

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-73732

(P2018-73732A)

(43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567	4 H 0 0 6
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	5 H 0 2 9
HO 1 M 2/10 (2006.01)	HO 1 M 2/10 E	5 H 0 3 0
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 2/10 S	5 H 0 4 0
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 87 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-215159 (P2016-215159)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成28年11月2日 (2016.11.2)		ソニー株式会社
			東京都港区港南1丁目7番1号
		(74) 代理人	110001357
			特許業務法人つばき国際特許事務所
		(72) 発明者	川澄 克光
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	小谷 徹
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	武志 一正
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA03 AB78 TA02
			最終頁に続く

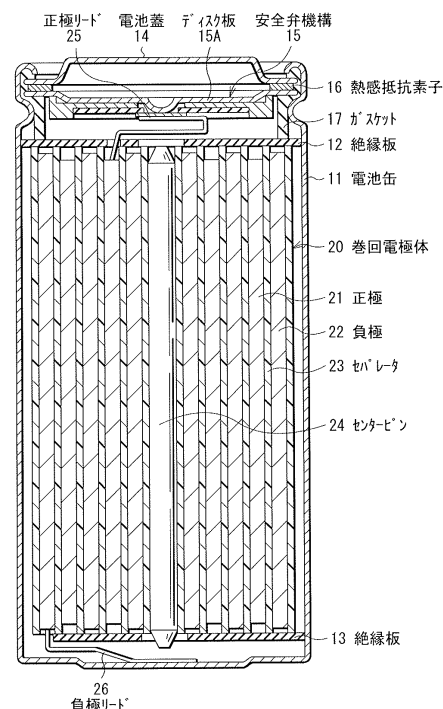
(54) 【発明の名称】 二次電池用電解液、二次電池、電池パック、電動車両および電子機器

(57) 【要約】

【課題】優れた電池特性を得ることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】二次電池は、正極と、負極と、 $R1(-O-C(=O)-R2-S(=O)_2-Rf1)_{n1}$ などで表されるスルホニル化合物のうちの少なくとも1種を含む電解液とを備える。ただし、 $R1$ は、 $n1$ 価の炭化水素基、 $n1$ 価の酸素含有炭化水素基、 $n1$ 価のハロゲン化炭化水素基および $n1$ 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。 $R2$ は、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。 $Rf1$ は、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。 $n1$ は、2以上の整数である。

【選択図】図1



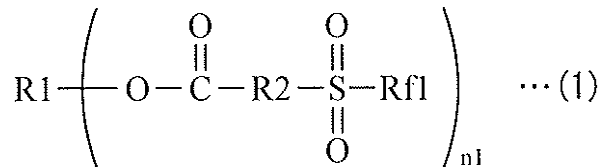
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、
負極と、

下記の式（１）、式（２）および式（３）のそれぞれで表されるスルホン化合物のうちの少なくとも１種を含む電解液と
を備えた、二次電池。

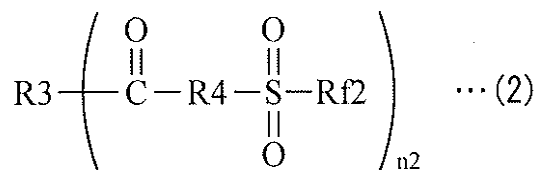
【化 1】



10

（R 1 は、n 1 価の炭化水素基、n 1 価の酸素含有炭化水素基、n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 1 は、2 以上の整数である。）

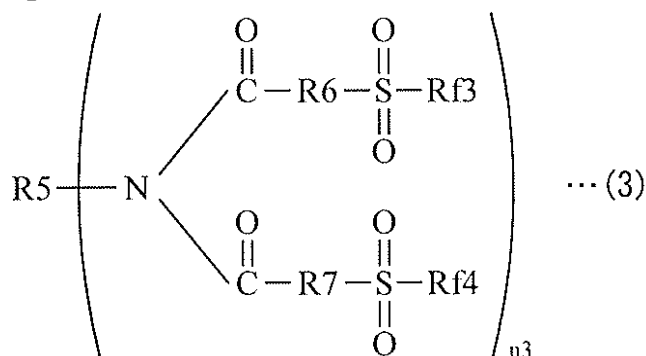
【化 2】



20

（R 3 は、n 2 価の炭化水素基、n 2 価の酸素含有炭化水素基、n 2 価のハロゲン化炭化水素基および n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 2 は、1 以上の整数である。）

【化 3】



30

（R 5 は、n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 および R 7 のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 および R f 4 のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 3 は、1 以上の整数である。）

40

【請求項 2】

前記 n 1 価の炭化水素基は、炭化水素から n 1 個の水素基が脱離された基であると共に、前記炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された化合物のうちのいずれかであり、

前記 n 1 価の酸素含有炭化水素基は、前記 n 1 価の炭化水素基の途中に 1 または 2 以上

50

のエーテル結合（－Ｏ－）が導入された基であり、

前記 n 1 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 n 1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基（－H）がハロゲン基により置換された基であり、

前記 n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 n 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基（－F）、塩素基（－Cl）、臭素基（－Br）およびヨウ素基（－I）のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記 n 2 価の炭化水素基は、炭化水素から n 2 個の水素基が脱離された基であると共に、前記炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された化合物のうちのいずれかであり、

前記 n 2 価の酸素含有炭化水素基は、前記 n 2 価の炭化水素基の途中に 1 または 2 以上のエーテル結合が導入された基であり、

前記 n 2 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 n 2 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記 n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 n 2 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 4】

前記 n 3 価の炭化水素基は、炭化水素から n 3 個の水素基が脱離された基であると共に、前記炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された化合物のうちのいずれかであり、

前記 n 3 価の酸素含有炭化水素基は、前記 n 3 価の炭化水素基の途中に 1 または 2 以上のエーテル結合が導入された基であり、

前記 n 3 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 n 3 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記 n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 n 3 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 5】

前記 2 価の炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された 2 価の基のうちのいずれかであり、

前記 2 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 2 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種であり、

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基であると共に、前記 1 価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された 1 価の基のうちのいずれかである、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 7】

前記 n 1 価の炭化水素基は、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 1 個の水素基が脱離された基であり、

前記 n 2 価の炭化水素基は、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 2 個の水素基が脱離された基であり、

前記 n 3 価の炭化水素基は、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 3 個の水素基が脱離された基であり、

前記 n 1 価の炭化水素基、前記 n 2 価の炭化水素基および前記 n 3 価の炭化水素基のそれぞれの炭素数は、1 以上 12 以下である、

10

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記 2 価の炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基のうちのいずれかであり、

前記 2 価のハロゲン化炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレンのそれぞれのうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基のうちのいずれかであり、

前記 2 価の炭化水素基および前記 2 価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれの炭素数は、1 以上 4 以下である、

20

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 9】

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基の炭素数は、1 以上 4 以下である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 10】

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、パーフルオロアルキル基である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 11】

前記 n 1 は、4 以下であり、

前記 n 2 は、4 以下であり、

前記 n 3 は、4 以下である、

30

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 12】

前記 n 2 は、2 以上であり、

前記 n 3 は、2 以上である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 13】

前記式 (1) に示したスルホニル化合物は、下記の式 (4) および式 (5) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

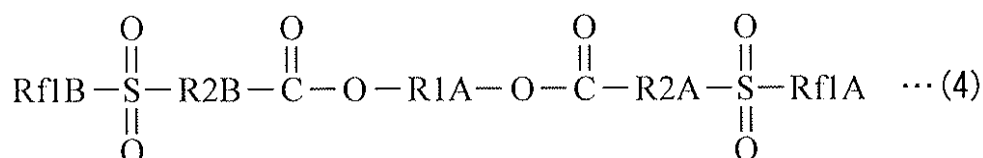
前記式 (2) に示したスルホニル化合物は、下記の式 (6) および式 (7) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

40

前記式 (3) に示したスルホニル化合物は、下記の式 (8) および式 (9) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

請求項 1 記載の二次電池。

【化 4】

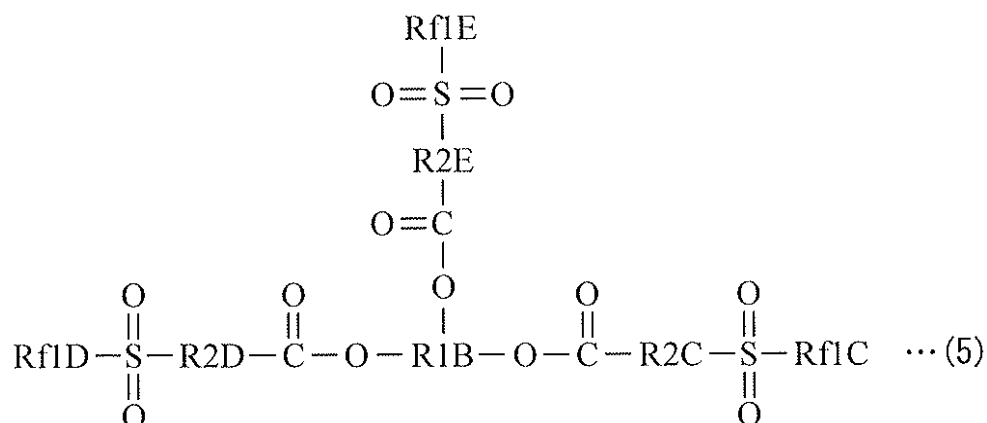


(R 1 A は、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素

50

基および 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2 A および R 2 B のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1 A および R f 1 B のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【化 5】

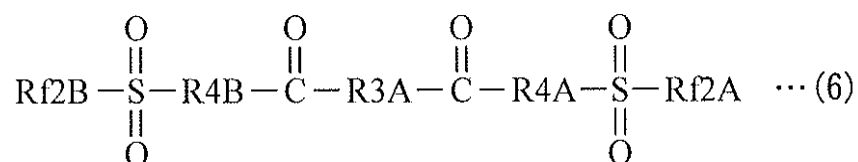


10

(R 1 B は、3 価の炭化水素基、3 価の酸素含有炭化水素基、3 価のハロゲン化炭化水素基および 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2 C、R 2 D および R 2 E のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1 C、R f 1 D および R f 1 E のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

20

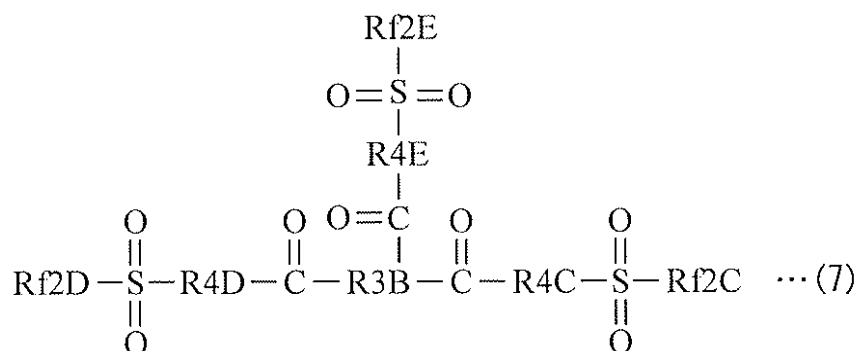
【化 6】



(R 3 A は、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基および 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4 A および R 4 B のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2 A および R f 2 B のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

30

【化 7】



40

(R 3 B は、3 価の炭化水素基、3 価の酸素含有炭化水素基、3 価のハロゲン化炭化水素基および 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4 C、R 4 D および R 4 E のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2 C、R f 2 D および R f 2 E のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

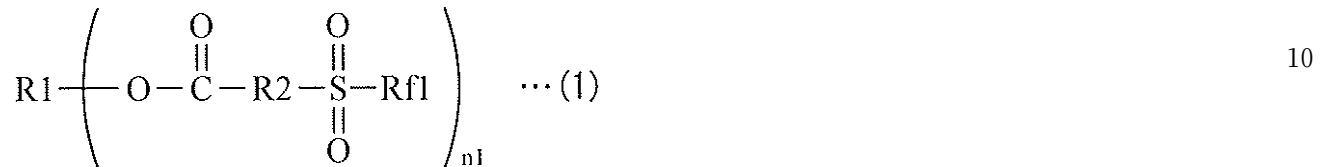
【請求項 16】

リチウムイオン二次電池である、
請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 17】

下記の式 (1)、式 (2) および式 (3) のそれぞれで表されるスルホニル化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、
二次電池用電解液。

【化 10】



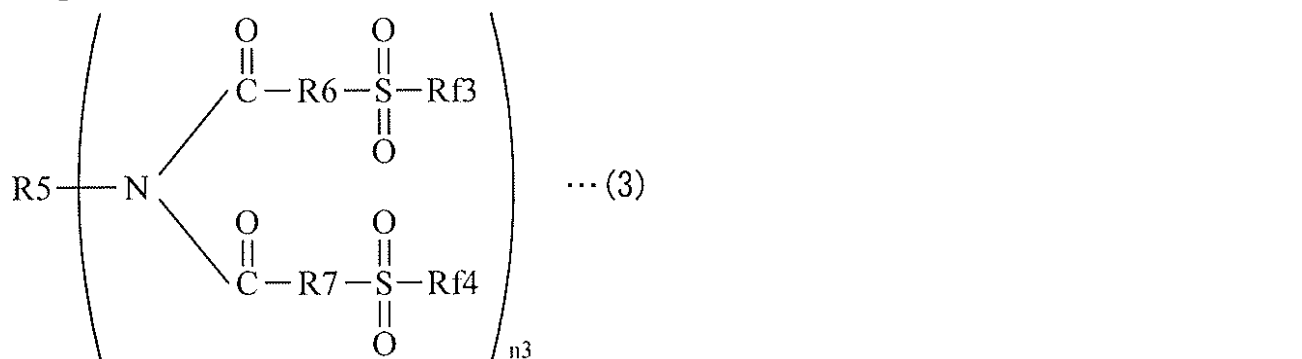
(R1 は、n1 価の炭化水素基、n1 価の酸素含有炭化水素基、n1 価のハロゲン化炭化水素基および n1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R2 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf1 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n1 は、2 以上の整数である。)

【化 11】



(R3 は、n2 価の炭化水素基、n2 価の酸素含有炭化水素基、n2 価のハロゲン化炭化水素基および n2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R4 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf2 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n2 は、1 以上の整数である。)

【化 12】



(R5 は、n3 価の炭化水素基、n3 価の酸素含有炭化水素基、n3 価のハロゲン化炭化水素基および n3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R6 および R7 のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf3 および Rf4 のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n3 は、1 以上の整数である。)

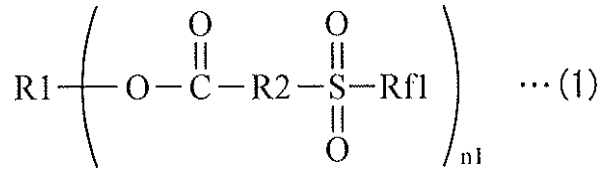
【請求項 18】

二次電池と、
前記二次電池の動作を制御する制御部と、
前記制御部の指示に応じて前記二次電池の動作を切り換えるスイッチ部と
を備え、

前記二次電池は、
正極と、
負極と、

下記の式（１）、式（２）および式（３）のそれぞれで表されるスルホン化合物のうちの少なくとも１種を含む電解液と
を備えた、電池パック。

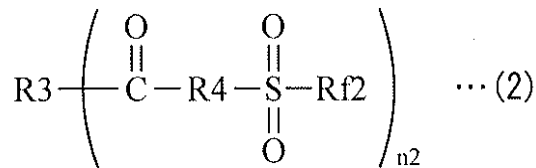
【化１３】



10

（Ｒ１は、ｎ１価の炭化水素基、ｎ１価の酸素含有炭化水素基、ｎ１価のハロゲン化炭化水素基およびｎ１価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒ２は、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒｆ１は、ハロゲン基および１価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。ｎ１は、２以上の整数である。）

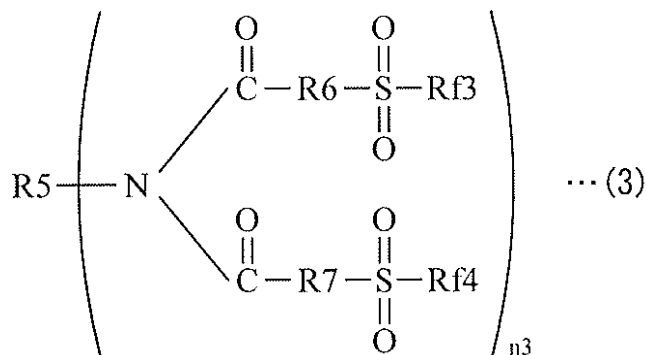
【化１４】



20

（Ｒ３は、ｎ２価の炭化水素基、ｎ２価の酸素含有炭化水素基、ｎ２価のハロゲン化炭化水素基およびｎ２価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒ４は、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒｆ２は、ハロゲン基および１価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。ｎ２は、１以上の整数である。）

【化１５】



30

（Ｒ５は、ｎ３価の炭化水素基、ｎ３価の酸素含有炭化水素基、ｎ３価のハロゲン化炭化水素基およびｎ３価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒ６およびＲ７のそれぞれは、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒｆ３およびＲｆ４のそれぞれは、ハロゲン基および１価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。ｎ３は、１以上の整数である。）

40

【請求項１９】

二次電池と、
前記二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
前記駆動力に応じて駆動する駆動部と、
前記二次電池の動作を制御する制御部と
を備え、

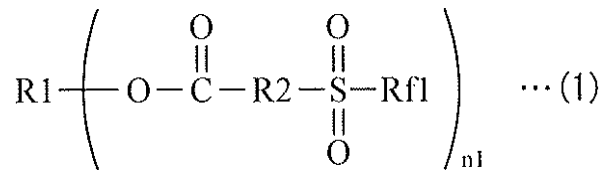
50

前記二次電池は、
正極と、
負極と、

下記の式（１）、式（２）および式（３）のそれぞれで表されるスルホン化合物のうちの少なくとも１種を含む電解液と

を備えた、電動車両。

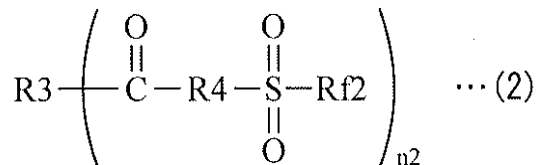
【化１６】



10

（Ｒ１は、ｎ１価の炭化水素基、ｎ１価の酸素含有炭化水素基、ｎ１価のハロゲン化炭化水素基およびｎ１価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒ２は、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒｆ１は、ハロゲン基および１価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。ｎ１は、２以上の整数である。）

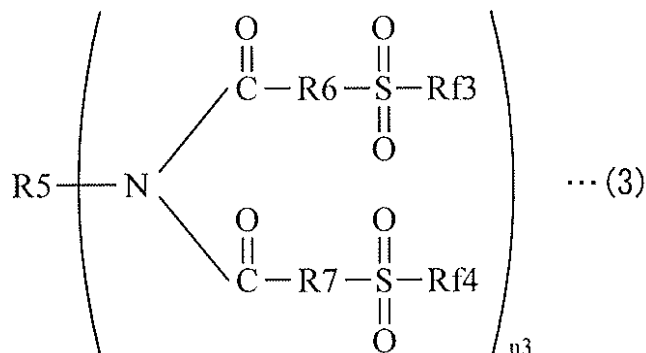
【化１７】



20

（Ｒ３は、ｎ２価の炭化水素基、ｎ２価の酸素含有炭化水素基、ｎ２価のハロゲン化炭化水素基およびｎ２価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒ４は、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒｆ２は、ハロゲン基および１価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。ｎ２は、１以上の整数である。）

【化１８】



30

（Ｒ５は、ｎ３価の炭化水素基、ｎ３価の酸素含有炭化水素基、ｎ３価のハロゲン化炭化水素基およびｎ３価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒ６およびＲ７のそれぞれは、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Ｒｆ３およびＲｆ４のそれぞれは、ハロゲン基および１価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。ｎ３は、１以上の整数である。）

40

【請求項２０】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、

正極と、

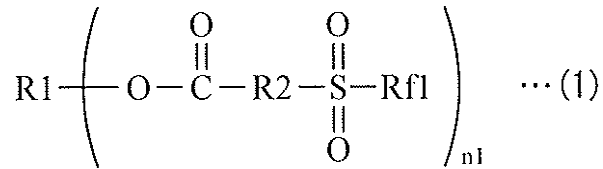
負極と、

下記の式（１）、式（２）および式（３）のそれぞれで表されるスルホン化合物のう

50

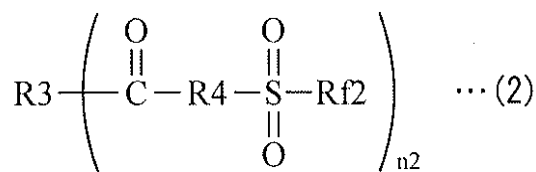
ちの少なくとも 1 種を含む電解液と
を備えた、電子機器。

【化 1 9】



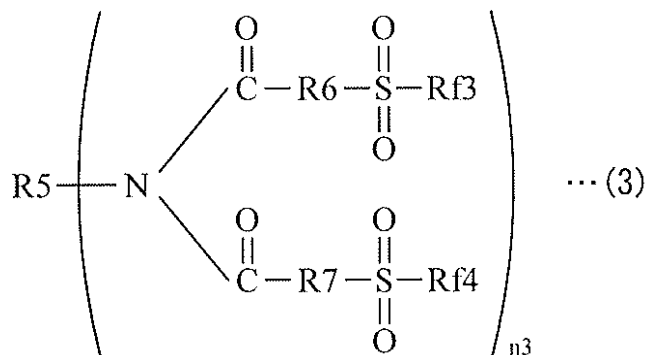
(R 1 は、n 1 価の炭化水素基、n 1 価の酸素含有炭化水素基、n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 1 は、2 以上の整数である。)

【化 2 0】



(R 3 は、n 2 価の炭化水素基、n 2 価の酸素含有炭化水素基、n 2 価のハロゲン化炭化水素基および n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 2 は、1 以上の整数である。)

【化 2 1】



(R 5 は、n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 および R 7 のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 および R f 4 のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 3 は、1 以上の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本技術は、二次電池に用いられる電解液、その電解液を用いた二次電池、ならびにその二次電池を用いた電池パック、電動車両および電子機器に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

携帯電話機および携帯情報端末機器 (PDA) などの多様な電子機器が広く普及しており、その電子機器の小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。そこで、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能である二次電池の開発

が進められている。

【0003】

二次電池は、上記した電子機器に限らず、他の用途への適用も検討されている。一例を挙げると、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パックおよび電気自動車などの電動車両である。

【0004】

この二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えている。電解液の組成は、電池特性に大きな影響を及ぼすため、その電解液の組成に関しては、さまざまな検討がなされている。

【0005】

具体的には、サイクル特性などを改善するために、スルホニル基を有する化合物が電解液中に含有されている（例えば、特許文献1参照。）。このスルホニル基を有する化合物は、 $R1-C(=O)-R3-S(=O)_2-R2$ で表される化合物などである。ただし、 $R1$ は $-O-R4$ など、 $R2$ はハロゲン基など、 $R3$ は炭素と水素などにより構成される2価の基、 $R4$ はアルキル基などである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-146983号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

電子機器などは、益々、高性能化および多機能化している。このため、電子機器などの使用頻度は増加していると共に、その電子機器などの使用環境は拡大している。よって、二次電池の電池特性に関しては、未だ改善の余地がある。

【0008】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた電池特性を得ることが可能な二次電池用電解液、二次電池、電池パック、電動車両および電子機器を提供することにある。

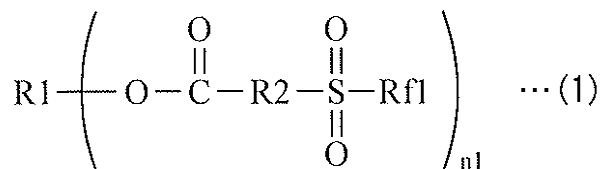
【課題を解決するための手段】

【0009】

本技術の二次電池用電解液は、下記の式(1)、式(2)および式(3)のそれぞれで表されるスルホニル化合物のうちの少なくとも1種を含むものである。

【0010】

【化1】



($R1$ は、 $n1$ 価の炭化水素基、 $n1$ 価の酸素含有炭化水素基、 $n1$ 価のハロゲン化炭化水素基および $n1$ 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。 $R2$ は、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。 $Rf1$ は、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。 $n1$ は、2以上の整数である。)

【0011】

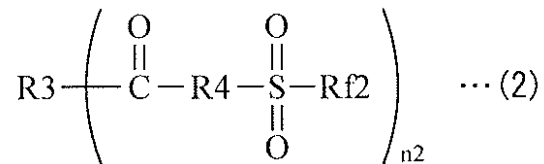
10

20

30

40

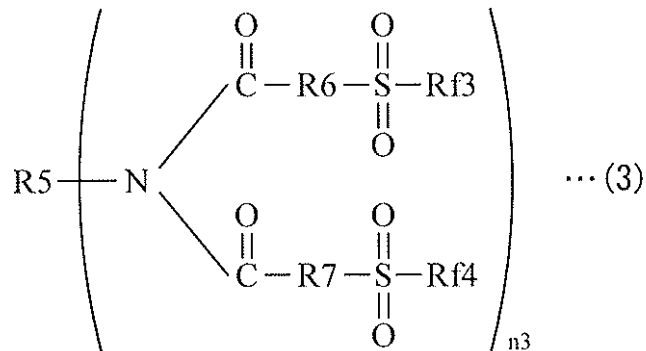
【化 2】



(R 3 は、n 2 価の炭化水素基、n 2 価の酸素含有炭化水素基、n 2 価のハロゲン化炭化水素基および n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 2 は、1 以上の整数である。)

【0 0 1 2】

【化 3】



(R 5 は、n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 および R 7 のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 および R f 4 のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 3 は、1 以上の整数である。)

【0 0 1 3】

本技術の二次電池は、正極と負極と電解液とを備え、その電解液が上記した本技術の二次電池用電解液と同様の構成を有するものである。

【0 0 1 4】

本技術の電池パック、電動車両および電子機器のそれぞれは、二次電池を備え、その二次電池が上記した本技術の二次電池と同様の構成を有するものである。

【0 0 1 5】

ここで、「n 1 価の炭化水素基」とは、炭素 (C) および水素 (H) により形成される 1 価の基の総称である。この n 1 価の炭化水素基は、直鎖状でもよいし、1 個または 2 個以上の枝部を有する分岐状でもよいし、環状でもよいし、それらの 2 種類以上が互いに結合された状態でもよい。また、n 1 価の炭化水素基は、1 個または 2 個以上の炭素間不飽和結合 (炭素間二重結合および炭素間三重結合のうちの一方または双方) を含んでいてもよいし、その炭素間不飽和結合を含んでいなくてもよい。

【0 0 1 6】

「n 1 価の酸素含有炭化水素基」とは、上記した n 1 価の炭化水素基の途中に 1 個または 2 個以上のエーテル結合 (—O—) が導入された基である。「n 1 価のハロゲン化炭化水素基」とは、上記した n 1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基 (—H) がハロゲン基により置換された基である。「n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」とは、上記した n 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0 0 1 7】

「n 2 価の炭化水素基、n 2 価の酸素含有炭化水素基、n 2 価のハロゲン化炭化水素基

および n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」のそれぞれに関する詳細は、価数が異なることを除いて、上記した n 1 価の炭化水素基、 n 1 価の酸素含有炭化水素基、 n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれに関する詳細と同様である。

【0018】

「 n 3 価の炭化水素基、 n 3 価の酸素含有炭化水素基、 n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」のそれぞれに関する詳細は、価数が異なることを除いて、上記した n 1 価の炭化水素基、 n 1 価の酸素含有炭化水素基、 n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれに関する詳細と同様である。

10

【0019】

「2 価の炭化水素基」とは、炭素および水素により形成される 2 価の基の総称である。この 2 価の炭化水素基は、直鎖状でもよいし、1 個または 2 個以上の枝部を有する分岐状でもよいし、環状でもよいし、それらの 2 種類以上が互いに結合された状態でもよい。また、2 価の炭化水素基は、1 個または 2 個以上の炭素間不飽和結合を含んでいてもよいし、その炭素間不飽和結合を含んでいなくてもよい。「2 価のハロゲン化炭化水素基」とは、上記した 2 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0020】

