

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/065160 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/64 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033946

(22) 国際出願日: 2021年9月15日(15.09.2021)

(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 2020-162258 2020年9月28日(28.09.2020) 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: 斎藤 緑(SAITOU Midori); 〒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). 橋本 拓
樹(HASHIMOTO Takuju); 〒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: 特許業務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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, 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.

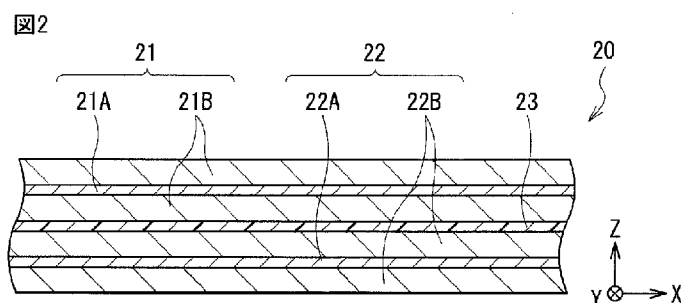
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, 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))

(54) Title: ELECTROLYTIC 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



(57) Abstract: This secondary battery comprises: a positive electrode; a negative electrode; and an electrolytic solution containing a solvent, an electrolyte salt, a diester compound represented by formula (1), and at least one of sulfur-containing compounds represented by formulae (2)-(14).

(57) 要約: 二次電池は、正極と、負極と、溶媒と電解質塩と式(1)で表されるジエステル化合物と式(2)~式(14)のそれぞれで表される硫黄含有化合物のうちの少なくとも1種とを含む電解液とを備える。



WO 2022/065160 A1

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を得ることが可能であ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、優れた高温寿命性能および低温放電特性を得るために、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方または双方と、鎖状カルボン酸エステルと、カルボニロキシエステル化合物とが非水電解質中に含有されている（例えば、特許文献1参照。）。優れた初期および保存後の高率放電特性を得るために、アルキレンビスカーボネート化合物が非水電解液中に含有されている（例えば、特許文献2参照。）。充放電サイクル時の放電容量の減少を抑制すると共に良好な低温放電特性を得るために、環状炭酸エステルと、鎖状カルボン酸エステルと、ジエステル化合物とが非水電解質中に含有されている（例えば、特許文献3参照。）。低温サイクル特性を改善するために、環状炭酸エステルと、鎖状炭酸エステルと、 $R1-O-C(=O)-O-(CR3R4)_n-O-C(=O)-R2$ で表される添加剤と、モノフルオロリン酸塩またはジフルオロリン酸塩とが非水電解液中に含有されている（例えば、特許文献4参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-220313号公報

特許文献2：特開平07-282849号公報

特許文献3：特開2006-080008号公報

特許文献4：特開2018-133290号公報

発明の概要

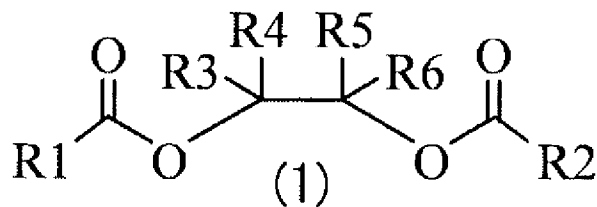
[0005] 二次電池の電池特性に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の保存特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

[0006] よって、優れた保存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、溶媒と、電解質塩と、式(1)で表されるジエステル化合物と、式(2)～式(14)のそれぞれで表される硫黄含有化合物のうちの少なくとも1種とを含むものである。

[0008] [化1]

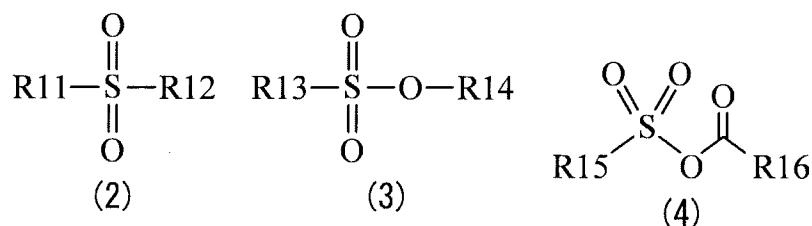
化1



(R1およびR2のそれぞれは、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アルコキシ基のうちのいずれかであると共に、R3～R6のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。)

[0009] [化2]

化2



(R11およびR12のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール

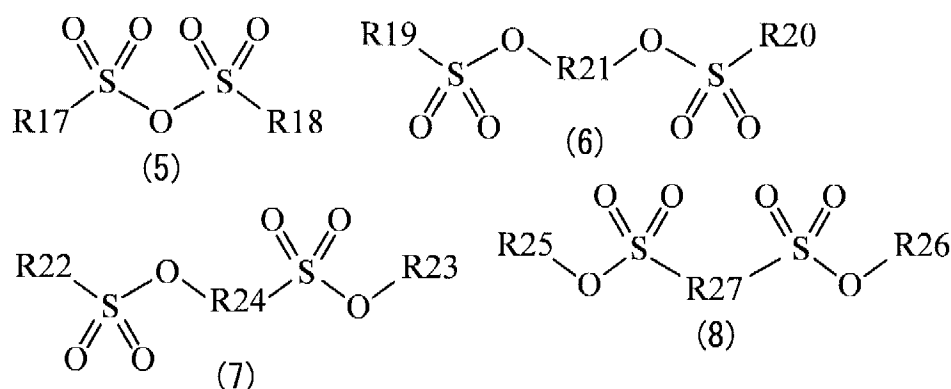
基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 1 および R 1 2 は、互いに結合されていてもよい。

R 1 3 は、アルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであると共に、R 1 4 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。

R 1 5 および R 1 6 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 5 および R 1 6 は、互いに結合されていてもよい。)

[0010] [化3]

化3



(R 1 7 および R 1 8 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 7 および R 1 8 は、互いに結合されていてもよい。

R 1 9 および R 2 0 のそれぞれは、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 1 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

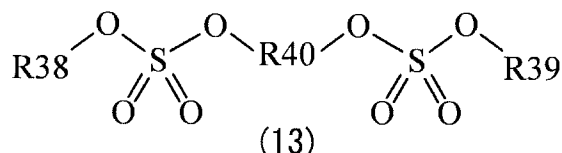
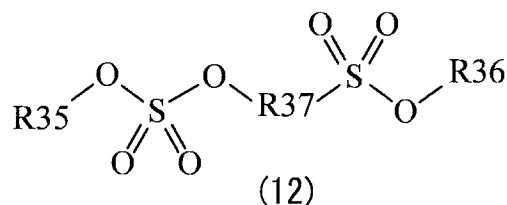
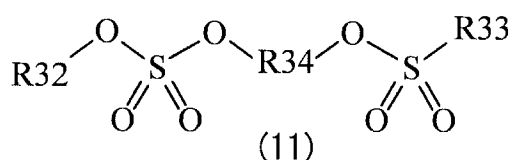
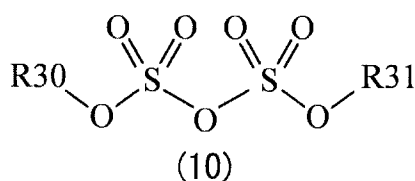
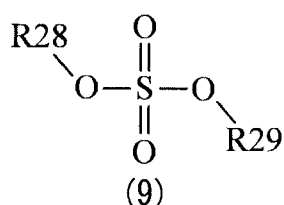
R 2 2 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであ

り、R 2 3 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 4 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 2 5 および R 2 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。)

[0011] [化4]

化4



(R 2 8 および R 2 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 8 および R 2 9 は、互いに結合されていてもよい。ただし、1, 2-エチレンサルフェートおよび1-メチル-1, 2-エチレンサルフェートは、式 (9) で表される硫黄含有化合物から除かれる。

R 3 0 および R 3 1 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 3 0 および R 3 1 は、互いに結合されていてもよい。

R 3 2 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基

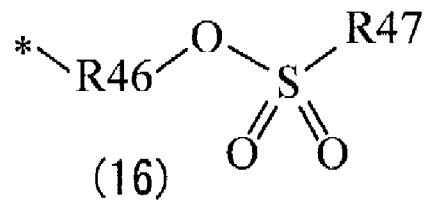
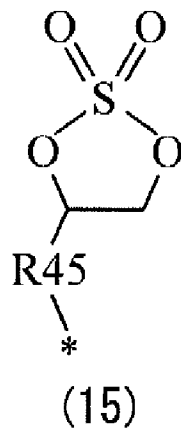
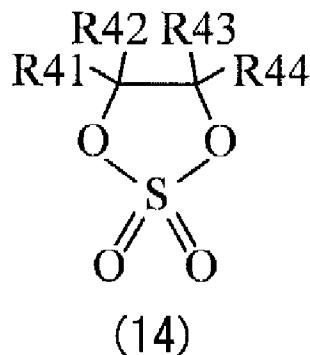
のうちのいずれかであり、R 3 3 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 4 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 3 5 および R 3 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 4 0 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。)

[0012] [化5]

化5



(R 4 1 ～ R 4 4 のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかであり、R 4 1 ～ R 4 4 のうちの少なくとも1つは、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかである。R 4 5 および R 4 6 のそれぞれは、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであり、省略されてもよい。R 4 7 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。ただし、式 (1 5) および式 (1 6) のそれぞれに示したアスタリスク (*) は、結合手を表している。)

[0013] 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。

[0014] 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ジエステル化合物および硫黄含有化合物を含んでいるので、優れた保存特性を得ることができる。

[0015] 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

[0016] [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

[0017] 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

[0018] <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。

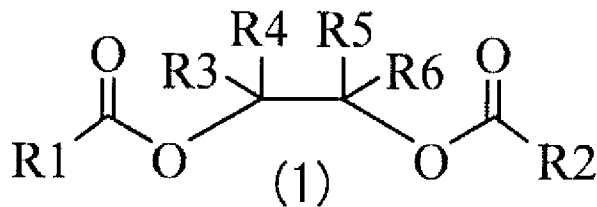
[0019] この電解液は、二次電池に用いられる。ただし、ここで説明する電解液は、二次電池以外の他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の電気化学デバイスの種類は、特に限定されないが、具体的には、キャパシタなどである。

[0020] <1-1. 構成>

電解液は、溶媒と、電解質塩と、ジエステル化合物と、硫黄含有化合物とを含んでいる。このジエステル化合物は、式(1)で表される化合物を含んでいると共に、硫黄含有化合物は、式(2)～式(14)のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0021] [化6]

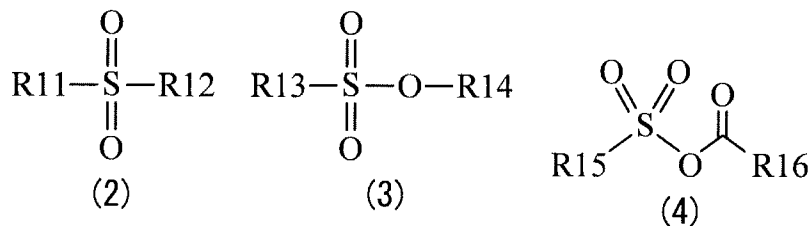
化6



(R1およびR2のそれぞれは、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アルコキシ基のうちのいずれかであると共に、R3～R6のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。)

[0022] [化7]

化7



(R11およびR12のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール

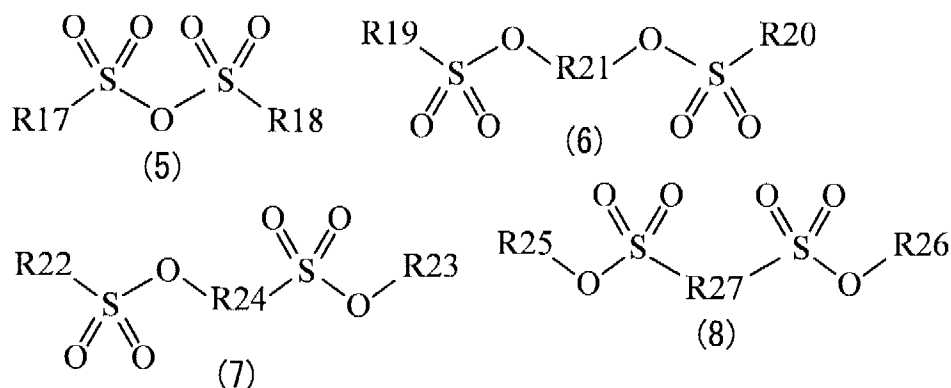
基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 1 および R 1 2 は、互いに結合されていてもよい。

R 1 3 は、アルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであると共に、R 1 4 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。

R 1 5 および R 1 6 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 5 および R 1 6 は、互いに結合されていてもよい。）

[0023] [化8]

化8



(R 1 7 および R 1 8 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 7 および R 1 8 は、互いに結合されていてもよい。

R 1 9 および R 2 0 のそれぞれは、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 1 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

