

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7694715号
(P7694715)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 10/0568(2010.01) H O 1 M 10/0568

H O 1 M 10/0567(2010.01) H O 1 M 10/0567

H O 1 M 10/052(2010.01) H O 1 M 10/052

請求項の数 5 (全53頁)

(21)出願番号	特願2023-569161(P2023-569161)	(73)特許権者	000006231
(86)(22)出願日	令和4年11月15日(2022.11.15)		株式会社村田製作所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/042309		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87)国際公開番号	WO2023/119948	(74)代理人	110002147
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士法人酒井国際特許事務所
審査請求日	令和6年6月19日(2024.6.19)	(72)発明者	井原 将之
(31)優先権主張番号	特願2021-210399(P2021-210399)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32)優先日	令和3年12月24日(2021.12.24)		株式会社村田製作所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	正山 旭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

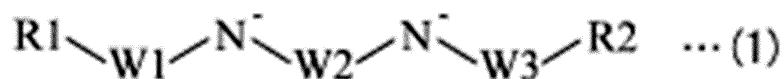
【請求項1】

正極と、
負極と、
第1電解質塩および第2電解質塩を含む電解液と
を備え、
前記第1電解質塩は、第1アニオンおよび第1カチオンを含み、
前記第2電解質塩は、第2アニオンおよび第2カチオンを含み、
前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちの少なくとも1種を含み、
前記第1アニオンは、式(1)で表される第1イミドアニオン、式(2)で表される第2イミドアニオン、式(3)で表される第3イミドアニオンおよび式(4)で表される第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含み、
前記第2アニオンは、六フッ化リン酸イオン(PF₆⁻)、四フッ化ホウ酸イオン(BF₄⁻)およびビス(フルオロスルホニル)イミドイオン(N(FSO₂)₂⁻)のうちの少なくとも1種を含み、
前記電解液における前記第1カチオンの含有量と前記電解液における前記第2カチオンの含有量との和は、0.7mol/kg以上2.2mol/kg以下であり、
前記電解液における前記第1アニオンのモル数に対する、前記電解液における前記第2

アニオンのモル数の割合は、 $13\text{ mol}\%$ 以上 $6000\text{ mol}\%$ 以下である、
二次電池。

【化 1】

化1

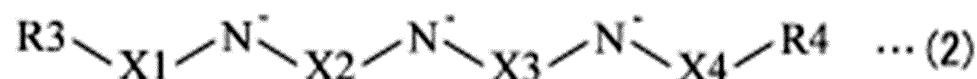


(R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W 1、W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基 ($>C=O$)、スルフィニル基 ($>S=O$) およびスルホニル基 ($>S(=O)_2$) のうちのいずれかである。)

10

【化 2】

化2

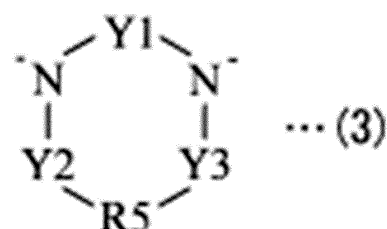


(R 3 および R 4 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X 1、X 2、X 3 および X 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

20

【化 3】

化3



(R 5 は、フッ素化アルキレン基である。Y 1、Y 2 および Y 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

30

【化 4】

化4



(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

40

【請求項 2】

前記第 1 カチオンおよび前記第 2 カチオンのそれぞれは、軽金属イオンを含む、
請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記軽金属イオンは、リチウムイオンを含む、
請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記電解液は、さらに、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リ

50

チウムのうちの少なくとも一方を含む、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 5】

リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、二次電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

【0003】

具体的には、電解液が $R_F^1 - S(=O)_2 - NH - S(=O)_2 - NH - S(=O)_2 - R_F^2$ で表されるイミド化合物を含んでいる（例えば、特許文献 1 参照。）。また、電解液の電解質塩が $F - S(=O)_2 - N^+ - C(=O) - N^+ - S(=O)_2 - F$ または $F - S(=O)_2 - N^+ - S(=O)_2 - C_6H_4 - S(=O)_2 - N^+ - S(=O)_2 - F$ で表されるイミドアニオンを含んでいる（例えば、非特許文献 1，2 参照。）。
20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】中国特許第 1 0 2 7 8 6 4 4 3 号明細書

【非特許文献】

【0005】

【文献】Faiz Ahmed 他，” Novel divalent organo-lithium salts with high electrochemical and thermal stability for aqueous rechargeable Li-Ion batteries ”，Electrochimica Acta，298，2019年，709-716
30

【文献】Faiz Ahmed 他，” Highly conductive divalent fluorosulfonyl imide based electrolytes improving Li-ion battery performance : Additive potentiating ”，Journal of Power Sources，455，2020年，227980

【発明の概要】

【0006】

二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

【0007】

そこで、優れた電池特性を得ることが可能である二次電池が望まれている。

【0008】

40

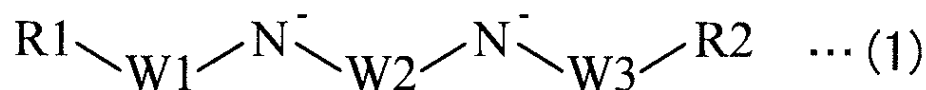
本技術の一実施形態の二次電池は、正極と、負極と、第 1 電解質塩および第 2 電解質塩を含む電解液とを備えたものである。第 1 電解質塩は、第 1 アニオンおよび第 1 カチオンを含み、第 2 電解質塩は、第 2 アニオンおよび第 2 カチオンを含む。第 1 アニオンは、式 (1) で表される第 1 イミドアニオン、式 (2) で表される第 2 イミドアニオン、式 (3) で表される第 3 イミドアニオンおよび式 (4) で表される第 4 イミドアニオンのうちの少なくとも 1 種を含む。第 2 アニオンは、六フッ化リン酸イオン (PF_6^-)、四フッ化ホウ酸イオン (BF_4^-) およびビス(フルオロスルホニル)イミドイオン ($N(FSO_2)_2^-$) のうちの少なくとも 1 種を含む。電解液における第 1 カチオンの含有量と電解液における第 2 カチオンの含有量との和は、 0.7 mol/kg 以上 2.2 mol/kg 以下である。電解液における第 1 アニオンのモル数に対する電解液における第 2 アニオンのモル数
50

の割合は、13mol%以上6000mol%以下である。

【0009】

【化1】

化1

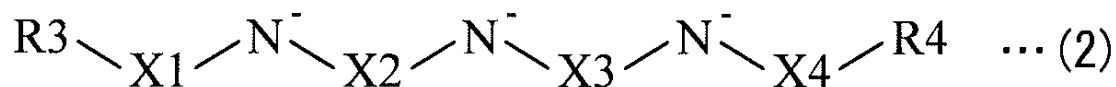


(R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W1、W2およびW3のそれぞれは、カルボニル基(>C=O)、スルフィニル基(>S=O)およびスルホニル基(>S(=O)₂)のうちのいずれかである。)

【0010】

【化2】

化2

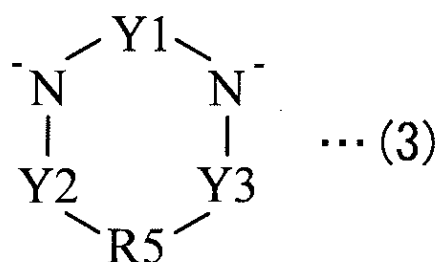


(R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X1、X2、X3およびX4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0011】

【化3】

化3

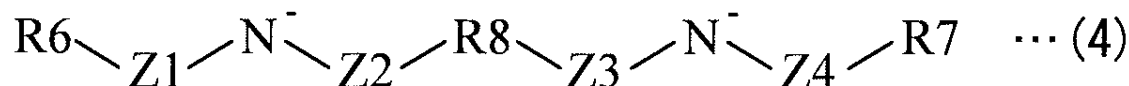


(R5は、フッ素化アルキレン基である。Y1、Y2およびY3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0012】

【化4】

化4



10

20

30

40

50

(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0013】

本技術の一実施形態の二次電池によれば、電解液が第1電解質塩(第1アニオンおよび第1カチオン)および第2電解質塩(第2アニオンおよび第2カチオン)を含んでおり、その第1アニオンが第1イミドアニオン、第2イミドアニオン、第3イミドアニオンおよび第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含んでおり、その第2アニオンが六フッ化リン酸イオン、四フッ化ホウ酸イオンおよびビス(フルオロスルホニル)イミドイオンのうちの少なくとも1種を含んでおり、その電解液における第1カチオンの含有量および電解液における第2カチオンの含有量の和に関して上記した条件が満たされており、その電解液における第1アニオンのモル数および電解液における第2アニオンのモル数の割合に関して上記した条件が満たされているので、優れた電池特性を得ることができる。

10

【0014】

なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す斜視図である。

20

【図2】図1に示した電池素子の構成を表す断面図である。

【図3】二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池

1-1. 構成

1-2. 動作

1-3. 製造方法

1-4. 作用および効果

30

2. 変形例

3. 二次電池の用途

【0017】

<1. 二次電池>

まず、本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

【0018】

ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に電解液を備えている。

【0019】

40

この二次電池では、負極の充電容量が正極の放電容量よりも大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きくなるように設定されている。充電途中において負極の表面に電極反応物質が析出することを防止するためである。

【0020】

電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属の具体例は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属の具体例は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。ただし、電極反応物質の種類は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

50

【0021】

以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池である。このリチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

【0022】

<1-1. 構成>

図1は、二次電池の斜視構成を表していると共に、図2は、図1に示した電池素子20の一部の断面構成を表している。ただし、図1では、外装フィルム10と電池素子20とが互いに分離された状態を示していると共に、XZ面に沿った電池素子20の断面を破線で示している。

【0023】

この二次電池は、図1および図2に示したように、外装フィルム10と、電池素子20と、正極リード31と、負極リード32と、封止フィルム41、42とを備えている。ここで説明する二次電池は、可撓性または柔軟性を有する外装フィルム10を用いたラミネートフィルム型の二次電池である。

【0024】

以下の説明では、図1および図2のそれぞれにおける上側を二次電池の上側とすると共に、図1および図2のそれぞれにおける下側を二次電池の下側とする。

【0025】

[外装フィルムおよび封止フィルム]

外装フィルム10は、図1に示したように、電池素子20を収納する外装部材であり、その電池素子20が内部に収納された状態において封止された袋状の構造を有している。これにより、外装フィルム10は、正極21および負極22と共に電解液を収納している。

【0026】

ここでは、外装フィルム10は、1枚のフィルム状の部材であり、折り畳み方向Fに折り畳まれている。この外装フィルム10には、電池素子20を収容するための窪み部10U（いわゆる深絞り部）が設けられている。

【0027】

具体的には、外装フィルム10は、融着層、金属層および表面保護層が内側からこの順に積層された3層のラミネートフィルムであり、その外装フィルム10が折り畳まれた状態において、互に対向する融着層のうちの外周縁部同士が互いに融着されている。融着層は、ポリプロピレンなどの高分子化合物を含んでいる。金属層は、アルミニウムなどの金属材料を含んでいる。表面保護層は、ナイロンなどの高分子化合物を含んでいる。

【0028】

ただし、外装フィルム10の構成（層数）は、特に限定されないため、1層または2層でもよいし、4層以上でもよい。

【0029】

封止フィルム41は、外装フィルム10と正極リード31との間に挿入されていると共に、封止フィルム42は、外装フィルム10と負極リード32との間に挿入されている。ただし、封止フィルム41、42のうち的一方または双方は、省略されてもよい。

【0030】

この封止フィルム41は、外装フィルム10の内部に外気などが侵入することを防止する封止部材である。また、封止フィルム41は、正極リード31に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、その高分子化合物の具体例は、ポリプロピレンなどである。

【0031】

封止フィルム42の構成は、負極リード32に対して密着性を有する封止部材であることを除いて、封止フィルム41の構成と同様である。すなわち、封止フィルム42は、負極リード32に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでいる。

【0032】

10

20

30

40

50

〔電池素子〕

電池素子 20 は、図 1 および図 2 に示したように、正極 21 と、負極 22 と、セパレータ 23 と、電解液（図示せず）とを含む発電素子であり、外装フィルム 10 の内部に収納されている。

〔0033〕

この電池素子 20 は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、正極 21 および負極 22 は、セパレータ 23 を介して互いに積層されていると共に、そのセパレータ 23 を介して互いに対向しながら巻回軸 P を中心として巻回されている。なお、巻回軸 P は、Y 軸方向に延在する仮想軸である。

〔0034〕

電池素子 20 の立体的形状は、特に限定されない。ここでは、電池素子 20 の立体的形状は、扁平状であるため、巻回軸 P と交差する電池素子 20 の断面（XZ 面に沿った断面）の形状は、長軸 J1 および短軸 J2 により画定される扁平形状である。この長軸 J1 は、X 軸方向に延在すると共に短軸 J2 の長さよりも大きい長さを有する仮想軸である。また、短軸 J2 は、X 軸方向と交差する Z 軸方向に延在すると共に長軸 J1 の長さよりも小さい長さを有する仮想軸である。ここでは、電池素子 20 の立体的形状は、扁平な円筒状であるため、その電池素子 20 の断面の形状は、扁平な略楕円である。

〔0035〕

（正極）

正極 21 は、図 2 に示したように、正極集電体 21A および正極活物質層 21B を含んでいる。

〔0036〕

正極集電体 21A は、正極活物質層 21B が設けられる一対の面を有している。この正極集電体 21A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。

〔0037〕

正極活物質層 21B は、リチウムを吸蔵放出する正極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層 21B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

〔0038〕

ここでは、正極活物質層 21B は、正極集電体 21A の両面に設けられている。ただし、正極活物質層 21B は、正極 21 が負極 22 に対向する側において正極集電体 21A の片面だけに設けられていてもよい。正極活物質層 21B の形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などである。

〔0039〕

正極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム含有化合物である。このリチウム含有化合物は、リチウムと共に 1 種類または 2 種類以上の遷移金属元素を構成元素として含む化合物であり、さらに、1 種類または 2 種類以上の他元素を構成元素として含んでいてもよい。他元素の種類は、リチウムおよび遷移金属元素のそれぞれ以外の元素であれば、特に限定されないが、具体的には、長周期型周期表中の 2 族～15 族に属する元素である。リチウム含有化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などである。

