

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月15日(15.08.2024)



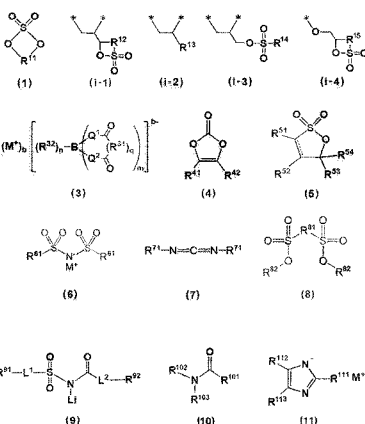
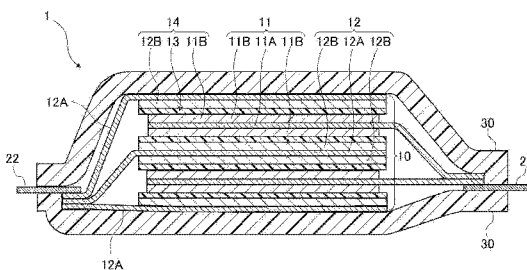
(10) 国際公開番号

WO 2024/167007 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004628
- (72) 発明者: 五行 由磨 (GOGYO, Yuma); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 永川 桂大 (NAGAKAWA, Keita); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 須黒 雅博 (SUGURO, Masahiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野木 栄信 (NOGI, Hidenobu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 江口 雅人 (EGUCHI, Masato); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大
- (22) 国際出願日: 2024年2月9日(09.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2023-018744 2023年2月9日(09.02.2023) JP
 特願 2023-040531 2023年3月15日(15.03.2023) JP
 特願 2023-104562 2023年6月26日(26.06.2023) JP

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR BATTERIES, LITHIUM SECONDARY BATTERY PRECURSOR, LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用非水電解液、リチウム二次電池前駆体、リチウム二次電池、及び、リチウム二次電池の製造方法



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte solution for batteries according to the present disclosure contains a compound (A) and a compound (B). The compound (A) is at least one selected from the group consisting of compounds (1) to (8). The compound (B) is at least one selected from the group consisting of compounds (9) to (11). R¹¹ denotes



WO 2024/167007 A1

西 仁志(ONISHI, Hitoshi); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 重松 明仁(SHIGEMATSU, Akihito); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 大路 優理香(OJI, Yurika); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

formula (i-1), formula (i-2), formula (i-3), or the like. Formula (i-3) denotes formula (i-4), etc. * denotes a bonding position. R^{12} , R^{15} , R^{31} , R^{81} , Q^1 , and Q^2 denote divalent groups. R^{13} , R^{14} , R^{32} , R^{41} , R^{42} , R^{51} to R^{54} , R^{61} , R^{62} , R^{71} , R^{82} , R^{91} , R^{92} , R^{101} to R^{103} , and R^{111} to R^{113} denote monovalent groups. M in formula (3), M in formula (6), and M in formula (11) denote alkali metals. b is 1 to 3. m is 1 to 4. n is 0 to 8. q is 0 or 1. L^1 and L^2 each denote a single bond or -O-.

(57) 要約: 本開示の電池用非水電解液は、化合物(A)と、化合物(B)と、を含有する。化合物(A)は、化合物(1)~(8)からなる群より選択される少なくとも1種である。化合物(B)は、化合物(9)~(11)からなる群より選択される少なくとも1種である。 R^{11} は、式(i-1)、式(i-2)又は式(i-3)等を表す。式(i-3)は、式(i-4)等を表す。*は、結合位置を表す。 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{31} 、 R^{81} 、 Q^1 、及び Q^2 は、2価の基を表す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} ~ R^{54} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{71} 、 R^{82} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{101} ~ R^{103} 、及び R^{111} ~ R^{113} は、1価の基を表す。式(3)のM、式(6)の及び式(11)のMはアルカリ金属を表す。bは1~3を表す。mは1~4を表す。nは0~8を表す。qは0又は1を表す。 L^1 及び L^2 は、単結合又は-O-を表す。

明 細 書

発明の名称：

電池用非水電解液、リチウム二次電池前駆体、リチウム二次電池、及び、
リチウム二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、電池用非水電解液、リチウム二次電池前駆体、リチウム二次電池、及び、リチウム二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電池用非水電解液に関し、様々な検討がなされている。

例えば、特許文献1には、リン酸鉄リチウムを含む正極活物質を含む電池が開示されている。

[0003] 特許文献1：特許第5317390号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] リチウムイオン二次電池の評価項目は、近年多岐にわたっている。例えば高温環境下で保存した後の抵抗値や容量維持率、SOC (State of Charge) 中程度以下の領域（例えば、SOC50%の領域。以下同じ。）での抵抗値等も改善の余地を残す重要な評価項目である。

[0005] 本開示の一態様の目的は、リチウムイオン二次電池の種々の特性を改善すること、より具体的には高温保存後の容量維持率を向上させること、又はSOCが中程度以下の領域での電池の抵抗を低減させることができる非水電解液を提供することである。

本開示の別の態様の目的は、電池用非水電解液を備えるリチウム二次電池であって、高温保存後の容量維持率を向上された、又はSOCが中程度以下の領域での電池の抵抗が低減されたリチウム二次電池、並びに、このリチウム二次電池を製造できる、リチウム二次電池の製造方法及びリチウム二次電池前駆体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

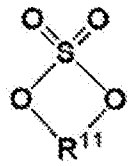
<1> 化合物(A)と、化合物(B)と、を含有し、

前記化合物(A)が、下記式(1)で表される化合物(1)と、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である化合物(2)と、下記式(3)で表される化合物(3)と、下記式(4)で表される化合物(4)と、下記式(5)で表される化合物(5)と、下記式(6)で表される化合物(6)と、下記式(7)で表される化合物(7)と、下記式(8)で表される化合物(8)と、からなる群より選択される少なくとも1種であり、

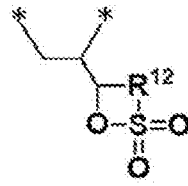
前記化合物(B)が、下記式(9)で表される化合物(9)と、下記式(10)で表される化合物(10)と、下記式(11)で表される化合物(11)と、からなる群より選択される少なくとも1種である、電池用非水電解液。

[0007]

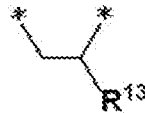
[化1]



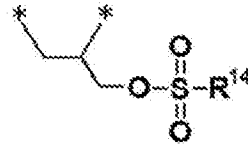
(1)



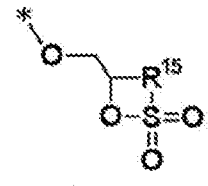
(i-1)



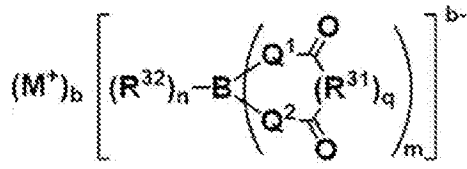
(i-2)



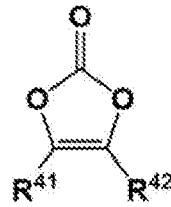
(i-3)



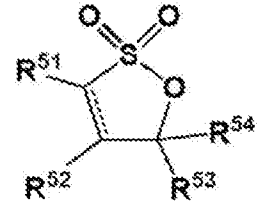
(i-4)



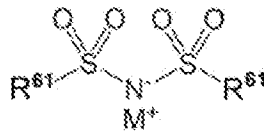
(3)



(4)



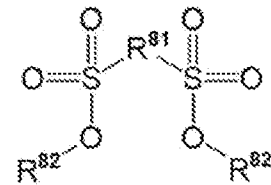
(5)



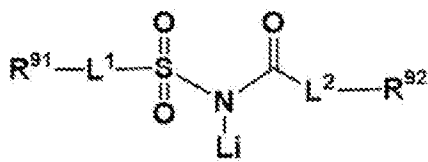
(6)



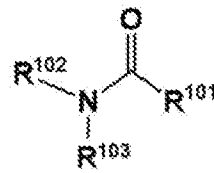
(7)



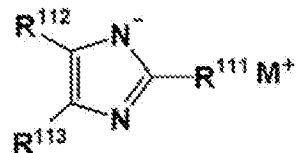
(8)



(9)



(10)



(11)

[0008] [式(1)中、

R¹¹は、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、式(i-1)で表される基、式(i-2)で表される基、又は式(i-3)で表される基を表し、

式(i-1)中、R¹²は、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-2) 中、 R^{13} は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、又は水素原子を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-3) 中、 R^{14} は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は式 (i-4) で表される基を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-4) 中、 R^{15} は、酸素原子、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し、*は、結合位置を表す。

式 (3) 中、

Mは、アルカリ金属を表し、

bは、1～3の整数を表し、

mは、1～4の整数を表し、

nは、0～8の整数を表し、

qは、0又は1を表し、

R^{31} は、炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6～20 のアリーレン基、又は炭素数 6～20 のハロゲン化アリーレン基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでもよく、qが1でmが2～4の場合にはm個の R^{31} はそれぞれが結合していてもよい。）を表し、

R^{32} は、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、又は炭素数 6～20 のハロゲン化アリール基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでもよく、nが2～8の場合はn個の R^{32} はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。）を表し、

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-CH_2-$ を表す。

式 (4) 中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～3 の炭化水素基、又は炭素数 1～3 のフッ化炭化水素基を表す。

式 (5) 中、 $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭

素数 1～3 の炭化水素基、又は炭素数 1～3 のフッ化炭化水素基を表し、実線と点線の二重線とは、単結合又は二重結合を表す。

式 (6) 中、 R^{61} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は炭素数 1～6 のフッ化炭化水素基を表し、

M は、アルカリ金属を表す。

式 (7) 中、 R^{71} は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 の炭化水素基、又は炭素数 3～18 のトリアルキルシリル基を表す。

式 (8) 中、 R^{81} は、炭素数 1～10 のアルキレン基、又は炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基を表し、

R^{82} は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 の炭化水素基、又は炭素数 1～10 のハロゲン化炭化水素基を表す（但し、2つの R^{82} は、互いに連結して、炭素数 1～10 の2価の炭化水素基、又は炭素数 1～10 の2価のハロゲン化炭化水素基を形成していてもよい）。

式 (9) 中、

R^{91} 及び R^{92} は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 のアルキル基（前記アルキル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。

）、炭素数 2～10 のアルケニル基（前記アルケニル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。）

）、炭素数 2～10 のアルキニル基（前記アルキニル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。）

）、アリール基（前記アリール基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は炭素数 1～6 のアルキル基で置換されてもよい。）

）、又はハロゲン原子を表し、
 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合又は $-O-$ を表す。

式 (10) 中、 $R^{101} \sim R^{103}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1～10 の炭化水素基を表す。

式 (11) 中、

R^{111} は、水素原子、炭素数 1～10 の炭化水素基、又は炭素数 1～10 のフッ化炭化水素基を表し

R¹¹²及びR¹¹³は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、炭素数1～6の炭化水素基、シアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基、又は炭素数1～6のハロゲン化炭化水素基を表し（但し、R¹¹²及びR¹¹³の少なくとも一方は、シアノ基又はシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基である。）、Mは、アルカリ金属を表す。]

<2> 前記化合物(A)が、前記化合物(2)と、前記化合物(3)、前記化合物(4)、前記化合物(4)、前記化合物(5)、前記化合物(6)、前記化合物(7)、及び前記化合物(8)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、

前記化合物(B)が、前記化合物(9)からなる、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<3> 前記化合物(A)が、前記化合物(1)と、前記化合物(2)、前記化合物(3)、前記化合物(4)、前記化合物(5)、前記化合物(6)、前記化合物(7)、及び前記化合物(8)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、

前記化合物(B)が、前記化合物(9)からなる、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<4> 前記化合物(A)が、前記化合物(1)、からなり、

前記化合物(B)が、前記化合物(9)と、前記化合物(10)及び前記化合物(11)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなる、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<5> 前記化合物(A)が、前記化合物(5)を含む、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<6> 前記化合物(A)が、前記化合物(7)を含む、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<7> 前記化合物(A)が、前記化合物(8)を含む、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<8> リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含むリチウム二次電池に

用いられる、前記<1>に記載の電池用非水電解液。

<9> 前記化合物(A)が、前記化合物(1)、前記化合物(2)、前記化合物(3)、及び前記化合物(4)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、

前記化合物(B)が、前記化合物(9)及び前記化合物(10)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなる、前記<8>に記載の電池用非水電解液。

<10> ケースと、

前記ケースに收容された、正極、負極、セパレータ、及び電解液と、を備え、

前記正極が、リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含み、

前記電解液が、前記<1>~<9>のいずれか1つに記載の電池用非水電解液である、リチウム二次電池前駆体。

<11> 前記<10>に記載のリチウム二次電池前駆体に対し、充電及び放電を施して得られたリチウム二次電池。

<12> 前記<10>に記載のリチウム二次電池前駆体を準備する工程と、

前記リチウム二次電池前駆体に対して、充電及び放電を施す工程と、を含む、リチウム二次電池の製造方法。

発明の効果

[0009] 本開示の一態様によれば、リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含む電池の保存時の容量維持率を向上させることができる電池用非水電解液が提供される。

本開示の別の態様によれば、リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含む正極と、電池用非水電解液と、を備えるリチウム二次電池であって、保存時の容量維持率が向上されたリチウム二次電池、並びに、このリチウム二次電池を製造できる、リチウム二次電池の製造方法及びリチウム二次電池前駆体が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示のリチウム二次電池前駆体の一例であるラミネート型電池を示す概略断面図である。

[図2]本開示のリチウム二次電池前駆体の別の一例であるコイン型電池を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

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

本明細書において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0012] [電池用非水電解液]

本開示の電池用非水電解液（以下、単に「非水電解液」ともいう）は、化合物（A）と、化合物（B）と、を含有する。

化合物（A）は、後述の式（1）で表される化合物（1）と、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である化合物（2）と、後述の式（3）で表される化合物（3）と、後述の式（4）で表される化合物（4）と、後述の式（5）で表される化合物（5）と、下記式（6）で表される化合物（6）と、下記式（7）で表される化合物（7）と、下記式（8）で表される化合物（8）と、からなる群より選択される少なくとも1種である。

化合物（B）は、後述の式（9）で表される化合物（9）と、後述の式（10）で表される化合物（10）と、後述の式（11）で表される化合物（11）と、からなる群より選択される少なくとも1種である。非水電解液は、リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含むリチウム二次電池（例えば、

後述する本開示のリチウム二次電池) に用いられることが好ましい。

[0013] 前述のとおり、本発明者等の検討の結果、リチウム二次電池の高温保存後の容量維持率、又はSOC (State of Charge) 中程度以下の領域 (例えば、SOC 50%の領域。以下同じ。) での抵抗を低減させる余地があることが判明した。本開示の非水電解液によれば、高温保存後の容量維持率を向上させること、又はSOCが中程度以下の領域での電池の抵抗を低減させることができる。その理由は、本開示の非水電解液が化合物(A) と化合物(B) とを含有することによって、電極保護効果に優れる被膜、又はSOCが中程度以下の領域で抵抗の低い被膜が、電極表面に形成されるためと考えられる。

