(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月28日(28.12.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/248829 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/021489

(22) 国際出願日： 2023年6月9日(09.06.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-101213 2022年6月23日(23.06.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 吉村 謙太郎 (YOSHIMURA Kentaro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人つばさ国際特許事務所 (TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒1600022 東京都新宿区新宿１丁目１５番９号さわだビル３階 Tokyo (JP).

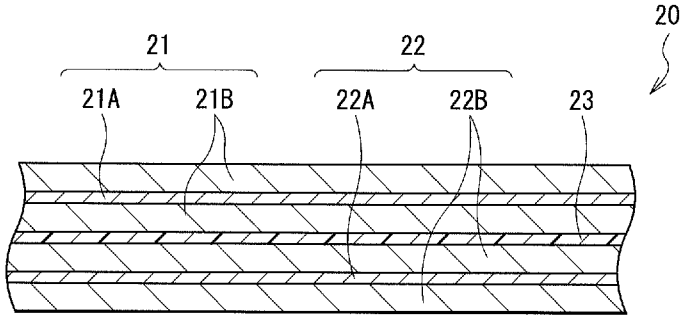
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,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

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

(54) **Title:** ELECTROLYTE SOLUTION FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 二次電池用電解液および二次電池

図2



(57) **Abstract:** A secondary battery according to the present invention comprises: a positive electrode; a negative electrode; and an electrolyte solution which contains a triple bond compound and a fluorophosphate salt. The triple bond compound contains at least one of a compound represented by formula (1) and a compound represented by formula (2). The fluorophosphate salt contains at least one of a compound represented by formula (3) and a compound represented by formula (4).

(57) 要約: 二次電池は、正極と、負極と、三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を含む電解液とを備える。三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む。フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む。

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池用電解液および二次電池

技術分野

[0001]　本技術は、二次電池用電解液および二次電池に関する。

背景技術

[0002]　携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解液（二次電池用電解液）を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

[0003]　具体的には、活性水素を有していないアルキニル基またはアルキニレン基を有する酸素含有脂肪族化合物が電解液に含有されている（例えば、特許文献１参照。）。また、炭素間三重結合を有する化合物が電解液に含有されている（例えば、特許文献２参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００１－２５６９９５号公報

特許文献2：特表２０１９－５２０６８７号公報

発明の概要

[0005]　二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

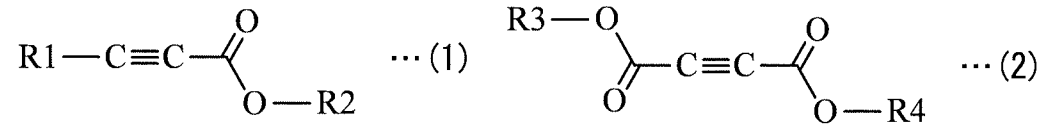
[0006]　優れた電池特性を得ることが可能である二次電池用電解液および二次電池が望まれている。

[0007]　本技術の一実施形態の二次電池用電解液は、三重結合化合物をおよびフルオロリン酸塩を含むものである。三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む。フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）で表される化合

物のうちの少なくとも一方を含む。

[0008] [化1]

化1



（Ｒ１～Ｒ４のそれぞれは、アルキル基である。）

[0009] $M1PF_2O_2$ ・・・（３）

（Ｍ１は、アルカリ金属元素である。）

[0010] $M2_2PFO_3$ ・・・（４）

（Ｍ２は、アルカリ金属元素である。）

[0011] 本技術の一実施形態の二次電池用は、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一実施形態の二次電池用電解液の構成と同様の構成を有するものである。

[0012] 本技術の一実施形態の二次電池用電解液または二次電池によれば、その二次電池用電解液が三重結合化合物をおよびフルオロリン酸塩を含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。

[0013] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す断面図である。

[図2]図１に示した電池素子の構成を表す断面図である。

[図3]変形例１における二次電池の構成を表す断面図である。

[図4]二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

１．二次電池用電解液
１－１．構成
１－２．製造方法
１－３．作用および効果
２．二次電池
２－１．構成
２－２．動作
２－３．製造方法
２－４．作用および効果
３．変形例
４．二次電池の用途

[0016] ＜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（以下、単に「電解液」と呼称する。）に関して説明する。

[0017] ＜１－１．構成＞

ここで説明する電解液は、電気化学デバイスである二次電池に用いられる液状の電解質である。ただし、電解液は、二次電池以外の他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の電気化学デバイスの具体例は、キャパシタなどである。

[0018] ［三重結合化合物］

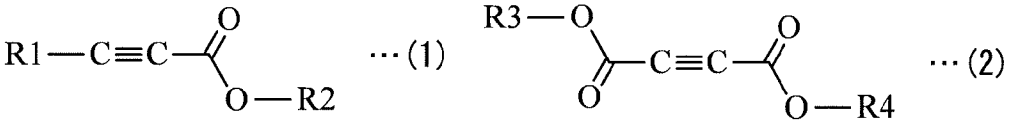
電解液は、三重結合化合物のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでおり、その三重結合化合物は、炭素間三重結合（－Ｃ≡Ｃ－）を有する化合物である。

[0019] 具体的には、三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）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。すなわち、三重結合化合物は、式（１）に示した化合物および式（２）に示した化合物のうちのいずれか一方だけを含んでいてもよいし、その式（１）に示した化合物および式（２）に示した化合物の双方を含んでいてもよい。

[0020] 以下では、式（１）に示した化合物を「第１三重結合化合物」と呼称すると共に、式（２）に示した化合物を「第２三重結合化合物」と呼称する。

[0021] [化2]

化2



（Ｒ１～Ｒ４のそれぞれは、アルキル基である。）

[0022] 電解液が三重結合化合物を含んでいるのは、その電解液を用いた二次電池において、充放電が繰り返されても放電容量の減少が抑制されるからである。

[0023] 詳細には、三重結合化合物と後述するフルオロリン酸塩との相乗作用により、優れた電気化学的安定性を有する被膜が負極２２の表面に形成されるため、その被膜の電気化学的耐久性が向上する。この被膜は、後述するように、組み立て後の二次電池の安定化処理（初期の充放電処理）により、負極２２の表面に形成される。これにより、充放電が繰り返されても、負極２２の表面における電解液の分解反応が抑制されるため、放電容量の減少が抑制される。この場合には、充放電時において被膜の分解物が電解液中に滲み出すことも抑制される。

[0024] なお、上記した被膜は、負極２２の表面に形成されるだけでなく、正極２１の表面にも形成されてもよい。これにより、充放電を繰り返しても、正極２１の表面における電解液の分解反応が抑制されると共に、その正極２１の腐食も抑制される。

[0025] （第１三重結合化合物）

第１三重結合化合物は、式（１）から明らかなように、炭素間三重結合と共に１個の炭酸エステル基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ２）を有する化合物である。

[0026] Ｒ１およびＲ２のそれぞれの種類は、上記したように、アルキル基であれば、特に限定されない。この場合において、Ｒ１の種類とＲ２の種類とは、

互いに同じでもよいし、互いに異ってもよい。

[0027] なお、アルキル基の炭素数は、特に限定されない。また、アルキル基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。

[0028] アルキル基の具体例は、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。

[0029] 中でも、アルキル基の炭素数は、１～７であることが好ましい。アルキル基の炭素数が多くなりすぎないため、第１三重結合化合物の溶解性および相溶性が向上するからである。

[0030] （第２三重結合化合物）

第２三重結合化合物は、式（２）から明らかなように、炭素間三重結合と共に２個の炭酸エステル基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ３および－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ４）を有する化合物である。

[0031] Ｒ３およびＲ４に関する詳細は、上記したＲ１およびＲ２に関する詳細と同様である。また、アルキル基に関する詳細は、上記した通りである。すなわち、アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、１～７であることが好ましい。アルキル基の炭素数が多くなりすぎないため、第２三重結合化合物の溶解性および相溶性が向上するからである。

[0032] （具体例）

三重結合型化合物の具体例は、以下で説明する通りである。ただし、以下で説明する三重結合化合物の具体例は、あくまで一例であるため、その三重結合化合物の具体例は、以下で説明する化合物以外の化合物でもよい。

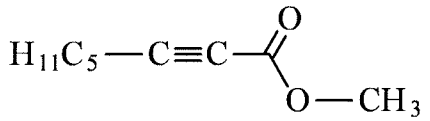
[0033] 第１三重結合化合物の具体例は、式（１－１）～式（１－１０）のそれぞれで表される化合物などである。

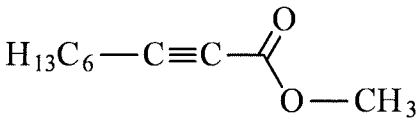
[0034] 詳細には、式（１－１）に示した化合物は、２－オクチン酸メチルである。式（１－２）に示した化合物は、２－ノニン酸メチルである。式（１－３）に示した化合物は、２－ヘキシン酸メチルである。式（１－４）に示した化合物は、２－ヘプチン酸メチルである。式（１－５）に示した化合物は、

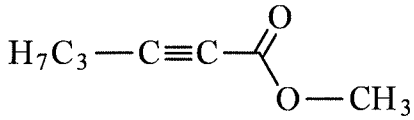
２－ペンチン酸エチルである。式（１－６）に示した化合物は、２－ブチン酸エチルである。式（１－７）に示した化合物は、２－デシン酸メチルである。式（１－８）に示した化合物は、２－ブチン酸メチルである。式（１－９）に示した化合物は、２－ヘプチン酸プロピルである。式（１－１０）に示した化合物は、２－ヘプチン酸ブチルである。

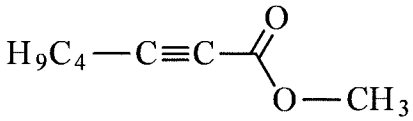
[0035] [化3]

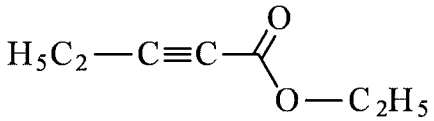
化3

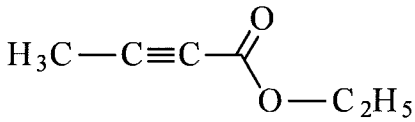

(1-1)