〔0040〕

酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ および LiMn_2O_4 などである。リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

10

20

30

40

50

【0041】

正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

【0042】

正極導電剤は、炭素材料などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。ただし、導電性材料は、金属材料および高分子化合物などでもよい。

10

【0043】

(負極)

負極22は、図2に示したように、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bを含んでいる。

【0044】

負極集電体22Aは、負極活物質層22Bが設けられる一対の面を有している。この負極集電体22Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料の具体例は、銅などである。

【0045】

負極活物質層22Bは、リチウムを吸蔵放出する負極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

20

【0046】

ここでは、負極活物質層22Bは、負極集電体22Aの両面に設けられている。ただし、負極活物質層22Bは、負極22が正極21に対向する側において負極集電体22Aの片面だけに設けられていてもよい。負極活物質層22Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

【0047】

負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料などである。高いエネルギー密度が得られるからである。なお、負極活物質は、炭素材料および金属系材料のうちのいずれか一方だけを含んでいてもよいし、双方を含んでいてもよい。

30

【0048】

炭素材料の具体例は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。この黒鉛は、天然黒鉛でもよいし、人造黒鉛でもよいし、双方でもよい。

【0049】

金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含む材料であり、その金属元素および半金属元素の具体例は、ケイ素およびスズなどである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの2種類以上の混合物でもよいし、それらの2種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$ および SiO_x ($0 < x \leq 2$ または $0.2 < x < 1.4$) などである。

40

【0050】

負極結着剤および負極導電剤のそれぞれに関する詳細は、正極結着剤および正極導電剤のそれぞれに関する詳細と同様である。

【0051】

(セパレータ)

セパレータ23は、図2に示したように、正極21と負極22との間に配置されている

50

絶縁性の多孔質膜である。このセパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 との接触（短絡）を防止しながら、後述する第 1 カチオンおよび第 2 カチオンのそれぞれを通過させる。なお、セパレータ 2 3 は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

【0052】

（電解液）

電解液は、液状の電解質である。この電解液は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれに含浸されており、第 1 電解質塩および第 2 電解質塩を含んでいる。より具体的には、電解液は、第 1 電解質塩および第 2 電解質塩と共に、その第 1 電解質塩および第 2 電解質塩のそれぞれを分散（電離）させる溶媒を含んでいる。

【0053】

（第 1 電解質塩）

第 1 電解質塩は、溶媒中において電離する化合物であり、第 1 アニオンおよび第 1 カチオンを含んでいる。

【0054】

第 1 アニオンは、イミドアニオンを含んでいる。具体的には、イミドアニオンは、式（1）で表される第 1 イミドアニオン、式（2）で表される第 2 イミドアニオン、式（3）で表される第 3 イミドアニオンおよび式（4）で表される第 4 イミドアニオンのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。すなわち、第 1 電解質塩は、第 1 アニオンとしてイミドアニオンを含んでいる。

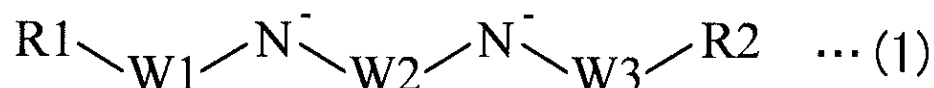
【0055】

ただし、第 1 イミドアニオンの種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。このように種類が 1 種類でも 2 種類以上でもよいことは、第 2 イミドアニオン、第 3 イミドアニオンおよび第 4 イミドアニオンのそれぞれに関しても同様である。

【0056】

【化 5】

化 5

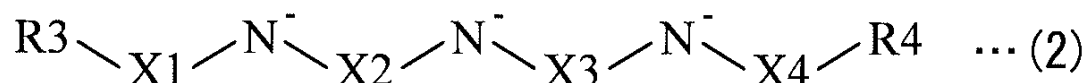


（R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W 1、W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。）

【0057】

【化 6】

化 6



（R 3 および R 4 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X 1、X 2、X 3 および X 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。）

【0058】

10

20

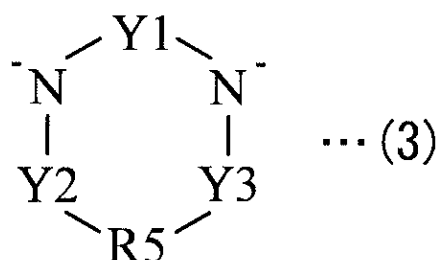
30

40

50

【化 7】

化7



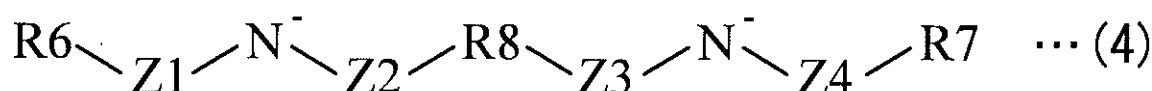
10

(R 5 は、フッ素化アルキレン基である。Y 1、Y 2 および Y 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0059】

【化 8】

化8



20

(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

【0060】

30

第1アニオンがイミドアニオンを含んでいる理由は、以下で説明する通りである。第1に、二次電池の充放電時において、第1電解質塩に由来する良質な被膜が正極21および負極22のそれぞれの表面に形成されるからである。これにより、正極21および負極22のそれぞれとの反応に起因する電解液（特に溶媒）の分解反応が抑制される。第2に、上記した被膜を利用して、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第1カチオンの移動速度が向上する。第3に、電解液の液中においても、第1カチオンの移動速度が向上する。

【0061】

第1イミドアニオンは、式(1)に示したように、2個の窒素原子(N)および3個の官能基(W1~W3)を含む鎖状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

40

【0062】

R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基(-F)およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、R 1 および R 2 のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。これにより、R 1 および R 2 のそれぞれは、水素基(-H)およびアルキル基などではない。

【0063】

フッ素化アルキル基は、アルキル基のうちの1個または2個以上の水素基(-H)がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキル基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

【0064】

50

フッ素化アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第1イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

【0065】

フッ素化アルキル基の具体例は、パーフルオロメチル基（ $-\text{CF}_3$ ）およびパーフルオロエチル基（ $-\text{C}_2\text{F}_5$ ）などである。

【0066】

W1～W3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、W1～W3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、W1～W3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

【0067】

第2イミドアニオンは、式（2）に示したように、3個の窒素原子および4個の官能基（X1～X4）を含む鎖状のアニオン（3価のマイナスイオン）である。

【0068】

R3およびR4のそれぞれに関する詳細は、R1およびR2のそれぞれに関する詳細と同様である。

【0069】

X1～X4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、X1～X4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、X1～X4のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、X1～X4のうちの任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

【0070】

第3イミドアニオンは、式（3）に示したように、2個の窒素原子、3個の官能基（Y1～Y3）および1個の接続基（R5）を含む環状のアニオン（2価のマイナスイオン）である。

【0071】

R5であるフッ素化アルキレン基は、アルキレン基のうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

【0072】

フッ素化アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第3イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

【0073】

フッ素化アルキレン基の具体例は、パーフルオロメチレン基（ $-\text{CF}_2-$ ）およびパーフルオロエチレン基（ $-\text{C}_2\text{F}_4-$ ）などである。

【0074】

Y1～Y3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Y1～Y3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Y1～Y3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

【0075】

第4イミドアニオンは、式（4）に示したように、2個の窒素原子（N）、4個の官能基（Z1～Z4）および1個の接続基（R8）を含む鎖状のアニオン（2価のマイナスイオン）である。

【0076】

R6およびR7のそれぞれに関する詳細は、R1およびR2のそれぞれに関する詳細と同様である。

【0077】

R8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。

【0078】

アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第4イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。アルキレン基の具体例は、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）、エチレン基（ $-\text{C}_2\text{H}_4-$ ）およびプロピレン基（ $-\text{C}_3\text{H}_6-$ ）などである。

【0079】

R8であるフッ素化アルキレン基に関する詳細は、R5であるフッ素化アルキレン基に関する詳細と同様である。

【0080】

フッ素化フェニレン基は、フェニレン基のうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。フッ素化フェニレン基の具体例は、モノフルオロフェニレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}-$ ）などである。

【0081】

Z1～Z4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Z1～Z4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Z1～Z4のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、Z1～Z4のうちの任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

【0082】

第1イミドアニオンの具体例は、式（1-1）～式（1-30）のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0083】

10

20

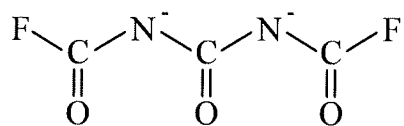
30

40

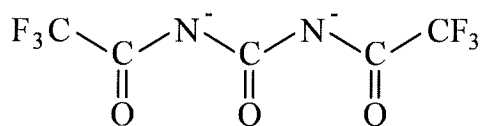
50

【化 9】

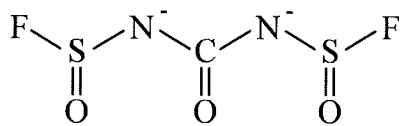
化9



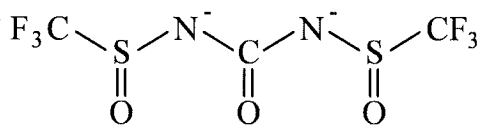
(1-1)



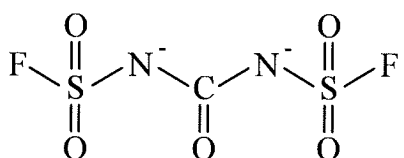
(1-2)



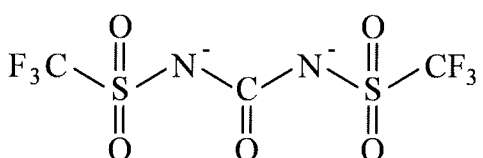
(1-3)



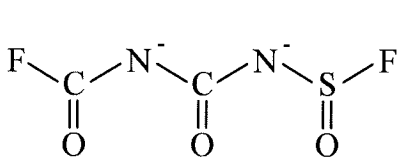
(1-4)



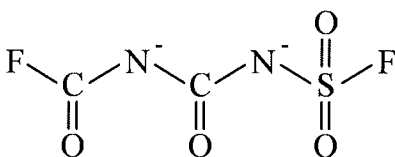
(1-5)



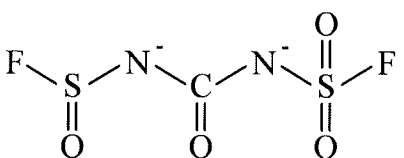
(1-6)



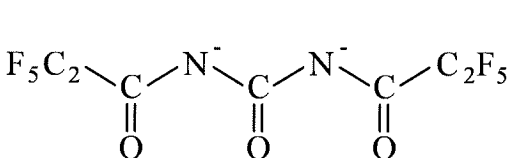
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

【 0 0 8 4 】

10

20

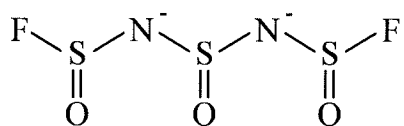
30

40

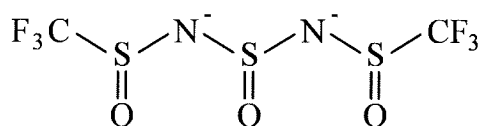
50

【化 10】

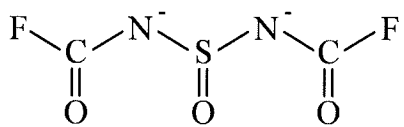
化10



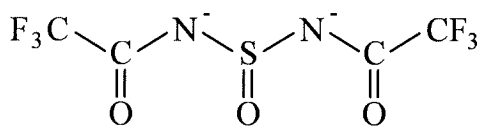
(1-11)



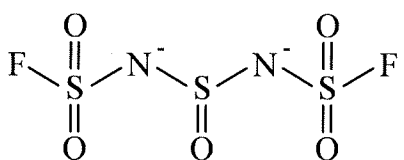
(1-12)



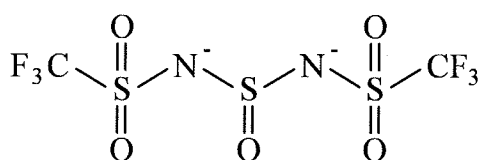
(1-13)



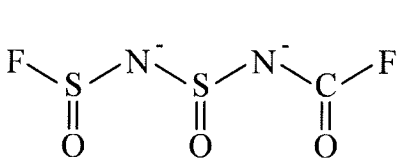
(1-14)



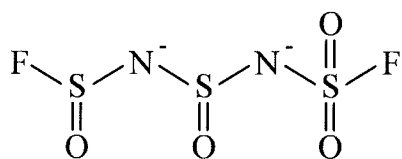
(1-15)



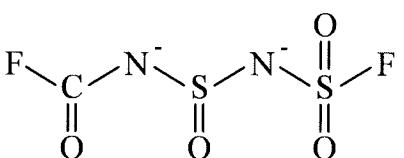
(1-16)



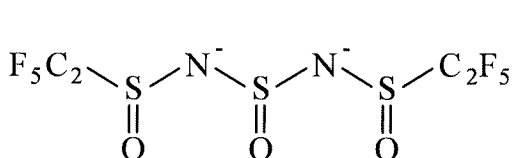
(1-17)



(1-18)



(1-19)



(1-20)

【0085】

10

20

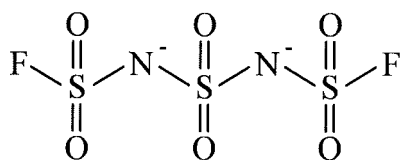
30

40

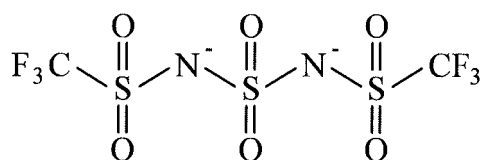
50

【化 1 1】

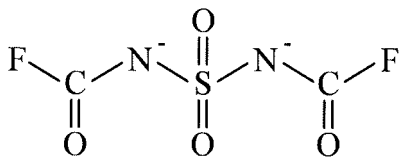
化11



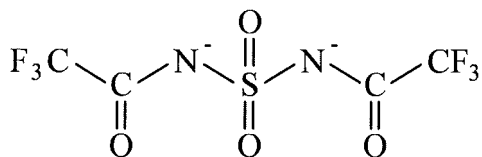
(1-21)