[0014] <化合物(A)>

本開示の非水電解液は、化合物(A) を含有する。

化合物(A) は、後述の式(1) で表される化合物(1) と、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である化合物(2) と、後述の式(3) で表される化合物(3) と、後述の式(4) で表される化合物(4) と、後述の式(5) で表される化合物(5) と、後述の式(6) で表される化合物(6) と、後述の式(7) で表される化合物(7) と、後述の式(8) で表される化合物(8) と、からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0015] 化合物(A) の含有量(2種以上の場合には総含有量) は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%~5.0質量%、より好ましくは0.05質量%~3.0質量%、さらに好ましくは0.10質量%~2.5質量%、さらに好ましくは0.10質量%~2.0質量%である。

[0016] なお、実際にリチウム二次電池を解体して採取した非水電解液を分析した際、化合物(A) の量が、非水電解液への添加量と比較して減少している場合がある。この場合であっても、リチウム二次電池から取り出した非水電解液中に少量でも化合物(A) が検出されれば、そのリチウム二次電池の電解液は、本開示の非水電解液の範囲に含まれる。

後述の化合物（B）についても同様である。

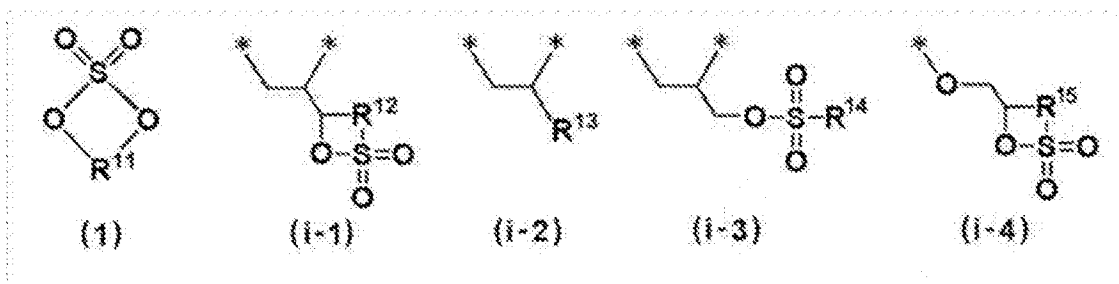
[0017] 本開示の非水電解液において、化合物（B）の含有質量に対する化合物（A）の含有質量の比（以下、「含有質量比〔化合物（A）／化合物（B）〕」ともいう）は、好ましくは0.10～1.0、より好ましくは0.10～5.0、更に好ましくは0.10～2.0、更に好ましくは0.10～1.5、更に好ましくは0.10以上1.0未満、更に好ましくは0.10～0.90である。

[0018] 以下、化合物（A）の選択肢である、化合物（1）～化合物（8）について説明する。

[0019] （式（1）で表される化合物（1））

本開示の非水電解液において、化合物（A）の選択肢の一つである化合物（1）は、下記式（1）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0020] [化2]



[0021] 式（1）中、

R¹¹は、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、式（i-1）で表される基、式（i-2）で表される基、又は式（i-3）で表される基を表し、

*は、結合位置を表し、

式（i-1）中、R¹²は、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し、*は、結合位置を表し、

、

式（i-2）中、R¹³は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニ

ル基、又は水素原子を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-3) 中、 R^{14} は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は式 (i-4) で表される基を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-4) 中、 R^{15} は、酸素原子、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し、*は、結合位置を表す

。

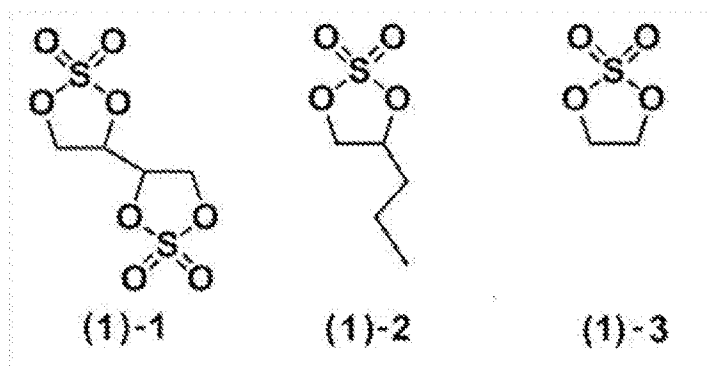
[0022] 式 (1) 中、 R^{11} は、式 (i-1) で表される基又は式 (i-2) で表される基であることが好ましい。

[0023] 式 (i-1) 中、 R^{12} は、炭素数 1～3 のアルキレン基、炭素数 1～3 のアルケニレン基、又はオキシメチレン基であることが好ましく、オキシメチレン基であることがより好ましい。

式 (i-2) 中、 R^{13} は、炭素数 1～3 のアルキル基、又は炭素数 2～3 のアルケニル基であることが好ましく、プロピル基であることがより好ましい。

[0024] 化合物 (1) の具体例としては、下記化合物 (1) - 1、下記化合物 (1) - 2 又は下記化合物 (1) - 3 が挙げられ、下記化合物 (1) - 1 が特に好ましい。

[0025] [化3]



[0026] 化合物 (A) が化合物 (1) を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物 (1) の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは 0.01 質量%～5.0 質量%、より好ましくは 0.05 質量%～3.0 質量%、更に好ましくは 0.10 質量%～1.5 質量%、更に好ましくは 0.10 質量%～1

． 0 質量%である。

[0027] 化合物（A）は、化合物（1）を含むことが好ましい。

詳細には、化合物（A）は、

化合物（1）からなるか、又は、

化合物（1）と、化合物（2）、化合物（3）、化合物（4）、及び化合物（5）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなることが好ましい。

化合物（A）は、化合物（1）と、化合物（2）、化合物（3）、化合物（4）、及び化合物（5）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなることがより好ましい。

[0028] 化合物（A）中に占める化合物（1）の割合は、好ましくは50質量%～100質量%、より好ましくは60質量%～100質量%、更に好ましくは70質量%～90質量%である。

[0029] （式（2）で表される化合物（2））

本開示の非水電解液において、化合物（A）の選択肢の一つである化合物（2）は、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である。

後述の実施例における「化合物（2）-1」は、ジフルオロリン酸リチウムである。

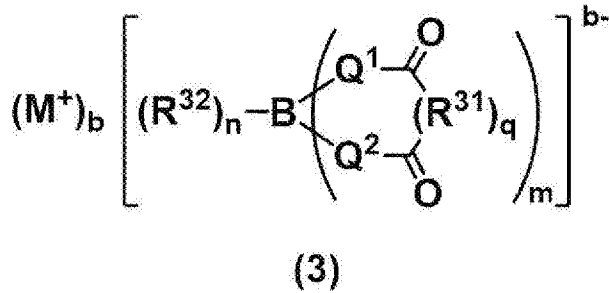
[0030] 化合物（A）が化合物（2）を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物（2）の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、更に好ましくは0.10質量%～1.5質量%、更に好ましくは0.10質量%～1.0質量%である。

[0031] （式（3）で表される化合物（3））

化合物（A）の選択肢の一つである化合物（3）は、下記式（3）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0032]

[化4]



[0033] 式(3)中、

Mは、アルカリ金属を表し、

bは、1～3の整数を表し、

mは、1～4の整数を表し、

nは、0～8の整数を表し、

qは、0又は1を表し、

R³¹は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでもよく、qが1でmが2～4の場合にはm個のR³¹はそれぞれが結合していてもよい。）を表し、

R³²は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリール基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでもよく、nが2～8の場合はn個のR³²はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。）を表し、

Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、-O-又は-CH₂-を表す。

[0034] Mは、アルカリ金属である。

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、Mは、リチウムであることが好ましい。

bは、アニオンの価数及びカチオンの個数を表す。bは、1～3の整数であり、1であることが好ましい。bが3以下であれば、アニオン化合物の塩

が混合有機溶媒に溶解しやすい。

m 及び n の各々は、配位子の数に関係する値である。 m 及び n の各々は、 M の種類によって決まる。 m は、1～4の整数である。 n は、0～8の整数である。

q は、0又は1である。 q が0の場合、キレートリングが五員環となり、 q が1の場合、キレートリングが六員環となる。

R^{31} は、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は炭素数6～20のハロゲン化アリーレン基を表す。これらのアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基又はハロゲン化アリーレン基は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよい。具体的には、これらの基の水素原子の代わりに、置換基を含んでもよい。置換基としては、ハロゲン原子、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、又は水酸基が挙げられる。これらの基の炭素元素の代わりに、窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子が導入された構造であってもよい。 q が1で m が2～4である場合、 m 個の R^{31} はそれぞれが結合していてもよい。そのような例としては、エチレンジアミン四酢酸のような配位子を挙げることができる。

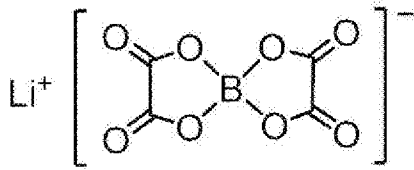
R^{32} は、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン化アリール基を表す。これらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基又はハロゲン化アリール基は、 R^{31} と同様に、その構造中に置換基、ヘテロ原子を含んでいてもよく、 n が2～8のときには n 個の R^{32} は、それぞれ結合して環を形成してもよい。 R^{32} としては、電子吸引性の基が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-CH_2-$ を表す。つまり、配位子はこれら Q^1 及び Q^2 を介して B （ホウ素原子）に結合することになる。

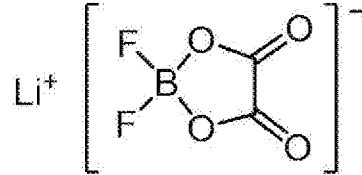
[0035] 化合物(3)の具体例としては、下記化合物(3)-1及び下記化合物(

3) - 2 が挙げられ、下記化合物 (3) - 1 が特に好ましい。

[0036] [化5]



(3)-1



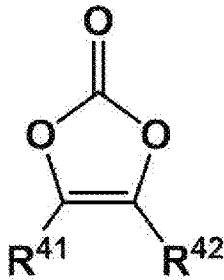
(3)-2

[0037] 化合物 (A) が化合物 (3) を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物 (3) の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは 0.01 質量% ~ 5.0 質量%、より好ましくは 0.05 質量% ~ 3.0 質量%、更に好ましくは 0.10 質量% ~ 1.5 質量%、更に好ましくは 0.10 質量% ~ 1.0 質量% である。

[0038] (式 (4) で表される化合物 (4))

化合物 (A) の選択肢の一つである化合物 (4) は、下記式 (4) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である。

[0039] [化6]



(4)

[0040] 式 (4) 中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基、又は炭素数 1 ~ 3 のフッ化炭化水素基を表す。

[0041] 式 (4) 中、 R^{41} 及び R^{42} で表される炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐及び/又は環構造を有する炭化水素基であってもよい。

R^{41} 及び R^{42} で表される炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基としては、アルキル基又はアリール基が好ましく、アルキル基が更に好ましい。

R^{41} 及び R^{42} で表される炭素数1～6の炭化水素基の炭素数としては、1～3が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。

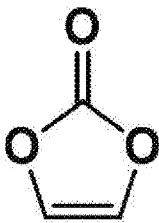
[0042] 式(4)中、 R^{51} 又は R^{52} で表される炭素数1～6のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐及び／又は環構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

R^{51} 又は R^{52} で表される炭素数1～6のフッ化炭化水素基の炭素数としては、1～3が好ましく、1又は2がより好ましく、1が特に好ましい。

[0043] 化合物(4)の具体例としては、国際公開第2020/121850号の段落0062に記載されている化合物群が挙げられる。

化合物(4)としては、下記化合物(4)-1が特に好ましい。

[0044] [化7]



(4)-1

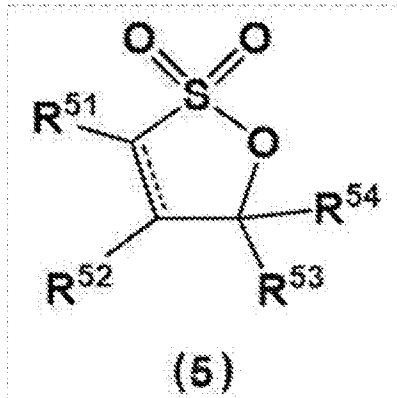
[0045] 化合物(A)が化合物(4)を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物(4)の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、更に好ましくは0.10質量%～1.5質量%、更に好ましくは0.10質量%～1.0質量%である。

[0046] (式(5)で表される化合物(5))

化合物(A)の選択肢の一つである化合物(5)は、下記式(5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0047]

[化8]



[0048] 式(5)中、 $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～3の炭化水素基、又は炭素数1～3のフッ化炭化水素基を表し、実線と点線の二重線は、単結合又は二重結合を表す。

[0049] 式(5)中、 $R^{51} \sim R^{54}$ で表される炭素数1～3の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有する炭化水素基であってもよい。

$R^{51} \sim R^{54}$ で表される炭素数1～3の炭化水素基としては、炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、炭素数が1又は2のアルキル基がより好ましく、炭素数が1のアルキル基がさらに好ましい。

[0050] 式(5)中、 $R^{51} \sim R^{54}$ で表される炭素数1～3のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

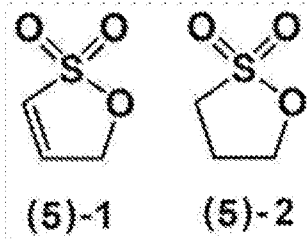
$R^{51} \sim R^{54}$ で表される炭素数1～3のフッ化炭化水素基としては、炭素数が1～3のフッ化アルキル基が好ましく、炭素数が1又は2のフッ化アルキル基がより好ましく、炭素数が1のフッ化アルキル基がさらに好ましい。

[0051] 化合物(5)の具体例としては、国際公開第2020/121850号の段落0085に記載されている化合物群が挙げられる。

化合物(5)としては、下記化合物(5)-1、又は下記化合物(5)-2が特に好ましい。

[0052]

[化9]

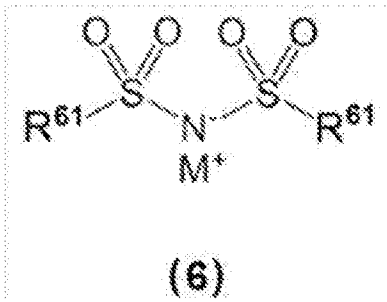


[0053] 化合物 (A) が化合物 (5) を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物 (5) の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは 0.01 質量% ~ 5.0 質量%、より好ましくは 0.05 質量% ~ 3.0 質量%、更に好ましくは 0.10 質量% ~ 1.5 質量%、更に好ましくは 0.10 質量% ~ 1.0 質量% である。

[0054] (式 (6) で表される化合物 (6))

化合物 (A) の選択肢の一つである化合物 (6) は、下記式 (6) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である。

[0055] [化10]



[0056] 式 (6) 中、 R^{61} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のフッ化炭化水素基を表し、 M は、アルカリ金属を表す。

[0057] 式 (6) 中、 R^{61} で表される炭素数 1 ~ 3 のフッ化炭化水素基は、直鎖のフッ化炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有するフッ化炭化水素基であってもよい。

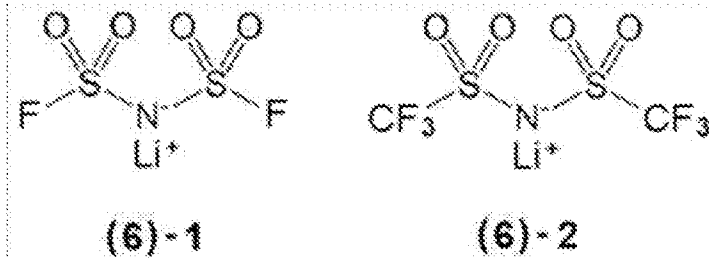
R^{61} としては、フッ素原子 (フルオロ基、 $-F$)、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$)、ペンタフルオロエチル基 ($-CF_2CF_3$) がさらに好ましい。

