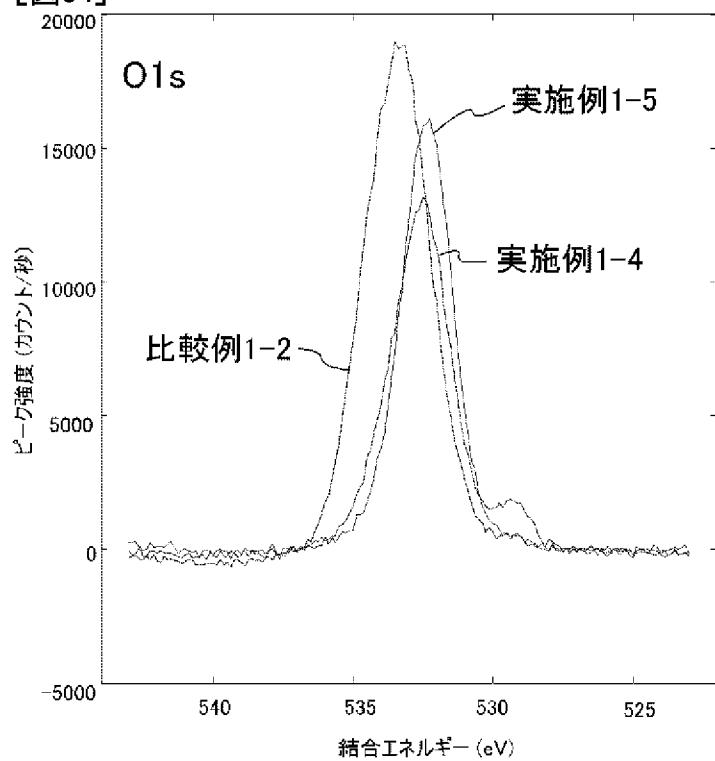
[図52]



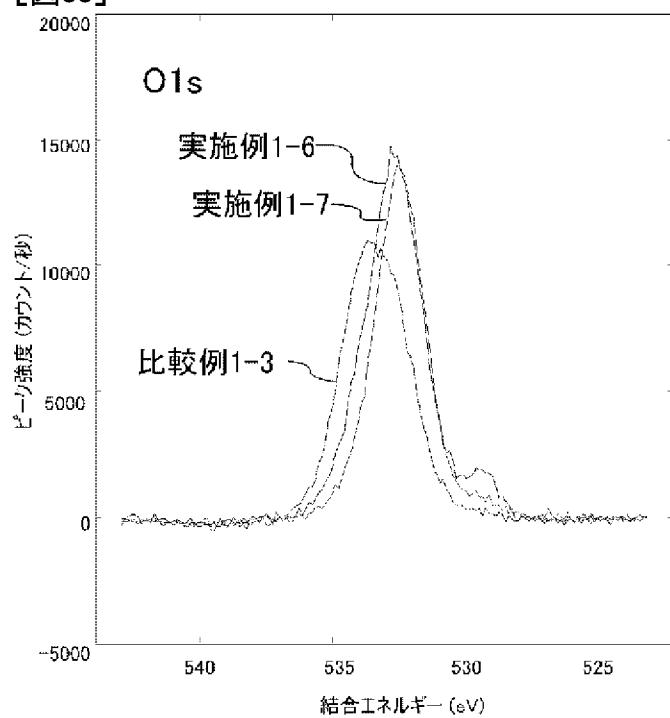
[図53]



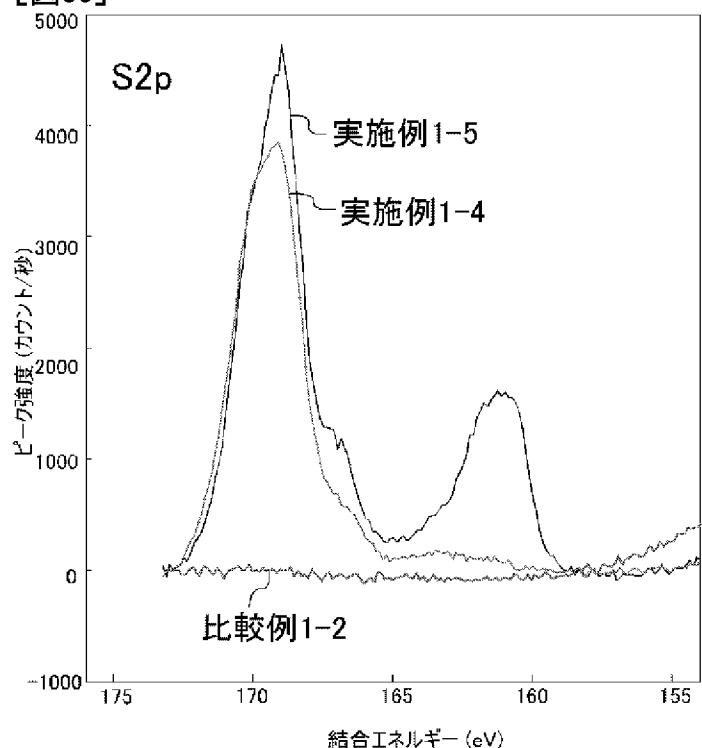
[図54]



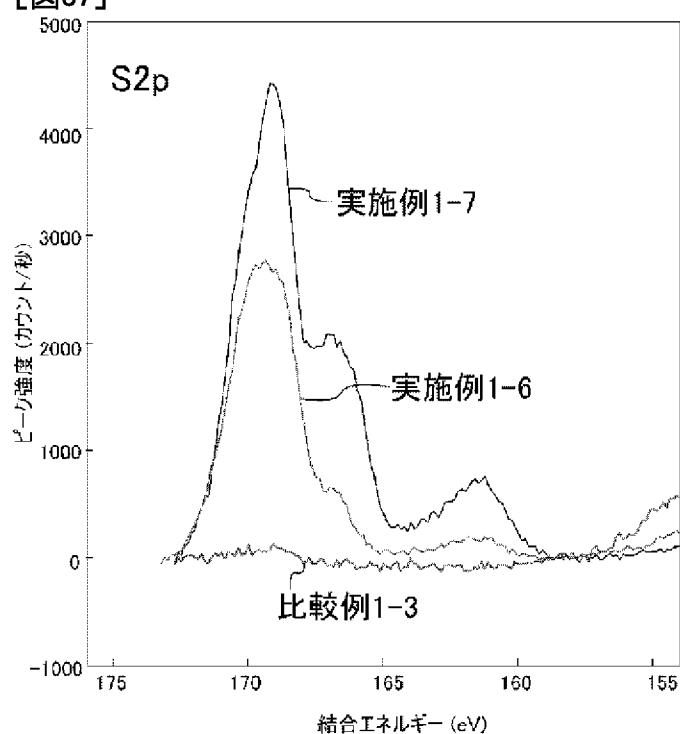
[図55]



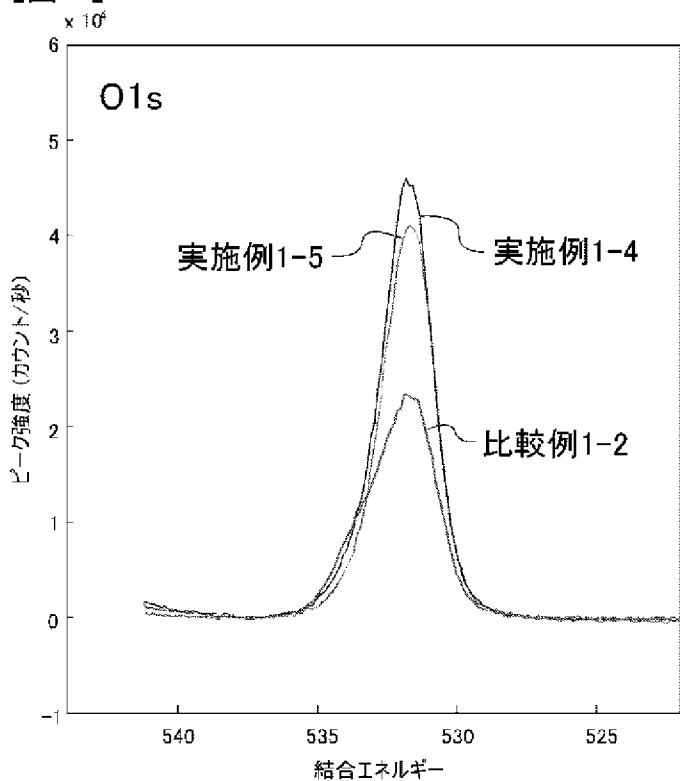
[図56]