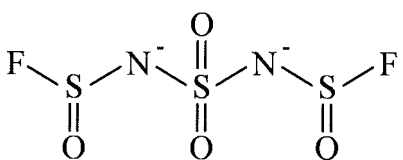
(1-22)



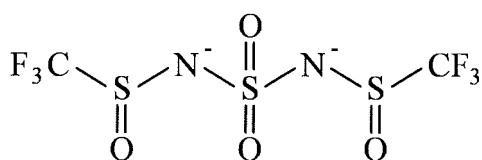
(1-23)



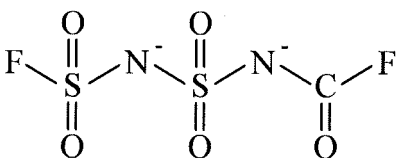
(1-24)



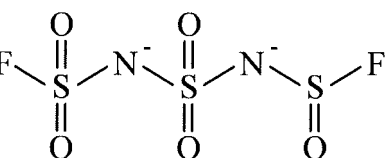
(1-25)



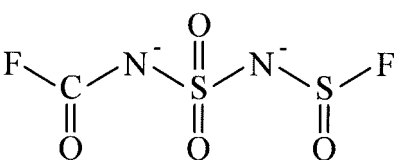
(1-26)



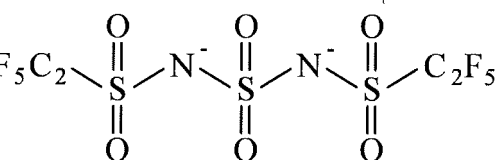
(1-27)



(1-28)



(1-29)



(1-30)

【0086】

第2イミドアニオンの具体例は、式(2-1)～式(2-22)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0087】

10

20

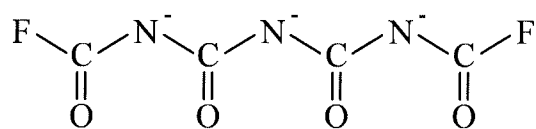
30

40

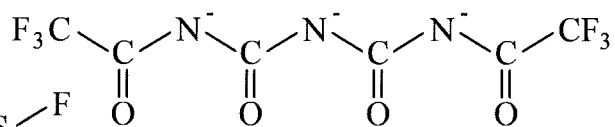
50

【化 1 2】

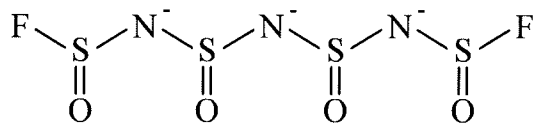
化12



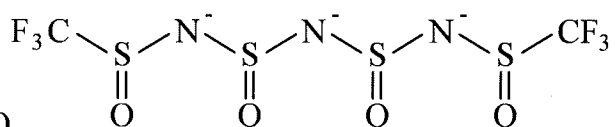
(2-1)



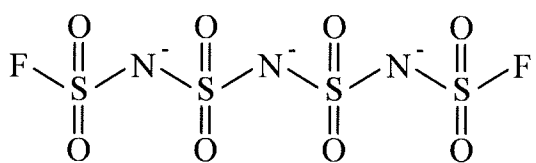
(2-2)



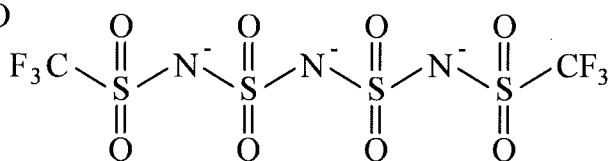
(2-3)



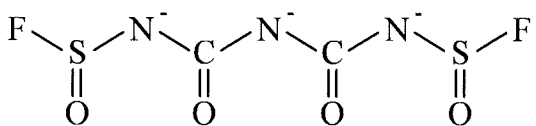
(2-4)



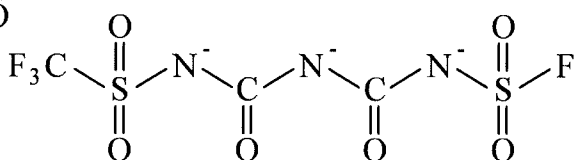
(2-5)



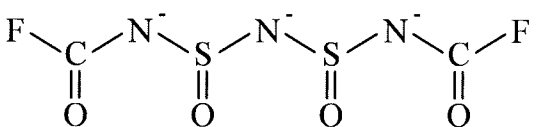
(2-6)



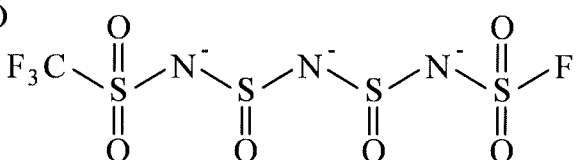
(2-7)



(2-8)



(2-9)



(2-10)

【 0 0 8 8 】

10

20

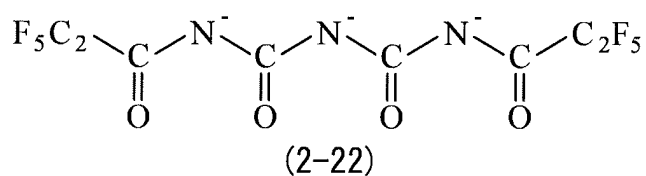
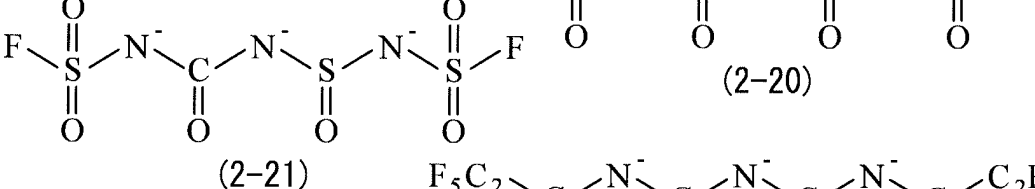
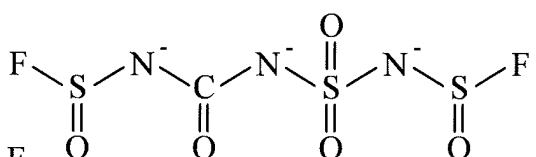
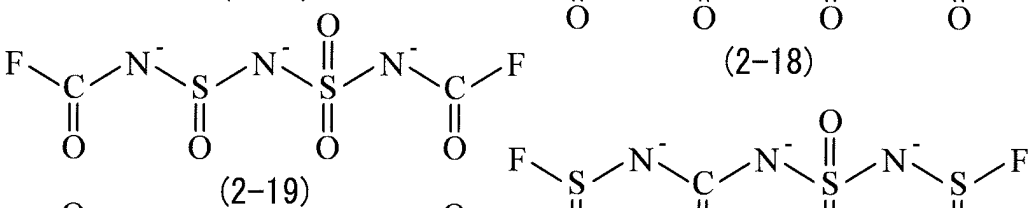
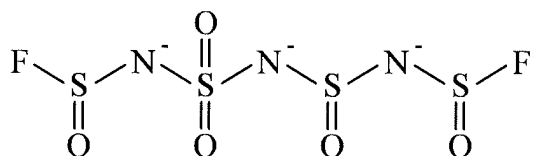
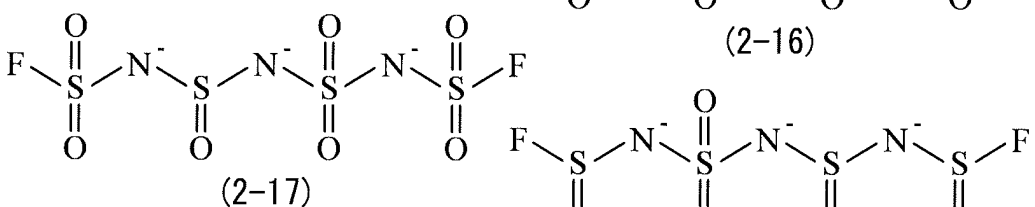
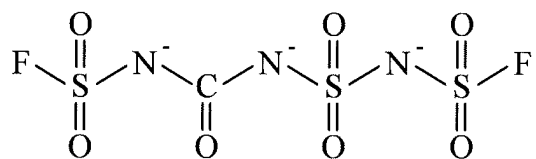
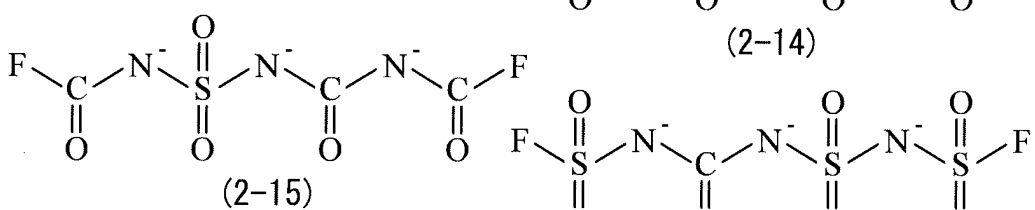
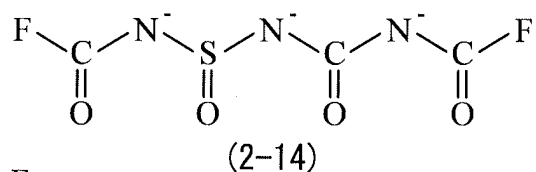
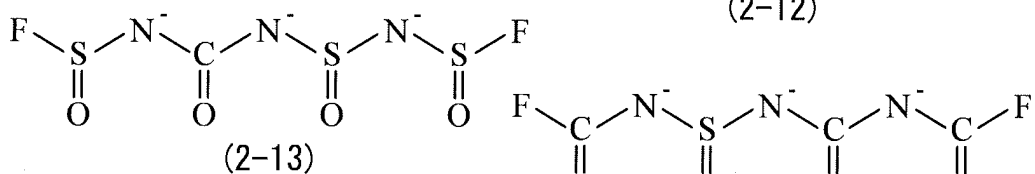
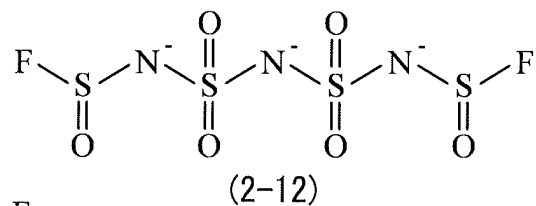
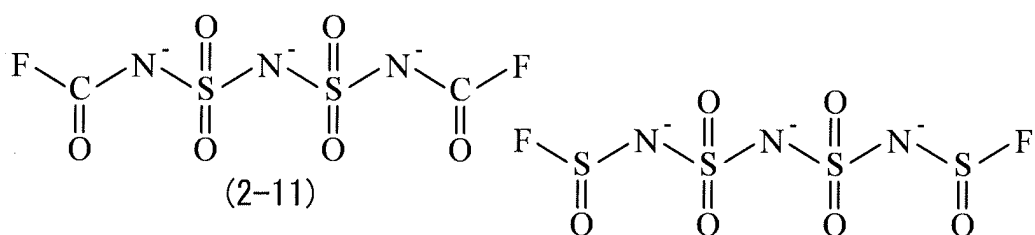
30

40

50

【化 13】

化13



【0089】

第3イミドアニオンの具体例は、式(3-1)～式(3-15)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0090】

10

20

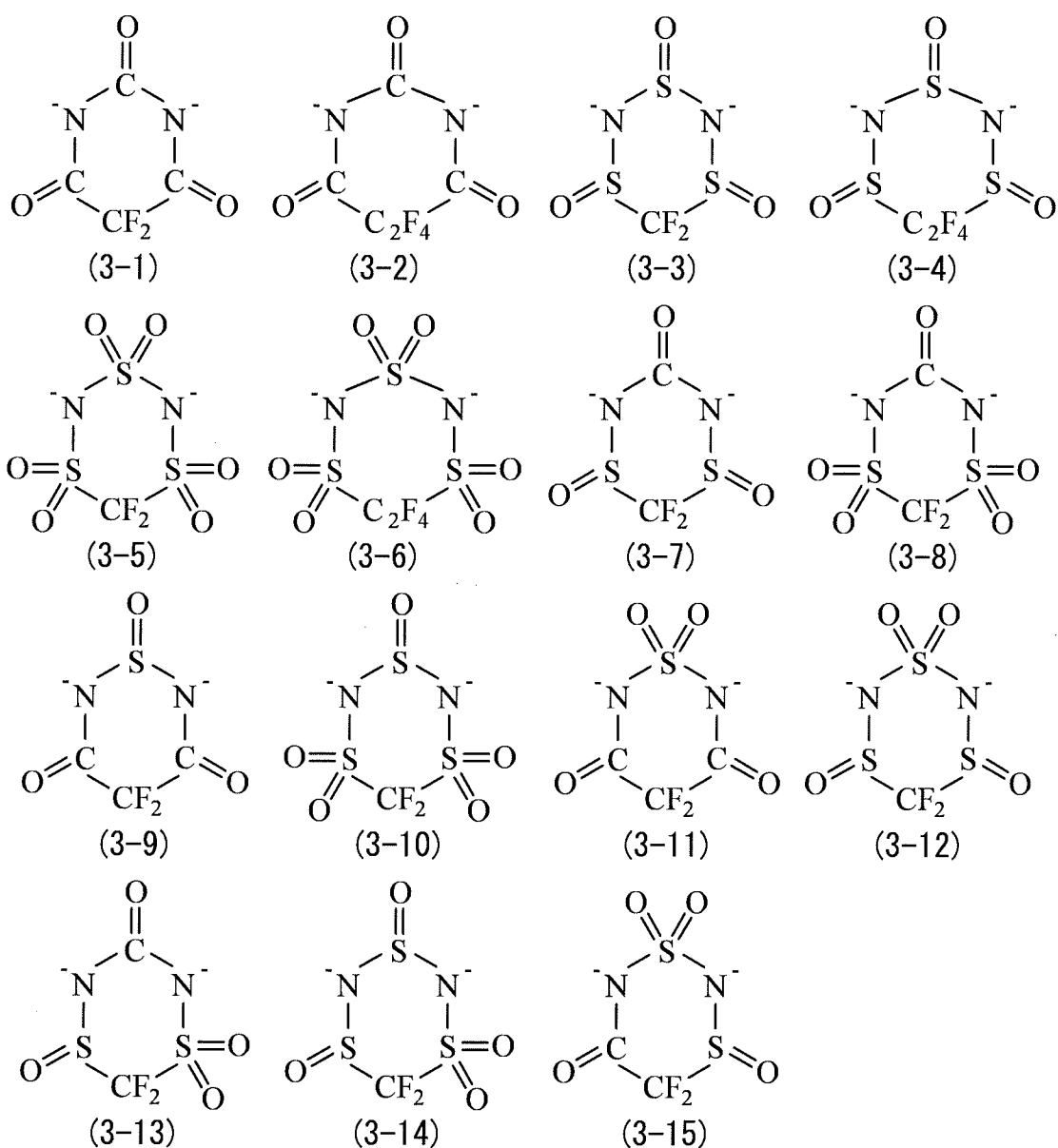
30

40

50

【化 1 4】

化14



【0091】

第4イミドアニオンの具体例は、式(4-1)～式(4-65)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

