

(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6月29日(29.06.2023)



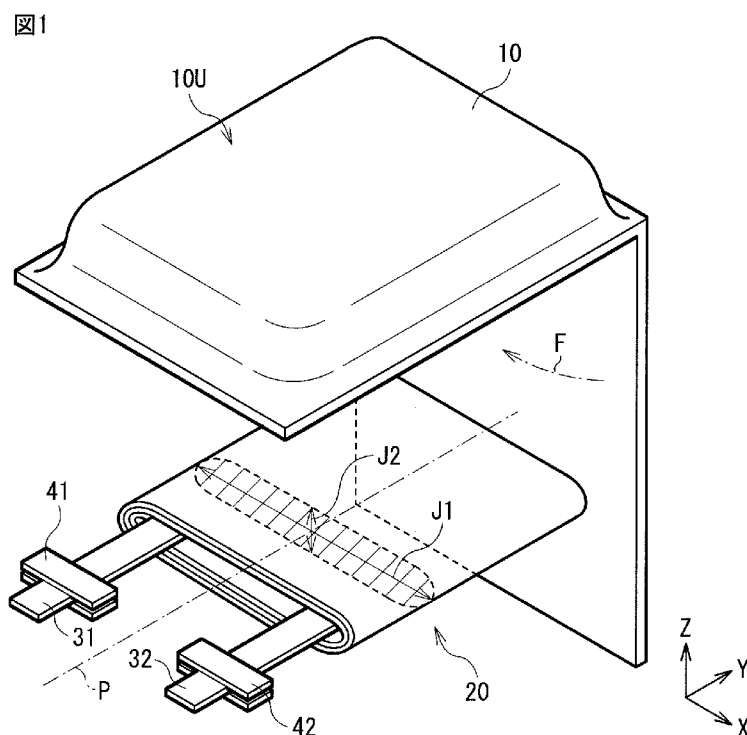
(10) 国際公開番号

WO 2023/119945 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042306
- (22) 国際出願日: 2022年11月15日(15.11.2022)
- (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 2021-210393 2021年12月24日(24.12.2021) 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 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 井原 将之 (IHARA Masayuki);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 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 1 5 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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE SOLUTION AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用電解液および二次電池



(57) Abstract: This secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte solution containing an electrolyte salt. The electrolyte salt includes at least one anion among first imide anions represented by formula (1), second imide anions represented by formula (2), and third imide anions represented by formula (3).

(57) 要約: 二次電池は、正極と、負極と、電解質塩を含む電解液とを備え、その電解質塩は、式(1)で表される第1イミドアニオン、式(2)で表される第2イミドアニオンおよび式(3)で表される第3イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含む。

[続葉有]

WO 2023/119945 A1

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, 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, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：中国特許第102786443号明細書

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Faiz Ahmed他，” Novel divalent organo-lithium salts with high electrochemical and thermal stability for aqueous rechargeable Li-Ion batteries ”，Electrochimica Acta，298，2019年，709-716

非特許文献2：Faiz Ahmed他，” Highly conductive divalent fluorosulfonyl imide based electrolytes improving Li-ion battery performance : Additive potentiating ”，Journal of Power Sources，455，2020年，227980

発明の概要

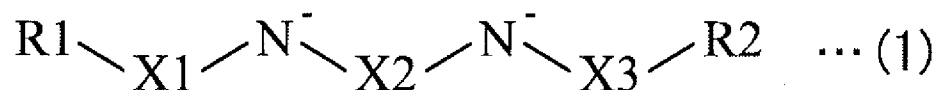
[0006] 二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

[0007] そこで、優れた電池特性を得ることが可能である二次電池用電解液および二次電池が望まれている。

[0008] 本技術の一実施形態の二次電池用電解液は、電解質塩を含み、その電解質塩が式（１）で表される第１イミドアニオン、式（２）で表される第２イミドアニオンおよび式（３）で表される第３イミドアニオンのうちの少なくとも１種を含むものである。

[0009] [化1]

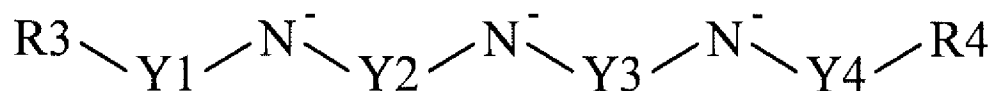
化1



（R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X 1 および X 3 のそれぞれは、カルボニル基（>C=O）、スルフィニル基（>S=O）およびスルホニル基（>S(=O)₂）のうちのいずれかである。X 2 は、カルボニル基およびスルフィニル基のうちのいずれかである。ただし、X 1 および X 3 のそれぞれがスルホニル基であると共に X 2 がカルボニル基である場合、R 1 および R 2 のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。）

[0010] [化2]

化2

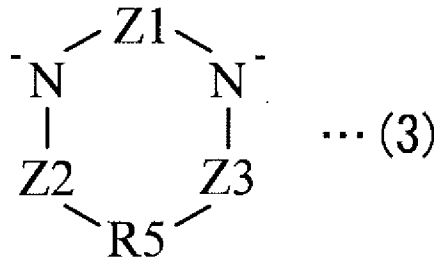


（R 3 および R 4 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。Y 1、Y 2、Y 3 および Y 4 のそれぞれは、カルボニル

基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。ただし、Y 1、Y 2、Y 3 および Y 4 のそれぞれがスルホニル基である場合、R 3 および R 4 のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。)

[0011] [化3]

化3



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

[0012] 本技術の一実施形態の二次電池は、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。

[0013] 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の電解質塩が第 1 イミドアニオン、第 2 イミドアニオンおよび第 3 イミドアニオンのうちの少なくとも 1 種を含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。

[0014] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す斜視図である。

[図2]図 1 に示した電池素子の構成を表す断面図である。

[図3]二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池用電解液
 - 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

[0017] <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。

[0018] <1-1. 構成>

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、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種類は、特に限定されないが、具体的には、他の電気化学デバイスは、キャパシタなどである。

[0019] この電解液は、電解質塩を含んでいる。より具体的には、電解液は、電解質塩と共に、その電解質塩を分散（電離）させる溶媒を含んでいる。

[0020] [電解質塩]

電解質塩は、アニオンおよびカチオンを含んでいる。

[0021] (アニオン)

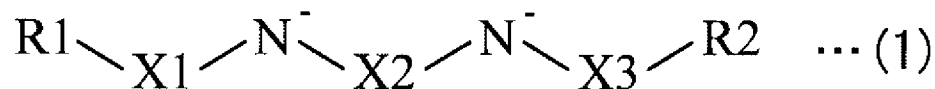
アニオンは、式(1)で表される第1イミドアニオン、式(2)で表され

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

[0022] ただし、第1イミドアニオンの種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。同様に、第2イミドアニオンの種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよいと共に、第3イミドアニオンの種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。

[0023] [化4]

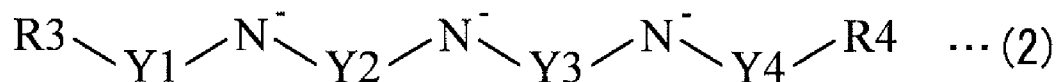
化4



(R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X1およびX3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。X2は、カルボニル基およびスルフィニル基のうちのいずれかである。ただし、X1およびX3のそれぞれがスルホニル基であると共にX2がカルボニル基である場合、R1およびR2のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。)

[0024] [化5]

化5

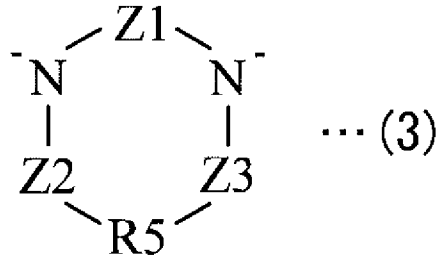


(R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。Y1、Y2、Y3およびY4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。ただし、Y1、Y2、Y3およびY4のそれぞれがスルホニル基である場合、R3お

よびR 4のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。)

[0025] [化6]

化6



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

[0026] アニオンが第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる理由は、以下で説明する通りである。第1に、電解液と共に正極および負極を用いた二次電池の充放電時において、その正極および負極のそれぞれの表面に電解質塩に由来する良質な被膜が形成されるため、その電解液（特に、後述する溶媒）の分解反応が抑制される。第2に、上記した被膜を利用して、正極および負極のそれぞれの表面近傍においてカチオンの移動速度が向上する。第3に、電解液の液中においても、カチオンの移動速度が向上する。

[0027] (第1イミドアニオン)