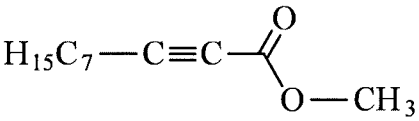

(1-2)

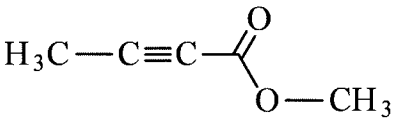

(1-3)

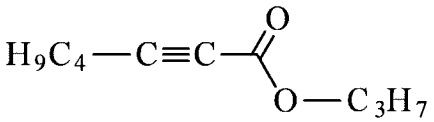

(1-4)

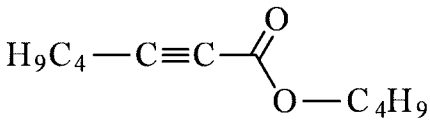

(1-5)


(1-6)


(1-7)


(1-8)


(1-9)

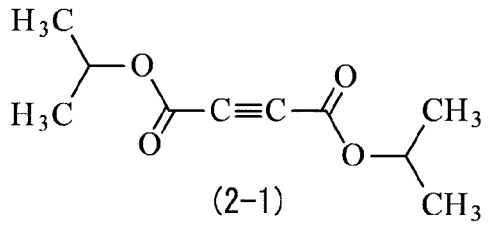

(1-10)

[0036] 第２三重結合化合物の具体例は、式（２－１）～式（２－８）のそれぞれで表される化合物などである。詳細には、式（２－１）に示した化合物は、２－ブチン二酸ジイソプロピルである。式（２－２）に示した化合物は、２－ブチン二酸ジプロピルである。式（２－３）に示した化合物は、２－ブチン二酸ジブチルである。式（２－４）に示した化合物は、２－ブチン二酸ジペンチルである。式（２－５）に示した化合物は、２－ブチン二酸ジヘキシ

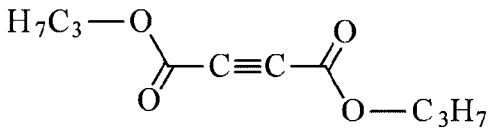
ルである。式（２－６）に示した化合物は、２－ブチン二酸ビス（２，２－ジメチルプロピル）である。式（２－７）に示した化合物は、２－ブチン二酸ジオクチルである。式（２－８）に示した化合物は、２－ブチン二酸ビス（２－エチルヘキシル）である。

[0037] [化4]

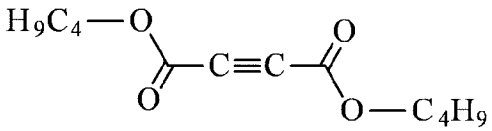
化4



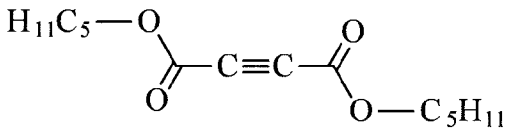
(2-1)



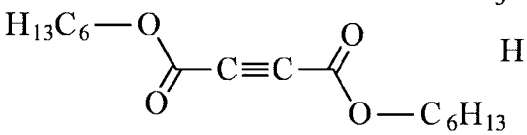
(2-2)



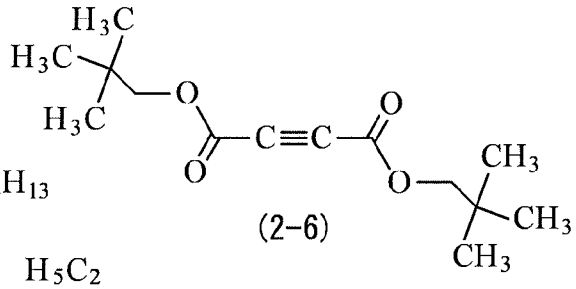
(2-3)



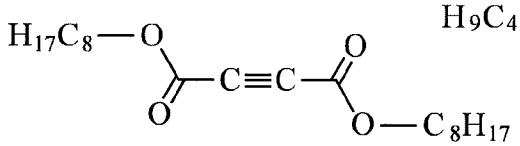
(2-4)



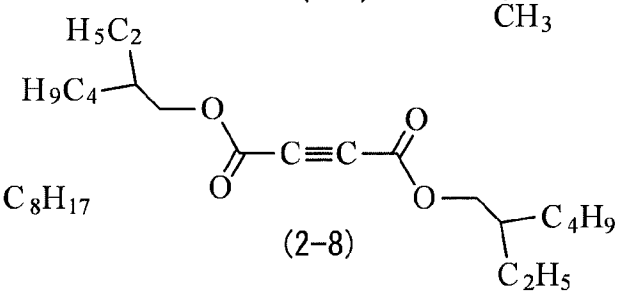
(2-5)



(2-6)



(2-7)



(2-8)

[0038] （含有量）

電解液における三重結合化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、０．０１重量％～５重量％であることが好ましい。負極２２の表面に形成される被膜の電気化学的耐久性が十分に向上するからである。

[0039] なお、電解液が第１三重結合化合物および第２三重結合化合物の双方を含

んでいる場合において、上記した電解液における三重結合化合物の含有量は、その電解液における第１三重結合化合物の含有量と電解液における第２三重結合化合物の含有量との和である。

[0040] 三重結合化合物の含有量を測定する場合には、電解液を分析することにより、三重結合化合物の含有量を算出する。なお、電解液を備えた二次電池を用いる場合には、その二次電池を解体することにより、電解液を回収する。

[0041] 電解液の分析方法は、特に限定されないが、具体的には、高周波誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法、核磁気共鳴分光法（ＮＭＲ）およびガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ－ＭＳ）などのうちのいずれか１種類または２種類以上である。

[0042] ［フルオロリン酸塩］

また、電解液は、フルオロリン酸塩のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでおり、そのフルオロリン酸塩は、フッ素（Ｆ）、リン（Ｐ）および酸素（Ｏ）を構成元素として含む塩である。

[0043] 具体的には、フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）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。すなわち、フルオロリン酸塩は、式（３）に示した化合物および式（４）に示した化合物のうちのいずれか一方だけを含んでいてもよいし、その式（３）に示した化合物および式（４）に示した化合物の双方を含んでいてもよい。

[0044] 以下では、式（３）に示した化合物を「第１フルオロリン酸塩」と呼称すると共に、式（４）に示した化合物を「第２フルオロリン酸塩」と呼称する。

[0045] $M1PF_2O_2$ ・・・（３）

（Ｍ１は、アルカリ金属元素である。）

[0046] $M2_2PFO_3$ ・・・（４）

（Ｍ２は、アルカリ金属元素である。）

[0047] 電解液がフルオロリン酸塩を含んでいるのは、上記したように、そのフルオロリン酸塩と三重結合化合物との相乗作用により、負極２２の表面に形成

される被膜の電気化学的耐久性が向上するからである。これにより、充放電が繰り返されても、負極２２の表面における電解液の分解反応が抑制されるため、放電容量の減少が抑制される。

[0048] なお、フルオロリン酸塩は、上記したように、負極２２の表面に被膜を形成する役割を果たす他、後述する電解質塩として役割を果たす場合もある。

[0049]（第１フルオロリン酸塩）

第１フルオロリン酸塩は、式（３）から明らかなように、いわゆるジフルオロリン酸塩である。

[0050] Ｍ１の種類は、上記したように、アルカリ金属元素であれば、特に限定されない。アルカリ金属元素の具体例は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどである。

[0051] 中でも、アルカリ金属元素は、リチウムであることが好ましい。二次電池がリチウムイオン二次電池である場合において、第１フルオロリン酸塩が電解質塩としても十分に機能するからである。

[0052]（第２フルオロリン酸塩）

第２フルオロリン酸塩は、式（４）から明らかなように、いわゆるモノフルオロリン酸塩である。

[0053] Ｍ２に関する詳細は、上記したＭ１に関する詳細と同様である。すなわち、アルカリ金属元素の種類は、特に限定されないが、中でも、リチウムであることが好ましい。二次電池がリチウムイオン二次電池である場合において、第２フルオロリン酸塩が電解質塩としても十分に機能するからである。

[0054]（具体例）

フルオロリン酸塩の具体例は、以下で説明する通りである。ただし、以下で説明するフルオロリン酸塩の具体例は、あくまで一連であるため、そのフルオロリン酸塩の具体例は、以下で説明する化合物以外の化合物でもよい。

[0055] 第１フルオロリン酸塩の具体例は、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸ナトリウムおよびジフルオロリン酸カリウムなどである。

[0056] 第２フルオロリン酸塩の具体例は、モノフルオロリン酸ジリチウム、モノ

フルオロリン酸ジナトリウムおよびモノフルオロリン酸ジカリウムなどである。

[0057]（含有量）

電解液におけるフルオロリン酸塩の含有量は、特に限定されないが、中でも、０．０１重量％～２重量％であることが好ましい。負極２２の表面に形成される被膜の電気化学的耐久性が十分に向上するからである。

[0058] なお、電解液が第１フルオロリン酸塩および第２フルオロリン酸塩の双方を含んでいる場合において、上記した電解液におけるフルオロリン酸塩の含有量は、その電解液における第１フルオロリン酸塩の含有量と電解液における第２フルオロリン酸塩の含有量との和である。

[0059] フルオロリン酸塩の含有量の測定手順に関する詳細は、上記した三重結合化合物の含有量の測定手順に関する詳細と同様である。

[0060]［溶媒］

なお、電解液は、さらに、溶媒を含んでいてもよい。この溶媒は、非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。

[0061] 非水溶媒は、エステル類およびエーテル類などであり、より具体的には、炭酸エステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などである。

[0062] 炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルなどである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどである。鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどである。

[0063] カルボン酸エステル系化合物は、鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、トリメチル酢酸エチル、酪酸メチルおよび酪酸エチルなどである。

[0064] ラクトン系化合物は、ラクトンなどである。ラクトンの具体例は、γ－ブ

チロラクトンおよびγ－バレロラクトンなどである。

[0065] なお、エーテル類は、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソランおよび１，４－ジオキサンなどでもよい。

[0066] ［電解質塩］

また、電解液は、さらに、電解質塩を含んでいてもよい。この電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩である。