【0092】

10

20

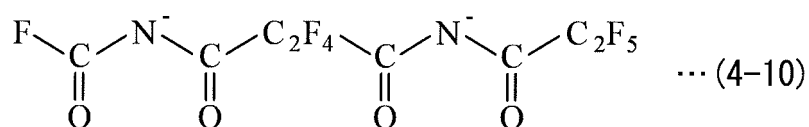
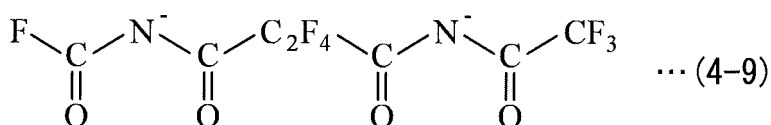
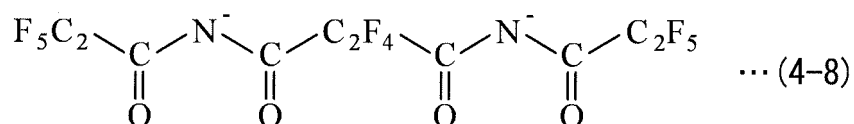
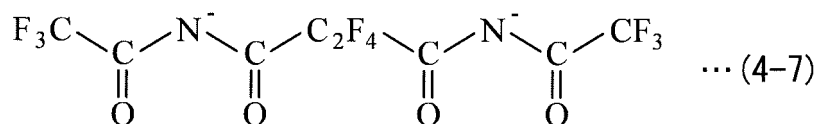
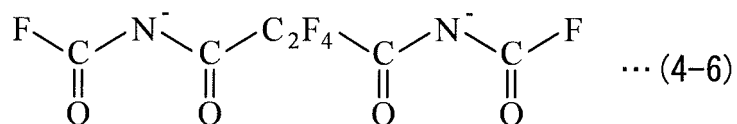
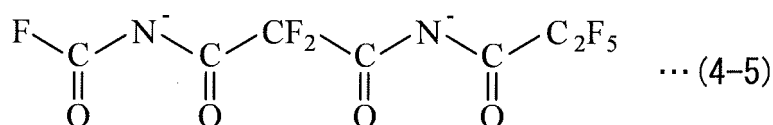
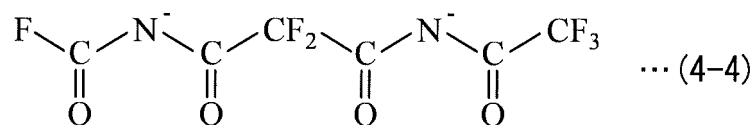
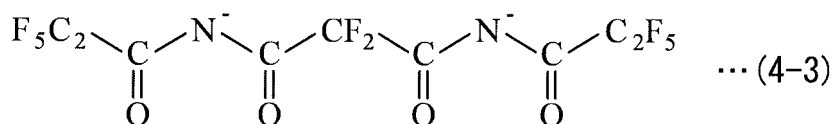
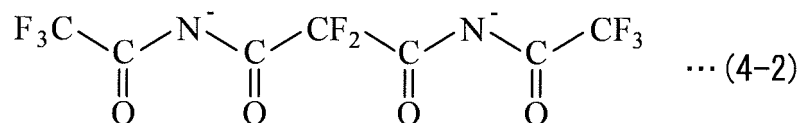
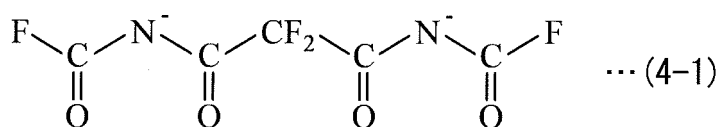
30

40

50

【化 15】

化15



【0093】

10

20

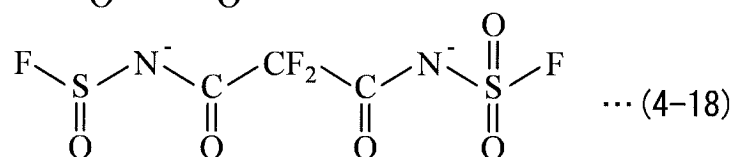
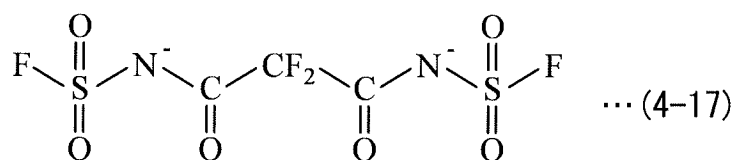
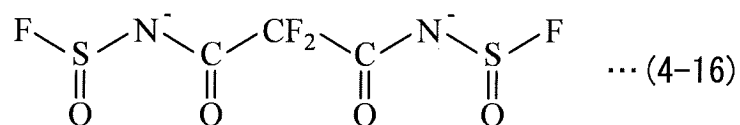
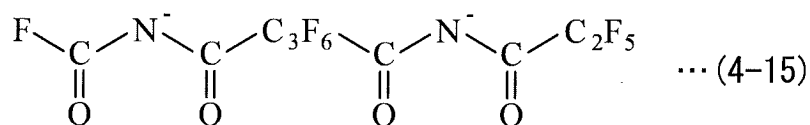
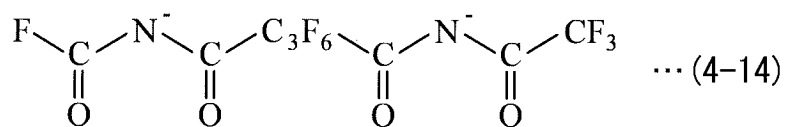
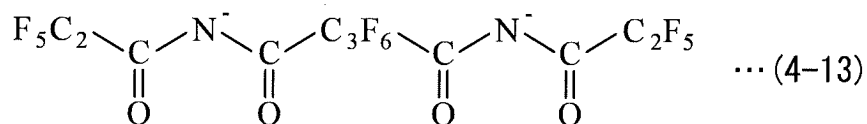
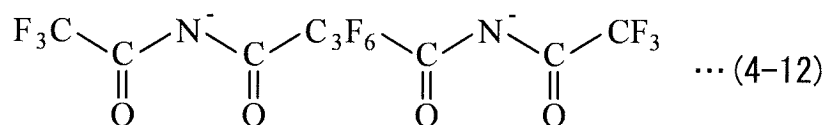
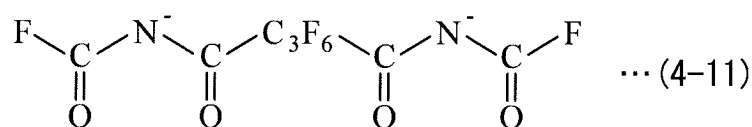
30

40

50

【化 16】

化16



【0094】

10

20

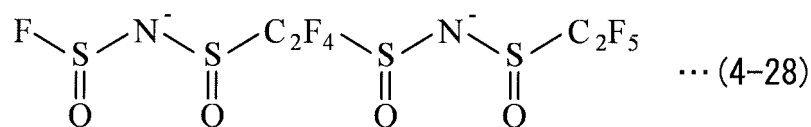
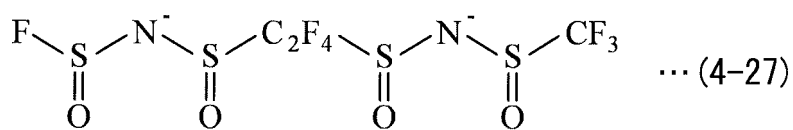
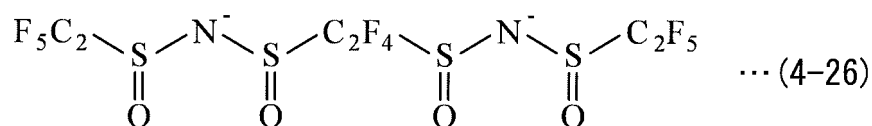
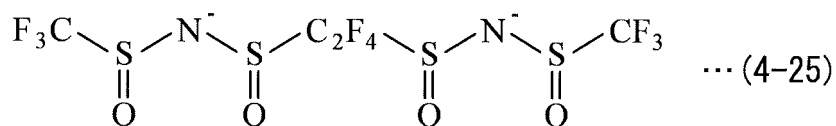
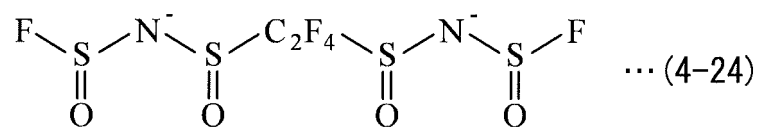
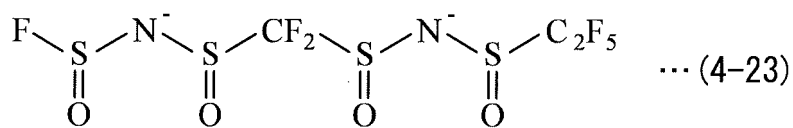
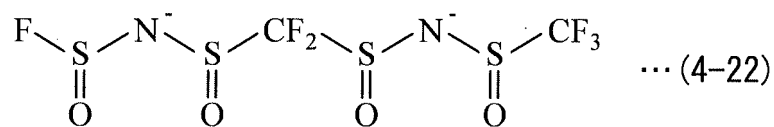
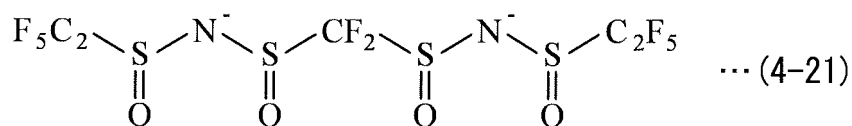
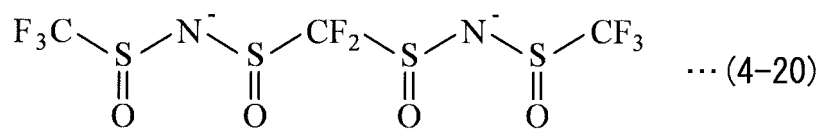
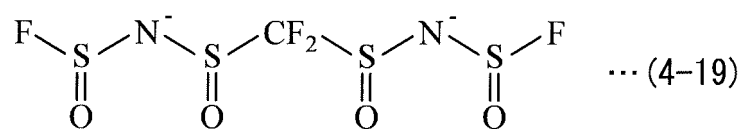
30

40

50

【化 17】

化17



【0095】

10

20

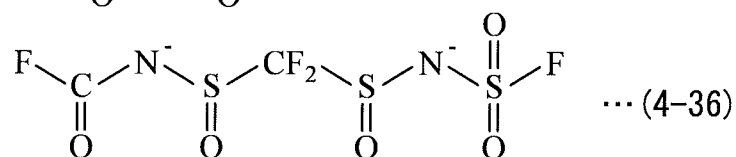
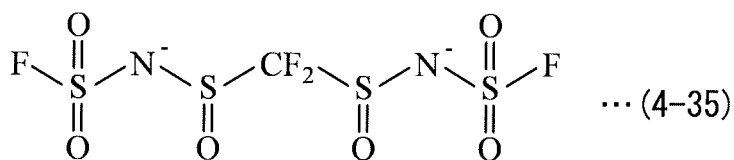
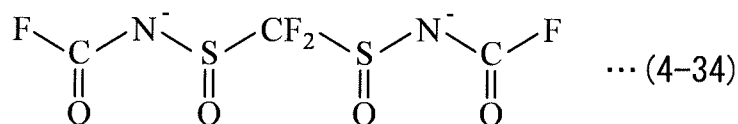
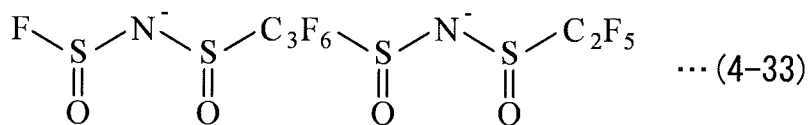
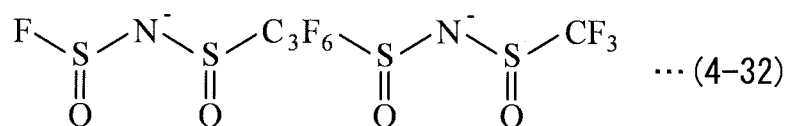
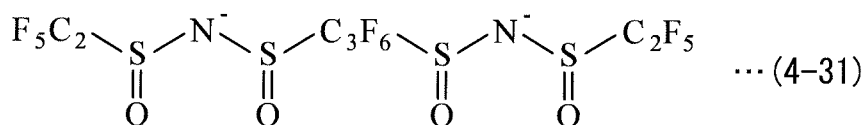
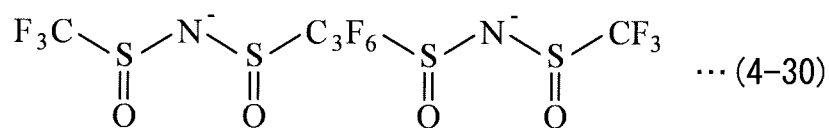
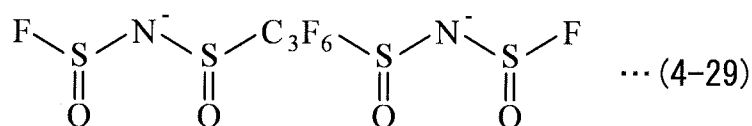
30