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

[0028] R 1およびR 2のそれぞれは、フッ素基(-F)およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、R 1およびR 2のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。これにより、R 1およびR 2のそれぞれは、水素基(-H)およびアルキル基などではない。

- [0029] フッ素化アルキル基は、アルキル基のうちの1個または2個以上の水素基（-H）がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキル基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。
- [0030] フッ素化アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第1イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。
- [0031] フッ素化アルキル基の具体例は、パーフルオロメチル基（-CF₃）およびパーフルオロエチル基（-C₂F₅）などである。
- [0032] X1およびX3のそれぞれは、カルボニル基（>C=O）、スルフィニル基（>S=O）およびスルホニル基（>S(=O)₂）のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、X1およびX3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。
- [0033] X2は、カルボニル基およびスルフィニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、X2は、X1およびX3のそれぞれとは異なり、スルホニル基ではない。
- [0034] ただし、X1およびX3のそれぞれがスルホニル基であると共にX2がカルボニル基である場合には、R1およびR2のうち的一方または双方は、フッ素化アルキル基である。すなわち、X1およびX3のそれぞれがスルホニル基であると共にX2がカルボニル基である場合には、R1およびR2の双方はフッ素基でない。R1およびR2の双方がフッ素基である場合と比較して、溶媒中において電解質塩がカチオンと第1イミドアニオンとに電離しやすくなるからである。また、X1～X3のそれぞれがスルホニル基である場合と比較して第1イミドアニオンの分子量が減少しても、R1およびR2のうち的一方または双方がフッ素化アルキル基であると、正極および負極のそれぞれの表面近傍においてカチオンの移動速度が向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンの移動速度が向上するからである。
- [0035] （第2イミドアニオン）

第2イミドアニオンは、式(2)に示したように、3個の窒素原子および4個の官能基(Y1、Y2、Y3およびY3)を有する鎖状のアニオン(3価のマイナスイオン)である。

[0036] R3およびR4のそれぞれに関する詳細は、R1およびR2のそれぞれに関する詳細と同様である。

[0037] Y1~Y4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Y1~Y4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Y1~Y4のうち任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、Y1~Y4のうち任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

[0038] ただし、Y1~Y4のそれぞれがスルホニル基である場合には、R3およびR4のうち一方または双方はフッ素化アルキル基である。すなわち、Y1~Y4のそれぞれがスルホニル基である場合には、R3およびR4の双方はフッ素基でない。R3およびR4の双方がフッ素基である場合と比較して、溶媒中において電解質塩がカチオンと第2イミドアニオンとに電離しやすくなるからである。また、Y1~Y4のそれぞれがカルボニル基である場合と比較して第2イミドアニオンの分子量が増加するため、カチオンの移動は阻害されやすくなるが、R3およびR4のうち一方または双方がフッ素化アルキル基であると、上記したように、電解質塩がカチオンと第2イミドアニオンとに電離しやすくなるため、正極および負極のそれぞれの表面近傍においてカチオンの移動速度が向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンの移動速度が向上するからである。

[0039] (第3イミドアニオン)

第3イミドアニオンは、式(3)に示したように、2個の窒素原子および3個の官能基(Z1、Z2およびZ3)を有する環状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

[0040] R5であるフッ素化アルキレン基は、アルキレン基のうち1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化ア

ルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

[0041] フッ素化アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1～10である。第3イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

[0042] フッ素化アルキレン基の具体例は、パーフルオロメチレン基 ($-\text{CF}_2-$) およびパーフルオロエチレン基 ($-\text{C}_2\text{F}_4-$) などである。

[0043] Z1～Z3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Z1～Z3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Z1～Z3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

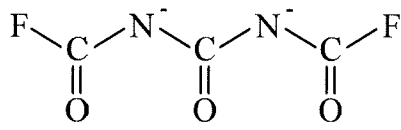
[0044] (アニオンの具体例)

第1イミドアニオンの具体例は、式(1-1)～式(1-20)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

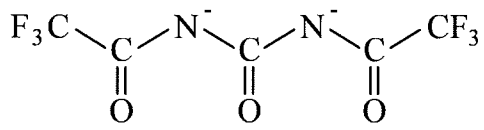
[0045]

[化7]

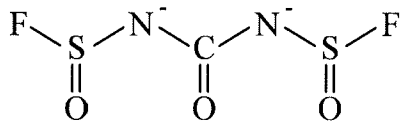
化7



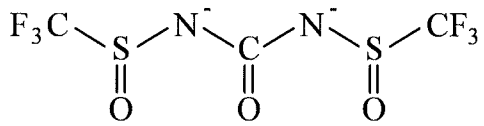
(1-1)



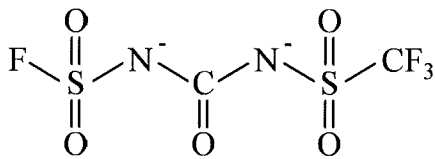
(1-2)



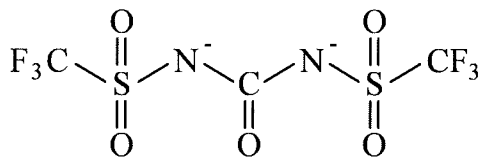
(1-3)



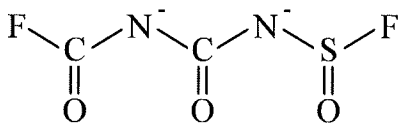
(1-4)



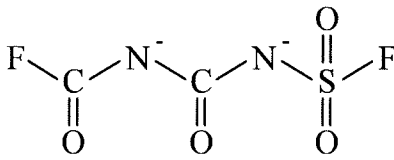
(1-5)



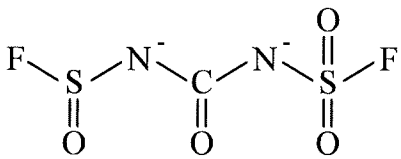
(1-6)



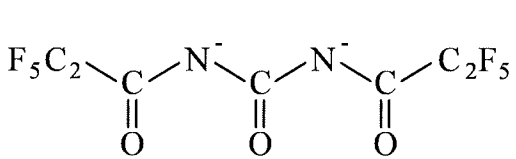
(1-7)



(1-8)



(1-9)

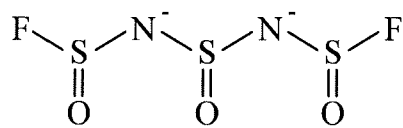


(1-10)

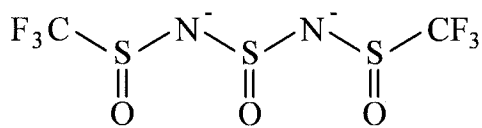
[0046]

[化8]

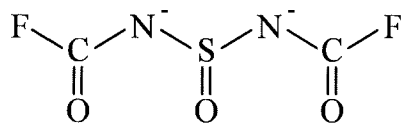
化8



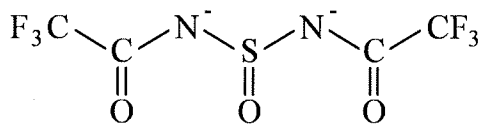
(1-11)



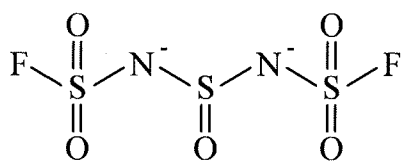
(1-12)



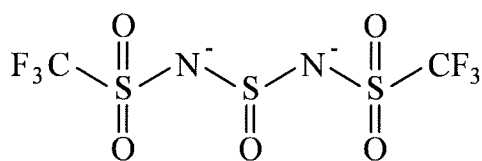
(1-13)



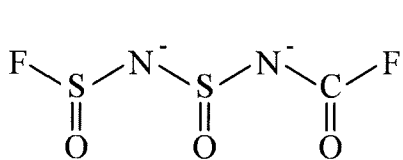
(1-14)



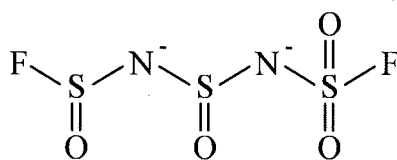
(1-15)



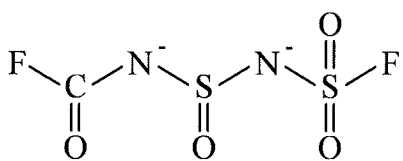
(1-16)



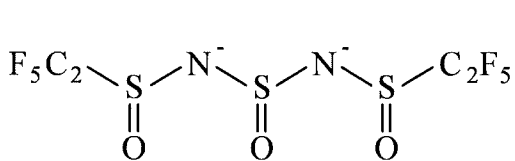
(1-17)