「1 価のハロゲン化炭化水素基」とは、1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、その「1 価の炭化水素基」とは、炭素および水素により形成される 1 価の基の総称である。この 1 価の炭化水素基は、直鎖状でもよいし、1 個または 2 個以上の枝部を有する分岐状でもよいし、環状でもよいし、それらの 2 種類以上が互いに結合された状態でもよい。また、1 価の炭化水素基は、1 個または 2 個以上の炭素間不飽和結合を含んでいてもよいし、その炭素間不飽和結合を含んでいなくてもよい。

20

【発明の効果】

【0021】

本技術の二次電池用電解液または二次電池によれば、電解液が上記したスルホニル化合物を含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。また、本技術の電池パック、

30

【0022】

なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるわけではなく、本技術中に記載されたいずれの効果であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】本技術の一実施形態の二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した巻回電極体のうちの一部の構成を拡大して表す断面図である。

【図 3】本技術の一実施形態の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

40

【図 4】図 3 に示した I V - I V 線に沿った巻回電極体の断面図である。

【図 5】二次電池の適用例（電池パック：単電池）の構成を表す斜視図である。

【図 6】図 5 に示した電池パックの構成を表すブロック図である。

【図 7】二次電池の適用例（電池パック：組電池）の構成を表すブロック図である。

【図 8】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図 9】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図 10】二次電池の適用例（電動工具）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】

【0024】

以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する

50

順序は、下記の通りである。

1. 二次電池用電解液
2. 二次電池
 - 2-1. リチウムイオン二次電池（円筒型）
 - 2-2. リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）
 - 2-3. リチウム金属二次電池
3. 二次電池の用途
 - 3-1. 電池パック（単電池）
 - 3-2. 電池パック（組電池）
 - 3-3. 電動車両
 - 3-4. 電力貯蔵システム
 - 3-5. 電動工具

10

【0025】

< 1. 二次電池用電解液 >

まず、本技術の一実施形態の二次電池用電解液に関して説明する。

【0026】

ここで説明する二次電池用電解液（以下、単に「電解液」と呼称する。）は、例えば、リチウムイオン二次電池などの二次電池に用いられる。ただし、電解液が用いられる二次電池の種類は、リチウムイオン二次電池に限定されない。

20

【0027】

[スルホニル化合物]

電解液は、スルホニル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る。すなわち、スルホニル化合物の種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。

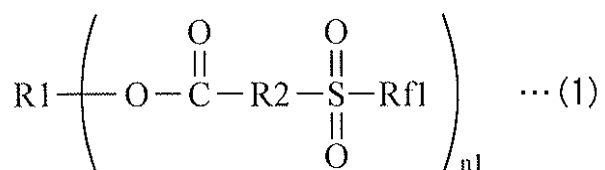
【0028】

具体的には、スルホニル化合物は、下記の式（1）、式（2）および式（3）のそれぞれで表される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る。

【0029】

【化 4】

30

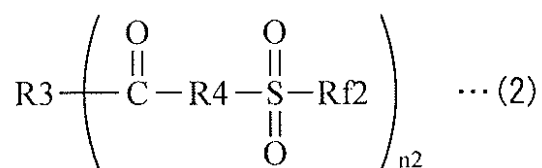


（R 1 は、n 1 価の炭化水素基、n 1 価の酸素含有炭化水素基、n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 1 は、2 以上の整数である。）

【0030】

40

【化 5】



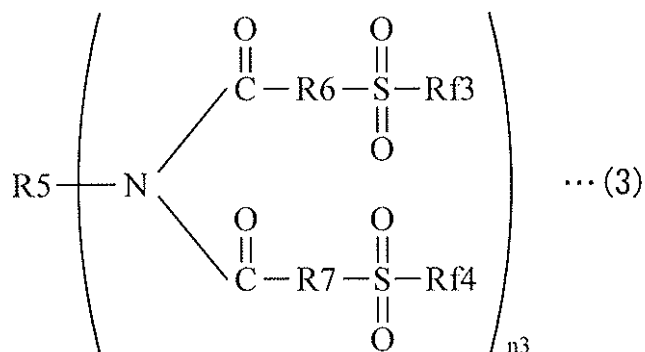
（R 3 は、n 2 価の炭化水素基、n 2 価の酸素含有炭化水素基、n 2 価のハロゲン化炭化水素基および n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4 は、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2 は、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 2 は、1 以

50

上の整数である。)

【0031】

【化6】



10

(R5は、n3価の炭化水素基、n3価の酸素含有炭化水素基、n3価のハロゲン化炭化水素基およびn3価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R6およびR7のそれぞれは、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf3およびRf4のそれぞれは、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n3は、1以上の整数である。)

【0032】

以下の説明では、上記した3種類の化合物を区別するために、式(1)に示した化合物を「第1スルホニル化合物」と呼称し、式(2)に示した化合物を「第2スルホニル化合物」と呼称し、式(3)に示した化合物を「第3スルホニル化合物」と呼称する。この他、第1スルホニル化合物、第2スルホニル化合物および第3スルホニル化合物をまとめて「スルホニル化合物」と総称する。

20

【0033】

電解液がスルホニル化合物を含んでいるのは、その電解液の化学的安定性が向上するからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、その電解液の分解反応に起因するガスの発生が抑制されるため、その電解液を用いた二次電池の電池特性が向上する。この場合には、特に、高温環境および低温環境などの厳しい環境中において二次電池が使用(充放電)されると共に、それらの環境中において二次電池が保存されても、電解液の分解反応が十分に抑制されると共に、ガスの発生も十分に抑制されるため、電池特性が大幅に改善される。

30

【0034】

電解液中におけるスルホニル化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%~5重量%であり、好ましくは0.5重量%~5重量%である。スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0035】

なお、電解液が2種類以上のスルホニル化合物を含んでいる場合、上記した「スルホニル化合物の含有量」は、各スルホニル化合物の含有量の総和である。

40

【0036】

[第1スルホニル化合物]

第1スルホニル化合物では、式(1)に示したように、スルホニル基を含む2個以上の枝部(—O—C(=O)—R2—S(=O)2—Rf1)が幹部(R1)に結合されている。第1スルホニル化合物の種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。

【0037】

(R1に関する詳細)

R1は、上記したように、n1価の炭化水素基、n1価の酸素含有炭化水素基、n1価のハロゲン化炭化水素基およびn1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。

50

【0038】

「 n 1 価の炭化水素基」とは、上記したように、炭素および水素により形成される 1 価の基の総称である。この n 1 価の炭化水素基は、直鎖状でもよいし、1 個または 2 個以上の枝部を有する分岐状でもよいし、環状でもよいし、それらのうちの 2 種類以上が互いに結合された状態でもよい。また、 n 1 価の炭化水素基は、1 個または 2 個以上の炭素間不飽和結合（炭素間二重結合および炭素間三重結合のうちの一方または双方）を含んでいてもよいし、その炭素間不飽和結合を含んでいなくてもよい。

【0039】

「 n 1 価の酸素含有炭化水素基」とは、 n 1 価の炭化水素基の途中に 1 個または 2 個以上のエーテル結合が導入された基である。「 n 1 価のハロゲン化炭化水素基」とは、 n 1 価の炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。「 n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」とは、 n 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

10

【0040】

式 (1) から明らかなように、幹部 (R 1 である n 1 価の炭化水素基、 n 1 価の酸素含有炭化水素基、 n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) の価数は、枝部 ($-O-C(=O)-R2-S(=O)_2-Rf1$) の数 (n 1 の値) に応じて決定される。

【0041】

ただし、 n 1 は、上記したように、2 以上の整数であるため、幹部の価数は、2 以上である。すなわち、 n 1 価の炭化水素基、 n 1 価の酸素含有炭化水素基、 n 1 価のハロゲン化炭化水素基および n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、2 価以上の炭化水素基、2 価以上の酸素含有炭化水素基、2 価以上のハロゲン化炭化水素基および 2 価以上のハロゲン化酸素含有炭化水素基である。

20

【0042】

一例を挙げると、枝部の数が 2 個である場合 (n 1 = 2)、幹部の価数は 2 になる。枝部の数が 3 個である場合 (n 1 = 3)、幹部の価数は 3 になる。枝部の数が 4 個である場合 (n 1 = 4)、幹部の価数は 4 になる。もちろん、幹部の価数は、枝部の数に応じて 5 以上にもなり得る。

【0043】

n 1 価の炭化水素基は、例えば、炭化水素から n 1 個の水素基が脱離された基であり、その炭化水素は、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらの 2 種類以上が互いに結合された化合物（以下、「結合化合物」と呼称する。）などである。

30

【0044】

アルカンの種類は、特に限定されないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどである。

【0045】

アルケンの種類は、特に限定されないが、例えば、エチレン（エテン）、プロペン（プロピレン）、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネンおよびデセンなどである。

40

【0046】

アルキンの種類は、特に限定されないが、例えば、エチン（アセチレン）、プロピン、ブチン、ペンチン、ヘキシリン、ヘプチン、オクチン、ノニンおよびデシンなどである。

【0047】

脂環式炭化水素の種類は、特に限定されないが、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンおよびシクロデカンなどである。

【0048】

芳香族炭化水素の種類は、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アン

50

トラセン、ビフェニルおよびターフェニルなどである。

【0049】

結合化合物の種類は、特に限定されないが、例えば、アルカンとアルケンとが互いに結合された化合物、アルカンとアルキンとが互いに結合された化合物、アルケンとアルキンとが互いに結合された化合物、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちの1種類以上と脂環式炭化水素とが互いに結合された化合物、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちの1種類以上と芳香族炭化水素とが互いに結合された化合物、ならびにアルカン、アルケンおよびアルキンのうちの1種類以上と脂環式炭化水素と芳香族炭化水素とが互いに結合された化合物などである。

【0050】

$n1 = 2$ である場合、 $n1$ 価の炭化水素基は、上記したように、2 価の炭化水素基である。この2 価の炭化水素基は、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素および結合化合物のそれぞれから2 個の水素基が脱離された基などである。ただし、水素基が脱離される位置は、特に限定されない。このように水素基の脱離位置が限定されないことは、以降においても同様である。

【0051】

アルカンから2 個の水素基が脱離された基は、いわゆるアルキレン基である。アルキレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基およびデシレン基などである。

【0052】

アルケンから2 個の水素基が脱離された基は、いわゆるアルケニレン基である。アルケニレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基、ノネニレン基およびデシニレン基などである。

【0053】

アルキンから2 個の水素基が脱離された基は、いわゆるアルキニレン基である。アルキニレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基、オクチニレン基、ノニレン基およびデシニレン基などである。

【0054】

脂環式炭化水素から2 個の水素基が脱離された基は、いわゆるシクロアルキレン基である。シクロアルキレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基およびシクロデシレン基などである。この他、脂環式炭化水素から2 個の水素基が脱離された基は、例えば、シクロアルケニレン基およびシクロアルキニレン基などでもよい。シクロアルケニレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、シクロプロペニレン基などであると共に、シクロアルキニレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、シクロプロピニレン基などである。

【0055】

芳香族炭化水素から2 個の水素基が脱離された基は、いわゆるアリーレン基である。アリーレン基の種類は、特に限定されないが、例えば、フェニレン基およびナフチレン基などである。

【0056】

$n1 = 3$ である場合、 $n1$ 価の炭化水素基は、上記したように、3 価の炭化水素基である。この3 価の炭化水素基は、例えば、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素および結合化合物のそれぞれから3 個の水素基が脱離された基などである。

【0057】

もちろん、 $n1$ が4 以上である場合、 $n1$ 価の炭化水素基は4 価以上の炭化水素基にな

10

20

30

40

50

り得る。

【0058】

n 1 価の炭化水素基の炭素数は、特に限定されない。中でも、n 1 価の炭化水素基がアルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 1 個の水素基が脱離された基である場合、その n 1 価の炭化水素基の炭素数は、1 ~ 12 であることが好ましい。第 1 スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0059】

n 1 価の酸素含有炭化水素基は、n 1 価の炭化水素鎖を途中で 1 回または 2 回以上分断するように、その n 1 価の炭化水素基に 1 個または 2 個以上のエーテル結合が導入された基である。

10

【0060】

n 1 価の酸素含有炭化水素基の具体例は、以下の通りである。ここでは、n 1 価の炭化水素基がアルキレン基の一例であるブチレン基 ($-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$) である場合を例に挙げる。

【0061】

ブチレン基に 1 個のエーテル結合が導入される場合、n 1 価の酸素含有炭化水素基は、例えば、 $-CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 -$ でもよいし、 $-CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ でもよい。

【0062】

20

ブチレン基に 2 個のエーテル結合が導入される場合、n 1 価の酸素含有炭化水素基は、例えば、 $-CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 -$ でもよいし、 $-CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 -$ でもよいし、 $-CH_2 - CH_2 - O - O - CH_2 - CH_2 -$ でもよい。

【0063】

もちろん、上記した n 1 価の酸素含有炭化水素基の具体例は、あくまで一例にすぎないため、その n 1 価の酸素含有炭化水素基は、上記した一連の基以外の基でもよい。

【0064】

ただし、n 1 価の酸素含有炭化水素基に 2 個以上のエーテル結合が含まれる場合、2 個のエーテル結合は、 $-O - O -$ のように互いに直接的に結合されておらず、 $-O - CH_2 - O -$ のように互いに間接的に結合されていることが好ましい。第 1 スルホニル化合物が製造されやすくなると共に、その第 1 スルホニル化合物が化学的に安定しやすくなるからである。

30

【0065】

n 1 価のハロゲン化炭化水素基は、上記したように、n 1 価の炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0066】

ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、例えば、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基などであり、それ以外の基でもよい。n 1 価のハロゲン化炭化水素基に 2 個以上のハロゲン基が含まれる場合、その 2 個以上のハロゲン基の種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。

40

【0067】

中でも、ハロゲン基は、フッ素基であることが好ましい。第 1 スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0068】

n 1 価の炭化水素基が 2 価の炭化水素基である場合、2 価のハロゲン化炭化水素基の具体例は、以下の通りである。

【0069】

2 価の炭化水素基がアルキレン基である場合、2 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば

50

状態でもよい。また、2価の炭化水素基は、1個または2個以上の炭素間不飽和結合を含んでいてもよいし、その炭素間不飽和結合を含んでいなくてもよい。

【0082】

2価の炭化水素基の種類は、特に限定されないが、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基およびそれらのうちの2種類以上が結合された2価の基（以下、「2価結合基」と呼称する。）などである。

【0083】

アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基およびアリーレン基のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した通りである。

【0084】

2価結合基の種類は、特に限定されないが、例えば、アルキレン基とアルケニレン基とが互いに結合された2価の基、アルキレン基とアルキニレン基とが互いに結合された2価の基、アルケニレン基とアルキニレン基とが互いに結合された2価の基、シクロアルキレン基とアリーレン基とが互いに結合された2価の基、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基のうちの1種類以上とシクロアルキレン基とが互いに結合された2価の基、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基のうちの1種類以上とアリーレン基とが互いに結合された2価の基、ならびにアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基のうちの1種類以上とシクロアルキレン基とアリーレン基とが互いに結合された2価の基などである。

【0085】

中でも、2価の炭化水素基は、アルキレン基であることが好ましい。第1スルホンル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0086】

2価の炭化水素基の炭素数は、特に限定されない。具体的には、アルキレン基の炭素数は、例えば、1～10である。アルケニレン基およびアルキニレン基のそれぞれの炭素数は、例えば、2～10である。シクロアルキレン基およびアリーレン基のそれぞれの炭素数は、例えば、6～18である。第1スルホンル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0087】

中でも、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレンのそれぞれの炭素数は、1～4であることがより好ましい。第1スルホンル化合物の溶解性および相溶性などがより向上するからである。

【0088】

「2価のハロゲン化炭化水素基」とは、上記したように、2価の炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。ハロゲン基に関する詳細は、例えば、上記した通りである。すなわち、ハロゲン基の種類は、例えば、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基などであり、中でも、ハロゲン基はフッ素基であることが好ましい。

【0089】

2価のハロゲン化炭化水素基の具体例は、以下の通りである。

【0090】

2価の炭化水素基がアルキレン基である場合、2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、フルオロメチレン基、パーフルオロメチレン基、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロピレン基、パーフルオロブチレン基およびパーフルオロデシレン基などである。

【0091】

2価の炭化水素基がアルケニレン基である場合、2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロエチレン基、パーフルオロプロペニレン基、パーフルオロブテニレン基およびパーフルオロデシニレン基などである。

【0092】

2 価の炭化水素基がアルキニレン基である場合、2 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロエチニレン基、パーフルオロプロピニレン基、パーフルオロブチニレン基およびパーフルオロデシニレン基などである。

【0093】

2 価の炭化水素基がシクロアルキレン基である場合、2 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロシクロプロピレン基、パーフルオロシクロブチレン基およびパーフルオロシクロデシレン基などである。

【0094】

2 価の炭化水素基が芳香族炭化水素である場合、2 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロフェニレン基およびパーフルオロナフチレン基などである。

10

【0095】

もちろん、上記した 2 価のハロゲン化炭化水素基の具体例は、あくまで一例にすぎないため、その 2 価のハロゲン化炭化水素基は、上記した一連の基以外の基でもよい。

【0096】

中でも、2 価のハロゲン化炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基のそれぞれのうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基であることが好ましく、アルキレン基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基であることがより好ましい。第 1 スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0097】

20

2 価のハロゲン化炭化水素基の炭素数に関する詳細は、例えば、2 価の炭化水素基がハロゲン化されていることを除いて、上記した 2 価の炭化水素基の炭素数に関する詳細と同様である。

【0098】

(R f 1 に関する詳細)

R f 1 は、上記したように、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。

【0099】

ハロゲン基に関する詳細は、例えば、上記した通りである。すなわち、ハロゲン基の種類は、例えば、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基などであり、中でも、ハロゲン基はフッ素基であることが好ましい。

30

【0100】

「1 価のハロゲン化炭化水素基」とは、上記したように、1 価の炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基であり、その「1 価の炭化水素基」とは、炭素および水素により形成される 1 価の基の総称である。

【0101】

この 1 価の炭化水素基は、直鎖状でもよいし、1 個または 2 個以上の枝部を有する分岐状でもよいし、環状でもよいし、それらの 2 種類以上が互いに結合された状態でもよい。また、1 価の炭化水素基は、1 個または 2 個以上の炭素間不飽和結合を含んでいてもよいし、その炭素間不飽和結合を含んでいなくてもよい。

40

【0102】

1 価の炭化水素基の種類は、特に限定されないが、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基およびそれらのうちの 2 種類以上が結合された 1 価の基（以下、「1 価結合基」と呼称する。）などである。

【0103】

アルキル基の種類は、特に限定されないが、例えば、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基およびデシル基などである。

【0104】

アルケニル基の種類は、特に限定されないが、例えば、エテニル基、プロペニル基、ブ

50

テニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基およびデシニル基などである。

【0105】

アルキニル基の種類は、特に限定されないが、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニル基およびデシル基などである。

【0106】

シクロアルキル基の種類は、特に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基およびシクロデシル基などである。

10

【0107】

アリール基の種類は、特に限定されないが、例えば、フェニル基およびナフチル基などである。

【0108】

1価結合基の種類は、特に限定されないが、例えば、アルキル基とアルケニル基とが互いに結合された基、アルキル基とアルキニルとが互いに結合された基、アルケニル基とアルキニル基とが互いに結合された基、シクロアルキル基とアリール基とが互いに結合された基、アルキル基、アルケニル基およびアルキニル基のうちの1種類以上とシクロアルキル基とが互いに結合された基、アルキル基、アルケニル基およびアルキニル基のうちの1種類以上とアリール基とが互いに結合された基、ならびにアルキル基、アルケニル基およびアルキニル基のうちの1種類以上とシクロアルキル基とアリール基とが互いに結合された基などである。

20

【0109】

中でも、1価の炭化水素基は、アルキル基であることが好ましい。第1スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0110】

1価の炭化水素基の炭素数は、特に限定されない。具体的には、アルキル基の炭素数は、例えば、1～10である。アルケニル基およびアルキニル基のそれぞれの炭素数は、例えば、2～10である。シクロアルキル基およびアリール基のそれぞれの炭素数は、例えば、6～18である。第1スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

30

【0111】

中でも、アルキル基、アルケニル基およびアルキニルのそれぞれの炭素数は、1～4であることがより好ましい。第1スルホニル化合物の溶解性および相溶性などがより向上するからである。

【0112】

1価のハロゲン炭化水素基の具体例は、以下の通りである。

【0113】

1価の炭化水素基がアルキル基である場合、1価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、フルオロメチル基、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基およびパーフルオロデシル基などである。

40

【0114】

1価の炭化水素基がアルケニル基である場合、1価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロエテニル基、パーフルオロプロペニル基、パーフルオロブテニル基およびパーフルオロデシニル基などである。

【0115】

1価の炭化水素基がアルキニル基である場合、1価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロエチニル基、パーフルオロプロピニル基、パーフルオロブチニル基およびパーフルオロデシニル基などである。

50

【0116】

1 価の炭化水素基がシクロアルキル基である場合、1 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロシクロプロピル基、パーフルオロシクロブチル基およびパーフルオロシクロデシル基などである。

【0117】

1 価の炭化水素基がアリールである場合、1 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、パーフルオロフェニル基およびパーフルオロナフチル基などである。

【0118】

もちろん、上記した 1 価のハロゲン化炭化水素基の具体例は、あくまで一例にすぎないため、その 1 価のハロゲン化炭化水素基は、上記した一連の基以外の基でもよい。

10

【0119】

中でも、1 価のハロゲン化炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基およびアルキニル基のそれぞれのうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基であることが好ましく、アルキル基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基であることがより好ましく、パーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。第 1 スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0120】

1 価のハロゲン化炭化水素基の炭素数に関する詳細は、例えば、1 価の炭化水素基がハロゲン化されていることを除いて、上記した 1 価の炭化水素基の炭素数に関する詳細と同様である。

20

【0121】

(n1 に関する詳細)

n1 は、上記したように、2 以上の整数である。このため、n1 の値は、2 以上の整数であれば、特に限定されない。この n1 の値に応じて、幹部 (R1) の価数が決定されると共に、その幹部に結合される枝部 ($-O-C(=O)-R2-S(=O)_2-Rf1$) の数が決定される。

【0122】

n1 が 2 以上であるのは、n1 が 1 である場合とは異なり、電解液の化学的安定性が十分に向上するため、その電解液の分解反応が十分に抑制されるからである。

30

【0123】

詳細には、n1 が 1 である場合には、電解液の化学的安定性が十分に向上しないため、その電解液の分解反応が十分に抑制されない。この場合には、高温環境および低温環境などの厳しい環境中において二次電池が使用 (充放電) されると共に、それらの環境中において二次電池が保存されると、電解液が著しく分解しやすくなるため、放電容量が大幅に低下しやすくなる。しかも、二次電池の内部において電解液の分解反応に起因するガスが大量に発生しやすくなるため、その二次電池が膨れやすくなる。

【0124】

これに対して、n1 が 2 以上である場合には、電解液の化学的安定性が十分に向上するため、その電解液の分解反応が十分に抑制される。この場合には、高温環境および低温環境などの厳しい環境中において二次電池が使用されると共に、それらの環境中において二次電池が保存されても、電解液が著しく分解しにくくなるため、放電容量の低下が大幅に抑制される。しかも、二次電池の内部において電解液の分解反応に起因するガスが発生しにくくなるため、その二次電池が膨れにくくなる。

40

【0125】

中でも、n1 は、4 以下であることが好ましい。すなわち、n1 は、1 ~ 4 の整数であることが好ましい。第 1 スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0126】

[第 2 スルホニル化合物]

50

第2スルホニル化合物では、式(2)に示したように、スルホニル基を含む2個以上の枝部($-C(=O)-R_4-S(=O)_2-R_{f2}$)が幹部(R_3)に結合されている。第2スルホニル化合物の種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。

【0127】

(R_3 に関する詳細)

R_3 は、上記したように、 n_2 価の炭化水素基、 n_2 価の酸素含有炭化水素基、 n_2 価のハロゲン化炭化水素基および n_2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。

【0128】

「 n_2 価の炭化水素基、 n_2 価の酸素含有炭化水素基、 n_2 価のハロゲン化炭化水素基および n_2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」のそれぞれに関する詳細は、例えば、価数が異なる(n_1 ではなく n_2 である)ことを除いて、上記した n_1 価の炭化水素基、 n_1 価の酸素含有炭化水素基、 n_1 価のハロゲン化炭化水素基および n_1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれに関する詳細と同様である。

【0129】

すなわち、 n_2 価の炭化水素基は、例えば、炭化水素から n_2 個の水素基が脱離された基などである。 n_2 価の酸素含有炭化水素基は、例えば、 n_2 価の炭化水素基の途中に1個または2個以上のエーテル結合が導入された基である。 n_2 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、 n_2 価の炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。 n_2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、例えば、 n_2 価の酸素含有炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0130】

ただし、 n_1 が2以上である第1スルホニル化合物とは異なり、第2スルホニル化合物では n_2 が1以上であるため、 n_2 価の炭化水素基、 n_2 価の酸素含有炭化水素基、 n_2 価のハロゲン化炭化水素基および n_2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、1価の炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基および1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基になり得る。

【0131】

1価の炭化水素基は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素および結合化合物のそれぞれから1個の水素基が脱離された基などである。アルカンから1個の水素基が脱離された基は、いわゆるアルキル基である。アルケンから1個の水素基が脱離された基は、いわゆるアルケニル基である。アルキンから1個の水素基が脱離された基は、いわゆるアルキニル基である。脂環式炭化水素から1個の水素基が脱離された基は、いわゆるシクロアルキル基であり、シクロアルケニル基およびシクロアルキニル基でもよい。芳香族炭化水素から1個の水素基が脱離された基は、いわゆるアリール基である。結合化合物から1個の水素基が脱離された基は、いわゆる1価結合基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基および1価結合基のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した通りである。

【0132】

1価の酸素含有炭化水素基は、1価の炭化水素基の途中に1個または2個以上のエーテル結合が導入された基である。1価のハロゲン化炭化水素基は、1価の炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、1価の酸素含有炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。なお、ハロゲン基に関する詳細は、例えば、上記した通りである。

【0133】

式(2)から明らかなように、幹部(R_3 である n_2 価の炭化水素基、 n_2 価の酸素含有炭化水素基、 n_2 価のハロゲン化炭化水素基および n_2 価のハロゲン化酸素含有炭化水

10

20

30

40

50

素基)の価数は、枝部 $(-C(=O)-R_4-S(=O)_2-R_f)_2$ の数(n_2 の値)に応じて決定される。

【0134】

n_2 価の炭化水素基の炭素数は、特に限定されない。中でも、 n_2 価の炭化水素基がアルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n_2 個の水素基が脱離された基である場合、その n_2 価の炭化水素基の炭素数は、1～12であることが好ましい。第2スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0135】

(R_4 に関する詳細)

R_4 は、上記したように、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。 R_4 に関する詳細は、例えば、上記した R_2 に関する詳細と同様である。

【0136】

すなわち、2価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基および2価結合基などである。また、2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、2価の炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0137】

(R_f に関する詳細)

R_f は、上記したように、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。 R_f に関する詳細は、例えば、上記した R_f1 に関する詳細と同様である。

【0138】

すなわち、ハロゲン基は、例えば、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基などである。2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、2価の炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0139】

(n_2 に関する詳細)

n_2 は、上記したように、上記した n_1 とは異なり、1以上の整数である。このため、 n_2 の値は、1以上の整数であれば、特に限定されない。この n_2 の値に応じて、幹部(R_3)の価数が決定されると共に、その幹部に結合される枝部 $(-C(=O)-R_4-S(=O)_2-R_f)_2$ の数が決定される。

【0140】

n_2 が1以上の整数であるのは、第2スルホニル化合物を用いる場合には、第1スルホニル化合物を用いる場合とは異なり、 n_2 の値が1であっても、 n_2 の値が2以上である場合と同様に、電解液の化学的安定性が十分に向上するため、その電解液の分解反応が十分に抑制されるからである。

【0141】

中でも、 n_2 は、2以上であることが好ましい。すなわち、 n_2 は、2以上の整数であることが好ましい。第2スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0142】

また、 n_2 は、4以下であることが好ましい。すなわち、 n_2 は、4以下の整数であることが好ましい。第2スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0143】

[第3スルホニル化合物]

第3スルホニル化合物では、式(3)に示したように、スルホニル基を含む2個以上の枝部 $(R_f3-S(=O)_2-R_6-C(=O)-N<C(=O)-R_7-S(=O)_2$