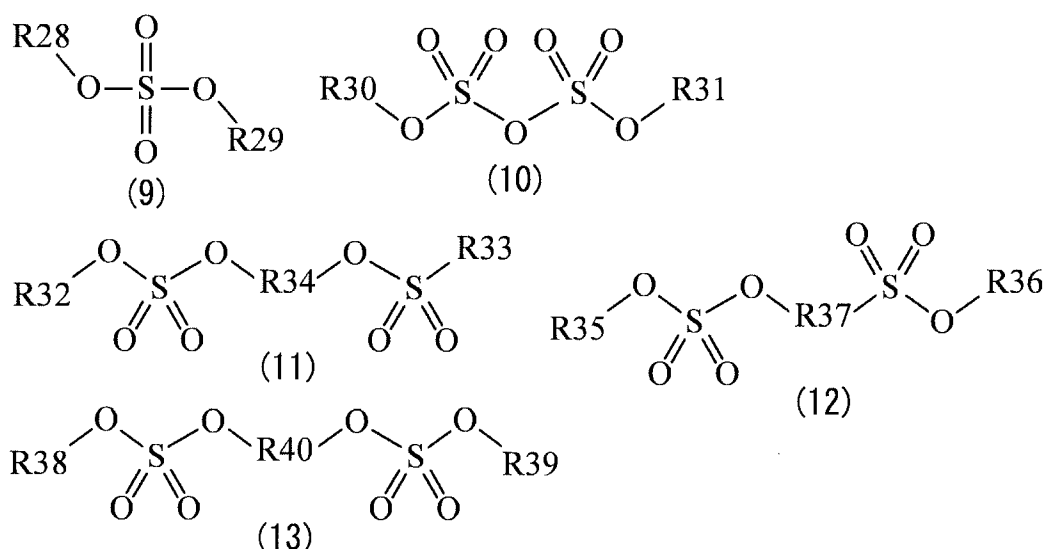
R 2 2 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであ

り、R 2 3 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 4 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 2 5 および R 2 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。）

[0024] [化9]

化9



(R 2 8 および R 2 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 8 および R 2 9 は、互いに結合されていてもよい。ただし、1, 2-エチレンサルフェートおよび1-メチル-1, 2-エチレンサルフェートは、式 (9) で表される硫黄含有化合物から除かれる。

R 3 0 および R 3 1 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 3 0 および R 3 1 は、互いに結合されていてもよい。

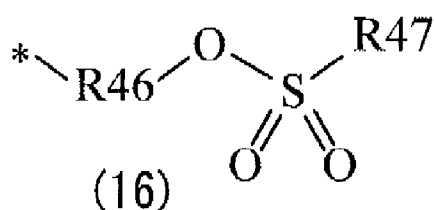
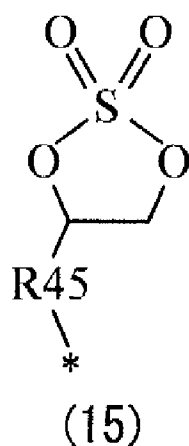
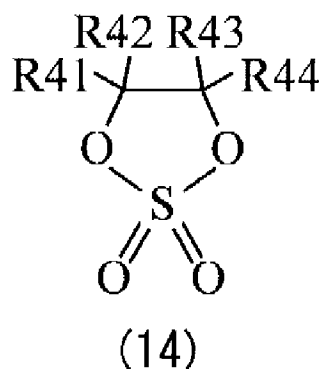
R 3 2 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 3 3 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 4 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 3 5 および R 3 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 4 0 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。)

[0025] [化10]

化10



(R 4 1 ~ R 4 4 のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかであり、R 4 1 ~ R 4 4 のうちの少なくとも1つは、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかである。R 4 5 および R 4 6 のそれぞれは、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであり、省略されてもよい。R 4 7 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。ただし、式 (1 5) および式 (1 6

)のそれぞれに示したアスタリスク(*)は、結合手を表している。)

[0026] 電解液がジエステル化合物と硫黄含有化合物とを一緒に含んでいるのは、その電解液を用いた二次電池の充放電時において、ジエステル化合物および硫黄含有化合物の双方に由来する良質な被膜が電極の表面に形成されるからである。これにより、電極の表面が電気化学的に保護されるため、その電極の表面における電解液の分解反応が抑制される。この場合には、特に、高温環境中において二次電池が保存されても、電解液の分解反応が効果的に抑制される。

[0027] [ジエステル化合物]

ジエステル化合物は、式(1)に示したように、2個のエステル基($R_1-C(=O)-O-$ および $R_2-C(=O)-O-$)を有している鎖状の化合物である。

[0028] R_1 および R_2 のそれぞれは、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アルコキシ基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。 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。

[0029] ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、具体的には、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちのいずれかである。

[0030] アルキル基は、直鎖状でもよいし、1個または2個以上の側鎖を有する分岐状でもよいし、平面的な環状でもよいし、立体的な架橋環状でもよい。環状のアルキル基に含まれる環の数は、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。アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、1~4であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。ジエステル化合物の溶解性および相溶性が担保されるからである。アルキル基の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などである。

[0031] アルコキシ基は、直鎖状でもよいし、1個または2個以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルコキシ基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、

1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。ジエステル化合物の溶解性および相溶性が担保されるからである。アルコキシ基の具体例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基などである。

[0032] ハロゲン化アルキル基は、上記したアルキル基のうちの1個または2個以上の水素基が1種類または2種類以上のハロゲン基により置換された基である。ハロゲン化アルコキシ基は、上記したアルコキシ基のうちの1個または2個以上の水素基が1種類または2種類以上のハロゲン基により置換された基である。

[0033] R₃～R₆のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R₃～R₆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、R₃～R₆のうちの一部だけが互いに同じ基でもよい。ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

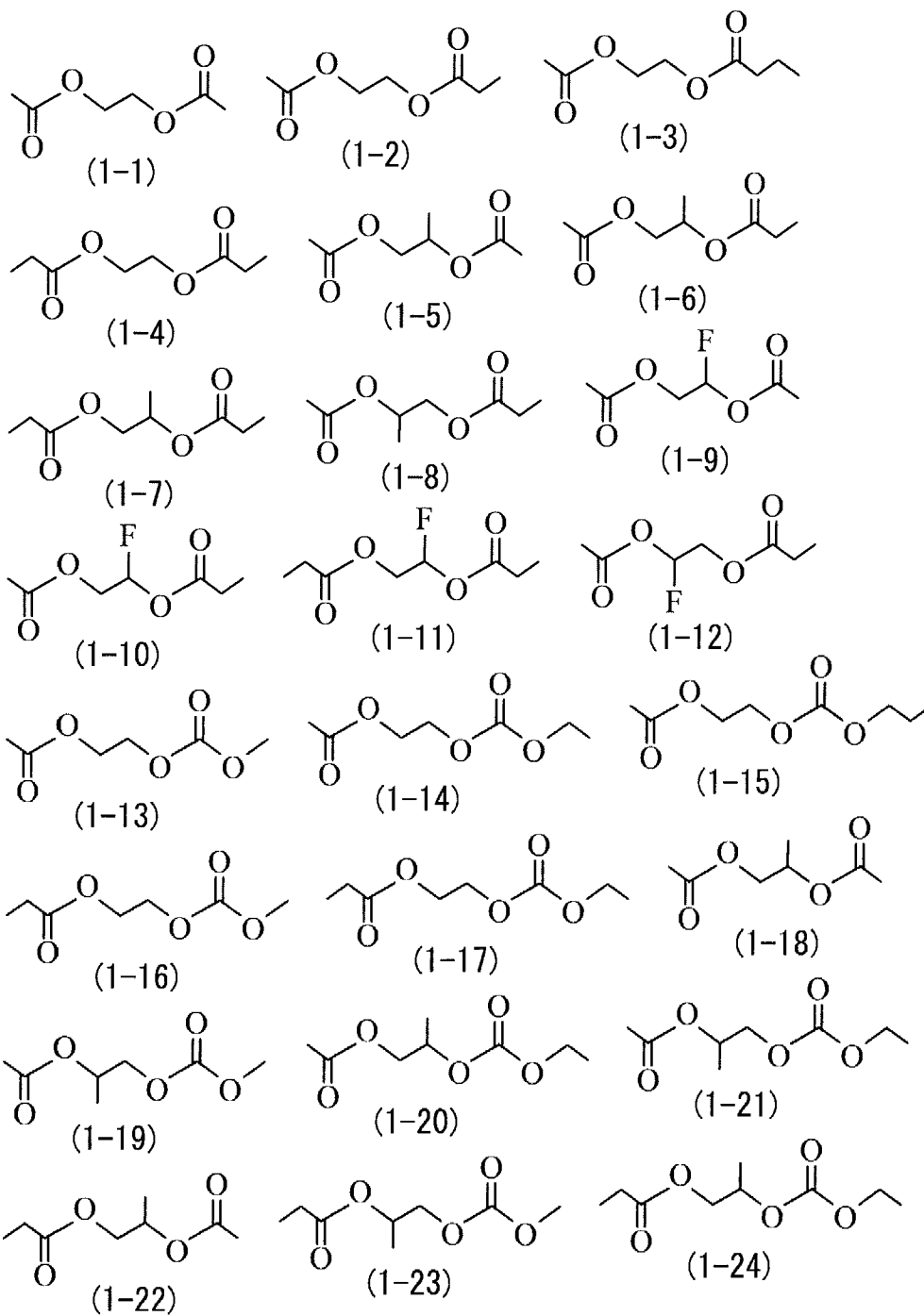
[0034] (ジエステル化合物の具体例)

ジエステル化合物の具体例は、式(1-1)～式(1-46)のそれぞれで表される化合物などである。電気化学的に十分な耐久性を有する被膜が電極の表面に形成されやすくなるからである。

[0035]

[化11]

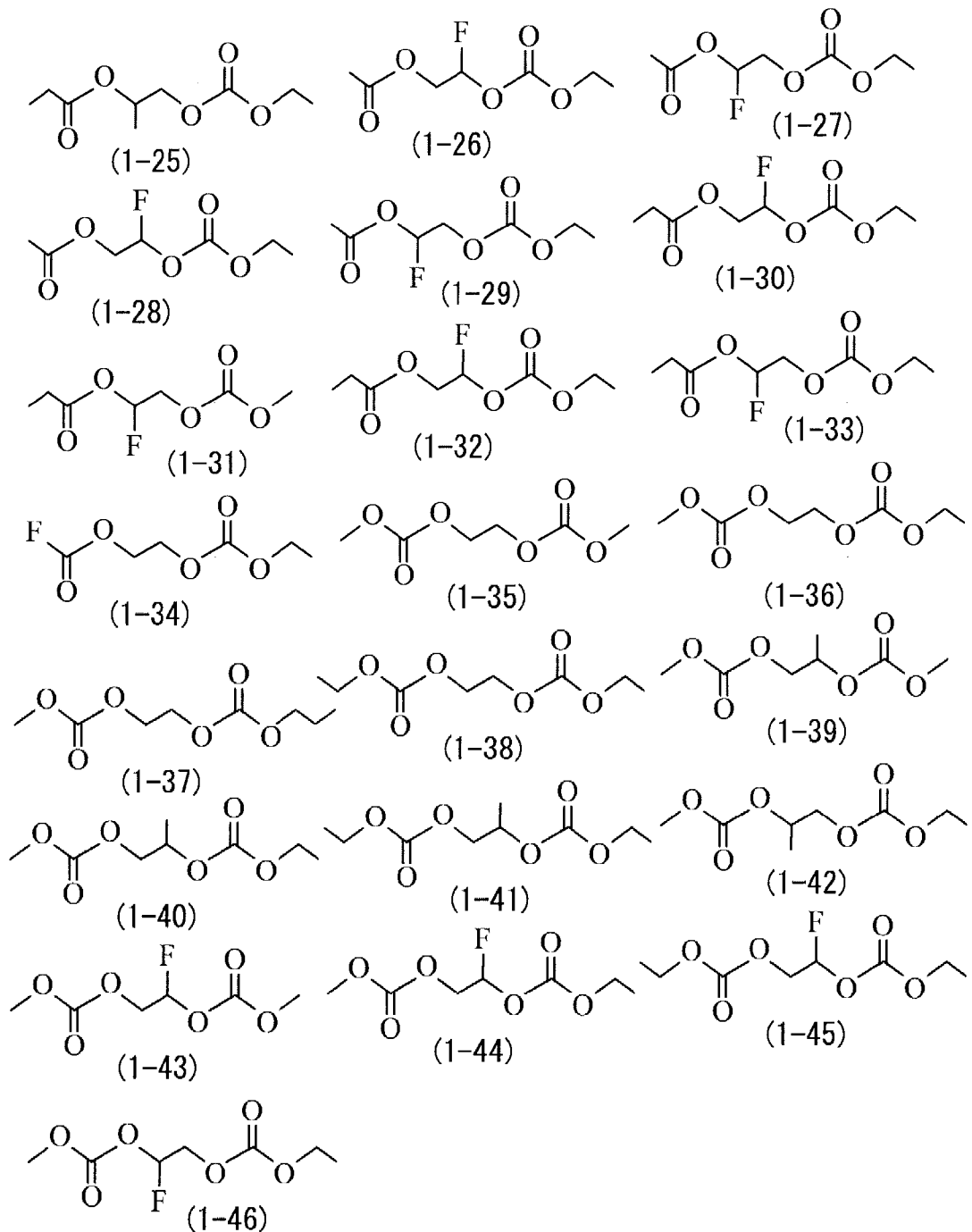
化11



[0036]

[化12]

化12



[0037] (ジエステル化合物の含有量)

電解液中におけるジエステル化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.001重量%～5重量%であることが好ましい。電気化学的に十

分な耐久性を有する被膜が電極の表面に形成されやすくなるからである。

[0038] [硫黄含有化合物]

硫黄含有化合物は、式(2)～式(14)のそれぞれに示したように、硫黄を構成元素として含んでいる鎖状または環状の化合物である。

[0039] 以下では、式(2)に示した化合物を「第1硫黄含有化合物」、式(3)に示した化合物を「第2硫黄含有化合物」、式(4)に示した化合物を「第3硫黄含有化合物」、式(5)に示した化合物を「第4硫黄含有化合物」、式(6)に示した化合物を「第5硫黄含有化合物」、式(7)に示した化合物を「第6硫黄含有化合物」、式(8)に示した化合物を「第7硫黄含有化合物」、式(9)に示した化合物を「第8硫黄含有化合物」、式(10)に示した化合物を「第9硫黄含有化合物」、式(11)に示した化合物を「第10硫黄含有化合物」、式(12)に示した化合物を「第11硫黄含有化合物」、式(13)に示した化合物を「第12硫黄含有化合物」、式(14)に示した化合物を「第13硫黄含有化合物」とそれぞれ呼称する。