(1-18)



(1-19)



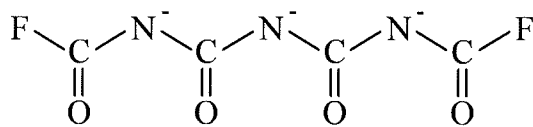
(1-20)

[0047] 第2イミドアニオンの具体例は、式(2-1)～式(2-22)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

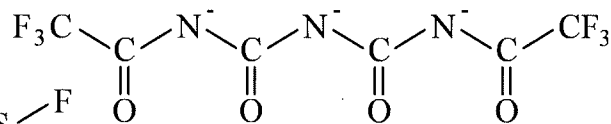
[0048]

[化9]

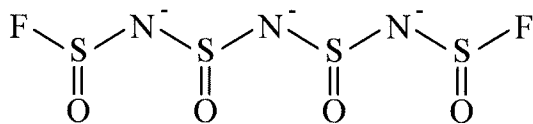
化9



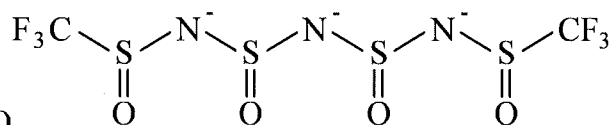
(2-1)



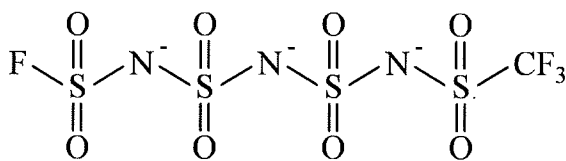
(2-2)



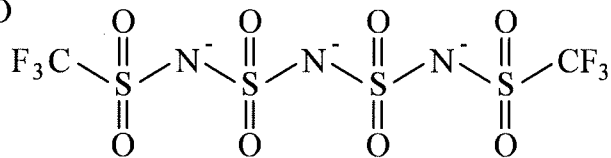
(2-3)



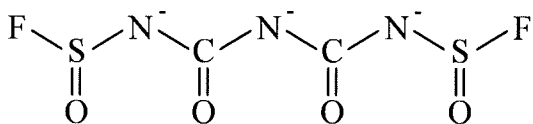
(2-4)



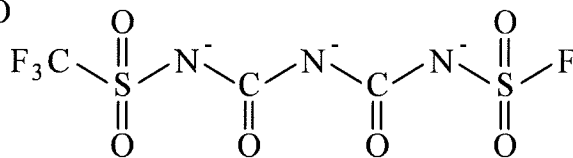
(2-5)



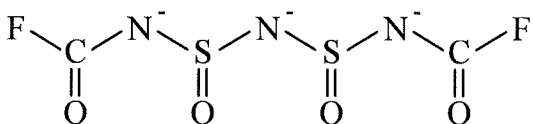
(2-6)



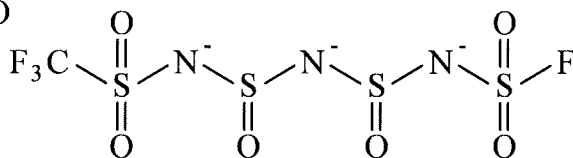
(2-7)



(2-8)



(2-9)

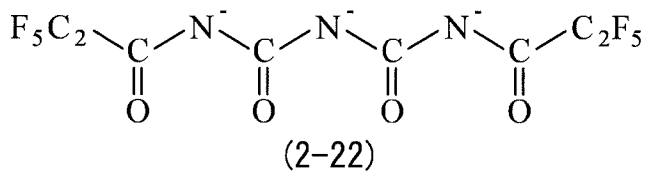
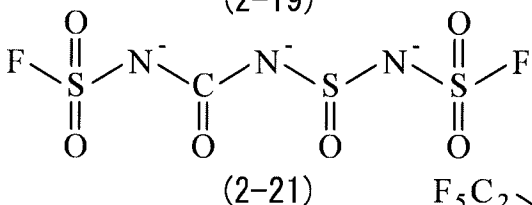
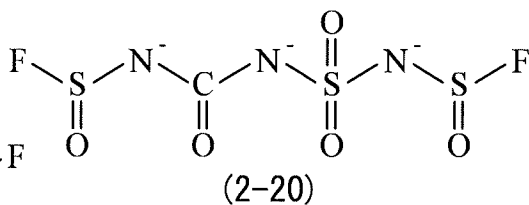
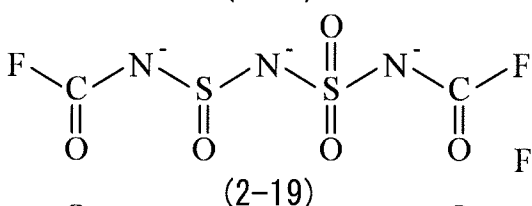
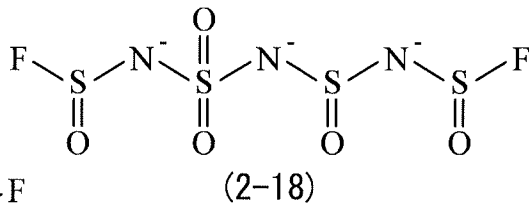
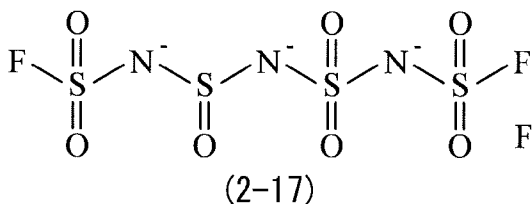
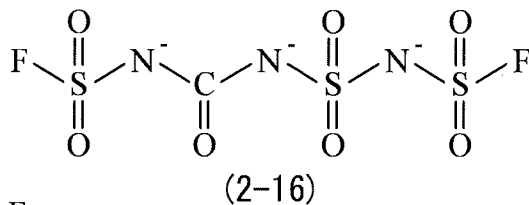
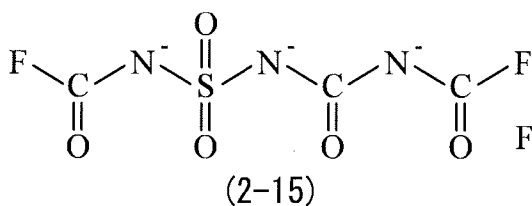
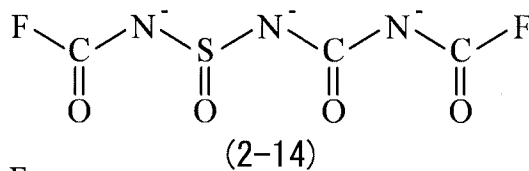
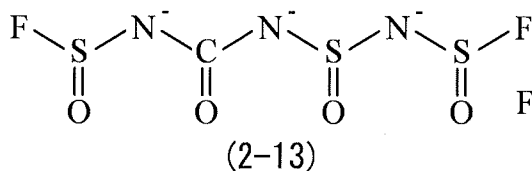
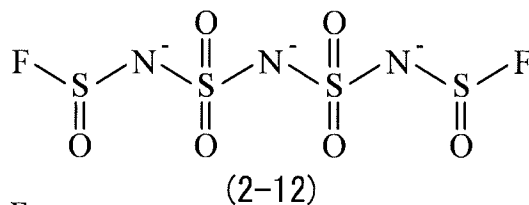
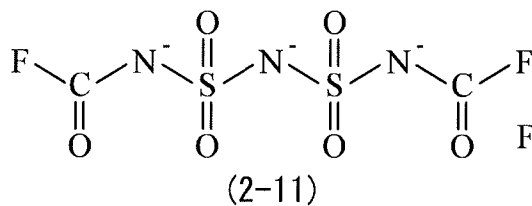


(2-10)

[0049]

[化10]