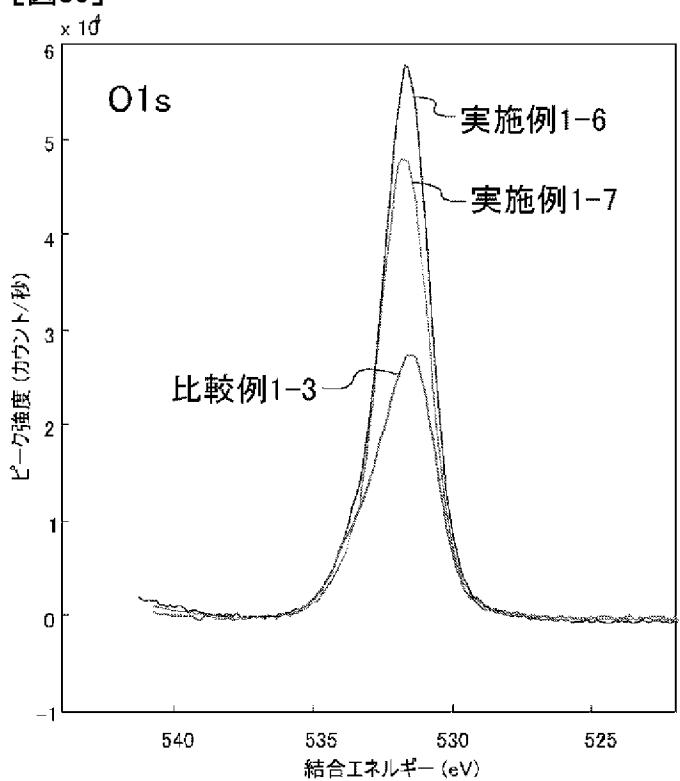
[図57]



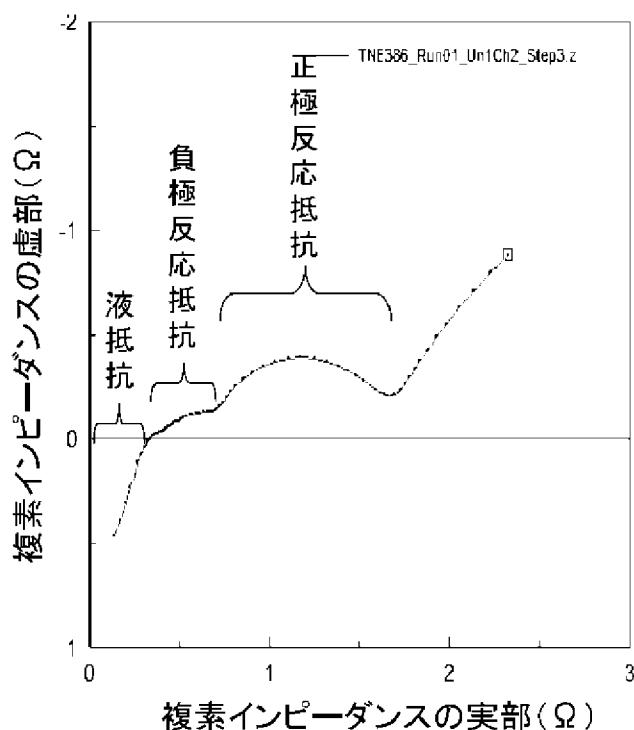
[図58]



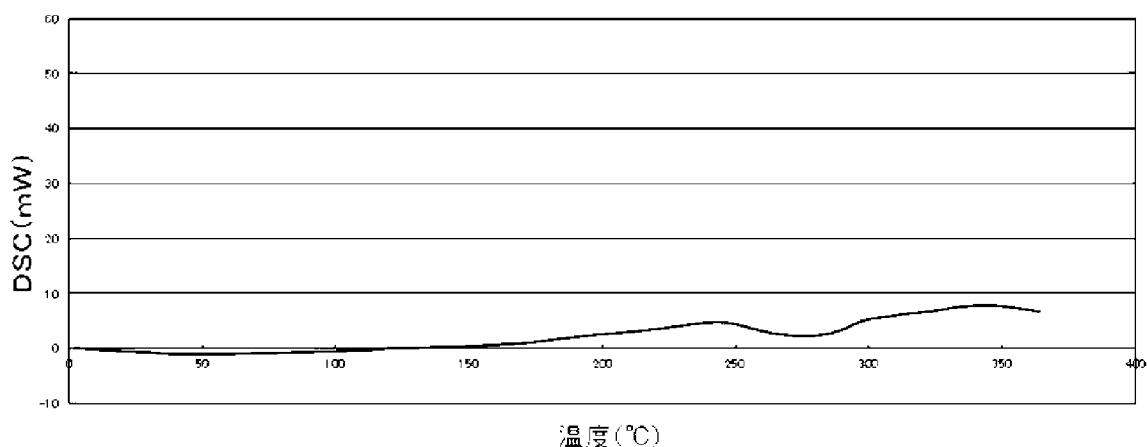
[図59]



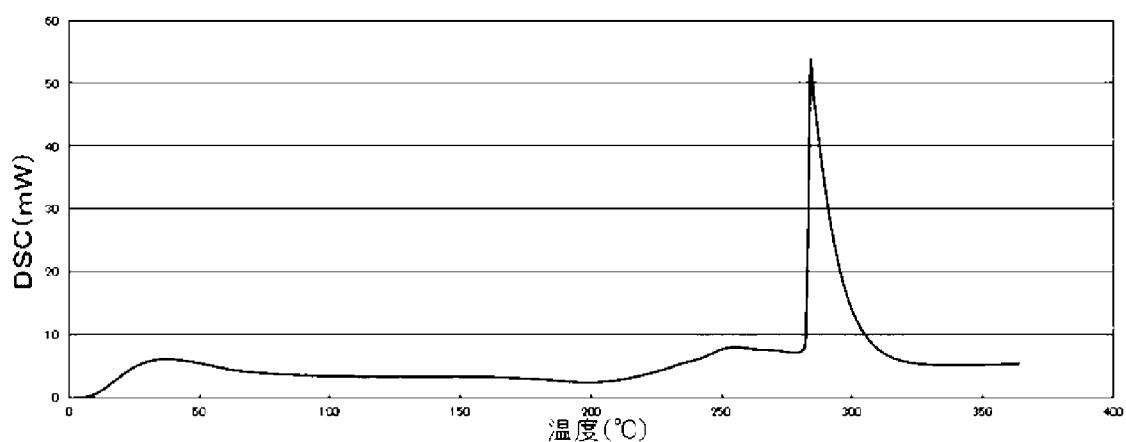
[図60]



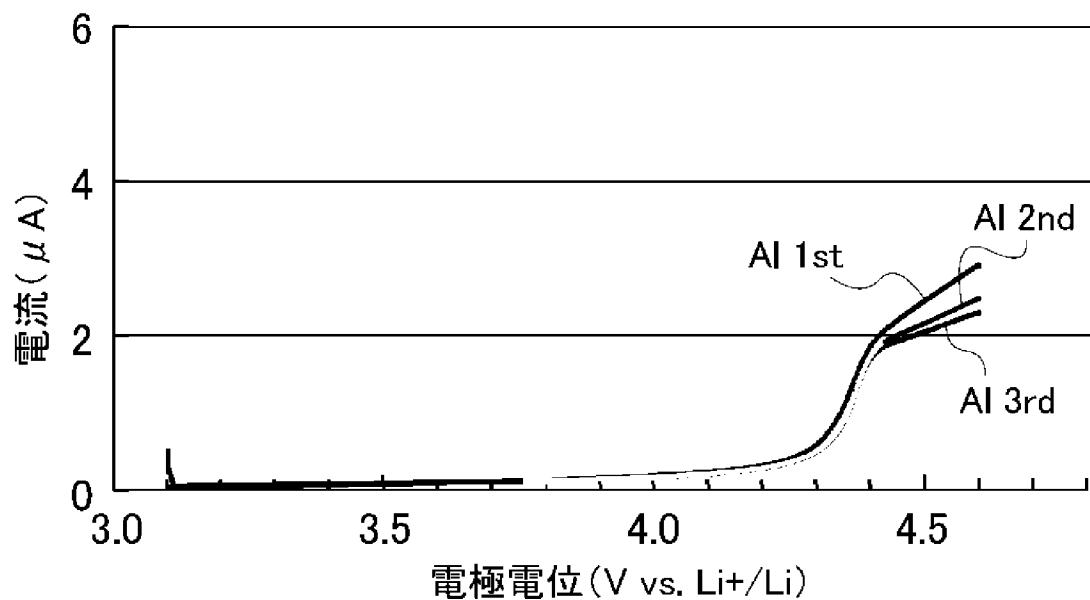
[図61]