[0040] (第1硫黄含有化合物)

第1硫黄含有化合物は、式(2)に示したように、1個のスルホニル基($-\text{S}(=\text{O})_2-$)を有している鎖状または環状の化合物である。

[0041] R11およびR12のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R11およびR12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。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0042] アルケニル基は、直鎖状でもよいし、1個または2個以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルケニル基の炭素数は、中でも、2～4であることが好ましく、2または3であることがより好ましい。第1硫黄含有化合物の溶解性および相溶性が担保されるからである。アルケニル基の具体例は、ビニル基およびアリル基などである。

[0043] アリール基に含まれる芳香族環の数は、特に限定されない。このため、アリール基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、6～10であることが好ましく、6であることがより好ましい。第1硫黄含有化合物の溶解性および相溶性が担保されるからである。アリール基の具体例は、フェニル基、トリル基およびナフチル基などである。

[0044] ハロゲン化アルケニル基は、上記したアルケニル基のうちの1個または2個以上の水素基が1種類または2種類以上のハロゲン基により置換された基である。ハロゲン化アリール基は、上記したアリール基のうちの1個または2個以上の水素基が1種類または2種類以上のハロゲン基により置換された基である。

[0045] ただし、R 1 1 および R 1 2 は、互いに結合されていてもよい。すなわち、第1硫黄含有化合物は、上記したように、R 1 1 および R 1 2 が互いに結合されていない鎖状の化合物でもよいし、R 1 1 および R 1 2 が互いに結合されている環状の化合物でもよい。

[0046] (第2硫黄含有化合物)

第2硫黄含有化合物は、式(3)に示したように、1個の亜硫酸基($-S(=O)_2-O-$)を有している鎖状の化合物である。

[0047] R 1 3 は、アルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0048] ヒドロキシアルキル基は、上記したアルキル基のうちの1個または2個以上の水素基が水酸基により置換された基である。この水酸基は、アルキル基のうちの末端に導入されていてもよいし、アルキル基のうちの途中に導入されていてもよい。ヒドロキシアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。第2硫黄含有化合物の溶解性および相溶性が担保されるからである。ヒドロ

キシアルキル基の具体例は、ヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)、ヒドロキシエチル基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$)、ヒドロキシプロピル基 ($-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OH}$) およびヒドロキシブチル基 ($-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OH}$) などである。

[0049] リチウムアルコキシド基は、上記したヒドロキシアルキル基に含まれている水酸基のうちの水素基がリチウム基により置換された基である。リチウムアルコキシド基の具体例は、リチウムメトキシド基 ($-\text{CH}_2-\text{OLi}$)、リチウムエトキシド基 ($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OLi}$)、リチウムプロポキシド基 ($-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OLi}$) およびリチウムブトキシド基 ($-\text{C}_4\text{H}_8-\text{OLi}$) などである。

[0050] R 1 4 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0051] (第3硫黄含有化合物)

第3硫黄含有化合物は、式(4)に示したように、1個のスルホカルボン酸基 ($-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$) を有している鎖状または環状の化合物である。

[0052] R 1 5 および R 1 6 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R 1 5 および R 1 6 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。アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0053] ただし、R 1 5 および R 1 6 は、互いに結合されていてもよい。すなわち、第3硫黄含有化合物は、上記したように、R 1 5 および R 1 6 が互いに結合されていない鎖状の化合物でもよいし、R 1 5 および R 1 6 が互いに結合されている環状の化合物でもよい。

[0054] (第4硫黄含有化合物)

第4硫黄含有化合物は、式（5）に示したように、2個のスルホニル基（ $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ）を有していると共に、その2個のスルホニル基がエーテル結合（ $-\text{O}-$ ）を介して互いに結合されている鎖状または環状の化合物である。

[0055] R 1 7 および R 1 8 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R 1 7 および R 1 8 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。アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0056] ただし、R 1 7 および R 1 8 は、互いに結合されていてもよい。すなわち、第4硫黄含有化合物は、上記したように、R 1 7 および R 1 8 が互いに結合されていない鎖状の化合物でもよいし、R 1 7 および R 1 8 が互いに結合されている環状の化合物でもよい。

[0057] （第5硫黄含有化合物）

第5硫黄含有化合物は、式（6）に示したように、2個の亜硫酸基を有していると共に、その2個の亜硫酸基が接続基（ $-\text{R} 2 1 -$ ）を介して互いに結合されている鎖状の化合物である。この第5硫黄含有化合物では、上記した2個の亜硫酸基が左右対称となるように配置されている。

[0058] R 1 9 および R 2 0 のそれぞれは、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R 1 9 および R 2 0 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。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0059] R 2 1 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。

[0060] アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1個または2個以上の側鎖を有する

分岐状でもよい。アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、1～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。第5硫黄含有化合物の溶解性および相溶性が担保されるからである。アルキレン基の具体例は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基などである。

[0061] ハロゲン化アルキレン基は、上記したアルキレン基のうちの1個または2個以上の水素基が1種類または2種類以上のハロゲン基により置換された基である。

[0062] (第6硫黄含有化合物)

第6硫黄含有化合物は、式(7)に示したように、2個の亜硫酸基を有していると共に、その2個の亜硫酸基が接続基(—R₂₄—)を介して互いに結合されている鎖状の化合物である。この第6硫黄含有化合物では、上記した2個の亜硫酸基が左右非対称となるように配置されている。

[0063] R₂₂は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されないと共に、R₂₃は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0064] R₂₄は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0065] (第7硫黄含有化合物)

第7硫黄含有化合物は、式(8)に示したように、2個の亜硫酸基を有していると共に、その2個の亜硫酸基が接続基(—R₂₇—)を介して互いに結合されている鎖状の化合物である。この第7硫黄含有化合物では、上記した2個の亜硫酸基が左右対称となるように配置されている。

[0066] R₂₅およびR₂₆のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R

25およびR26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。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0067] R27は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0068] (第8硫黄含有化合物)

第8硫黄含有化合物は、式(9)に示したように、1個の硫酸基($-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-$)を有している鎖状または環状の化合物である。

[0069] R28およびR29のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基およびハロゲン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。R28およびR29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。アルキル基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0070] ただし、R28およびR29は、互いに結合されていてもよい。すなわち、第8硫黄含有化合物は、上記したように、R28およびR29が互いに結合されていない鎖状の化合物でもよいし、R28およびR29が互いに結合されている環状の化合物でもよい。

[0071] ここで、式(9)に示した構造を有している一連の化合物のうち、1,2-エチレンサルフェートおよび1-メチル-1,2-エチレンサルフェートは、第8硫黄含有化合物から除かれる。すなわち、1,2-エチレンサルフェートおよび1-メチル-1,2-エチレンサルフェートのそれぞれは、式(9)に示した構造を有していても、ここで説明する第8硫黄含有化合物に該当しない。電極の表面に良質な被膜が形成されにくいため、その電極の表面が電気化学的に保護されにくいからである。

[0072] (第9硫黄含有化合物)

第9硫黄含有化合物は、式(10)に示したように、2個の亜硫酸基を有

していると共に、その2個の亜硫酸基がエーテル結合を介して互いに結合されている鎖状または環状の化合物である。この第9硫黄含有化合物では、2個の亜硫酸基が左右対称となるように配置されている。

[0073] R30およびR31のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R30およびR31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。アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0074] ただし、R30およびR31は、互いに結合されていてもよい。すなわち、第9硫黄含有化合物は、上記したように、R30およびR31が互いに結合されていない鎖状の化合物でもよいし、R30およびR31が互いに結合されている環状の化合物でもよい。

[0075] (第10硫黄含有化合物)

第10硫黄含有化合物は、式(11)に示したように、1個の硫酸基および1個の亜硫酸基を有していると共に、その1個の硫酸基および1個の亜硫酸基が接続基(−R34)を介して互いに結合されている鎖状の化合物である。

[0076] R32は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されないと共に、R33は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0077] R34は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0078] (第11硫黄含有化合物)

第11硫黄含有化合物は、式(12)に示したように、1個の硫酸基および1個の亜硫酸基を有していると共に、その1個の硫酸基および1個の亜硫酸基が接続基(−R37)を介して互いに結合されている鎖状の化合物である。

[0079] R35およびR36のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R35およびR36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。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0080] R37は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0081] (第12硫黄含有化合物)

第12硫黄含有化合物は、式(13)に示したように、2個の硫酸基を有していると共に、その2個の硫酸基が接続基(−R40−)を介して互いに結合されている鎖状の化合物である。

[0082] R38およびR39のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R38およびR39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。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0083] R40は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0084] (第13硫黄含有化合物)

第13硫黄含有化合物は、式(14)に示したように、1個の硫酸基を有している環状の化合物である。

[0085] R41〜R44のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン化アルキル

基、式（１５）で表される基および式（１６）で表される基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。R 4 1～R 4 4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、R 4 1～R 4 4のうちの一部だけが互いに同じ基でもよい。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0086] 式（１５）に示した基は、１，２－エチレンサルフェート型の構造を有している環状の基であり、その式（１５）中に示されているアスタリスク（＊）は結合手を表している。このため、式（１５）に示した基は、式（１４）に示したR 4 1～R 4 4のそれぞれになり得る。

[0087] R 4 5は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。ただし、R 4 5は、省略されてもよい。

[0088] 式（１６）に示した基は、１個の亜硫酸基を有している鎖状の基であり、その式（１６）中に示されているアスタリスク（＊）は結合手を表している。このため、式（１６）に示した基は、式（１４）に示したR 4 1～R 4 4のそれぞれになり得る。

[0089] R 4 6は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。ただし、R 4 6は、上記したR 4 5と同様に、省略されてもよい。

[0090] R 4 7は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

[0091] ここで、R 4 1～R 4 4のうちの１個または２個以上は、式（１５）に示した基および式（１６）に示した基のうちのいずれかである。これにより、第１３硫黄含有化合物は、式（１５）に示した基および式（１６）に示した基のうち的一方または双方を含んでいるため、環状の化合物である場合の第

8 硫黄含有化合物とは異なっている。

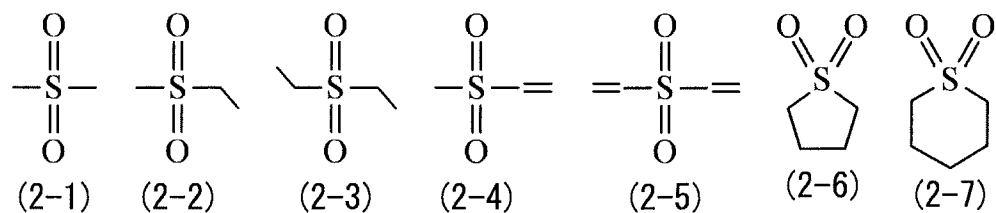
[0092] (硫黄含有化合物の具体例)

第1 硫黄含有化合物～第13 硫黄含有化合物のそれぞれの具体例は、以下の通りである。電気化学的に十分な耐久性を有する被膜が電極の表面に形成されやすくなるからである。

[0093] 第1 硫黄含有化合物の具体例は、式(2-1)～式(2-7)のそれぞれで表される化合物などである。

[0094] [化13]

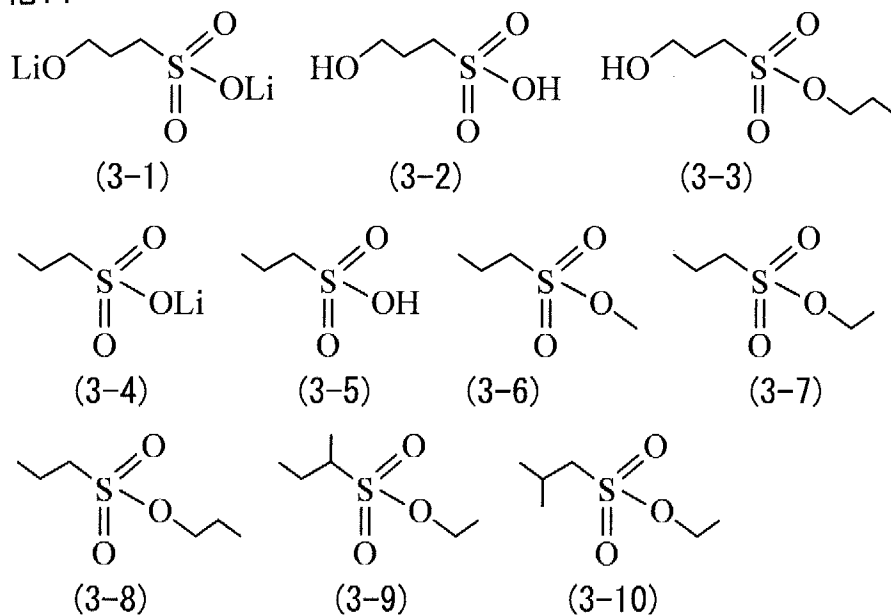
化13



[0095] 第2 硫黄含有化合物の具体例は、式(3-1)～式(3-10)のそれぞれで表される化合物などである。

[0096] [化14]