化10

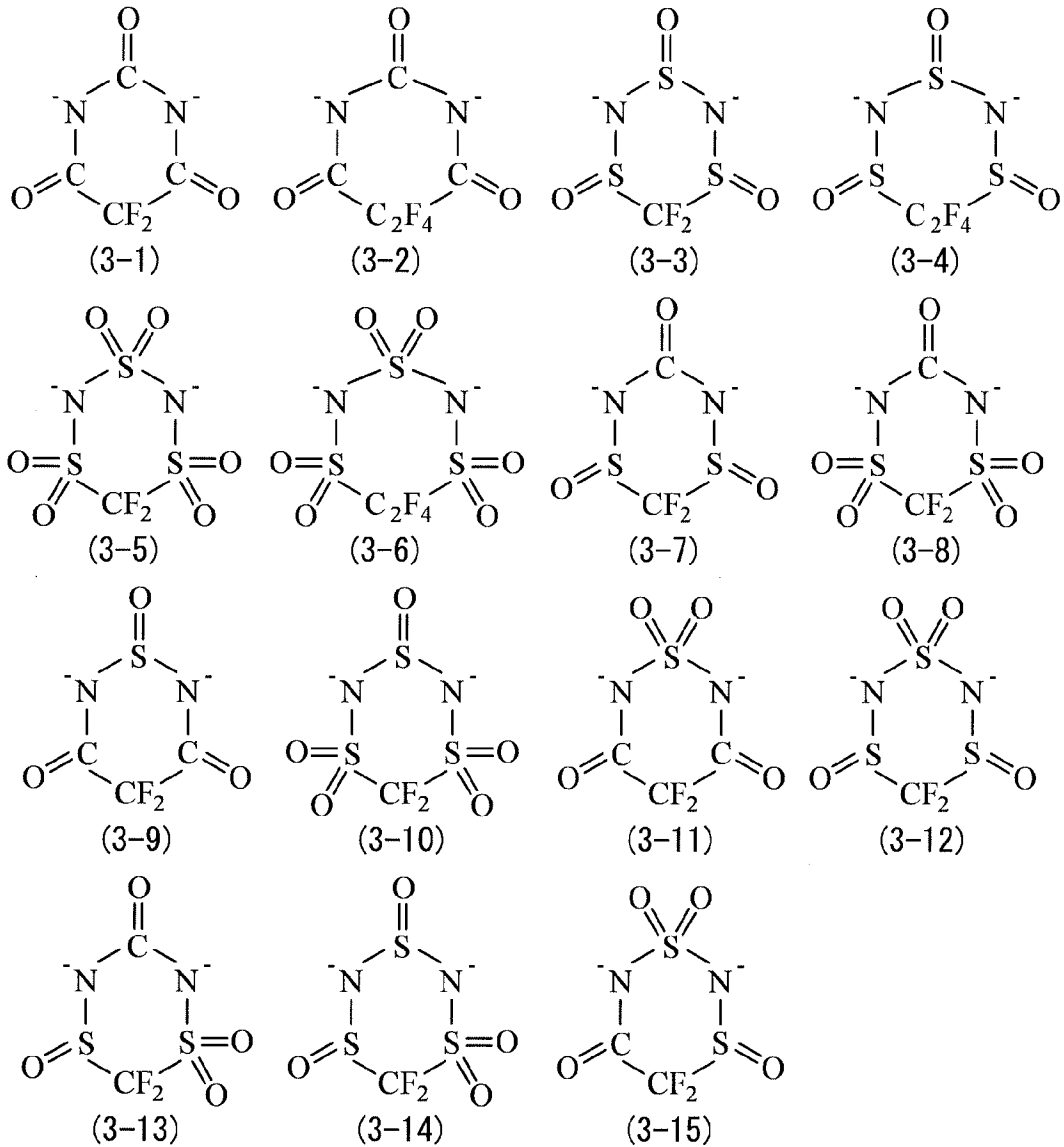


[0050] 第3イミドアニオンの具体例は、式(3-1)~式(3-15)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

[0051]

[化11]

化11



[0052] (カチオン)

カチオンの種類は、特に限定されないが、具体的には、カチオンは、軽金属イオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。すなわち、電解質塩は、カチオンとして軽金属イオンを含んでいる。電解液を用いた二次電池において、高い電圧が得られるからである。

[0053] 軽金属イオンの種類は、特に限定されないが、具体的には、軽金属イオンは、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンなどである。アルカ

リ金属イオンの具体例は、リチウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンなどである。アルカリ土類金属イオンの具体例は、ベリリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンなどである。この他、軽金属イオンは、アルミニウムイオンなどでもよい。

[0054] 中でも、軽金属イオンは、リチウムイオンを含んでいることが好ましい。電解液を用いた二次電池において、十分に高い電圧が得られるからである。

[0055] (含有量)

電解液中における電解質塩の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。中でも、電解質塩の含有量は、溶媒に対して $0.20\text{ mol/kg} \sim 2.00\text{ mol/kg}$ 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。

[0056] [溶媒]

溶媒は、非水溶媒（有機溶剤）のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。非水溶媒は、エステル類およびエーテル類などであり、より具体的には、炭酸エステル系化合物、カルボン酸エステル系化合物およびラクトン系化合物などである。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] [他の電解質塩]

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

[0062] 他の電解質塩の種類は、特に限定されないが、具体的には、他の電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩である。ただし、上記した電解質塩は、ここで説明するリチウム塩から除かれる。

[0063] 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_3SO_3)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$)、ジフルオロジ(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム ($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$)、モノフルオロリン酸リチウム (Li_2PFO_3) およびジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) などである。

[0064] 中でも、他の電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。正極および負極のそれぞれの表面近傍においてカチオンの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンの移動速度が十分に向上するからである。

[0065] [添加剤]

また、電解液は、さらに、添加剤のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。電解液を用いた二次電池の充放電時において、正極および負極のそれぞれの表面に添加剤に由来する被膜が形成されるため、その電解液の分解反応が抑制されるからである。なお、電解液中における添加剤の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

[0066] 添加剤の種類は、特に限定されないが、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、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。

[0067] (不飽和環状炭酸エステル)

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

[0068] (フッ素化環状炭酸エステル)

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

[0069] (スルホン酸エステル)

スルホン酸エステルは、環状モノスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状モノスルホン酸エステルおよび鎖状ジスルホン酸エステルなどである。環状モノスルホン酸エステルの具体例は、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペナー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。環状ジスルホン酸エステルの具体例は、シクロジソンなどである。

[0070] (ジカルボン酸無水物)

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

[0071] (ジスルホン酸無水物)

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。

[0072] (硫酸エステル)

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

[0073] (ニトリル化合物)

ニトリル化合物は、1個または2個以上のシアノ基(-CN)を有する化合物である。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。

[0074] (イソシアネート化合物)

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

[0075] <1-2. 製造方法>

電解液を製造する場合には、溶媒に電解質塩を投入する。この場合には、溶媒にさらに他の電解質塩を添加してもよいし、溶媒にさらに添加剤を添加してもよい。これにより、溶媒中において電解質塩などが分散または溶解さ

れるため、電解液が調製される。

[0076] <1-3. 作用および効果>

この電解液によれば、その電解液が電解質塩を含んでおり、その電解質塩が第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

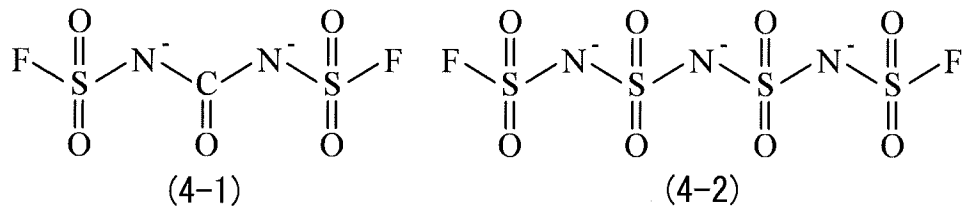
[0077] この場合には、電解質塩が他のアニオンを含んでいる場合と比較して、上記したように、電解液を用いた二次電池において、その電解液の分解反応が抑制されると共に、カチオンの移動速度が向上する。よって、電解液を用いた二次電池において、優れた電池特性を得ることができる。

[0078] なお、上記した「他のアニオン」は、第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれにも該当しない六フッ化リン酸イオン (PF₆⁻) などである。

[0079] また、「他のアニオン」は、第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれにも該当しないが、その第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれかに類似するアニオンであり、具体的には、式(4-1)および式(4-2)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

[0080] [化12]

化12



[0081] 式(4-1)に示したアニオンは、第1イミドアニオンに類似するアニオンである。式(4-1)に示したアニオンでは、X1およびX3のそれぞれがスルホニル基であると共にX2がカルボニル基である場合において、R1およびR2の双方がフッ素基である。

[0082] 式(4-2)に示したアニオンは、第2イミドアニオンに類似するアニオ

ンである。式（４－２）に示したアニオンでは、 $Y_1 \sim Y_4$ のそれぞれがスルホニル基である場合において、 R_3 および R_4 の双方がフッ素基である。

[0083] 特に、電解質塩がカチオンとして軽金属イオンを含んでいれば、電解質塩を用いた二次電池において高い電圧が得られるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、軽金属イオンがリチウムイオンを含んでいれば、より高い電圧が得られるため、さらに高い効果を得ることができる。