[0067] 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$_4$）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＦＳＯ$_2$）$_2$）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$）、リチウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド（ＬｉＣ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＬｉＢ（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$）、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_2$（Ｃ$_2$Ｏ$_4$））、ジフルオロジ（オキサラト）ホウ酸リチウム（ＬｉＰＦ$_2$（Ｃ$_2$Ｏ$_4$）$_2$）、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_4$（Ｃ$_2$Ｏ$_4$））、モノフルオロリン酸リチウム（Ｌｉ$_2$ＰＦＯ$_3$）およびジフルオロリン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_2$Ｏ$_2$）などである。

[0068] 電解質塩の含有量は、特に限定されないが、具体的には、溶媒に対して０．３ｍｏｌ／ｋｇ～３．０ｍｏｌ／ｋｇである。高いイオン伝導性が得られるからである。

[0069] ［添加剤］

なお、電解液は、さらに、添加剤のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。

[0070] （不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステル）

具体的には、添加剤は、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいる。電解液の電気化学的安定性が向上するからである。これ

により、充放電時において電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。

[0071] 不飽和環状炭酸エステルは、不飽和炭素結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルである。不飽和炭素結合の数は、特に限定されないため、１個だけでもよいし、２個以上でもよい。

[0072] この不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物、炭酸ビニルエチレン系化合物および炭酸メチレンエチレン系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。

[0073] 炭酸ビニレン系化合物は、炭酸ビニレン型の構造を有する不飽和環状炭酸エステルである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、炭酸ビニレン（１，３－ジオキソール－２－オン）、炭酸メチルビニレン（４－メチル－１，３－ジオキソール－２－オン）、炭酸エチルビニレン（４－エチル－１，３－ジオキソール－２－オン）、４，５－ジメチル－１，３－ジオキソール－２－オン、４，５－ジエチル－１，３－ジオキソール－２－オン、４－フルオロ－１，３－ジオキソール－２－オンおよび４－トリフルオロメチル－１，３－ジオキソール－２－オンなどである。

[0074] 炭酸ビニルエチレン系化合物は、炭酸ビニルエチレン型の構造を有する不飽和環状炭酸エステルである。炭酸ビニルエチレン系化合物の具体例は、炭酸ビニルエチレン（４－ビニル－１，３－ジオキソラン－２－オン）、４－メチル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－エチル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－ｎ－プロピル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン－２－オン、５－メチル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，４－ジビニル－１，３－ジオキソラン－２－オンおよび４，５－ジビニル－１，３－ジオキソラン－２－オンなどである。

[0075] 炭酸メチレンエチレン系化合物は、炭酸メチレンエチレン型の構造を有する不飽和環状炭酸エステルである。炭酸メチレンエチレン系化合物の具体例は、炭酸メチレンエチレン（４－メチレン－１，３－ジオキソラン－２－オン）、４，４－ジメチル－５－メチレン－１，３－ジオキソラン－２－オン

および４，４－ジエチル－５－メチレン－１，３－ジオキソラン－２－オンなどである。ここでは、炭酸メチレンエチレン系化合物として、１個のメチレン基だけを有する化合物を例示したが、その炭酸メチレンエチレン系化合物は、２個以上のメチレン基を有していてもよい。

[0076] なお、不飽和炭素結合を含む環状炭酸エステルは、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのいずれかには該当せずに、不飽和環状炭酸エステルに該当することとする。

[0077] フッ素化環状炭酸エステルは、フッ素を構成元素として含む環状炭酸エステルである。フッ素の数は、特に限定されないため、１個だけでもよいし、２個以上でもよい。すなわち、フッ素化環状炭酸エステルは、環状炭酸エステルのうちの１個または２個以上の水素がフッ素により置換された化合物である。

[0078] フッ素化環状炭酸エステルの具体例は、フルオロ炭酸エチレン（４－フルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン）およびジフルオロ炭酸エチレン（４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－２－オン）などである。

[0079] なお、フッ素を構成元素として含む環状炭酸エステルは、不飽和環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのいずれかには該当せずに、フッ素化環状炭酸エステルに該当することとする。

[0080] シアノ化環状炭酸エステルは、シアノ基を含む環状炭酸エステルである。シアノ基の数は、特に限定されないため、１個だけでもよいし、２個以上でもよい。すなわち、シアノ化環状炭酸エステルは、環状炭酸エステルのうちの１個または２個以上の水素がシアノ基により置換された化合物である。

[0081] シアノ化環状炭酸エステルの具体例は、シアノ炭酸エチレン（４－シアノ－１，３－ジオキソラン－２－オン）およびジシアノ炭酸エチレン（４，５－ジシアノ－１，３－ジオキソラン－２－オン）などである。

[0082] なお、シアノ基を含む環状炭酸エステルは、不飽和環状炭酸エステルおよびフッ素化環状炭酸エステルのいずれかには該当せずに、シアノ化環状炭酸エステルに該当することとする。

[0083] （スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミド）

また、添加剤は、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミドのうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいる。電解液の電気化学的安定性が向上するからである。これにより、充放電時において電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。

[0084] スルホン酸エステルの具体例は、１，３－プロパンスルトン、１－プロペン－１，３－スルトン、１，４－ブタンスルトン、２，４－ブタンスルトンおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。

[0085] 硫酸エステルの具体例は、１，３，２－ジオキサチオラン２，２－ジオキシド、１，３，２－ジオキサチアン２，２－ジオキシド、４－メチルスルホニルオキシメチル－２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオランなどである。

[0086] 亜硫酸エステルの具体例は、１，３－プロパンスルトン、１－プロペン－１，３－スルトン、１，４－ブタンスルトン、２，４－ブタンスルトンおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。亜硫酸エステルの具体例は、１，３，２－ジオキサチオラン２－オキシドおよび４－メチル－１，３，２－ジオキサチオラン２－オキシドなどである。

[0087] ジカルボン酸無水物の具体例は、１，４－ジオキサン－２，６－ジオン、コハク酸無水物およびグルタル酸無水物などである。

[0088] ジスルホン酸無水物の具体例は、１，２－エタンジスルホン酸無水物、１，３－プロパンジジスルホン酸無水物およびヘキサフルオロ１，３－プロパンジスルホン酸無水物などである。

[0089] スルホン酸カルボン酸無水物の具体例は、２－スルホ安息香酸無水物および２，２－ジオキソオキサチオラン－５－オンなどである。

[0090] スルホ安息香酸イミドの具体例は、ｏ－スルホベンズイミドおよびＮ－メチルサッカリンなどである。

[0091]（ニトリル化合物）

また、添加剤は、ニトリ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。電解液の電気化学的安定性が向上するからである。これにより、充放電時において電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。この場合には、電解液の分解反応に起因するガスの発生も抑制される。

[0092] このニトリル化合物は、１個または２個以上のシアノ基（－ＣＮ）を含む化合物である。ニトリル化合物の具体例は、オクタンニトリル、ベンゾニトリル、フタロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、セバコニトリル、１，３，６－ヘキサントリカルボニトリル、３，３’－オキシジプロピオニトリル、３－ブトキシプロピオニトリル、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル、１，２，２，３－テトラシアノプロパン、テトラシアノプロパン、フマロニトリル、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタン、シクロペンタンカルボニトリル、１，３，５－シクロヘキサントリカルボニトリルおよび１，３－ビス（ジシアノメチリデン）インダンなどである。

[0093] ただし、上記したシアノ化環状炭酸エステルは、ここで説明したニトリル化合物から除かれる。

[0094]＜１－２．製造方法＞

電解液を製造する場合には、溶媒に電解質塩を添加したのち、その溶媒に三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を添加する。これにより、溶媒中において電解質塩、三重結合化合物およびフルオロリン酸塩のそれぞれが溶解または分散されるため、電解液が調製される。

[0095]＜１－３．作用および効果＞

この電解液によれば、その電解液が三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を含んでいる。この三重結合化合物は、第１三重結合化合物および第２三

重結合化合物のうちの一方または双方を含んでいると共に、フルオロリン酸塩は、第１フルオロリン酸塩および第２フルオロリン酸塩のうちの一方または双方を含んでいる。

[0096] この場合には、上記したように、電解液を用いた二次電池において、三重結合化合物とフルオロリン酸塩との相乗作用により、優れた電気化学的耐久性を有する被膜が負極２２の表面に形成される。これにより、充放電が繰り返されても、負極２２の表面における電解液の分解反応が抑制されるため、放電容量の減少が抑制される。よって、充放電が繰り返されても高い放電容量が得られるため、優れた電池特性を得ることができる。

[0097] 特に、三重結合化合物に関する式（１）および式（２）のそれぞれにおいてアルキル基の炭素数が１～７であれば、その三重結合化合物の溶解性および相溶性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0098] また、フルオロリン酸塩に関する式（３）および式（４）のそれぞれにおいてアルカリ金属元素がリチウムであれば、二次電池がリチウムイオン二次電池である場合においてフルオロリン酸塩が電解質塩としても十分に機能するため、より高い効果を得ることができる。

[0099] また、電解液における三重結合化合物の含有量が０．０１重量％～５重量％であれば、負極２２の表面に形成される被膜の電気化学的耐久性が十分に向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0100] また、電解液におけるフルオロリン酸塩の含有量が０．０１重量％～２重量％であれば、負極２２の表面に形成される被膜の電気化学的耐久性が十分に向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0101] また、電解液が不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいれば、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。

[0102] また、電解液がスルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およ

びスルホ安息香酸イミドのうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいれば、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。

[0103] ＜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。

[0104] ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に電解液を備えている。

[0105] この二次電池では、負極の充電容量が正極の放電容量よりも大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きくなるように設定されている。充電途中において負極の表面に電極反応物質が析出することを防止するためである。

[0106] 電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。

[0107] 以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池である。このリチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

[0108] ＜２－１．構成＞

図１は、二次電池の断面構成を表していると共に、図２は、図１に示した電池素子２０の断面構成を表している。

[0109] この二次電池は、図１および図２に示したように、主に、電池缶１１と、一対の絶縁板１２，１３と、電池素子２０と、正極リード２５と、負極リード２６とを備えている。ここで説明する二次電池は、円筒状の電池缶１１の内部に電池素子２０が収納されている円筒型の二次電池である。