40

50

【化 18】

化18



【0096】

10

20

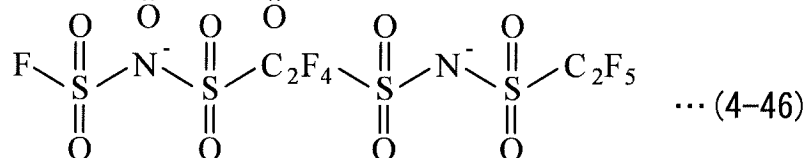
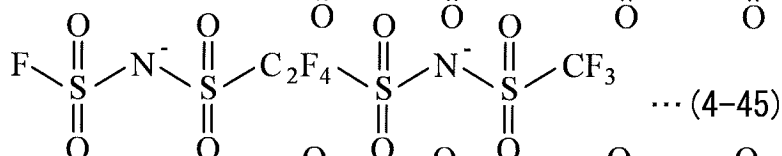
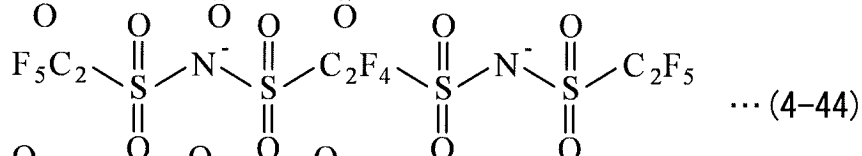
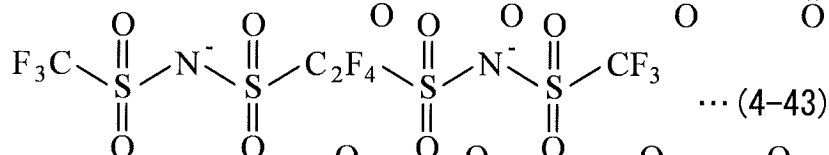
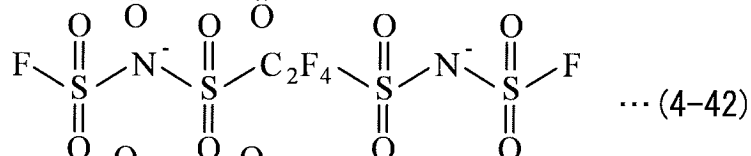
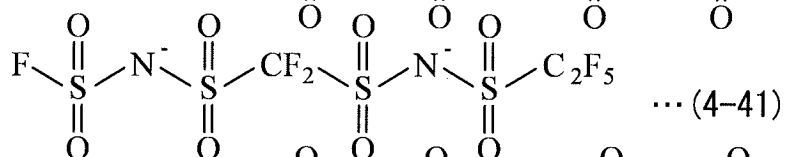
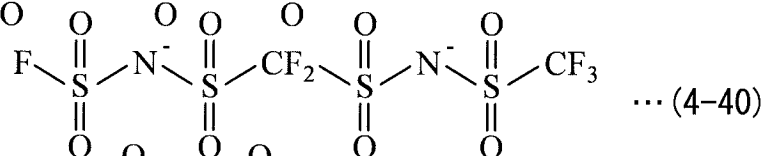
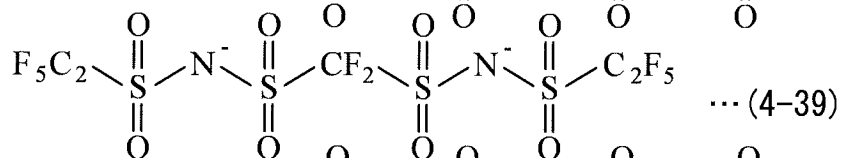
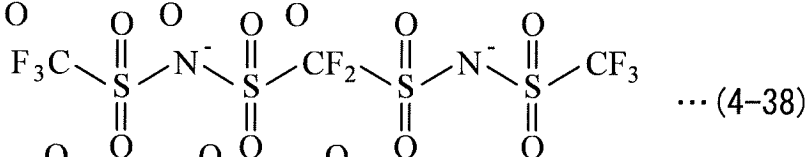
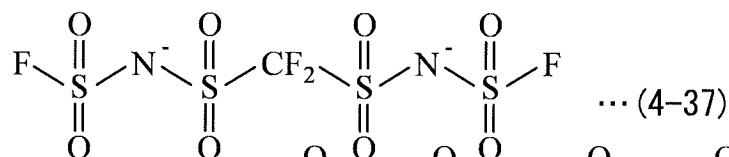
30

40

50

【化 19】

化19



【0097】

10

20

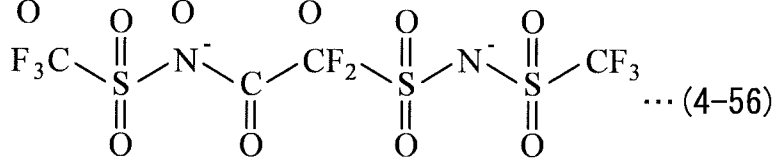
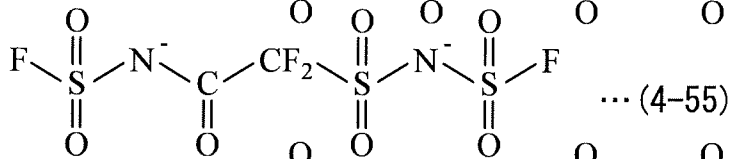
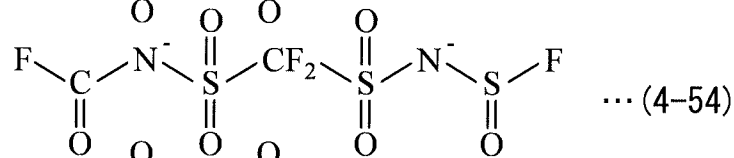
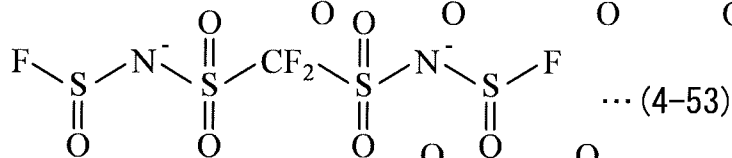
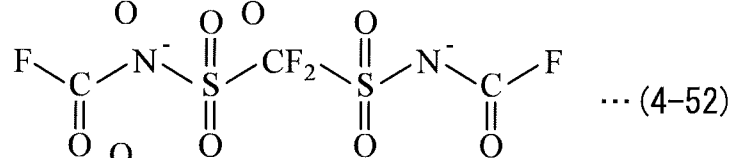
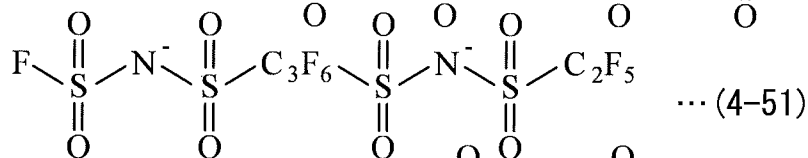
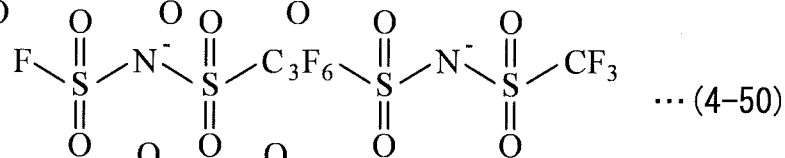
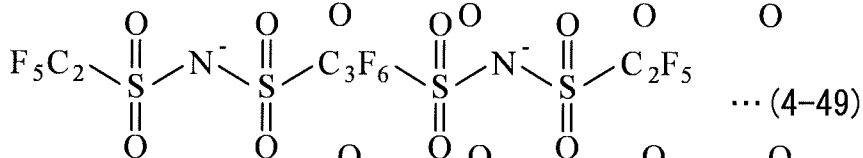
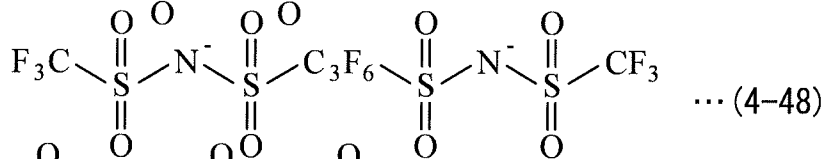
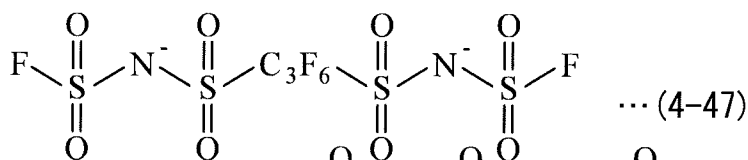
30

40

50

【化 2 0】

化20



【0 0 9 8】

10

20

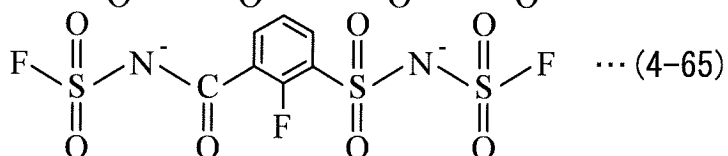
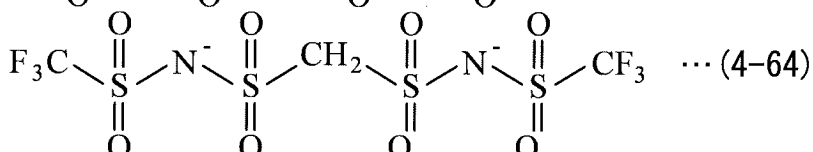
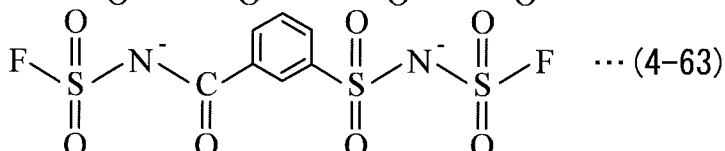
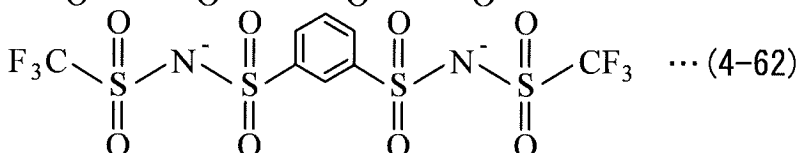
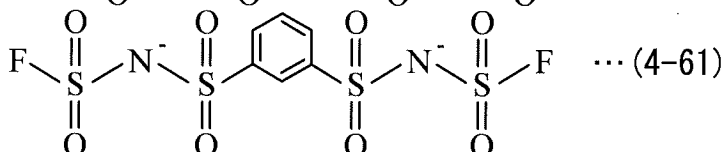
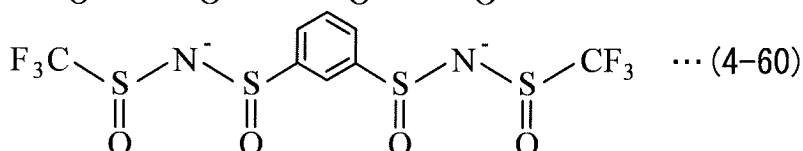
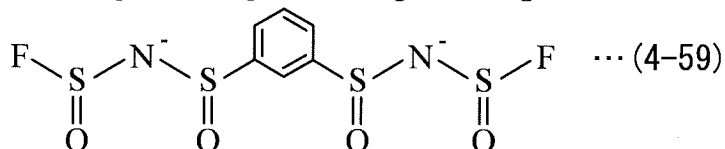
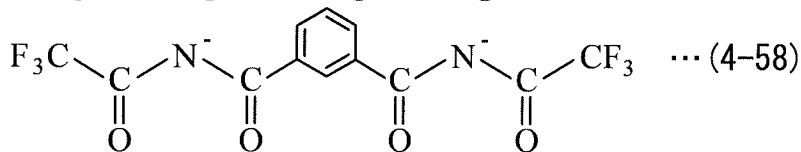
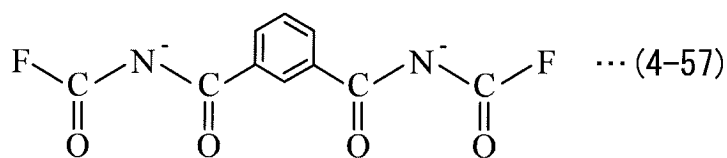
30

40

50

【化 2 1】

化21



【0099】

第1カチオンの種類は、特に限定されない。具体的には、第1カチオンは、軽金属イオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。すなわち、第1電解質塩は、第1カチオンとして軽金属イオンを含んでいる。高い電圧が得られるからである。

【0100】

軽金属イオンの種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンなどである。アルカリ金属イオンの具体例は、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンなどである。アルカリ土類金属イオンの具体例は、ベリリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンなどである。この他、軽金属イオンは、アルミニウムイオンなどでもよい。

【0101】

中でも、軽金属イオンは、リチウムイオンを含んでいることが好ましい。十分に高い電圧が得られるからである。

【0102】

(第2電解質塩)

第2電解質塩は、第1電解質塩と同様に、溶媒中において電離する化合物である。この第2電解質塩は、第2アニオンおよび第2カチオンを含んでいる。

【0103】

第2アニオンは、イミドアニオンとは異なる特定の種類のイオン（以下、「特定アニオン」と呼称する。）を含んでいる。具体的には、特定アニオンは、六フッ化リン酸イオン（ PF_6^- ）、四フッ化ホウ酸イオン（ BF_4^- ）およびビス（フルオロスルホニル）イミドイオン（ $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ ）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