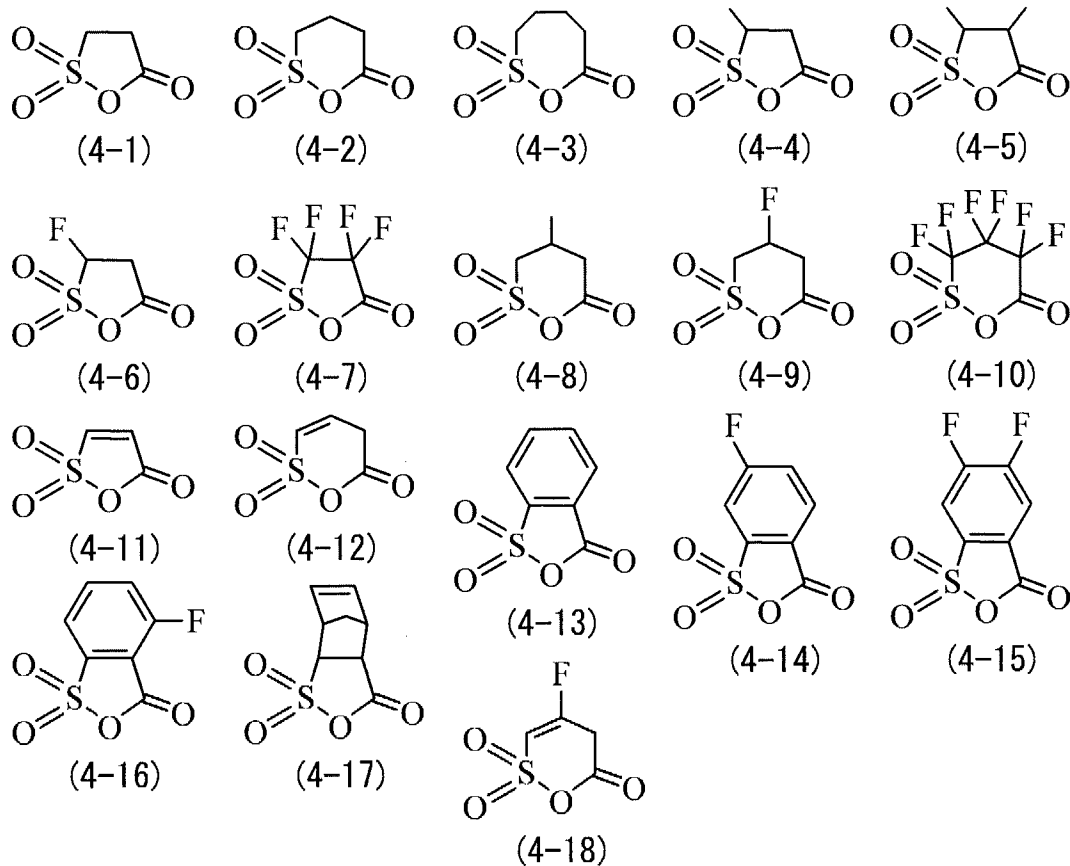
化14



[0097] 第3硫黄含有化合物の具体例は、式(4-1)～式(4-18)のそれぞれで表される化合物などである。

[0098] [化15]

化15

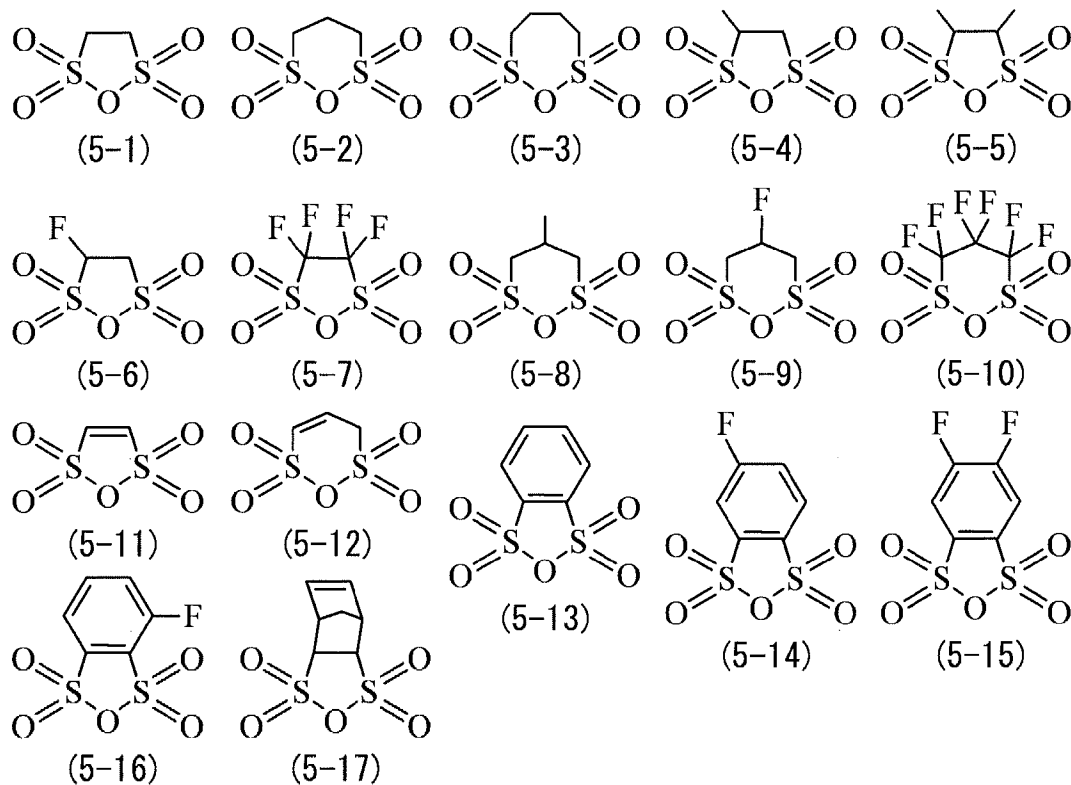


[0099] 第4硫黄含有化合物の具体例は、式(5-1)～式(5-17)のそれぞれで表される化合物などである。

[0100]

[化16]

化16

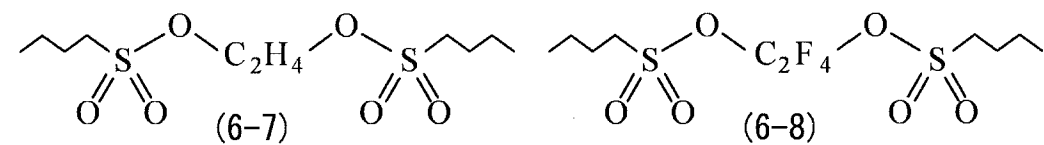
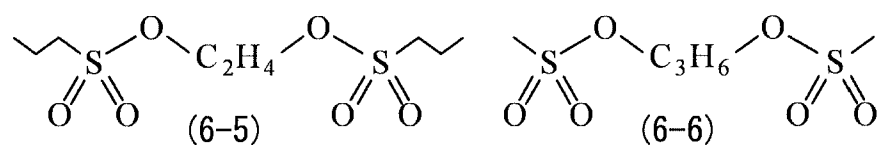
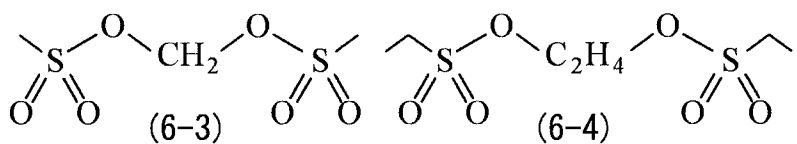
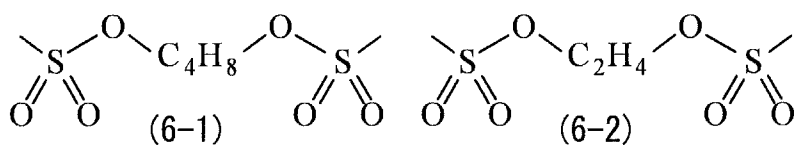


[0101] 第5硫黄含有化合物の具体例は、式（6－1）～式（6－8）のそれぞれで表される化合物などである。

[0102]

[化17]

化17

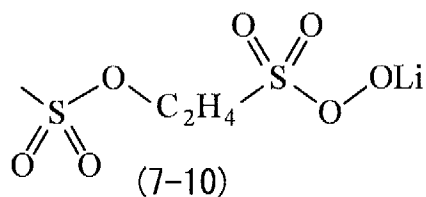
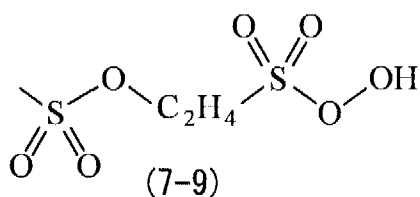
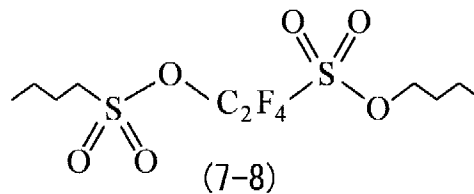
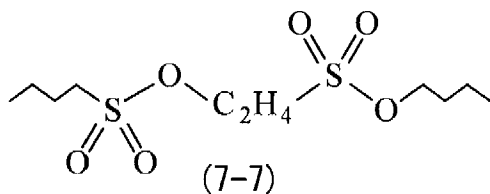
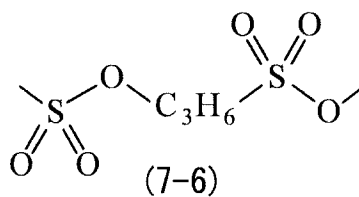
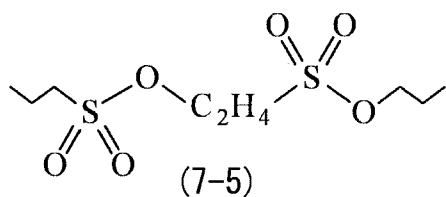
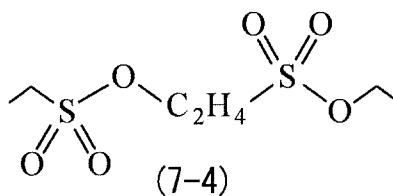
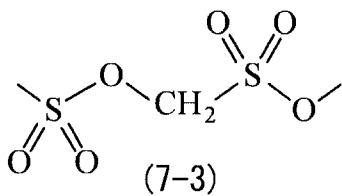
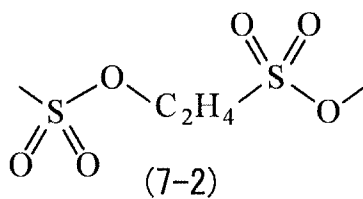
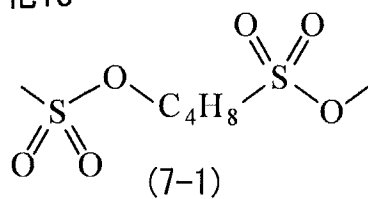


[0103] 第6硫黄含有化合物の具体例は、式（7-1）～式（7-10）のそれぞれで表される化合物などである。

[0104]

[化18]

化18

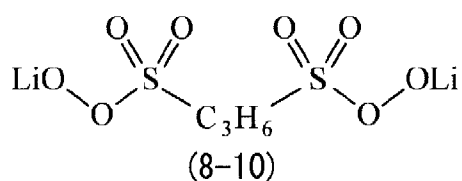
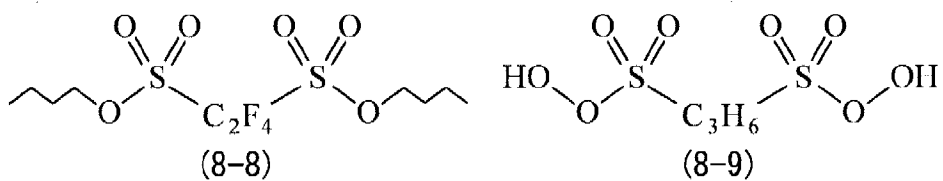
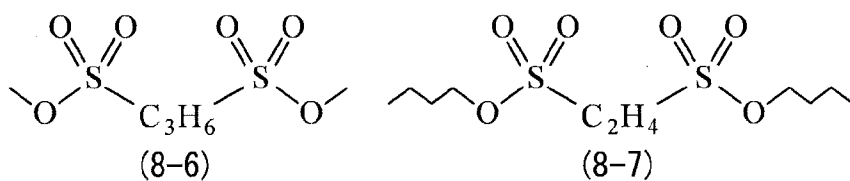
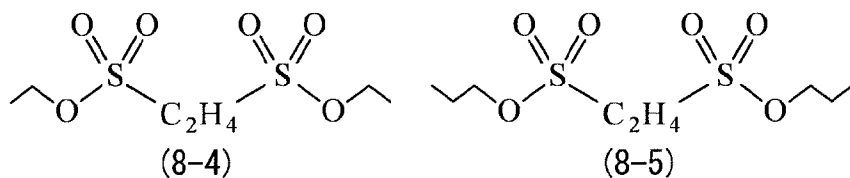
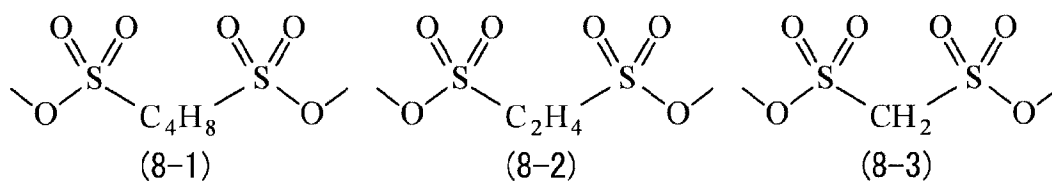


[0105] 第7硫黄含有化合物の具体例は、式(8-1)～式(8-10)のそれぞれで表される化合物などである。

[0106]

[化19]