[0110] ［電池缶］

電池缶１１は、図１に示したように、電池素子２０などを収納する収納部

材である。この電池缶１１は、開放された一端部および閉塞された他端部を有しているため、中空の構造を有している。また、電池缶１１は、鉄、アルミニウム、鉄合金およびアルミニウム合金などの金属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。なお、電池缶１１の表面には、ニッケルなどの金属材料が鍍金されていてもよい。

[0111] 電池缶１１の開放された一端部には、電池蓋１４、安全弁機構１５および熱感抵抗素子（ＰＴＣ素子）１６がガスケット１７を介して加締められている。これにより、電池缶１１は、電池蓋１４により密閉されている。ここでは、電池蓋１４は、電池缶１１の形成材料と同様の材料を含んでいる。安全弁機構１５およびＰＴＣ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、ＰＴＣ素子１６を介して電池蓋１４と電気的に接続されている。ガスケット１７は、絶縁性材料を含んでおり、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。

[0112] この安全弁機構１５では、内部短絡および外部加熱などに起因して電池缶１１の内圧が一定以上に到達すると、ディスク板１５Ａが反転するため、電池蓋１４と電池素子２０との電気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、ＰＴＣ素子１６の電気抵抗は、温度の上昇に応じて増加する。

[0113] ［絶縁板］

絶縁板１２，１３は、図１に示したように、電池素子２０を介して互いに対向するように配置されている。これにより、電池素子２０は、絶縁板１２，１３により挟まれている。

[0114] ［電池素子］

電池素子２０は、図１および図２に示したように、正極２１と、負極２２と、セパレータ２３と、電解液（図示せず）とを含む発電素子である。

[0115] この電池素子２０は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、正極２１および負極２２は、セパレータ２３を介して互いに積層されていると共に、そのセパレータ２３を介して互いに対向しながら巻回されている。電池素子２

０の巻回中心に設けられている巻回中心空間２０Ｓには、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は省略されてもよい。

[0116]（正極）

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

[0117] 正極集電体２１Ａは、正極活物質層２１Ｂが設けられる一対の面を有している。この正極集電体２１Ａは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。

[0118] 正極活物質層２１Ｂは、リチウムを吸蔵放出可能である正極活物質のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層２１Ｂは、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。正極活物質層２１Ｂの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などである。

[0119] ここでは、正極活物質層２１Ｂは、正極集電体２１Ａの両面に設けられているため、正極２１は、２個の正極活物質層２１Ｂを含んでいる。ただし、ただし、正極活物質層２１Ｂは、正極２１が負極２２に対向する側において正極集電体２１Ａの片面だけに設けられているため、正極２１は、１個の正極活物質層２１Ｂだけを含んでいてもよい。

[0120] 正極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム含有化合物などである。このリチウム含有化合物は、リチウムと共に１種類または２種類以上の遷移金属元素を構成元素として含む化合物であり、さらに、１種類または２種類以上の他元素を構成元素として含んでいてもよい。他元素の種類は、リチウムおよび遷移金属元素のそれぞれ以外の元素であれば、特に限定されないが、具体的には、長周期型周期表中の２族～１５族に属する元素である。リチウム含有化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などである。

[0121] 酸化物の具体例は、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$および$LiMn_2O_4$などである。リン酸化

合物の具体例は、ＬｉＦｅＰＯ$_4$、ＬｉＭｎＰＯ$_4$およびＬｉＦｅ$_{0.5}$Ｍｎ$_{0.5}$ＰＯ$_4$などである。

[0122] 正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物など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る。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0123] 正極導電剤は、炭素材料などの導電性材料のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでおり、その炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。ただし、導電性材料は、金属材料および高分子化合物などでもよい。

[0124]（負極）

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

[0125] 負極集電体２２Ａは、負極活物質層２２Ｂが設けられる一対の面を有している。この負極集電体２２Ａは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。

[0126] 負極活物質層２２Ｂは、リチウムを吸蔵放出可能である負極活物質のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層２２Ｂは、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。負極活物質層２２Ｂの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちのいずれか１種類または２種類以上である。

[0127] ここでは、負極活物質層２２Ｂは、負極集電体２２Ａの両面に設けられているため、負極２２は、２個の負極活物質層２２Ｂを含んでいる。ただし、ただし、負極活物質層２２Ｂは、負極２２が正極２１に対向する側において負極集電体２２Ａの片面だけに設けられているため、負極２２は、１個の負

極活物質層２２Ｂだけを含んでいてもよい。

[0128] 負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料などである。高いエネルギー密度が得られるからである。

[0129] 炭素材料の具体例は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛（天然黒鉛および人造黒鉛）などである。

[0130] 金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか１種類または２種類以上を構成元素として含む材料であり、その金属元素および半金属元素の具体例は、ケイ素およびスズなどである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの２種類以上の混合物でもよいし、それらの２種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、$TiSi_2$およびSiO_x（$0<x\leqq2$、または$0.2<x<1.4$）などである。

[0131] 負極結着剤に関する詳細は、正極結着剤に関する詳細と同様であると共に、負極導電剤に関する詳細は、正極導電剤に関する詳細と同様である。

[0132]（セパレータ）

セパレータ２３は、図２に示したように、正極２１と負極２２との間に介在している絶縁性の多孔質膜であり、その正極２１と負極２２との接触（短絡）を防止しながらリチウムイオンを通過させる。このセパレータ２３は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0133]（電解液）

電解液は、正極２１、負極２２およびセパレータ２３のそれぞれに含浸されており、上記した構成を有している。すなわち、電解液は、三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を含んでいる。

[0134]［正極リードおよび負極リード］

正極リード２５は、図１および図２に示したように、正極２１の正極集電体２１Ａに接続されており、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、安全弁機構１５を介して電池蓋１４と電気的に接続されている。

[0135] 負極リード２６は、図１および図２に示したように、負極２２の負極集電体２２Ａに接続されており、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、電池缶１１と電気的に接続されている。

[0136] ＜２－２．動作＞

二次電池は、以下のように動作する。

[0137] 充電時には、電池素子２０において、正極２１からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極２２に吸蔵される。一方、放電時には、電池素子２０において、負極２２からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極２１に吸蔵される。これらの充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

[0138] ＜２－３．製造方法＞

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

[0139] ［正極の作製］

最初に、正極活物質、正極結着剤および正極導電剤を互いに混合させることにより、正極合剤とする、続いて、溶媒に正極合剤を投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。この溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。続いて、正極集電体２１Ａの両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層２１Ｂを形成する。続いて、ロールプレス機などを用いて正極活物質層２１Ｂを圧縮成型してもよい。最後に、正極活物質層２１Ｂを加熱してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体２１Ａの両面に正極活物質層２１Ｂが形成されるため、正極２１が作製される。

[0140] ［負極の作製］

上記した正極２１の作製手順と同様の手順により、負極２２を形成する。

具体的には、最初に、負極活物質、負極結着剤および負極導電剤が互いに混合された混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。続いて、負極集電体２２Ａの両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層２２Ｂを形成する。こののち、負極活物質層２２Ｂを圧縮成型してもよい。これにより、負極集電体２２Ａの両面に負極活物質層２２Ｂが形成されるため、負極２２が作製される。

[0141] ［二次電池の組み立て］

最初に、溶接法などの接合法を用いて、正極２１の正極集電体２１Ａに正極リード２５を接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極２２の負極集電体２２Ａに負極リード２６を接続させる。続いて、セパレータ２３を介して正極２１および負極２２を互いに積層させたのち、その正極２１、負極２２およびセパレータ２３を巻回させることにより、巻回中心空間２０Ｓを有する巻回体（図示せず）を作製する。この巻回体は、正極２１、負極２２およびセパレータ２３のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子２０の構成と同様の構成を有している。続いて、巻回体の巻回中心空間２０Ｓにセンターピン２４を挿入する。

[0142] 続いて、絶縁板１２，１３により巻回体が挟まれた状態において、電池缶１１の内部に巻回体および絶縁板１２，１３を収納する。この場合には、溶接法などの接合法を用いて正極リード２５を安全弁機構１５に接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて負極リード２６を電池缶１１に接続させる。続いて、電池缶１１の内部に電解液を注入することにより、その電解液を巻回体に含浸させる。これにより、正極２１、負極２２およびセパレータ２３のそれぞれに電解液が含浸されるため、電池素子２０が作製される。

[0143] 最後に、電池缶１１の内部に電池蓋１４、安全弁機構１５およびＰＴＣ素子１６を収納したのち、ガスケット１７を介して電池缶１１を加締める。これにより、電池缶１１に電池蓋１４、安全弁機構１５およびＰＴＣ素子１６が固定されると共に、その電池缶１１の内部に電池素子２０が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

[0144] ［二次電池の安定化］

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

[0145] ＜２－４．作用および効果＞

この二次電池によれば、その二次電池が電解液を備えており、その電解液が上記した構成を有している。この場合には、上記した理由により、充放電が繰り返されても、負極２２の表面における電解液の分解反応が抑制されるため、放電容量の減少が抑制される。よって、優れた電池特性を得ることができる。

[0146] 特に、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0147] ＜３．変形例＞

上記した二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例のうちの任意の２種類以上は、互いに組み合わされてもよい。

[0148] ［変形例１］

図３は、変形例１における二次電池の断面構成を表しており、より具体的には、負極２２に含まれている負極活物質２２０の断面構成を拡大して模式的に示している。ここで説明する二次電池は、負極活物質２２０を含んでいることを除いて、既に説明した二次電池の構成と同様の構成を有している。

[0149] 負極活物質層２２Ｂは、図３に示したように、複数の粒子状である負極活物質（負極活物質２２０）を含んでおり、その負極活物質２２０は、中心部２２１および被覆部２２２を含んでいる。ただし、図３では、１個の負極活物質２２０だけを示している。

[0150] 中心部２２１は、リチウムを吸蔵放出可能である材料のうちのいずれか１

種類または２種類以上を含んでおり、その材料は、上記した炭素材料および金属系材料などを含んでいる。

[0151] 被覆部２２２は、中心部２２１の表面を被覆している。ただし、被覆部２２２は、中心部２２１の表面のうちの全体を被覆していてもよいし、その中心部２２１の表面のうちの一部だけを被覆していてもよい。後者の場合には、互いに離隔された複数の場所において、複数の被覆部２２２が中心部２２１の表面を被覆していてもよい。