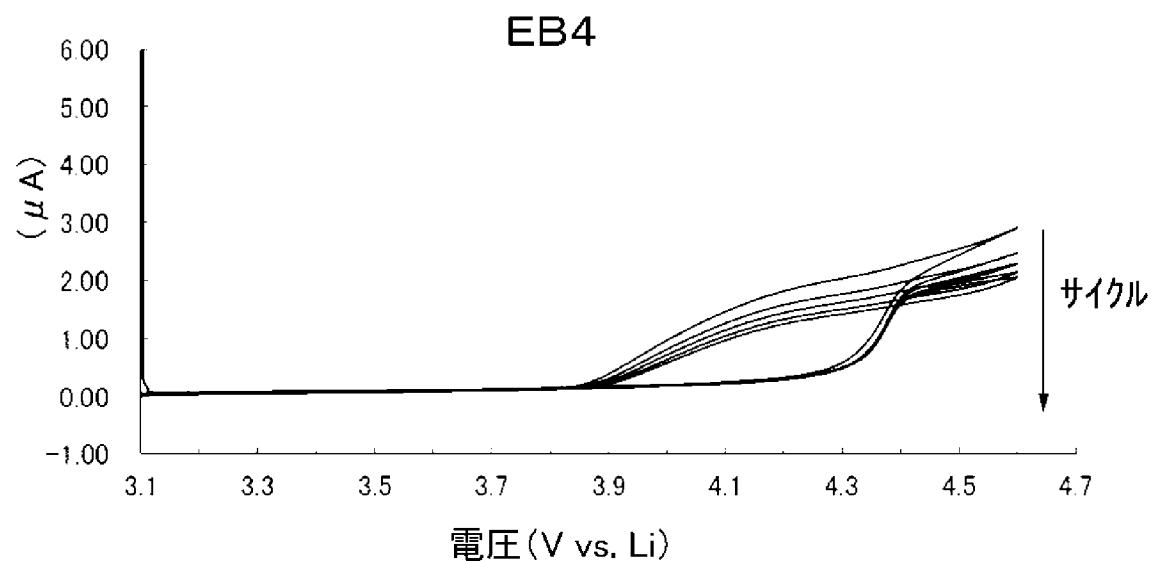
[図62]



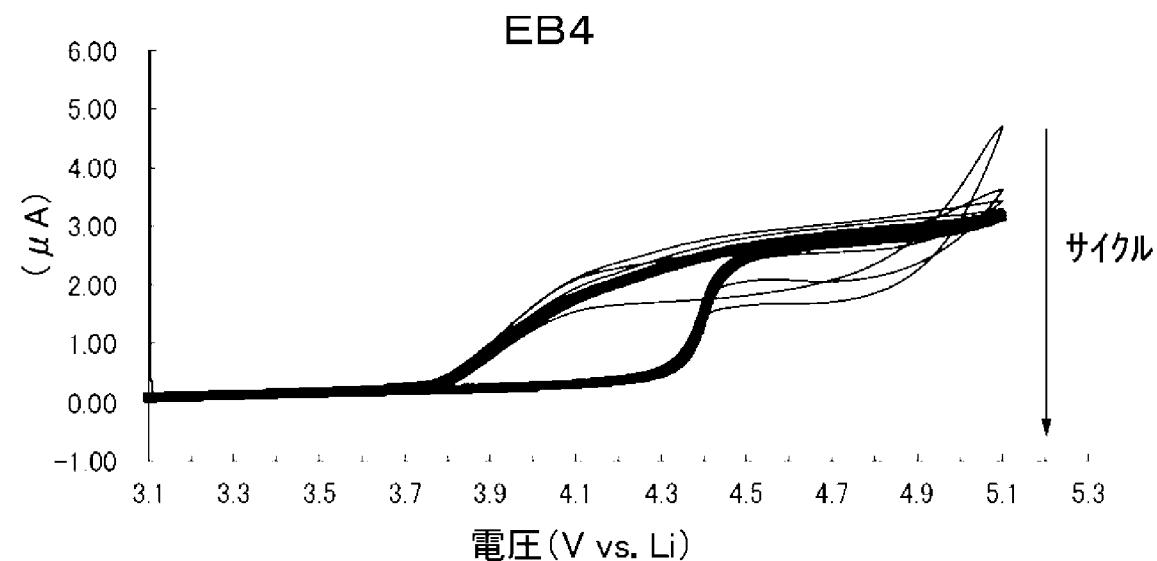
[図63]



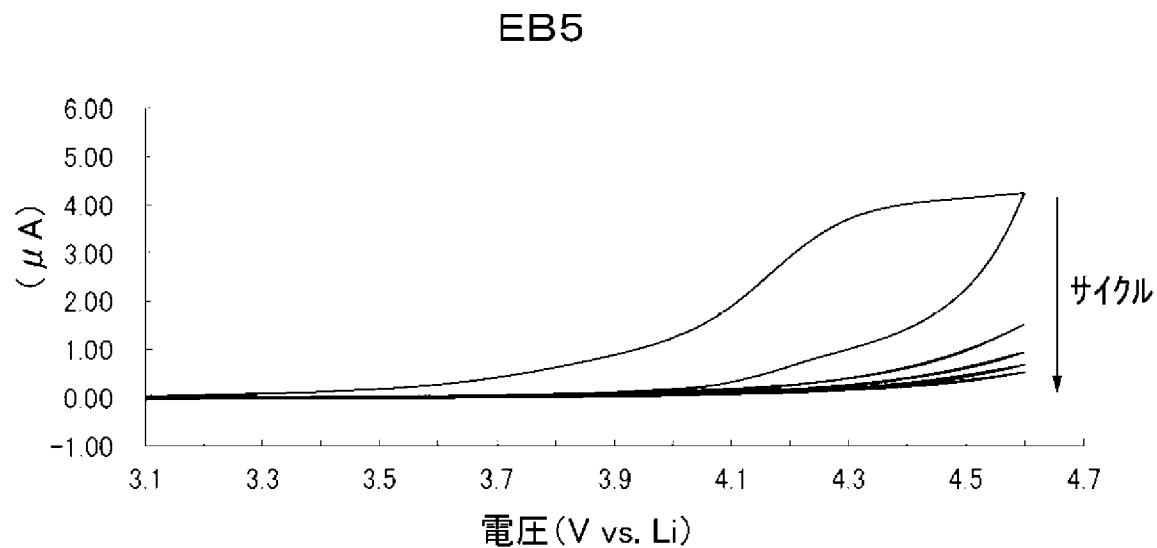
[図64]



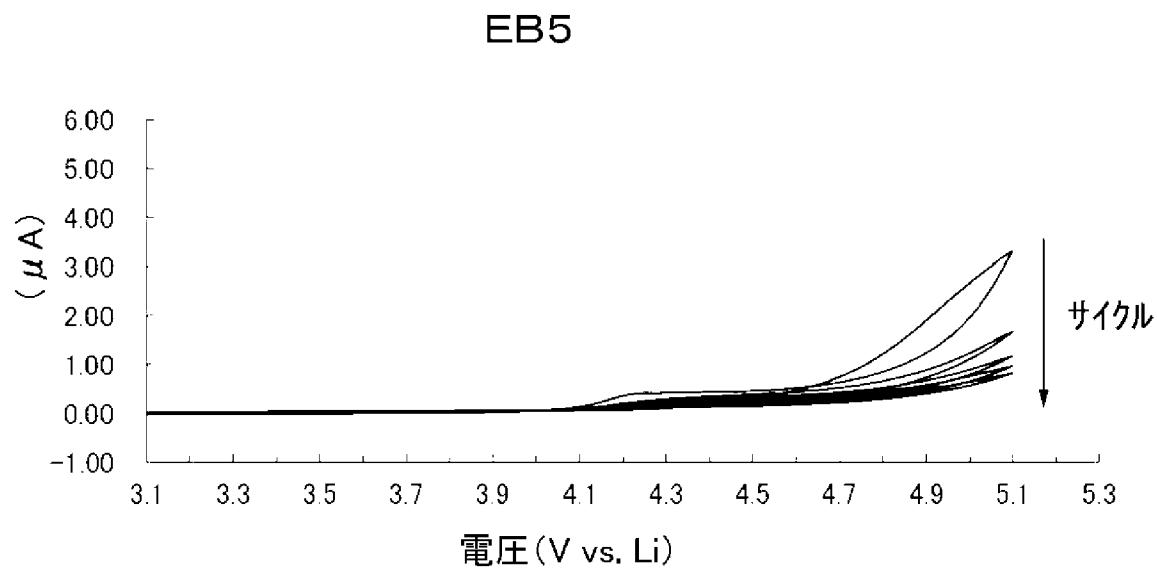
[図65]