化19

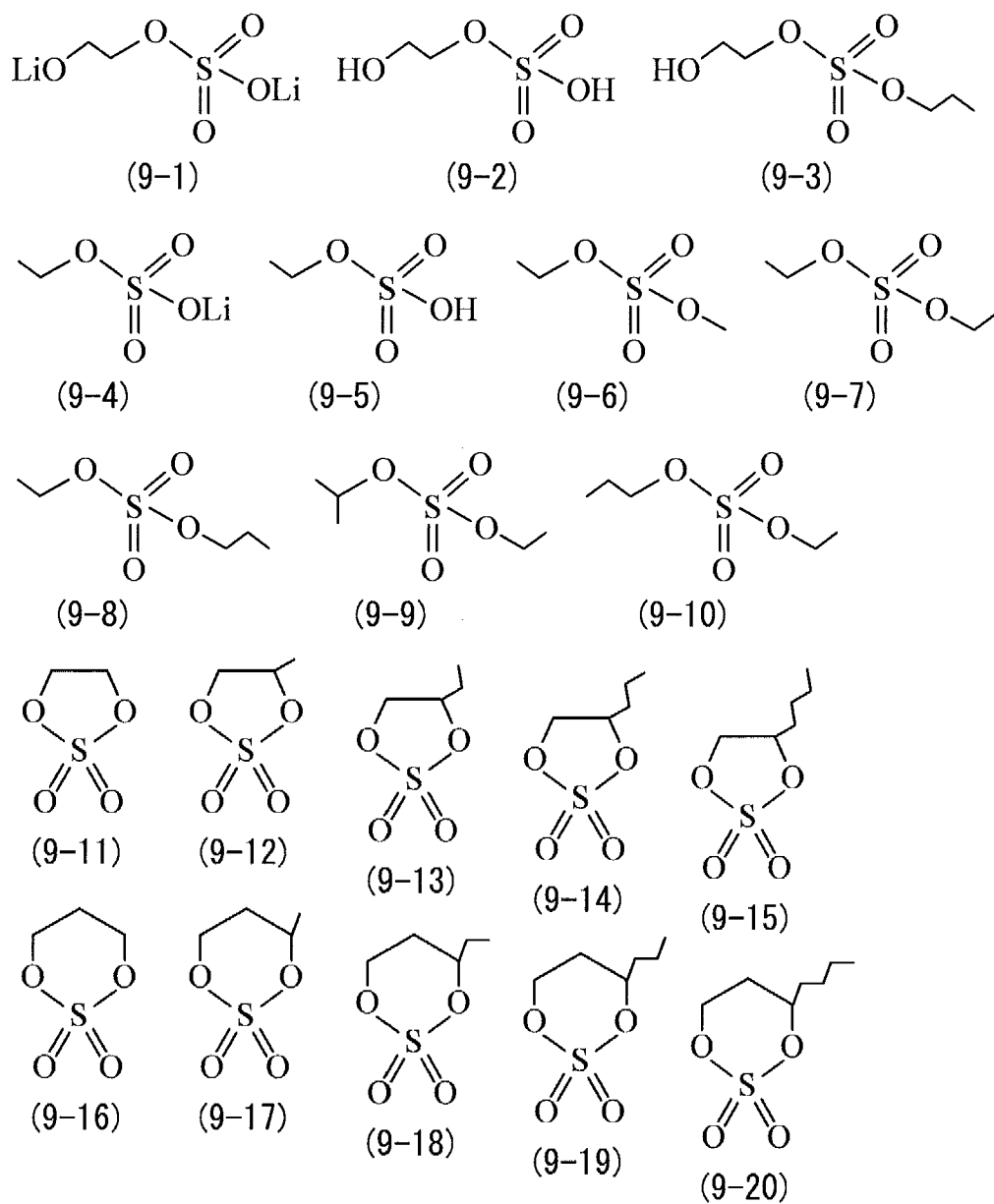


[0107] 第8硫黄含有化合物の具体例は、式(9-1)～式(9-20)のそれぞれで表される化合物などである。

[0108]

[化20]

化20

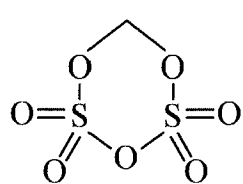


[0109] 第9硫黄含有化合物の具体例は、式(10-1)～式(10-13)のそれぞれで表される化合物などである。

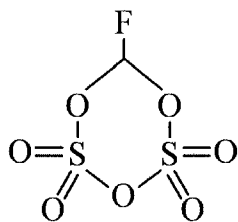
[0110]

[化21]

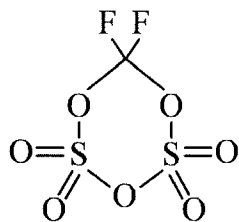
化21



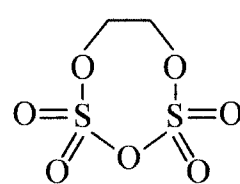
(10-1)



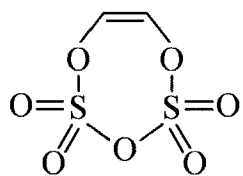
(10-2)



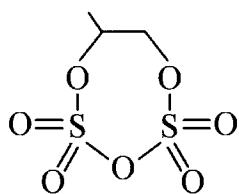
(10-3)



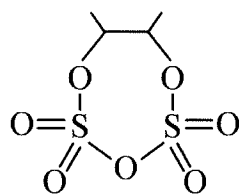
(10-4)



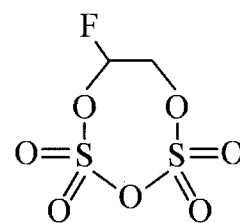
(10-5)



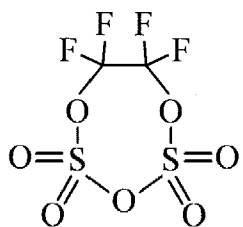
(10-6)



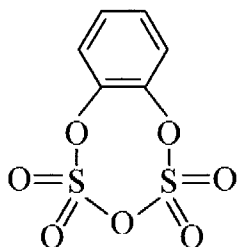
(10-7)



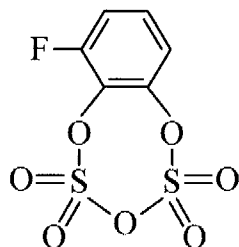
(10-8)



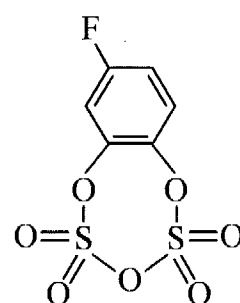
(10-9)



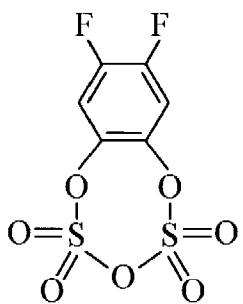
(10-10)



(10-11)



(10-12)



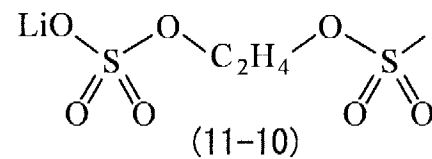
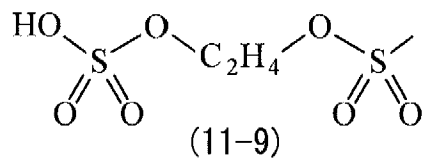
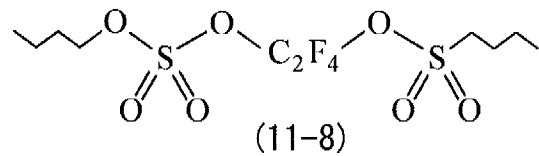
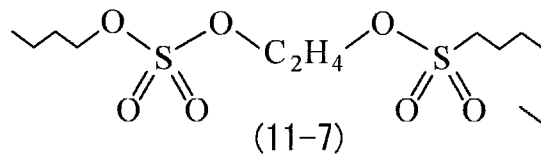
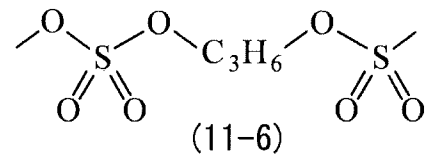
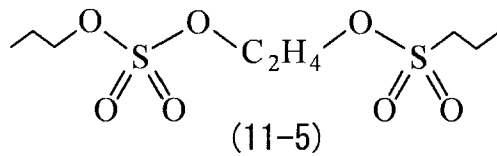
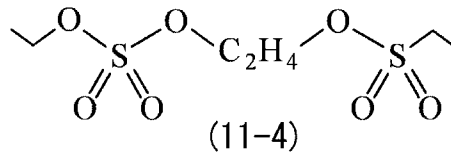
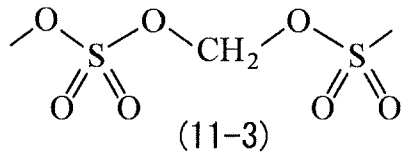
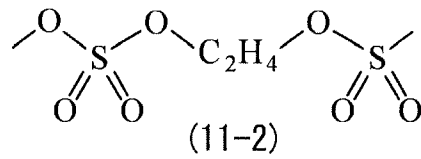
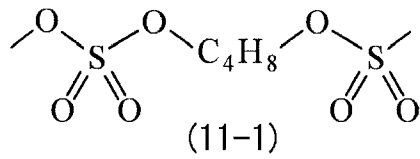
(10-13)

[0111] 第1 O硫黄含有化合物の具体例は、式(11-1)～式(11-10)のそれぞれで表される化合物などである。

[0112]

[化22]

化22

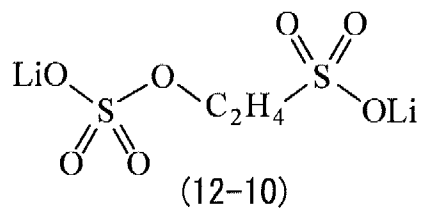
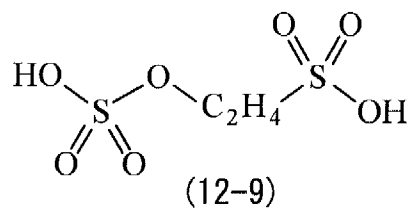
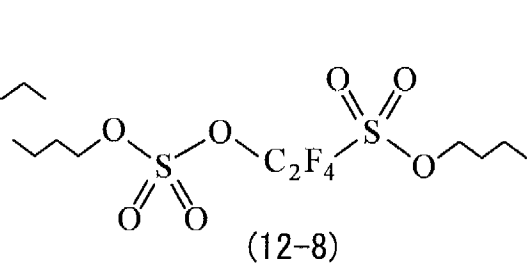
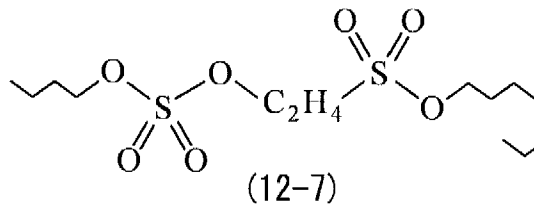
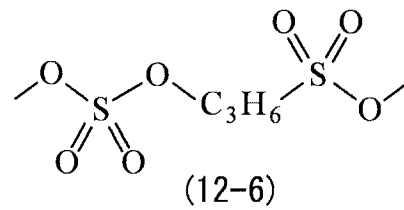
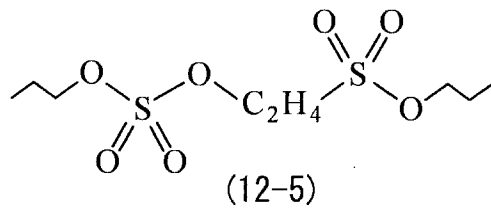
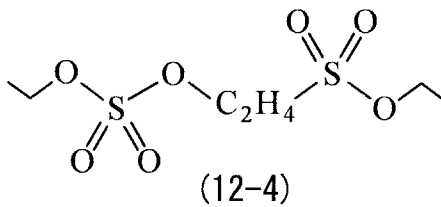
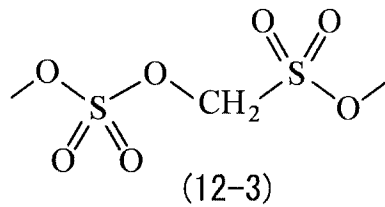
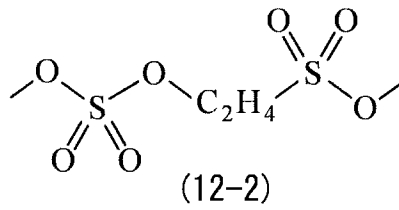
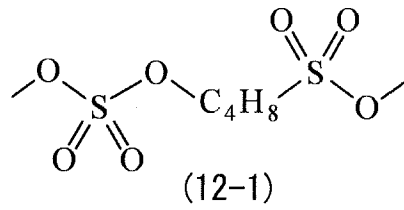


[0113] 第11硫黄含有化合物の具体例は、式(12-1)～式(12-10)のそれぞれで表される化合物などである。

[0114]

[化23]