10

20

30

40

50

—R f 4) が幹部 (R 5) に結合されている。第 3 スルホニル化合物の種類は、1 種類だけでもよいし、2 種類以上でもよい。

【0144】

(R 5 に関する詳細)

R 5 は、上記したように、n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。

【0145】

「n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基」のそれぞれに関する詳細は、例えば、価数が異なる (n 2 ではなく n 3 である) ことを除いて、上記した n 2 価の炭化水素基、n 2 価の酸素含有炭化水素基、n 2 価のハロゲン化炭化水素基および n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれに関する詳細と同様である。

10

【0146】

すなわち、n 3 価の炭化水素基は、例えば、炭化水素から n 3 個の水素基が脱離された基である。n 3 価の酸素含有炭化水素基は、例えば、n 3 価の炭化水素基の途中に 1 個または 2 個以上のエーテル結合が導入された基である。n 3 価のハロゲン化炭化水素基は、n 3 価の炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、例えば、n 3 価の酸素含有炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

20

【0147】

ただし、第 3 スルホニル化合物では、n 3 が 1 以上であるため、n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、1 価の炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基および 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基になり得る。1 価の炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基および 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した通りである。

【0148】

式 (3) から明らかなように、幹部 (R 5 である n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれ) の価数は、枝部 (R f 3 — S (=O)₂ — R 6 — C (=O) — N < C (=O) — R 7 — S (=O)₂ — R f 4) の数 (n 3 の値) に応じて決定される。

30

【0149】

n 3 価の炭化水素基の炭素数は、特に限定されない。中でも、n 3 価の炭化水素基がアルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 3 個の水素基が脱離された基である場合、その n 3 価の炭化水素基の炭素数は、1 ~ 12 であることが好ましい。第 3 スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0150】

n 3 は、上記した n 2 と同様の理由により、1 以上の整数である。

40

【0151】

(R 6 および R 7 に関する詳細)

R 6 および R 7 のそれぞれは、上記したように、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 および R 7 のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した R 2 に関する詳細と同様である。

【0152】

すなわち、2 価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基および 2 価結合基などである。また、2 価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記した 2 価の炭化水素基のうちの 1 個または 2 個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

50

【0153】

(R f 3およびR f 4に関する詳細)

R f 3およびR f 4のそれぞれは、上記したように、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3およびR f 4のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記したR f 1に関する詳細と同様である。

【0154】

すなわち、ハロゲン基は、例えば、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基などである。2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記した2価の炭化水素基のうちの1個または2個以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。

【0155】

(n 3に関する詳細)

n 3は、上記したように、上記したn 1とは異なり、1以上の整数である。このため、n 3の値は、1以上の整数であれば、特に限定されない。このn 3の値に応じて、幹部(R 3)の価数が決定されると共に、その幹部に結合される枝部(R f 3-S(=O)₂-R 6-C(=O)-N<C(=O)-R 7-S(=O)₂-R f 4)の数が決定される。

【0156】

n 3が1以上の整数であるのは、第3スルホニル化合物を用いる場合には、第1スルホニル化合物を用いる場合とは異なり、n 3の値が1であっても、n 3の値が2以上である場合と同様に、電解液の化学的安定性が十分に向上するため、その電解液の分解反応が十分に抑制されるからである。

【0157】

中でも、n 3は、2以上であることが好ましい。すなわち、n 3は、2以上の整数であることが好ましい。第3スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0158】

また、n 3は、4以下であることが好ましい。すなわち、n 3は、4以下の整数であることが好ましい。第3スルホニル化合物の溶解性および相溶性などを確保しながら、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0159】

[好適なスルホニル化合物]

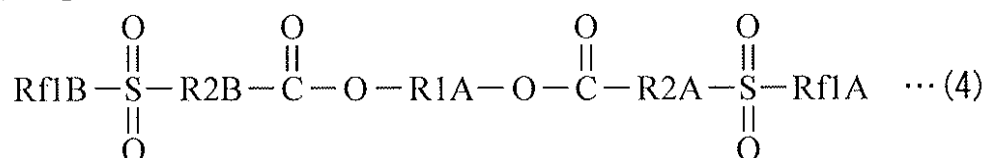
中でも、スルホニル化合物は、下記の化合物を含んでいることが好ましい。スルホニル化合物が容易に製造されやすいと共に、電解液の化学的安定性が十分に向上するからである。

【0160】

具体的には、第1スルホニル化合物は、下記の式(4)および式(5)のそれぞれで表される化合物のうちの一方または双方を含んでいることが好ましい。第2スルホニル化合物は、下記の式(6)および式(7)のそれぞれで表される化合物のうちの一方または双方を含んでいることが好ましい。第3スルホニル化合物は、下記の式(8)および式(9)のそれぞれで表される化合物のうちの一方または双方を含んでいることが好ましい。

【0161】

【化7】



(R 1 Aは、2価の炭化水素基、2価の酸素含有炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基および2価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2 AおよびR 2 Bのそれぞれは、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1 AおよびR f 1 Bのそれぞれは、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭

10

20

30

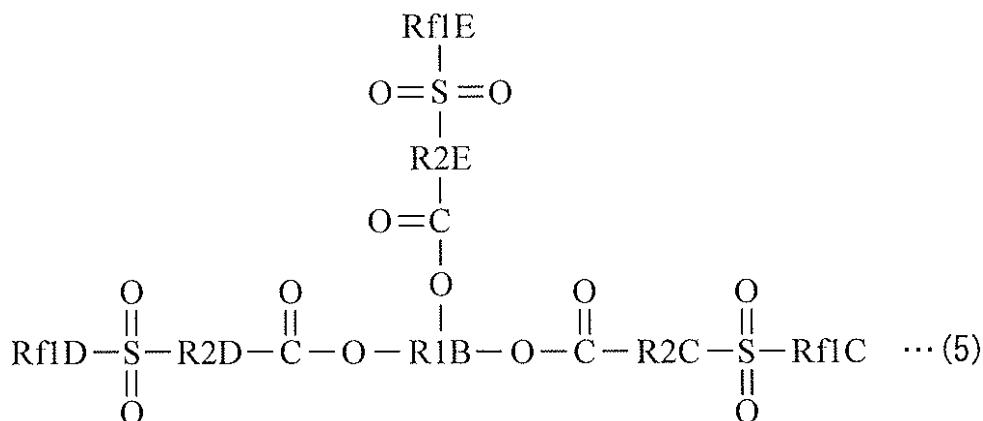
40

50

化水素基のうちのいずれかである。)

【0162】

【化8】



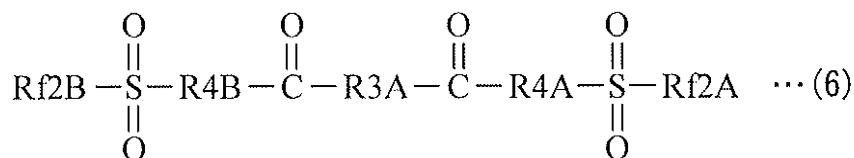
10

(R1Bは、3価の炭化水素基、3価の酸素含有炭化水素基、3価のハロゲン化炭化水素基および3価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R2C、R2DおよびR2Eのそれぞれは、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf1C、Rf1DおよびRf1Eのそれぞれは、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

20

【0163】

【化9】

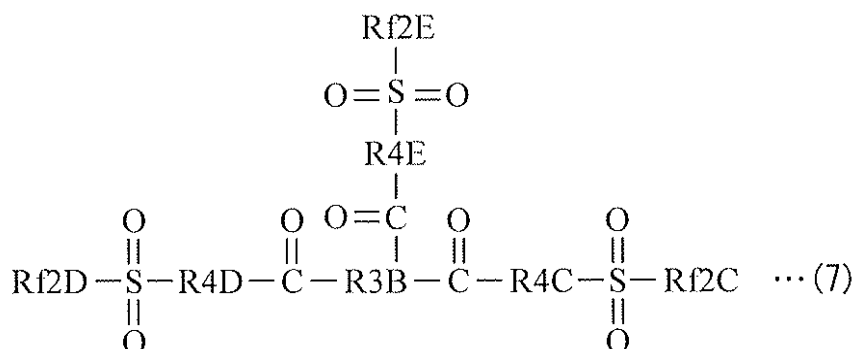


(R3Aは、2価の炭化水素基、2価の酸素含有炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基および2価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R4AおよびR4Bのそれぞれは、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf2AおよびRf2Bのそれぞれは、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

30

【0164】

【化10】



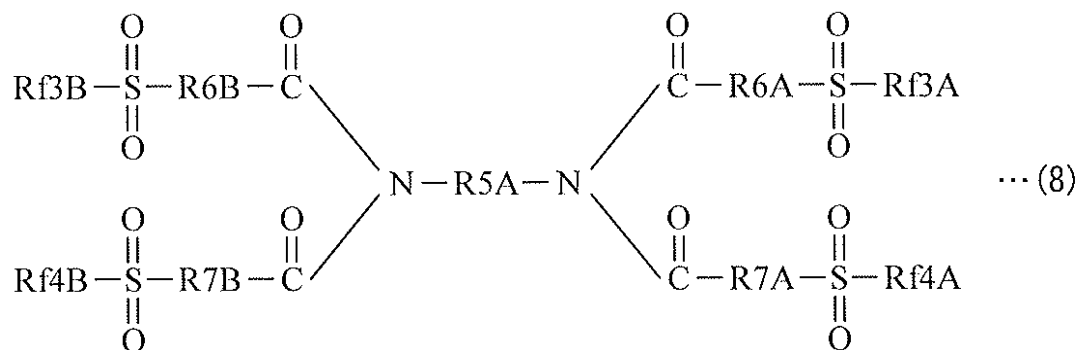
40

(R3Bは、3価の炭化水素基、3価の酸素含有炭化水素基、3価のハロゲン化炭化水素基および3価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R4C、R4DおよびR4Eのそれぞれは、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf2C、Rf2DおよびRf2Eのそれぞれは、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【0165】

50

【化 1 1】

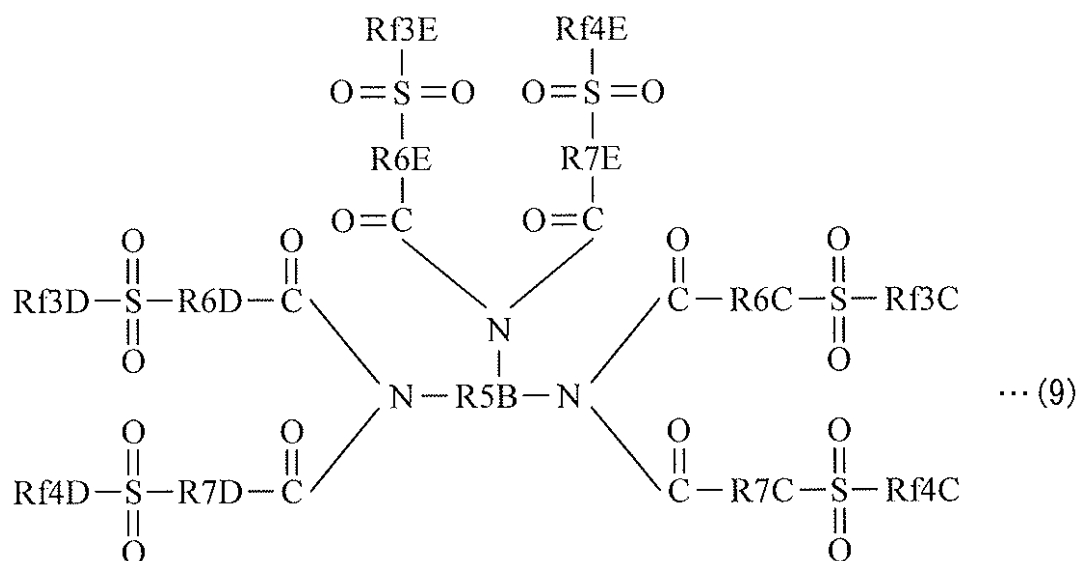


10

(R 5 Aは、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基および2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 A、R 6 B、R 7 AおよびR 7 Bのそれぞれは、2 価の炭化水素基および2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 A、R f 3 B、R f 4 AおよびR f 4 Bのそれぞれは、ハロゲン基および1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【0 1 6 6】

【化 1 2】



20

30

(R 5 Bは、3 価の炭化水素基、3 価の酸素含有炭化水素基、3 価のハロゲン化炭化水素基および3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 C、R 6 D、R 6 E、R 7 C、R 7 DおよびR 7 Eのそれぞれは、2 価の炭化水素基および2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 C、R f 3 D、R f 3 E、R f 4 C、R f 4 DおよびR f 4 Eのそれぞれは、ハロゲン基および1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【0 1 6 7】

(好適な第 1 スルホニル化合物)

40

式 (4) に示した化合物は、式 (1) において $n_1 = 2$ とした化合物である。すなわち、ここで説明する化合物では、2 個の枝部 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}2\text{A}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{Rf}1\text{A}$ および $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}2\text{B}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{Rf}1\text{B}$) が幹部 (R 1 A) に結合されている。

【0 1 6 8】

R 1 A (2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基および2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) に関する詳細は、例えば、価数が2 価に限定されることを除いて、上記した R 1 (n 価の炭化水素基、n 価の酸素含有炭化水素基、n 価のハロゲン化炭化水素基およびn 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) に関する詳細と同様である。R 2 A および R 2 B のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した R 2 に

50

関する詳細と同様である。R f 1 AおよびR f 1 Bに関する詳細は、例えば、上記したR f 1に関する詳細と同様である。

【0169】

式(5)に示した化合物は、式(1)において $n1 = 3$ とした化合物である。すなわち、ここで説明する化合物では、3個の枝部(−O−C(=O)−R2C−S(=O)₂−R f 1C、−O−C(=O)−R2D−S(=O)₂−R f 1Dおよび−O−C(=O)−R2E−S(=O)₂−R f 1E)が幹部(R1B)に結合されている。

【0170】

R1B(3価の炭化水素基、3価の酸素含有炭化水素基、3価のハロゲン化炭化水素基および3価のハロゲン化酸素含有炭化水素基)に関する詳細は、例えば、価数が3価に限定されることを除いて、上記したR1(n価の炭化水素基、n価の酸素含有炭化水素基、n価のハロゲン化炭化水素基およびn価のハロゲン化酸素含有炭化水素基)に関する詳細と同様である。R2C、R2DおよびR2Eのそれぞれに関する詳細は、例えば、上記したR2に関する詳細と同様である。R f 1C、R f 1DおよびR f 1Eに関する詳細は、例えば、上記したR f 1に関する詳細と同様である。

【0171】

(好適な第2スルホン化合物)

式(6)に示した化合物は、式(2)において $n2 = 2$ とした化合物である。すなわち、ここで説明する化合物では、2個の枝部(−O−C(=O)−R4A−S(=O)₂−R f 2Aおよび−O−C(=O)−R4B−S(=O)₂−R f 2B)が幹部(R3A)に結合されている。

【0172】

R3A(2価の炭化水素基、2価の酸素含有炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基および2価のハロゲン化酸素含有炭化水素基)に関する詳細は、例えば、価数が2価に限定されることを除いて、上記したR1(n価の炭化水素基、n価の酸素含有炭化水素基、n価のハロゲン化炭化水素基およびn価のハロゲン化酸素含有炭化水素基)に関する詳細と同様である。R4AおよびR4Bのそれぞれに関する詳細は、例えば、上記したR2に関する詳細と同様である。R f 2AおよびR f 2Bに関する詳細は、例えば、上記したR f 1に関する詳細と同様である。

【0173】

式(7)に示した化合物は、式(2)において $n2 = 3$ とした化合物である。すなわち、ここで説明する化合物では、3個の枝部(−O−C(=O)−R4C−S(=O)₂−R f 2C、−O−C(=O)−R4D−S(=O)₂−R f 2Dおよび−O−C(=O)−R4E−S(=O)₂−R f 2E)が幹部(R3B)に結合されている。

【0174】

R3B(3価の炭化水素基、3価の酸素含有炭化水素基、3価のハロゲン化炭化水素基および3価のハロゲン化酸素含有炭化水素基)に関する詳細は、例えば、価数が3価に限定されることを除いて、上記したR1(n価の炭化水素基、n価の酸素含有炭化水素基、n価のハロゲン化炭化水素基およびn価のハロゲン化酸素含有炭化水素基)に関する詳細と同様である。R4C、R4DおよびR4Eのそれぞれに関する詳細は、例えば、上記したR2に関する詳細と同様である。R f 2C、R f 2DおよびR f 2Eに関する詳細は、例えば、上記したR f 1に関する詳細と同様である。

【0175】

(好適な第3スルホン化合物)

式(8)に示した化合物は、式(3)において $n3 = 2$ とした化合物である。すなわち、ここで説明する化合物では、2個の枝部(R f 3A−S(=O)₂−R6A−C(=O)−N<C(=O)−R7A−S(=O)₂−R f 4AおよびR f 3B−S(=O)₂−R6B−C(=O)−N<C(=O)−R7B−S(=O)₂−R f 4B)が幹部(R5A)に結合されている。

【0176】

10

20

30

40

50

R 5 A (2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基および 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) に関する詳細は、例えば、価数が 2 価に限定されることを除いて、上記した R 1 (n 価の炭化水素基、n 価の酸素含有炭化水素基、n 価のハロゲン化炭化水素基および n 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) に関する詳細と同様である。R 6 A、R 6 B、R 7 A および R 7 B のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した R 2 に関する詳細と同様である。R f 3 A、R f 3 B、R f 4 A および R f 4 B に関する詳細は、例えば、上記した R f 1 に関する詳細と同様である。

【0177】

式 (9) に示した化合物は、式 (3) において $n_3 = 3$ とした化合物である。すなわち、ここで説明する化合物では、3 個の部 ($Rf_3C-S(=O)_2-R_6C-C(=O)-N<C(=O)-R_7C-S(=O)_2-Rf_4C$ 、 $Rf_3D-S(=O)_2-R_6D-C(=O)-N<C(=O)-R_7D-S(=O)_2-Rf_4D$ および $Rf_3E-S(=O)_2-R_6E-C(=O)-N<C(=O)-R_7E-S(=O)_2-Rf_4E$) が幹部 (R 5 B) に結合されている。

10

【0178】

R 5 B (3 価の炭化水素基、3 価の酸素含有炭化水素基、3 価のハロゲン化炭化水素基および 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) に関する詳細は、例えば、価数が 3 価に限定されることを除いて、上記した R 1 (n 価の炭化水素基、n 価の酸素含有炭化水素基、n 価のハロゲン化炭化水素基および n 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基) に関する詳細と同様である。R 6 C、R 6 D、R 6 E、R 7 C、R 7 D および R 7 E のそれぞれに関する詳細は、例えば、上記した R 2 に関する詳細と同様である。R f 3 C、R f 3 D、R f 3 E、R f 4 C、R f 4 D および R f 4 E に関する詳細は、例えば、上記した R f 1 に関する詳細と同様である。

20

【0179】

[スルホニル化合物の具体例]

スルホニル化合物の具体例は、以下の通りである。ただし、スルホニル化合物の具体例は、以下で説明する化合物に限定されず、他の化合物でもよい。

【0180】

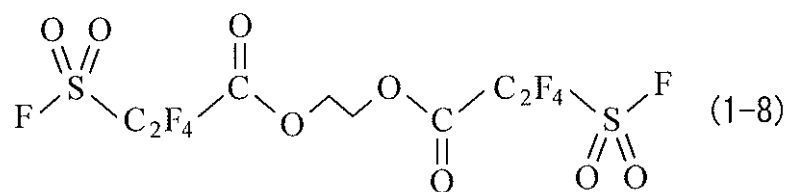
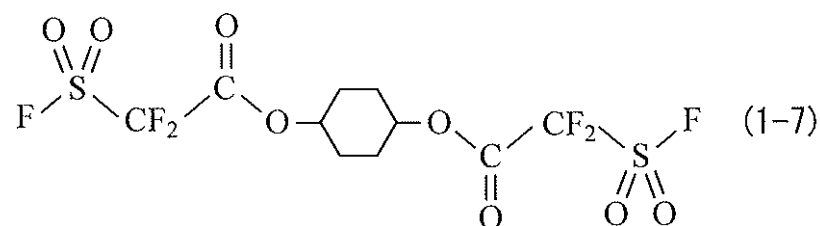
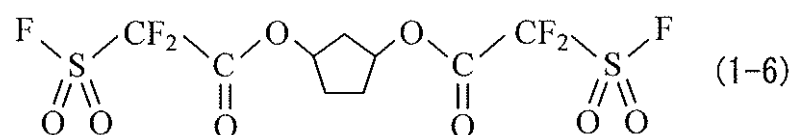
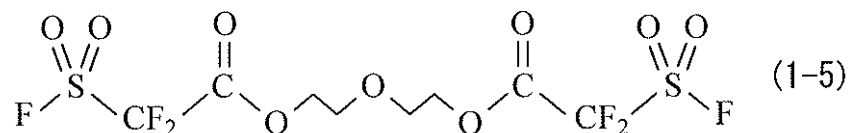
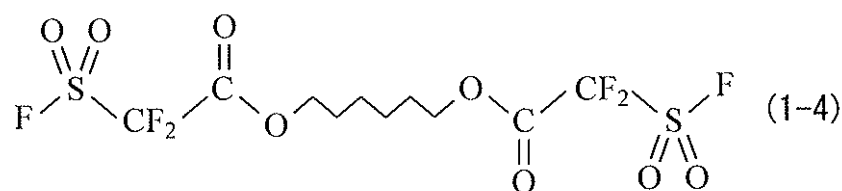
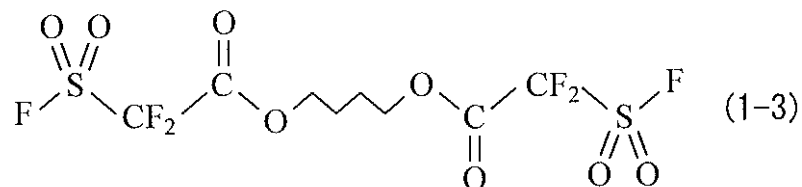
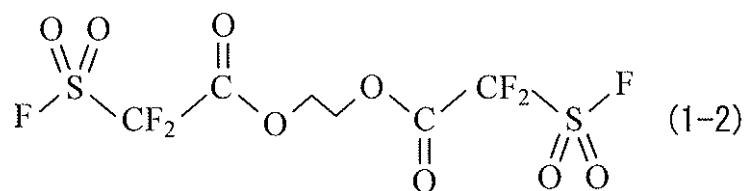
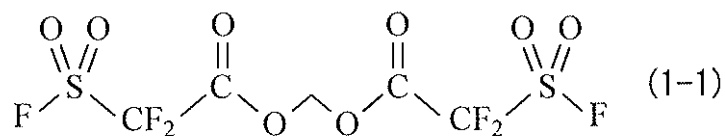
(第 1 スルホニル化合物の具体例)

第 1 スルホニル化合物の具体例は、下記の式 (1-1) ~ 式 (1-12) のそれぞれで表される化合物などである。

30

【0181】

【化 1 3】



【 0 1 8 2】

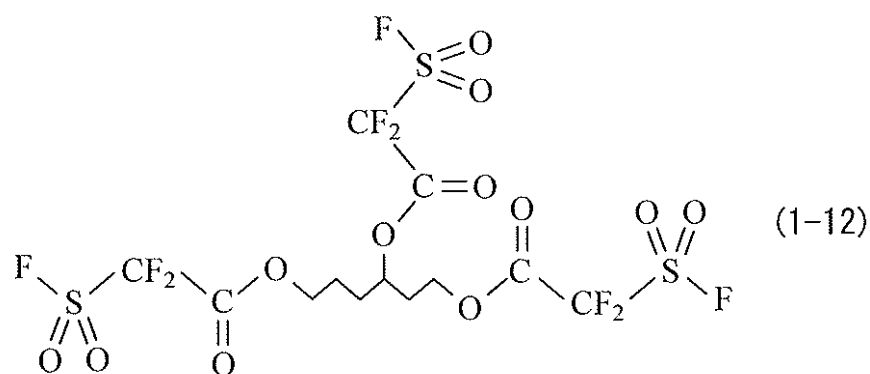
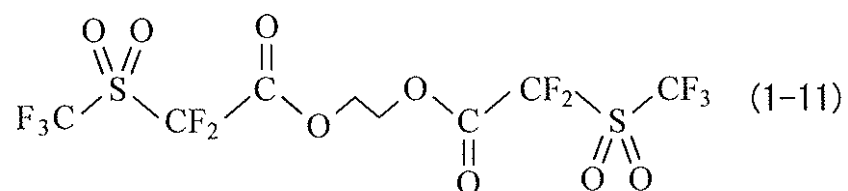
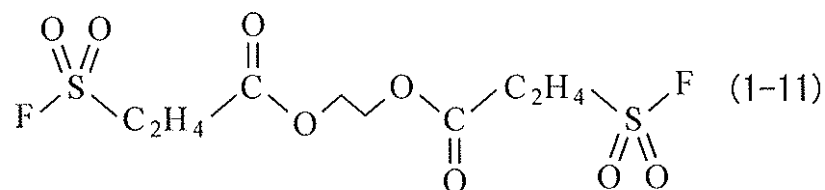
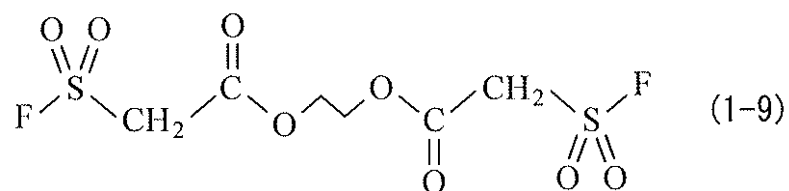
10

20

30

40

【化 1 4】



【 0 1 8 3 】

式(1-1)～式(1-11)のそれぞれに示した化合物は、式(4)に該当する化合物である。すなわち、 $n1 = 2$ であるため、枝部の数が2個である化合物である。

【 0 1 8 4 】

式(1-12)に示した化合物は、式(5)に該当する化合物である。すなわち、 $n = 3$ であるため、枝部の数が3個である化合物である。

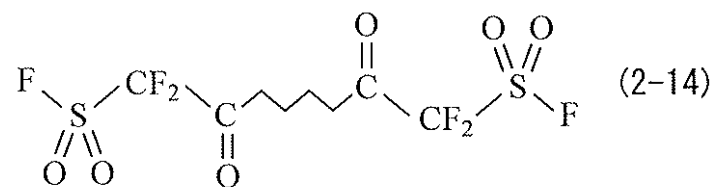
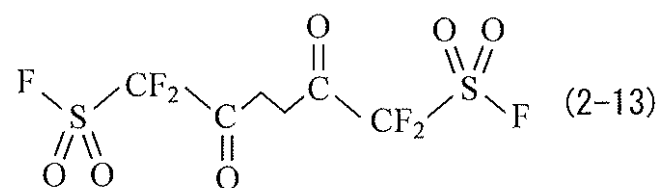
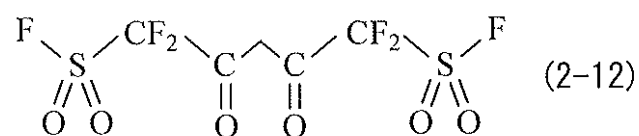
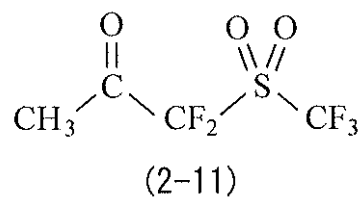
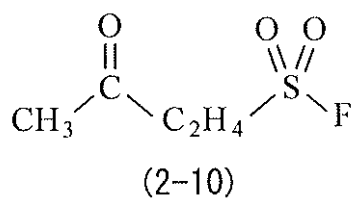
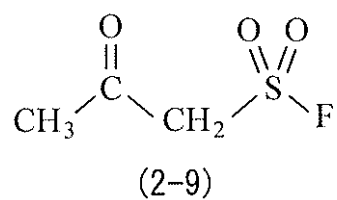
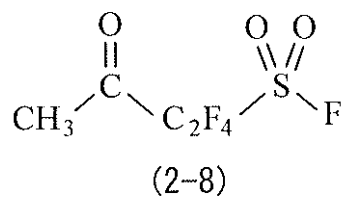
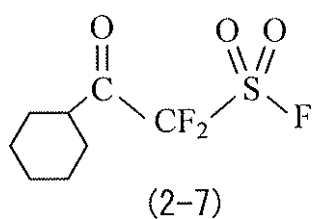
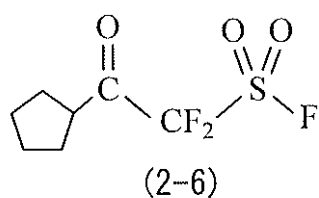
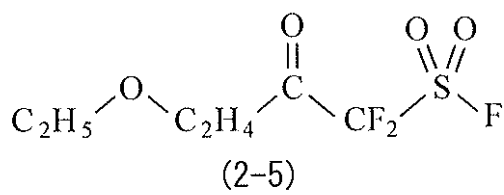
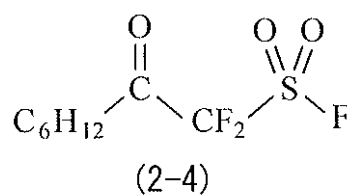
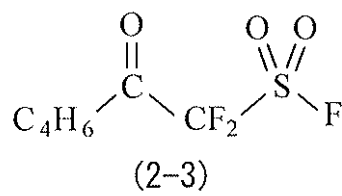
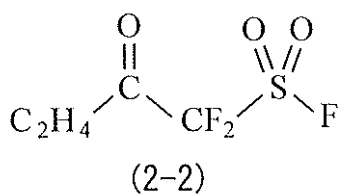
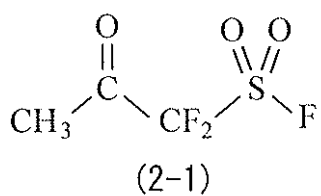
【 0 1 8 5 】