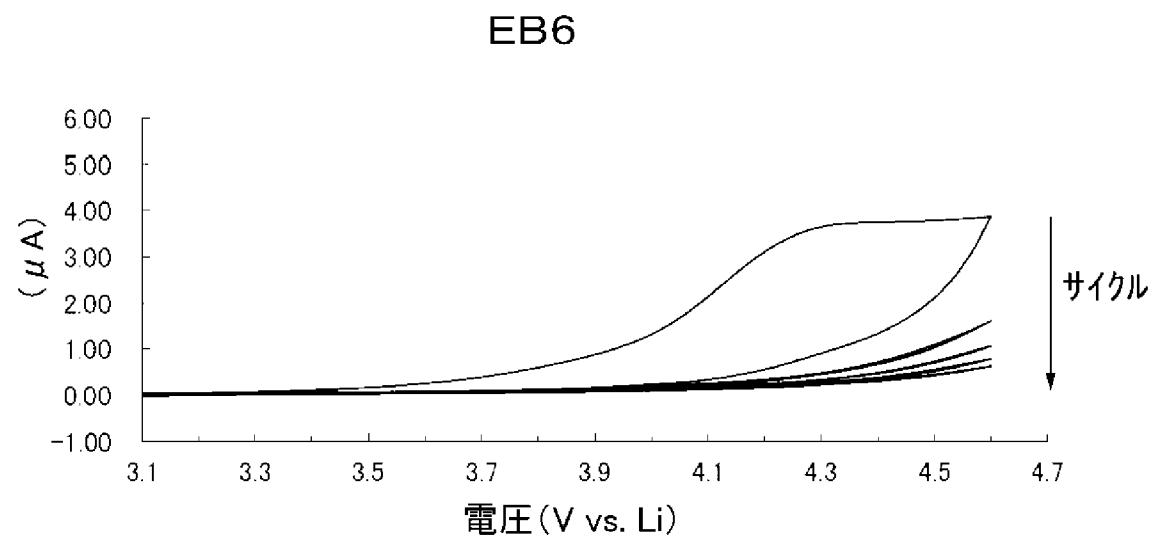
[図66]



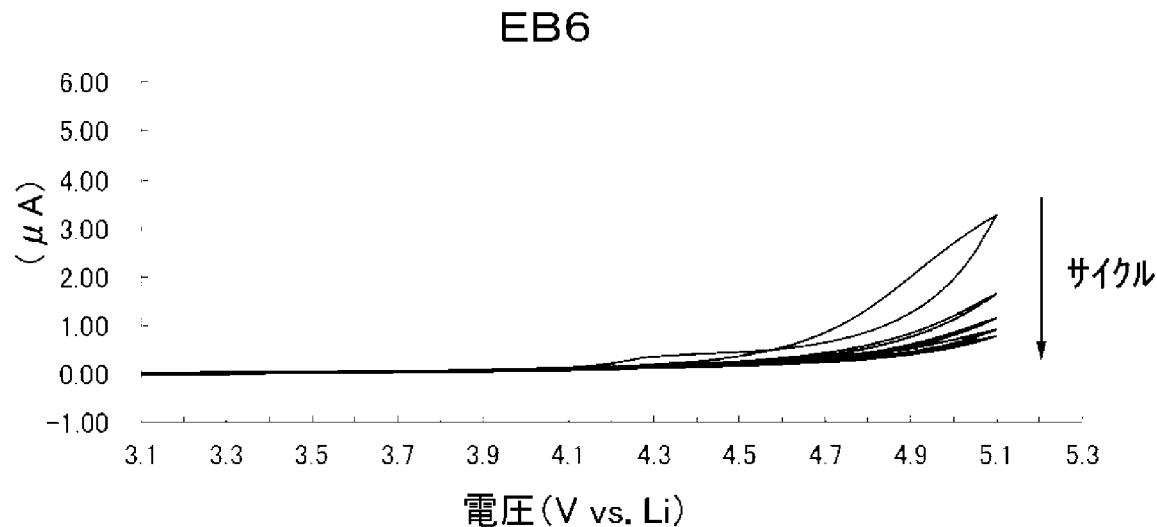
[図67]



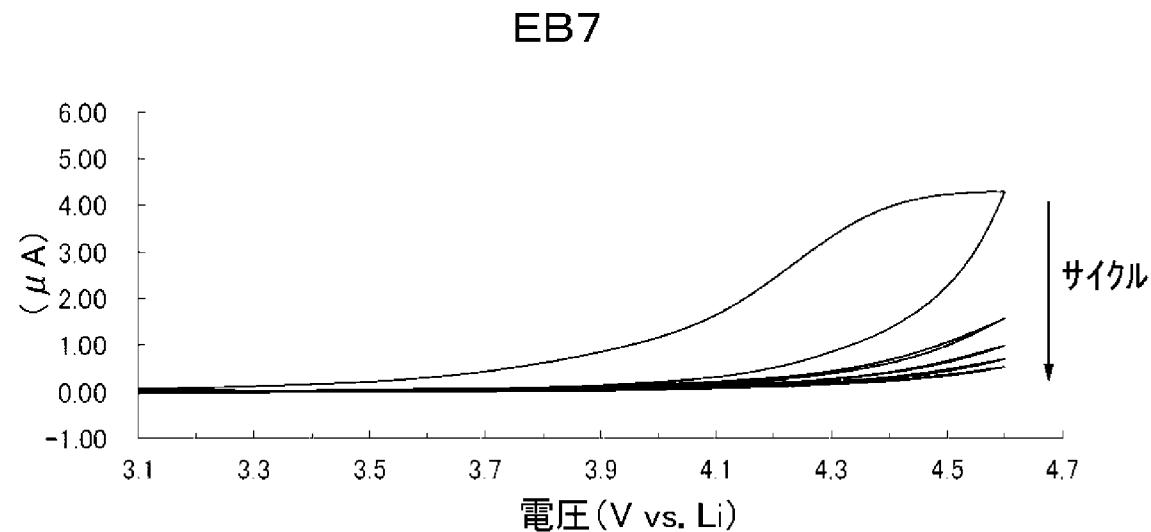
[図68]



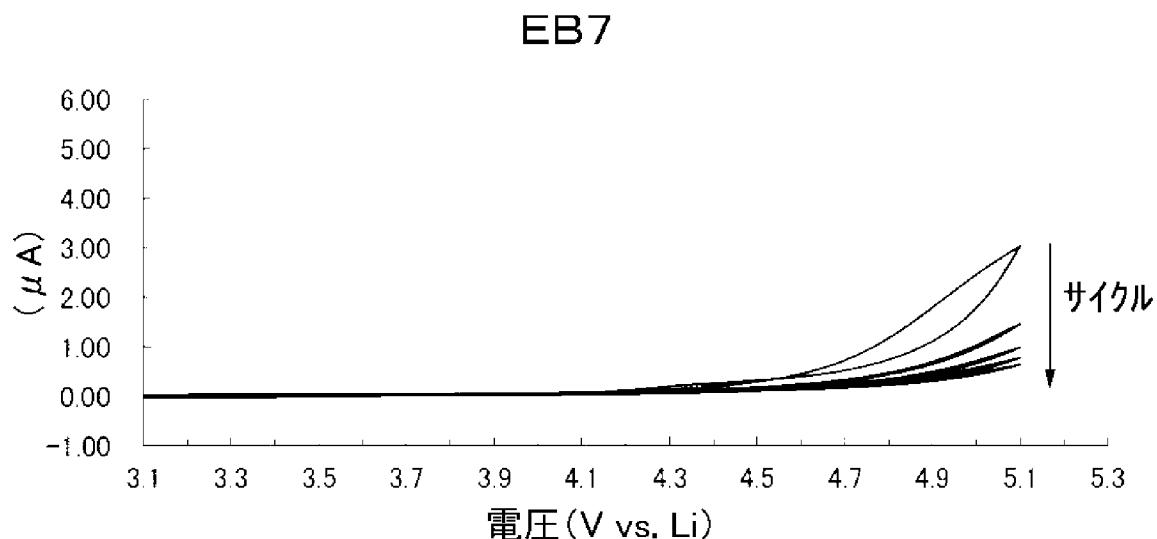
[図69]