化23

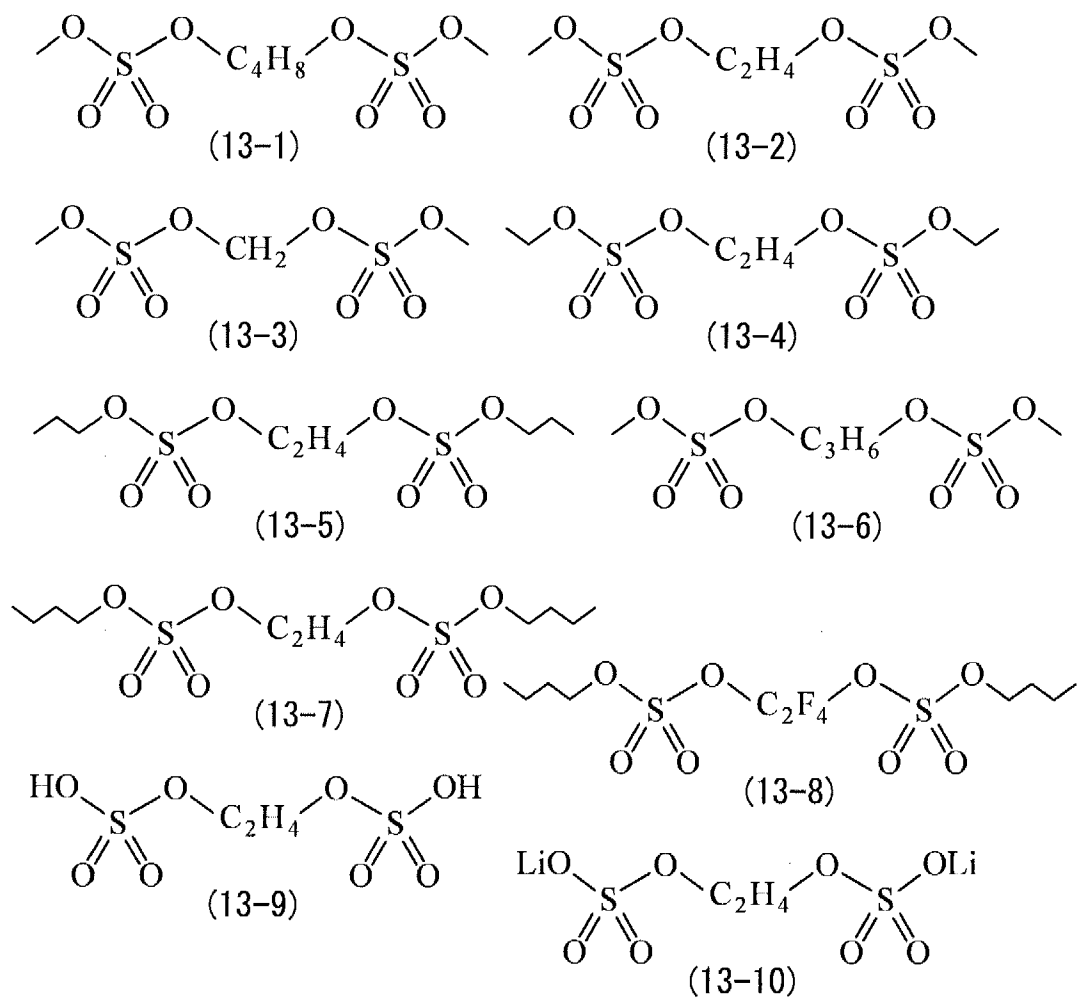


[0115] 第12硫黄含有化合物の具体例は、式(13-1)～式(13-10)のそれぞれで表される化合物などである。

[0116]

[化24]

化24

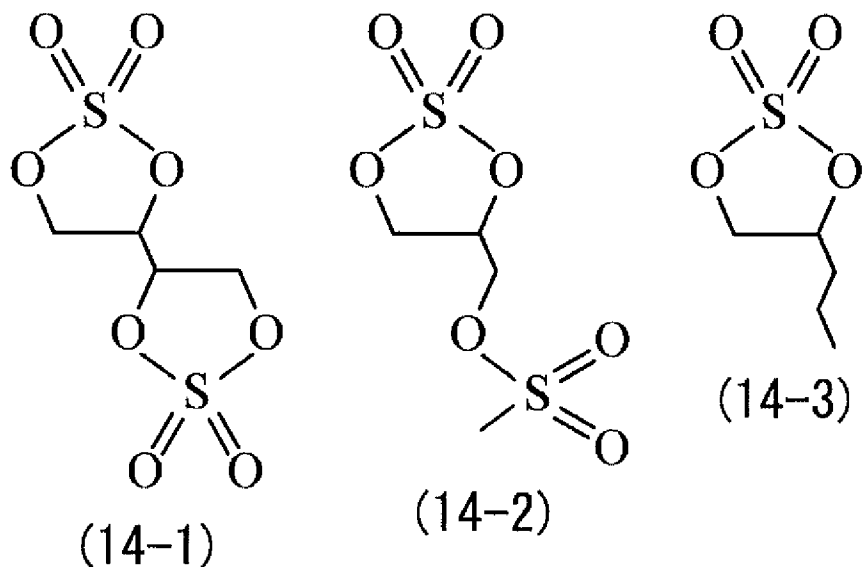


[0117] 第13硫黄含有化合物の具体例は、式(14-1)～式(14-3)のそれぞれで表される化合物などである。

[0118]

[化25]

化25



[0119] (硫黄含有化合物の含有量)

電解液中における硫黄含有化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.001重量%～5重量%であることが好ましい。電気化学的に十分な耐久性を有する被膜が電極の表面に形成されやすくなるからである。

[0120] なお、電解液が2種類以上の硫黄含有化合物を含んでいる場合には、ここで説明する含有量は、電解液中における各硫黄含有化合物の含有量の和である。

[0121] [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。この非水溶媒は、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。

[0122] 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と共に、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。

[0123] 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およびトリメチル酢酸エチルなどである。

[0124] 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。

[0125] なお、エーテル類は、上記したラクトン系化合物の他、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサランおよび1, 4-ジオキサンなどでもよい。

[0126] [電解質塩]

電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩である。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 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) およびジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2$) などである。

[0127] 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 $0.3 \text{ mol/kg} \sim 3.0 \text{ mol/kg}$ である。高いイオン伝導性が得られるからである。

[0128] [添加剤]

なお、電極液は、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。添加剤の種類は、特に限定されないが、具体的には、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、リン酸エステル、酸無水物、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。電解液の

化学的安定性が向上するからである。ただし、上記した硫黄含有化合物は、ここで説明する酸無水物から除かれる。

[0129] 不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン（1, 3-ジオキソール-2-オン）、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン）および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）などである。

[0130] ハロゲン化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。

[0131] リン酸エステルの具体例は、リン酸トリメチルおよびリン酸トリエチルなどである。

[0132] 酸無水物は、環状ジカルボン酸無水物などであり、その環状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。

[0133] ニトリル化合物の具体例は、アセトニトリル、スクシノニトリルおよびアジポニトリルなどである。

[0134] 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。

[0135] <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、その溶媒にジエステル化合物および硫黄含有化合物を添加する。これにより、溶媒中において電解質塩、ジエステル化合物および硫黄含有化合物のそれぞれが分散または溶解されるため、電解液が調製される。

[0136] <1-3. 作用および効果>

この電解液によれば、ジエステル化合物と硫黄含有化合物と一緒に含んでいる。

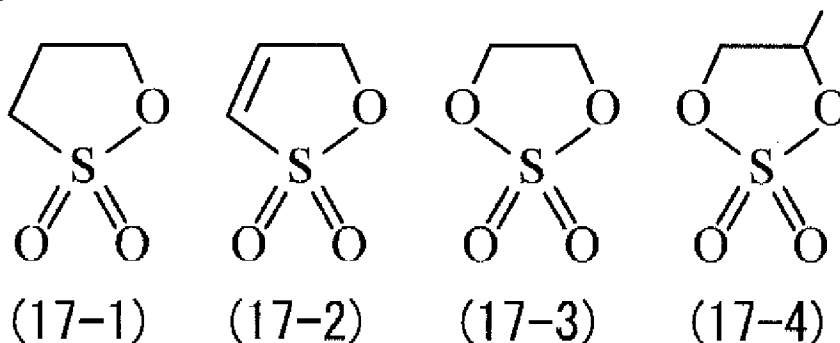
[0137] この場合には、電解液がジエステル化合物および硫黄含有化合物の双方を含んでいない場合および電解液がジエステル化合物と共に他の化合物を含ん

でいる場合と比較して、電解液を用いた二次電池においてジエステル化合物および硫黄含有化合物の双方に由来する被膜が電極の表面に形成されるため、その電極の表面が電気化学的に保護される。

[0138] ここで説明した他の化合物は、式（１７－１）で表されるプロパンスルトンと、式（１７－２）で表されるプロペンスルトンと、式（１７－３）で表されるグリコールサルフェート（１，２－エチレンサルフェート）と、式（１７－４）で表されるプロピレングリコールサルフェート（１－メチル－１，２－エチレンサルフェート）とである。

[0139] [化26]

化26



[0140] これにより、高温環境中において二次電池が保存されても電解液の分解反応が効果的に抑制されるため、その二次電池の放電容量が減少しにくくなる。よって、優れた保存特性を得ることができる。

[0141] 特に、アルキル基などの炭素数が１～４であり、アルケニル基などの炭素数が２～４であり、アリール基などの炭素数が６～１０であり、アルキレン基などの炭素数が１～４であれば、ジエステル化合物および硫黄含有化合物のそれぞれの溶解性および相溶性が担保されるため、より高い効果を得ることができる。

[0142] また、電解液中におけるジエステル化合物の含有量が０．００１重量％～５重量％であれば、電気化学的に十分な耐久性を有する被膜が電極の表面に形成されやすくなるため、より高い効果を選ることができる。

[0143] また、電解液中における硫黄含有化合物の含有量が0.001重量%～5重量%であれば、電気化学的に十分な耐久性を有する被膜が電極の表面に形成されやすくなるため、より高い効果を選ることができる。

[0144] <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。

[0145] 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、液状の電解質である電解液を備えている。この二次電池では、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に、その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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] <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。

[0149] 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および負極リード32と、封止フィルム4

1, 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。

[0150] [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を収納する可撓性の外装部材であり、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。このため、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。

[0151] 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に折り畳み可能である。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。

[0152] 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では、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。

[0153] 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。

[0154] 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のうちの一方または双方は、省略されてもよい。

[0155] 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。

[0156] 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 4 1 の構成と同様である。すなわち、封止フィルム 4 2 は、負極リード 3 2 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。

[0157] [電池素子]

電池素子 2 0 は、図 1 および図 2 に示したように、正極 2 1 と、負極 2 2 と、セパレータ 2 3 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 1 0 の内部に収納されている。

[0158] この電池素子 2 0 は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、電池素子 2 0 では、正極 2 1 および負極 2 2 がセパレータ 2 3 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 を中心として正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 が巻回されている。これにより、正極 2 1 および負極 2 2 は、セパレータ 2 3 を介して互に対向しながら巻回されている。

[0159] 電池素子 2 0 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 は、扁平状であるため、巻回軸 P と交差する電池素子 2 0 の断面（X Z 面に沿った断面）は、長軸 J 1 および短軸 J 2 により規定される扁平形状を有している。この長軸 J 1 は、X 軸方向に延在すると共に短軸 J 2 よりも大きい長さを有する仮想軸であると共に、短軸 J 2 は、X 軸方向と交差する Z 軸方向に延在すると共に長軸 J 1 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 2 0 の立体的形状は、扁平な円筒状であるため、その電池素子 2 0 の断面の形状は、扁平な略楕円形状である。

[0160] (正極)

正極 2 1 は、図 2 に示したように、正極集電体 2 1 A および正極活物質層 2 1 B を含んでいる。

[0161] 正極集電体 2 1 A は、正極活物質層 2 1 B が設けられる一対の面を有している。この正極集電体 2 1 A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料は、アルミニウムなどである。

[0162] ここでは、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の両面に設けられて

おり、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、正極集電体21Aの片面だけに設けられていてもよい。また、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、塗布法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] (負極)

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

[0168] 負極集電体 22 A は、負極活物質層 22 B が設けられる一対の面を有している。この負極集電体 22 A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料は、銅などである。

[0169] ここでは、負極活物質層 22 B は、負極集電体 22 A の両面に設けられており、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 22 B は、負極集電体 22 A の片面だけに設けられていてもよい。また、負極活物質層 22 B は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などを含んでいてもよい。負極活物質層 22 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。

[0170] 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の総称であり、その金属元素および半金属元素は、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。

[0171] 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。

[0172] (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。

[0173] (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、ジエステル化合物と硫黄含有化合物とを一緒に含んでいる。

[0174] [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、電池素子 20（正極 21）に接続された正極端子であり、より具体的には、正極集電体 21A に接続されている。この正極リード 31 は、外装フィルム 10 の内部から外部に導出されており、アルミニウムなどの導電性材料を含んでいる。正極リード 31 の形状は、特に限定されないが、具体的には、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

[0175] 負極リード 32 は、図 1 に示したように、電池素子 20（負極 22）に接続された負極端子であり、より具体的には、負極集電体 22A に接続されている。この負極リード 32 は、外装フィルム 10 の内部から外部に導出されており、銅などの導電性材料を含んでいる。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。

[0176] <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。

[0177] <2-3. 製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する手順により、正極21および負極22を作製したのち、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作製する。なお、電解液を調製する手順は、上記した通りである。

[0178] [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。こののち、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。この場合には、正極活物質層21Bを加熱してもよいし、圧縮成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。

[0179] [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。溶媒の種類は、上記した通りである。続いて、負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層22Bを形成する。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。

[0180] (二次電池の組み立て)

最初に、溶接法などを用いて、正極21（正極集電体21A）に正極リード31を接続させると共に、負極22（負極集電体22A）に負極リード3

2を接続させる。

[0181] 続いて、セパレータ23を介して正極21および負極22を互いに積層させたのち、その正極21、負極22およびセパレータ23を巻回させることにより、巻回体（図示せず）を作製する。この巻回体は、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子20の構成と同様の構成を有している。続いて、プレス機などを用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成型する。

[0182] 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、熱融着法などを用いて、互いに対向する外装フィルム10（融着層）のうちの2辺の外周縁部同士を互いに接合させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納する。

[0183] 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、熱融着法などを用いて外装フィルム10（融着層）のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに接合させる。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。

[0184] 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が作製されると共に、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。

[0185] （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、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が完成する。