[0058] M は、アルカリ金属であるが、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、 M は、リチウムであることが好ま

しい。

[0059] 化合物(6)としては、下記化合物(6)-1、下記化合物(6)-2が特に好ましい。

[0060] [化11]

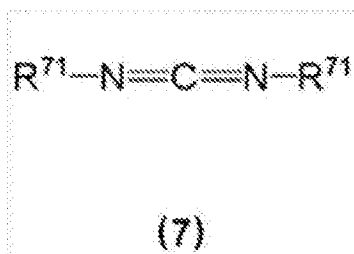


[0061] 化合物(A)が化合物(6)を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物(6)の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%~5.0質量%、より好ましくは0.05質量%~3.0質量%、更に好ましくは0.10質量%~1.5質量%、更に好ましくは0.10質量%~1.0質量%である。

[0062] (式(7)で表される化合物(7))

化合物(A)の選択肢の一つである化合物(7)は、下記式(7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0063] [化12]



[0064] 式(7)中、 R^{71} は、それぞれ独立に、炭素数1~10の炭化水素基、又は炭素数3~18のトリアルキルシリル基を表す。

[0065] 式(7)中、 R^{71} で表される炭素数1~10の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有する炭化水素基、環状構造を有する炭化水素基であってもよい。

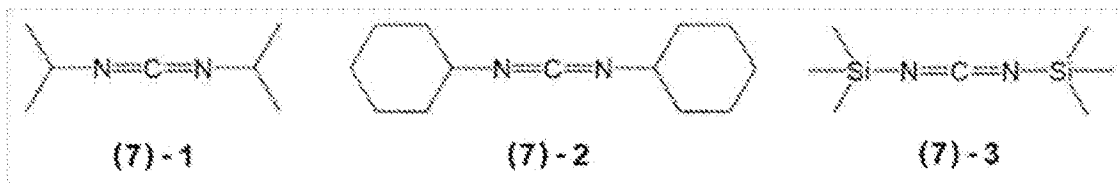
R^{71} で表される炭素数1~10の炭化水素基としては、炭素数が1~8の

アルキル基が好ましい。

[0066] 式(7)中、 R^{71} で表される炭素数3~18のトリアルキルシリル基は、トリメチルシリル基($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルシリル基($-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、トリ t -ブチルシリル基($-\text{Si}(t\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、トリフェニルシリル基($-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)が好ましい。

[0067] 化合物(7)のとしては、下記化合物(7)-1、下記化合物(7)-2、下記化合物(7)-3が特に好ましい。

[0068] [化13]

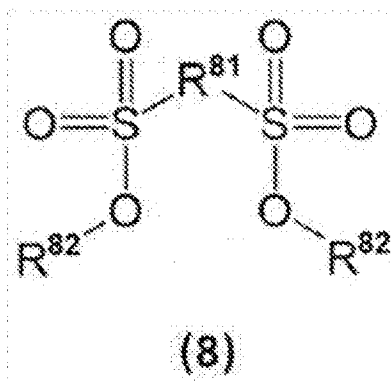


[0069] 化合物(A)が化合物(7)を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物(7)の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%~5.0質量%、より好ましくは0.05質量%~3.0質量%、更に好ましくは0.10質量%~1.5質量%、更に好ましくは0.10質量%~1.0質量%である。

[0070] (式(8)で表される化合物(8))

化合物(A)の選択肢の一つである化合物(8)は、下記式(8)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0071] [化14]



[0072] 式(8)中、 R^{81} は、炭素数1~10のアルキレン基、又は炭素数1~1

0のハロゲン化アルキレン基を表し、 R^{82} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基、又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表す（但し、2つの R^{82} は、互いに連結して、炭素数1～10の2価の炭化水素基、又は炭素数1～10の2価のハロゲン化炭化水素基を形成していてもよい）。

[0073] 式(8)中、 R^{81} で表される炭素数1～10のアルキレン基は、直鎖のアルキレン基であってもよいし、分岐構造を有するアルキレン基であってもよい。

R^{81} で表される炭素数1～10のアルキレン基としては、炭素数が1～3のアルキレン基が好ましく、炭素数が1又は2のアルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

[0074] 式(8)中、 R^{81} で表される炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基は、直鎖のハロゲン化アルキレン基であってもよいし、分岐構造を有するハロゲン化アルキレン基であってもよい。

R^{81} で表される炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基としては、炭素数が1～3のハロゲン化アルキレン基が好ましく、炭素数が1又は2のハロゲン化アルキレン基がより好ましく、ジフルオロメチレン基が特に好ましい。

[0075] 式(8)中、 R^{82} で表される炭素数1～10の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有する炭化水素基であってもよい。

R^{82} で表される炭素数1～10の炭化水素基としては、炭素数が1～3の炭化水素基が好ましく、炭素数が1又は2の炭化水素基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0076] 式(8)中、 R^{82} で表される炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基は、直鎖のハロゲン化炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有するハロゲン化炭化水素基であってもよい。

R^{82} で表される炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数が1～3のハロゲン化炭化水素基が好ましく、炭素数が1又は2のハロゲン

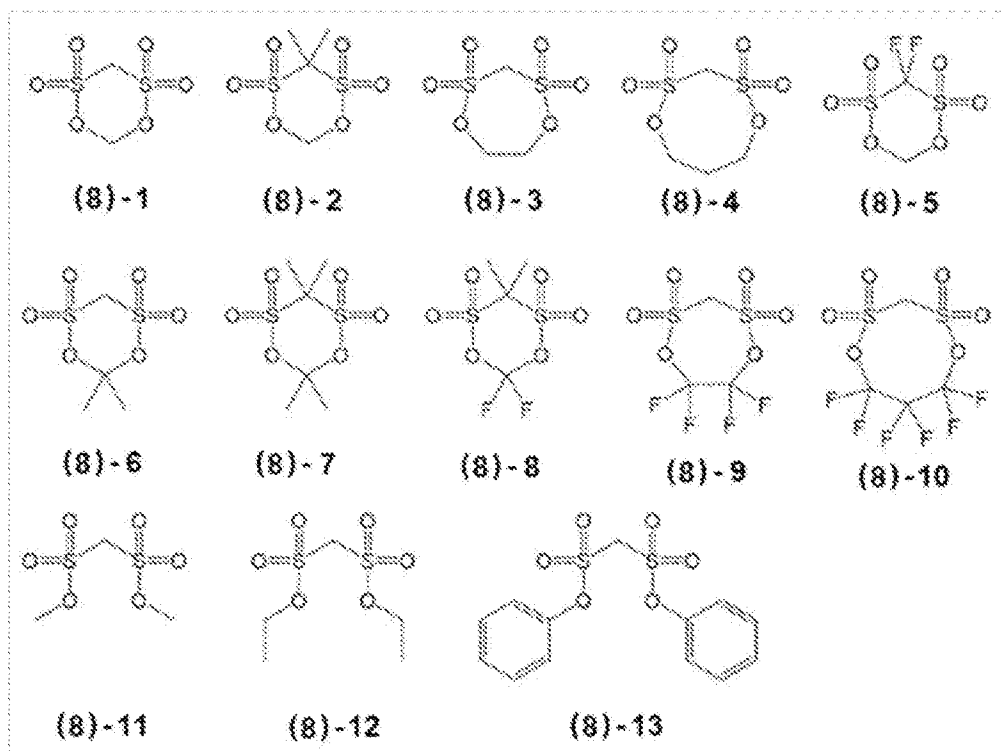
化炭化水素基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

[0077] 式(8)中、2つの R^{82} が、互いに連結して、炭素数1~10の2価の炭化水素基、又は炭素数1~10の2価のハロゲン化炭化水素基を形成している場合、2つのオキサ基(-O-)に挟まれる炭素数1~10の2価の炭化水素基又は炭素数1~10の2価のハロゲン化炭化水素基は、直鎖の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基であっても、分岐構造を有する炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基であってもよい。

[0078] 式(8)中、2つの R^{82} が、互いに連結して、炭素数1~10の2価の炭化水素基、又は炭素数1~10の2価のハロゲン化炭化水素基を形成している場合、2つのオキサ基(-O-)に挟まれる炭素数1~10の2価の炭化水素基又は炭素数1~10の2価のハロゲン化炭化水素基は、メチレン基、ジフルオロメチレン基、エチレン基、テトラフルオロエチレン基が好ましい。

[0079] 化合物(8)の具体例としては、下記化合物(8)-1~下記化合物(8)-13が挙げられ、下記化合物(8)-1が特に好ましい。

[0080] [化15]



[0081] 化合物（A）が化合物（8）を含む場合、非水電解液の全量に対する化合物（8）の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、更に好ましくは0.10質量%～1.5質量%、更に好ましくは0.10質量%～1.0質量%である。

[0082] <化合物（B）>

本開示の非水電解液は、化合物（B）を含有する。

化合物（B）は、後述の式（9）で表される化合物（9）と、後述の式（10）で表される化合物（10）と、後述の式（11）で表される化合物（11）と、からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0083] 化合物（B）の含有量（2種以上の場合には総含有量）の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、さらに好ましくは0.10質量%～1.5質量%、特に好ましくは0.20質量%～1.5質量%である。

含有質量比〔化合物（A）／化合物（B）〕の好ましい範囲については前述したとおりである。

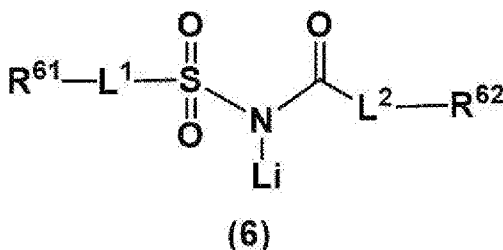
[0084] 以下、化合物（B）の選択肢である、化合物（9）～化合物（11）について説明する。

[0085] （式（9）で表される化合物（9））

化合物（B）の選択肢の一つである化合物（9）は、下記式（9）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

化合物（9）は、リチウム（N-カルボニル）スルホンアミド化合物に包含される。

[0086] [化16]



[0087] 式(9)中、

R^{91} 及び R^{92} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基(前記アルキル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)、炭素数2～10のアルケニル基(前記アルケニル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)、炭素数2～10のアルキニル基(前記アルキニル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)、アリール基(前記アリール基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、又は炭素数1～6のアルキル基で置換されてもよい。)、又はハロゲン原子を表し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合又は-O-を表す。

[0088] 式(9)中、 R^{91} 及び R^{92} の各々で表される「炭素数1～10のアルキル基」は、炭素数1以上10以下である、直鎖、又は分岐鎖のアルキル基である。「炭素数1～10のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。これらの中でも、「炭素数1～10のアルキル基」は、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

「炭素数1～10のアルキル基」の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

「炭素数1～10のアルキル基」において、ハロゲン原子に置換される水素原子の数は、特に限定されず、アルキル基の炭素数に応じて適宜選択され、1個～7個が好ましい。

[0089] 式(9)中、 R^{91} 及び R^{92} の各々で表される「炭素数2～10のアルケニ

ル基」は、炭素数2以上10以下である、直鎖、又は分岐鎖のアルケニル基である。「炭素数2～10のアルケニル基」としては、ビニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でも、「炭素数2～10のアルケニル基」は、炭素数2～6のアルケニル基が好ましく、炭素数2～3のアルケニル基がより好ましい。

「炭素数2～10のアルケニル基」の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

「炭素数2～10のアルケニル基」において、ハロゲン原子に置換される水素原子の数は、特に限定されず、アルケニル基の炭素数に応じて適宜選択され、1個～7個が好ましい。

[0090] 式(9)中、 R^{91} 及び R^{92} の各々で表される「炭素数2～10のアルキニル基」は、炭素数2以上10以下である、直鎖、又は分岐鎖のアルキニル基である。「炭素数2～10のアルキニル基」としては、エチニル基、プロパルギル基(2-プロピニル基)、2-ブチニル基、3-ブチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基等が挙げられる。これらの中でも、「炭素数2～10のアルキニル基」は、炭素数2～6のアルキニル基が好ましく、炭素数2～3のアルキニル基がより好ましい。

「炭素数2～10のアルキニル基」の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

「炭素数2～10のアルキニル基」において、ハロゲン原子に置換される

水素原子の数は、特に限定されず、アルキニル基の炭素数に応じて適宜選択され、1個～7個が好ましい。

[0091] 式(9)中、 R^{91} 及び R^{92} の各々で表される「アリアル基」としては、フェニル基又はナフチル基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0092] 式(9)中、 R^{91} 及び R^{92} の各々で表される「アリアル基」の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、又は炭素数1～6のアルキル基で置換されてもよい。

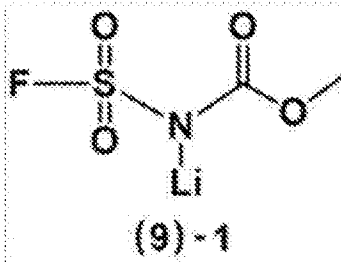
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が特に好ましい。「アリアル基」において、ハロゲン原子に置換される水素原子の数は、特に限定されず、1個～5個が好ましい。

炭素数1～6のアルコキシ基は、アルキル基が直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい。炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6のアルコキシ基は、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基がより好ましい。「アリアル基」において、炭素数1～6のアルコキシ基に置換される水素原子の数は、特に限定されず、1個～3個が好ましい。

炭素数1～6のアルキル基は、直鎖、分岐、及び環状のいずれでもよい。炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6のアルキル基は、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基、及びエチル基がより好ましい。「アリアル基」において、炭素数1～6のアルキル基に置換される水素原子の数は、特に限定されず、1個～3個が好ましい。

- [0093] 式(9)中、 R^{91} 及び R^{92} の各々で表される「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が特に好ましい。
- [0094] 式(9)中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合又は $-O-$ を表す。
- [0095] 式(9)中、 L^1 及び L^2 の組み合わせとして、好ましくは、 L^1 が $-O-$ であり L^2 が単結合又は $-O-$ である組み合わせ、又は、 L^2 が $-O-$ であり L^1 が単結合又は $-O-$ である組み合わせであり、より好ましくは、 L^2 が $-O-$ であり L^1 が単結合又は $-O-$ である組み合わせであり、特に好ましくは、 L^2 が $-O-$ であり L^1 が単結合である組み合わせである。
- [0096] 式(9)中、 R^{92} 及び L^2 の組み合わせとして、好ましくは、 R^{92} が、炭素数1~3のアルキル基(前記アルキル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)であり、 L^2 が $-O-$ である組み合わせである。
- [0097] 式(9)中、 R^{91} 及び L^1 の組み合わせとして、好ましくは、 R^{91} がハロゲン原子であり、 L^1 が単結合である組み合わせであり、より好ましくは、 R^{91} がフッ素原子であり、 L^1 が単結合である組み合わせである。
- [0098] 化合物(9)の具体例としては、国際公開第2022/196230号の段落0206~0418に記載されている化合物群が挙げられる。
- [0099] 化合物(9)としては、下記化合物(9)-1が特に好ましい。
化合物(9)-1の合成方法については、国際公開第2022/196230号の段落0389~0391(合成例42における「リチウムフルオロスルホニルメトキシカルボニルアミド[合成化合物(1-42)]」の記載)を参照できる。

[0100] [化17]