10

【0104】

第2カチオンに関する詳細は、上記した通りである。第2カチオンの種類は、第1カチオンの種類と同じでもよいし、その第1カチオンの種類とは異なってもよい。

【0105】

中でも、第2カチオンの種類は、第1カチオンの種類と同じであることが好ましい。より具体的には、第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれは、上記した理由により、軽金属イオンであるリチウムイオンを含んでいることが好ましい。

【0106】

(含有量)

20

電解液における第1電解質塩（第1アニオンおよび第1カチオン）の含有量と、その電解液における第2電解質塩（第2アニオンおよび第2カチオン）の含有量との関係に関しては、所定の条件が満たされている。

【0107】

具体的には、電解液における第1カチオンの含有量 C_1 と、その電解液における第2カチオンの含有量 C_2 との和 T （ mol/kg ）は、 $0.7\text{mol/kg} \sim 2.2\text{mol/kg}$ である。また、電解液における第1アニオンのモル数 M_1 に対する、その電解液における第2アニオンのモル数 M_2 の割合 R （ $\text{mol}\%$ ）は、 $13\text{mol}\% \sim 6000\text{mol}\%$ である。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においても第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度が十分に向上するからである。

30

【0108】

ここで説明した「電解液における第1カチオンの含有量」は、溶媒に対する第1カチオンの含有量であると共に、「電解液における第2カチオンの含有量」は、溶媒に対する第2カチオンの含有量である。なお、和 T は、 $T = C_1 + C_2$ という計算式に基づいて算出されると共に、割合 R は、 $R = (M_2 / M_1) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。

【0109】

含有量 C_1 、 C_2 およびモル数 M_1 、 M_2 のそれぞれを特定する場合には、二次電池を解体することにより、電解液を回収したのち、高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma（ICP））発光分光分析法を用いて電解液を分析する。これにより、溶媒の重量、第1電解質塩（第1アニオンおよび第1カチオン）の重量および第2電解質塩（第2アニオンおよび第2カチオン）の重量のそれぞれが特定されるため、含有量 C_1 、 C_2 のそれぞれが算出されると共に、モル数 M_1 、 M_2 のそれぞれが算出される。

40

【0110】

ここで説明した含有量の特定手順は、後述する電解液の成分（第1電解質塩および第2電解質塩を除く。）の含有量を特定する場合に関しても同様である。

【0111】

(溶媒)

溶媒は、非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり

50

、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。非水溶媒は、エステル類およびエーテル類などであり、より具体的には、炭酸エステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などである。

【0112】

炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルなどである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどである。鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどである。

【0113】

カルボン酸エステル系化合物は、鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、トリメチル酢酸エチル、酪酸メチルおよび酪酸エチルなどである。

【0114】

ラクトン系化合物は、ラクトンなどである。ラクトンの具体例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。

【0115】

なお、エーテル類は、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソランおよび1, 4-ジオキサンなどでもよい。

【0116】

(他の電解質塩)

なお、電解液は、さらに、他の電解質塩のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでもよい。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度がより向上すると共に、電解液の液中においても第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度がより向上するからである。電解液における他の電解質塩の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

【0117】

他の電解質塩の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム塩などの軽金属塩である。ただし、上記した第1電解質塩および第2電解質塩は、ここで説明するリチウム塩から除かれる。

【0118】

リチウム塩の具体例は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$)、ジフルオロジ(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) およびテトラフルオロオキサラトリン酸リチウム ($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$)、モノフルオロリン酸リチウム (Li_2PFO_3) およびジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) などである。

【0119】

中でも、他の電解質塩は、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちの一方または双方を含んでいることが好ましい。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においても第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度が十分に向上するからである。

【0120】

(添加剤)

また、電解液は、さらに、添加剤のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでもよい。二次電池の充放電時において、添加剤に由来する被膜が正極21および負極22のそれぞれの表面に形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。なお、電解液における添加剤の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

【0121】

添加剤の種類は、特に限定されないが、具体的には、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。

【0122】

不飽和環状炭酸エステルは、不飽和炭素結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルである。不飽和炭素結合の数は、特に限定されないため、1個だけでもよいし、2個以上でもよい。不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。

【0123】

フッ素化環状炭酸エステルは、フッ素を構成元素として含む環状炭酸エステルである。すなわち、フッ素化環状炭酸エステルは、環状炭酸エステルのうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された化合物である。フッ素化環状炭酸エステルの具体例は、モノフルオロ炭酸エチレンおよびジフルオロ炭酸エチレンなどである。

【0124】

スルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状モノスルホン酸エステルおよび鎖状ジスルホン酸エステルなどである。環状モノスルホン酸エステルの具体例は、1,3-プロパンスルホン、1-プロペン-1,3-スルホン、1,4-ブタンスルホン、2,4-ブタンスルホンおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。環状ジスルホン酸エステルの具体例は、シクロジソンなどである。

【0125】

ジカルボン酸無水物の具体例は、無水コハク酸、無水グルタル酸および無水マレイン酸などである。

【0126】

ジスルホン酸無水物の具体例は、無水エタンジスルホン酸および無水プロパンジスルホン酸などである。

【0127】

硫酸エステルの具体例は、エチレンスルファート（1,3,2-ジオキサチオラン 2,2-ジオキソ）などである。

【0128】

ニトリル化合物は、1個または2個以上のシアノ基（ $-CN$ ）を含む化合物である。ニトリル化合物の具体例は、オクタンニトリル、ベンゾニトリル、フタルニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、セバコニトリル、1,3,6-ヘキサントリカルボニトリル、3,3'-オキシジプロピオニトリル、3-ブトキシプロピオニトリル、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル、1,2,2,3-テトラシアノプロパン、テトラシアノプロパン、フマロニトリル、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、シクロペンタンカルボニトリル、1,3,5-シクロヘキサントリカルボニトリルおよび1,3-ビス（ジシアノメチリデン）インダンなどである。

【0129】

イソシアネート化合物は、1個または2個以上のイソシアネート基（ $-NCO$ ）を含む化合物である。イソシアネート化合物の具体例は、ヘキサメチレンジイソシアネートなどである。

【0130】

〔正極リードおよび負極リード〕

正極リード31は、図1に示したように、正極21の正極集電体21Aに接続されている正極端子であり、外装フィルム10の内部から外部に導出されている。この正極リード31は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。正極リード31の形状は、特に限定されないが、具体的には、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

【0131】

10

20

30

40

50

負極リード３２は、図１に示したように、負極２２の負極集電体２２Ａに接続されている負極端子であり、外装フィルム１０の内部から外部に導出されている。この負極リード３２は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。ここでは、負極リード３２の導出方向は、正極リード３１の導出方向と同様の方向である。なお、負極リード３２の形状に関する詳細は、正極リード３１の形状に関する詳細と同様である。

【０１３２】

<１－２．動作>

二次電池の充電時には、電池素子２０において、正極２１からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極２２に吸蔵される。一方、二次電池の放電時には、電池素子２０において、負極２２からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極２１に吸蔵される。充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

【０１３３】

<１－３．製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する一例の手順により、正極２１および負極２２のそれぞれを作製すると共に、電解液を調製したのち、その正極２１および負極２２と共に電解液を用いて二次電池を組み立てると共に、組み立て後の二次電池の安定化処理を行う。

【０１３４】

[正極の作製]

最初に、正極活物質と、正極結着剤と、正極導電剤とが互いに混合された混合物（正極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。なお、溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。続いて、正極集電体２１Ａの両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層２１Ｂを形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて正極活物質層２１Ｂを圧縮成形する。この場合には、正極活物質層２１Ｂを加熱してもよいし、圧縮成形を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体２１Ａの両面に正極活物質層２１Ｂが形成されるため、正極２１が作製される。

【０１３５】

[負極の作製]

上記した正極２１の作製手順と同様の手順により、負極２２を形成する。具体的には、最初に、負極活物質と、負極結着剤と、負極導電剤とが互いに混合された混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。溶媒に関する詳細は、上記した通りである。続いて、負極集電体２２Ａの両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層２２Ｂを形成する。最後に、負極活物質層２２Ｂを圧縮成形する。これにより、負極集電体２２Ａの両面に負極活物質層２２Ｂが形成されるため、負極２２が作製される。

【０１３６】

[電解液の調製]

溶媒に第１電解質塩（第１アニオンおよび第１カチオン）および第２電解質塩（第２アニオンおよび第２カチオン）を投入する。この場合には、和Ｔおよび割合Ｒのそれぞれに関して上記した条件が満たされるように、第１電解質塩の投入量および第２電解質塩の投入量のそれぞれを調整する。なお、溶媒にさらに他の電解質塩を添加してもよいし、溶媒にさらに添加剤を添加してもよい。これにより、溶媒中において電解質塩などが分散または溶解されるため、電解液が調製される。

【０１３７】

[二次電池の組み立て]

最初に、溶接法などの接合法を用いて、正極２１の正極集電体２１Ａに正極リード３１を接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極２２の負極集電体２２Ａに負極リード３２を接続させる。

【0138】

続いて、セパレータ23を介して正極21および負極22を互いに積層させたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23を巻回させることにより、巻回体（図示せず）を作製する。この巻回体は、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子20の構成と同様の構成を有している。続いて、プレス機などを用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成形する。

【0139】

続いて、窪み部10Uの内部に巻回体を収容したのち、外装フィルム10（融着層／金属層／表面保護層）を折り畳むことにより、その外装フィルム10同士を互に対向させる。続いて、熱融着法などの接着法を用いて、互に対向する融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに接着させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納する。

10

【0140】

最後に、袋状の外装フィルム10の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などの接着法を用いて、互に対向する融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに接着させる。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41を挿入すると共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42を挿入する。

【0141】

これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、巻回電極体である電池素子20が作製される。よって、袋状の外装フィルム10の内部に電池素子20が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

20

【0142】

〔二次電池の安定化〕

組み立て後の二次電池を充放電させる。環境温度、充放電回数（サイクル数）および充放電条件などの各種条件は、任意に設定可能である。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面に被膜が形成されるため、二次電池の状態が電気化学的に安定化する。よって、二次電池が完成する。

【0143】

<1-4. 作用および効果>

30

この二次電池によれば、電解液が第1電解質塩（第1アニオンおよび第1カチオン）および第2電解質塩（第2アニオンおよび第2カチオン）を含んでおり、その第1アニオンがイミドアニオンを含んでおり、その第2アニオンが特定アニオンを含んでおり、和Tおよび割合Rに関して上記した条件が満たされている。

【0144】

この場合には、上記したように、第1アニオンがイミドアニオンを含んでいるため、二次電池の充放電時において第1電解質塩に由来する良質な被膜が正極21および負極22のそれぞれの表面に形成される。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面における電解液の分解反応が抑制される。しかも、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第1カチオンの移動速度が向上すると共に、電解液の液中においても第1カチオンの移動速度が向上する。

40

【0145】

また、第2アニオンが特定アニオンを含んでいるため、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第2カチオンの移動速度が向上すると共に、電解液の液中においても第2カチオンの移動速度が向上する。

【0146】

さらに、第1電解質塩および第2電解質塩の総量（含有量C1、C2の和T）が適正化されると共に、その第1電解質塩および第2電解質塩の混合比（モル数M1、M2の割合R）も適正化される。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍において第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度がより向上すると共に、電解液

50

の液中においても第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれの移動速度がより向上する。

【0147】

よって、優れた電池特性を得ることができる。

【0148】

特に、第1カチオンおよび第2カチオンのそれぞれが軽金属イオンを含んでいれば、高い電圧が得られるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、軽金属イオンがリチウムイオンを含んでいれば、より高い電圧が得られるため、さらに高い効果を得ることができる。

【0149】

また、電解液がさらに添加剤を含んでおり、その添加剤が不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、その電解液の分解反応が抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

【0150】

また、電解液がさらに他の電解質塩を含んでおり、その他の電解質塩がビス（オキサト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちの一方または双方を含んでいれば、カチオンの移動速度がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【0151】

また、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

【0152】

<2. 変形例>

上記した二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例は、互いに組み合わせられてもよい。

【0153】

[変形例1]

多孔質膜であるセパレータ23を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、高分子化合物層を含む積層型のセパレータを用いてもよい。

【0154】

具体的には、積層型のセパレータは、一對の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極21および負極22のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子20の位置ずれ（巻きずれ）が抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応などの副反応が発生しても、二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。優れた物理的強度および優れた電気化学的安定性が得られるからである。

【0155】

なお、多孔質膜および高分子化合物層のうちの一方または双方は、複数の絶縁性粒子を含んでいてもよい。二次電池の発熱時において複数の絶縁性粒子が放熱を促進させるため、その二次電池の安全性（耐熱性）が向上するからである。絶縁性粒子は、無機材料および樹脂材料などの絶縁性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。無機材料の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ペーナイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどである。樹脂材料の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などである。

【0156】

積層型のセパレータを作製する場合には、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、多孔質膜の片面または両面に前駆溶液を塗布する。この場合には、必要に応じて、前駆溶液に複数の絶縁性粒子を添加してもよい。

【0157】

この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の膨れが抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

【0158】

[変形例 2]

液状の電解質である電解液を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、ゲル状の電解質である電解質層を用いてもよい。

【0159】

電解質層を用いた電池素子 2 0 では、セパレータ 2 3 および電解質層を介して正極 2 1 および負極 2 2 が互いに積層されていると共に、その正極 2 1、負極 2 2、セパレータ 2 3 および電解質層が巻回されている。この電解質層は、正極 2 1 とセパレータ 2 3 との間に介在していると共に、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に介在している。

10

【0160】

具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

【0161】

この電解質層を用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止されるため、より高い効果を得ることができる。

20

【0162】

< 3. 二次電池の用途 >

二次電池の用途（適用例）は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などの主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源でもよいし、主電源から切り替えられる電源でもよい。

30

【0163】

二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1 個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