[0186] ＜2－4．作用および効果＞

この二次電池によれば、上記した電解液を備えている。この場合には、上記したように、充放電時においてジエステル化合物および硫黄含有化合物の双方に由来する被膜が正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの表面に形成されるため、その正極 1 2 および負極 2 2 のそれぞれの表面が電気化学的に保護される。よって、高温環境中において二次電池が保存されても電解液の分解反応が効果的に抑制されるため、優れた保存特性を得ることができる。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] < 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、互いに組み合わせられてもよい。

[0190] [変形例 1]

多孔質膜であるセパレータ 2 3 を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、多孔質膜であるセパレータ 2 3 の代わりに、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。

[0191] 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配置された高分子化合物層とを含んでいる。正極 2 1 および負極 2 2 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 2 0 の位置ずれ（巻きずれ）が発生しにくくなるからである。これにより、電解液の分解反応などが発生しても、二次電池が膨れにくくなる。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。

[0192] 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するため、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、無機粒子および樹脂粒子などである。無機粒子の具体例は、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の粒子である。樹脂粒子の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などの粒子である。

[0193] 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。

[0194] 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。

[0195] [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、電解液の代わりに、ゲル状の電解質である電解質層を用いてもよい。

[0196] 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。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] <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。

[0200] 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。

[0201] 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、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、その二次電池以外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。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] 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、熱感抵抗素子（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。

[0206] 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。

[0207] 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、 $4.2\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ 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、 $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。

[0208] 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。

[0209] 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

[0210] 本技術の実施例に関して説明する。

[0211] <実験例1～17および比較例1～7>

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。

[0212] [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。

[0213] （正極の作製）

最初に、正極活物質（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質量部とを混合することにより、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を圧縮成型した。これにより、正極21が作製された。

[0214] （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質量部とを混合することにより、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 2 2 B を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層 2 2 B を圧縮成型した。これにより、負極 2 2 が作製された。

[0215] (電解液の調製)

最初に、溶媒を準備した。この溶媒としては、炭酸エステル系化合物（環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステル）である炭酸エチレンおよび炭酸ジエチルと、カルボン酸エステル系化合物（鎖状カルボン酸エステル）であるプロピオン酸プロピルおよびプロピオン酸エチルとを用いた。溶媒の混合比（重量比）は、炭酸エチレン：炭酸ジエチル：プロピオン酸プロピル：プロピオン酸エチル＝30：10：30：30とした。

[0216] 続いて、溶媒に電解質塩（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 mol/kg とした。

[0217] 続いて、溶媒に添加剤（不飽和環状炭酸エステルである炭酸ビニレンおよびハロゲン化炭酸エステルであるフルオロ炭酸エチレン）を添加したのち、その溶媒を撹拌した。

[0218] 最後に、溶媒にジエステル化合物および硫黄含有化合物を添加したのち、その溶媒を撹拌した。ジエステル化合物および硫黄含有化合物のそれぞれの種類は、表 1 に示した通りである。これにより、溶媒中において電解質塩、添加剤、ジエステル化合物および硫黄含有化合物のそれぞれ分散または溶解されたため、電解液が調製された。

[0219] なお、比較のために、ジエステル化合物および硫黄含有化合物の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。

[0220] また、比較のために、硫黄含有化合物の代わりに他の化合物を用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。他の化合物の種類は、表 1 に示した通りである。

[0221] (二次電池の組み立て)

最初に、正極 2 1（正極集電体 2 1 A）にアルミニウム製の正極リード 3

1を溶接したと共に、負極22（負極集電体22A）に銅製の負極リード32を溶接した。

[0222] 続いて、セパレータ23（厚さ＝15 μ 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型した。

[0223] 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、その外装フィルム10（融着層）のうちの2辺の外周縁部同士を互いに熱融着することにより、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 μ mであるポリプロピレンフィルム）と、金属層（厚さ＝40 μ mであるアルミニウム箔）と、表面保護層（厚さ＝25 μ 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。

[0224] 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外装フィルム10（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した。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。

[0225] 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。

[0226] （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、0.1 Cの電流で電圧が3.0 Vに到達するまで定電流放電した。0.1 C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、0.05 Cとは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

[0227] 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。

[0228] 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、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は1重量%、電解液中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は1重量%であった。また、電解液中におけるジエステル化合物、硫黄含有化合物および他の化合物のそれぞれの含有量（重量%）を測定した結果は、表1に示した通りであった。

[0229] [電池特性の評価]

二次電池の電池特性（高温保存特性）を評価したところ、表1に示した結果が得られた。

[0230] 高温保存特性を調べる場合には、最初に、常温環境中（温度＝25℃）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、1サイクル目の放電容量（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処理時の充放電条件と同様にした。

[0231] 続いて、高温環境中（温度＝60℃）において充電状態の二次電池を保存（保存時間＝4週間）した。

[0232] 続いて、常温環境中において二次電池を3サイクル充放電させることにより、4サイクル目の放電容量（保存後の放電容量）を測定した。充放電条件は、充電時の電流および放電時の電流のそれぞれを1/3 Cに変更したことを除いて、上記した二次電池の安定化処理時の充放電条件と同様にした。1/3 Cとは、電池容量を3時間で放電しきる電流値である。

[0233] 最後に、容量維持率（%）＝（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。

[0234] [表1]

表 1

	ジエステル化合物		硫黄含有化合物		容量 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
実施例 1	式(1-1)	0.01	式(2-3)	0.1	84
実施例 2	式(1-14)	0.01		0.1	85
実施例 3	式(1-1)	0.01	式(2-6)	0.1	84
実施例 4	式(1-14)	0.01		0.1	83
実施例 5	式(1-1)	0.01	式(4-2)	0.1	83
実施例 6	式(1-14)	0.01		0.1	84
実施例 7	式(1-1)	0.01	式(5-2)	0.1	83
実施例 8	式(1-14)	0.01		0.1	86
実施例 9	式(1-15)	0.01		0.1	86
実施例 10	式(1-20)	0.01		0.1	86
実施例 11	式(1-34)	0.01		0.1	86
実施例 12	式(1-1)	0.01	式(9-13)	0.1	84
実施例 13	式(1-14)	0.01		0.1	83
実施例 14	式(1-1)	0.01	式(9-16)	0.1	85
実施例 15	式(1-14)	0.01		0.1	84
実施例 16	式(1-1)	0.01	式(14-1)	0.1	85
実施例 17	式(1-14)	0.01		0.1	84
比較例 1	—	—	—	—	70
比較例 2	式(1-1)	0.01	式(17-1)	0.1	71
比較例 3	式(1-14)	0.01		0.1	71
比較例 4	式(1-1)	0.01	式(17-2)	0.1	71
比較例 5	式(1-14)	0.01		0.1	71
比較例 6	式(1-1)	0.01	式(17-3)	0.1	71
比較例 7	式(1-1)	0.01	式(17-4)	0.1	71

[0235] [考察]

表 1 に示したように、容量維持率は、電解液の構成に応じて大きく変動し

た。以下では、電解液がジエステル化合物および硫黄含有化合物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。

[0236] 電解液がジエステル化合物と共に他の化合物を含んでいる場合（比較例２～７）には、容量維持率は極僅かしか増加しなかったため、高い容量維持率は得られなかった。これに対して、電解液がジエステル化合物と共に硫黄含有化合物を含んでいる場合（実験例１～１７）には、容量維持率が大幅に増加したため、著しく高い容量維持率が得られた。

[0237] ＜実施例１８～２５＞

表２に示したように、電解液中におけるジエステル化合物および硫黄含有化合物のそれぞれの含有量を変化させたことを除いて同様の手順により、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。

[0238] [表２]

表 2

	ジエステル化合物		硫黄含有化合物		容量 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
実施例 18	式(1-14)	0.01	式(5-2)	0.0005	78
実施例 19				0.001	81
実施例 8				0.1	86
実施例 20				5	83
実施例 21				5.5	79
実施例 22	式(1-14)	0.0005	式(5-2)	0.1	80
実施例 23		0.001			82
実施例 8		0.01			86
実施例 24		5			83
実施例 25		5.5			80

[0239] 表２に示したように、電解液中におけるジエステル化合物の含有量が０．００１重量％～５重量％であると（実施例８，１９，２０）、容量維持率がより増加した共に、電解液中における硫黄含有化合物の含有量が０．００１重量％～５重量％であると（実施例８，２３，２４）、容量維持率がより増

加した。

[0240] [まとめ]

表1および表2に示した結果から、電解液がジエステル化合物と硫黄含有化合物とを一緒に含んでいると、高い容量維持率が得られた。よって、二次電池において優れた保存特性を得ることができた。

[0241] 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。

[0242] 具体的には、二次電池の電池構造がラミネートフィルム型である場合に関して説明した。しかしながら、二次電池の電池構造は、特に限定されないため、円筒型、角型、コイン型およびボタン型などでもよい。

[0243] また、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、正極および負極が互いに積層された積層型および正極および負極がジグザグに折り畳まれた九十九折り型などでもよい。

[0244] さらに、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。

[0245] なお、上記した電解液の用途は、二次電池に限られないため、その電解液は、キャパシタなどの他の電気化学デバイスに適用されてもよい。

[0246] 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、

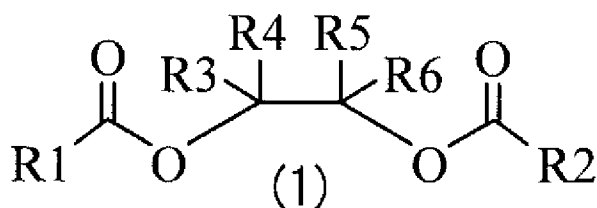
負極と、

溶媒と、電解質塩と、式（１）で表されるジエステル化合物と、式（２）～式（１４）のそれぞれで表される硫黄含有化合物のうちの少なくとも１種とを含む電解液と

を備えた、二次電池。

[化1]

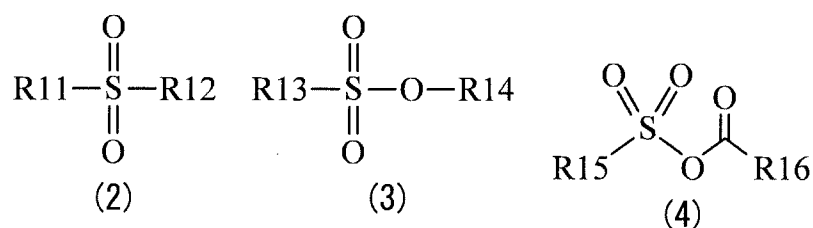
化1



（Ｒ１およびＲ２のそれぞれは、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アルコキシ基のうちのいずれかであると共に、Ｒ３～Ｒ６のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。）

[化2]

化2



（Ｒ１１およびＲ１２のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、Ｒ１１およびＲ１２は

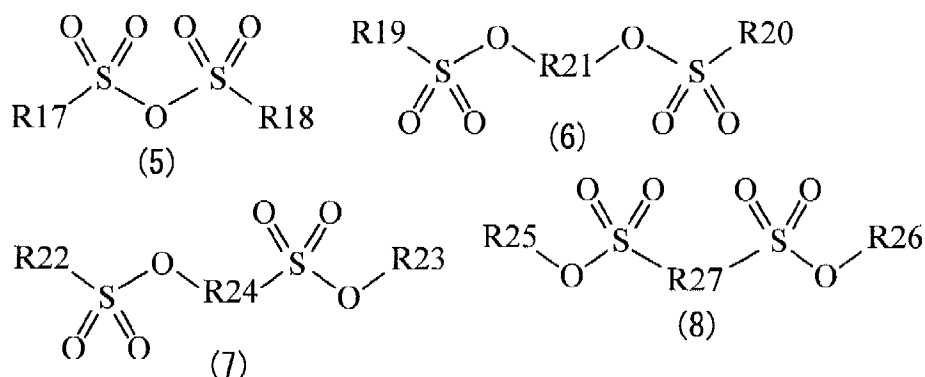
、互いに結合されていてもよい。

R 1 3 は、アルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであると共に、R 1 4 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。

R 1 5 および R 1 6 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 5 および R 1 6 は、互いに結合されていてもよい。)

[化3]

化3



(R 1 7 および R 1 8 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 7 および R 1 8 は、互いに結合されていてもよい。

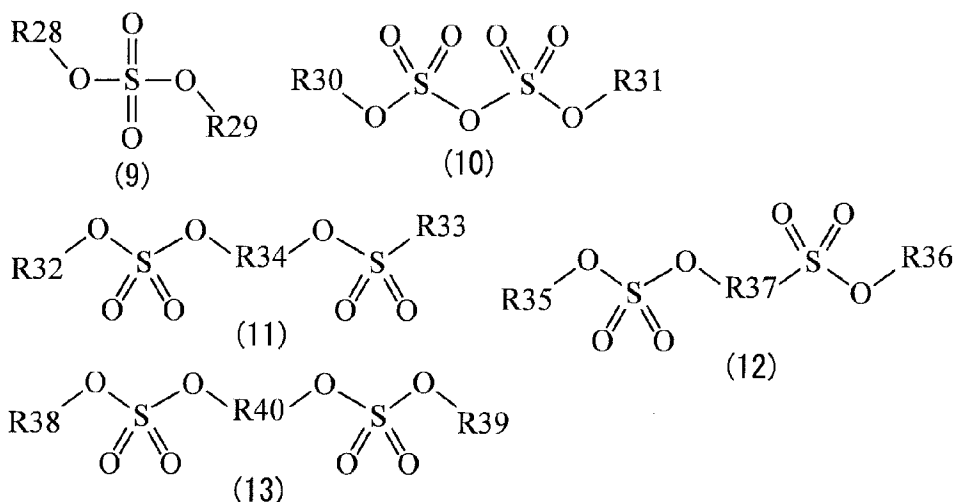
R 1 9 および R 2 0 のそれぞれは、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 1 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 2 2 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 3 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 4 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 2 5 および R 2 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。)