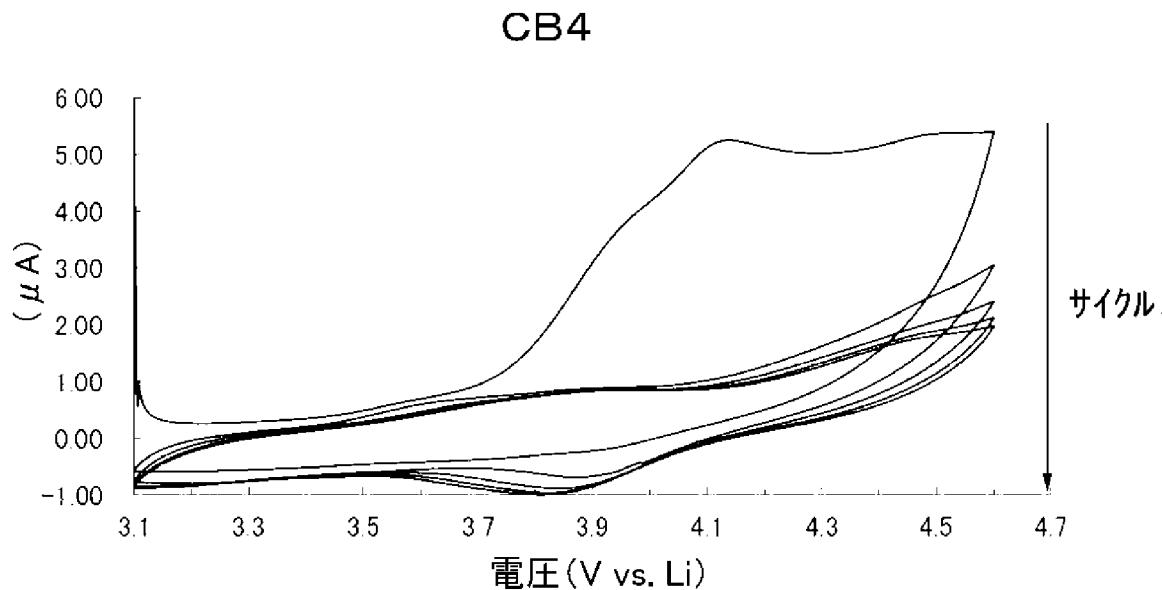
[図70]



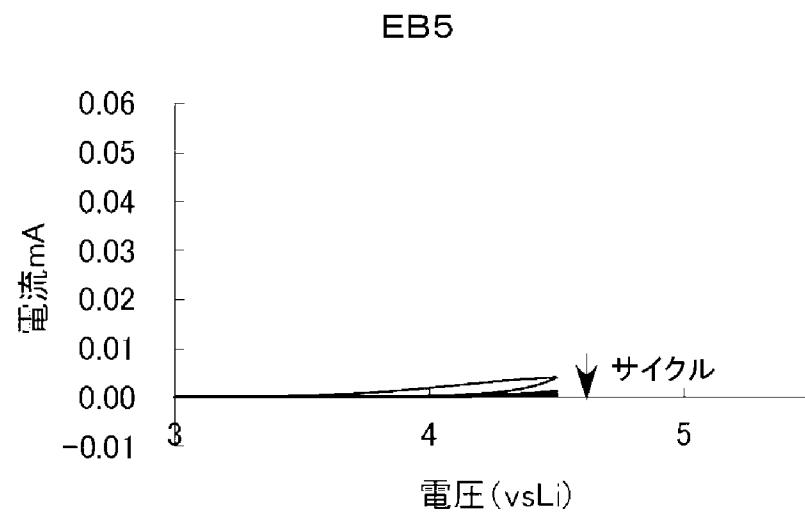
[図71]



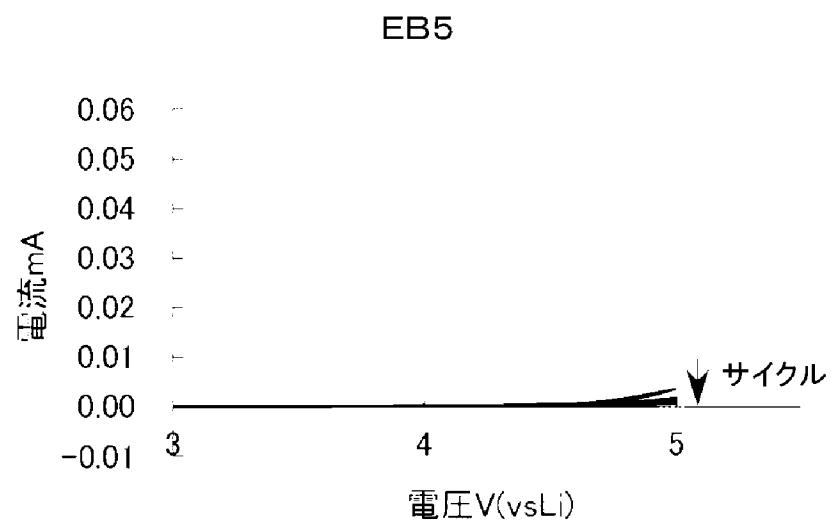
[図72]



[図73]

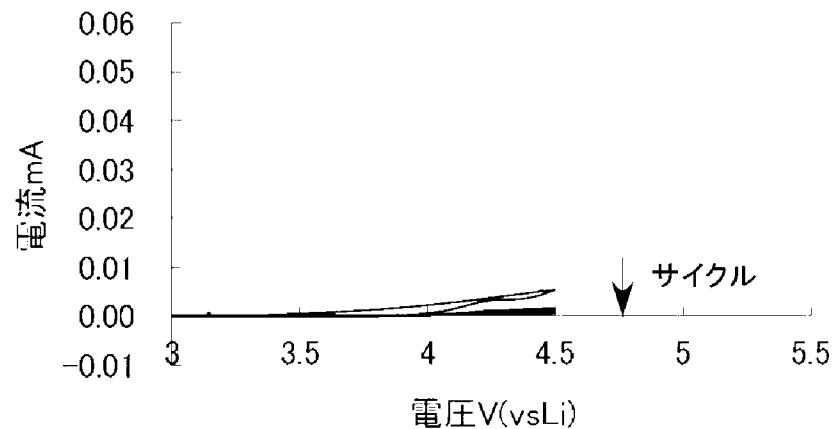


[図74]



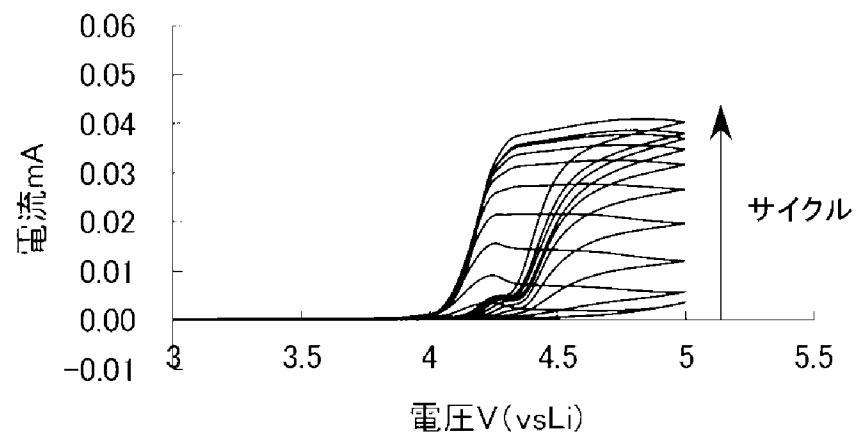
[図75]

EB8



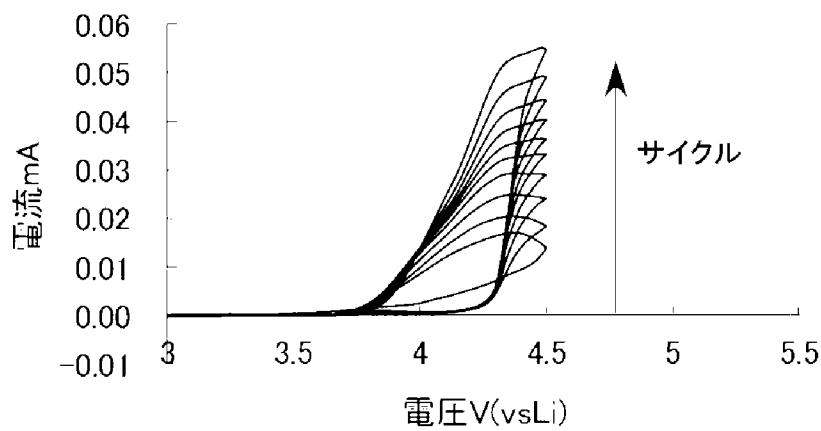
[図76]