【0164】

電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、駆動用電源として二次電池を用いて作動（走行）する車両であり、その二次電池以外の他の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して、家庭用の電気製品などを使用可能である。

40

【0165】

ここで、二次電池の適用例の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する適用例の構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。

【0166】

図 3 は、電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、1 個

50

の二次電池を用いた電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。

【0167】

この電池パックは、図3に示したように、電源51と、回路基板52とを備えている。この回路基板52は、電源51に接続されていると共に、正極端子53、負極端子54および温度検出端子55を含んでいる。

【0168】

電源51は、1個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子53に接続されていると共に、負極リードが負極端子54に接続されている。この電源51は、正極端子53および負極端子54を介して外部と接続可能であるため、充放電可能である。回路基板52は、制御部56と、スイッチ57と、PTC素子58と、温度検出部59とを含んでいる。ただし、PTC素子58は、省略されてもよい。

【0169】

制御部56は、中央演算処理装置（CPU）およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部56は、必要に応じて、電源51の使用状態の検出および制御を行う。

【0170】

なお、制御部56は、電源51（二次電池）の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ57を切断することにより、その電源51の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.40\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

【0171】

スイッチ57は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部56の指示に応じて電源51と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ57は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ57のON抵抗に基づいて検出される。

【0172】

温度検出部59は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでおり、温度検出端子55を用いて電源51の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部56に出力する。温度検出部59により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部56が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部56が補正処理を行う場合などに用いられる。

【実施例】

【0173】

本技術の実施例に関して説明する。

【0174】

<実施例1～26および比較例1～12>

以下で説明するように、二次電池を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【0175】

〔二次電池の作製〕

以下の手順により、図1および図2に示したラミネートフィルム型の二次電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0176】

（正極の作製）

最初に、正極活物質（リチウム含有化合物（酸化物）である（ $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ ）91質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3質量部と、正極導電剤（カーボンブラック）6質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、

10

20

30

40

50

その溶媒を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体 2 1 A（厚さ＝1 2 μm である帯状のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層 2 1 Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層 2 1 Bを圧縮成形した。これにより、正極 2 1が作製された。

【0 1 7 7】

（負極の作製）

最初に、負極活物質（炭素材料である人造黒鉛）9 3質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）7質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるN－メチル－2－ピロリドン）に負極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体 2 2 A（厚さ＝1 5 μm である帯状の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層 2 2 Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層 2 2 Bを圧縮成形した。これにより、負極 2 2が作製された。

【0 1 7 8】

（電解液の調製）

溶媒に第 1 電解質塩および第 2 電解質塩を添加したのち、その溶媒を攪拌した。

【0 1 7 9】

溶媒としては、環状炭酸エステルである炭酸エチレンと、ラクトンである γ －ブチロラクトンとを用いた。この場合には、溶媒の混合比（重量比）を炭酸エチレン： γ －ブチロラクトン＝3 0：7 0とした。

【0 1 8 0】

第 1 カチオンとしては、リチウムイオン（ Li^+ ）を用いたと共に、第 1 アニオンとしては、イミドアニオンを用いた。具体的には、イミドアニオンとして、式（1－2 1）に示した第 1 イミドアニオンと、式（2－5）に示した第 2 イミドアニオンと、式（3－5）に示した第 3 イミドアニオンと、式（4－3 7）に示した第 4 イミドアニオンとを用いた。

【0 1 8 1】

第 2 カチオンとしては、リチウムイオン（ Li^+ ）を用いたと共に、第 2 アニオンとしては、特定アニオンを用いた。具体的には、特定アニオンとして、六フッ化リン酸イオン（ PF_6^- ）を用いた。

【0 1 8 2】

なお、第 1 電解質塩の含有量（ mol/kg ）と、第 2 電解質塩の含有量（ mol/kg ）と、和 T（ mol/kg ）と、割合 R（ $\text{mol}\%$ ）とは、表 1～表 3 に示した通りであった。

【0 1 8 3】

これにより、第 1 電解質塩および第 2 電解質塩を含む電解液が調製された。この第 1 電解質塩は、第 1 アニオンとしてイミドアニオンを含むリチウム塩であると共に、第 2 電解質塩は、第 2 アニオンとして特定アニオンを含むリチウム塩である。

【0 1 8 4】

（二次電池の組み立て）

最初に、正極 2 1 の正極集電体 2 1 A に正極リード 3 1（アルミニウム箔）を溶接したと共に、負極 2 2 の負極集電体 2 2 A に負極リード 3 2（銅箔）を溶接した。

【0 1 8 5】

続いて、セパレータ 2 3（厚さ＝1 5 μm である微多孔性ポリエチレンフィルム）を介して正極 2 1 および負極 2 2 を互いに積層させたのち、その正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を巻回させることにより、巻回体を作製した。続いて、プレス機を用いて巻回体をプレスすることにより、扁平形状となるように巻回体を成形した。

【0 1 8 6】

10

20

30

40

50

続いて、窪み部 10U の内部に收容された巻回体を挟むように外装フィルム 10（融着層／金属層／表面保護層）を折り畳んだのち、その融着層のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに熱融着させることにより、袋状の外装フィルム 10 の内部に巻回体を収納した。外装フィルム 10 としては、融着層（厚さ＝30 μm であるポリプロピレンフィルム）と、金属層（厚さ＝40 μm であるアルミニウム箔）と、表面保護層（厚さ＝25 μm であるナイロンフィルム）とが内側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。

【0187】

最後に、袋状の外装フィルム 10 の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において融着層のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに熱融着させた。この場合には、外装フィルム 10 と正極リード 31 との間に封止フィルム 41（厚さ＝5 μm であるポリプロピレンフィルム）を挿入したと共に、外装フィルム 10 と負極リード 32 との間に封止フィルム 42（厚さ＝5 μm であるポリプロピレンフィルム）を挿入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子 20 が作製された。

【0188】

よって、外装フィルム 10 の内部に電池素子が封入されたため、二次電池が組み立てられた。

【0189】

（二次電池の安定化）

常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を 1 サイクル充放電させた。充電時には、0.1C の電流で電圧が 4.2V に到達するまで定電流充電したのち、その 4.2V の電圧で電流が 0.05C に到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.1C の電流で電圧が 2.5V に到達するまで定電流放電した。0.1C とは、電池容量（理論容量）を 10 時間で放電しきる電流値であると共に、0.05C とは、電池容量を 20 時間で放電しきる電流値である。

【0190】

これにより、正極 21 および負極 22 のそれぞれの表面に被膜が形成されたため、二次電池の状態が電気化学的に安定化した。よって、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

【0191】

〔電池特性の評価〕

電池特性を評価したところ、表 1～表 3 に示した結果が得られた。ここでは、高温サイクル特性、高温保存特性および低温負荷特性を評価した。

【0192】

（高温サイクル特性）

最初に、高温環境中（温度＝60℃）において二次電池を充放電させることにより、放電容量（1 サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0193】

続いて、同環境中においてサイクル数の総数が 100 サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100 サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0194】

最後に、サイクル維持率（％）＝（100 サイクル目の放電容量／1 サイクル目の放電容量）×100 という計算式に基づいて、高温サイクル特性を評価するための指標であるサイクル維持率を算出した。

【0195】

（高温保存特性）

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を 1 サイクル充放電させることにより、放電容量（保存前の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

10

20

30

40

50

【0196】

続いて、同環境中において二次電池を充電させることにより、高温環境中（温度＝80℃）において充電状態の二次電池を保存（保存時間＝10日間）したのち、常温環境中において二次電池を放電させることにより、放電容量（保存後の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0197】

最後に、保存維持率（％）＝（保存後の放電容量／保存前の放電容量）×100という計算式に基づいて、高温保存特性を評価するための指標である保存維持率を算出した。

【0198】

（低温負荷特性）

最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を1サイクル充放電させることにより、放電容量（1サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

【0199】

続いて、低温環境中（温度＝－10℃）においてサイクル数の総数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、放電時の電流を1Cに変更したことを除いて、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。1Cとは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

【0200】

最後に、負荷維持率（％）＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、低温負荷特性を評価するための指標である負荷維持率を算出した。

【0201】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
比較例 1	Li ⁺	式(1-2I)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	0.15	400	23	37	26
比較例 2	Li ⁺	式(1-2I)	0.1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	0.2	200	26	49	28
比較例 3	Li ⁺	式(1-2I)	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	0.3	100	33	54	34
比較例 4	Li ⁺	式(1-2I)	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	0.6	40	48	64	35
実施例 1	Li ⁺	式(1-2I)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	1.1	20	88	89	60
実施例 2	Li ⁺	式(1-2I)	1.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	1.6	13	91	91	64
比較例 5	Li ⁺	式(1-2I)	2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.1	2.1	10	35	59	37
比較例 6	Li ⁺	式(1-2I)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.5	0.55	2000	28	54	31
比較例 7	Li ⁺	式(1-2I)	0.1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.5	0.6	1000	31	58	33
実施例 3	Li ⁺	式(1-2I)	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.5	0.7	500	58	74	44
実施例 4	Li ⁺	式(1-2I)	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.5	1	200	88	91	61
実施例 5	Li ⁺	式(1-2I)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.5	1.5	100	89	91	66
実施例 6	Li ⁺	式(1-2I)	1.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	0.5	2	67	68	91	66
実施例 7	Li ⁺	式(1-2I)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.05	4000	63	67	46
実施例 8	Li ⁺	式(1-2I)	0.1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.1	2000	67	74	52
実施例 9	Li ⁺	式(1-2I)	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.2	1000	78	81	54
実施例 10	Li ⁺	式(1-2I)	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.5	400	88	91	56

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
実施例 11	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	2	200	63	91	61
比較例 8	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	2.5	133	31	64	42
実施例 12	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.2	1.25	4800	63	74	48
実施例 13	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.2	1.3	2400	68	79	54
実施例 14	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.2	1.4	1200	78	84	58
実施例 15	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.2	1.7	480	88	91	61
実施例 16	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.2	2.2	240	61	91	64
比較例 9	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.2	2.7	160	28	69	42
実施例 17	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.5	1.55	6000	58	71	51
実施例 18	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.5	1.6	3000	61	74	56
実施例 19	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.5	1.7	1500	65	89	61
実施例 20	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.5	2	600	58	91	64
比較例 10	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.5	2.5	300	28	65	42
比較例 11	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.5	3	200	18	62	38
比較例 12	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	2	2.05	8000	28	59	37

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
実施例 21	Li ⁺	式(2-5)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.05	4000	53	69	44
実施例 22	Li ⁺	式(2-5)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	2	200	61	89	54
実施例 23	Li ⁺	式(3-5)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.05	4000	51	61	45
実施例 24	Li ⁺	式(3-5)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	2	200	58	87	56
実施例 25	Li ⁺	式(4-37)	0.05	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	1.05	4000	53	60	44
実施例 26	Li ⁺	式(4-37)	1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	2	200	59	88	54

【0204】

〔考察〕

表 1～表 3 に示したように、第 1 アニオンとしてイミドアニオンを用いたと共に、第 2 アニオンとして特定アニオン（六フッ化リン酸イオン）を用いた二次電池では、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが電解液の構成の構成に応じて大きく変動した。

【0205】

具体的には、和 T が 0.7 mol/kg～2.2 mol/kg 以下であると共に、割合 R が 13 mol%～6000 mol%であるという適正条件が満たされていない場合（比

10

20

30

40

50

較例 1～12) には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

【0206】

これに対して、和 T が $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ 以下であると共に、割合 R が $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ であるという適正条件が満たされている場合（実施例 1～26）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。この場合には、特に、第 1 カチオンおよび第 2 カチオンのそれぞれが軽金属イオン（リチウムイオン）を含んでいると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。

【0207】

<実施例 27～52 および比較例 13～24>

表 4～表 6 に示したように、特定アニオンとして六フッ化リン酸イオンの代わりに四フッ化ホウ酸イオン (BF_4^-) を用いたことを除いて実施例 1～26 および比較例 1～12 と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。

【0208】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
比較例 13	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	0.15	400	24	34	21
比較例 14	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	0.2	200	27	46	23
比較例 15	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	0.3	100	34	51	29
比較例 16	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	0.6	40	49	61	30
実施例 27	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	1.1	20	89	86	55
実施例 28	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	1.6	13	92	88	59
比較例 17	Li ⁺	式(1-21)	2	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.1	2.1	10	36	56	32
比較例 18	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.5	0.55	2000	29	51	26
比較例 19	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.5	0.6	1000	32	55	28
実施例 29	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.5	0.7	500	59	71	39
実施例 30	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.5	1	200	89	88	56
実施例 31	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.5	1.5	100	90	88	61
実施例 32	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	0.5	2	67	69	88	61
実施例 33	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.05	4000	64	64	41
実施例 34	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.1	2000	68	71	47
実施例 35	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.2	1000	79	78	49
実施例 36	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.5	400	89	88	51

【 0 2 0 9 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
実施例 37	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	2	200	64	88	56
比較例 20	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	2.5	133	32	61	37
実施例 38	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.2	1.25	4800	64	71	43
実施例 39	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.2	1.3	2400	69	76	49
実施例 40	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.2	1.4	1200	79	81	53
実施例 41	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.2	1.7	480	89	88	56
実施例 42	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.2	2.2	240	62	88	59
比較例 21	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.2	2.7	160	29	66	37
実施例 43	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.5	1.55	6000	59	68	46
実施例 44	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.5	1.6	3000	62	71	51
実施例 45	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.5	1.7	1500	66	86	56
実施例 46	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.5	2	600	59	88	59
比較例 22	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.5	2.5	300	29	62	37
比較例 23	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1.5	3	200	19	59	33
比較例 24	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	2	2.05	8000	29	56	32

【 0 2 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
実施例 47	Li ⁺	式(2-5)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.05	4000	54	66	39
実施例 48	Li ⁺	式(2-5)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	2	200	62	86	49
実施例 49	Li ⁺	式(3-5)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.05	4000	52	58	40
実施例 50	Li ⁺	式(3-5)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	2	200	59	84	51
実施例 51	Li ⁺	式(4-37)	0.05	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	1.05	4000	54	57	39
実施例 52	Li ⁺	式(4-37)	1	Li ⁺	BF ₄ ⁻	1	2	200	60	85	49