(第2スルホニル化合物の具体例)

第2スルホニル化合物の具体例は、下記の式(2-1)～式(2-23)のそれぞれで表される化合物などである。

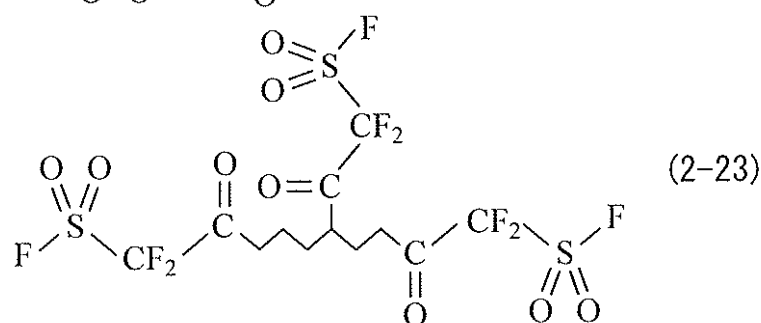
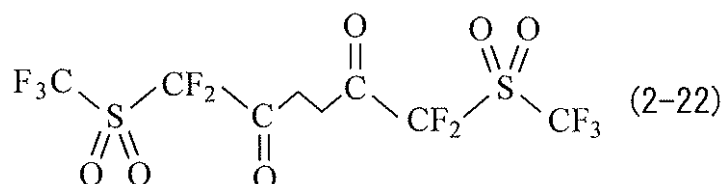
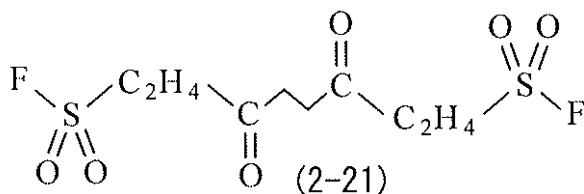
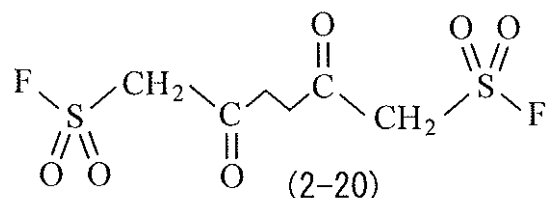
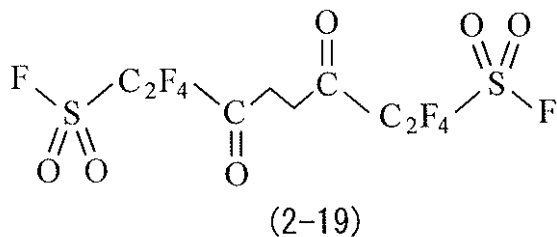
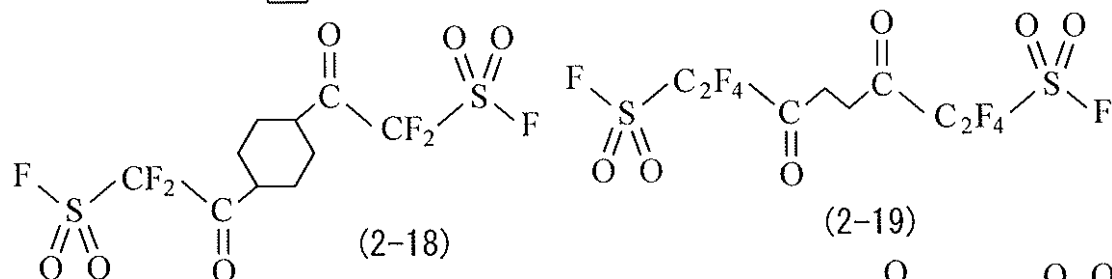
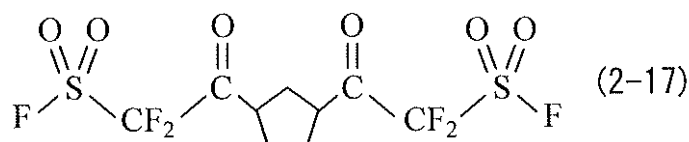
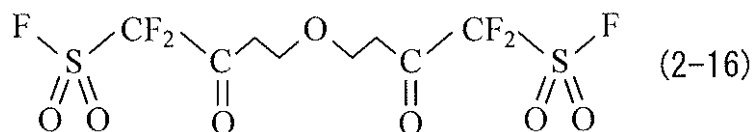
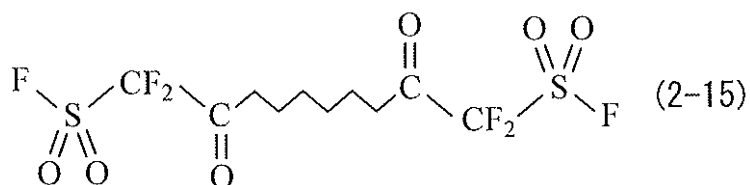
【 0 1 8 6 】

【化 1 5】



【 0 1 8 7 】

【化 1 6】



【0188】

式(2-1)～式(2-11)のそれぞれに示した化合物は、 $n_2 = 1$ であるため、枝部の数が1個である化合物である。

【0189】

式(2-12)～式(2-22)のそれぞれに示した化合物は、式(6)に該当する化合物である。すなわち、 $n_2 = 2$ であるため、枝部の数が2個である化合物である。

【0190】

式(2-23)に示した化合物は、式(7)に該当する化合物である。すなわち、 $n_2 = 3$ であるため、枝部の数が3個である化合物である。

10

20

30

40

50

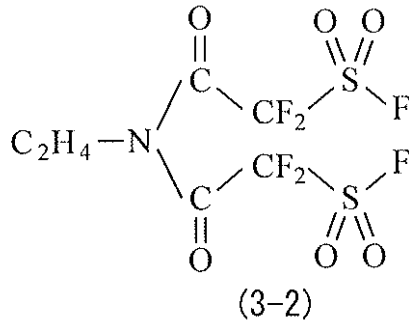
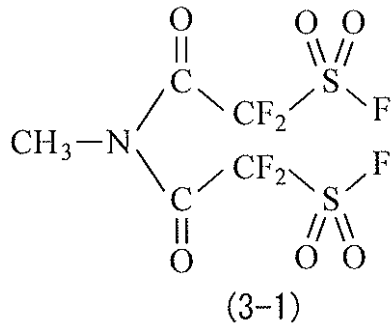
【 0 1 9 1 】

(第 3 スルホン化合物の具体例)

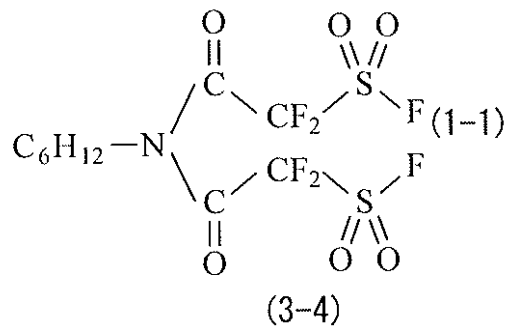
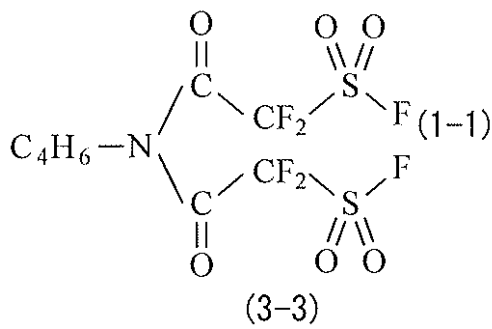
第 3 スルホン化合物の具体例は、下記の式 (3-1) ~ 式 (3-23) のそれぞれで表される化合物などである。

【 0 1 9 2 】

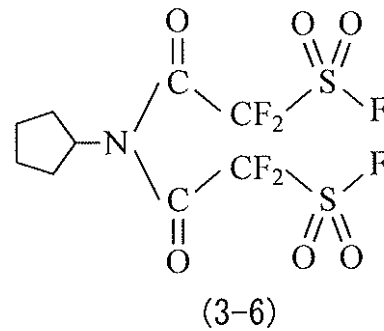
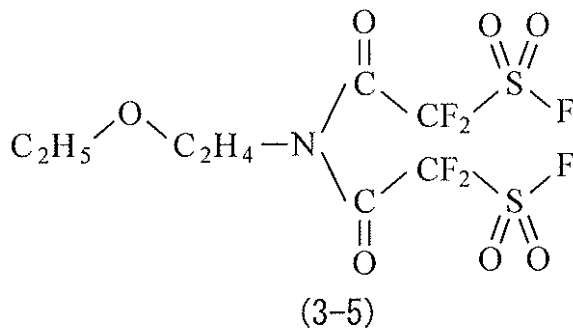
【 化 1 7 】



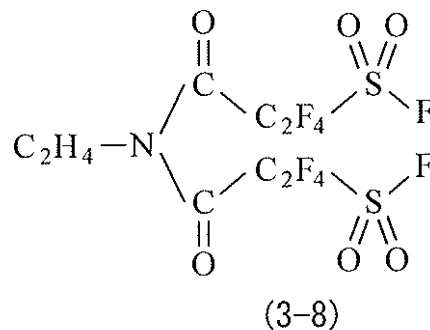
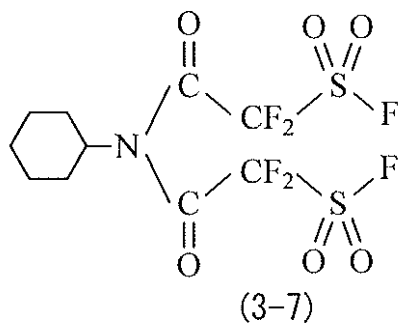
10



20



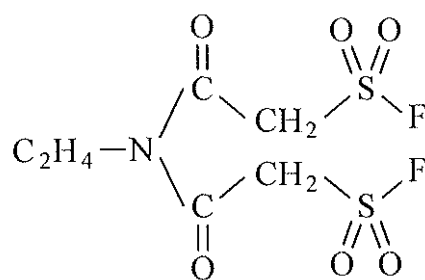
30



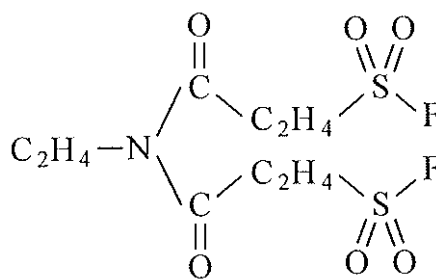
40

【 0 1 9 3 】

【化 1 8】

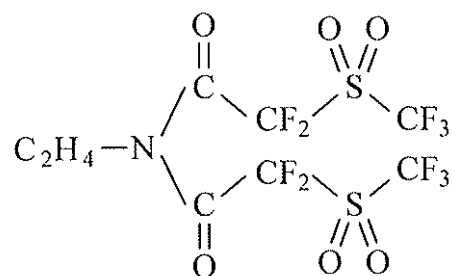


(3-9)

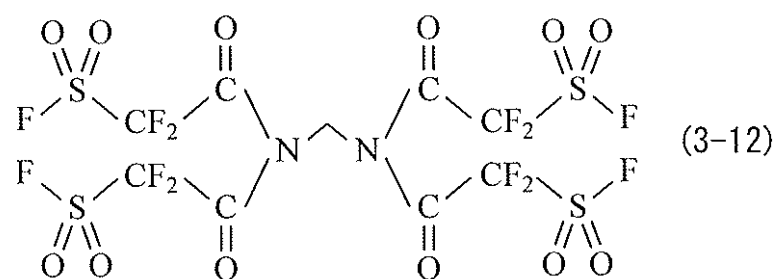


(3-10)

10

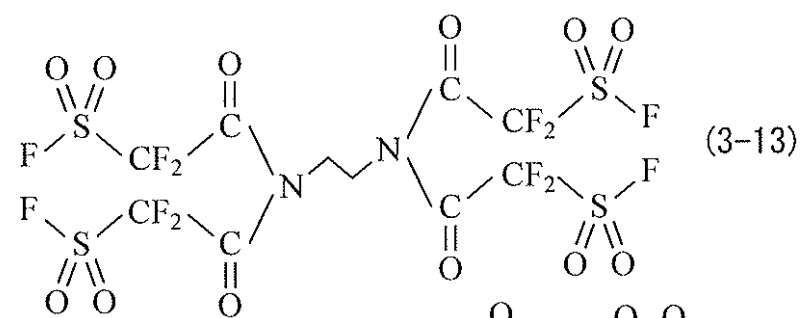


(3-11)



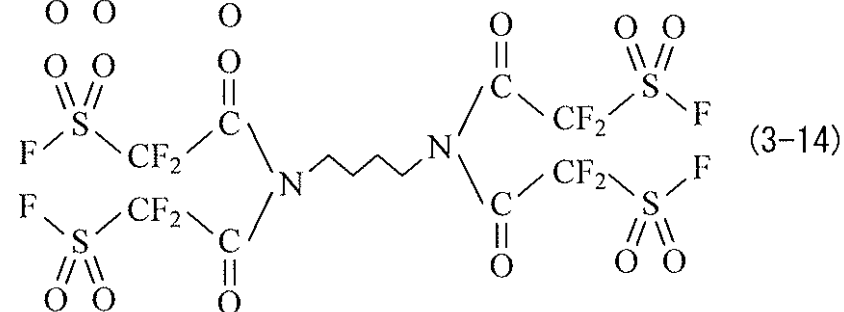
(3-12)

20



(3-13)

30

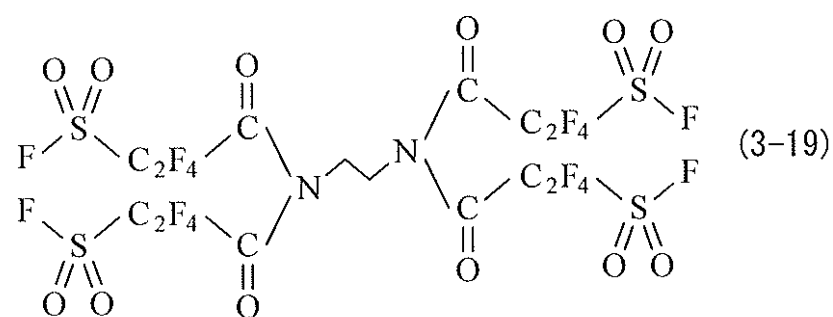
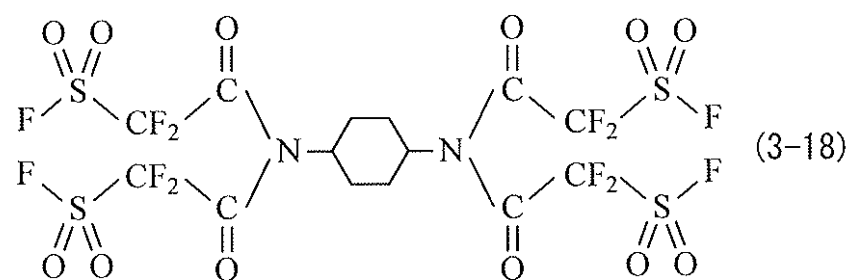
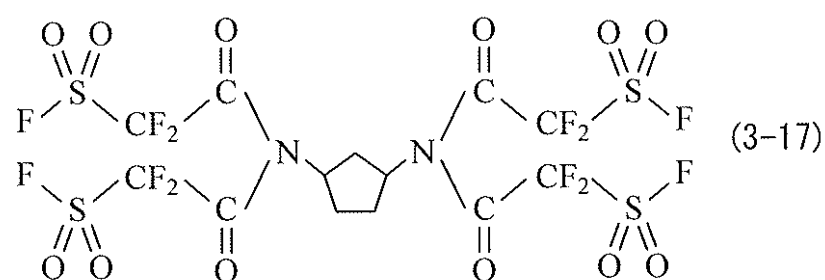
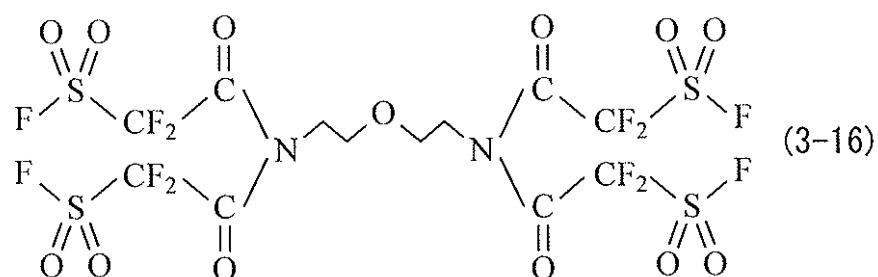
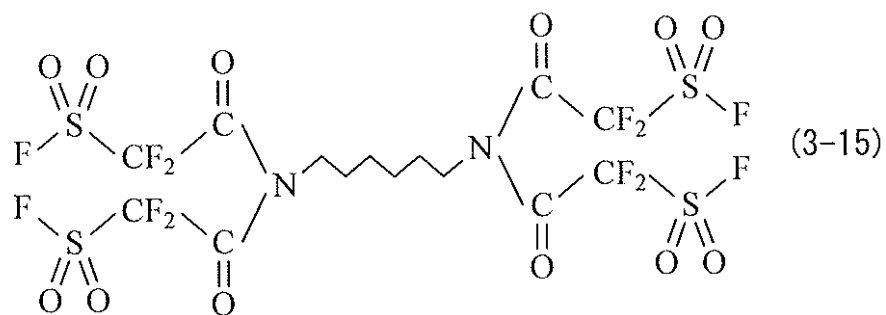


(3-14)

40

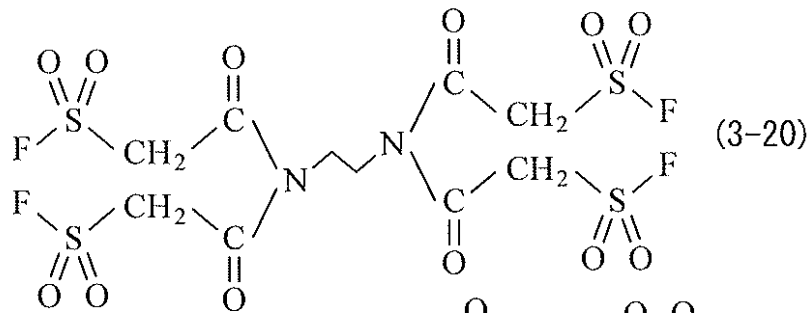
【 0 1 9 4】

【化 1 9】

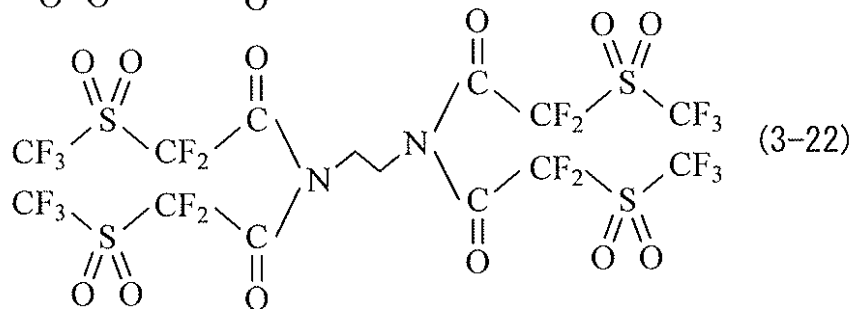
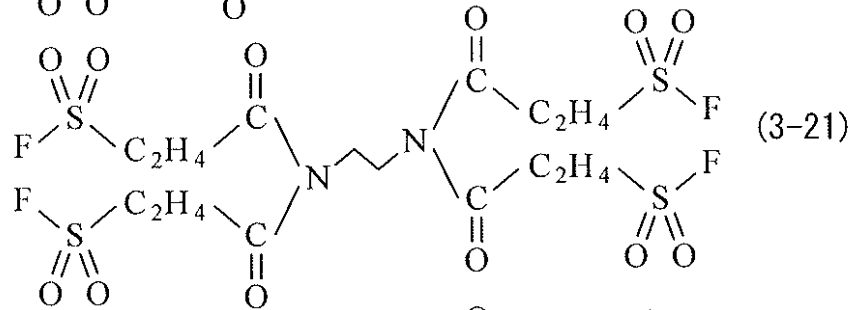


【 0 1 9 5】

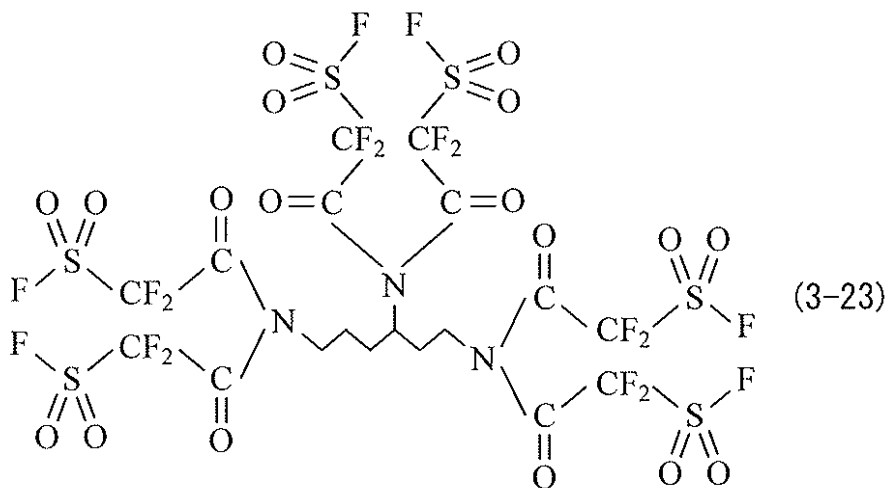
【化 2 0】



10



20



30

【0196】

40

式(3-1)～式(3-11)のそれぞれに示した化合物は、 $n = 3$ であるため、枝部の数が1個である化合物である。

【0197】

式(3-12)～式(3-22)のそれぞれに示した化合物は、式(8)に該当する化合物である。すなわち、 $n = 2$ であるため、枝部の数が2個である化合物である。

【0198】

式(3-23)に示した化合物は、式(9)に該当する化合物である。すなわち、 $n = 3$ であるため、枝部の数が3個である化合物である。

【0199】

[他の材料]

50

なお、電解液は、上記したスルホニル化合物に加えて、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。

【0200】

[溶媒]

他の材料は、例えば、非水溶媒（有機溶剤）などの溶媒のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。非水溶媒を含む電解液は、いわゆる非水電解液である。

【0201】

溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリル（モノニトリル）などである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。

10

【0202】

環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ブチレンなどである。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、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。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。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、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルの具体例は、アセトニトリル、メトキシアセトニトリルおよび 3-メトキシプロピオニトリルなどである。

【0203】

この他、溶媒は、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、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、N, N-ジメチルホルムアミド、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、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、リン酸トリメチルおよびジメチルスルホキシドなどでもよい。同様の利点が得られるからである。

20

【0204】

中でも、溶媒は、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、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ことが好ましい。高い電池容量、優れたサイクル特性および優れた保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

30

【0205】

さらに、溶媒は、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルホン酸エステル、酸無水物、ジニトリル化合物およびジイソシアネート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てもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

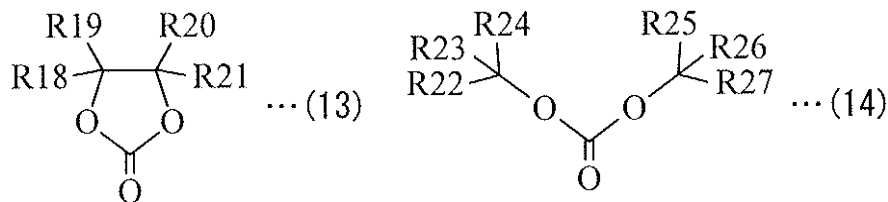
【0206】

不飽和環状炭酸エステルは、1 個または 2 個以上の炭素間不飽和結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルであり、例えば、下記の式（10）～式（12）のそれぞれで表される化合物などである。溶媒中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01 重量%～10 重量%である。

40

【0207】

【化 2 2】



(R 1 8 ~ R 2 1 は、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 1 8 ~ R 2 1 のうちの少なくとも 1 つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。R 2 2 ~ R 2 7 は、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 2 ~ R 2 7 のうちの少なくとも 1 つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。)

10

【0 2 1 4】

式 (5) に示した化合物は、環状ハロゲン化炭酸エステルである。R 1 8 ~ R 2 1 は、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに異なる種類の基でもよい。もちろん、R 1 8 ~ R 2 1 のうちの一部が互いに同じ種類の基でもよい。

【0 2 1 5】

ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましく、フッ素基がより好ましい。また、ハロゲン基の数は、1 つでもよいし、2 つ以上でもよい。

20

【0 2 1 6】

アルキル基に関する詳細は、上記した通りである。ハロゲン化アルキル基とは、アルキル基のうちの 1 または 2 以上の水素基がハロゲン基により置換 (ハロゲン化) された基である。ハロゲン基に関する詳細は、上記した通りである。