EB8

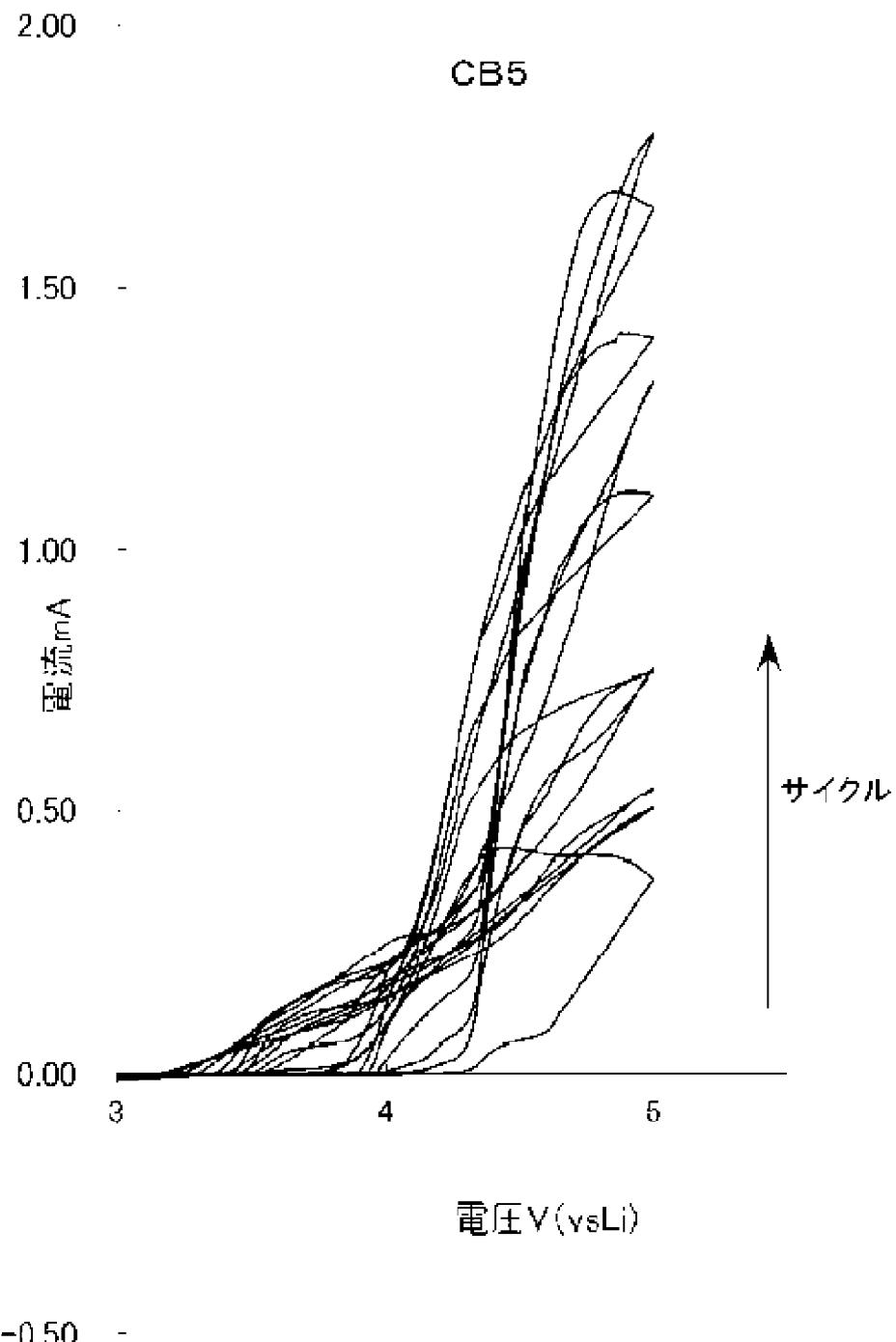


[図77]

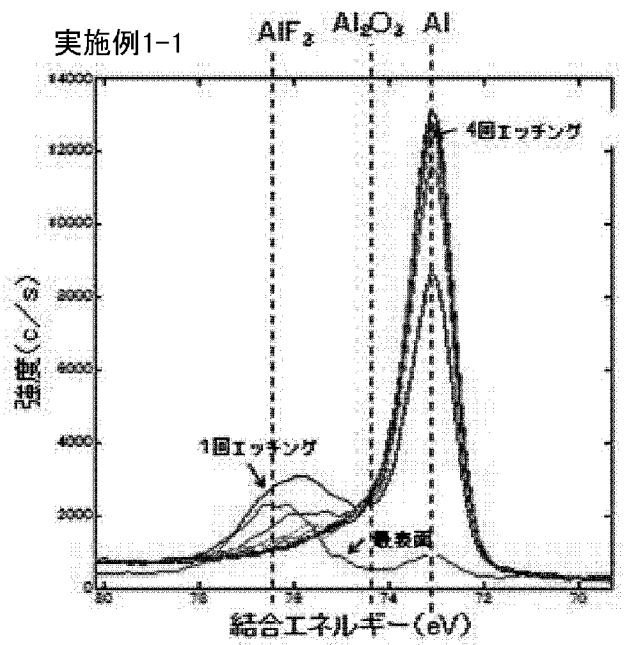
CB5



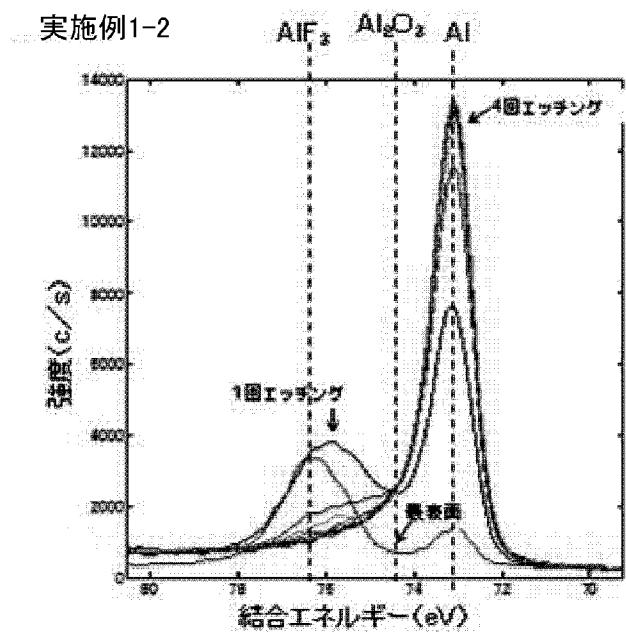
[図78]



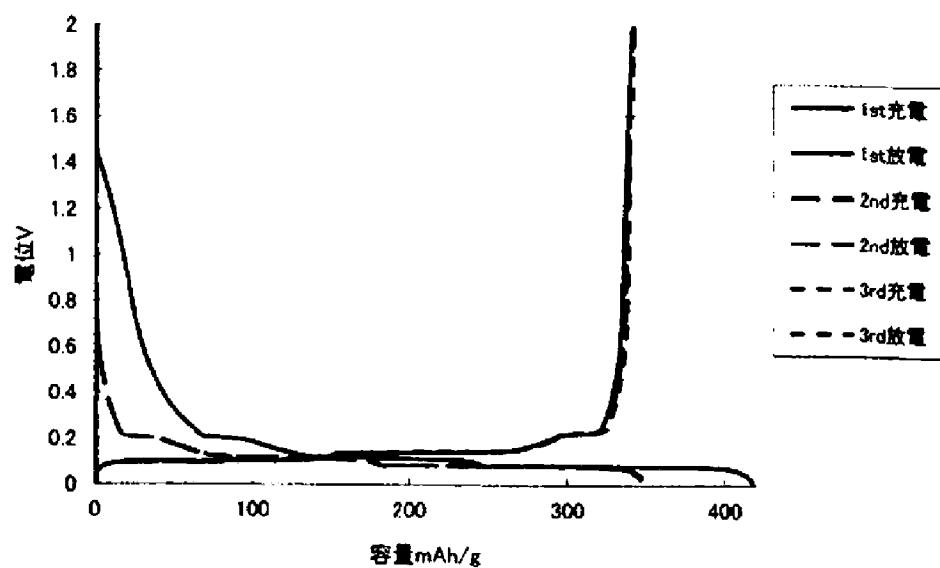
[図79]