【0211】

表 4～表 6 に示したように、第 2 電解質塩のアニオンとして特定アニオン（四フッ化ホウ酸イオン）を用いた二次電池においても、同様の傾向が得られた。

【0212】

具体的には、和 T が $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ 以下であると共に割合 R が $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ であるという適正条件が満たされていない場合（比較例 13～24）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少したのに対して、その適正条件が満たされている場合（実施例 27～52）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。

【0213】

＜実施例53～78および比較例25～36＞

表7～表9に示したように、特定アニオンとして六フッ化リン酸イオンの代わりにビス（フルオロスルホニル）イミドイオン（ $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ ）を用いたことを除いて実施例1～26および比較例1～12と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。

【0214】

【表7】

	第1電解質塩			第2電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第1 カチオン	第2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第2 カチオン	第2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
比較例 25	Li^+	式(1-21)	0.05	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	0.15	400	20	39	31
比較例 26	Li^+	式(1-21)	0.1	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	0.2	200	23	51	33
比較例 27	Li^+	式(1-21)	0.2	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	0.3	100	30	56	39
比較例 28	Li^+	式(1-21)	0.5	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	0.6	40	45	66	40
実施例 53	Li^+	式(1-21)	1	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	1.1	20	85	91	65
実施例 54	Li^+	式(1-21)	1.5	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	1.6	13	88	93	69
比較例 29	Li^+	式(1-21)	2	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.1	2.1	10	32	61	42
比較例 30	Li^+	式(1-21)	0.05	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.5	0.55	2000	25	56	36
比較例 31	Li^+	式(1-21)	0.1	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.5	0.6	1000	28	60	38
実施例 55	Li^+	式(1-21)	0.2	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.5	0.7	500	55	76	49
実施例 56	Li^+	式(1-21)	0.5	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.5	1	200	85	93	66
実施例 57	Li^+	式(1-21)	1	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.5	1.5	100	86	93	71
実施例 58	Li^+	式(1-21)	1.5	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	0.5	2	67	65	93	71
実施例 59	Li^+	式(1-21)	0.05	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	1	1.05	4000	60	69	51
実施例 60	Li^+	式(1-21)	0.1	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	1	1.1	2000	64	76	57
実施例 61	Li^+	式(1-21)	0.2	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	1	1.2	1000	75	83	59
実施例 62	Li^+	式(1-21)	0.5	Li^+	$\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$	1	1.5	400	85	93	61

表 7

【0215】

【表 8】

表 8

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
実施例 63	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	2	200	60	93	66
比較例 32	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	2.5	133	28	66	47
実施例 64	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.2	1.25	4800	60	76	53
実施例 65	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.2	1.3	2400	65	81	59
実施例 66	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.2	1.4	1200	75	86	63
実施例 67	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.2	1.7	480	85	93	66
実施例 68	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.2	2.2	240	58	93	69
比較例 33	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.2	2.7	160	25	69	47
実施例 69	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.5	1.55	6000	55	71	56
実施例 70	Li ⁺	式(1-21)	0.1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.5	1.6	3000	58	76	61
実施例 71	Li ⁺	式(1-21)	0.2	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.5	1.7	1500	62	91	66
実施例 72	Li ⁺	式(1-21)	0.5	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.5	2	600	55	93	69
比較例 34	Li ⁺	式(1-21)	1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.5	2.5	300	25	67	47
比較例 35	Li ⁺	式(1-21)	1.5	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1.5	3	200	15	64	43
比較例 36	Li ⁺	式(1-21)	0.05	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	2	2.05	8000	25	61	42

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表 9

	第 1 電解質塩			第 2 電解質塩			和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	第 1 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)	第 2 カチオン	第 2 アニオン	含有量 (mol/kg)					
実施例 73	Li ⁺	式(2-5)	0.05	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	1.05	4000	50	71	49
実施例 74	Li ⁺	式(2-5)	1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	2	200	58	91	59
実施例 75	Li ⁺	式(3-5)	0.05	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	1.05	4000	48	63	50
実施例 76	Li ⁺	式(3-5)	1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	2	200	55	89	61
実施例 77	Li ⁺	式(4-37)	0.05	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	1.05	4000	50	62	49
実施例 78	Li ⁺	式(4-37)	1	Li ⁺	N(FSO ₂) ₂ ⁻	1	2	200	56	90	59

【0217】

表 7～表 9 に示したように、第 2 電解質塩のアニオンとして特定アニオン（ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン）を用いた二次電池においても、同様の傾向が得られた。

【0218】

具体的には、和 T が $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ 以下であると共に割合 R が $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ であるという適正条件が満たされていない場合（比較例 25～36）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少したのに対して、その適正条件が満たされている場合（実施例 53～78）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。

【0219】

＜実施例79～123＞

表10～表12に示したように、電解液に添加剤および他の電解質塩のうちのいずれかを含有させたことを除いて実施例8と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。この場合には、電解質塩を含む溶媒に添加剤および他の電解質塩のうちのいずれかを添加したのち、その溶媒を攪拌した。

【0220】

添加剤に関する詳細は、以下で説明する通りである。不飽和環状炭酸エステルとしては、炭酸ビニレン（VC）、炭酸ビニルエチレン（VC）および炭酸メチレンエチレン（MEC）を用いた。フッ素化環状炭酸エステルとしては、モノフルオロ炭酸エチレン（FEC）およびジフルオロ炭酸エチレン（DFEC）を用いた。スルホン酸エステルとしては、環状モノスルホン酸エステルであるプロパンスルトン（PS）およびプロペンスルトン（PRS）と、環状ジスルホン酸エステルであるシクロジソン（CD）とを用いた。ジカルボン酸無水物としては、無水コハク酸（SA）を用いた。ジスルホン酸無水物としては、無水プロパンジスルホン酸（PSAH）を用いた。硫酸エステルとしては、エチレンスルファート（DTD）を用いた。ニトリル化合物としては、スクシノニトリル（SN）を用いた。イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMI）を用いた。

10

【0221】

他の電解質塩としては、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiBOB）およびジフルオロリン酸リチウム（LiPF₂O₂）を用いた。

20

【0222】

電解液における添加剤および他の電解質塩のそれぞれの含有量（重量％）は、表10～表12に示した通りであった。

【0223】

30

40

50

【表 10】

表 10

第 1 電解質塩(第 1 カチオン= Li^+ , 第 2 アニオン=式(1-21), 含有量=0.1mol/kg)

第 2 電解質塩(第 1 カチオン= Li^+ , 第 2 アニオン= PF_6^- , 含有量=1mol/kg)

和 T=1.1mol/kg, 割合 R=2000mol%

	添加剤		他の電解質塩		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
実施例 79	VC	1	—	—	90	90	53
実施例 80	VEC	1	—	—	88	90	55
実施例 81	MEC	1	—	—	88	90	55
実施例 82	FEC	5	—	—	92	89	55
実施例 83	DFEC	5	—	—	89	89	54
実施例 84	PS	1	—	—	88	91	54
実施例 85	PRS	1	—	—	88	91	53
実施例 86	CD	1	—	—	88	90	55
実施例 87	SA	0.5	—	—	88	90	52
実施例 88	PSAH	0.5	—	—	88	92	59
実施例 89	DTD	0.5	—	—	86	90	56
実施例 90	SN	1	—	—	87	91	55
実施例 91	HMI	1	—	—	87	90	55
実施例 92	—	—	LiBOB	0.5	90	92	53
実施例 93	—	—	LiPF_2O_2	0.5	88	90	59

【0224】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表 11

第 1 電解質塩(第 1 カチオン= Li^+ , 第 2 アニオン=式(1-21), 含有量=0.1mol/kg)

第 2 電解質塩(第 1 カチオン= Li^+ , 第 2 アニオン= PF_6^- , 含有量=1mol/kg)

和 T=1.1mol/kg, 割合 R=2000mol%

	添加剤		他の電解質塩		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
実施例 94	VC	1	—	—	91	87	48
実施例 95	VEC	1	—	—	89	87	50
実施例 96	MEC	1	—	—	89	87	50
実施例 97	FEC	5	—	—	93	86	50
実施例 98	DFEC	5	—	—	90	86	49
実施例 99	PS	1	—	—	89	88	49
実施例 100	PRS	1	—	—	89	88	48
実施例 101	CD	1	—	—	89	87	50
実施例 102	SA	0.5	—	—	89	87	47
実施例 103	PSAH	0.5	—	—	89	89	54
実施例 104	DTD	0.5	—	—	87	87	51
実施例 105	SN	1	—	—	88	88	50
実施例 106	HMI	1	—	—	88	87	50
実施例 107	—	—	LiBOB	0.5	91	89	48
実施例 108	—	—	LiPF_2O_2	0.5	89	87	54

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

表 12

第 1 電解質塩(第 1 カチオン= Li^+ , 第 2 アニオン=式(1-21), 含有量=0.1mol/kg)

第 2 電解質塩(第 1 カチオン= Li^+ , 第 2 アニオン= PF_6^- , 含有量=1mol/kg)

和 T=1.1mol/kg, 割合 R=2000mol%

	添加剤		他の電解質塩		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
実施例 109	VC	1	—	—	87	92	58
実施例 110	VEC	1	—	—	85	92	60
実施例 111	MEC	1	—	—	85	92	60
実施例 112	FEC	5	—	—	89	91	60
実施例 113	DFEC	5	—	—	86	91	59
実施例 114	PS	1	—	—	85	93	59
実施例 115	PRS	1	—	—	85	93	58
実施例 116	CD	1	—	—	85	92	60
実施例 117	SA	0.5	—	—	85	92	57
実施例 118	PSAH	0.5	—	—	85	94	64
実施例 119	DTD	0.5	—	—	83	92	61
実施例 120	SN	1	—	—	84	93	60
実施例 121	HMI	1	—	—	84	92	60
実施例 122	—	—	LiBOB	0.5	87	94	58
実施例 123	—	—	LiPF_2O_2	0.5	85	92	64

【0 2 2 6】

表 1 0～表 1 2 に示したように、電解液が添加剤を含んでいる場合（実施例 7 9～9 1, 9 4～1 0 6, 1 0 9～1 2 1）には、電解液が添加剤を含んでいない場合（実施例 8）と比較して、高い負荷維持率が維持されながら、サイクル維持率および保存維持率のそれぞれがより増加した。

【0 2 2 7】

また、表 1 0～表 1 2 に示したように、電解液が他の電解質塩を含んでいる場合（実施例 9 2, 9 3, 1 0 7, 1 0 8, 1 2 2, 1 2 3）には、電解液が他の電解質塩を含んでいない場合（実施例 8）と比較して、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれがより増加した。

【0 2 2 8】

[まとめ]

表 1～表 1 2 に示した結果から、電解液が第 1 電解質塩（第 1 アニオンおよび第 1 カチオン）および第 2 電解質塩（第 2 アニオンおよび第 2 カチオン）を含んでおり、その第 1 アニオンがイミドアニオンを含んでおり、その第 2 アニオンが特定アニオンを含んでおり、和 T および割合 R に関して上記した条件が満たされていると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも改善された。よって、二次電池において優れた高温サイクル特性、優れた高温保存特性および優れた低温負荷特性が得られたため、優れた電池特

性を得ることができた。

【0229】

以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

【0230】

具体的には、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などでもよい。積層型では、正極および負極がセパレータを介して交互に積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。

10

【0231】

本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

20

30

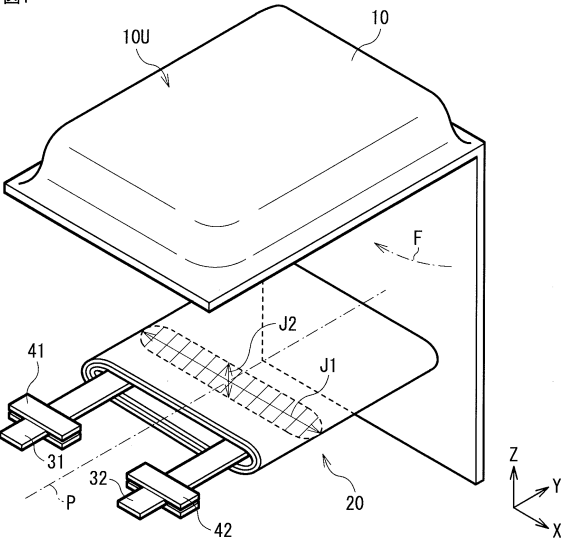
40

50

【図面】

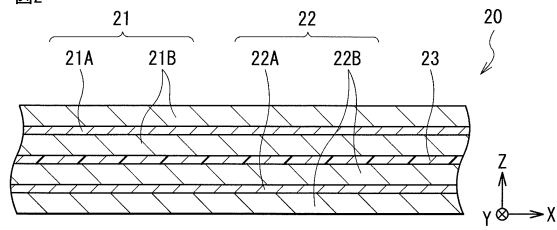
【図 1】

図1



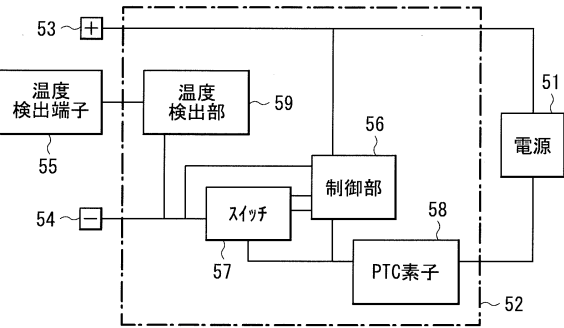
【図 2】

図2



【図 3】

図3



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 2 1 / 0 1 5 2 6 4 (WO, A 1)
 中国特許出願公開第 1 1 2 3 4 9 9 6 2 (CN, A)
 中国特許出願公開第 1 1 2 4 2 0 9 9 8 (CN, A)
 国際公開第 2 0 2 2 / 2 2 0 4 7 4 (WO, A 1)
 AHMED, Faiz et al., Highly conductive divalent fluorosulfonyl imide based electrolytes improving Li-ion battery performance, Journal of Power Sources, 2020年03月04日, Volume 455, Article 227980
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 7
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2