[0152] この被覆部２２２は、二次電池の製造工程において、組み立て後の二次電池に安定化処理（初期の充放電）を施すことにより形成されている。この安定化処理では、反応性を有する中心部２２１の表面を被覆するように被覆部２２２が形成されるため、その被覆部２２２を利用して中心部２２１の表面の反応性が低下する。これにより、負極活物質２２０の表面の反応性が低下するため、その負極活物質２２０の表面における電解液の分解反応が抑制される。よって、その後の充放電時においても電解液の分解反応が抑制されるため、その二次電池の状態が電気化学的に安定化する。

[0153] なお、安定化処理では、上記したように、中心部２２１の表面に被覆部２２２が形成されるだけでなく、正極活物質の表面にも被膜が形成される場合もある。正極活物質の表面における電解液の分解反応も抑制されるからである。

[0154] 特に、被覆部２２２は、ニッケルを構成元素として含んでいる。被覆部２２２中におけるニッケルの状態は、特に限定されないため、単体でもよいし、化合物でもよいし、合金でもよいし、それらの２種類以上でもよい。

[0155] 被覆部２２２がニッケルを構成元素として含んでいるのは、その被覆部２２２の物理的強度が向上するため、充放電が繰り返されても被覆部２２２が維持されやすくなるからである。これにより、電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。

[0156] なお、被覆部２２２にニッケルを構成元素として含有させる方法、言い替えればニッケルの供給源は、特に限定されない。

[0157] 具体的には、ニッケルの供給源として正極２１を用いる場合には、正極活物質層２１Ｂは、さらに、ニッケル粉を含んでいてもよい。このニッケル粉は、いわゆる粉末状のニッケルである。正極活物質層２１Ｂ中におけるニッケル粉の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

[0158] この場合には、正極合剤にさらにニッケル粉を添加することを除いて同様の手順により、正極２１を作製する。

[0159] または、ニッケルの供給源として電解液を用いる場合には、その電解液は、さらに、ニッケ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てもよい。このニッケルは、ニッケルを構成元素として含む化合物である。ニッケル化合物の種類は、特に限定されないが、具体的には、酢酸ニッケルなどである。電解液中におけるニッケル化合物の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

[0160] この場合には、溶媒にさらにニッケル化合物を添加することを除いて同様の手順により、電解液を調製する。

[0161] もちろん、ここではニッケルの供給源として正極２１および電解液のうちのいずれかを用いる場合に関して説明したが、そのニッケルの供給源として正極２１および電解液の双方を用いてもよい。

[0162] この場合には、被覆部２２２がニッケルを構成元素として含んでいるため、その被覆部２２２の物理的強度がより向上する。これにより、充放電が繰り返されても、電解液の分解反応がより抑制されるため、放電容量の減少がより抑制される。よって、より高い効果を得ることができる。

[0163] ［変形例２］

二次電池の電池構造が円筒型である場合に関して説明した。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、電池構造の種類は、特に限定されないため、ラミネートフィルム型、角型、コイン型およびボタン型などでもよい。

[0164] ［変形例３］

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

。

[0165] 具体的には、積層型のセパレータは、一対の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極２１および負極２２のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子２０の位置ずれ（巻きずれ）が抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応などが発生しても、二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。ポリフッ化ビニリデンなどは、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。

[0166] なお、多孔質膜および高分子化合物層のうちの一方または双方は、複数の絶縁性粒子のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいてもよい。二次電池の発熱時において複数の絶縁性粒子が放熱を促進させるため、その二次電池の安全性（耐熱性）が向上するからである。絶縁性粒子は、無機材料および樹脂材料のうちの一方または双方を含んでいる。無機材料の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどである。樹脂材料の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などである。

[0167] 積層型のセパレータを作製する場合には、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、多孔質膜の片面または両面に前駆溶液を塗布する。この場合には、必要に応じて、前駆溶液に複数の絶縁性粒子を添加してもよい。

[0168] この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極２１と負極２２との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の安全性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0169] ［変形例４］

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

[0170] 電解質層を用いた電池素子２０では、セパレータ２３および電解質層を介して正極２１および負極２２が互いに積層されていると共に、その正極２１、負極２２、セパレータ２３および電解質層が巻回されている。この電解質層は、正極２１とセパレータ２３との間に介在していると共に、負極２２とセパレータ２３との間に介在している。

[0171] 具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、正極２１および負極２２のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

[0172] この電解質層を用いた場合においても、正極２１と負極２２との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止されるため、より高い効果を得ることができる。

[0173] ＜４．二次電池の用途＞

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

[0174] 二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。電子機器などに搭載される電池パックである。ペースメーカおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積し

ておく家庭用または産業用のバッテリシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、１個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

[0175] 電池パックは、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、駆動用電源として二次電池を用いて作動（走行）する車両であり、その二次電池以外の他の駆動源を併せて備えたハイブリッド自動車でもよい。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に蓄積された電力を利用して、家庭用の電気製品などを使用可能である。

[0176] ここで、二次電池の適用例の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する適用例の構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。

[0177] 図４は、電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、１個の二次電池を用いた電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。

[0178] この電池パックは、図４に示したように、電源５１と、回路基板５２とを備えている。この回路基板５２は、電源５１に接続されていると共に、正極端子５３、負極端子５４および温度検出端子５５を含んでいる。

[0179] 電源５１は、１個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子５３に接続されていると共に、負極リードが負極端子５４に接続されている。この電源５１は、正極端子５３および負極端子５４を介して外部と接続可能であるため、充放電可能である。回路基板５２は、制御部５６と、スイッチ５７と、ＰＴＣ素子５８と、温度検出部５９とを含んでいる。ただし、ＰＴＣ素子５８は、省略されてもよい。

[0180] 制御部５６は、中央演算処理装置（ＣＰＵ）およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部５６は、必要に応じて電源５１の使用状態の検出および制御を行う。

[0181] なお、制御部５６は、電源５１（二次電池）の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ５７を切断することにより、電源５１の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に

限定されないが、具体的には、４．２０Ｖ±０．０５Ｖであると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、２．４０Ｖ±０．１Ｖである。

[0182] スイッチ５７は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部５６の指示に応じて電源５１と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ５７は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（ＭＯＳＦＥＴ）などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ５７のＯＮ抵抗に基づいて検出される。

[0183] 温度検出部５９は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。この温度検出部５９は、温度検出端子５５を用いて電源５１の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部５６に出力する。温度検出部５９により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部５６が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部５６が補正処理を行う場合などに用いられる。

実施例

[0184] 本技術の実施例に関して説明する。

[0185] ＜実験例１～１８および比較例１～５＞

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

[0186] ［二次電池の製造］

以下で説明する手順により、図１および図２に示した円筒型のリチウムイオン二次電池を製造した。

[0187] （正極の作製）

最初に、正極活物質（リチウム含有化合物（酸化物）であるコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$））９１質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）３質量部と、正極導電剤（黒鉛）６質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、その溶媒を撹拌することにより、ペー

スト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体２１Ａ（厚さ＝１２μｍである帯状のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層２１Ｂ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２１Ｂを圧縮成型した。これにより、正極２１が作製された。

[0188]（負極の作製）

最初に、負極活物質９３質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）７質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。この負極活物質としては、炭素材料（人造黒鉛）６３質量部と、金属系材料（酸化ケイ素（ＳｉＯ））３０質量部との混合物を用いた。続いて、溶媒（有機溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドン）に負極合剤を投入したのち、その溶媒を撹拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体２２Ａ（厚さ＝１５μｍである帯状の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層２２Ｂ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２２Ｂを圧縮成型した。これにより、負極２２が作製された。

[0189]（電解液の調製）

溶媒（環状炭酸エステルである炭酸エチレンおよび鎖状炭酸エステルである炭酸ジメチル）を準備した。溶媒の混合比（重量比）は、炭酸エチレン：炭酸ジメチル＝２０：８０とした。続いて、溶媒に電解質塩（リチウム塩である六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$））を添加したのち、その溶媒を撹拌した。電解質塩の含有量は、溶媒に対して１．２ｍｏｌ／ｋｇとした。最後に、電解質塩が添加された溶媒に三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を添加したのち、その溶媒を撹拌した。三重結合化合物の分類、種類および含有量（重量％）のそれぞれと、フルオロリン酸塩の分類、種類および含有量（重量％）とは、表１に示した通りである。これにより、電解液が調製された。

[0190] 具体的には、第１三重結合化合物として、２－オクチン酸メチル（ＯＣＭ）と、２－ノニン酸メチル（ＮＮＭ）と、２－ヘキシン酸メチル（ＨＸＭ）と、２－ヘプチン酸メチル（ＨＰＭ）と、２－ペンチン酸エチル（ＰＮＥ）と、２－ブチン酸エチル（ＢＴＥ）と、２－デシン酸メチル（ＤＣＭ）とを用いた。第２三重結合化合物として、２－ブチン酸二酸ジイソプロピル（ＢＴＤＩ）を用いた。

[0191] また、第１フルオロリン酸塩として、ジフルオロリン酸リチウム（ＤＦＰＬ）と、ジフルオロリン酸ナトリウム（ＤＦＰＮ）とを用いた。第２フルオロリン酸塩として、モノフルオロリン酸ジリチウム（ＭＦＰＬ）を用いた。

[0192] なお、比較のために、表２に示したように、三重結合化合物およびフルオロリン酸のうちの一方または双方を用いなかったことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。

[0193] 表１および表２に示した「分類」の意味は、以下で説明する通りである。三重結合化合物に関して、「第１」は第１三重結合化合物を表していると共に、「第２」は第２三重結合化合物を表している。フルオロリン酸塩に関して、「第１」は第１フルオロリン酸塩を表していると共に、「第２」は第２フルオロリン酸塩を表している。

[0194]（二次電池の組み立て）

最初に、正極２１の正極集電体２１Ａに正極リード２５（アルミニウム箔）を溶接したと共に、負極２２の負極集電体２２Ａに負極リード２６（銅箔）を溶接した。

[0195] 続いて、セパレータ２３（厚さ＝１５μｍである微多孔性ポリエチレンフィルム）を介して正極２１および負極２２を互いに積層させたのち、その正極２１、負極２２およびセパレータ２３を巻回させることにより、巻回中心空間２０Ｓを有する巻回体を作製した。続いて、巻回体の巻回中心空間２０Ｓにセンターピン２４を挿入した。