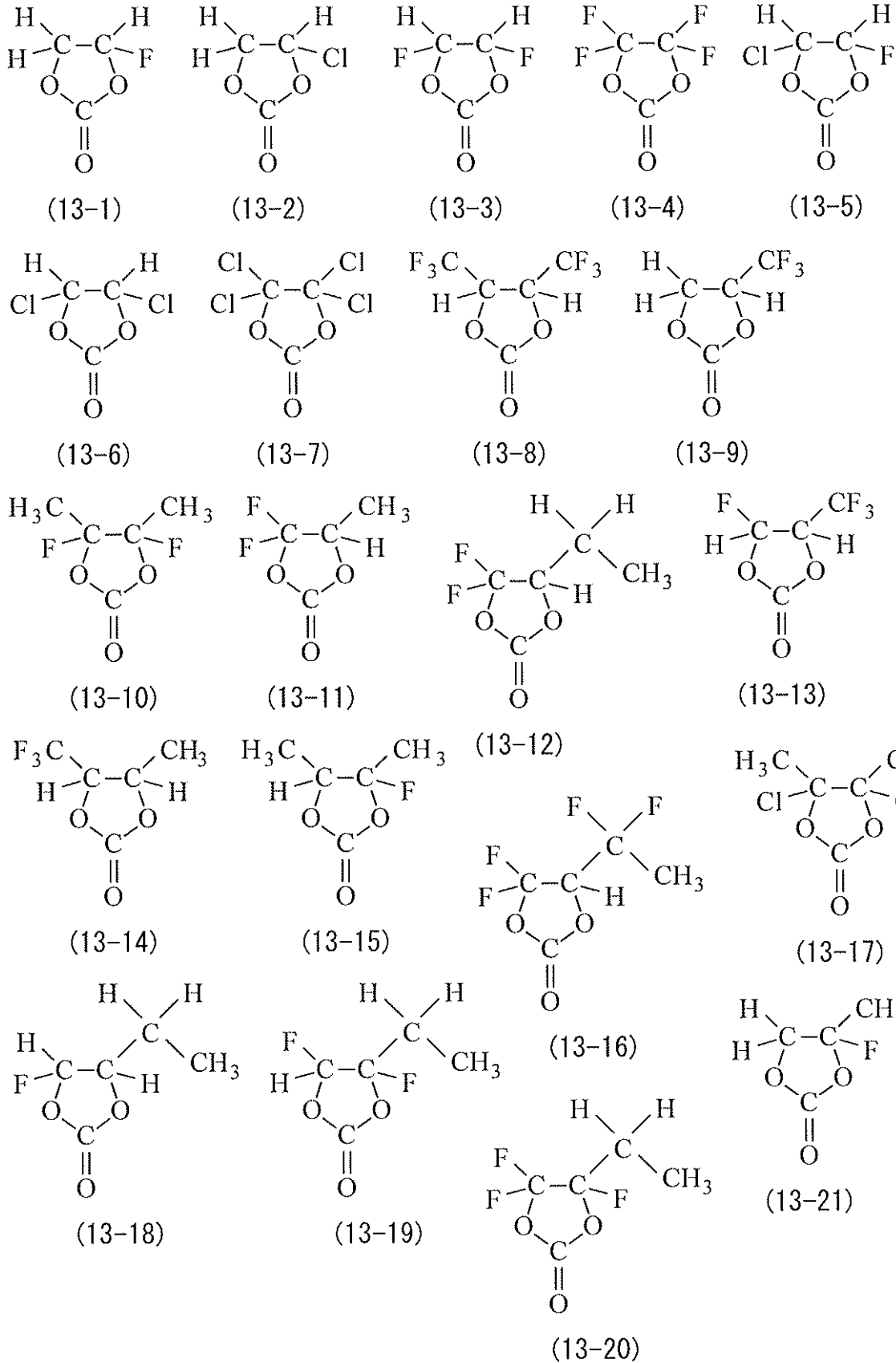
【0 2 1 7】

環状ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、下記の式 (1 3 - 1) ~ 式 (1 3 - 2 1) のそれぞれで表される化合物などであり、それらの化合物には、幾何異性体も含まれる。中でも、式 (1 3 - 1) に示した 4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキサラン - 2 - オンおよび式 (1 3 - 3) に示した 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキサラン - 2 - オンなどが好ましい。なお、4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキサラン - 2 - オンとしては、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

30

【0 2 1 8】

【化 2 3】



【 0 2 1 9 】

式(14)に示した化合物は、鎖状ハロゲン化炭酸エステルである。R₂₂～R₂₇は、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに異なる種類の基でもよい。もちろん、R₂₂～R₂₇の一部が互いに同じ種類の基でもよい。

10

20

30

40

50

【0220】

鎖状ハロゲン化炭酸エステルの具体例は、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス（フルオロメチル）および炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。

【0221】

スルホン酸エステルは、例えば、モノスルホン酸エステルおよびジスルホン酸エステルを含む。溶媒中におけるスルホン酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%～10重量%である。

【0222】

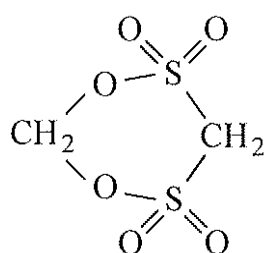
モノスルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステルでもよいし、鎖状モノスルホン酸エステルでもよい。環状モノスルホン酸エステルの具体例は、1,3-プロパンスルホンおよび1,3-プロペンスルホンなどのスルホンである。鎖状モノスルホン酸エステルの具体例は、環状モノスルホン酸エステルが途中で切断された化合物などである。

【0223】

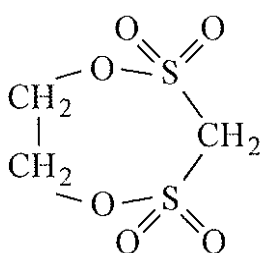
ジスルホン酸エステルは、環状ジスルホン酸エステルでもよいし、鎖状ジスルホン酸エステルでもよい。環状ジスルホン酸エステルの具体例は、下記の式(15-1)～式(15-3)のそれぞれで表される化合物などである。鎖状ジスルホン酸エステルの具体例は、環状ジスルホン酸エステルが途中で切断された化合物などである。

【0224】

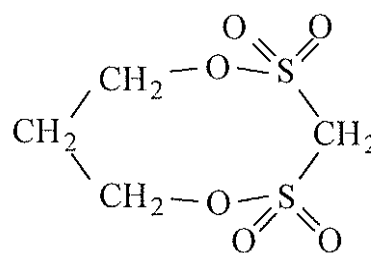
【化24】



(15-1)



(15-2)



(15-3)

【0225】

酸無水物は、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物およびカルボン酸スルホン酸無水物などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%～10重量%である。

【0226】

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。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。カルボン酸スルホン酸無水物の具体例は、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸および無水スルホ酪酸などである。

【0227】

ジニトリル化合物は、例えば、下記の式(16)で表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上である。溶媒中におけるジニトリル化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.1重量%～10重量%であり、好ましくは0.5重量%～2重量%である。

【0228】



(R₂₈は、2価の炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価の酸素含有基、2価の窒素含有基、2価の硫黄含有基、2価のリン含有基およびそれらの2種類以上が結合された2価の基のうちのいずれかである。)

【0229】

2価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基およびそれらのうちの2種類以上が結合された2価の基な

10

20

30

40

50

どである。2価の炭化水素基の具体例は、メチレン基、ビニレン基、エチニレン基、シクロヘキシレン基およびフェニレン基などである。

【0230】

2価のハロゲン化炭化水素基は、上記した2価の炭化水素基のうちの1つまたは2つ以上の水素基がハロゲン基により置換された基である。1価のハロゲン化炭化水素基の具体例は、パーフルオロメチレン基などである。

【0231】

2価の酸素含有基は、酸素を構成元素として含む2価の基である。2価の酸素含有基の具体例は、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）、エステル基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）、カルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）およびエポキシ基（ $-\text{COC}-$ ）などである。この他、2価の酸素含有基は、例えば、上記した2価の酸素含有基の具体例のうちのいずれか1種類または2種類以上と上記した2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれか1種類または2種類以上とが結合された2価の基（2価の酸素含有連結基）でもよい。2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。具体的には、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、メチレン基、ビニレン基、エチニレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基およびパーフルオロメチレン基などである。2価の酸素含有連結基の具体例は、アルキルエーテル基（ $-\text{R}201-\text{O}-\text{R}202-$ ； $\text{R}201$ および $\text{R}202$ のそれぞれは2価の炭化水素基である。）などである。

【0232】

2価の窒素含有基は、窒素を構成元素として含む2価の基である。2価の窒素含有基の具体例は、アミド基（ $-\text{NHCO}-$ ）、カルバメート基（ $-\text{NHCOO}-$ ）、アミン基（ $-\text{NH}_2-$ ）、アゾ基（ $-\text{N}=\text{N}-$ ）、ジアゾ基（ $-\text{C}=\text{N}_2-$ ）およびジイミド基（ $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ）などである。この他、2価の窒素含有基は、例えば、上記した2価の窒素含有基の具体例のうちのいずれか1種類または2種類以上と上記した2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれか1種類または2種類以上とが結合された2価の基（2価の窒素含有連結基）でもよい。2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。具体的には、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、メチレン基、ビニレン基、エチニレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基およびパーフルオロメチレン基などである。2価の窒素含有連結基の具体例は、アルキルアミン基（ $-\text{R}203-\text{NH}_2-\text{R}204-$ ； $\text{R}203$ および $\text{R}204$ のそれぞれは2価の炭化水素基である。）などである。

【0233】

2価の硫黄含有基は、硫黄を構成元素として含む2価の基である。2価の硫黄含有基の具体例は、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、スルフィド基（ $-\text{S}-$ ）およびジスルフィド基（ $-\text{S}-\text{S}-$ ）などである。この他、2価の硫黄含有基は、例えば、上記した2価の硫黄含有基の具体例のうちのいずれか1種類または2種類以上と上記した2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれか1種類または2種類以上とが結合された2価の基（2価の硫黄含有連結基）でもよい。2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。具体的には、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、メチレン基、ビニレン基、エチニレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基およびパーフルオロメチレン基などである。2価の硫黄含有連結基の具体例は、アルキルスルホニル基（ $-\text{R}205-\text{SO}_2-\text{R}206-$ ； $\text{R}205$ および $\text{R}206$ のそれぞれは2価の炭化水素基である。）などである。

【0234】

2価のリン含有基は、リン（P）を構成元素として含む2価の基である。2価のリン含有基の具体例は、ホスファチジル基（ $-\text{R}207-\text{PO}_4-$ ； $\text{R}207$ は2価の炭化水素基である）などである。この他、2価のリン含有基は、例えば、上記した2価のリン含有基の具体例のうちのいずれか1種類または2種類以上と上記した2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれか1種類または2種類以上とが結合された2

10

20

30

40

50

価の基（2価のリン含有連結基）でもよい。2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。具体的には、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、メチレン基、ビニレン基、エチニレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基およびパーフルオロメチレン基などである。2価のリン含有連結基の具体例は、アルキルホスファチジル基（ $-R_{207}-PO_4-R_{208}-$ ； R_{208} は2価の炭化水素基である。）などである。

【0235】

ジニトリル化合物の具体例は、スクシノニトリル（ $NC-C_2H_4-CN$ ）、グルタロニトリル（ $NC-C_3H_6-CN$ ）、アジポニトリル（ $NC-C_4H_8-CN$ ）、セバコニトリル（ $NC-C_8H_{16}-CN$ ）およびフタロニトリル（ $NC-C_6H_4-CN$ ）などである。

10

【0236】

ジイソシアネート化合物は、例えば、 $OCN-C_nH_{2n}-NCO$ （ n は1以上の整数である。）で表される化合物である。溶媒中におけるジイソシアネート化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.1重量%～10重量%である。ジイソシアネート化合物の具体例は、 $OCN-C_6H_{12}-NCO$ などである。

【0237】

ジイソシアネート化合物は、例えば、 $OCN-C_nH_{2n}-NCO$ （ n は1以上の整数である。）で表される化合物である。溶媒中におけるジイソシアネート化合物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.1重量%～10重量%である。ジイソシアネート化合物の具体例は、 $OCN-C_6H_{12}-NCO$ などである。

20

【0238】

[電解質塩]

また、他の材料は、例えば、リチウム塩などの電解質塩のうちのいずれか1種類または2種類以上である。ただし、電解質塩は、例えば、リチウム塩以外の塩を含んでいてもよい。リチウム塩以外の塩とは、例えば、リチウム以外の軽金属の塩などである。

【0239】

リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ $LiBF_4$ ）、過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、六フッ化ヒ酸リチウム（ $LiAsF_6$ ）、テトラフェニルホウ酸リチウム（ $LiB(C_6H_5)_4$ ）、メタンスルホン酸リチウム（ $LiCH_3SO_3$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $LiCF_3SO_3$ ）、テトラクロロアルミン酸リチウム（ $LiAlCl_4$ ）、六フッ化ケイ酸二リチウム（ Li_2SiF_6 ）、塩化リチウム（ $LiCl$ ）、および臭化リチウム（ $LiBr$ ）である。

30

【0240】

中でも、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上が好ましく、六フッ化リン酸リチウムがより好ましい。内部抵抗が低下するからである。

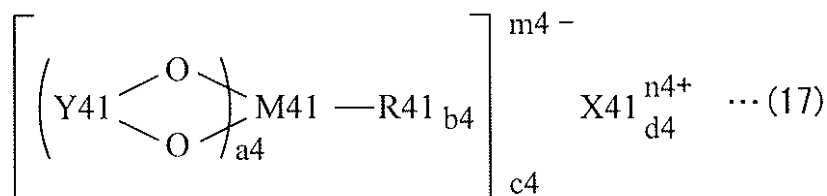
【0241】

この他、電解質塩は、下記の式（17）～式（19）のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。 R_{41} および R_{43} は、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに異なる種類の基でもよい。 $R_{51} \sim R_{53}$ は、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに種類の異なる基でもよい。もちろん、 $R_{51} \sim R_{53}$ のうちの一部が互いに同じ種類の基でもよい。 R_{61} および R_{62} は、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに異なる種類の基でもよい。

40

【0242】

【化 2 5】

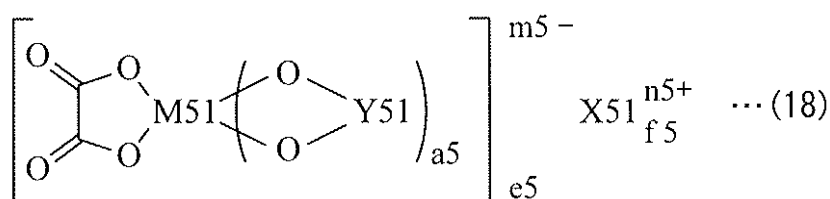


(X₄₁は、長周期型周期表における1族元素および2族元素、ならびにアルミニウム(A1)のうちのいずれかである。M₄₁は、遷移金属、ならびに長周期型周期表における13族元素、14族元素および15族元素のうちのいずれかである。R₄₁は、ハロゲン基である。Y₄₁は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{42}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_{43})_2-$ および $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ のうちのいずれかである。ただし、R₄₂は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基およびハロゲン化アリーレン基のうちのいずれかである。R₄₃は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかである。a₄は1~4の整数であり、b₄は0、2または4の整数であり、c₄、d₄、m₄およびn₄のそれぞれは1~3の整数である。)

10

【0 2 4 3】

【化 2 6】



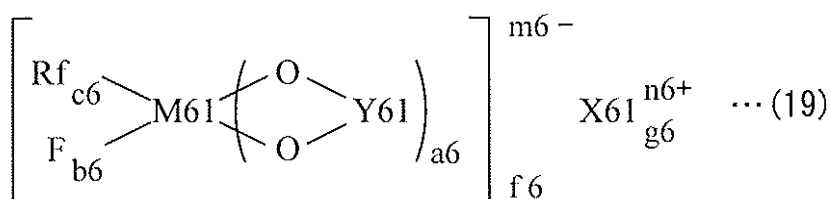
20

(X₅₁は、長周期型周期表における1族元素および2族元素のうちのいずれかである。M₅₁は、遷移金属、ならびに長周期型周期表における13族元素、14族元素および15族元素のうちのいずれかである。Y₅₁は、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{C}(\text{R}_{51})_2)_{\text{b}_5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}_{53}_2-\text{C}-(\text{C}(\text{R}_{52})_2)_{\text{c}_5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}_{53}_2-\text{C}-(\text{C}(\text{R}_{52})_2)_{\text{c}_5}-\text{C}(\text{R}_{53})_2-$ 、 $-\text{R}_{53}_2-\text{C}-(\text{C}(\text{R}_{52})_2)_{\text{c}_5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-(\text{C}(\text{R}_{52})_2)_{\text{d}_5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ および $-\text{C}(=\text{O})-(\text{C}(\text{R}_{52})_2)_{\text{d}_5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ のうちのいずれかである。R₅₁およびR₅₃のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。ただし、R₅₁のうちの少なくとも1つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R₅₃のうちの少なくとも1つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。R₅₂は、水素基、アルキル基、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。a₅、e₅およびn₅のそれぞれは1または2の整数であり、b₅およびd₅のそれぞれは1~4の整数であり、c₅は0~4の整数であり、f₅およびm₅のそれぞれは1~3の整数である。)

30

【0 2 4 4】

【化 2 7】



40

(X₆₁は、長周期型周期表における1族元素および2族元素のうちのいずれかである。M₆₁は、遷移金属、ならびに長周期型周期表における13族元素、14族元素および15族元素のうちのいずれかである。R_fは、フッ素化アルキル基およびフッ素化アリール

50

基のうちのいずれかであり、フッ素化アルキル基およびフッ素化アリール基のそれぞれの炭素数は、1～10である。Y 6 1は、 $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR} 6 1_2)_{d6}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R} 6 2_2-\text{C}-(\text{CR} 6 1_2)_{d6}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R} 6 2_2-\text{C}-(\text{CR} 6 1_2)_{d6}-\text{CR} 6 2_2-$ 、 $-\text{R} 6 2_2-\text{C}-(\text{CR} 6 1_2)_{d6}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-(\text{CR} 6 1_2)_{e6}-\text{S}(=\text{O})_2-$ および $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CR} 6 1_2)_{e6}-\text{S}(=\text{O})_2-$ のうちのいずれかである。ただし、R 6 1は、水素基、アルキル基、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。R 6 2は、水素基、アルキル基、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 6 2のうちの少なくとも1つは、ハロゲン基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。a 6、f 6およびn 6のそれぞれは1または2の整数であり、b 6、c 6およびe 6のそれぞれは1～4の整数であり、d 6は0～4の整数であり、g 6およびm 6のそれぞれは1～3の整数である。)

10

【0245】

なお、1族元素とは、水素(H)、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)およびフランシウム(Fr)である。2族元素とは、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびラジウム(Ra)である。13族元素とは、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)およびタリウム(Tl)である。14族元素とは、炭素(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)および鉛(Pb)である。15族元素とは、窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)である。

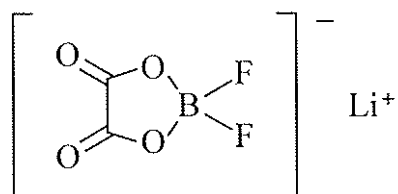
20

【0246】

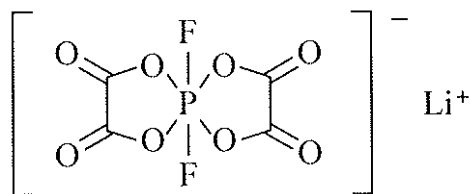
式(17)に示した化合物の具体例は、下記の式(17-1)～式(17-6)のそれぞれで表される化合物などである。式(18)に示した化合物の具体例は、下記の式(18-1)～式(18-8)のそれぞれで表される化合物などである。式(19)に示した化合物の具体例は、下記の式(19-1)で表される化合物などである。

【0247】

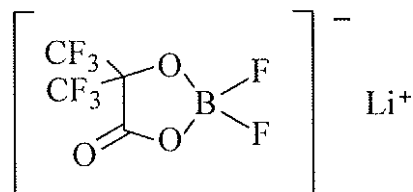
【化28】



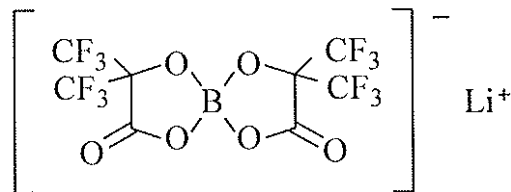
(17-1)



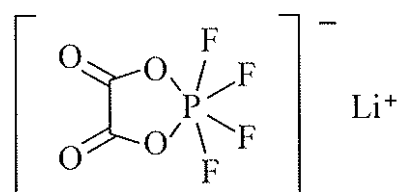
(17-2)



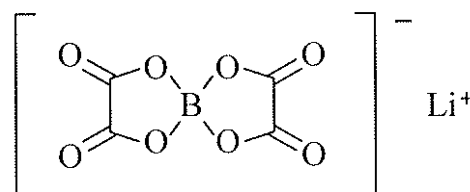
(17-3)



(17-4)



(17-5)



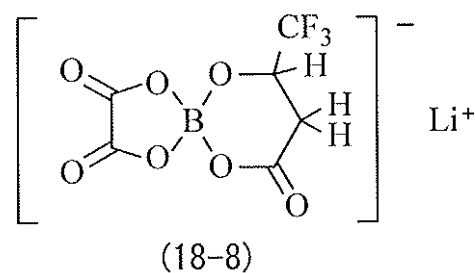
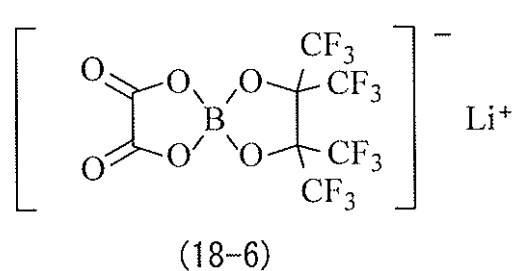
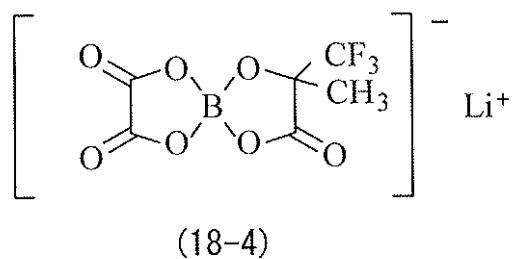
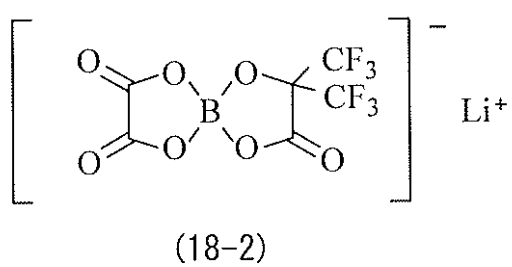
(17-6)

30

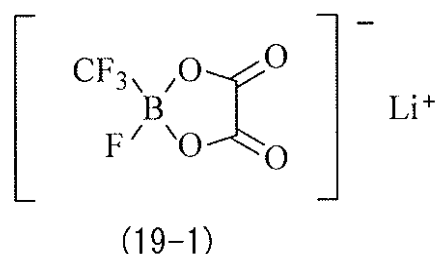
40

50

【化 2 9】



【化 3 0】



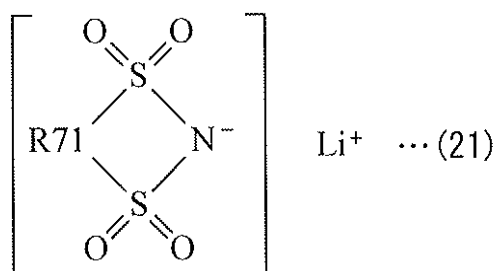
また、電解質塩は、下記の式(20)～式(22)のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。mおよびnは、互いに同じ値でもよいし、互いに異なる値でもよい。また、p、qおよびrは、互いに同じ値でもよいし、互いに異なる値でもよい。もちろん、p、qおよびrのうちの一部が互いに同じ値でもよい。

$$\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)\cdots(20)$$

(m および n のそれぞれは、1以上の整数である。)

【0252】

【化31】



10

(R71は、炭素数＝2～4である直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【0253】

$\text{Li}(\text{C}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2) \cdots (22)$
(p、qおよびrのそれぞれは、1以上の整数である。)

【0254】

式(20)に示した化合物は、鎖状イミド化合物である。鎖状イミド化合物の具体例は、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)および(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)などである。

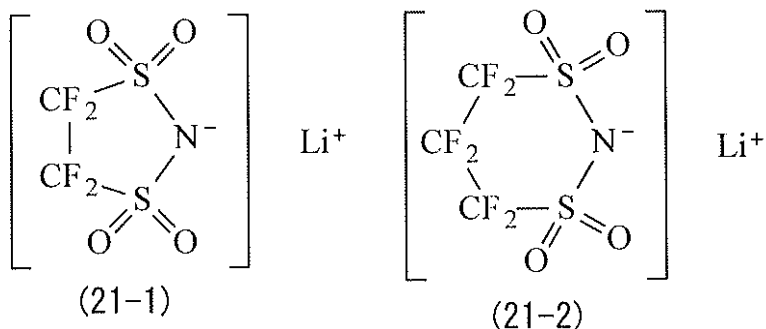
20

【0255】

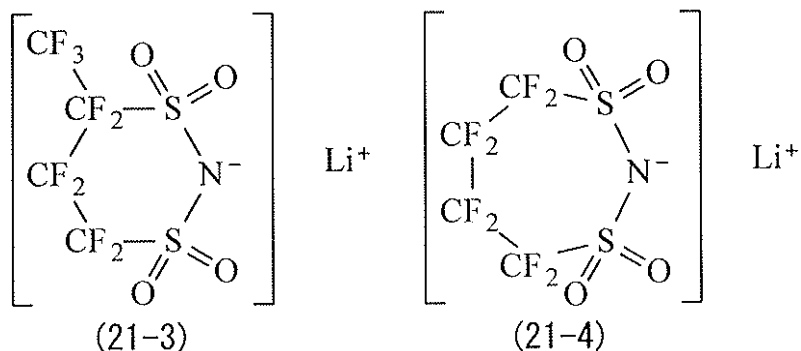
式(21)に示した化合物は、環状イミド化合物である。環状イミド化合物の具体例は、下記の式(21-1)～式(21-4)のそれぞれで表される化合物などである。

【0256】

【化32】



30



40

【0257】

50

式(22)に示した化合物は、鎖状メチド化合物である。鎖状メチド化合物の具体例は、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)などである。

【0258】

電解質塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、溶媒に対して 0.3mol/kg ～ 3.0mol/kg であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0259】

[その他]

また、他の材料は、上記以外の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。上記以外の材料は、例えば、ジフルオロリン酸リチウム(LiPF_2O_2)およびフルオロリン酸リチウム($\text{Li}_2\text{PF}_3\text{O}_3$)などのリンフッ素含有塩である。電解液中におけるリンフッ素含有塩の含有量は、特に限定されない。

【0260】

[製造方法]

電解液を製造する場合には、例えば、溶媒に電解質塩を加えたのち、その溶媒を攪拌することにより、その電解質塩を溶媒中に溶解または分散させる。続いて、電解質塩が溶解または分散された溶媒にスルホニル化合物を加えたのち、その溶媒を攪拌することにより、そのスルホニル化合物を溶媒中に溶解または分散させる。スルホニル化合物の種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。これにより、スルホニル化合物を含む電解液が得られる。

【0261】

[作用および効果]

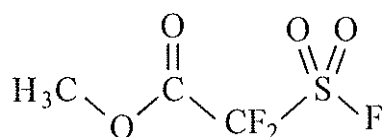
この電解液によれば、上記したスルホニル化合物を含んでいる。この場合には、電解液がスルホニル化合物を含んでいない場合および電解液が他の化合物を含んでいる場合と比較して、上記したように、電解液の化学的安定性が向上する。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、その電解液の分解反応に起因するガスの発生が抑制される。よって、電解液を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。

【0262】

なお、上記した「他の化合物」は、スルホニル化合物に該当しない化合物であり、より具体的には、式(1)、式(2)および式(3)のそれぞれに示した条件を満たさない化合物である。他の化合物は、例えば、下記の式(23-1)で表される化合物などである。式(23-1)に示した化合物は、例えば、式(1)において、 $n_1 = 1$ とした化合物である。すなわち、 $n_1 = 1$ であるため、枝部($-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{S}(=\text{O})_2-\text{Rf}_1$)の数が1個である化合物である。

【0263】

【化33】



(23-1)

【0264】

特に、式(1)に示した第1スルホニル化合物に関して、 n_1 個の炭化水素基がアルカンなどの炭化水素から n_1 個の水素基が脱離された基などであり、 n_1 個の酸素含有炭化水素基、 n_1 個のハロゲン化炭化水素基および n_1 個のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれが上記した n_1 個の炭化水素基に基づく基であり、ハロゲン基がフッ素基などであれば、電解液の化学的安定性がより向上する。よって、電解液の分解反応がより抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

【0265】

また、式（２）に示した第２スルホニル化合物に関して、 n ２価の炭化水素基がアルカンなどの炭化水素から n ２個の水素基が脱離された基などであると共に、 n ２価の酸素含有炭化水素基、 n ２価のハロゲン化炭化水素基および n ２価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれが上記した n ２価の炭化水素基に基づく基であり、ハロゲン基がフッ素基などであれば、電解液の化学的安定性がより向上する。よって、電解液の分解反応がより抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

【０２６６】

また、式（３）に示した第３スルホニル化合物に関して、 n ３価の炭化水素基がアルカンなどの炭化水素から n ３個の水素基が脱離された基などであると共に、 n ３価の酸素含有炭化水素基、 n ３価のハロゲン化炭化水素基および n ３価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のそれぞれが上記した n ３価の炭化水素基に基づく基であり、ハロゲン基がフッ素基などであれば、電解液の化学的安定性がより向上する。よって、電解液の分解反応がより抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

10

【０２６７】

また、２価の炭化水素基がアルキレン基などであり、２価のハロゲン化炭化水素基が上記した前記２価の炭化水素基に基づく基であり、ハロゲン基がフッ素基などであれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【０２６８】

また、ハロゲン基がフッ素基などであると共に、１価のハロゲン化炭化水素基がアルキル基などの１価の炭化水素基に基づく基であれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