[0101] 化合物（B）が化合物（9）を含む場合、化合物（9）の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、さらに好ましくは0.10質量%～1.5質量%、特に好ましくは0.20質量%～1.5質量%である。

[0102] 化合物（B）は、化合物（9）を含むことが好ましい。

詳細には、化合物（B）は、

化合物（9）からなるか、又は、

化合物（9）と、化合物（10）及び化合物（11）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなることが好ましい。

化合物（A）は、化合物（9）と、化合物（10）及び化合物（11）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなることがより好ましい。

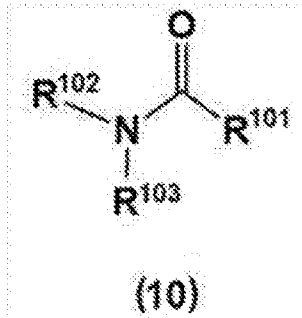
[0103] 化合物（B）中に占める化合物（9）の割合は、好ましくは10質量%～100質量%、より好ましくは20質量%～100質量%、更に好ましくは30質量%～100質量%、更に好ましくは40質量%～90質量%である。

[0104] (式（10）で表される化合物（10）)

化合物（B）の選択肢の一つである化合物（10）は、下記式（10）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0105]

[化18]



[0106] 式(10)中、 $R^{101} \sim R^{103}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10の炭化水素基を表す。

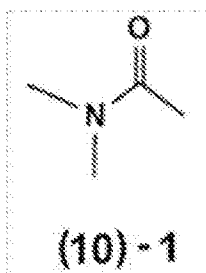
[0107] $R^{101} \sim R^{103}$ で表される炭素数1～10の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有する炭化水素基であってもよい。

$R^{101} \sim R^{103}$ で表される炭素数1～10の炭化水素基として、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、更に好ましくは炭素数1～3のアルキル基、更に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基、更に好ましくは炭素数1のアルキル基(即ち、メチル基)である。

[0108] $R^{101} \sim R^{103}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基(好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、更に好ましくは炭素数1～3のアルキル基、更に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基、更に好ましくは炭素数1のアルキル基(即ち、メチル基))であることが好ましい。

[0109] 化合物(10)としては、下記化合物(10)-1が特に好ましい。

[0110] [化19]



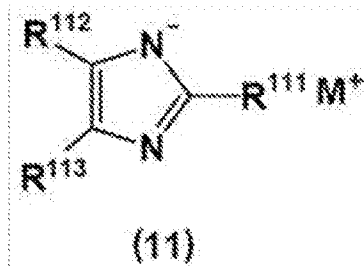
[0111] 化合物(B)が化合物(10)を含む場合、化合物(10)の含有量は、

非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、さらに好ましくは0.10質量%～1.5質量%、特に好ましくは0.20質量%～1.5質量%である。

[0112] (式(11)で表される化合物(11))

化合物(B)の選択肢の一つである化合物(11)は、下記式(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。

[0113] [化20]



[0114] 式(11)中、

R^{111} は、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、又は炭素数1～10のフッ化炭化水素基を表し

R^{112} 及び R^{113} は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、炭素数1～6の炭化水素基、シアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基、又は炭素数1～6のハロゲン化炭化水素基を表し(但し、 R^{112} 及び R^{113} の少なくとも一方は、シアノ基又はシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基である。)、

Mは、アルカリ金属を表す。

R^{111} で表される炭素数1～10の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有する炭化水素基であってもよい。

R^{111} で表される炭素数1～10の炭化水素基として、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、更に好ましくは炭素数1～3のアルキル基、更に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基、更に好ましくは炭素数1のアルキル基(即ち、メチル基)である。

[0115] R^{111} で表される炭素数1～10のフッ化炭化水素基は、炭素数1～10の炭化水素基中の少なくとも1つの水素原子を、フッ素原子に置き換えた構造

を有する基である。

R¹¹¹で表される炭素数1～10のフッ化炭化水素基のベースとなる上記炭素数1～10の炭化水素基の好ましい態様は、前述したR¹¹¹で表される炭素数1～10の炭化水素基の好ましい態様と同様である。

[0116] R¹¹¹は、炭素数1～10のフッ化炭化水素基（好ましくは炭素数1～10のフッ化アルキル基、より好ましくは炭素数1～6のフッ化アルキル基、更に好ましくは炭素数1～3のフッ化アルキル基、更に好ましくは炭素数1又は2のフッ化アルキル基、更に好ましくは炭素数1のアルキル基、更に好ましくはトリフルオロメチル基））であることが好ましい。

[0117] R¹¹²及びR¹¹³は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、炭素数1～6の炭化水素基、シアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基、又は炭素数1～6のハロゲン化炭化水素基を表す。但し、R¹¹²及びR¹¹³の少なくとも一方は、シアノ基又はシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基である。

[0118] R¹¹²及びR¹¹³の各々で表される炭素数1～6の炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐構造を有する炭化水素基であってもよい。

R¹¹²及びR¹¹³の各々で表される炭素数1～6の炭化水素基として、好ましくは炭素数1～6のアルキル基、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基、更に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基、更に好ましくは炭素数1のアルキル基（即ち、メチル基）である。

[0119] R¹¹²及びR¹¹³の各々で表されるシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基は、炭素数1～6の炭化水素基中の少なくとも1つの水素原子（好ましくは、1つの水素原子）を、シアノ基に置き換えてなる基である。

R¹¹²及びR¹¹³の各々で表されるシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基のベースとなる上記炭素数1～6の炭化水素基の好ましい態様は、R¹¹²及びR¹¹³の各々で表される炭素数1～6の炭化水素基の好ましい態様と同様である。

[0120] R¹¹²及びR¹¹³の各々で表される炭素数1～6のハロゲン化炭化水素基は、炭素数1～6の炭化水素基中の少なくとも1つの水素原子（好ましくは、

1つの水素原子)を、ハロゲン原子に置き換えてなる基である。

R^{112} 及び R^{113} の各々で表されるハロゲン化炭化水素基のベースとなる上記炭素数1～6の炭化水素基の好ましい態様は、 R^{112} 及び R^{113} の各々で表される炭素数1～6の炭化水素基の好ましい態様と同様である。

R^{112} 及び R^{113} の各々で表されるハロゲン化炭化水素基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子、又は臭素原子がより好ましく、フッ素原子又は塩素原子が更に好ましく、フッ素原子が更に好ましい。

[0121] R^{112} 及び R^{113} の少なくとも一方は、シアノ基又はシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基である。

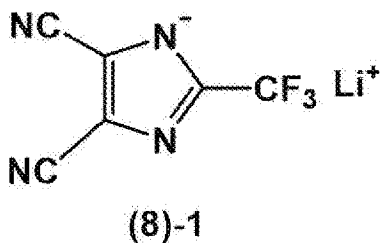
R^{112} 及び R^{113} の好ましい態様は、 R^{112} 及び R^{113} が、それぞれ独立に、シアノ基又はシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基である態様であり、 R^{112} 及び R^{113} の更に好ましい態様は、 R^{112} 及び R^{113} の両方が、シアノ基である態様である。

[0122] Mは、アルカリ金属である。

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、Mは、リチウムであることが好ましい。

[0123] 化合物(11)としては、下記化合物(11)-1が特に好ましい。

[0124] [化21]



[0125] 化合物(B)が化合物(8)を含む場合、化合物(8)の含有量は、非水電解液の全量に対し、好ましくは0.01質量%～5.0質量%、より好ましくは0.05質量%～3.0質量%、さらに好ましくは0.10質量%～1.5質量%、特に好ましくは0.20質量%～1.5質量%である。

[0126] 化合物(A)である化合物(1)～化合物(8)と、化合物(B)である

化合物（９）～化合物（１１）の組合せは、特に限定されないが、好ましい組合せについて、以下に例示する。

[0127] 化合物（Ａ）が、化合物（２）と、化合物（３）、化合物（４）、化合物（５）、化合物（６）、化合物（７）、及び化合物（８）からなる群より選択される少なくとも１種と、からなり、化合物（Ｂ）が、前記化合物（９）からなることが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物（２）と、化合物（３）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（２）と、化合物（４）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（２）と、化合物（５）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（２）と、化合物（６）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（２）と、化合物（７）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（２）と、化合物（８）及び化合物（９）と、を含有してよい。

[0128] 化合物（Ａ）が、化合物（１）と、化合物（２）、化合物（３）、化合物（４）、化合物（５）、化合物（６）、化合物（７）、及び化合物（８）からなる群より選択される少なくとも１種と、からなり、化合物（Ｂ）が、化合物（９）からなることが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物（１）と、化合物（２）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（１）と、化合物（３）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（１）と、化合物（４）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（１）と、化合物（５）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（１）と、化合物（６）及び化合物（９）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（１）と、化合物（７）と、化合物（９）と、を含有してよい。

[0129] 化合物（Ａ）が、化合物（１）、からなり、化合物（Ｂ）が、化合物（９）と、化合物（１０）及び化合物（１１）からなる群より選択される少なく

とも1種とからなることが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物(1)と、化合物(9)と、化合物(10)と、を含有してよい。非水電解液は、化合物(1)と、化合物(9)と、化合物(11)と、を含有してよい。

[0130] 化合物(A)が、化合物(5)を含む非水電解液が好ましいことが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物(5)及び化合物(9)を含有してよい。非水電解液は、化合物(5)及び化合物(10)を含有してよい。非水電解液は、化合物(5)及び化合物(11)を含有してよい。

[0131] 化合物(A)が、化合物(7)を含むことが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物(7)及び化合物(9)を含有してよい。非水電解液は、化合物(7)及び化合物(10)を含有してよい。非水電解液は、化合物(7)及び化合物(11)を含有してよい。

[0132] 化合物(A)が、化合物(8)を含むことが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物(8)と化合物(9)を含有してよい。非水電解液は、化合物(8)と化合物(10)を含有してよい。非水電解液は、化合物(8)と化合物(11)を含有してよい。

[0133] リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含むリチウム二次電池に用いられることが好ましい。

[0134] リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含むリチウム二次電池に用いられる場合、非水電解液は、化合物(A)が、化合物(1)、化合物(2)、化合物(3)、及び化合物(4)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、化合物(B)が、化合物(9)及び化合物(10)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなることが好ましい。

具体的には、非水電解液は、化合物(1)と、化合物(9)と、を含有してよい。非水電解液は、化合物(2)と、化合物(9)と、を含有してよい。非水電解液、化合物(3)と、化合物(9)と、を含有してよい。非水電解液は、化合物(4)と、化合物(9)と、を含有してよい。非水電解液は

、化合物（１）と、化合物（１０）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（２）と、化合物（１０）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（３）と、化合物（１０）と、を含有してよい。非水電解液は、化合物（４）と、化合物（１０）と、を含有してよい。

[0135] <非水溶媒>

非水電解液は、一般的に、非水溶媒を含有する。

非水溶媒としては種々公知のものを適宜選択することができる。非水溶媒は１種のみであってもよく、２種以上であってもよい。

[0136] 非水溶媒としては、例えば、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、含フッ素鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、含フッ素脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、含フッ素 γ -ラクトン類、環状エーテル類、含フッ素環状エーテル類、鎖状エーテル類、含フッ素鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類、ラクタム類、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、燐酸トリメチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホキシド燐酸、などが挙げられる。

環状カーボネート類としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、などが挙げられる。

含フッ素環状カーボネート類としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、などが挙げられる。

鎖状カーボネート類としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、などが挙げられる。

脂肪族カルボン酸エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酪酸メチル、ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、トリメチル酪酸エチル、などが挙げられる。

γ -ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、などが挙げられる。

環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、などが挙げられる。

鎖状エーテル類としては、例えば、1,2-エトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME)、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、などが挙げられる。

ニトリル類としては、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、などが挙げられる。

アミド類としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、などが挙げられる。

ラクタム類としては、例えば、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、などが挙げられる。

[0137] 非水溶媒は、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、及び含フッ素鎖状カーボネート類からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

この場合、環状カーボネート類、含フッ素環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、及び含フッ素鎖状カーボネート類の合計の割合は、非水溶媒の全量に対して、好ましくは50質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは60質量%以上100質量%以下であり、更に好ましくは80質量%以上100質量%以下である。

[0138] 非水溶媒は、環状カーボネート類及び鎖状カーボネート類からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

この場合、非水溶媒中に占める、環状カーボネート類及び鎖状カーボネート類の合計の割合は、非水溶媒の全量に対して、好ましくは50質量%以上

100質量%以下であり、より好ましくは60質量%以上100質量%以下であり、更に好ましくは80質量%以上100質量%以下である。

[0139] 非水溶媒の含有量の下限は、非水電解液の総量に対して、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。

非水溶媒の含有量の上限は、非水電解液の総量に対して、好ましくは99質量%であり、好ましくは97質量%であり、更に好ましくは90質量%である。

[0140] <電解質>

非水電解液は、一般的に、電解質を含有する。

[0141] 電解質は、フッ素を含むリチウム塩（以下、「含フッ素リチウム塩」という場合がある。）、及びフッ素を含まないリチウム塩の少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0142] 含フッ素リチウム塩としては、例えば、無機酸陰イオン塩、有機酸陰イオン塩などが挙げられる。

無機酸陰イオン塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、六フッ化タンタル酸リチウム (LiTaF_6)、などが挙げられる。

有機酸陰イオン塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド ($\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$) などが挙げられる。

中でも、含フッ素リチウム塩としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) が更に好ましい。

[0143] フッ素を含まないリチウム塩としては、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四塩化アルミニウム酸リチウム (LiAlCl_4)、リチウムデカクロロデカホウ素酸 ($\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$) などが挙げられる。

[0144] 電解質が含フッ素リチウム塩を含む場合、含フッ素リチウム塩の含有割合

は、電解質の全量に対して、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは60質量%以上100質量%以下、更に好ましくは80質量%以上100質量%以下である。

含フッ素リチウム塩が六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を含む場合、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) の含有割合は、電解質の全量に対して、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは60質量%以上100質量%以下、更に好ましくは80質量%以上100質量%以下である。

[0145] 非水電解液が電解質を含む場合、非水電解液における電解質の濃度は、好ましくは0.1 mol/L以上3 mol/L以下、より好ましくは0.2 mol/L以上2 mol/L以下、さらに好ましくは0.5 mol/L以上2 mol/L以下である。

[0146] 非水電解液が六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を含む場合、非水電解液における六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) の濃度は、好ましくは0.1 mol/L以上3 mol/L以下、より好ましくは0.2 mol/L以上2 mol/L以下、さらに好ましくは0.5 mol/L以上2 mol/L以下である。

[0147] <その他の成分>

非水電解液は、必要に応じて、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、酸無水物などが挙げられる。

[0148] [リチウム二次電池前駆体]

本開示のリチウム二次電池前駆体は、

ケースと、

ケースに収容された、正極、負極、セパレータ、及び電解液と、を備える。

ここで、正極は、リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含む。

電解液は、本開示の非水電解液である。

[0149] 本開示において、リチウム二次電池前駆体は、充電及び放電が施される前

のリチウム二次電池を意味する。

[0150] 本開示のリチウム二次電池前駆体によれば、高温保存後の容量維持率を向上された、又はSOCが中程度以下の領域での抵抗が低減されたリチウム二次電池を製造することができる。

かかる効果は、非水電解液中の、化合物(A)と化合物(B)との組み合わせによってたらされる効果である。

[0151] <ケース>

ケースの形状などは、特に限定はなく、本開示のリチウム二次電池前駆体の用途などに応じて、適宜選択される。

ケースとしては、ラミネートフィルムを含むケース、電池缶と電池缶蓋とからなるケース、などが挙げられる。

[0152] <正極>

正極は、好ましくは正極活物質を含む。

正極活物質としては、

MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 等の遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物；

LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (x 、 y 及び z は、それぞれ独立に、0超1.00未満であり、かつ、 x 、 y 及び z の合計は、0.99~1.00である。) (いわゆる「NCM」；例えば、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)等のリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物；

$\text{Li}_t\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (t は、0.95以上1.15以下であり、 x は、0以上0.3以下であり、 y は、0.1以上0.2以下であり、 x 及び y の合計は、0.5未満である。) (いわゆる「NCA」；例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)等のリチウムと遷移金属と典型金属とからなる複合酸化物；

ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール、ポリアニリン複合体等の導電性高分子材料；

リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸マンガン鉄リチウム ($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$; $0 < x < 1$)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、リン酸ニッケルリチウム (LiNiPO_4) 等のリン酸金属リチウム；

等が挙げられる。

[0153] 正極活物質は、リン酸金属リチウムを含むことが好ましい。本開示の非水電解液は、高温保存後の容量維持率を向上させること、又はSOCが中程度以下の領域での電池の抵抗を低減させることができるが、特に、リン酸金属リチウム（例えばリン酸鉄リチウム）を含む正極活物質を含む電池の保存時の容量維持率の改善効果に優れる。この理由の一つとして、電池の保存中に、正極活物質としてのリン酸金属リチウムから金属が溶出し、負極上に析出することが考えられる。この点に関し、本開示の非水電解液によれば、リン酸金属リチウム（例えばリン酸鉄リチウム）を含む正極活物質を含む電池の保存時の容量維持率を向上させることができる。かかる効果が奏される理由は明らかではないが、以下のように推測される。上記リチウム二次電池における保存時の容量維持率の低下の一因として、電池の保存中に、リン酸金属リチウムを含む正極活物質から金属が溶出し、負極上に析出することが考えられる。

リン酸金属リチウムとしては、例えば、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸マンガン鉄リチウム ($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$; $0 < x < 1$)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、リン酸ニッケルリチウム (LiNiPO_4)、等が挙げられる。

[0154] 正極活物質は、リン酸鉄リチウムを含むことが好ましい。

[0155] 正極活物質がリン酸金属リチウムを含む場合、正極活物質は、リン酸金属リチウム以外の成分を含んでもよい。

リン酸金属リチウム以外の成分としては；

MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物又は遷移金属硫化物；

LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ [$0 < x < 1$]、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [x 、 y 及び z は、それぞれ独立に、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ であり、かつ、 x 、 y 及び z の合計は、 $0.99 \sim 1.00$ である。]（いわゆる「NCM」；例えば、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)等の、リチウムと遷移金属とからなる複合酸化物；

$\text{Li}_t\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ [t は、 0.95 以上 1.15 以下であり、 x は、 0 以上 0.3 以下であり、 y は、 0.01 以上 0.2 以下であり、 x 及び y の合計は、 0.5 未満である。]（いわゆる「NCA」；例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)等の、リチウムと遷移金属と典型金属とからなる複合酸化物；

ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール、ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料；

等が挙げられる。

[0156] 正極活物質がリン酸金属リチウムを含む場合の正極活物質中に占めるリン酸金属リチウムの割合は、好ましくは 70 質量%以上であり、より好ましくは 80 質量%以上であり、更に好ましくは 90 質量%以上である。

正極活物質がリン酸金属リチウムを含む場合の正極活物質中に占めるリン酸金属リチウムの割合は、 100 質量%であってもよいし、 100 質量%未満であってもよい。

[0157] 正極活物質がリン酸金属リチウムを含む場合の正極活物質中に占めるリン酸鉄リチウムの割合は、好ましくは 70 質量%以上であり、より好ましくは 80 質量%以上であり、更に好ましくは 90 質量%以上である。

正極活物質がリン酸金属リチウムを含む場合の正極活物質中に占めるリン酸鉄リチウムの割合は、100質量%であってもよいし、100質量%未満であってもよい。

[0158] 正極は、好ましくは、正極活物質を含む正極合材層を備える。

正極合材層は、正極活物質以外の成分を含んでもよい。

正極活物質以外の成分としては、導電性助剤、バインダー、等が挙げられる。

導電性助剤としては、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、アモルファスウィスカー、グラファイトなどの炭素材料が挙げられる。

バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0159] 正極合材層は、正極活物質と溶媒とを含む正極合材スラリーを、後述する正極集電体上に塗布し、乾燥させることによって形成され得る。

正極合材スラリーは、正極活物質以外の成分（例えば、導電性助剤、バインダー等）を含んでもよい。

正極合材スラリーにおける溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン等の有機溶剤が挙げられる。

[0160] 正極合材層の全固形分に占める正極活物質の割合は、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

正極合材層の全固形分に占める正極活物質の割合は、100質量%であってもよい。

ここで、正極合材層の全固形分とは、正極合材層に溶媒が残存している場合には、正極合材層から溶媒を除いた全量を意味し、正極合材層に溶媒が残存していない場合には、正極合材層の全量を意味する。

[0161] 正極合材層の全固形分に占めるリン酸金属リチウムの割合は、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

正極合材層の全固形分に占めるリン酸金属リチウムの割合は、100質量

%であってもよいし、100質量%未満であってもよい。

[0162] 正極合材層の全固形分に占めるリン酸鉄リチウムの割合は、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

正極合材層の全固形分に占めるリン酸鉄リチウムの割合は、100質量%であってもよいし、100質量%未満であってもよい。

[0163] 正極は、好ましくは正極集電体を含む。

正極集電体の材質には特に制限はなく、公知のものを任意に用いることができる。

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

[0164] <負極>

負極は、好ましくは負極活物質を含む。

負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な酸化物、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な遷移金属窒素化合物、及び、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

リチウム（又はリチウムイオン）との合金化が可能な金属もしくは合金としては、シリコン、シリコン合金、スズ、スズ合金などを挙げるができる。

負極活物質としては、チタン酸リチウムも挙げられる。

これらの中でも、リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングすることが可能な炭素材料が好ましい。

このような炭素材料としては、カーボンブラック、活性炭、黒鉛材料（人造黒鉛、天然黒鉛）、非晶質炭素材料、等が挙げられる。上記炭素材料の形態は、繊維状、球状、ポテト状、フレーク状のいずれの形態であってもよい

。

[0165] 上記非晶質炭素材料として具体的には、ハードカーボン、コークス、1500℃以下に焼成したメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズピッチカーボンファイバー(MCF)などが例示される。

上記黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛が挙げられる。人造黒鉛としては、黒鉛化MCMB、黒鉛化MCFなどが用いられる。黒鉛材料としては、ホウ素を含有するものなども用いることができる。黒鉛材料としては、金、白金、銀、銅、スズなどの金属で被覆したもの、非晶質炭素で被覆したもの、非晶質炭素と黒鉛を混合したものも使用することができる。

[0166] これらの炭素材料は、1種類で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。上記炭素材料としては、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔 $d(002)$ が0.340nm以下の炭素材料が好ましい。炭素材料としては、真密度が $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料も好ましい。以上のような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度をより高くすることができる。

[0167] 負極活物質中に占める炭素材料(好ましくは黒鉛材料)の割合は、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

負極活物質中に占める炭素材料(好ましくは黒鉛材料)の割合は、100質量%であってもよいし、100質量%未満であってもよい。

[0168] 負極は、好ましくは、負極活物質を含む負極合材層を備える。

負極合材層は、負極活物質以外の成分を含んでいてもよい。

負極活物質以外の成分としては、導電性助剤、バインダーが挙げられる。

導電性助剤としては、正極合材層に含まれ得る導電性助剤として例示した導電性助剤と同様の導電性助剤が挙げられる。

バインダーとしては、カルボキシメチルセルロース、SBRラテックス等が挙げられる。

[0169] 負極合材層は、負極活物質と溶媒とを含む負極合材スラリーを、後述する

負極集電体上に塗布し、乾燥させることによって形成され得る。

負極合材スラリーは、負極活物質以外の成分（例えば導電性助剤、バインダー等）を含んでいてもよい。

負極合材スラリーにおける溶媒としては、例えば、水が挙げられる。

[0170] 負極合材層の全固形分に占める負極活物質の割合は、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

負極合材層の全固形分に占める負極活物質の割合は、100質量%であってもよい。

ここで、負極合材層の全固形分とは、負極合材層に溶媒が残存している場合には、負極合材層から溶媒を除いた全量を意味し、負極合材層に溶媒が残存していない場合には、負極合材層の全量を意味する。

[0171] 負極合材層の全固形分に占める炭素材料（好ましくは黒鉛材料）の割合は、好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

負極合材層の全固形分に占める炭素材料（好ましくは黒鉛材料）の割合は、100質量%であってもよい。

[0172] 負極は、好ましくは負極集電体を含む。

負極集電体の材質には特に制限はなく、公知のものを任意に用いることができる。

負極集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料が挙げられる。中でも、加工しやすさの点から特に銅が好ましい。

[0173] <セパレータ>

セパレータとしては、例えば、多孔質の樹脂平板が挙げられる。多孔質の樹脂平板の材質としては、樹脂、この樹脂を含む不織布などが挙げられる。樹脂としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチ

ルペンテン（PMP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミドなどが挙げられる。

なかでも、セパレータは、単層又は多層構造の多孔性樹脂シートであることが好ましい。多孔性樹脂シートの材質は、一種又は二種以上のポリオレフィン樹脂を主体とする。セパレータの厚みは、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。セパレータは、好ましくは、正極と負極との間に配置される。

[0174] <リチウム二次電池前駆体の具体例>

図1は、本開示のリチウム二次電池前駆体の一例である積層型のリチウム二次電池前駆体を示す概略断面図である。

[0175] 図1に示すように、リチウム二次電池前駆体1は、積層型の電池前駆体である。

詳細には、リチウム二次電池前駆体1では、電池素子10は、外装体30の内部に封入されている。外装体30は、ラミネートフィルムで形成されている。電池素子10には、正極リード21及び負極リード22の各々が取り付けられている。正極リード21及び負極リード22の各々は、外装体30の内部から外部に向かって、反対方向に導出されている。

[0176] 電池素子10は、図1に示すように、正極11と、セパレータ13と、負極12と、が積層されてなる。正極11は、正極集電体11Aの両方の主面上に正極合材層11Bが形成されてなる。負極12は、負極集電体12Aの両方の主面上に負極合材層12Bが形成されてなる。正極11の正極集電体11Aの片方の主面上に形成された正極合材層11Bと、正極11に隣接する負極12の負極集電体12Aの片方の主面上に形成された負極合材層12Bとは、セパレータ13を介して向き合っている。

[0177] リチウム二次電池前駆体1の外装体30の内部には、本開示の非水電解液が注入されている。本開示の非水電解液は、正極合材層11B、セパレータ13、及び負極合材層12Bに浸透している。リチウム二次電池前駆体1では、隣接する正極合材層11B、セパレータ13及び負極合材層12Bによ

って、1つの単電池層14が形成されている。なお、正極及び負極は、各集電体の片面上に各合材層が形成されているものであってもよい。

[0178] なお、リチウム二次電池前駆体1は、積層型のリチウム二次電池前駆体であるが、本開示のリチウム二次電池前駆体はこれに限定されず、例えば、捲回型のリチウム二次電池前駆体であってもよい。捲回型のリチウム二次電池前駆体は、正極、セパレータ、負極、及びセパレータをこの順の配置で重ねて層状に巻いてなる。捲回型のリチウム二次電池前駆体には、円筒型のリチウム二次電池前駆体及び角形リチウム二次電池前駆体が包含される。

[0179] 図1に示すように、リチウム二次電池前駆体1において、正極リード及び負極リードの各々が外装体30の内部から外部に向けて突出する方向は、外装体30に対して反対方向であるが、本開示はこれに限定されない。例えば、正極リード及び負極リードの各々が外装体30の内部から外部に向けて突出する方法は、外装体30に対して同一方向であってもよい。

[0180] 後述の本開示のリチウム二次電池の一例としては、リチウム二次電池前駆体1に対し、充電及び放電を施して得られたリチウム二次電池が挙げられる。

[0181] 図2は、本開示のリチウム二次電池前駆体の別の一例であるコイン型のリチウム二次電池前駆体を示す概略断面図である。

[0182] 図2に示すコイン型のリチウム二次電池前駆体では、円盤状負極42、非水電解液を注入したセパレータ45、円盤状正極41、必要に応じて、ステンレス、又はアルミニウムなどのスペーサー板47、48が、この順序に積層された状態で、正極缶43（以下、「電池缶」ともいう）と封口板44（以下、「電池缶蓋」ともいう）との間に収納される。正極缶43と封口板44とはガスケット46を介してかしめ密封する。

この一例では、セパレータ45に注入される非水電解液として、本開示の非水電解液を用いる。

[0183] 後述の本開示のリチウム二次電池の一例としては、図2に示すコイン型のリチウム二次電池前駆体に対し、充電及び放電を施して得られたリチウム二

次電池も挙げられる。

[0184]〔リチウム二次電池及びその製造方法〕

本開示のリチウム二次電池の製造方法は、
前述した本開示のリチウム二次電池前駆体を準備する工程（以下、「準備工程」ともいう）と、
上記リチウム二次電池前駆体に対して、充電及び放電を施す工程と、
を含む。

本開示のリチウム二次電池は、上述した本開示のリチウム二次電池前駆体に対し、充電及び放電を施して得られたリチウム二次電池である。

[0185] 本開示のリチウム二次電池及びその製造方法によれば、リチウム二次電池の保存時の容量維持率を改善することができる。

[0186] 準備工程は、予め製造された本開示のリチウム二次電池前駆体を充電及び放電を施す工程に供するために単に準備するだけの工程であってもよいし、本開示のリチウム二次電池前駆体を製造する工程であってもよい。

リチウム二次電池前駆体については前述のとおりである。

[0187] 充電及び放電を施す工程において、リチウム二次電池前駆体に対する充電及び放電は、公知の方法に従って行うことができる。

本工程では、リチウム二次電池前駆体に対し、充電及び放電のサイクルを、複数回繰り返してもよい。

前述のとおり、この充電及び放電により、リチウム二次電池前駆体における正極（特に正極活物質）及び／又は負極（特に負極活物質）の表面に、好ましくはSEI（Solid Electrolyte Interface）膜が形成される。

[0188] 充電及び放電を施す工程は、リチウム二次電池前駆体に対し、25℃～70℃の環境下で、充電及び放電の組み合わせを1回以上施すことが好ましい。

実施例

[0189] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

[0190] [実施例 1 - 1]

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート（以下、「EC」）と、ジメチルカーボネート（以下、「DMC」）と、エチルメチルカーボネート（以下、「EMC」）とを、混合した。体積比（EC : DMC : EMC）は、30 : 35 : 35であった。これにより、非水溶媒として混合溶媒を得た。

得られた混合溶媒に対し、電解質としてのLiPF₆を、最終的に得られる非水電解液中の濃度が1.2モル／リットルとなるように溶解させ、電解液（以下、「基本電解液」ともいう）を得た。

得られた基本電解液に対し、表1に記載の化合物を、最終的に得られる非水電解液の全量に対する含有量が表1に記載の含有量（質量％）となるように添加し、非水電解液を得た。表1中、化合物（2）-1（即ち、ジフルオロリン酸リチウム）は、化合物（2）の具体例である。化合物（3）-1は、化合物（3）の具体例である。化合物（9）-1は、化合物（9）の具体例である。