[0196] 続いて、電池缶１１の内部に巻回体と共に絶縁板１２，１３を収納した。この場合には、安全弁機構１５に正極リード２５を溶接したと共に、電池缶

１１に負極リード２６を溶接した。続いて、電池缶１１の内部に電解液を注入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子２０が作製された。

[0197] 最後に、電池缶１１の内部に電池蓋１４、安全弁機構１５およびＰＴＣ素子１６を収納したのち、ガスケット１７を介して電池缶１１を加締めた。これにより、電池缶１１が封止されたため、二次電池が組み立てられた。

[0198] （二次電池の安定化）

常温環境中（温度＝２３℃）において二次電池を１サイクル充放電させた。充電時には、０．１Ｃの電流で電圧が４．２Ｖに到達するまで定電流充電したのち、その４．２Ｖの電圧で電流が０．０５Ｃに到達するまで定電圧充電した。放電時には、０．１Ｃの電流で電圧が３．０Ｖに到達するまで定電流放電した。０．１Ｃとは、電池容量（理論容量）を１０時間で放電しきる電流値であると共に、０．０５Ｃとは、その電池容量を２０時間で放電しきる電流値である。これにより、二次電池が完成した。

[0199] なお、二次電池の完成後、ＩＣＰ発光分光分析法を用いて、電解液における三重結合化合物の含有量（重量％）と、電解液におけるフルオロリン酸塩の含有量（重量％）とを測定した結果は、表１および表２に示した通りである。

[0200] ［電池特性の評価］

以下で説明する手順により、電池特性としてサイクル特性を評価したところ、表１および表２に示した結果が得られた。

[0201] 最初に、高温環境中（温度＝５０℃）において二次電池を充電したのち、同環境中において充電状態の二次電池を静置（静置時間＝３時間）した。充電時には、１Ｃの電流で電圧が４．２Ｖに到達するまで定電流充電したのち、その４．２Ｖの電圧で電流が０．０５Ｃに到達するまで定電圧充電した。１Ｃとは、電池容量を１時間で放電しきる電流値である。

[0202] 続いて、同環境中において二次電池を放電させることにより、放電容量（１サイクル目の放電容量）を測定した。放電時には、３Ｃの電流で電圧が３

．０Ｖに到達するまで定電流放電した。３Ｃとは、電池容量を１／３時間で放電しきる電流値である。

[0203] 続いて、同環境中においてサイクル数が１００サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（１００サイクル目の放電容量）を測定した。２サイクル目以降の充放電条件は、１サイクル目の充放電条件と同様にした。

[0204] 最後に、容量維持率（％）＝（１００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００という計算式に基づいて、サイクル特性を評価するための指標である容量維持率を算出した。

[0205] [表1]

表１

	三重結合化合物			フルオロリン酸塩			容量維持率 (%)
	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例１	第１	OCM	0.01	第１	DFPL	0.2	64
実施例２	第１	OCM	0.1	第１	DFPL	0.2	65
実施例３	第１	OCM	1	第１	DFPL	0.2	67
実施例４	第１	OCM	5	第１	DFPL	0.2	61
実施例５	第１	OCM	7	第１	DFPL	0.2	55
実施例６	第１	OCM	1	第１	DFPL	0.01	65
実施例７	第１	OCM	1	第１	DFPL	0.5	68
実施例８	第１	OCM	1	第１	DFPL	2	64
実施例９	第１	OCM	1	第１	DFPL	5	57
実施例１０	第１	NNM	1	第１	DFPL	0.2	66
実施例１１	第１	HXM	1	第１	DFPL	0.2	66
実施例１２	第１	HPM	1	第１	DFPL	0.2	67
実施例１３	第１	PNE	1	第１	DFPL	0.2	66
実施例１４	第１	BTE	1	第１	DFPL	0.2	67
実施例１５	第１	DCM	1	第１	DFPL	0.2	65

[0206]

[表2]

表 2

	三重結合化合物			フルオロリン酸塩			容量維持率 (%)
	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 16	第 2	BTDI	1	第 1	DFPL	0.2	68
実施例 17	第 1	OCM	1	第 1	DFPN	0.2	65
実施例 18	第 1	OCM	1	第 2	MFPL	0.2	65
比較例 1	—	—	—	—	—	—	42
比較例 2	第 1	OCM	1	—	—	—	43
比較例 3	第 2	BTDI	1	—	—	—	43
比較例 4	—	—	—	第 1	DFPL	0.2	45
比較例 5	—	—	—	第 2	MFPL	0.2	43

[0207] ［考察］

表１および表２に示したように、容量維持率は、電解液の構成に応じて変動した。

[0208] 以下では、電解液が三重結合化合物およびフルオロリン酸塩の双方を含んでいない場合（比較例１）の容量維持率を比較基準とする。

[0209] 電解液が三重結合化合物だけを含んでいる場合（比較例２，３）には、容量維持率が僅かに増加した。また、電解液がフルオロリン酸塩だけを含んでいる場合（比較例４，５）においても同様に、容量維持率が僅かに増加した。

[0210] これらの結果（比較例１～５）を考慮すると、電解液が三重結合化合物およびフルオロリン酸塩の双方を含んでいても、容量維持率が僅かしか増加しないと予想される。

[0211] しかしながら、実際には、上記した予想とは異なる結果が得られた。すな

わち、電解液が三重結合化合物およびフルオロリン酸塩の双方を含んでいる場合（実施例１～１８）には、容量維持率が著しく増加した。

[0212] 容量維持率が著しく増加した理由は、上記したように、三重結合化合物とフルオロリン酸塩との相乗作用により、優れた電気化学的耐久性を有する被膜が負極２２の表面に形成されたからであると考えられる。

[0213] 特に、電解液が三重結合化合物およびフルオロリン酸塩の双方を含んでいる場合（実施例１～１８）には、以下で説明する一連の傾向が得られた。

[0214] 第１に、三重結合化合物として第１三重結合化合物および第２三重結合化合物のうちのいずれを用いても、高い容量維持率が得られた。第２に、フルオロリン酸塩として第１フルオロリン酸塩および第２フルオロリン酸塩のうちのいずれを用いても、高い容量維持率が得られた。第３に、電解液中における三重結合化合物の含有量が０．０１重量％～５重量％であると、容量維持率がより増加した。第４に、電解液中におけるフルオロリン酸塩の含有量が０．０１重量％～２重量％であると、容量維持率がより増加した。

[0215] ＜実施例１９～２４＞

表３に示したように、電解液に添加剤（不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルまたはシアノ化環状炭酸エステル）を含有させたことを除いて実施例３と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。添加剤の分類、種類および含有量（重量％）は、表３に示した通りである。

[0216] 具体的には、不飽和環状炭酸エステルとして、炭酸ビニレン（ＶＣ）を用いた。フッ素化環状炭酸エステルとして、フルオロ炭酸エチレン（ＦＥＣ）を用いた。シアノ化環状炭酸エステルとしては、シアノ炭酸エチレン（ＣＥＣ）を用いた。

[0217]

[表3]

表3

	三重結合化合物			フルオロリン酸塩			添加剤			容量維持率(%)
	分類	種類	含有量(重量%)	分類	種類	含有量(重量%)	分類	種類	含有量(重量%)	
実施例19	第1	OCM	1	第1	DFPL	0.2	不飽和環状炭酸エステル	VC	1	75
実施例20									5	76
実施例21							フッ素化環状炭酸エステル	FEC	1	76
実施例22									5	78
実施例23							シアノ化環状炭酸エステル	CEC	1	77
実施例24									5	78

[0218] 表３に示したように、電解液が添加剤（不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルまたはシアノ化環状炭酸エステル）を含んでいる場合（実施例１９～２４）には、その電解液が添加剤を含んでいない場合（実施例３）と比較して、容量維持率がより増加した。

[0219] ＜実施例２５～４４＞

表４および表５に示したように、電解液に添加剤（スルホン酸エステル、

硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物またはスルホ安息香酸イミド）を含有させたことを除いて実施例３と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。添加剤の分類、種類および含有量（重量％）は、表４および表５に示した通りである。

[0220] 具体的には、スルホン酸エステルとして、１，３－プロパンスルトン（ＰＳ）、１－プロペン－１，３－スルトン（ＰＲＳ）、１，４－ブタンスルトン（ＢＳ１）、２，４－ブタンスルトン（ＢＳ２）およびメタンスルホン酸プロパルギルエステル（ＭＳＰ）を用いた。

[0221] 硫酸エステルとして、１，３，２－ジオキサチオラン２，２－ジオキシド（ＯＴＯ）、１，３，２－ジオキサチアン２，２－ジオキシド（ＯＴＡ）および４－メチルスルホニルオキシメチル－２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオラン（ＳＯＴＯ）を用いた。

[0222] 亜硫酸エステルとして、１，３，２－ジオキサチオラン２－オキシド（ＤＴＯ）および４－メチル－１，３，２－ジオキサチオラン２－オキシド（ＭＤＴＯ）を用いた。

[0223] ジカルボン酸無水物として、１，４－ジオキサン－２，６－ジオン（ＤＯＤ）、コハク酸無水物（ＳＡ）およびグルタル酸無水物（ＧＡ）を用いた。

[0224] ジスルホン酸無水物として、１，２－エタンジスルホン酸無水物（ＥＳＡ）、１，３－プロパンジジスルホン酸無水物（ＰＳＡ）およびヘキサフルオロ１，３－プロパンジスルホン酸無水物（ＦＰＳＡ）を用いた。

[0225] スルホン酸カルボン酸無水物として、２－スルホ安息香酸無水物（ＳＢＡ）および２，２－ジオキソオキサチオラン－５－オン（ＤＯＴＯ）を用いた。

[0226] スルホ安息香酸イミドとして、ｏ－スルホベンズイミド（ＳＢＩ）およびＮ－メチルサッカリン（ＮＭＳ）を用いた。

[0227]

[表4]