20

【０２６９】

また、 n １価の炭化水素基がアルカンなどから n １個の水素基が脱離された基であり、 n ２価の炭化水素基がアルカンなどから n ２個の水素基が脱離された基であり、 n ３価の炭化水素基がアルカンなどから n ３個の水素基が脱離された基である場合において、 n １価の炭化水素基、 n ２価の炭化水素基および n ３価の炭化水素基のそれぞれの炭素数が１～１２であれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【０２７０】

また、２価の炭化水素基および２価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれの炭素数が１～４であれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

30

【０２７１】

また、１価のハロゲン化炭化水素基の炭素数が１～４であり、または１価のハロゲン化炭化水素基がパーフルオロアルキル基であれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【０２７２】

また、 n １が４以下、 n ２が４以下、 n ３が８以下であり、または n ２が２以上、 n ３が２以上であれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

40

【０２７３】

また、式（１）に示したスルホニル化合物が式（４）および式（５）のそれぞれに示した化合物のうち的一方または双方を含んでおり、式（２）に示したスルホニル化合物が式（６）および式（７）のそれぞれに示した化合物のうち的一方または双方を含んでおり、式（３）に示したスルホニル化合物が式（８）および式（９）のそれぞれに示した化合物のうち的一方または双方を含んでいれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【０２７４】

また、電解液がスルホニル化合物と共にジニトリル化合物を含んでいれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

50

【0275】

また、電解液中におけるスルホニル化合物の含有量が0.01重量%～5重量%であれば、電解液の化学的安定性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

【0276】

<2. 二次電池>

次に、上記した電解液を用いた二次電池に関して説明する。

【0277】

<2-1. リチウムイオン二次電池（円筒型）>

図1は、二次電池の断面構成を表しており、図2は、図1に示した巻回電極体20の一部の断面構成を拡大している。

10

【0278】

ここで説明する二次電池は、例えば、電極反応物質であるリチウムの吸蔵放出により負極22の容量が得られるリチウムイオン二次電池である。

【0279】

[全体構成]

この二次電池は、いわゆる円筒型の電池構造を有しており、例えば、図1に示したように、中空円柱状の電池缶11の内部に、一对の絶縁板12、13と、電池素子である巻回電極体20とが収納されている。巻回電極体20では、例えば、セパレータ23を介して正極21と負極22とが積層されたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23が巻回されている。この巻回電極体20には、液状の電解質である電解液が含浸されている。

20

【0280】

電池缶11は、例えば、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、例えば、鉄、アルミニウムおよびそれらの合金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。この電池缶11の表面には、ニッケルなどが鍍金されていてもよい。一对の絶縁板12、13は、巻回電極体20を挟むと共にその巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【0281】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、安全弁機構15と、熱感抵抗素子（PTC素子）16とがガスケット17を介してかしめられている。これにより、電池缶11は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により形成されている。安全弁機構15および熱感抵抗素子16のそれぞれは、電池蓋14の内側に設けられており、その安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されている。この安全弁機構15では、内部短絡、または外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上になると、ディスク板15Aが反転する。これにより、電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常な発熱を防止するために、熱感抵抗素子16の抵抗は、温度の上昇に応じて増加する。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により形成されており、そのガスケット17の表面には、アスファルトなどが塗布されていてもよい。

30

【0282】

巻回電極体20の巻回中心には、例えば、センターピン24が挿入されている。ただし、センターピン24は、巻回電極体20の巻回中心に挿入されていなくてもよい。正極21には、正極リード25が取り付けられていると共に、負極22には、負極リード26が取り付けられている。正極リード25は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料を含んでいる。この正極リード25は、例えば、安全弁機構15に取り付けられていると共に、電池蓋14と電氣的に接続されている。負極リード26は、例えば、ニッケルなどの導電性材料を含んでいる。この負極リード26は、例えば、電池缶11に取り付けられており、その電池缶11と電氣的に接続されている。

40

【0283】

[正極]

50

正極 2 1 は、例えば、図 2 に示したように、正極集電体 2 1 A と、その正極集電体 2 1 A の両面に設けられた正極活物質層 2 1 B とを含んでいる。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の片面だけに設けられていてもよい。

【0284】

正極集電体 2 1 A は、例えば、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。導電性材料の種類は、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの金属材料である。この正極集電体 2 1 A は、単層でもよいし、多層でもよい。

【0285】

正極活物質層 2 1 B は、正極活物質として、リチウムを吸蔵放出可能である正極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。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極活物質に加えて、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。

10

【0286】

正極材料は、リチウム含有化合物であることが好ましく、より具体的には、リチウム含有複合酸化物およびリチウム含有リン酸化合物のうちのいずれか一方または双方であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0287】

リチウム含有複合酸化物は、リチウムと 1 または 2 以上の他元素（リチウム以外の元素）とを構成元素として含む酸化物であり、例えば、層状岩塩型およびスピネル型などのうちのいずれかの結晶構造を有している。リチウム含有リン酸化合物は、リチウムと 1 または 2 以上の他元素とを構成元素として含むリン酸化合物であり、例えば、オリビン型などの結晶構造を有している。

20

【0288】

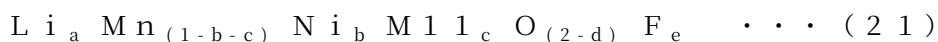
他元素の種類は、任意の元素のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上であれば、特に限定されない。中でも、他元素は、長周期型周期表における 2 族～15 族に属する元素のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より具体的には、他元素は、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）および鉄（Fe）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上の金属元素を含んでいることがより好ましい。高い電圧が得られるからである。

30

【0289】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物は、例えば、下記の式（21）～式（23）のそれぞれで表される化合物などである。

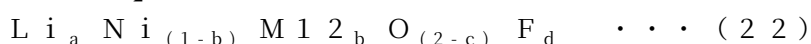
【0290】



（M11 は、コバルト（Co）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタングステン（W）のうちの少なくとも 1 種である。a～e は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $(b+c) < 1$ 、 $-0.1 \leq d \leq 0.2$ および $0 \leq e \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、a は完全放電状態の値である。）

40

【0291】



（M12 は、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、モリブデン（Mo）、スズ（Sn）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびタングステン（W）のうちの少なくとも 1 種である。a～d は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、a

50

は完全放電状態の値である。)

【0292】

$\text{Li}_a \text{Co}_{(1-b)} \text{Mn}_{13b} \text{O}_{(2-c)} \text{F}_d \cdots (23)$
 (M13は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)のうちの少なくとも1種である。a~dは、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $-0.1 \leq c \leq 0.2$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。)

10

【0293】

層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ および $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ などである。

【0294】

なお、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物がニッケル、コバルト、マンガンおよびアルミニウムを構成元素として含む場合には、そのニッケルの原子比率は、50原子%以上であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。

20

【0295】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物は、例えば、下記の式(24)で表される化合物などである。

【0296】

$\text{Li}_a \text{Mn}_{(2-b)} \text{Mn}_{14b} \text{O}_c \text{F}_d \cdots (24)$
 (M14は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)のうちの少なくとも1種である。a~dは、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq c \leq 4.1$ および $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。)

30

【0297】

スピネル型の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物の具体例は、 LiMn_2O_4 などである。

【0298】

オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物は、例えば、下記の式(25)で表される化合物などである。

【0299】

$\text{Li}_a \text{Mn}_{15}\text{PO}_4 \cdots (25)$
 (M15は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)およびジルコニウム(Zr)のうちの少なくとも1種である。aは、 $0.9 \leq a \leq 1.1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、aは完全放電状態の値である。)

40

【0300】

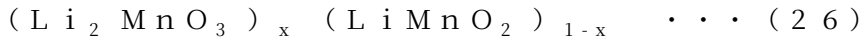
オリビン型の結晶構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

50

【0301】

なお、リチウム含有複合酸化物は、下記の式（26）で表される化合物などでもよい。

【0302】



（ x は、 $0 \leq x \leq 1$ を満たす。ただし、リチウムの組成は充放電状態に応じて異なり、 x は完全放電状態の値である。）

【0303】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物および導電性高分子などのうちのいずれか1種類または2種類以上でもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンおよび硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンおよびポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、上記以外の他の材料でもよい。

10

【0304】

正極結着剤は、例えば、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。合成ゴムは、例えば、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。高分子化合物は、例えば、ポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドなどである。

【0305】

正極導電剤は、例えば、炭素材料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。この炭素材料は、例えば、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、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料および導電性高分子などでもよい。

20

【0306】

〔負極〕

負極22は、例えば、図2に示したように、負極集電体22Aと、その負極集電体22Aの両面に設けられた負極活物質層22Bとを含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、負極集電体22Aの片面だけに設けられていてもよい。

【0307】

負極集電体22Aは、例えば、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。導電性材料の種類は、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの金属材料である。この負極集電体22Aは、単層でもよいし、多層でもよい。

30

【0308】

負極集電体22Aの表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体22Aに対する負極活物質層22Bの密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層22Bと対向する領域において、負極集電体22Aの表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理を利用して微粒子を形成する方法などである。電解処理では、電解槽中において電解法により負極集電体22Aの表面に微粒子が形成されるため、その負極集電体22Aの表面に凹凸が設けられる。電解法により作製された銅箔は、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

40

【0309】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵放出可能である負極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。ただし、負極活物質層22Bは、負極活物質に加えて、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。

【0310】

充電途中において意図せずにリチウム金属が負極22に析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は、正極21の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、リチウムを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は、正極21の電気化学当

50

量よりも大きいことが好ましい。

【0311】

負極材料は、例えば、炭素材料のうちのいずれか1種類または2種類以上である。リチウムの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が安定して得られるからである。また、炭素材料は負極導電剤としても機能するため、負極活物質層22Bの導電性が向上するからである。

【0312】

炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。ただし、難黒鉛化性炭素における(002)面の面間隔は、0.37nm以上であることが好ましいと共に、黒鉛における(002)面の面間隔は、0.34nm以下であることが好ましい。より具体的には、炭素材料は、例えば、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラック類などである。このコークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスおよび石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂およびフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成(炭素化)されたものである。この他、炭素材料は、約1000℃以下の温度で熱処理された低結晶性炭素でもよいし、非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状および鱗片状のうちのいずれでもよい。

【0313】

また、負極材料は、例えば、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(金属系材料)である。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0314】

金属系材料は、単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、それらのうちの2種類以上でもよいし、それらのうちの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。ただし、合金には、2種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1種類以上の金属元素と1種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、合金は、非金属元素を含んでいてもよい。この金属系材料の組織は、例えば、固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物およびそれらの2種類以上の共存物などである。

【0315】

上記した金属元素および半金属元素は、例えば、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種類以上である。具体的には、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)および白金(Pt)などである。

【0316】

中でも、ケイ素およびスズのうちの一方または双方が好ましい。リチウムを吸蔵放出する能力が優れているため、著しく高いエネルギー密度が得られるからである。

【0317】

ケイ素およびスズのうちの一方または双方を構成元素として含む材料は、ケイ素の単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、スズの単体、合金および化合物のうちのいずれでもよいし、それらのうちの2種類以上でもよいし、それらのうちの1種類または2種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。ここで説明する単体とは、あくまで一般的な意味合いでの単体(微量の不純物を含んでいてもよい)を意味しており、必ずしも純度100%を意味しているわけではない。

【0318】

ケイ素の合金は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロム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。ケイ素の化

10

20

30

40

50

合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、炭素および酸素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。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、ケイ素の合金に関して説明した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0319】

ケイ素の合金およびケイ素の化合物のそれぞれの具体例は、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、および LiSiO などである。なお、 SiO_v における v は、 $0.2 < v < 1.4$ でもよい。

10

【0320】

スズの合金は、例えば、スズ以外の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロム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。スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、炭素および酸素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。なお、スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、スズの合金に関して説明した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

【0321】

スズの合金およびスズの化合物の具体例は、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO および Mg_2Sn などである。

20

【0322】

特に、スズを構成元素として含む材料は、例えば、第1構成元素であるスズと共に第2構成元素および第3構成元素を含む材料(Sn 含有材料)であることが好ましい。第2構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セシウム(Ce)、ハフニウム(Hf)、タンタル、タングステン、ビスマスおよびケイ素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。第3構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン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。 Sn 含有材料が第2および第3構成元素を含んでいることで、高い電池容量および優れたサイクル特性などが得られるからである。

30

【0323】

中でも、 Sn 含有材料は、スズとコバルトと炭素とを構成元素として含む材料(SnCoC 含有材料)であることが好ましい。この SnCoC 含有材料では、例えば、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合($\text{Co}/(\text{Sn} + \text{Co})$)が20質量%~70質量%である。高いエネルギー密度が得られるからである。

【0324】

SnCoC 含有材料は、スズとコバルトと炭素とを含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相は、リチウムと反応可能な反応相であるため、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この反応相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅(回折角 2θ)は、特定X線として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いると共に挿引速度を $1^\circ/\text{min}$ とした場合において、 1° 以上であることが好ましい。リチウムがより円滑に吸蔵放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、 SnCoC 含有材料は、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部が含まれている相を含んでいる場合もある。

40

【0325】

X線回折により得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較すれば

50

容易に判断できる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後において回折ピークの位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、炭素の存在に起因して低結晶化または非晶質化しているものと考えられる。

【0326】

SnCoC含有材料では、構成元素である炭素のうちの少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。スズなどの凝集または結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態に関しては、例えば、X線光電子分光法(XPS)を用いて確認可能である。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K α 線またはMg-K α 線などが用いられる。炭素のうちの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、炭素の1s軌道(C1s)の合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる。なお、金原子の4f軌道(Au4f)のピークは、84.0 eVに得られるようにエネルギー較正されているものとする。この際、通常、物質表面に表面汚染炭素が存在しているため、その表面汚染炭素のC1sのピークを284.8 eVとして、そのピークをエネルギー基準とする。XPS測定において、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られる。このため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析することで、両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

【0327】

このSnCoC含有材料は、構成元素がスズ、コバルトおよび炭素だけである材料(SnCoC)に限られない。このSnCoC含有材料は、例えば、スズ、コバルトおよび炭素に加えて、さらにケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムおよびビスマスなどのうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。

【0328】

SnCoC含有材料の他、スズとコバルトと鉄と炭素とを構成元素として含む材料(SnCoFeC含有材料)も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意である。一例を挙げると、鉄の含有量を少なめに設定する場合は、炭素の含有量が9.9質量%~29.7質量%、鉄の含有量が0.3質量%~5.9質量%、スズおよびコバルトの含有量の割合($\text{Co} / (\text{Sn} + \text{Co})$)が30質量%~70質量%である。また、鉄の含有量を多めに設定する場合は、炭素の含有量が11.9質量%~29.7質量%、スズ、コバルトおよび鉄の含有量の割合($(\text{Co} + \text{Fe}) / (\text{Sn} + \text{Co} + \text{Fe})$)が26.4質量%~48.5質量%、コバルトおよび鉄の含有量の割合($\text{Co} / (\text{Co} + \text{Fe})$)が9.9質量%~79.5質量%である。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。なお、SnCoFeC含有材料の物性(半値幅など)は、上記したSnCoC含有材料の物性と同様である。

【0329】

この他、負極材料は、例えば、金属酸化物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種類以上でもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムおよび酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンおよびポリピロールなどである。

【0330】

中でも、負極材料は、以下の理由により、炭素材料および金属系材料の双方を含んでいくことが好ましい。

【0331】

金属系材料、特に、ケイ素およびスズのうちの一方または双方を構成元素として含む材料は、理論容量が高いという利点を有する反面、充放電時において激しく膨張収縮しやすいという懸念点を有する。一方、炭素材料は、理論容量が低いという懸念点を有する反面

、充放電時において膨張収縮しにくいという利点を有する。よって、炭素材料および金属系材料の双方を用いることで、高い理論容量（言い替えれば電池容量）を得つつ、充放電時の膨張収縮が抑制される。

【0332】

負極活物質層22Bは、例えば、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種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子（粉末）状の負極活物質を負極結着剤などと混合したのち、その混合物を有機溶剤などに分散させてから負極集電体22Aに塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法および化学堆積法などである。より具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長、化学気相成長（CVD）法およびプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法および無電解鍍金法などである。溶射法とは、熔融状態または半熔融状態の負極活物質を負極集電体22Aに噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて、有機溶剤などに分散された混合物を負極集電体22Aに塗布したのち、負極結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。この焼成法としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法およびホットプレス焼成法などを用いることができる。

10

【0333】

この二次電池では、上記したように、充電途中において負極22にリチウムが意図せずに析出することを防止するために、リチウムを吸蔵および放出することが可能である負極材料の電気化学当量は、正極の電気化学当量よりも大きくなっている。また、完全充電時の開回路電圧（すなわち電池電圧）が4.25V以上であると、その完全充電時の開回路電圧が4.20Vである場合と比較して、同じ正極活物質を用いても単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより、高いエネルギー密度が得られる。

20

【0334】

完全充電時の開回路電圧は、特に限定されないが、上記したように、4.25V以上であることが好ましい。中でも、完全充電時の開回路電圧は、4.35V以上であることがより好ましい。完全充電時の開回路電圧を著しく高くしても、上記したスルホニル化合物に起因する利点が得られるため、優れた電池特性が得られるからである。

【0335】

〔セパレータ〕

セパレータ23は、例えば、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。このセパレータ23は、正極21と負極22とを隔離すると共に、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させる。

30

【0336】

このセパレータ23は、例えば、合成樹脂およびセラミックなどの多孔質膜のうちのいずれか1種類または2種類以上であり、2種類以上の多孔質膜の積層膜でもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどである。

【0337】

特に、セパレータ23は、例えば、上記した多孔質膜（基材層）と、その基材層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もよい。正極21および負極22のそれぞれに対するセパレータ23の密着性が向上するため、巻回電極体20の歪みが抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に、電池膨れが抑制される。

40

【0338】

高分子化合物層は、例えば、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。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデン以外でもよい。この高分子化合物層を形成する場合には、例え

50

ば、有機溶剤などに高分子化合物が溶解された溶液を基材層に塗布したのち、その基材層を乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させたのち、その基材層を乾燥させてもよい。この高分子化合物層は、例えば、無機粒子などの絶縁性粒子のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。無機粒子の種類は、例えば、酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムなどである。

【０３３９】

〔電解液〕

巻回電極体２０には、上記したように、電解液が含浸されている。この電解液は、上記した本技術の電解液と同様の構成を有している。すなわち、電解液は、スルホン化合物を含んでいる。

10

【０３４０】

〔動作〕

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。

【０３４１】

充電時には、正極２１からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して負極２２に吸蔵される。一方、放電時には、負極２２からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して正極２１に吸蔵される。

【０３４２】

〔製造方法〕

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

20

【０３４３】

正極２１を作製する場合には、最初に、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などを混合することにより、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を分散させることにより、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体２１Ａ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２１Ｂを形成する。続いて、必要に応じて正極活物質層２１Ｂを加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層２１Ｂを圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。

【０３４４】

負極２２を作製する場合には、上記した正極２１と同様の手順により、負極集電体２２Ａの両面に負極活物質層２２Ｂを形成する。具体的には、負極活物質と、負正極結着剤および負極導電剤などを混合することにより、負極合剤としたのち、有機溶剤などに負極合剤を分散させることにより、ペースト状の負極合剤スラリーとする。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２２Ｂを形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて負極活物質層２２Ｂを圧縮成型する。

30

【０３４５】

二次電池を組み立てる場合には、溶接法などを用いて正極集電体２１Ａに正極リード２５を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体２２Ａに負極リード２６を取り付ける。続いて、セパレータ２３を介して正極２１と負極２２とを積層したのち、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、巻回電極体２０を形成する。続いて、巻回電極体２０の巻回中心にセンターピン２４を挿入する。

40

【０３４６】

続いて、一对の絶縁板１２、１３で巻回電極体２０を挟みながら、その巻回電極体２０を電池缶１１の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて正極リード２５の先端部を安全弁機構１５に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード２６の先端部を電池缶１１に取り付ける。続いて、電池缶１１の内部に電解液を注入することにより、その電解液を巻回電極体２０に含浸させる。最後に、ガasket １７を介して電池缶１１の開口端部に電池蓋１４、安全弁機構１５および熱感抵抗素子１６をかしめる。これにより、円筒型の二次電池が完成する。

50

【0347】

[作用および効果]

この円筒型のリチウムイオン二次電池によれば、電解液が本技術の電解液と同様の構成を有しているので、上記したように、その二次電池の使用時（充放電時）および保存時において電解液の分解反応が抑制される。よって、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、本技術の電解液に関する作用および効果と同様である。

【0348】

<2-2. リチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）>

図3は、他の二次電池の斜視構成を表しており、図4は、図3に示した巻回電極体30のI V-I V線に沿った断面を表している。なお、図3では、巻回電極体30と外装部材40とを離間させた状態を示している。

10

【0349】

以下の説明では、既に説明した円筒型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【0350】

[全体構成]

この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型の電池構造を有するリチウムイオン二次電池であり、例えば、図3に示したように、フィルム状の外装部材40の内部に、電池素子である巻回電極体30が収納されている。巻回電極体30では、例えば、セパレータ35および電解質層36を介して正極33と負極34とが積層されたのち、その正極33、負極34、セパレータ35および電解質層36が巻回されている。正極33には、正極リード31が取り付けられていると共に、負極34には、負極リード32が取り付けられている。巻回電極体30の最外周部は、保護テープ37により保護されている。

20

【0351】

正極リード31および負極リード32のそれぞれは、例えば、外装部材40の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード31は、例えば、アルミニウム（A1）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。負極リード32は、例えば、銅（Cu）、ニッケル（Ni）およびステンレス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。これらの導電性材料は、例えば、薄板状または網目状である。

【0352】

外装部材40は、例えば、図3に示した矢印Rの方向に折り畳み可能な1枚のフィルムであり、その外装部材40の一部には、巻回電極体30を収納するための窪みが設けられている。この外装部材40は、例えば、融着層と、金属層と、表面保護層とがこの順に積層されたラミネートフィルムである。二次電池の製造工程では、融着層同士が巻回電極体30を介して対向するように外装部材40が折り畳まれたのち、その融着層の外周縁部同士が融着される。ただし、外装部材40は、2枚のラミネートフィルムが接着剤などを介して貼り合わされたものでもよい。融着層は、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのうちのいずれか1種類または2種類以上のフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。表面保護層は、例えば、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートなどのうちのいずれか1種類または2種類以上のフィルムである。

30

40

【0353】

中でも、外装部材40は、ポリエチレンフィルムと、アルミニウム箔と、ナイロンフィルムとがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。ただし、外装部材40は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムでもよいし、金属フィルムでもよい。

【0354】

外装部材40と正極リード31との間には、例えば、外気の侵入を防止するために密着フィルム41が挿入されている。また、外装部材40と負極リード32との間には、例えば、上記した密着フィルム41が挿入されている。この密着フィルム41は、正極リード

50

3 1 および負極リード 3 2 の双方に対して密着性を有する材料を含んでいる。この密着性を有する材料は、例えば、ポリオレフィン樹脂などであり、より具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび変性ポリプロピレンなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

【0355】

[正極、負極およびセパレータ]

正極 3 3 は、例えば、正極集電体 3 3 A および正極活物質層 3 3 B を含んでいると共に、負極 3 4 は、例えば、負極集電体 3 4 A および負極活物質層 3 4 B を含んでいる。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A および負極活物質層 3 4 B のそれぞれの構成は、例えば、正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A およ

10

【0356】

電解質層 3 6 は、電解液と、高分子化合物とを含んでおり、その電解液は、本技術の電解液と同様の構成を有している。すなわち、電解液は、スルホン化合物を含んでいる。ここで説明する電解質層 3 6 は、いわゆるゲル状の電解質であり、高分子化合物により電解液が保持されている。高いイオン伝導率（例えば、室温で $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上）が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。なお、電解質層 3 6 は、さらに、添加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。

【0357】

20

高分子化合物は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンおよびポリカーボネート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。この他、高分子化合物は、共重合体でもよい。この共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などである。中でも、単独重合体としては、ポリフッ化ビニリデンが好ましいと共に、共重合体としては、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。電気化学的に安定だからである。

30

【0358】

ゲル状の電解質である電解質層 3 6 において、電解液に含まれる溶媒とは、液状の材料だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も非水溶媒に含まれる。

【0359】

なお、電解質層 3 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液が巻回電極体 3 0 に含浸される。

【0360】

[動作]

40

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。

【0361】

充電時には、正極 3 3 からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解質層 3 6 を介して負極 3 4 に吸蔵される。一方、放電時には、負極 3 4 からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解質層 3 6 を介して正極 3 3 に吸蔵される。

【0362】

[製造方法]

ゲル状の電解質層 3 6 を備えた二次電池は、例えば、以下の 3 種類の手順により製造される。

50

【0363】

第1手順では、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極33および負極34を作製する。すなわち、正極33を作製する場合には、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを形成すると共に、負極34を作製する場合には、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを形成する。

【0364】

続いて、電解液と、高分子化合物と、有機溶剤などを混合することにより、前駆溶液を調製する。続いて、正極33に前駆溶液を塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させることにより、ゲル状の電解質層36を形成する。また、負極34に前駆溶液を塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させることにより、ゲル状の電解質層36を形成する。

10

【0365】

続いて、溶接法などを用いて正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層したのち、その正極33、負極34およびセパレータ35を巻回させることにより、巻回電極体30を形成する。続いて、巻回電極体30の最外周部に、保護テープ37を貼り付ける。続いて、巻回電極体30を挟むように外装部材40を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材40の外周縁部同士を接着させることにより、その外装部材40の内部に巻回電極体30を封入する。この場合には、正極リード31と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入すると共に、負極リード32と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入する。

20

【0366】

第2手順では、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。

【0367】

続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層してから巻回させることにより、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その巻回体の最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、巻回電極体30を挟むように外装部材40を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材40のうちの一边の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させることにより、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。

30

【0368】

続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを混合することにより、電解質用組成物を調製する。続いて、袋状の外装部材40の内部に電解質用組成物を注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40を密封する。続いて、モノマーを熱重合させることにより、高分子化合物を形成する。これにより、高分子化合物により電解液が保持されるため、ゲル状の電解質層36が形成される。

【0369】

第3手順では、高分子化合物層が形成されたセパレータ35を用いることを除き、上記した第2手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材40の内部に収納する。

【0370】

続いて、電解液を調製して外装部材40の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40の開口部を密封する。続いて、外装部材40に加重をかけながら加熱することにより、高分子化合物層を介してセパレータ35を正極33に密着させると共に、高分子化合物層を介してセパレータ35を負極34に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物層のそれぞれに含浸すると共に、その高分子化合物層のそれぞれがゲル化するため、電解質層36が形成される。

40

【0371】

この第3手順では、第1手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第3手順では、第2手順と比較して、非水溶媒およびモノマー（高分子化合物の原料）などが電解質層36中にほとんど残存しないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このた

50

め、正極 3 3、負極 3 4 およびセパレータ 3 5 のそれぞれと電解質層 3 6 とが十分に密着する。

【0372】

[作用および効果]

このラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池によれば、電解質層 3 6 が電解液を含んでおり、その電解液が本技術の電解液と同様の構成を有しているので、上記した円筒型のリチウムイオン二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、円筒型のリチウムイオン二次電池に関する作用および効果と同様である。

【0373】

<2-3. リチウム金属二次電池>

ここで説明する二次電池は、リチウム金属の析出溶解により負極 2 2 の容量が得られる円筒型のリチウム金属二次電池である。この二次電池は、負極活物質層 2 2 B がリチウム金属により形成されていることを除き、上記した円筒型のリチウムイオン二次電池と同様の構成を有していると共に、同様の手順により製造される。

【0374】

この二次電池では、負極活物質としてリチウム金属が用いられているため、高いエネルギー密度が得られる。負極活物質層 2 2 B は、組み立て時から既に存在してもよいが、組み立て時には存在しておらず、充電時に析出したリチウム金属により形成されてもよい。また、負極活物質層 2 2 B を集電体として利用することで、負極集電体 2 2 A を省略してもよい。

【0375】

この二次電池は、例えば、以下のように動作する。充電時には、正極 2 1 からリチウムイオンが放出されると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して負極集電体 2 2 A の表面にリチウム金属となって析出する。一方、放電時には、負極活物質層 2 2 B からリチウム金属がリチウムイオンとなって電解液中に溶出すると共に、そのリチウムイオンが電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。

【0376】

この円筒型のリチウム金属二次電池によれば、電解液が本技術の電解液と同様の構成を有しているので、上記したリチウムイオン二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、リチウムイオン二次電池に関する作用および効果と同様である。