[0191] <正極の作製>

正極活物質としてのLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（90質量％）と、導電助剤としての、カーボンブラック（2.5質量％）及び黒鉛（2.5質量％）と、

バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）（5質量％）と、を混合した混合物を得た。得られた混合物を、N-メチルピロリドン溶媒中に分散させ、正極合材スラリーを得た。

正極集電体として厚さ20μmのアルミニウム箔を準備した。

得られた正極合材スラリーをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥後、プレス機で圧延し、シート状の正極を得た。正極は、正極集電体と正極合材層とからなる。

[0192] <負極の作製>

負極活物質としてグラファイト（96質量％）、導電助剤としてカーボン

ブラック（1質量%）、増粘剤として純水中で分散したカルボキシメチルセルロースナトリウムを固形分で1質量%、及びバインダーとして純水中で分散したスチレン-ブタジエンゴム（SBR）を固形分で2質量%を混合し、負極合材スラリーを得た。

負極集電体として厚さ10 μ mの銅箔を準備した。

得られた負極合材スラリーを銅箔上に塗布し、乾燥後、プレス機で圧延し、シート状の負極を得た。負極は、負極集電体と負極合材層とからなる。

[0193] <セパレータの準備>

セパレータとして、多孔性ポリエチレンフィルムを準備した。

[0194] <リチウム二次電池前駆体の作製>

負極を直径14mmの円盤状に打ち抜いた。正極を直径13mmの円盤状に打ち抜いた。セパレータを直径17mmの円盤状に打ち抜いた。これにより、コイン状の負極、コイン状の正極、及びコイン状のセパレータを得た。

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

次に、正極上にアルミニウム製の板（厚さ1.2mm、直径16mm）及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより、電池を密封した。

以上により、図2で示す構成を有するコイン型のリチウム二次電池前駆体（即ち、充電及び放電が施される前のリチウム二次電池）を得た。リチウム二次電池前駆体のサイズは、直径20mm、高さ3.2mmであった。

[0195] <リチウム二次電池の作製>

上記リチウム二次電池前駆体に対し、25 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ Cの温度範囲下、4.2Vまでの充電及び2.5Vまでの放電を3回繰り返すことで、リチウム二次電池を得た。

[0196] 上記で得られたリチウム二次電池について、以下の測定を行った。結果を

表 1 に示す。なお、各結果は、後述する参考例 1-1 の値を 100 とした場合の相対値として示した。

[0197] <電池抵抗 (SOC 50%)>

上記で得られたリチウム二次電池に対し SOC (State of charge) が 50 % となるまで充電した。

充電したリチウム二次電池について、DCIR (直流抵抗) [Ω] を測定した。

得られた結果を、電池抵抗 (SOC 50%) とした。

以上の操作は、25℃の恒温槽中で行った。

[0198] <電池抵抗 (SOC 25%)>

電池抵抗 (SOC 50%) 測定後のリチウム二次電池に対し、SOC が 25 % となるまで放電した。

放電したリチウム二次電池について、DCIR (直流抵抗) [Ω] を測定した。

得られた結果を、電池抵抗 (SOC 25%) とした。

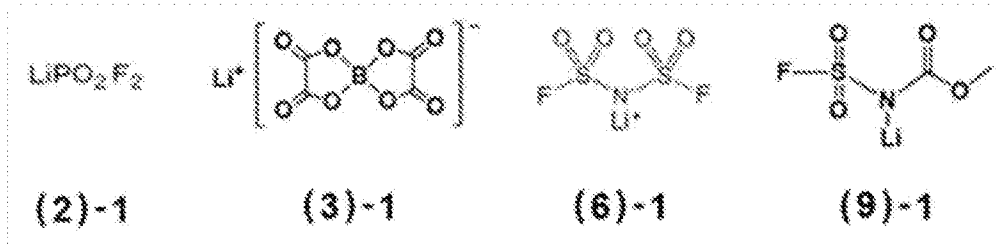
以上の操作は、25℃の恒温槽中で行った。

[0199] [実施例 1-2 ~ 1-3、参考例 1-1]

非水電解液中の添加剤種及び含有量を、表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、非水電解液を得た。得られた非水電解液を用いて、実施例 1-1 と同様にして、電池抵抗 (SOC 50%) 及び電池抵抗 (SOC 25%) を測定した。結果を表 1 に示す。なお、実施例 1-2 ~ 1-3 及び参考例 1-1 の非水電解液に加えた添加剤は、それぞれ下記式の通りであり、参考例 1-1 の化合物 (6)-1 (即ち、ビス (フルオロスルホニル) イミド) は、化合物 (6) の具体例である。各結果は、参考例 1-1 の値を 100 とした場合の相対値として示した。

[0200]

[化22]



[0201] [表1]

	非水電解液中の添加剤種及び含有量				電池抵抗	
	化合物(A)			化合物(B)	SOC50%	SOC25%
	(2)-1	(3)-1	(6)-1	(9)-1		
	質量%	質量%	質量%	質量%	相対値	相対値
参考例1-1	1.0	0.5	0.5	0	100	100
実施例1-1	1.0	0.5	0	0.2	83	85
実施例1-2	1.0	0.5	0	0.5	81	77
実施例1-3	1.0	0.5	0	1.0	79	74

[0202] 表1に示すように、実施例1-1～1-3の電池用非水電解液は、化合物(A)と、化合物(B)と、を含有していた。実施例1-1～1-3の化合物(A)は、化合物(2)と、化合物(3)と、からなる。実施例1-1～1-3の化合物(B)は、化合物(9)からなる。参考例1-1の電池用非水電解液は、化合物(A)を含有し、化合物(B)を含有していなかった。そのため、SOCが中程度以下の領域(具体的にはSOC50%及びSOC25%)において、実施例1-1～1-3の電池抵抗は、参考例1-1と比較して、低減されていた。

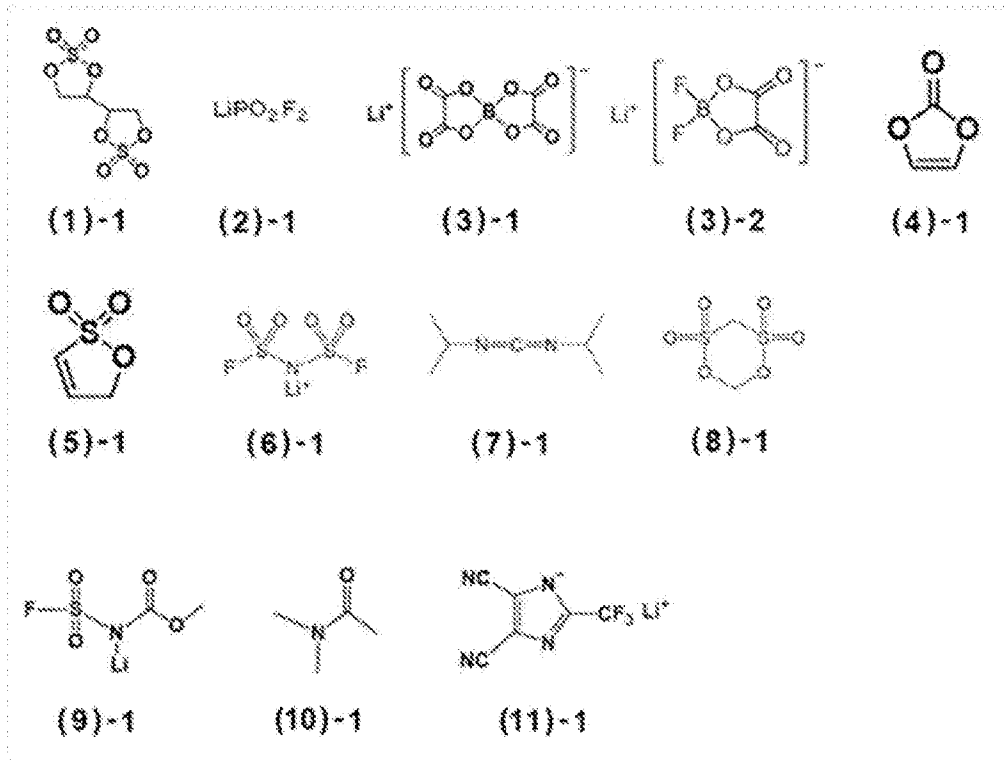
[0203] [実施例2-1～2-17、比較例2-1]

<非水電解液の調製>

非水電解液中の添加剤種及び含有量を、表2に示すように変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして、非水電解液を得た。

[0204]

[化23]



[0205] <リチウム二次電池の作製>

得られた非水電解液を用いて、実施例 1-1 と同様にして、リチウム二次電池を得た。

[0206] 上記で得られたリチウム二次電池について、以下の測定を行った。結果を表 2 に示す。なお、各結果は、比較例 2-1 の値を 100 とした場合の相対値として示した。表 2 中の「-」は、添加剤を添加していないことを意味する。表 2 中の「未測定」は、測定を行っていないことを意味する。

[0207] <初期の放電容量の測定>

上記リチウム二次電池を、25℃の恒温槽内で充電レート 0.2C で 3.5V まで CC-CV (Constant Current-Constant Voltage) 充電し、次いで、25℃にて、放電レート 0.2C にて、初期の (即ち、高温保存前の) 放電容量 (0.2C) (mAh) を測定した。

[0208] <高温保存>

次に、初期の放電容量 (0.2C) を測定したリチウム二次電池を、25℃にて充電レート 0.2C で 4.2V まで CC-CV 充電した後、60℃の

温度環境で保存（以下、「高温保存」とする）した。この高温保存の保存時間については後述する。

[0209] <高温保存後の回復放電容量の測定>

高温保存開始から7日後（即ち、保存時間7日間）において、以下のようにして、高温保存後の回復放電容量の測定を行った。

高温保存後のリチウム二次電池を、25℃にて、SOCが0%となるまで放電レート0.2CでCC放電させ、次いで充電レート0.2Cで4.2VまでCC-CV充電した。次いでこのリチウム二次電池を、放電レート0.2CにてCC放電させ、高温保存後の回復放電容量（0.2C）（mAh）を測定した。

[0210] <保存時の容量維持率>

高温保存開始から7日後について、下記式により、保存時の容量維持率を算出した。なお、表2には、初期の（即ち、高温保存前の）容量維持率（即ち、容量維持率100%）も示した。

保存時の容量維持率（%） = [（高温保存後の回復放電容量（0.2C）） / （初期の放電容量（0.2C））] × 100

[0211] <電池抵抗（25℃）>

上記で得られたリチウム二次電池に対しSOCが50%となるまで充電した。

充電したリチウム二次電池について、DCIR（直流抵抗）[Ω]を測定した。

得られた結果を、電池抵抗（SOC50%）とした。

以上の操作は、25℃の恒温槽中で行った。

[0212] <電池抵抗（-10℃）>

上記で得られたリチウム二次電池に対しSOCが50%となるまで充電した。

充電したリチウム二次電池について、DCIR（直流抵抗）[Ω]を測定した。

得られた結果を、電池抵抗（SOC 50%）とした。

以上の操作は、 -10°C の恒温槽中で行った。

[0213]

[表2]

	非水電解液中の添加剤種及び含有量														評価結果						
	化合物(A)														化合物(B)				容量維持率	電池抵抗 (25℃)	電池抵抗 (-10℃)
	(1)-1	(2)-1	(3)-1	(3)-2	(4)-1	(5)-1	(6)-1	(6)-2	(8)-1	(7)-1	(8)-1	(9)-1	(10)-1	(11)-1	初期	7日後	SOC50%	SOC50%			
質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	%	%	相対値	相対値			
比較例2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	89	100	100			
実施例2-1	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	89	91	85			
実施例2-2	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	90	95	88			
実施例2-3	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	89	90	83			
実施例2-4	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	100	89	90	84			
実施例2-5	-	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	89	100	90			
実施例2-6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	0.5	-	-	100	89	100	85			
実施例2-7	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	90	99	91			
実施例2-8	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-	100	89	86	78			
実施例2-9	-	0.5	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	100	90	99	92			
実施例2-10	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	91	96	96			
実施例2-11	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	89	95	91			
実施例2-12	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-	100	90	未測定	未測定			
実施例2-13	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	90	96	101			
実施例2-14	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	0.5	-	-	100	90	100	94			
実施例2-15	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	100	91	93	91			
実施例2-16	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	0.5	-	-	100	90	未測定	未測定			
実施例2-17	0.5	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	100	90	未測定	未測定			

[0214] 表2に示すように、実施例2-1~2-17の非水電解液は、化合物(A)と、化合物(B)とを含有していた。実施例2-1~2-17の化合物(A)は、化合物(1)と、化合物(2)と、化合物(3)と、化合物(4)と、化合物(5)と、化合物(6)と、化合物(7)と、化合物(8)と、からなる群より選択される少なくとも1種であった。実施例2-1~2-17の化合物(B)は、化合物(9)からなっていた。比較例2-1の非水電解液は、化合物(B)を含有し、化合物(A)を含有していなかった。比較例2-1の化合物(B)は、化合物(9)からなる。実施例2-1~2-17の容量維持率は、比較例2-1と比較して、向上しているか、SOCが中程度以下の領域(具体的にはSOC50%(25℃)及びSOC50%(-10℃))において、実施例2-1~2-17の電池抵抗は、比較例2-1と比較して、低減されていた。

[0215] [実施例3-1]

<非水電解液の調製>

非水溶媒として、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とメチルエチルカーボネート(EMC)とを混合し、混合溶媒を得た。体積比(EC:DMC:EMC)は、20:35:45であった。

得られた混合溶媒中に、電解質としてのLiPF₆を、最終的に調製される非水電解液中における電解質濃度が0.9モル/リットルとなるように溶解させた。

得られた溶液に対して、以下の通り、添加剤を添加して非水電解液を得た。

化合物(9)の具体例である前述の化合物(9)-1を、非水電解液全質量に対する含有量が1.0質量%となるように添加した。

さらに、化合物(1)の具体例である前述の化合物(1)-1を、非水電解液全質量に対する含有量が0.5質量%となるように添加した。

[0216] <正極の作製>

正極活物質としてのリン酸鉄リチウム(LiFePO₄;以下、「LFP」)

ともいう) (90質量部)、導電性助剤としてのアセチレンブラック(5質量部)、及び、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(5質量部)を、N-メチルピロリジノン(5質量部)を溶媒として混練してペースト状の正極合材スラリーを調製した。

次に、この正極合材スラリーを、厚さ20 μ mの帯状アルミ箔製の正極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮することにより、正極集電体と正極合材層とからなるシート状の正極を得た。このときの正極合材層の塗布密度は12mg/cm²であり、充填密度は2.0g/mLであった。

[0217] <負極の作製>

負極活物質としての天然黒鉛(98質量部)、バインダーとしてのカルボキシメチルセルロース(1質量部)、及び、バインダーとしてのSBRラテックス(1質量部)を、水溶媒で混練してペースト状の負極合材スラリーを調製した。

次に、この負極合材スラリーを、厚さ10 μ mの帯状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥した後に、ロールプレスで圧縮することにより、負極集電体と負極合材層とからなるシート状の負極を得た。このときの負極合材層の塗布密度は6.0mg/cm²であり、充填密度は1.5g/mLであった。