表 4

	三重結合化合物			フルオロリン酸塩			添加剤			容量維持率 (%)
	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 25	第 1	OCM	1	第 1	DFPL	0.2	スルホン酸エステル	PS	1	76
実施例 26								PRS	1	74
実施例 27								BS1	1	73
実施例 28								BS2	1	73
実施例 29								MSP	1	77
実施例 30							硫酸エステル	OTO	1	75
実施例 31								OTA	1	74
実施例 32								SOTO	1	75
実施例 33							亜硫酸エステル	DTO	1	76
実施例 34								MDTO	1	75
実施例 35							ジカルボン酸無水物	DOD	1	73
実施例 36								SA	1	73
実施例 37								GA	1	74

[0228]

[表5]

表 5

	三重結合化合物			フルオロリン酸塩			添加剤			容量維持率 (%)
	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 38	第 1	OCM	1	第 1	DFPL	0.2	ジスルホン酸無水物	ESA	1	78
実施例 39								PSA	1	79
実施例 40								FPSA	1	75
実施例 41							スルホン酸カルボン酸無水物	SBA	1	75
実施例 42								DOTO	1	76
実施例 43							スルホ安息香酸イミド	SBI	1	73
実施例 44								NMS	1	74

[0229] 表４および表５に示したように、電解液が添加剤（スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物またはスルホ安息香酸イミド）を含んでいる場合（実施例２５～４４）には、その電解液が添加剤を含んでいない場合（

実施例３）と比較して、容量維持率がより増加した。

[0230] ＜実施例４５，４６＞

表６に示したように、負極活物質として負極活物質２２０（中心部２２１および被覆部２２２）を用いたことを除いて実施例３と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。

[0231] ニッケルの供給源として正極２１を用いる場合には、正極合剤にニッケル粉（メジアン径Ｄ５０＝０．２μｍ）を添加したことを除いて同様の手順の手順により、正極２１を作製した。この場合には、正極導電剤の一部をニッケル粉に置き換えると共に、正極合剤中におけるニッケル粉の含有量を０．０１質量部とした。

[0232] ニッケルの供給源として電解液を用いる場合には、三重結合化合物およびフルオロリン酸塩が添加された溶媒にさらにニッケル化合物（酢酸ニッケル・４水和物）を添加したことを除いて同様の手順の手順により、電解液を作製した。この場合には、電解液中におけるニッケル化合物の含有量を１重量％とした。

[0233] 負極２２を作製する場合には、負極活物質（人造黒鉛）の代わりに中心部２２１（人造黒鉛）を用いたことを除いて同様の手順を用いた。これにより、組み立て後の二次電池に安定化処理において、ニッケルを構成元素として含む被覆部２２２が中心部２２１の表面に形成された。よって、中心部２２１および被覆部２２２を含む負極活物質２２０が形成されたため、その負極活物質２２０を含む負極２２が作製された。

[0234] なお、二次電池の完成後、その二次電池を解体することにより、負極活物質２２０を回収したのち、走査型電子顕微鏡（株式会社ハイテク製の走査型電子顕微鏡　ＳＵ３８００／ＳＵ３９００）、エネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＳ）およびＸ線光電子分光分析装置（ＥＤＸ）を用いて負極活物質２２０を分析した結果は、表６に示した通りである。

[0235]

[表6]

表６

	三重結合化合物			フルオロリン酸塩			被覆部		容量維持率(%)
	分類	種類	含有量(重量%)	分類	種類	含有量(重量%)	ニッケルの有無	ニッケルの供給源	
実施例45	第１	OCM	1	第１	DFPL	0.2	あり	正極	74
実施例46							あり	電解液	74

[0236] 表６に示したように、中心部２２１および被覆部２２２を含む負極活物質２２０を用いた場合（実施例４５，４６）には、その負極活物質２２０を用いなかった場合（実施例３）と比較して、容量維持率がより増加した。

[0237] ［まとめ］

表１～表６に示した結果から、電解液が三重結合化合物およびフルオロリ

ン酸塩を含んでいると、高い容量維持率が得られたため、サイクル特性が改善された。よって、電解液を用いた二次電池において、優れた電池特性を得ることができた。

[0238] 以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

[0239] 具体的には、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などの他の素子構造でもよい。積層型では、正極および負極がセパレータを介して交互に積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。

[0240] また、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記したように、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよいし、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。この他、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

[0241] 本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

[0242] なお、本技術は、以下のような構成を取ることもできる。

＜１＞

正極と、

負極と、

三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を含む電解液と

を備え、

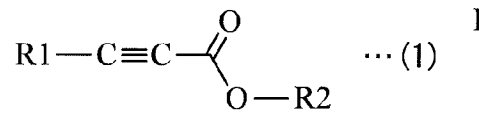
前記三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

前記フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

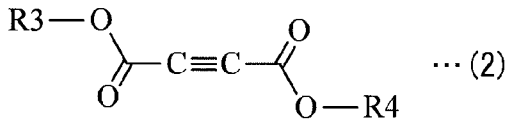
二次電池。

[化5]

化5



…(1)



…(2)

（Ｒ１～Ｒ４のそれぞれは、アルキル基である。）

$M1PF_2O_2$　・・・（３）

（Ｍ１は、アルカリ金属元素である。）

$M2_2PFO_3$　・・・（４）

（Ｍ２は、アルカリ金属元素である。）

＜２＞

前記アルキル基の炭素数は、１以上７以下である、

＜１＞に記載の二次電池。

＜３＞

前記アルカリ金属元素は、リチウムである、

＜１＞または＜２＞に記載の二次電池。

＜４＞

前記電解液における前記三重結合化合物の含有量は、０．０１重量％以上５重量％以下である、

＜１＞ないし＜３＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜５＞

前記電解液における前記フルオロリン酸塩の含有量は、０．０１重量％以上２重量％以下である、

＜１＞ないし＜４＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜６＞

前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エス

テルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちの少なくとも１種を含む、

＜１＞ないし＜５＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜７＞

前記電解液は、さらに、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミドのうちの少なくとも１種を含む、

＜１＞ないし＜６＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜８＞

前記負極は、負極活物質を含み、

前記負極活物質は、

電極反応物質を吸蔵放出する中心部と、

前記中心部の表面を被覆すると共にニッケルを構成元素として含む被覆部と

を含む、

＜１＞ないし＜７＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜９＞

リチウムイオン二次電池である、

＜１＞ないし＜８＞のいずれか１つに記載の二次電池。

＜１０＞

三重結合化合物をおよびフルオロリン酸塩を含み、

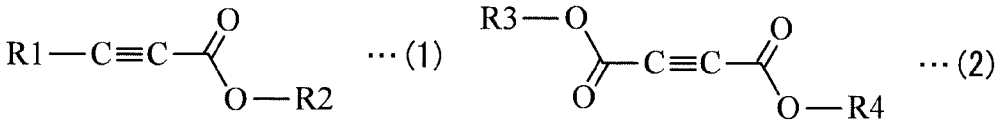
前記三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

前記フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

二次電池用電解液。

[化6]

化6



（Ｒ１～Ｒ４のそれぞれは、アルキル基である。）

$M1PF_2O_2$ ・・・（３）

（Ｍ１は、アルカリ金属元素である。）

$M2_2PFO_3$ ・・・（４）

（Ｍ２は、アルカリ金属元素である。）

請求の範囲

[請求項1] 正極と、

負極と、

三重結合化合物およびフルオロリン酸塩を含む電解液と

を備え、

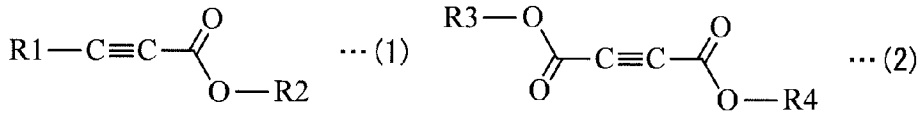
前記三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

前記フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

二次電池。

[化1]

化1



（Ｒ１～Ｒ４のそれぞれは、アルキル基である。）

$M1PF_2O_2$ ・・・（３）

（Ｍ１は、アルカリ金属元素である。）

$M2_2PFO_3$ ・・・（４）

（Ｍ２は、アルカリ金属元素である。）

[請求項2] 前記アルキル基の炭素数は、１以上７以下である、

請求項１に記載の二次電池。

[請求項3] 前記アルカリ金属元素は、リチウムである、

請求項１または請求項２に記載の二次電池。

[請求項4] 前記電解液における前記三重結合化合物の含有量は、０．０１重量％以上５重量％以下である、

請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項5] 前記電解液における前記フルオロリン酸塩の含有量は、０．０１重

量％以上２重量％以下である、

請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項6] 前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちの少なくとも１種を含む、

請求項１ないし請求項５のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記電解液は、さらに、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミドのうちの少なくとも１種を含む、

請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項8] 前記負極は、負極活物質を含み、

前記負極活物質は、

電極反応物質を吸蔵放出する中心部と、

前記中心部の表面を被覆する被覆部と

を含み、

前記被覆部は、ニッケルを構成元素として含む、

請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項9] リチウムイオン二次電池である、

請求項１ないし請求項８のいずれか１項に記載の二次電池。

[請求項10] 三重結合化合物をおよびフルオロリン酸塩を含み、

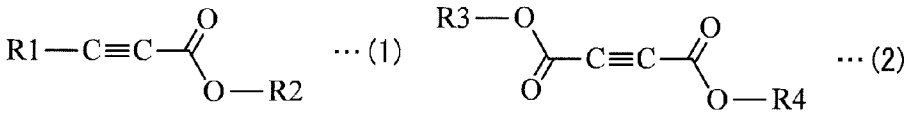
前記三重結合化合物は、式（１）で表される化合物および式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含み、

前記フルオロリン酸塩は、式（３）で表される化合物および式（４）で表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

二次電池用電解液。

[化2]