【0377】

なお、ここで説明したリチウム金属二次電池の構成は、円筒型の二次電池に代えて、ラミネートフィルム型の二次電池に適用されてもよい。この場合においても、同様の効果を得ることができる。

【0378】

<3. 二次電池の用途>

次に、上記した二次電池の適用例に関して説明する。

【0379】

二次電池の用途は、その二次電池を駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして利用可能である機械、機器、器具、装置およびシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、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、例えば、主電源の代わりに用いられる電源でもよいし、必要に応じて主電源から切り替えられる電源でもよい。二次電池を補助電源として用いる場合には、主電源の種類は二次電池に限られない。

【0380】

二次電池の用途は、例えば、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、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジ

10

20

30

40

50

オ、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。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。着脱可能な電源としてノート型パソコン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バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、二次電池の用途は、上記以外の用途でもよい。

【0381】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器などに適用されることが有効である。これらの用途では優れた電池特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることにより、有効に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源である。この電池パックは、後述するように、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、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源を併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、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電力が蓄積されているため、その電力を利用して家庭用の電気製品などを使用することが可能である。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

【0382】

ここで、二次電池のいくつかの適用例に関して具体的に説明する。なお、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、その適用例の構成は、適宜変更可能である。

【0383】

<3-1. 電池パック（単電池）>

図5は、単電池を用いた電池パックの斜視構成を表している。図6は、図5に示した電池パックのブロック構成を表している。なお、図5では、電池パックが分解された状態を示している。

【0384】

ここで説明する電池パックは、1つの本技術の二次電池を用いた簡易型の電池パック（いわゆるソフトパック）であり、例えば、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。この電池パックは、例えば、図5に示したように、ラミネートフィルム型の二次電池である電源111と、その電源111に接続される回路基板116とを備えている。この電源111には、正極リード112および負極リード113が取り付けられている。

【0385】

電源111の両側面には、一对の粘着テープ118、119が貼り付けられている。回路基板116には、保護回路（PCM：Protection・Circuit・Module）が形成されている。この回路基板116は、タブ114を介して正極112に接続されていると共に、タブ115を介して負極リード113に接続されている。また、回路基板116は、外部接続用のコネクタ付きリード線117に接続されている。なお、回路基板116が電源111に接続された状態において、その回路基板116は、ラベル120および絶縁シート121により保護されている。このラベル120が貼り付けられることにより、回路基板116および絶縁シート121などは固定されている。

【0386】

また、電池パックは、例えば、図6に示したように、電源111と、回路基板116とを備えている。回路基板116は、例えば、制御部121と、スイッチ部122と、PTC素子123と、温度検出部124とを備えている。電源111は、正極端子125および負極端子127を介して外部と接続されることが可能であるため、その電源111は、

正極端子 1 2 5 および負極端子 1 2 7 を介して充放電される。温度検出部 1 2 4 は、温度検出端子（いわゆる T 端子） 1 2 6 を用いて温度を検出する。

【0 3 8 7】

制御部 1 2 1 は、電池パック全体の動作（電源 1 1 1 の使用状態を含む）を制御する。この制御部 1 2 1 は、例えば、中央演算処理装置（C P U）およびメモリなどを含んでいる。

【0 3 8 8】

この制御部 1 2 1 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達すると、スイッチ部 1 2 2 を切断させることにより、電源 1 1 1 の電流経路に充電電流が流れないようにする。また、制御部 1 2 1 は、例えば、充電時において大電流が流れると、スイッチ部 1 2 2 を切断させることにより、充電電流を遮断する。

10

【0 3 8 9】

一方、制御部 1 2 1 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達すると、スイッチ部 1 2 2 を切断させることにより、電源 1 1 1 の電流経路に放電電流が流れないようにする。また、制御部 1 2 1 は、例えば、放電時において大電流が流れると、スイッチ部 1 2 2 を切断させることにより、放電電流を遮断する。

【0 3 9 0】

なお、過充電検出電圧は、例えば、 $4.2\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ であると共に、過放電検出電圧は、例えば、 $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。

【0 3 9 1】

スイッチ部 1 2 2 は、制御部 1 2 1 の指示に応じて、電源 1 1 1 の使用状態、すなわち電源 1 1 1 と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ部 1 2 2 は、例えば、充電制御スイッチおよび放電制御スイッチなどを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチのそれぞれは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（M O S F E T）などの半導体スイッチである。なお、充放電電流は、例えば、スイッチ部 1 2 2 の ON 抵抗に基づいて検出される。

20

【0 3 9 2】

温度検出部 1 2 4 は、電源 1 1 1 の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部 1 2 1 に出力する。この温度検出部 1 2 4 は、例えば、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。なお、温度検出部 1 2 4 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 1 2 1 が充放電制御を行う場合、残容量の算出時において制御部 1 2 1 が補正処理を行う場合などに用いられる。

30

【0 3 9 3】

なお、回路基板 1 1 6 は、P T C 素子 1 2 3 を備えていなくてもよい。この場合には、別途、回路基板 1 1 6 に P T C 素子が付設されていてもよい。

【0 3 9 4】

< 3 - 2. 電池パック（組電池） >

図 7 は、組電池を用いた電池パックのブロック構成を表している。

【0 3 9 5】

この電池パックは、例えば、筐体 6 0 の内部に、制御部 6 1 と、電源 6 2 と、スイッチ部 6 3 と、電流測定部 6 4 と、温度検出部 6 5 と、電圧検出部 6 6 と、スイッチ制御部 6 7 と、メモリ 6 8 と、温度検出素子 6 9 と、電流検出抵抗 7 0 と、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 とを備えている。この筐体 6 0 は、例えば、プラスチック材料などを含んでいる。

40

【0 3 9 6】

制御部 6 1 は、電池パック全体の動作（電源 6 2 の使用状態を含む）を制御する。この制御部 6 1 は、例えば、C P U などを含んでいる。電源 6 2 は、2 種類以上の本技術の二次電池を含む組電池であり、その 2 種類以上の二次電池の接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 6 2 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの二次電池を含んでいる。

50

【0397】

スイッチ部63は、制御部61の指示に応じて、電源62の使用状態、すなわち電源62と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ部63は、例えば、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いる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチのそれぞれは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ(MOSFET)などの半導体スイッチである。

【0398】

電流測定部64は、電流検出抵抗70を用いて電流を測定すると共に、その電流の測定結果を制御部61に出力する。温度検出部65は、温度検出素子69を用いて温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部61に出力する。この温度の測定結果は、例えば、異常発熱時において制御部61が充放電制御を行う場合、残容量の算出時において制御部61が補正処理を行う場合などに用いられる。電圧検出部66は、電源62中における二次電池の電圧を測定すると共に、アナログーデジタル変換された電圧の測定結果を制御部61に供給する。

【0399】

スイッチ制御部67は、電流測定部64および電圧検出部66のそれぞれから入力される信号に応じて、スイッチ部63の動作を制御する。

【0400】

このスイッチ制御部67は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達すると、スイッチ部63(充電制御スイッチ)を切断することにより、電源62の電流経路に充電電流が流れないようにする。これにより、電源62では、放電用ダイオードを介して放電だけが可能になる。なお、スイッチ制御部67は、例えば、充電時に大電流が流れると、充電電流を遮断する。

【0401】

また、スイッチ制御部67は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達すると、スイッチ部63(放電制御スイッチ)を切断することにより、電源62の電流経路に放電電流が流れないようにする。これにより、電源62では、充電用ダイオードを介して充電だけが可能になる。なお、スイッチ制御部67は、例えば、放電時に大電流が流れると、放電電流を遮断する。

【0402】

なお、過充電検出電圧は、例えば、 $4.2\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であると共に、過放電検出電圧は、例えば、 $2.4\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

【0403】

メモリ68は、例えば、不揮発性メモリであるEEPROMなどを含んでいる。このメモリ68には、例えば、制御部61により演算された数値、製造工程段階において測定された二次電池の情報(例えば、初期状態の内部抵抗など)などが記憶されている。なお、メモリ68に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部61が残容量などの情報を把握できる。

【0404】

温度検出素子69は、電源62の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部61に出力する。この温度検出素子69は、例えば、サーミスタなどを含んでいる。

【0405】

正極端子71および負極端子72のそれぞれは、電池パックを用いて稼働される外部機器(例えばノート型のパーソナルコンピュータなど)、電池パックを充電するために用いられる外部機器(例えば充電器など)などに接続される端子である。電源62は、正極端子71および負極端子72を介して充放電される。

【0406】

<3-3. 電動車両>

図8は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。

【0407】

この電動車両は、例えば、金属製の筐体 73 の内部に、制御部 74 と、エンジン 75 と、電源 76 と、駆動用のモータ 77 と、差動装置 78 と、発電機 79 と、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 と、インバータ 82, 83 と、各種センサ 84 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 78 およびトランスミッション 80 に接続された前輪用駆動軸 85 および前輪 86 と、後輪用駆動軸 87 および後輪 88 とを備えている。

【0408】

この電動車両は、例えば、エンジン 75 およびモータ 77 のうちのいずれか一方を駆動源として用いて走行することが可能である。エンジン 75 は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン 75 を動力源とする場合には、例えば、駆動部である差動装置 78、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 を介して、エンジン 75 の駆動力（回転力）が前輪 86 および後輪 88 に伝達される。なお、エンジン 75 の回転力が発電機 79 に伝達されるため、その回転力を利用して発電機 79 が交流電力を発生すると共に、その交流電力がインバータ 83 を介して直流電力に変換されるため、その直流電力が電源 76 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 77 を動力源とする場合には、電源 76 から供給された電力（直流電力）がインバータ 82 を介して交流電力に変換されるため、その交流電力を利用してモータ 77 が駆動する。このモータ 77 により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 78、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 を介して前輪 86 および後輪 88 に伝達される。

【0409】

なお、制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 77 に回転力として伝達されるため、その回転力を利用してモータ 77 が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ 82 を介して直流電力に変換されるため、その直流回生電力は電源 76 に蓄積されることが好ましい。

【0410】

制御部 74 は、電動車両全体の動作を制御する。この制御部 74 は、例えば、CPU などを含んでいる。電源 76 は、1 または 2 種類以上の本技術の二次電池を含んでいる。この電源 76 は、外部電源と接続されていると共に、その外部電源から電力供給を受けることにより、電力を蓄積させてもよい。各種センサ 84 は、例えば、エンジン 75 の回転数を制御すると共に、スロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 84 は、例えば、速度センサ、加速度センサおよびエンジン回転数センサ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。

【0411】

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合を例に挙げたが、その電動車両は、エンジン 75 を用いずに電源 76 およびモータ 77 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【0412】

< 3-4. 電力貯蔵システム >

図 9 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。

【0413】

この電力貯蔵システムは、例えば、一般住宅および商業用ビルなどの家屋 89 の内部に、制御部 90 と、電源 91 と、スマートメータ 92 と、パワーハブ 93 とを備えている。

【0414】

ここでは、電源 91 は、例えば、家屋 89 の内部に設置された電気機器 94 に接続されていると共に、家屋 89 の外部に停車された電動車両 96 に接続されることが可能である。また、電源 91 は、例えば、家屋 89 に設置された自家発電機 95 にパワーハブ 93 を介して接続されていると共に、スマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して外部の集中型電力系統 97 に接続されることが可能である。

【0415】

なお、電気機器 94 は、例えば、1 または 2 種類以上の家電製品を含んでおり、その家

10

20

30

40

50

電製品は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビおよび給湯器などである。自家発電機 9 5 は、例えば、太陽光発電機および風力発電機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。電動車両 9 6 は、例えば、電気自動車、電気バイクおよびハイブリッド自動車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。集中型電力系統 9 7 は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所および風力発電所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。

【0416】

制御部 9 0 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 9 1 の使用状態を含む）を制御する。この制御部 9 0 は、例えば、CPU などを含んでいる。電源 9 1 は、1 または 2 種類以上の本技術の二次電池を含んでいる。スマートメータ 9 2 は、例えば、電力需要側の家屋 8 9 に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信することが可能である。これに伴い、スマートメータ 9 2 は、例えば、外部と通信しながら、家屋 8 9 における電力の需要と供給とのバランスを制御することにより、高効率で安定したエネルギー供給を可能とする。

10

【0417】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて電気機器 9 4 および電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、その電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

20

【0418】

電源 9 1 に蓄積された電力は、必要に応じて使用することが可能である。このため、例えば、電気使用料が安い深夜において、集中型電力系統 9 7 から電源 9 1 に電力を蓄積しておき、電気使用料が高い日中において、その電源 9 1 に蓄積された電力を用いることができる。

【0419】

なお、上記した電力貯蔵システムは、1 戸（1 世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

30

【0420】

< 3-5. 電動工具 >

図 10 は、電動工具のブロック構成を表している。

【0421】

ここで説明する電動工具は、例えば、電動ドリルである。この電動工具は、例えば、工具本体 9 8 の内部に、制御部 9 9 と、電源 1 0 0 とを備えている。この工具本体 9 8 には、例えば、可動部であるドリル部 1 0 1 が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【0422】

工具本体 9 8 は、例えば、プラスチック材料などを含んでいる。制御部 9 9 は、電動工具全体の動作（電源 1 0 0 の使用状態を含む）を制御する。この制御部 9 9 は、例えば、CPU などを含んでいる。電源 1 0 0 は、1 または 2 種類以上の本技術の二次電池を含んでいる。この制御部 9 9 は、動作スイッチの操作に応じて、電源 1 0 0 からドリル部 1 0 1 に電力を供給する。

40

【実施例】

【0423】

本技術の実施例に関して説明する。

【0424】

（実験例 1-1 ~ 1-17）

以下の手順により、スルホニル化合物（第 1 スルホニル化合物）を用いて、図 3 および図 4 に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を作製した。

50

【0425】

正極33を作製する場合には、最初に、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを混合したのち、空气中において混合物を焼成 (焼成温度 = 900°C , 焼成時間 = 5時間) することにより、リチウム含有化合物であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を得た。この場合には、炭酸リチウムと炭酸コバルトとの混合比 (モル比) を炭酸リチウム : 炭酸コバルト = 0.5 : 1とした。

【0426】

続いて、正極活物質 (コバルト酸リチウム) 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 (黒鉛) 6質量部とを混合することにより、正極合剤とした。続いて、有機溶剤 (N-メチル-2-ピロリドン) に正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、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体33A ($12\mu\text{m}$ 厚の帯状アルミニウム箔) 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33B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33Bを圧縮成型した。

【0427】

負極34を作製する場合には、最初に、負極活物質 (黒鉛, メジアン径 = $15\mu\text{m}$) 96質量部と、負極結着剤 (スチレンブタジエンゴム共重合体のアクリル変性体) 1.5質量部と、増粘剤 (カルボキシメチルセルロース) 1.5質量部とを混合することにより、負極合剤とした。続いて、純水に負極合剤を投入したのち、その純水を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体34A ($15\mu\text{m}$ 厚の帯状銅箔) 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34B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34Bを圧縮成型した。

【0428】

電解液を調製する場合には、溶媒 (炭酸エチレンおよび炭酸プロピレン) に電解質塩 (LiPF_6) を加えることにより、その溶媒を攪拌したのち、その溶媒にさらに第1スルホン化合物を加えることにより、その溶媒を攪拌した。この場合には、炭酸エチレンと炭酸プロピレンとの混合比 (重量比) を炭酸エチレン : 炭酸プロピレン = 50 : 50とした。電解質塩の含有量を溶媒に対して 1.2mol/kg とした。第1スルホン化合物の種類および電解液中における第1スルホン化合物の含有量 (重量%) は、表1に示した通りである。

【0429】

なお、比較のために、第1スルホン化合物を用いないことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。また、比較のために、第1スルホン化合物に代えて他の化合物を用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。他の化合物の種類および電解液中における他の化合物の含有量 (重量%) は、表1に示した通りである。

【0430】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極集電体33Aにアルミニウム製の正極リード31を溶接すると共に、負極集電体34Aに銅製の負極リード32を溶接した。続いて、セパレータ35 ($12\mu\text{m}$ 厚の微多孔性ポリエチレンフィルム) を介して正極33と負極34とを積層させることにより、積層体を得た。続いて、積層体を長手方向に巻回させたのち、その積層体の最外周部に保護テープ37を貼り付けることにより、巻回電極体30を作製した。最後に、巻回電極体30を挟むように外装部材40を折り畳んだのち、その外装部材40のうちの3辺の外周縁部同士を熱融着した。この外装部材40は、 $25\mu\text{m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが外側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムである。この場合には、正極リード31と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入すると共に、負極リード32と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入した。最後に、外装部材40の内部に電解液を注入することにより、その電解液をセパレータ35に含浸させたのち

、減圧環境中において外装部材 40 の残りの 1 辺の外周縁部同士を熱融着した。これにより、外装部材 40 の内部に巻回電極体 30 が封入されたため、ラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池が完成した。

【0431】

二次電池の電池特性を評価するために、その二次電池のサイクル特性、保存特性および膨れ特性を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

【0432】

サイクル特性を調べる場合には、最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を充放電（2 サイクル）させることにより、2 サイクル目の放電容量を測定した。続いて、低温環境中（温度＝0℃）において二次電池を充放電（100 サイクル）させることにより、102 サイクル目の放電容量を測定した。最後に、低温サイクル維持率（％）＝（102 サイクル目の放電容量／2 サイクル目の放電容量）×100 を算出した。

10

【0433】

なお、充電時には、0.2 C の電流で電圧が 4.2 V に到達するまで定電流充電したのち、4.2 V の電圧で電流が 0.05 C に到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.2 C の電流で電圧が 2.5 V に到達するまで定電流放電した。「0.2 C」とは、電池容量（理論容量）を 5 時間で放電しきる電流値であると共に、「0.05 C」とは、電池容量を 20 時間で放電しきる電流値である。

【0434】

保存特性を調べる場合には、最初に、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を充放電（2 サイクル）させることにより、2 サイクル目の放電容量（保存前の放電容量）を測定した。続いて、二次電池を再び充電させたのち、恒温槽内の高温環境中（温度＝60℃）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。続いて、恒温槽内から二次電池を取り出したのち、常温環境中（温度＝23℃）において二次電池を放電させることにより、3 サイクル目の放電容量（保存後の放電容量）を測定した。最後に、高温保存維持率（％）＝（保存後の放電容量／保存前の放電容量）×100 を算出した。なお、保存特性を調べる場合の充放電条件は、サイクル特性を調べる場合の充放電条件と同様にした。

20

【0435】

膨れ特性を調べる場合には、最初に、常温環境中（温度＝23℃）において、二次電池を充放電（2 サイクル）させた。続いて、エタノール浴中に二次電池を浸漬させることにより、その二次電池の体積（保存前の体積（ cm^3 ））を測定した。続いて、エタノール浴中から二次電池を取り出したのち、その二次電池を十分に乾燥させた。続いて、二次電池を再び充電させたのち、恒温槽内の高温環境中（温度＝60℃）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。続いて、恒温槽内から二次電池を取り出したのち、再びエタノール浴中に二次電池を浸漬させることにより、その二次電池の体積（保存後の体積）を測定した。最後に、高温体積変化率（％）＝（保存後の体積／保存前の体積）×100 を算出した。この高温体積変化率は、いわゆる二次電池の膨張率である。なお、膨れ特性を調べる場合の充放電条件は、サイクル特性を調べる場合の充放電条件と同様にした。

30

【0436】

40

【表 1】

実験例	スルホニル化合物 (第 1 スルホニル化合物)		他の化合物		低温サイクル 維持率 (%)	高温保存 維持率 (%)	高温体積 変化率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
1-1	式(1-2)	0.1	—	—	70	75	135
1-2		0.5	—	—	72	75	109
1-3		1	—	—	75	80	110
1-4		3	—	—	72	75	115
1-5		5	—	—	71	75	120
1-6	式(1-3)	1	—	—	74	77	111
1-7	式(1-4)	1	—	—	74	76	115
1-8	式(1-5)	1	—	—	73	76	120
1-9	式(1-6)	1	—	—	73	75	118
1-10	式(1-7)	1	—	—	74	75	112
1-11	式(1-8)	1	—	—	71	76	115
1-12	式(1-9)	1	—	—	70	75	113
1-13	式(1-10)	1	—	—	72	75	125
1-14	式(1-11)	1	—	—	74	76	114
1-15	式(1-12)	1	—	—	72	75	121
1-16	—	—	—	—	69	74	151
1-17	—	—	式(23-1)	1	69	73	152

【0437】

第 1 スルホニル化合物を用いた場合（実験例 1-1～1-15）には、その第 1 スルホニル化合物を用いなかった場合（実験例 1-16, 1-17）と比較して、低温サイクル維持率、高温保存維持率および高温体積変化率の全てが改善された。

【0438】

詳細には、第 1 スルホニル化合物も他の化合物も用いなかった場合（実験例 1-16）には、ある程度の低温サイクル維持率および高温保存維持率は得られたが、高温体積変化率が過剰に増大した。以下の説明では、第 1 スルホニル化合物も他の化合物も用いなかった場合（実験例 1-16）における低温サイクル維持率、高温保存維持率および高温体積変化率のそれぞれを比較基準とする。

【0439】

他の化合物を用いた場合（実験例 1-17）には、同等の低温サイクル維持率は得られたが、高温保存維持率が減少したと共に、高温体積変化率が増加した。

【0440】

これに対して、第 1 スルホニル化合物を用いた場合（実験例 1-1～1-15）、その第 1 スルホニル化合物の種類に依存せずに、低温サイクル維持率および高温保存維持率の双方が増加したと共に、高温体積変化率が大幅に減少した。この場合には、特に、電解液中における第 1 スルホニル化合物の含有量が 0.1 重量%～5 重量%であると、低温サイクル維持率および高温保存維持率を増加させつつ、高温体積変化率が十分に減少した。

【0441】

(実験例 2-1～2-16)

表 2 に示したように、第 1 スルホニル化合物に代えて第 2 スルホニル化合物を用いたことを除いて、上記した実験例 1-1～1-17 と同様の手順により、二次電池を作製したと共に、その二次電池のサイクル特性、保存特性および膨れ特性を調べた。第 2 スルホニル化合物の種類および電解液中における第 2 スルホニル化合物の含有量（重量％）は、表 2 に示した通りである。

【0442】

【表 2】

実験例	スルホニル化合物 (第 2 スルホニル化合物)		他の化合物		低温サイクル 維持率 (%)	高温保存 維持率 (%)	高温体積 変化率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
2-1	式(2-1)	1	—	—	71	76	118
2-2	式(2-13)	0.1	—	—	70	75	136
2-3		0.5	—	—	72	75	120
2-4		1	—	—	74	77	113
2-5		3	—	—	72	76	123
2-6		5	—	—	70	74	140
2-7	式(2-14)	1	—	—	73	78	114
2-8	式(2-15)	1	—	—	74	75	116
2-9	式(2-16)	1	—	—	72	75	125
2-10	式(2-17)	1	—	—	72	75	119
2-11	式(2-18)	1	—	—	73	76	114
2-12	式(2-19)	1	—	—	72	76	118
2-13	式(2-20)	1	—	—	70	75	119
2-14	式(2-21)	1	—	—	72	77	125
2-15	式(2-22)	1	—	—	74	77	114
2-16	式(2-23)	1	—	—	72	76	130
1-16	—	—	—	—	69	74	151
1-17	—	—	式(23-1)	1	69	73	152

【0443】

第 2 スルホニル化合物を用いた場合（表 2）においても、第 1 スルホニル化合物を用いた場合（表 1）と同様の結果が得られた。すなわち、第 2 スルホニル化合物を用いた場合（実験例 2-1～2-16）には、その第 2 スルホニル化合物を用いなかった場合（実験例 1-16, 1-17）と比較して、低温サイクル維持率、高温保存維持率および高温体積変化率のいずれもが改善された。

【0444】

(実験例 3-1～3-16)

表 3 に示したように、第 1 スルホニル化合物に代えて第 3 スルホニル化合物を用いたことを除いて、上記した実験例 1-1～1-17 と同様の手順により、二次電池を作製したと共に、その二次電池のサイクル特性、保存特性および膨れ特性を調べた。第 3 スルホニル化合物の種類および電解液中における第 3 スルホニル化合物の含有量（重量％）は、表

3 に示した通りである。

【0445】

【表3】

実験例	スルホニル化合物 (第3スルホニル化合物)		他の化合物		低温サイクル 維持率 (%)	高温保存 維持率 (%)	高温体積 変化率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
3-1	式(3-1)	1	—	—	72	76	118
3-2	式(3-13)	0.1	—	—	70	75	136
3-3		0.5	—	—	71	76	121
3-4		1	—	—	74	78	115
3-5		3	—	—	71	75	126
3-6	式(3-14)	5	—	—	70	75	145
3-7		1	—	—	72	78	116
3-8		1	—	—	73	75	118
3-9		1	—	—	73	75	120
3-10	式(3-16)	1	—	—	72	75	126
3-11	式(3-17)	1	—	—	72	75	126
3-12	式(3-18)	1	—	—	73	75	123
3-13	式(3-19)	1	—	—	73	75	126
3-14	式(3-20)	1	—	—	70	77	128
3-15	式(3-21)	1	—	—	72	76	125
3-16	式(3-22)	1	—	—	73	77	119
3-17	式(3-23)	1	—	—	72	76	131
1-16	—	—	—	—	69	74	151
1-17	—	—	式(23-1)	1	69	73	152

【0446】

第3スルホニル化合物を用いた場合（表3）においても、第1スルホニル化合物を用いた場合（表1）と同様の結果が得られた。すなわち、第3スルホニル化合物を用いた場合（実験例3-1～3-16）には、その第3スルホニル化合物を用いなかった場合（実験例1-16, 1-17）と比較して、低温サイクル維持率、高温保存維持率および高温体積変化率のいずれもが改善された。

【0447】

（実験例4-1～4-6）

表4に示したように、電解液中に添加剤（ジニトリル化合物）を含有させたことを除いて、上記した実験例1-3, 2-4, 3-4と同様の手順により、二次電池を作製したと共に、その二次電池のサイクル特性、保存特性および膨れ特性を調べた。この場合にはジニトリル化合物としてスクシノニトリルおよびアジポニトリルを用いると共に、電解液中におけるジニトリル化合物の含有量を0.5重量%とした。なお、比較のために、電解液中にジニトリル化合物だけを含有させることにより、その電解液中にスルホニル化合物を含有させなかった。

【0448】

【表 4】

実験例	スルホン化合物		ジニトリル化合物		低温サイクル 維持率 (%)	高温保存 維持率 (%)	高温体積 変化率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
4-1	式(1-2)	1	スクシノニトリル	0.5	77	82	105
4-2	式(2-13)	1	スクシノニトリル	0.5	76	79	108
4-3	式(3-13)	1	スクシノニトリル	0.5	76	80	110
4-4	式(1-2)	1	アジポニトリル	0.5	76	82	104
1-3	式(1-2)	1	—	—	75	80	110
2-4	式(2-13)	1	—	—	74	77	113
3-4	式(3-13)	1	—	—	74	78	115
4-5	—	—	スクシノニトリル	0.5	55	73	135
4-6	—	—	アジポニトリル	0.5	59	73	134
1-16	—	—	—	—	69	74	151

【0449】

電解液がスルホン化合物と共にジニトリル化合物を含んでいる場合（実験例 4-1～4-3）には、電解液がスルホン化合物だけを含んでいる場合（実験例 1-3, 2-4, 3-4）と比較して、低温サイクル維持率および高温保存維持率のそれぞれがより増加した共に、高温体積変化率がより減少した。特に、電解液がスルホン化合物と共にジニトリル化合物を含んでいる場合（実験例 4-1, 4-4）には、そのジニトリル化合物の種類に依存せずに、同等の低温サイクル維持率、同等の高温保存維持率および同等の高温体積変化率が得られた。

【0450】

また、電解液がジニトリル化合物だけを含んでいる場合（実験例 4-5, 4-6）には、電解液がスルホン化合物もジニトリル化合物も含んでいない場合（実験例 1-16）と比較して、高温体積変化率が減少した一方で、低温サイクル維持率および高温保存維持率のそれぞれが減少した。しかしながら、電解液がスルホン化合物と共にジニトリル化合物を含んでいる場合（実験例 4-1～4-3）には、電解液がスルホン化合物もジニトリル化合物も含んでいない場合（実験例 1-16）と比較して、スルホン化合物とジニトリル化合物との相乗作用により、低温サイクル維持率および高温保存維持率のそれぞれが増加した上で、高温体積変化率がより減少した。