[0218] <セパレータの準備>

セパレータとして、厚さ20 μ mの微多孔性ポリエチレンフィルムを準備した。

[0219] <リチウム二次電池前駆体の作製>

上述の負極を直径14mmの円盤状に打ち抜いた。上述の正極を直径13mmの円盤状に打ち抜いた。コイン状の負極及びコイン状の正極をそれぞれ得た。上記セパレータを、直径17mmの円盤状に打ち抜き、コイン状のセパレータを得た。

得られたコイン状の負極、コイン状のセパレータ、及びコイン状の正極を、この順序でステンレス鋼製の電池缶(2032サイズ)内に積層した。次いで、この電池缶内に非水電解液18 μ Lを注入し、セパレータと正極と負

極とに含漬させた。

次に、正極上にアルミニウム製の板（厚さ1.2 mm、直径16 mm）及びバネを乗せ、ポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶蓋をかしめることにより電池を密封した。

以上により、図2で示す構成を有するコイン型のリチウム二次電池前駆体（即ち、充電及び放電が施される前のリチウム二次電池）を得た。リチウム二次電池前駆体のサイズは、直径20 mm、高さ3.2 mmであった。

[0220] <リチウム二次電池の作製（リチウム二次電池前駆体に対する充放電）>

上記リチウム二次電池前駆体に対し、25℃温度下、3.5 Vまでの充電及び2.0 Vまでの放電を3回繰り返すことで、リチウム二次電池を得た。

[0221] <初期の放電容量の測定>

上記リチウム二次電池を、25℃の恒温槽内で充電レート0.2 Cで3.5 VまでCC-CV（Constant Current - Constant Voltage）充電し、次いで、25℃にて、放電レート0.2 Cにて、初期の（即ち、高温保存前の）放電容量（0.2 C）（mAh）を測定した。

[0222] <高温保存>

次に、初期の放電容量（0.2 C）を測定したリチウム二次電池を、25℃にて充電レート0.2 Cで3.5 VまでCC-CV充電した後、60℃の温度環境で保存（以下、「高温保存」とする）した。この高温保存の保存時間については後述する。

[0223] <高温保存後の回復放電容量の測定>

高温保存開始から7日後（即ち、保存時間7日間）及び高温保存開始から14日後のそれぞれにおいて、以下のようにして、高温保存後の回復放電容量の測定を行った。

高温保存後のリチウム二次電池を、25℃にて、SOC（State of charge）が0%となるまで放電レート0.2 CでCC放電させ、次いで充電レート0.2 Cで3.5 VまでCC-CV充電した。次いでこのリチウム二次電池を、放電レート0.2 CにてCC放電させ、高温保存後の回復放電容量（0

、 2 C) (m A h) を測定した。

[0224] <保存時の容量維持率>

高温保存開始から 7 日後及び高温保存開始から 1 4 日後のそれぞれについて、下記式により、保存時の容量維持率を算出した。

結果を表 3 に示す。

表 3 には、初期の (即ち、高温保存前の) 容量維持率 (即ち、容量維持率 1 0 0 %) も示した。

[0225] 保存時の容量維持率 (%) = [(高温保存後の回復放電容量 (0 . 2 C)) / (初期の放電容量 (0 . 2 C))] × 1 0 0

[0226] [実施例 3 - 2 ~ 3 - 1 4 、 比較例 3 - 1 ~ 3 - 3]

非水電解液の調製に用いた添加剤の種類及び含有量を、表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 3 - 1 と同様にして、非水電解液を得た。得られた非水電解液を用いて、初期の容量維持率、高温保存開始から 7 日後の保存時の容量維持率、及び高温保存開始から 1 4 日後の保存時の容量維持率を、実施例 3 - 1 と同様にして測定した。

結果を表 3 に示す。なお、実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 4 及び比較例 3 - 1 ~ 3 - 3 の非水電解液に加えた添加剤は、それぞれ下記式の通りである。表 3 中の「 - 」は、添加剤を添加していないことを意味する。

[0227]

[表3]

	非水電解液中の添加剤種及び含有量														評価結果		
	化合物(A)										化合物(B)				容量維持率		
	(1)-1	(2)-1	(3)-1	(3)-2	(4)-1	(5)-1	(6)-1	(7)-1	(8)-1	(9)-1	(10)-1	(11)-1	初期	7日後	14日後		
質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	%	%	%		
実施例3-1	0.50	---	---	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	87.9	80.2		
実施例3-2	0.75	---	---	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	89.9	80.6		
実施例3-3	1.00	---	---	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	90.3	80.7		
実施例3-4	---	0.25	---	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	87.7	79.1		
実施例3-5	---	---	0.25	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	88.7	80.7		
実施例3-6	---	---	---	---	0.25	---	---	---	1.00	---	---	---	100	83.1	70.8		
実施例3-7	---	---	---	---	---	0.25	---	---	1.00	---	---	---	100	84.6	74.3		
実施例3-8	1.00	0.25	---	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	91.2	85.8		
実施例3-9	1.00	---	0.25	---	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	93.0	86.5		
実施例3-10	1.00	---	---	0.25	---	---	---	---	1.00	---	---	---	100	91.9	85.2		
実施例3-11	1.00	---	---	---	0.25	---	---	---	1.00	---	---	---	100	92.8	87.1		
実施例3-12	1.00	---	---	---	---	0.25	---	---	1.00	---	---	---	100	92.4	86.9		
実施例3-13	0.50	---	---	---	---	0.25	---	---	---	1.00	---	---	100	87.9	80.0		
実施例3-14	0.50	---	---	---	---	0.25	---	---	---	---	1.00	---	100	88.2	80.5		
比較例3-1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	100	74.7	63.0		
比較例3-2	---	---	---	---	---	---	---	---	0.50	---	---	---	100	75.3	62.1		
比較例3-3	---	---	---	---	---	---	---	---	1.50	---	---	---	100	77.1	64.5		

[0229] 表3に示すように、実施例3-2~3-14の非水電解液は、化合物(A)及び化合物(B)を含有していた。比較例3-1~3-3の非水電解液は

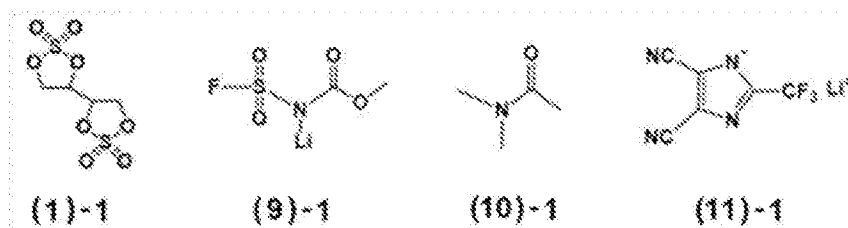
、化合物（B）を含有するが、化合物（A）を含有しなかった。そのため、実施例 3-1～3-14 の電池の保存時の容量維持率は、比較例 3-1～3-3 と比較して、優れていた。

実施例 3-8～3-12 の化合物（A）が、化合物（1）、化合物（2）、化合物（3）、化合物（4）、及び化合物（5）からなる群より選択される少なくとも 1 種からなっていた。実施例 3-1～3-7 の化合物（A）は、1 種だけの化合物からなっていた。そのため、実施例 3-8～3-12 の電池の保存時の容量維持率は、実施例 3-1～3-7 と比較して、より優れていた。

[0230] [実施例 3-15～3-19、比較例 3-4]

非水電解液の調製に用いた添加剤の種類及び含有量を表 4 に示すように変更し、さらにリチウムイオン二次電池前駆体の作製を以下の通りとした以外は、実施例 3-1 と同様の操作を行った。結果を表 4 に示す。なお、実施例 3-1～3-19 及び比較例 3-4 の非水電解液に加えた添加剤は、それぞれ下記式の通りである。表 4 中の「-」は、添加剤を添加していないことを意味する。

[0231] [化25]



[0232] <リチウム二次電池前駆体の作製>

実施例 3-1 におけるシート状の負極と同様のシート状の負極を作製し、実施例 3-1 におけるシート状の正極と同様のシート状の正極を作製した。

上述のシート状の負極を縦 42 mm、横 31 mm の矩形に打ち抜いた。上述のシート状の正極を縦 40 mm、横 29 mm の矩形に打ち抜いた。矩形の負極及び矩形の正極をそれぞれ得た。上記セパレータを、縦 45 mm、横 35 mm の矩形に打ち抜き、矩形のセパレータを得た。

得られた矩形形状の負極、矩形形状のセパレータ、及び矩形形状の正極を、この順序で袋状のアルミラミネート内に積層した。次いで、このアルミラミネート内に非水電解液 125 μL を注入し、矩形形状のセパレータと矩形形状の正極と矩形形状の負極とに含漬させた。

次に、ヒートシーラーで袋の開口部を閉じることにより電池を密封した。

以上により、図 1 で示す構成を有するラミネート型のリチウム二次電池前駆体（即ち、充電及び放電が施される前のリチウム二次電池）を得た。

[0233] [表4]

	非水電解液中の添加剤種及び含有量				評価結果		
	化合物(A)	化合物(B)			容量維持率		
	(1)-1	(9)-1	(10)-1	(11)-1	初期	7日後	14日後
	質量%	質量%	質量%	質量%	%	%	%
実施例3-15	1.00	1.00	-	-	100	88.6	87.4
実施例3-16	1.00	1.00	0.25	-	100	91.4	91.0
実施例3-17	1.00	1.00	1.00	-	100	91.2	89.2
実施例3-18	1.00	1.00	-	0.25	100	93.4	90.8
実施例3-19	1.00	1.00	-	1.00	100	91.3	89.7
比較例3-4	-	1.00	-	-	100	82.3	75.8

[0234] 表 4 に示すように、実施例 3-15～3-19 の非水電解液は、化合物 (A) 及び化合物 (B) を含有していた。比較例 3-4 の非水電解液は、化合物 (B) を含有したが、化合物 (A) を含有しなかった。そのため、実施例 3-15～3-19 の電池の保存時の容量維持率は、比較例 4 と比較して、優れていた。

実施例 3-16～3-19 の化合物 (B) が、化合物 (6)、化合物 (7) 及び化合物 (8) からなる群より選択される少なくとも 1 種からなっていた。実施例 3-15 の化合物 (B) は、1 種の化合物からなっていた。そのため、実施例 3-16～3-19 の電池の保存時の容量維持率は、実施例 3-15 と比較して、より優れていた。

[0235] 2023 年 2 月 9 日に出願された日本国特許出願 2023-018744 の開示と、2023 年 3 月 15 日に出願された日本国特許出願 2023-0

40531の開示と、2023年6月26日に出願された日本国特許出願2023-104562の開示と、は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

請求の範囲

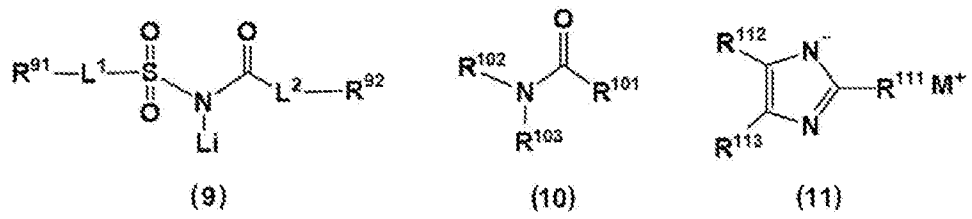
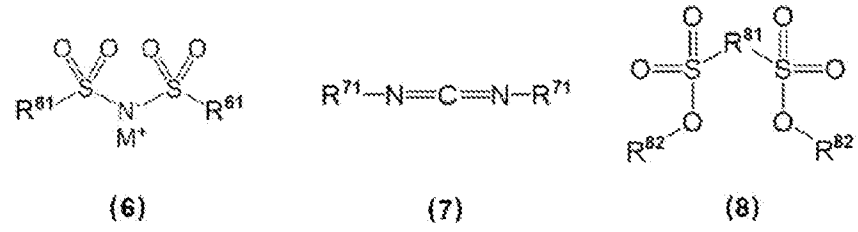
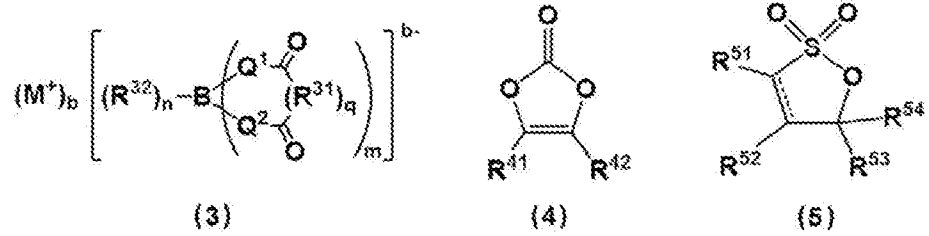
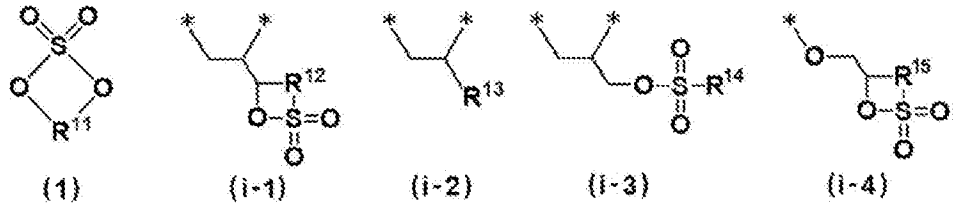
[請求項1]

化合物（A）と、化合物（B）と、を含有し、

前記化合物（A）が、下記式（1）で表される化合物（1）と、モノフルオロリン酸リチウム及びジフルオロリン酸リチウムからなる群から選択される少なくとも1種である化合物（2）と、下記式（3）で表される化合物（3）と、下記式（4）で表される化合物（4）と、下記式（5）で表される化合物（5）と、下記式（6）で表される化合物（6）と、下記式（7）で表される化合物（7）と、下記式（8）で表される化合物（8）と、からなる群より選択される少なくとも1種であり、

前記化合物（B）が、下記式（9）で表される化合物（9）と、下記式（10）で表される化合物（10）と、下記式（11）で表される化合物（11）と、からなる群より選択される少なくとも1種である、電池用非水電解液。

[化1]



〔式 (1) 中、

R¹¹は、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、式 (i-1) で表される基、式 (i-2) で表される基、又は式 (i-3) で表される基を表し、

式 (i-1) 中、R¹²は、酸素原子、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-2) 中、R¹³は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、又は水素原子を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-3) 中、 R^{14} は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又は式 (i-4) で表される基を表し、*は、結合位置を表し、

式 (i-4) 中、 R^{15} は、酸素原子、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のアルケニレン基、又はオキシメチレン基を表し、*は、結合位置を表す。

式 (3) 中、

Mは、アルカリ金属を表し、

bは、1～3の整数を表し、

mは、1～4の整数を表し、

nは、0～8の整数を表し、

qは、0又は1を表し、

R^{31} は、炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 6～20 のアリーレン基、又は炭素数 6～20 のハロゲン化アリーレン基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、qが1でmが2～4の場合にはm個の R^{31} はそれぞれが結合していてもよい。）を表し、

R^{32} は、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、又は炭素数 6～20 のハロゲン化アリール基（これらの基は、構造中に置換基、又はヘテロ原子を含んでいてもよく、nが2～8の場合はn個の R^{32} はそれぞれが結合して環を形成していてもよい。）を表し、

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-CH_2-$ を表す。

式 (4) 中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～3 の炭化水素基、又は炭素数 1～3 のフッ化炭化水素基を表す。