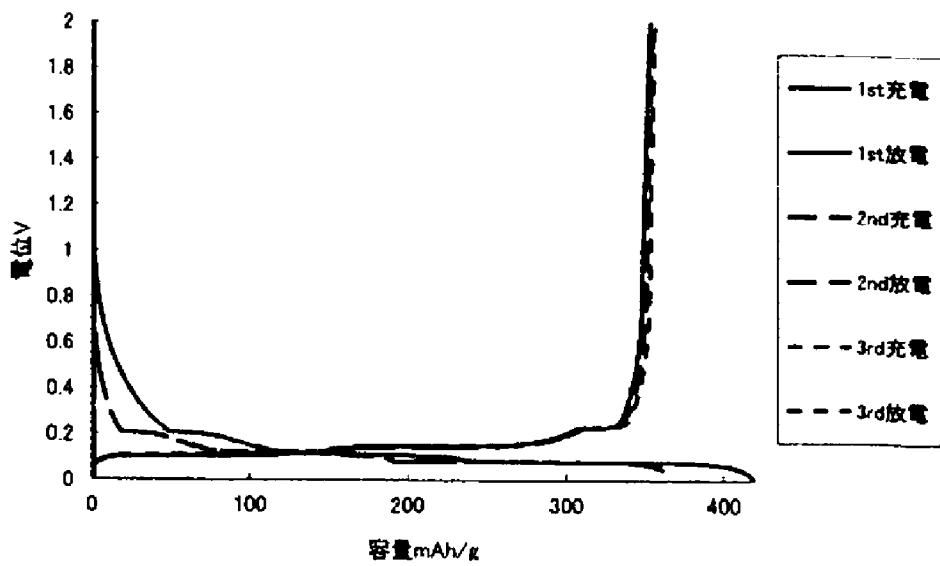
[図80]



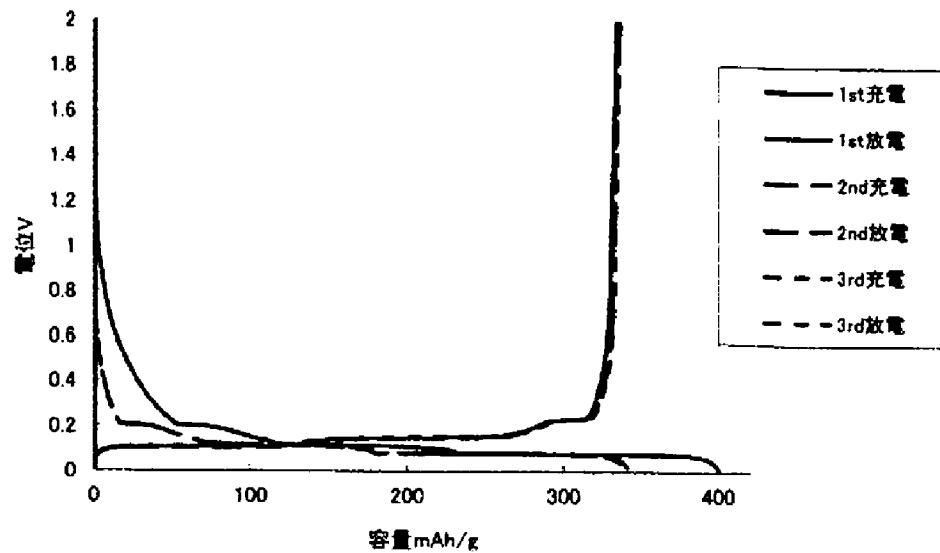
[図81]



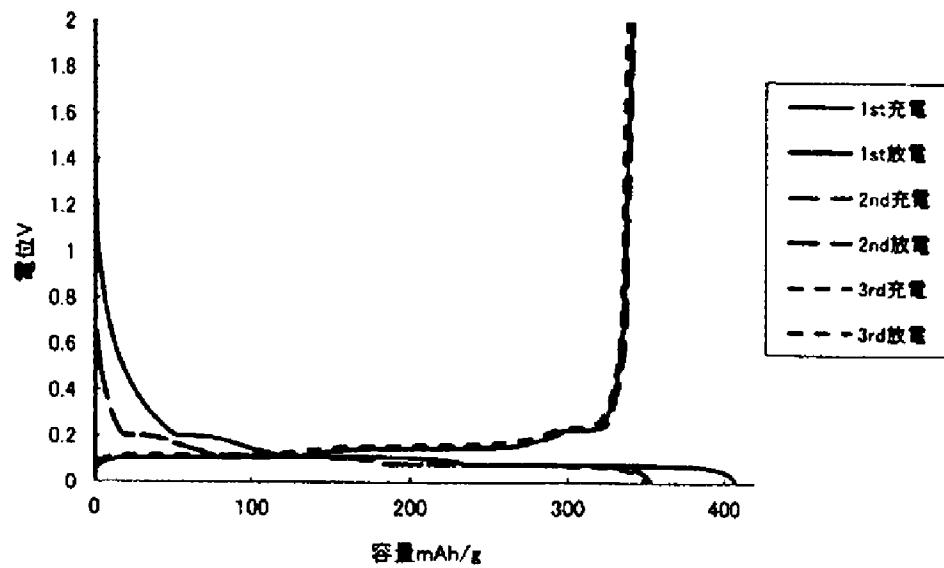
[図82]



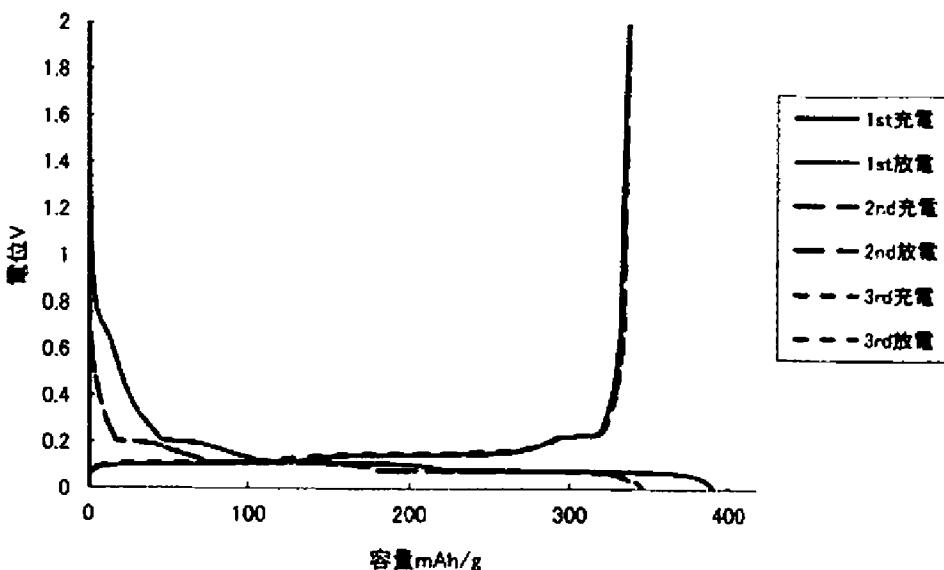
[図83]



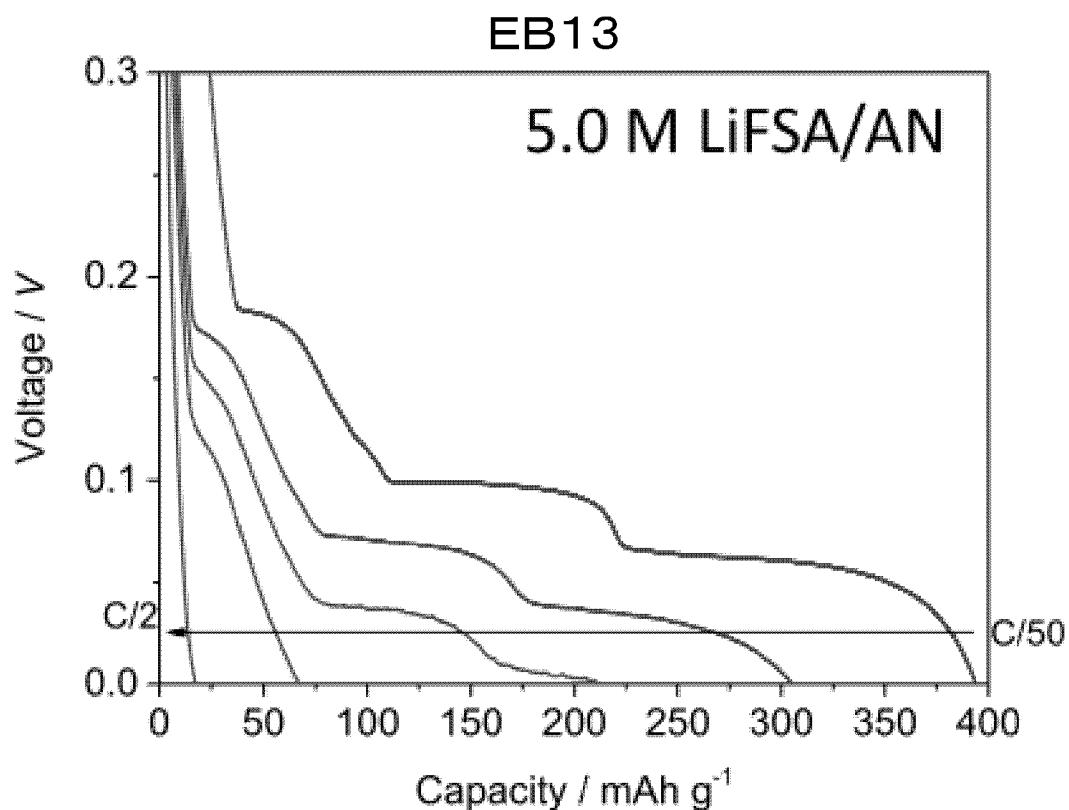
[図84]