[0084] また、電解質塩の含有量が溶媒に対して $0.20 \text{ mol/kg} \sim 2.00 \text{ mol/kg}$ であれば、高いイオン伝導性が得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0085] また、電解液がさらに不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいれば、その電解液を用いた二次電池において電解液の分解反応が抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0086] また、電解液がさらに他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちのいずれか１種類または２種類以上を含んでいれば、カチオンの移動速度がより向上するため、より高い効果を得ることができる。

[0087] < 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 電極反応物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、電極物質は、

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

[0091] 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。

[0092] <2-1. 構成>

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

[0093] この二次電池は、図1および図2に示したように、外装フィルム10と、電池素子20と、正極リード31と、負極リード32と、封止フィルム41, 42とを備えている。ここで説明する二次電池は、可撓性または柔軟性を有する外装フィルム10を用いたラミネートフィルム型の二次電池である。

[0094] [外装フィルムおよび封止フィルム]

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

[0095] ここでは、外装フィルム10は、1枚のフィルム状の部材であり、折り畳み方向Fに折り畳まれている。この外装フィルム10には、電池素子20を収容するための窪み部10U（いわゆる深絞り部）が設けられている。

[0096] 具体的には、外装フィルム10は、融着層、金属層および表面保護層が内

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

- [0097] ただし、外装フィルム10の構成（層数）は、特に、限定されないため、1層または2層でもよいし、4層以上でもよい。
- [0098] 封止フィルム41は、外装フィルム10と正極リード31との間に挿入されていると共に、封止フィルム42は、外装フィルム10と負極リード32との間に挿入されている。ただし、封止フィルム41、42のうち的一方または双方は、省略されてもよい。
- [0099] この封止フィルム41は、外装フィルム10の内部に外気などが侵入することを防止する封止部材である。また、封止フィルム41は、正極リード31に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、そのポリオレフィンは、ポリプロピレンなどである。
- [0100] 封止フィルム42の構成は、負極リード32に対して密着性を有する封止部材であることを除いて、封止フィルム41の構成と同様である。すなわち、封止フィルム42は、負極リード32に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでいる。
- [0101] [電池素子]
- 電池素子20は、図1および図2に示したように、正極21と、負極22と、セパレータ23と、電解液（図示せず）とを含む発電素子であり、外装フィルム10の内部に収納されている。
- [0102] 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、Y軸方向に延在する仮想軸である巻回軸Pを中心としてセパレータ23を介して互いに対向しながら巻回されている。
- [0103] 電池素子20の立体的形状は、特に限定されない。ここでは、電池素子2

0の立体的形状は、扁平状であるため、巻回軸Pと交差する電池素子20の断面(XZ面に沿った断面)は、長軸J1および短軸J2により規定される扁平形状を有している。この長軸J1は、X軸方向に延在すると共に短軸J2よりも大きい長さを有する仮想軸であると共に、短軸J2は、X軸方向と交差するZ軸方向に延在すると共に長軸J1よりも小さい長さを有する仮想軸である。ここでは、電池素子20の立体的形状は、扁平な円筒状であるため、その電池素子20の断面の形状は、扁平な略楕円形状である。

[0104] (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。

[0105] 正極集電体21Aは、正極活物質層21Bが設けられる一对の面を有している。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、その金属材料の具体例は、アルミニウムなどである。

[0106] 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。

[0107] ここでは、正極活物質層21Bは、正極集電体21Aの両面に設けられている。ただし、正極活物質層21Bは、正極21が負極22に対向する側において正極集電体21Aの片面だけに設けられていてもよい。正極活物質層21Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0108] 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、他元素は、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、リチウム含有化合物は、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。

[0109] 酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ および LiMn_2O_4 などである。リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

[0110] 正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0111] 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。

[0112] (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。

[0113] 負極集電体22Aは、負極活物質層22Bが設けられる一対の面を有している。この負極集電体22Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料の具体例は、銅などである。

[0114] 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。

[0115] ここでは、負極活物質層 2 2 B は、負極集電体 2 2 A の両面に設けられている。ただし、負極活物質層 2 2 B は、負極 2 2 が正極 2 1 に対向する側において負極集電体 2 2 A の片面だけに設けられていてもよい。負極活物質層 2 2 B 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。

[0116] 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のうち的一方または双方などである。高いエネルギー密度が得られるからである。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。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、ケイ素およびスズのうち的一方または双方などである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの 2 種類以上の混合物でもよいし、それらの 2 種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$ および SiO_x ($0 < x \leq 2$ 、または $0.2 < x < 1.4$) などである。

[0117] 負極結着剤および負極導電剤のそれぞれに関する詳細は、正極結着剤および正極導電剤のそれぞれに関する詳細と同様である。

[0118] (セパレータ)

セパレータ 2 3 は、図 2 に示したように、正極 2 1 と負極 2 2 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 2 1 と負極 2 2 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 2 3 は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0119] (電解液)

電解液は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれに含浸されており、上記した構成を有している。すなわち、電解液は、電解質塩を含んでおり、その電解質塩は、第 1 イミドアニオン、第 2 イミドアニオンおよ

び第3イミドアニオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0120] [正極リードおよび負極リード]

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

[0121] 負極リード32は、図1に示したように、負極22の負極集電体22Aに接続されている負極端子であり、外装フィルム10の内部から外部に導出されている。この負極リード32は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料の具体例は、銅などである。ここでは、負極リード32の導出方向は、正極リード31の導出方向と同様の方向である。なお、負極リード32の形状に関する詳細は、正極リード31の形状に関する詳細と同様である。

[0122] <2-2. 動作>

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

[0123] <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のそれぞれを作製すると共に、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たのち、そ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。

[0124] [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が互いに混合された混合物（正極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。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 2 1 A 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 2 1 B を形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 2 1 B を圧縮成形する。この場合には、正極活物質層 2 1 B を加熱してもよいし、圧縮成形を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が形成されるため、正極 2 1 が作製される。

[0125] [負極の作製]

上記した正極 2 1 の作製手順と同様の手順により、負極 2 2 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。溶媒に関する詳細は、上記した通りである。続いて、負極集電体 2 2 A 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 2 2 B を形成する。最後に、負極活物質層 2 2 B を圧縮成形する。これにより、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B が形成されるため、負極 2 2 が作製される。

[0126] [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 2 1 の正極集電体 2 1 A に正極リード 3 1 を接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極 2 2 の負極集電体 2 2 A に負極リード 3 2 を接続させる。

[0127] 続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 および負極 2 2 を互いに積層させたのち、その正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を巻回させることにより、巻回体（図示せず）を作製する。この巻回体は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子 2 0 の構成と同様の構成を有している。続いて、プレス機など

を用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成形する。

[0128] 続いて、窪み部10Uの内部に巻回体を収容したのち、外装フィルム10（融着層／金属層／表面保護層）を折り畳むことにより、その外装フィルム10同士を互いに対向させる。続いて、熱融着法などの接着法を用いて、互いに対向する融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに接着させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納する。

[0129] 最後に、袋状の外装フィルム10の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などの接着法を用いて互いに対向する融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに接着させる。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41を挿入すると共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42を挿入する。

[0130] これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、巻回電極体である電池素子20が作製される。よって、袋状の外装フィルム10の内部に電池素子20が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

[0131] [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。

[0132] <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。よって、上記した理由により、優れた電池特性を得ることができる。

[0133] 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。

[0134] この二次電池に関する他の作用および効果は、上記した電解液に関する他

の作用および効果と同様である。

[0135] <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は、互いに組み合わせられてもよい。

[0136] [変形例1]

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

[0137] 具体的には、積層型のセパレータは、一对の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極21および負極22のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子20の位置ずれ（巻きずれ）が抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応などの副反応が発生しても、二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。優れた物理的強度および優れた電気化学的安定性が得られるからである。

[0138] なお、多孔質膜および高分子化合物層のうち的一方または双方は、複数の絶縁性粒子のうちいずれか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的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。

[0139] 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。

[0140] この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の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。

[0141] [変形例 2]

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

[0142] 電解質層を用いた電池素子 2 0 では、セパレータ 2 3 および電解質層を介して正極 2 1 および負極 2 2 が互いに積層されていると共に、その正極 2 1、負極 2 2、セパレータ 2 3 および電解質層が巻回されている。この電解質層は、正極 2 1 とセパレータ 2 3 との間に介在していると共に、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に介在している。