式 (5) 中、 R^{51} ～ R^{54} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～3 の炭化水素基、又は炭素数 1～3 のフッ化炭化水

素基を表し、実線と点線の二重線とは、単結合又は二重結合を表す。

式(6)中、 R^{61} は、それぞれ独立に、フッ素原子、又は炭素数1～6のフッ化炭化水素基を表し、

Mは、アルカリ金属を表す。

式(7)中、 R^{71} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基、又は炭素数3～18のトリアルキルシリル基を表す。

式(8)中、 R^{81} は、炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基を表し、

R^{82} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基、又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表す(但し、2つの R^{82} は、互いに連結して、炭素数1～10の2価の炭化水素基、又は炭素数1～10の2価のハロゲン化炭化水素基を形成していてもよい)。

式(9)中、

R^{91} 及び R^{92} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基(前記アルキル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)、炭素数2～10のアルケニル基(前記アルケニル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)、炭素数2～10のアルキニル基(前記アルキニル基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子で置換されてもよい。)、アリール基(前記アリール基の少なくとも1つの水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、又は炭素数1～6のアルキル基で置換されてもよい。)、又はハロゲン原子を表し、

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合又は-O-を表す。

式(10)中、 R^{101} ～ R^{103} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10の炭化水素基を表す。

式(11)中、

R^{111} は、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、又は炭素数1～10のフッ化炭化水素基を表し

R¹¹²及びR¹¹³は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、炭素数1～6の炭化水素基、シアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基、又は炭素数1～6のハロゲン化炭化水素基を表し（但し、R¹¹²及びR¹¹³の少なくとも一方は、シアノ基又はシアノ基を有する炭素数1～6の炭化水素基である。）、
Mは、アルカリ金属を表す。]

[請求項2] 前記化合物（A）が、前記化合物（2）と、前記化合物（3）、前記化合物（4）、前記化合物（5）、前記化合物（6）、前記化合物（7）、及び前記化合物（8）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、

前記化合物（B）が、前記化合物（9）からなる、請求項1に記載の電池用非水電解液。

[請求項3] 前記化合物（A）が、前記化合物（1）と、前記化合物（2）、前記化合物（3）、前記化合物（4）、前記化合物（5）、前記化合物（6）、前記化合物（7）、及び前記化合物（8）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、

前記化合物（B）が、前記化合物（9）からなる、請求項1に記載の電池用非水電解液。

[請求項4] 前記化合物（A）が、前記化合物（1）、からなり、

前記化合物（B）が、前記化合物（9）と、前記化合物（10）及び前記化合物（11）からなる群より選択される少なくとも1種と、からなる、請求項1に記載の電池用非水電解液。

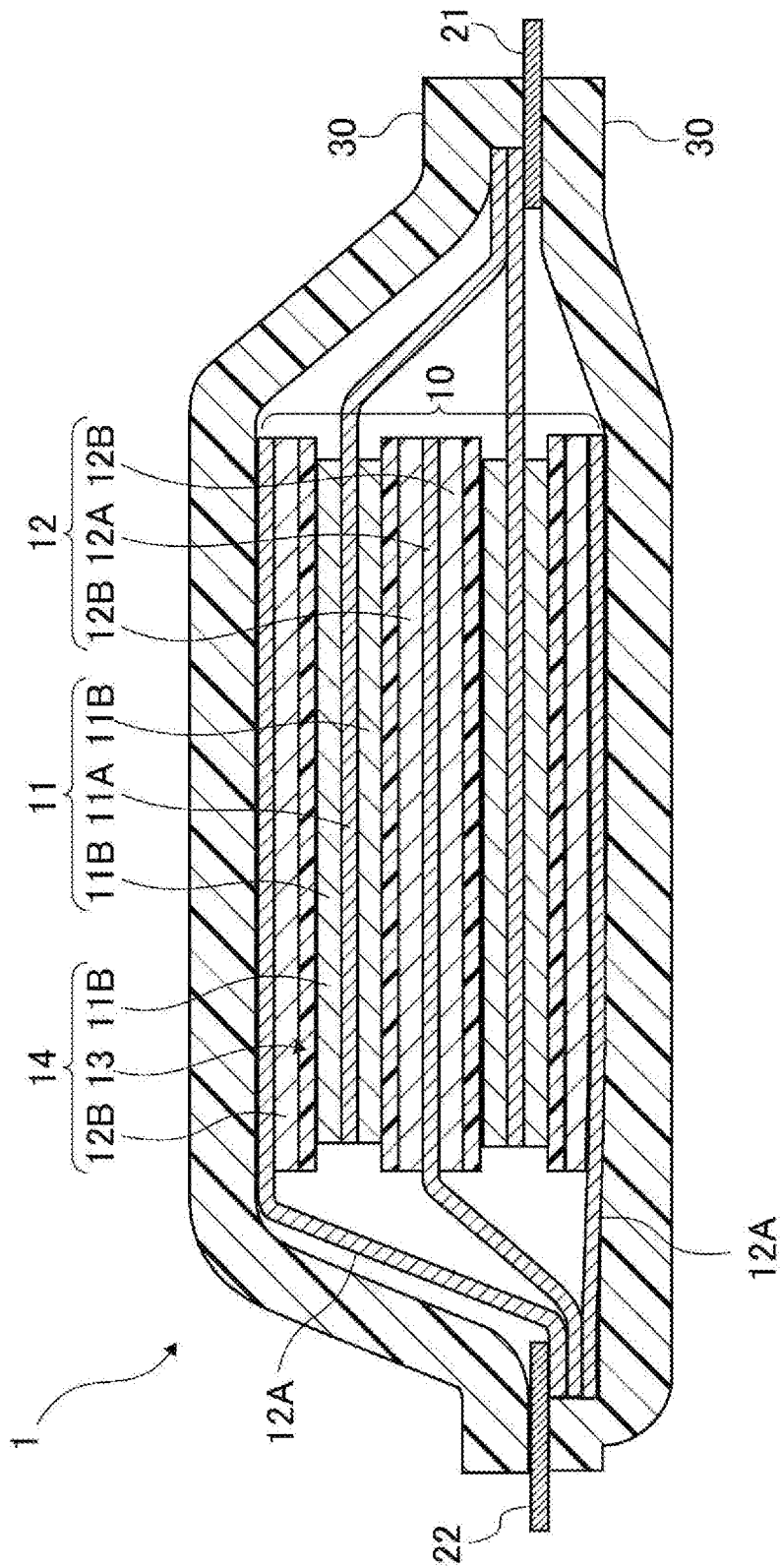
[請求項5] 前記化合物（A）が、前記化合物（5）を含む、請求項1に記載の電池用非水電解液。

[請求項6] 前記化合物（A）が、前記化合物（7）を含む、請求項1に記載の電池用非水電解液。

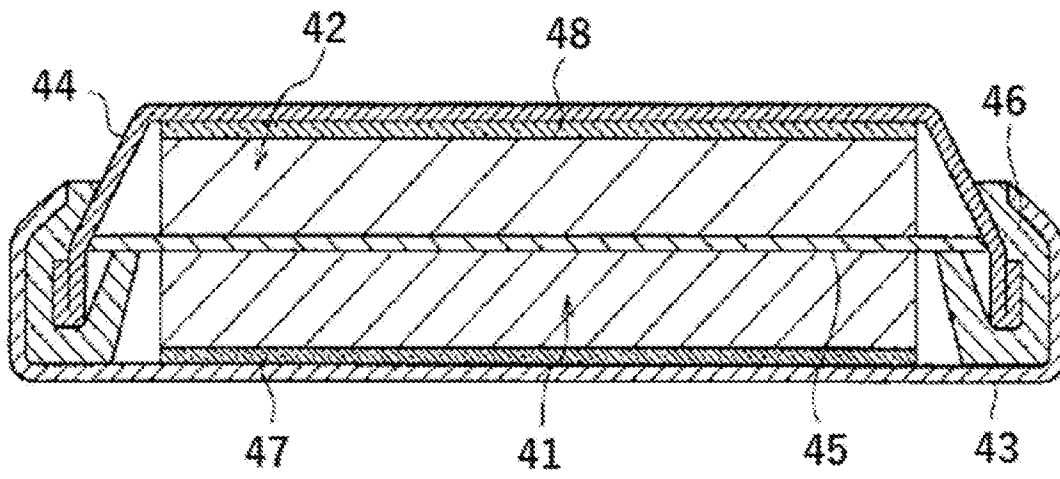
[請求項7] 前記化合物（A）が、前記化合物（8）を含む、請求項1に記載の電池用非水電解液。

- [請求項8] リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含むリチウム二次電池に用いられる、請求項1に記載の電池用非水電解液。
- [請求項9] 前記化合物(A)が、前記化合物(1)、前記化合物(2)、前記化合物(3)、及び前記化合物(4)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなり、
前記化合物(B)が、前記化合物(9)及び前記化合物(10)からなる群より選択される少なくとも1種と、からなる、請求項8に記載の電池用非水電解液。
- [請求項10] ケースと、
前記ケースに収容された、正極、負極、セパレータ、及び電解液と、
を備え、
前記正極が、リン酸金属リチウムを含む正極活物質を含み、
前記電解液が、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の電池用非水電解液である、リチウム二次電池前駆体。
- [請求項11] 請求項10に記載のリチウム二次電池前駆体に対し、充電及び放電を施して得られたリチウム二次電池。
- [請求項12] 請求項10に記載のリチウム二次電池前駆体を準備する工程と、
前記リチウム二次電池前駆体に対して、充電及び放電を施す工程と、
を含む、リチウム二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i
 FI: H01M10/0567; H01M4/58; H01M10/052; H01M10/058

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567; H01M4/58; H01M10/052; H01M10/058

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2022/196230 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 22 September 2022 (2022-09-22) claims 10-12, paragraphs [0430]-[0458]	1-3, 5 4, 6-12
X A	CN 113078356 A (DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 06 July 2021 (2021-07-06) claims 1-2, 5, paragraphs [0032]-[0038], [0053]-[0061]	1, 5 2-4, 6-12
X A	WO 2012/049723 A1 (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 19 April 2012 (2012-04-19) claim 1, paragraphs [0058]-[0077]	1, 8-12 2-7
X A	WO 2013/018212 A1 (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 07 February 2013 (2013-02-07) claims 1-3, paragraphs [0035]-[0036], [0040], [0042]-[0073], [0083]	1, 5, 8-12 2-4, 6-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2024

Date of mailing of the international search report

07 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004628

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108400384 A (DATONG XINCHENG NEW MATERIAL CO., LTD.) 14 August 2018 (2018-08-14) claim 3, paragraphs [0022]-[0027]	1, 6
A		2-5, 7-12
X	CN 112331918 A (ZHENGZHOU INSTITUTE OF EMERGING INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 05 February 2021 (2021-02-05) paragraphs [0033]-[0036]	1
A		2-12
X	CN 107732303 A (GUILIN LIJIANG ELECTROMECHANICAL MANUFACTURING CO., LTD.) 23 February 2018 (2018-02-23) paragraphs [0013]-[0020]	1
A		2-12
A	WO 2021/066174 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 08 April 2021 (2021-04-08)	1-12
A	WO 2020/121850 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 18 June 2020 (2020-06-18)	1-12
A	JP 2004-281368 A (NEC CORPORATION) 07 October 2004 (2004-10-07)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/004628

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/196230	A1	22 September 2022	EP 4310073 A1 claims 10-12, paragraphs [0683]-[0708] CN 116981656 A	

CN	113078356	A	06 July 2021	(Family: none)	

WO	2012/049723	A1	19 April 2012	(Family: none)	

WO	2013/018212	A1	07 February 2013	(Family: none)	

CN	108400384	A	14 August 2018	(Family: none)	

CN	112331918	A	05 February 2021	(Family: none)	

CN	107732303	A	23 February 2018	(Family: none)	

WO	2021/066174	A1	08 April 2021	US 2022/0393147 A1 EP 4040531 A1 KR 10-2022-0044994 A CN 114402407 A	

WO	2020/121850	A1	18 June 2020	US 2022/0029199 A1 EP 3896772 A1 CN 113169377 A	

JP	2004-281368	A	07 October 2004	US 2004/0043300 A1 EP 1394888 A1 KR 10-2004-0019994 A CN 1495959 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M4/58; H01M10/052; H01M10/058																
B. 調査を行った分野																
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/0567; H01M4/58; H01M10/052; H01M10/058																
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																
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年															
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）																
C. 関連すると認められる文献																
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号														
X A	WO 2022/196230 A1（三井化学株式会社）22.09.2022（2022 - 09 - 22） 請求項10-12、段落0430-0458	1-3, 5 4, 6-12														
X A	CN 113078356 A（DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.）06.07.2021 （2021 - 07 - 06） 請求項1-2, 5、段落0032-0038, 0053-0061	1, 5 2-4, 6-12														
X A	WO 2012/049723 A1（日立ピークルエナジー株式会社）19.04.2012（2012 - 04 - 19） 請求項1、段落0058-0077	1, 8-12 2-7														
X A	WO 2013/018212 A1（日立ピークルエナジー株式会社）07.02.2013（2013 - 02 - 07） 請求項1-3、段落0035-0036, 0040, 0042-0073, 0083	1, 5, 8-12 2-4, 6-7														
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。																
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの															
“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	“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															
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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															
“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	“&” 同一パテントファミリー文献															
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）																
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																
国際調査を完了した日 19. 04. 2024	国際調査報告の発送日 07. 05. 2024															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 利永子 4M 4491 電話番号 03-3581-1101 内線 3477															

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 108400384 A (DATONG XINCHENG NEW MATERIAL CO., LTD.) 14.08.2018 (2018 - 08 - 14)	1, 6
A	請求項3、段落0022-0027	2-5, 7-12
X	CN 112331918 A (ZHENGZHOU INSTITUTE OF EMERGING INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 05.02.2021 (2021 - 02 - 05)	1
A	段落0033-0036	2-12
X	CN 107732303 A (GUILIN LIJIANG ELECTROMECHANICAL MANUFACTURING CO., LTD.) 23.02.2018 (2018 - 02 - 23)	1
A	段落0013-0020	2-12
A	WO 2021/066174 A1 (旭化成株式会社) 08.04.2021 (2021 - 04 - 08)	1-12
A	WO 2020/121850 A1 (三井化学株式会社) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18)	1-12
A	JP 2004-281368 A (日本電気株式会社) 07.10.2004 (2004 - 10 - 07)	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/004628

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/196230	A1	22.09.2022	EP	4310073	A1	
				請求項10-12、段落 0683-0708			
				CN	116981656	A	

CN	113078356	A	06.07.2021	(ファミリーなし)			

WO	2012/049723	A1	19.04.2012	(ファミリーなし)			

WO	2013/018212	A1	07.02.2013	(ファミリーなし)			

CN	108400384	A	14.08.2018	(ファミリーなし)			

CN	112331918	A	05.02.2021	(ファミリーなし)			

CN	107732303	A	23.02.2018	(ファミリーなし)			

WO	2021/066174	A1	08.04.2021	US	2022/0393147	A1	
				EP	4040531	A1	
				KR	10-2022-0044994	A	
				CN	114402407	A	

WO	2020/121850	A1	18.06.2020	US	2022/0029199	A1	
				EP	3896772	A1	
				CN	113169377	A	

JP	2004-281368	A	07.10.2004	US	2004/0043300	A1	
				EP	1394888	A1	
				KR	10-2004-0019994	A	
				CN	1495959	A	