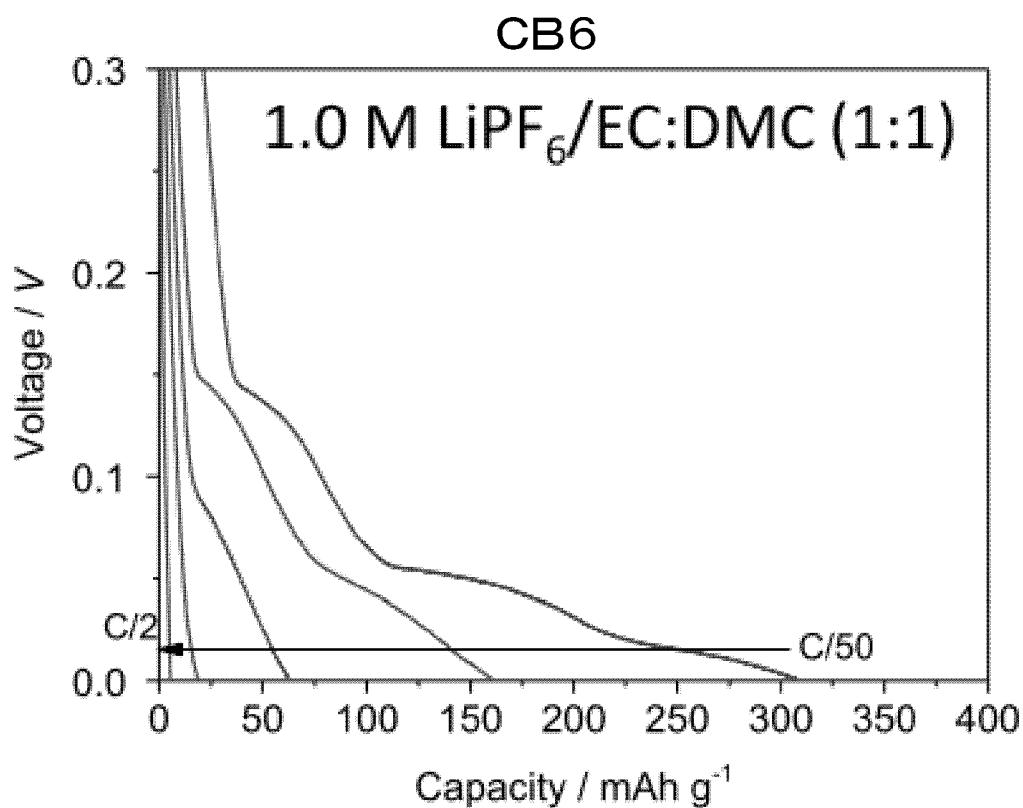
[図85]

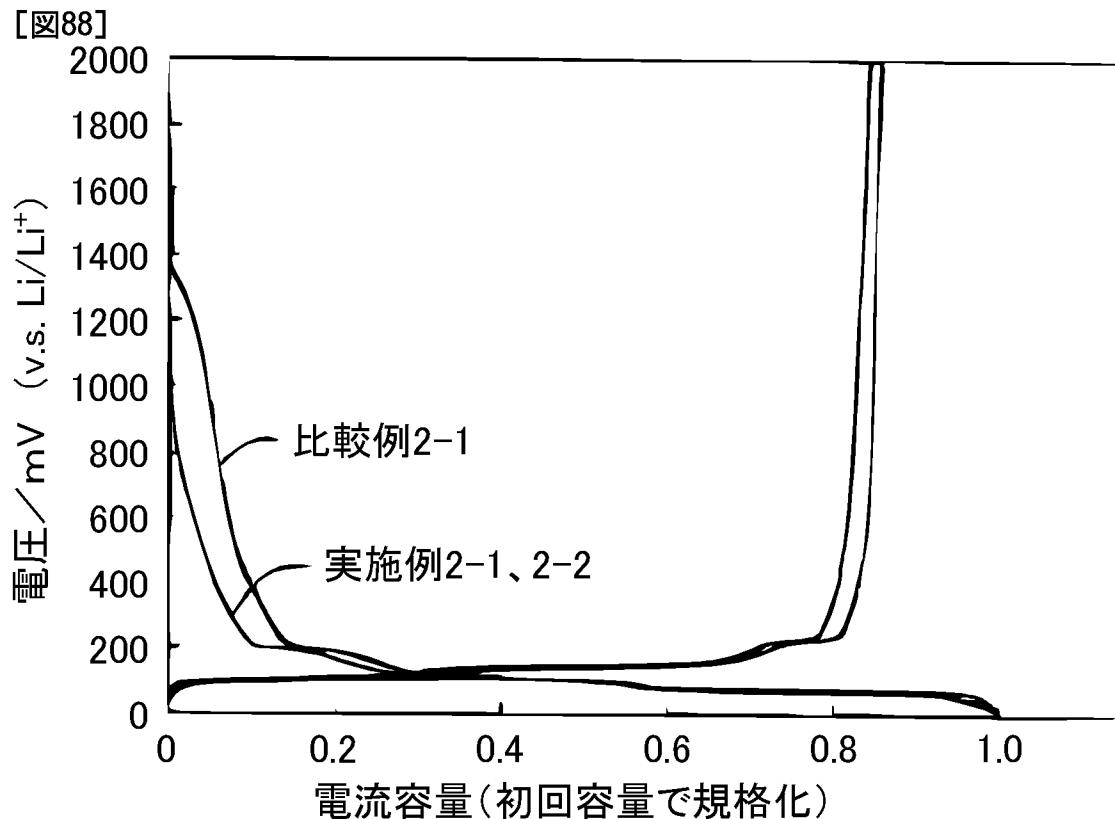


[図86]



[図87]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004917

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i*

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

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*H01M10/0568, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0569*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2014</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2014</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2014</i>

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	<p>WO 2006/115023 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraphs [0015], [0049] to [0051], [0060] to [0071]</p> <p>&amp; US 2009/0023074 A1 &amp; EP 1879252 A1</p> <p>&amp; CN 101164189 A &amp; KR 10-2007-0121034 A</p>	1-9, 17-22
X	<p>Ryo YAEGASHI et al., "Kajo Lithium-en Tenka ni yoru Yuki Denkaieki no Tai Sankasei Oyobi Tai Kangensei Kojo", The Electrochemical Society of Japan Dai 79 Kai Taikai Koen Yoshishu, 29 March 2012 (29.03.2012), page 83</p>	1-9, 17-22

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 December, 2014 (11.12.14)

Date of mailing of the international search report  
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/004917

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yuki YAMADA et al., Electrochemical Lithium Intercalation into Graphite in Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolytes:Effect of Solvation Structure of Lithium Ion, Journal of Physical Chemistry C, 2010.06.14, Vol.114, pp.11680-11685	1-9, 17-22
X	WO 2007/125682 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0040] to [0050], [0026], [0018] & US 2009/0176164 A1 & CN 101385183 A & KR 10-2009-0004841 A	10-24

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0568, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/052, 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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 2006/115023 A1 (松下電器産業株式会社) 2006.11.02, [0015] [0049]-[0051] [0060]-[0071] & US 2009/0023074 A1 & EP 1879252 A1 & CN 101164189 A & KR 10-2007-0121034 A	1-9, 17-22
X	八重樫諒 他, 過剰リチウム塩添加による有機電解液の耐酸化性及び耐還元性向上, 電気化学会第79回大会講演要旨集, 2012.03.29, p.83	1-9, 17-22

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「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  11.12.2014	国際調査報告の発送日  22.12.2014
国際調査機関の名称及びあて先  日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）  青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4 X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Yuki YAMADA et al., Electrochemical Lithium Intercalation into Graphite in Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolytes:Effect of Solvation Structure of Lithium Ion, Journal of Physical Chemistry C, 2010.06.14, Vol.114, pp.11680-11685	1-9, 17-22
X	WO 2007/125682 A1 (松下電器産業株式会社) 2007.11.08, [0040]-[0050] [0026] [0018] & US 2009/0176164 A1 & CN 101385183 A & KR 10-2009-0004841 A	10-24