[0143] 具体的には、電解質層は、電解液と共に高分子化合物を含んでおり、その電解液は、高分子化合物により保持されている。電解液の漏液が防止されるからである。電解液の構成は、上記した通りである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。電解質層を形成する場合には、電解液、高分子化合物および溶媒などを含む前駆溶液を調製したのち、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

[0144] この電解質層を用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止されるため、より高い効果を得ることができる。

[0145] <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の主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源、または主電源から

切り替えられる電源である。

[0146] 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。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用または産業用のバッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。これらの用途では、1個の二次電池が用いられてもよいし、複数個の二次電池が用いられてもよい。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 図3は、電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、1個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。

[0150] この電池パックは、図3に示したように、電源51と、回路基板52とを備えている。この回路基板52は、電源51に接続されていると共に、正極端子53、負極端子54および温度検出端子55を含んでいる。

[0151] 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5

6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。

[0152] 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。

[0153] 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、 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.40\text{V} \pm 0.1\text{V}$ である。

[0154] 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。

[0155] 温度検出部59は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでおり、温度検出端子55を用いて電源51の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部56に出力する。温度検出部59により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部56が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部56が補正処理を行う場合などに用いられる。

実施例

[0156] 本技術の実施例に関して説明する。

[0157] <実施例1~19および比較例1~12>

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

[0158] [二次電池の作製]

以下の手順により、図1および図2に示したラミネートフィルム型の二次

電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0159]（正極の作製）

最初に、正極活物質（ $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ ）91質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3質量部と、正極導電剤（カーボンブラック）6質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、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=12 μm である帯状のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層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を圧縮成形した。これにより、正極21が作製された。

[0160]（負極の作製）

最初に、負極活物質（炭素材料である人造黒鉛）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。続いて、溶媒（有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン）に負極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体22A（厚さ=15 μm である帯状の銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層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を圧縮成形した。これにより、負極22が作製された。

[0161]（電解液の調製）

最初に、溶媒を準備した。この溶媒としては、環状炭酸エステルである炭酸エチレン（EC）および炭酸プロピレン（PC）と、鎖状カルボン酸エステルであるプロピオン酸プロピル（PrPr）と、ラクトンである γ -ブチロラクトン（GBL）とを用いた。溶媒の混合比（重量%）は、表1および表2に示した通りである。

[0162] 続いて、溶媒に電解質塩を添加したのち、その溶媒を攪拌した。電解質塩のカチオンとしては、リチウムイオン (Li^+) を用いた。電解質塩のアニオンとしては、式 (1-6) に示した第1イミドアニオンと、式 (2-6) に示した第2イミドアニオンと、式 (3-5) に示した第3イミドアニオンとを用いた。溶媒に対する電解質塩の含有量 (mol/kg) は、表1および表2に示した通りである。

[0163] これにより、電解質塩を含む電解液が調製された。この電解質塩は、アニオンとして第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれかを含むリチウム塩である。

[0164] なお、比較のために、アニオンとして六フッ化リン酸イオン (PF_6^-) 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。また、比較のために、アニオンとして式 (4-1) および式 (4-2) のうちのいずれかに示したアニオン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。

[0165] (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31 (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32 (銅箔) を溶接した。

[0166] 続いて、セパレータ23 (厚さ = $15 \mu\text{m}$ 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、巻回体を作製した。続いて、プレス機を用いて巻回体をプレスすることにより、扁平形状となるように巻回体を成形した。

[0167] 続いて、窪み部10Uに收容された巻回体を挟むように外装フィルム10 (融着層/金属層/表面保護層) を折り畳んだのち、その融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに熱融着させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納した。外装フィルム10としては、融着層 (厚さ = $30 \mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルム) と、金属層 (厚さ = $40 \mu\text{m}$ であるアルミニウム箔) と、表面保護層 (厚さ = $25 \mu\text{m}$ であるナイロンフィル

ム) とが内側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。

[0168] 最後に、袋状の外装フィルム10の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに熱融着させた。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41(厚さ=5 μ mであるポリプロピレンフィルム)を挿入したと共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42(厚さ=5 μ mであるポリプロピレンフィルム)を挿入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子20が作製された。

[0169] よって、外装フィルム10の内部に電池素子が封入されたため、二次電池が組み立てられた。

[0170] (二次電池の安定化)

常温環境中(温度=23 $^{\circ}$ C)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4.1Vに到達するまで定電流充電したのち、その4.1Vの電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.1Cの電流で電圧が2.5Vに到達するまで定電流放電した。0.1Cとは、電池容量(理論容量)を10時間で放電しきる電流値であると共に、0.05Cとは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

[0171] これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面に被膜が形成されたため、二次電池の状態が電気化学的に安定化した。よって、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

[0172] なお、二次電池の完成後、高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma(ICP))発光分光分析法を用いて電解液を分析した。この結果、溶媒の種類および混合比(重量%)と、電解質塩(カチオンおよびアニオン)の種類および含有量(mol/kg)とが表1および表2に示した通りであることを確認した。

[0173] [電池特性の評価]

電池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。こ

ここでは、高温サイクル特性、高温保存特性および低温負荷特性を評価した。

[0174] (高温サイクル特性)

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

[0175] 続いて、同環境中においてサイクル数の総数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

[0176] 最後に、サイクル維持率（％）＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、高温サイクル特性を評価するための指標であるサイクル維持率を算出した。

[0177] (高温保存特性)

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

[0178] 続いて、同環境中において二次電池を充電させることにより、高温環境中（温度＝80℃）において充電状態の二次電池を保存（保存時間＝10日間）したのち、常温環境中において二次電池を放電させることにより、放電容量（保存後の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。

[0179] 最後に、保存維持率（％）＝（保存後の放電容量／保存前の放電容量）×100という計算式に基づいて、高温保存特性を評価するための指標である容量維持率を算出した。

[0180] (低温負荷特性)

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

[0181] 続いて、低温環境中（温度＝－１０℃）においてサイクル数の総数が１００サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（１００サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、放電時の電流を１Ｃに変更したことを除いて、上記した二次電池の安定化時の充放電条件と同様にした。１Ｃとは、電池容量を１時間で放電しきる電流値である。

[0182] 最後に、負荷維持率（％）＝（１００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００という計算式に基づいて、低温負荷特性を評価するための指標である負荷維持率を算出した。

[0183]

[表1]

表 1

	電解液						サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	溶媒		電解質塩			含有量 (mol/kg)			
	種類	混合比 (重量%)	カチオン	アニオン					
実施例 1	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	0.20	60	80	25	
実施例 2	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	0.50	72	82	30	
実施例 3	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	82	85	38	
実施例 4	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	2.00	80	82	55	
実施例 5	EC+PrPr	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	84	85	50	
実施例 6	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式(1-6)	1.00	84	86	55	
実施例 7	EC+PrPr	60+40	Li ⁺	式(1-6)	1.00	82	82	42	
実施例 8	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式(1-6)	1.00	84	87	48	
実施例 9	EC+PC+PrPr	25+25+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	84	88	52	
実施例 10	EC+PC+PrPr	15+15+70	Li ⁺	式(1-6)	1.00	84	88	55	
実施例 11	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式(1-6)	1.00	78	80	55	
実施例 12	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(2-6)	1.00	80	83	36	
実施例 13	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式(2-6)	1.00	81	84	50	
実施例 14	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式(2-6)	1.00	81	75	43	
実施例 15	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式(2-6)	1.00	75	78	50	

[0184]

[表2]

表 2	電解液						サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	溶媒		電解質塩			含有量 (mol/kg)			
	種類	混合比 (重量%)	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)				
実施例 16	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(3-5)	1.00	75	78	32	
実施例 17	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式(3-5)	1.00	76	76	45	
実施例 18	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式(3-5)	1.00	76	76	40	
実施例 19	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式(3-5)	1.00	72	75	45	
比較例 1	EC+PC	50+50	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	52	71	10	
比較例 2	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	53	72	40	
比較例 3	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	53	72	30	
比較例 4	EC+GBL	30+70	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1.00	32	60	35	
比較例 5	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(4-1)	1.00	50	68	12	
比較例 6	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式(4-1)	1.00	52	70	44	
比較例 7	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式(4-1)	1.00	52	70	35	
比較例 8	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式(4-1)	1.00	30	60	40	
比較例 9	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(4-2)	1.00	50	68	10	
比較例 10	EC+PrPr	30+70	Li ⁺	式(4-2)	1.00	52	70	40	
比較例 11	EC+PC+PrPr	30+30+40	Li ⁺	式(4-2)	1.00	52	70	32	
比較例 12	EC+GBL	30+70	Li ⁺	式(4-2)	1.00	30	60	35	