化2



（Ｒ１～Ｒ４のそれぞれは、アルキル基である。）

$M1PF_2O_2$ ・・・（３）

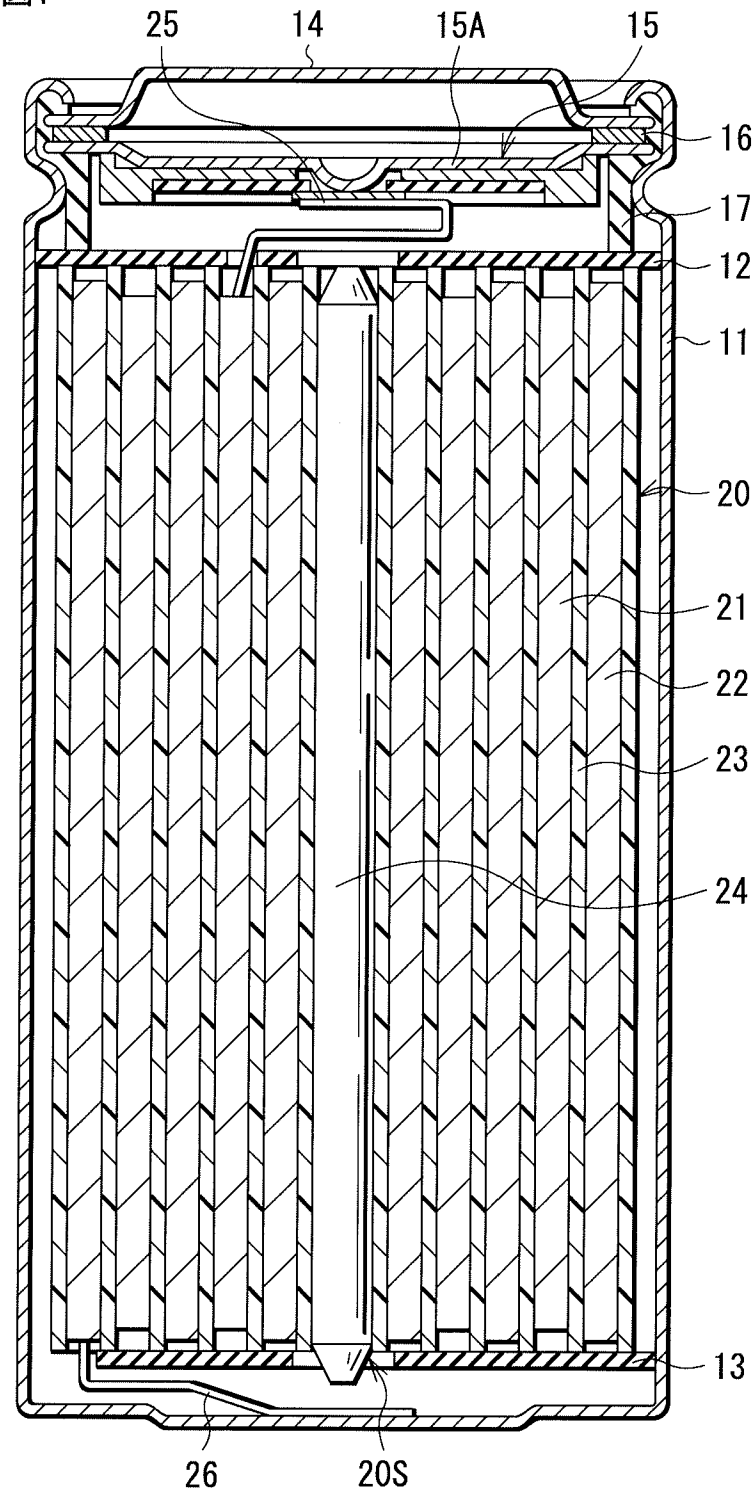
（Ｍ１は、アルカリ金属元素である。）

$M2_2PFO_3$ ・・・（４）

（Ｍ２は、アルカリ金属元素である。）

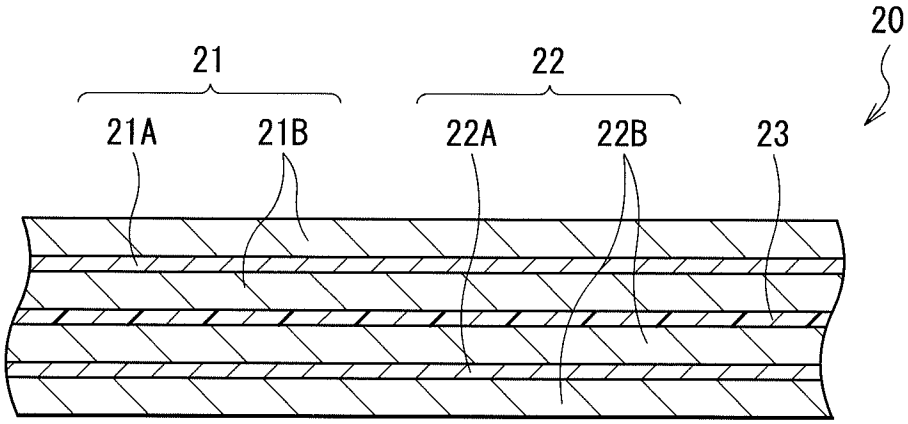
[図1]

図1



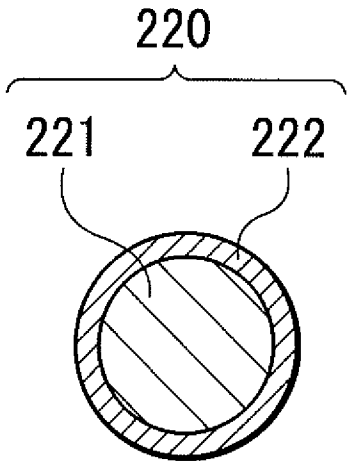
[図2]

図2



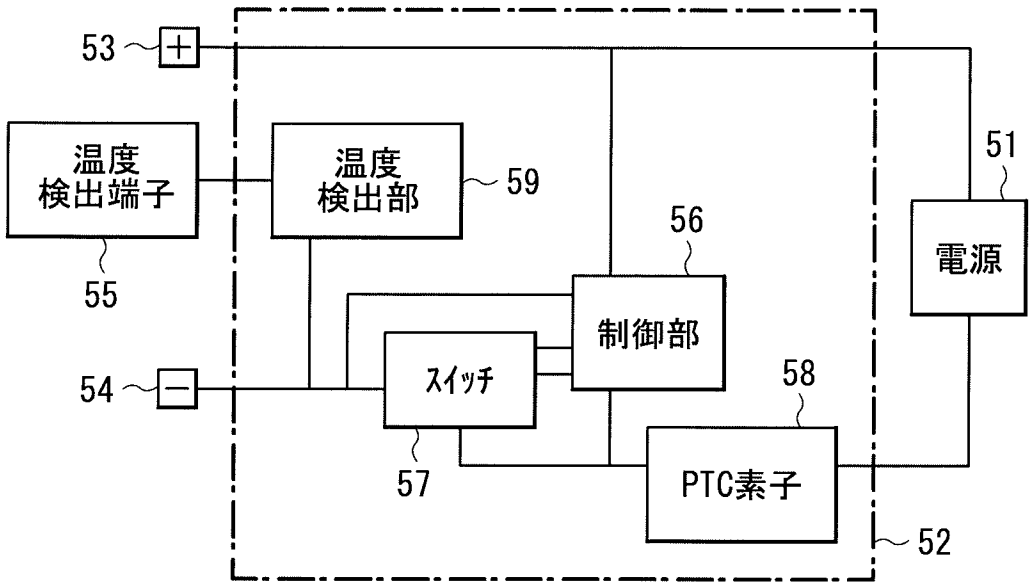
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/021489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i
FI: H01M10/0567; H01M4/36 C; H01M10/052

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567; H01M4/36; H01M10/052

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-256995 A (DENSO CORP.) 21 September 2001 (2001-09-21) claims, examples	1-10
A	JP 2019-520687 A (LG CHEM, LTD.) 18 July 2019 (2019-07-18) claims, examples	1-10
A	JP 2008-251212 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 16 October 2008 (2008-10-16) claims, examples	1-10
A	WO 2013/115041 A1 (NEC CORP.) 08 August 2013 (2013-08-08) claims, examples	1-10
A	JP 2018-133290 A (TDK CORP.) 23 August 2018 (2018-08-23) claims, examples	1-10
A	JP 2016-162553 A (SONY CORP.) 05 September 2016 (2016-09-05) claims, examples 1-23, 1-24	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 July 2023	**15 August 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/021489

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-256995 A	21 September 2001	(Family: none)	
JP 2019-520687 A	18 July 2019	US 2019/0334207 A1 claims, examples WO 2018/135822 A1 EP 3419099 A1 KR 10-2018-0086601 A CN 108886168 A	
JP 2008-251212 A	16 October 2008	(Family: none)	
WO 2013/115041 A1	08 August 2013	US 2015/0037667 A1 claims, examples	
JP 2018-133290 A	23 August 2018	(Family: none)	
JP 2016-162553 A	05 September 2016	US 2018/0040916 A1 claims, examples 1-23, 1-24 WO 2016/136276 A1 CN 107408733 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/021489

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i
FI: H01M10/0567; H01M4/36 C; H01M10/052

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M10/0567; H01M4/36; H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2001-256995 A (株式会社デンソー) 21.09.2001 (2001-09-21) 特許請求の範囲，実施例	1-10
A	JP 2019-520687 A (エルジー・ケム・リミテッド) 18.07.2019 (2019-07-18) 特許請求の範囲，実施例	1-10
A	JP 2008-251212 A (三洋電機株式会社) 16.10.2008 (2008-10-16) 特許請求の範囲，実施例	1-10
A	WO 2013/115041 A1 (日本電気株式会社) 08.08.2013 (2013-08-08) 請求の範囲，実施例	1-10
A	JP 2018-133290 A (ＴＤＫ株式会社) 23.08.2018 (2018-08-23) 特許請求の範囲，実施例	1-10
A	JP 2016-162553 A (ソニー株式会社) 05.09.2016 (2016-09-05) 特許請求の範囲，実施例１－２３，１－２４	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.07.2023	15.08.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

石井　徹 4X 4428

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/021489

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-256995 A	21.09.2001	（ファミリーなし）	
JP 2019-520687 A	18.07.2019	US 2019/0334207 A1 claims,examples WO 2018/135822 A1 EP 3419099 A1 KR 10-2018-0086601 A CN 108886168 A	
JP 2008-251212 A	16.10.2008	（ファミリーなし）	
WO 2013/115041 A1	08.08.2013	US 2015/0037667 A1 claims,examples	
JP 2018-133290 A	23.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 2016-162553 A	05.09.2016	US 2018/0040916 A1 claims,examples1-23,1-24 WO 2016/136276 A1 CN 107408733 A	