【0451】

表 1～表 4 に示した結果から、電解液がスルホン化合物を含んでいると、サイクル特性、保存特性および膨れ特性の全てが改善された。よって、二次電池において優れた電池特性が得られた。

【0452】

以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術を説明したが、本技術は、一実施形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。

【0453】

具体的には、二次電池の電池構造が円筒型およびラミネートフィルム型である場合に關して説明したが、本技術の二次電池の電池構造は、特に限定されない。具体的には、二次電池の電池構造は、例えば、角型およびコイン型などの他の電池構造でもよい。

【0454】

また、電池素子が巻回構造を有する場合に關して説明したが、本技術の二次電池において電池素子が有する構造は、特に限定されない。具体的には、電池素子は、例えば、積層

構造などの他の構造を有していてもよい。

【0455】

また、リチウムの吸蔵放出により負極の容量が得られる二次電池（リチウムイオン二次電池）およびリチウムの析出溶解により負極の容量が得られる二次電池（リチウム金属二次電池）に関して説明したが、本技術の二次電池において負極の容量が得られる原理は、特に限定されない。具体的には、例えば、リチウムを吸蔵放出可能な負極材料の容量を正極の容量よりも小さくすることにより、二次電池は、リチウムの吸蔵放出による容量とリチウムの析出溶解による容量との和により負極の容量が得られる二次電池などでもよい。

【0456】

また、電極反応物質としてリチウムを用いる場合に関して説明したが、これに限られない。電極反応物質は、例えば、ナトリウム（Na）およびカリウム（K）などの長周期型周期表における他の1族の元素でもよいし、マグネシウム（Mg）およびカルシウム（Ca）などの長周期型周期表における2族の元素でもよいし、アルミニウム（Al）などの他の軽金属でもよい。また、電極反応物質は、上記した一連の元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含む合金でもよい。

10

【0457】

なお、本明細書中に記載された効果はあくまで例示であって限定されるものではなく、また、他の効果があってもよい。

【0458】

なお、本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

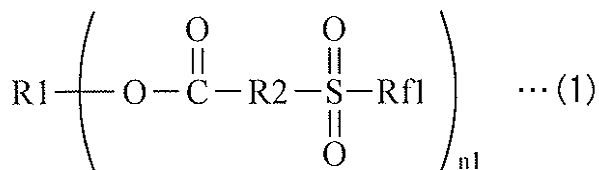
20

(1)

正極と、
負極と、

下記の式(1)、式(2)および式(3)のそれぞれで表されるスルホン化合物のうちの少なくとも1種を含む電解液と
を備えた、二次電池。

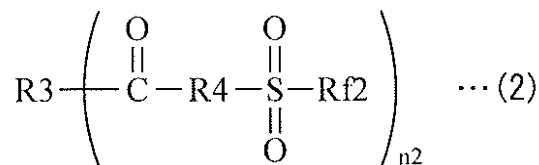
【化34】



30

(R1は、n1価の炭化水素基、n1価の酸素含有炭化水素基、n1価のハロゲン化炭化水素基およびn1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R2は、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf1は、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n1は、2以上の整数である。)

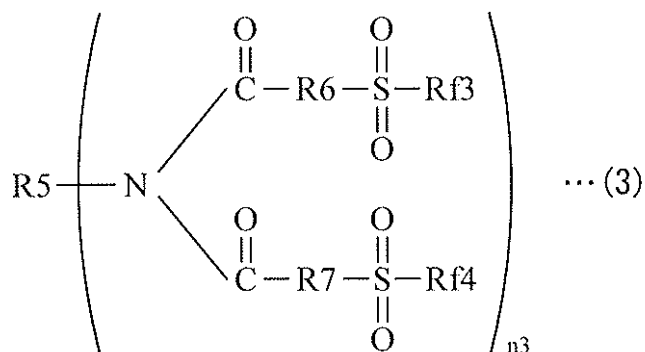
【化35】



40

(R3は、n2価の炭化水素基、n2価の酸素含有炭化水素基、n2価のハロゲン化炭化水素基およびn2価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R4は、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf2は、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n2は、1以上の整数である。)

【化 3 6】



10

(R 5 は、n 3 価の炭化水素基、n 3 価の酸素含有炭化水素基、n 3 価のハロゲン化炭化水素基および n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 および R 7 のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 および R f 4 のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 3 は、1 以上の整数である。)

(2)

前記 n 1 価の炭化水素基は、炭化水素から n 1 個の水素基が脱離された基であると共に、前記炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された化合物のうちのいずれかであり、

20

前記 n 1 価の酸素含有炭化水素基は、前記 n 1 価の炭化水素基の途中に 1 または 2 以上のエーテル結合 (—O—) が導入された基であり、

前記 n 1 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 n 1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基 (—H) がハロゲン基により置換された基であり、

前記 n 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 n 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基 (—F)、塩素基 (—Cl)、臭素基 (—Br) およびヨウ素基 (—I) のうちの少なくとも 1 種である、

上記 (1) に記載の二次電池。

(3)

30

前記 n 2 価の炭化水素基は、炭化水素から n 2 個の水素基が脱離された基であると共に、前記炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された化合物のうちのいずれかであり、

前記 n 2 価の酸素含有炭化水素基は、前記 n 2 価の炭化水素基の途中に 1 または 2 以上のエーテル結合が導入された基であり、

前記 n 2 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 n 2 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記 n 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 n 2 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種である、

40

上記 (1) または (2) に記載の二次電池。

(4)

前記 n 3 価の炭化水素基は、炭化水素から n 3 個の水素基が脱離された基であると共に、前記炭化水素は、アルカン、アルケン、アルキン、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された化合物のうちのいずれかであり、

前記 n 3 価の酸素含有炭化水素基は、前記 n 3 価の炭化水素基の途中に 1 または 2 以上のエーテル結合が導入された基であり、

前記 n 3 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 n 3 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

50

前記 n 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 n 3 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種である、

上記 (1) ないし (3) のいずれかに記載の二次電池。

(5)

前記 2 価の炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された 2 価の基のうちのいずれかであり、

前記 2 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 2 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基であり、

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種である、

上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の二次電池。

(6)

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種であり、

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基であると共に、前記 1 価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基およびそれらのうちの 2 種類以上が互いに結合された 1 価の基のうちのいずれかである、

上記 (1) ないし (5) のいずれかに記載の二次電池。

(7)

前記 n 1 価の炭化水素基は、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 1 個の水素基が脱離された基であり、

前記 n 2 価の炭化水素基は、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 2 個の水素基が脱離された基であり、

前記 n 3 価の炭化水素基は、アルカン、アルケンおよびアルキンのうちのいずれかから n 3 個の水素基が脱離された基であり、

前記 n 1 価の炭化水素基、前記 n 2 価の炭化水素基および前記 n 3 価の炭化水素基のそれぞれの炭素数は、1 以上 12 以下である、

上記 (1) ないし (6) のいずれかに記載の二次電池。

(8)

前記 2 価の炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基のうちのいずれかであり、

前記 2 価のハロゲン化炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレンのそれぞれのうちの少なくとも 1 つの水素基がハロゲン基により置換された基のうちのいずれかであり、

前記 2 価の炭化水素基および前記 2 価のハロゲン化炭化水素基のそれぞれの炭素数は、1 以上 4 以下である、

上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載の二次電池。

(9)

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基の炭素数は、1 以上 4 以下である、

上記 (1) ないし (8) のいずれかに記載の二次電池。

(10)

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、パーフルオロアルキル基である、

上記 (1) ないし (9) のいずれかに記載の二次電池。

(11)

前記 n 1 は、4 以下であり、

前記 n 2 は、4 以下であり、

10

20

30

40

50

前記 n 3 は、4 以下である、

上記 (1) ないし (10) のいずれかに記載の二次電池。

(12)

前記 n 2 は、2 以上であり、

前記 n 3 は、2 以上である、

上記 (1) ないし (11) のいずれかに記載の二次電池。

(13)

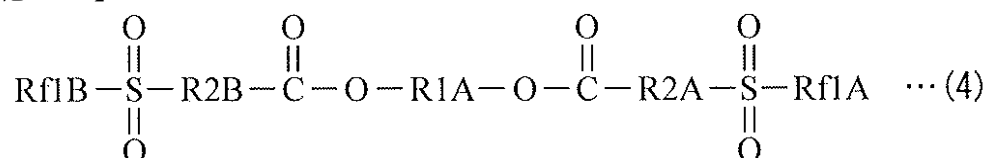
前記式 (1) に示したスルホニル化合物は、下記の式 (4) および式 (5) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

前記式 (2) に示したスルホニル化合物は、下記の式 (6) および式 (7) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

前記式 (3) に示したスルホニル化合物は、下記の式 (8) および式 (9) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

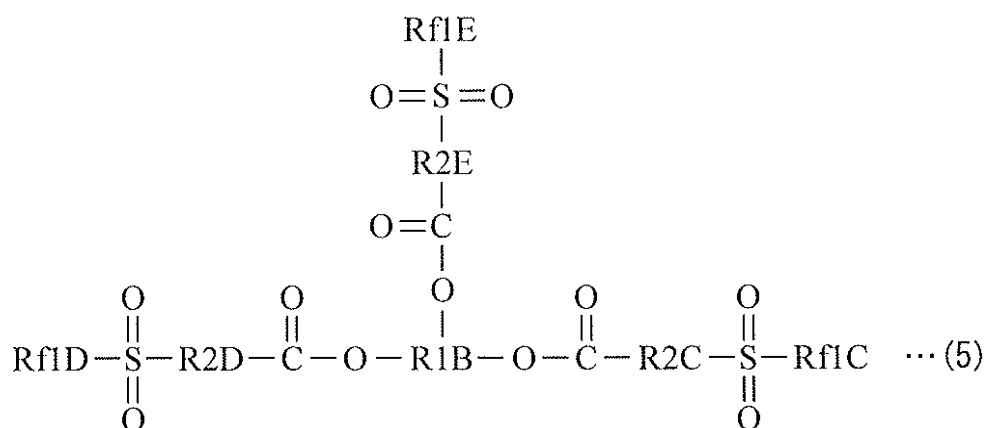
上記 (1) ないし (12) のいずれかに記載の二次電池。

【化 37】



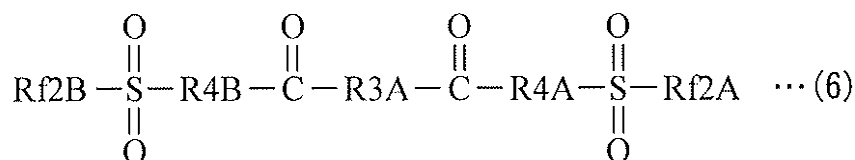
(R1A は、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基および 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R2A および R2B のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf1A および Rf1B のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【化 38】



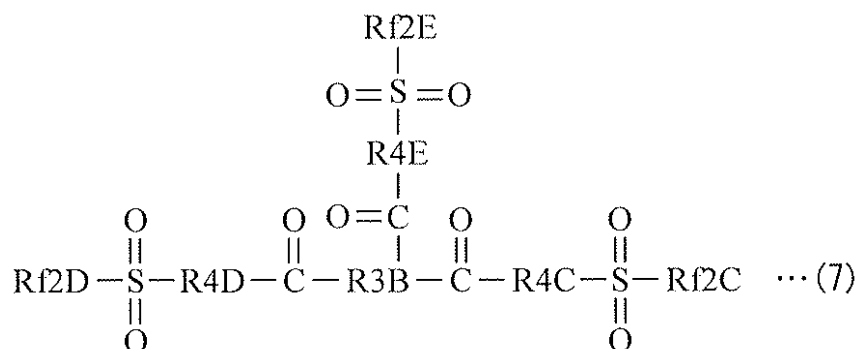
(R1B は、3 価の炭化水素基、3 価の酸素含有炭化水素基、3 価のハロゲン化炭化水素基および 3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R2C、R2D および R2E のそれぞれは、2 価の炭化水素基および 2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。Rf1C、Rf1D および Rf1E のそれぞれは、ハロゲン基および 1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【化 39】



(R3A は、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素

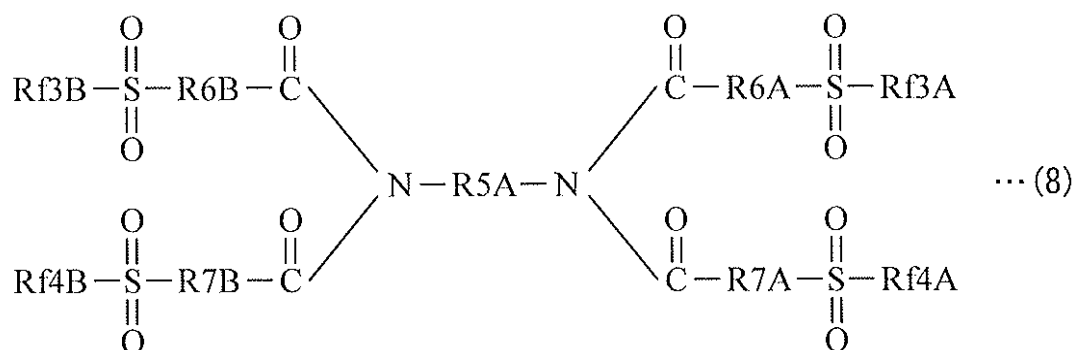
【化 4 0】



10

【化 4 1】

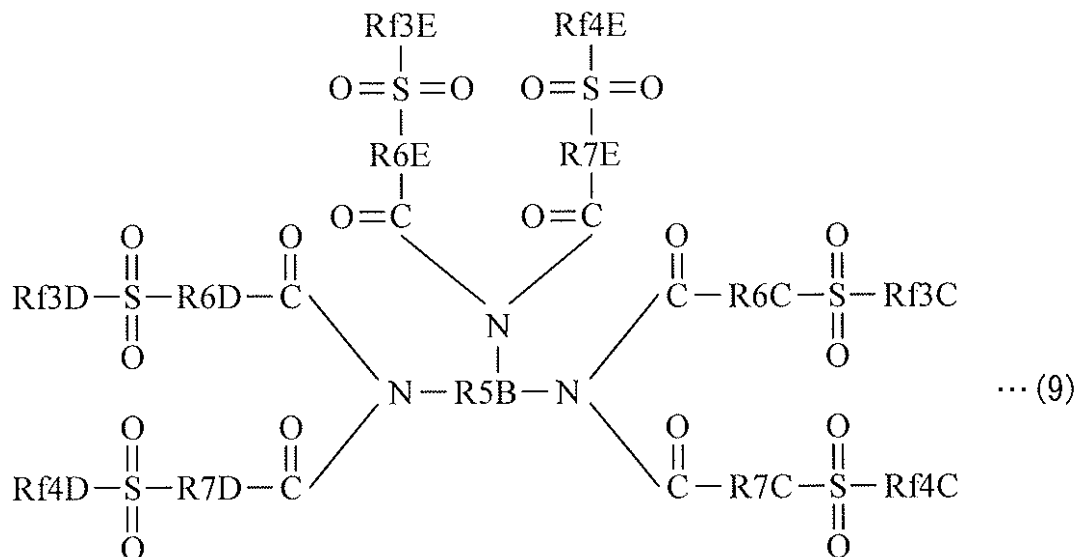
20



30

(R 5 Aは、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基および2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 A、R 6 B、R 7 AおよびR 7 Bのそれぞれは、2 価の炭化水素基および2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 A、R f 3 B、R f 4 AおよびR f 4 Bのそれぞれは、ハロゲン基および1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

【化 4 2】



10

20

(R 5 Bは、3 価の炭化水素基、3 価の酸素含有炭化水素基、3 価のハロゲン化炭化水素基および3 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6 C、R 6 D、R 6 E、R 7 C、R 7 DおよびR 7 Eのそれぞれは、2 価の炭化水素基および2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3 C、R f 3 D、R f 3 E、R f 4 C、R f 4 DおよびR f 4 Eのそれぞれは、ハロゲン基および1 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。)

(1 4)

前記電解液は、さらに、下記の式(1 6)で表されるジニトリル化合物のうちの少なくとも1 種を含む、

上記(1)ないし(1 3)のいずれかに記載の二次電池。

$\text{NC}-\text{R} 28-\text{CN} \quad \dots (1 6)$

(R 2 8は、2 価の炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価の酸素含有基、2 価の窒素含有基、2 価の硫黄含有基、2 価のリン含有基およびそれらの2 種類以上が結合された2 価の基のうちのいずれかである。)

30

(1 5)

前記電解液中における前記スルホニル化合物の含有量は、0. 0 1 重量%以上5 重量%以下である、

上記(1)ないし(1 4)のいずれかに記載の二次電池。

(1 6)

リチウムイオン二次電池である、

上記(1)ないし(1 5)のいずれかに記載の二次電池。

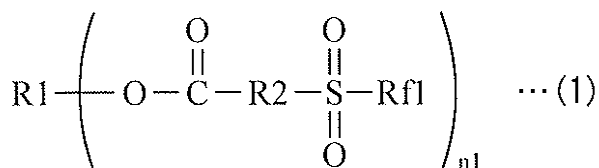
(1 7)

下記の式(1)、式(2)および式(3)のそれぞれで表されるスルホニル化合物のうちの少なくとも1 種を含む、

40

二次電池用電解液。

【化 4 3】

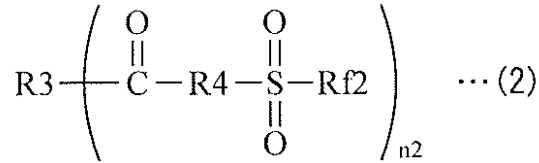


(R 1は、n 1 価の炭化水素基、n 1 価の酸素含有炭化水素基、n 1 価のハロゲン化炭化水素基およびn 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 2は、2 価の炭化水素基および2 価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 1は

50

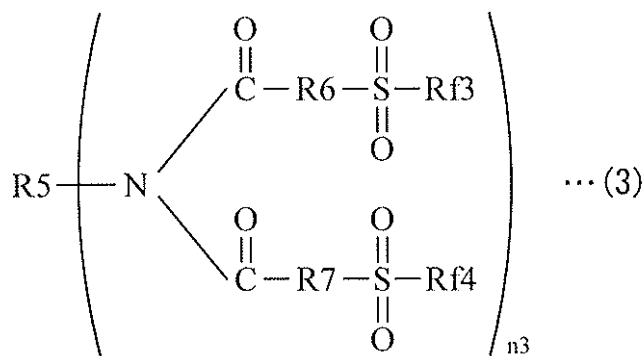
、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 1は、2以上の整数である。)

【化44】



(R 3は、n 2価の炭化水素基、n 2価の酸素含有炭化水素基、n 2価のハロゲン化炭化水素基およびn 2価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 4は、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 2は、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 2は、1以上の整数である。)

【化45】



(R 5は、n 3価の炭化水素基、n 3価の酸素含有炭化水素基、n 3価のハロゲン化炭化水素基およびn 3価のハロゲン化酸素含有炭化水素基のうちのいずれかである。R 6およびR 7のそれぞれは、2価の炭化水素基および2価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。R f 3およびR f 4のそれぞれは、ハロゲン基および1価のハロゲン化炭化水素基のうちのいずれかである。n 3は、1以上の整数である。)

(18)

上記(1)ないし(16)のいずれかに記載の二次電池と、
前記二次電池の動作を制御する制御部と、
前記制御部の指示に応じて前記二次電池の動作を切り換えるスイッチ部と
を備えた、電池パック。

(19)

上記(1)ないし(16)のいずれかに記載の二次電池と、
前記二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
前記駆動力に応じて駆動する駆動部と、
前記二次電池の動作を制御する制御部と
を備えた、電動車両。

(20)

上記(1)ないし(16)のいずれかに記載の二次電池と、
前記二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、
前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
を備えた、電力貯蔵システム。

(21)

上記(1)ないし(16)のいずれかに記載の二次電池と、
前記二次電池から電力を供給される可動部と
を備えた、電動工具。

(22)

10

20

30

40

50

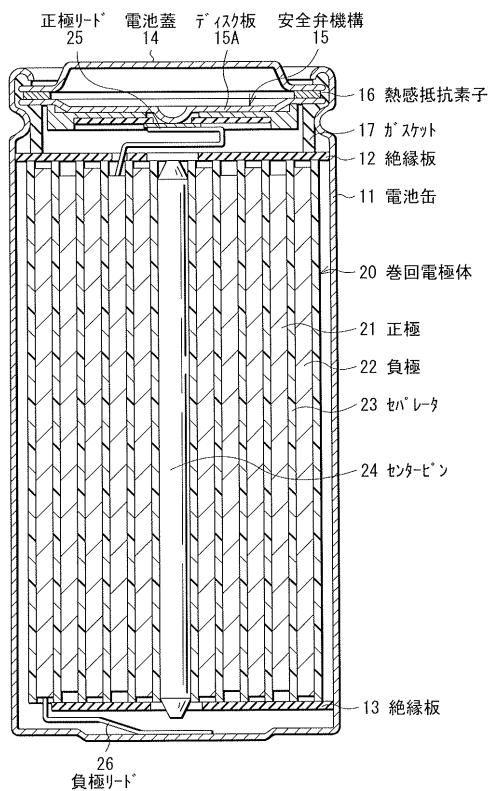
上記（１）ないし（１６）のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、電子機器。

【符号の説明】

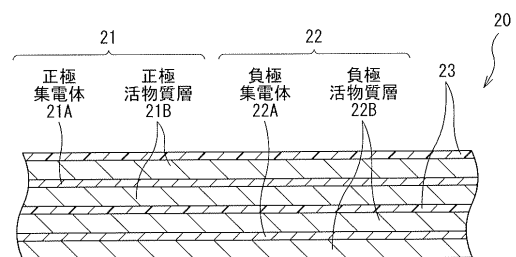
【０４５９】

１１…電池缶、２０，３０…巻回電極体、２１，３３…正極、２１Ａ，３３Ａ…正極集電体、２１Ｂ，３３Ｂ…正極活物質層、２２，３４…負極、２２Ａ，３４Ａ…負極集電体、２２Ｂ，３４Ｂ…負極活物質層、２３，３５…セパレータ、３６…電解質層、４０…外装部材。

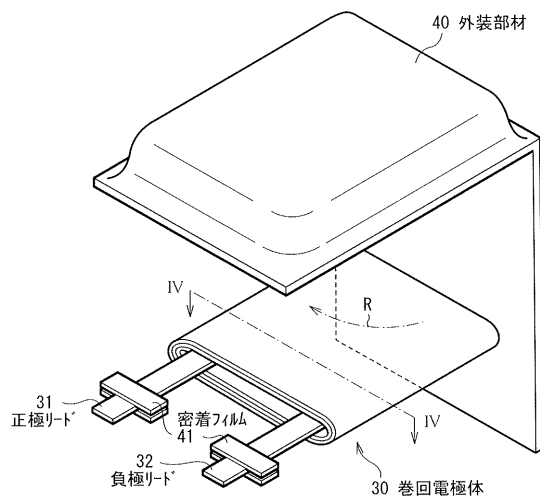
【図１】



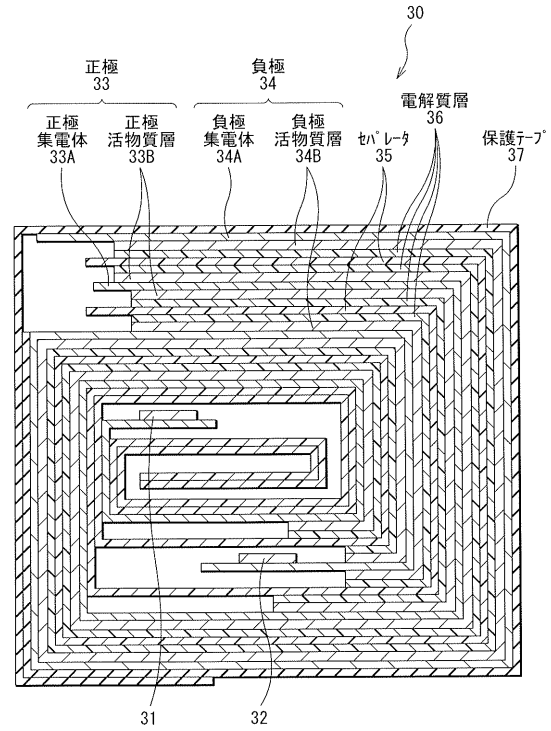
【図２】



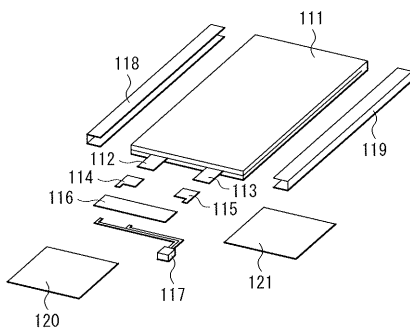
【図 3】



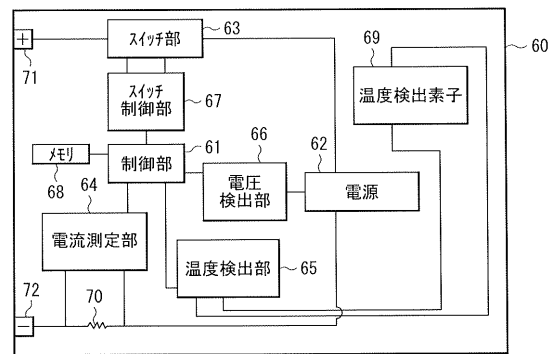
【図 4】



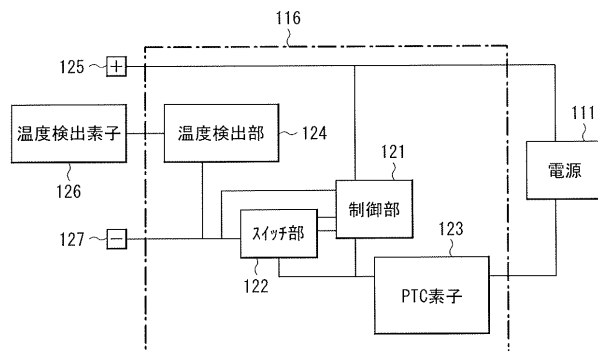
【図 5】



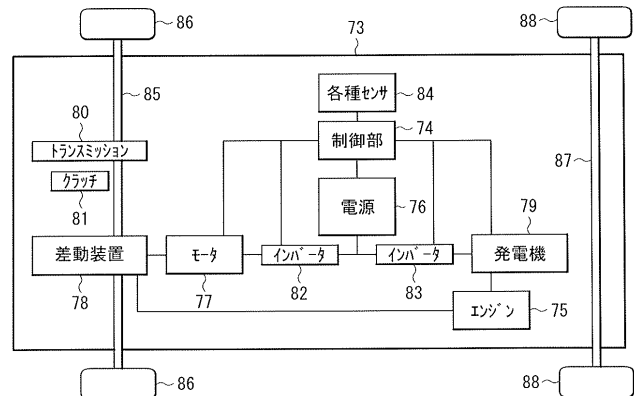
【図 7】



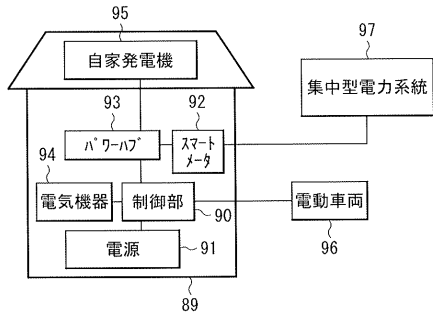
【図 6】



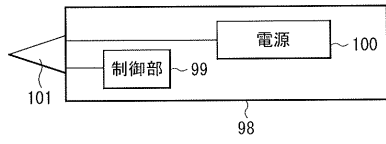
【図 8】



【图 9】



【 図 1 0 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>C 0 7 C 309/84</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 M	10/48	3 0 1
<i>C 0 7 C 317/44</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 M	10/44	P
<i>C 0 7 C 309/80</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C	309/84	
<i>C 0 7 C 317/24</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C	317/44	
		C 0 7 C	309/80	
		C 0 7 C	317/24	

F ターム (参考) 5H029 AJ07 AK03 AL07 AM05 AM07 BJ02 BJ04 BJ14 CJ02 CJ03
 CJ08 CJ22 DJ09 EJ11 HJ01 HJ02 HJ10
 5H030 AA03 AA04 AA10 AS02 AS08 AS11 BB09 BB10 FF22 FF43
 FF44
 5H040 AA36 AA40 AS02 AS07 AS12 AT01 AT04 AT06 AY08 CC33
 DD06 DD08 JJ06 LL06 NN05