[0185] [考察]

表 1 および表 2 に示したように、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれは、電解液の構成に応じて大きく変動した。

[0186] 具体的には、電解質塩が第 1 イミドアニオン、第 2 イミドアニオンおよび第 3 イミドアニオンのうちのいずれかを含んでいない場合 (比較例 1 ~ 4)

には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

[0187] また、電解質塩が第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれかに類似するアニオンを含んでいる場合（比較例5～12）においても同様に、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

[0188] これに対して、電解質塩が第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれかを含んでいる場合（実施例1～19）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。

[0189] 上記した傾向、すなわち第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれかを用いることに応じてサイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加する傾向は、溶媒の構成（種類および混合比）に依存せずに得られた。

[0190] 特に、電解質塩がアニオンとして第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれかを含んでいる場合（実施例1～19）には、以下で説明する傾向も得られた。第1に、電解質塩がカチオンとして軽金属イオン（リチウムイオン）を含んでいると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。第2に、電解質塩の含有量が溶媒に対して $0.20\text{ mol/kg} \sim 2.00\text{ mol/kg}$ であると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。

[0191] <実施例20～37>

表3および表4に示したように、電解液に添加剤および他の電解質塩のうちのいずれかを添加し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。

[0192] 添加剤に関する詳細は、以下で説明する通りである。不飽和環状炭酸エステルとしては、炭酸ビニレン（VC）、炭酸ビニルエチレン（VEC）および炭酸メチレンエチレン（MEC）を用いた。フッ素化環状炭酸エステルと

しては、モノフルオロ炭酸エチレン（FEC）およびジフルオロ炭酸エチレン（DFEC）を用いた。スルホン酸エステルとしては、環状モノスルホン酸エステルであるプロパンスルトン（PS）およびプロペンスルトン（PRS）と、環状ジスルホン酸エステルであるシクロジソン（CD）とを用いた。ジカルボン酸無水物としては、無水コハク酸（SA）を用いた。ジスルホン酸無水物としては、無水プロパンジスルホン酸（PSAH）を用いた。硫酸エステルとしては、エチレンスルファート（DTD）を用いた。ニトリル化合物としては、スクシノニトリル（SN）を用いた。イソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMI）を用いた。

[0193] 他の電解質塩としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（LiFSI）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiBOB）およびジフルオロリン酸リチウム（LiPF₂O₂）を用いた。

[0194] 電解液中における添加剤および他の電解質塩のそれぞれの含有量（重量％）は、表3および表4に示した通りである。この場合には、二次電池の完成後、ICP発光分光分析法を用いて電解液を分析することにより、添加剤および他の電解質塩のそれぞれの含有量が表3および表4に示した通りであることを確認した。

[0195]

[表4]

表 4	電解液										サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)	
	溶媒		電解質塩			他の電解質塩		種類	含有量 (重量%)	アニオン				含有量 (mol/kg)
	種類	混合比 (重量%)	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (重量%)							
実施例 33	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	LiPF ₆	1.00	84	87	40				
実施例 34	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	LiBF ₄	1.00	84	87	38				
実施例 35	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	LIFSI	1.00	83	87	40				
実施例 36	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	LiBOB	0.50	86	89	38				
実施例 37	EC+PC	50+50	Li ⁺	式(1-6)	1.00	LiPF ₂ O ₂	0.50	84	87	39				

[0197] 表1および表3に示したように、電解液が添加剤を含んでいる場合（実施例20～32）には、電解液が添加剤を含んでいない場合（実施例1～3）と比較して、サイクル維持率および保存維持率のそれぞれが増加し、場合に

よっては負荷維持率も増加した。

[0198] また、表1および表4に示したように、電解液が他の電解質塩を含んでいる場合（実施例33～37）には、電解液が他の電解質塩を含んでいない場合（実施例1-3）と比較して、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれがより増加した。

[0199] [まとめ]

表1～表4に示した結果から、電解液の電解質塩が第1イミドアニオン、第2イミドアニオンおよび第3イミドアニオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも改善された。よって、二次電池において優れた高温サイクル特性、優れた高温保存特性および優れた低温負荷特性が得られたため、優れた電池特性を得ることができた。

[0200] 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。

[0201] 具体的には、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などでもよい。積層型では、正極および負極がセパレータを介して交互に積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。

[0202] 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。

[0203] 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。

請求の範囲

[請求項1]

正極と、

負極と、

電解質塩を含む電解液と

を備え、

前記電解質塩は、式（1）で表される第1イミドアニオン、式（2）で表される第2イミドアニオンおよび式（3）で表される第3イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含む、

二次電池。

[化1]

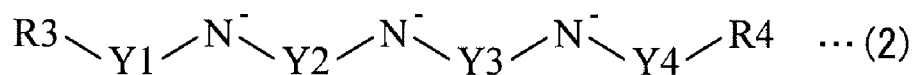
化1



（R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X1およびX3のそれぞれは、カルボニル基（>C=O）、スルフィニル基（>S=O）およびスルホニル基（>S(=O)₂）のうちのいずれかである。X2は、カルボニル基およびスルフィニル基のうちのいずれかである。ただし、X1およびX3のそれぞれがスルホニル基であると共にX2がカルボニル基である場合、R1およびR2のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。）

[化2]

化2

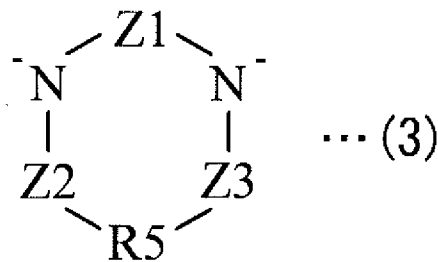


（R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基

のうちのいずれかである。Y 1、Y 2、Y 3およびY 4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。ただし、Y 1、Y 2、Y 3およびY 4のそれぞれがスルホニル基である場合、R 3およびR 4のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。)

[化3]

化3



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

- [請求項2] 前記電解質塩は、カチオンとして軽金属イオンを含む、
請求項 1 記載の二次電池。
- [請求項3] 前記軽金属イオンは、リチウムイオンを含む、
請求項 2 記載の二次電池。
- [請求項4] 前記電解液は、溶媒を含み、
前記電解液における前記電解質塩の含有量は、前記溶媒に対して 0 . 2 0 m o l / k g 以上 2 . 0 0 m o l / k g 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] 前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、

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、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちの少なくとも 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]

リチウムイオン二次電池である、

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]

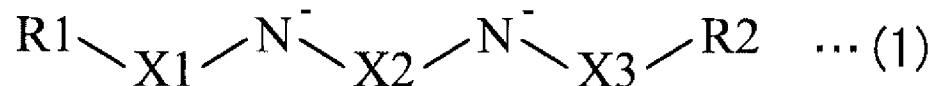
電解質塩を含み、

前記電解質塩は、式（1）で表される第 1 イミドアニオン、式（2）で表される第 2 イミドアニオンおよび式（3）で表される第 3 イミドアニオンのうちの少なくとも 1 種を含む、

二次電池用電解液。

[化 4]

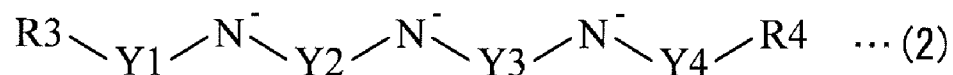
化 4



（R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X 1 および X 3 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。X 2 は、カルボニル基およびスルフィニル基のうちのいずれかである。ただし、X 1 および X 3 のそれぞれがスルホニル基であると共に X 2 がカルボニル基である場合、R 1 および R 2 のうちの少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。）

[化5]

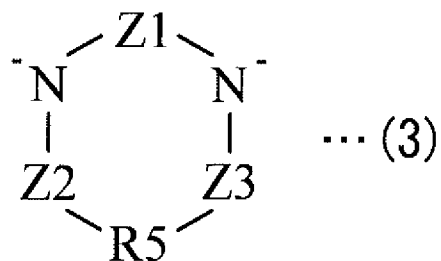
化5



(R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちいずれかである。Y1、Y2、Y3およびY4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちいずれかである。ただし、Y1、Y2、Y3およびY4のそれぞれがスルホニル基である場合、R3およびR4のうち少なくとも一方はフッ素化アルキル基である。)

[化6]

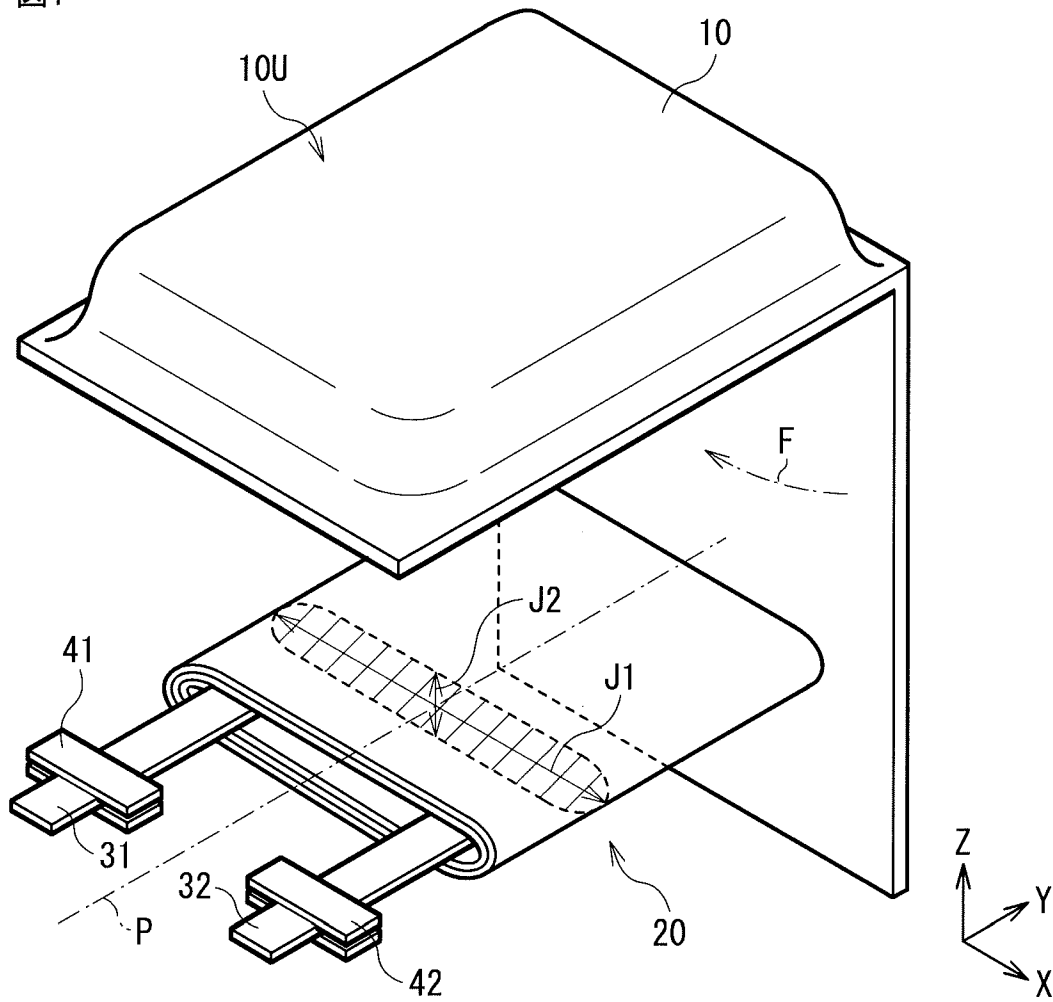
化6



(R5は、フッ素化アルキレン基である。Z1、Z2およびZ3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちいずれかである。)

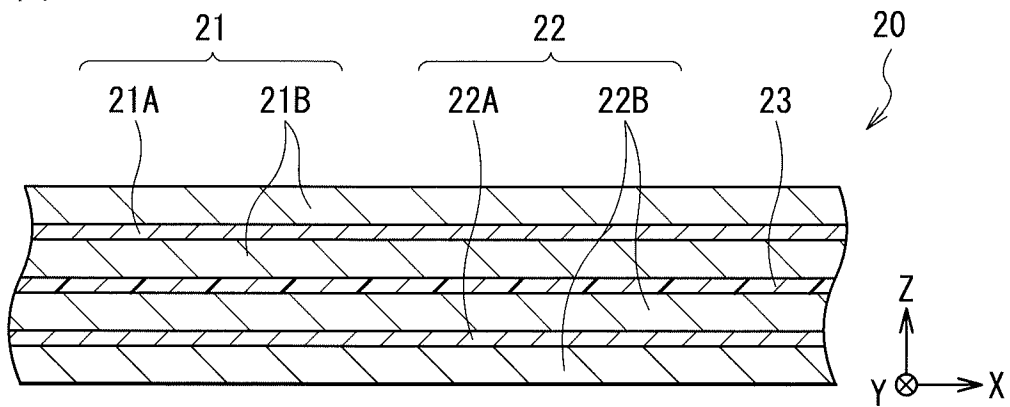
[図1]

図1



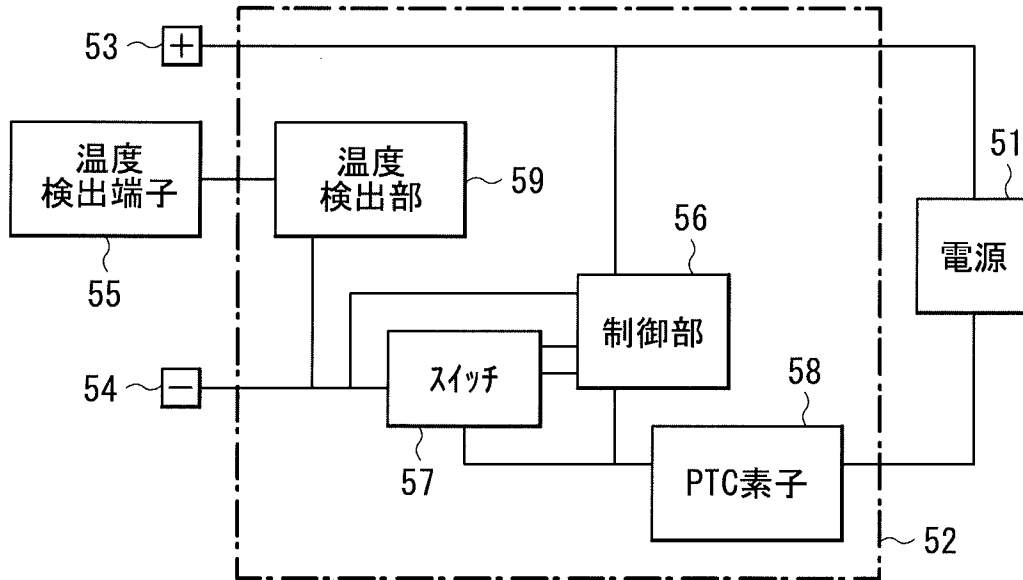
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0568</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i FI: H01M10/0568; H01M10/052; H01M10/0567		
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) H01M10/0564-10/0569		
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.
X	CN 112420998 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 February 2021 (2021-02-26) claims, table 1, example 27, paragraphs [0056], [0079]	1-8
Y		5
X	CN 112349962 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) claims, table 2, example 28, paragraph [0023]	1-4, 6-8
Y		5
P, X	WO 2022/220474 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 October 2022 (2022-10-20) claims	1-2, 5-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 January 2023		Date of mailing of the international search report 24 January 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/JP2022/042306

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112420998	A	26 February 2021	US 2022/0123368 A1 claims, table 1, example 27, paragraphs [0067], [0103] WO 2021/031956 A1 EP 3951944 A1	
CN	112349962	A	09 February 2021	US 2022/0158246 A1 claims, table 2, example 28, paragraph [0031] WO 2021/023137 A1 EP 3989325 A1	
WO	2022/220474	A1	20 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M10/0568; H01M10/052; H01M10/0567		
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）） H01M10/0564-10/0569 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023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
X	CN 112420998 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 26.02.2021 (2021-02-26) 請求の範囲、表1の実施例27、段落0056、0079	1-8
Y		5
X	CN 112349962 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 09.02.2021 (2021-02-09) 請求の範囲、表2の実施例28、段落0023	1-4, 6-8
Y		5
P, X	WO 2022/220474 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20.10.2022 (2022-10-20) 請求の範囲	1-2, 5-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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	10.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023
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） ▲辻▼ 弘輔 4X 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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/JP2022/042306

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	112420998	A	26.02.2021	US 2022/0123368 A1 請求の範囲、表1の実施例 27、段落0067、01 03 WO 2021/031956 A1 EP 3951944 A1	
CN	112349962	A	09.02.2021	US 2022/0158246 A1 請求の範囲、表2の実施例 28、段落0031 WO 2021/023137 A1 EP 3989325 A1	
WO	2022/220474	A1	20.10.2022	(ファミリーなし)	