[化4]

化4



(R 2 8 および R 2 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 8 および R 2 9 は、互いに結合されていてもよい。ただし、1, 2-エチレンサルフェートおよび1-メチル-1, 2-エチレンサルフェートは、式 (9) で表される硫黄含有化合物から除かれる。

R 3 0 および R 3 1 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 3 0 および R 3 1 は、互いに結合されていてもよい。

R 3 2 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 3 3 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 4 は、アルキレ

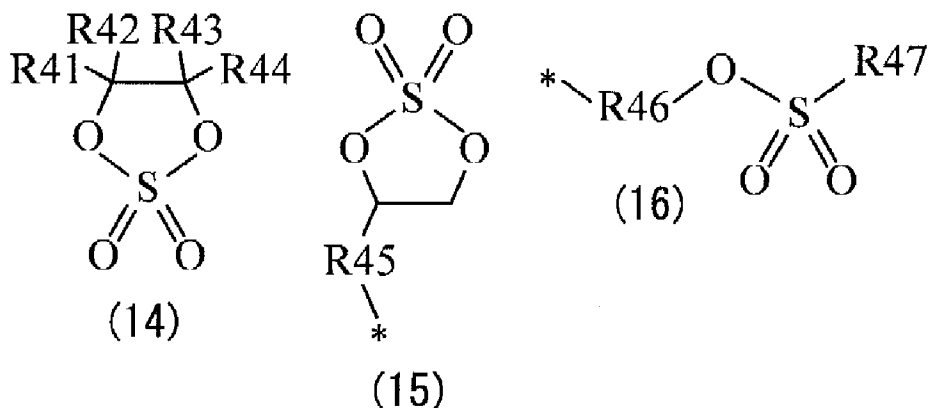
ン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 3 5 および R 3 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 4 0 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。)

[化5]

化5

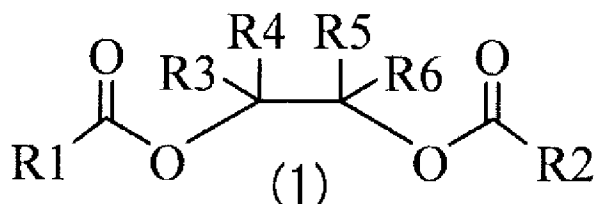


(R 4 1 ~ R 4 4 のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかであり、R 4 1 ~ R 4 4 のうちの少なくとも1つは、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかである。R 4 5 および R 4 6 のそれぞれは、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであり、省略されてもよい。R 4 7 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。ただし、式 (1 5) および式 (1 6) のそれぞれに示したアスタリスク (*) は、結合手を表している。)

- [請求項2] 前記アルキル基、前記アルコキシ基、前記ヒドロキシアルキル基、前記リチウムアルコキシド基、前記ハロゲン化アルキル基および前記ハロゲン化アルコキシ基のそれぞれの炭素数は、1以上4以下であり、
- 前記アルケニル基および前記ハロゲン化アルケニル基のそれぞれの炭素数は、2以上4以下であり、
- 前記アリール基および前記ハロゲン化アリール基のそれぞれの炭素数は、6以上10以下であり、
- 前記アルキレン基および前記ハロゲン化アルキレン基のそれぞれの炭素数は、1以上4以下である、
- 請求項1記載の二次電池。
- [請求項3] 前記電解液中における前記ジエステル化合物の含有量は、0.001重量%以上5重量%以下である、
- 請求項1または請求項2項に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記電解液中における前記硫黄含有化合物の含有量は、0.001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] リチウムイオン二次電池である、
- 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] 溶媒と、
- 電解質塩と、
- 式(1)で表されるジエステル化合物と、
- 式(2)～式(14)のそれぞれで表される硫黄含有化合物のうちの少なくとも1種と
- を含む、二次電池用電解液。

[化6]

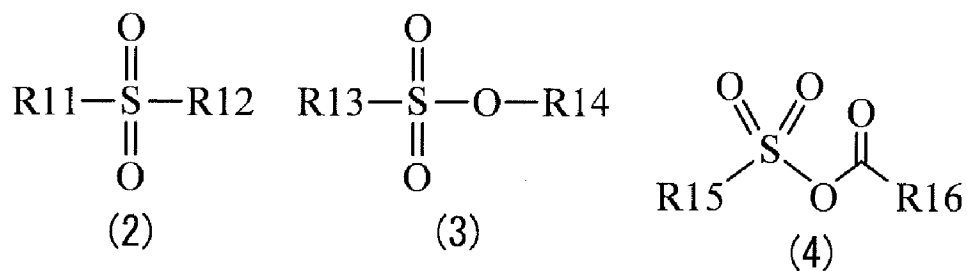
化6



(R 1 および R 2 のそれぞれは、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アルコキシ基のうちのいずれかであると共に、R 3 ～R 6 のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。)

[化7]

化7



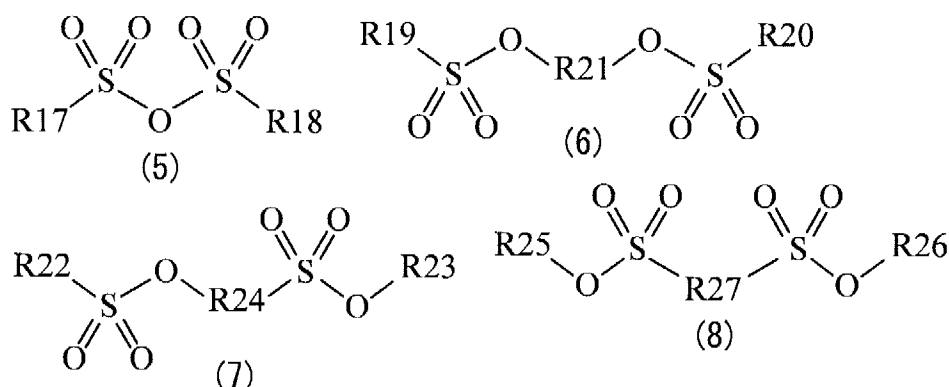
(R 1 1 および R 1 2 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 1 および R 1 2 は、互いに結合されていてもよい。

R 1 3 は、アルキル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであると共に、R 1 4 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。

R 1 5 および R 1 6 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 5 および R 1 6 は、互いに結合されていてもよい。）

[化8]

化8



(R 1 7 および R 1 8 のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基およびハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 1 7 および R 1 8 は、互いに結合されていてもよい。

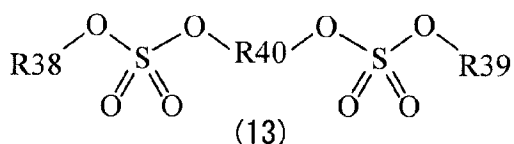
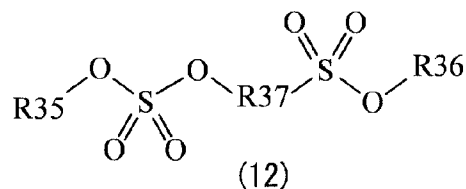
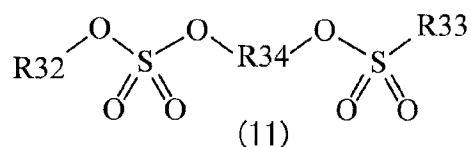
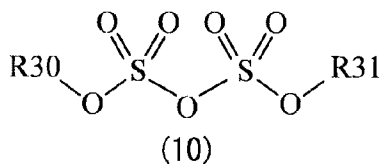
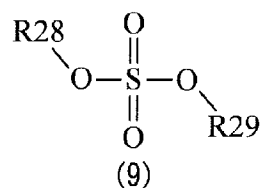
R 1 9 および R 2 0 のそれぞれは、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 1 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 2 2 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 3 は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 4 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

R 2 5 および R 2 6 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 2 7 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。）

[化9]

化9



(R 2 8およびR 2 9のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、リチウムアルコキシド基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 2 8およびR 2 9は、互いに結合されていてもよい。ただし、1, 2-エチレンサルフェートおよび1-メチル-1, 2-エチレンサルフェートは、式(9)で表される硫黄含有化合物から除かれる。

R 3 0およびR 3 1のそれぞれは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基のうちのいずれかであり、R 3 0およびR 3 1は、互いに結合されていてもよい。

R 3 2は、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであり、R 3 3は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 4は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。

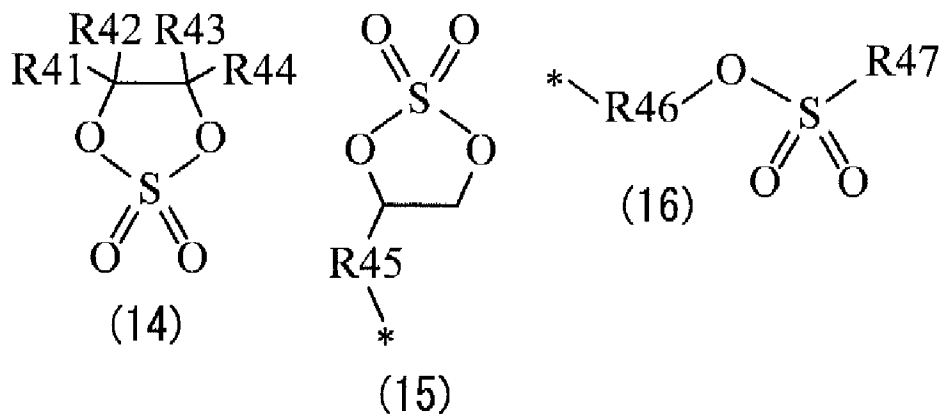
R 3 5およびR 3 6のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 3 7は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれか

である。

R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、水素基、リチウム基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかであると共に、R 4 0 は、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかである。)

[化10]

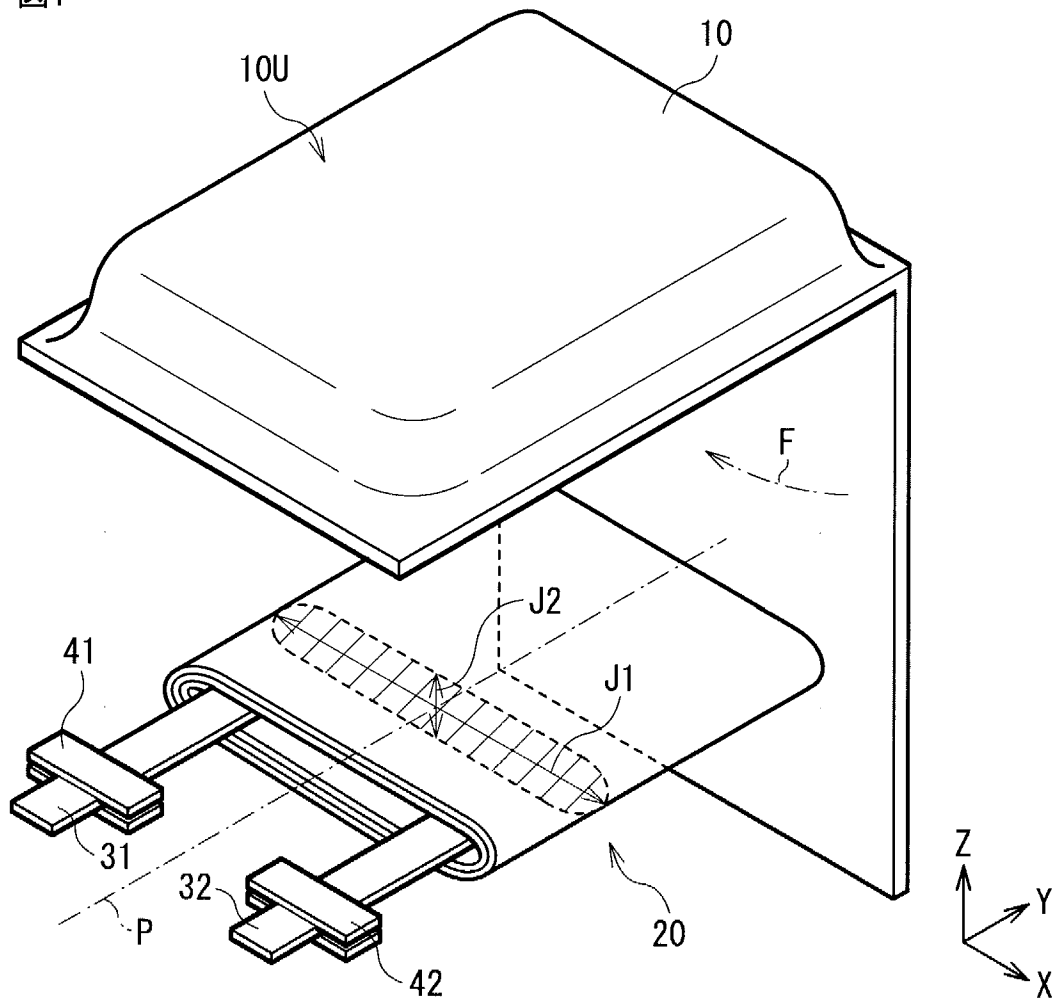
化10



(R 4 1 ~ R 4 4 のそれぞれは、水素基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかであり、R 4 1 ~ R 4 4 のうちの少なくとも1つは、式 (1 5) で表される基および式 (1 6) で表される基のうちのいずれかである。R 4 5 および R 4 6 のそれぞれは、アルキレン基およびハロゲン化アルキレン基のうちのいずれかであり、省略されてもよい。R 4 7 は、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。ただし、式 (1 5) および式 (1 6) のそれぞれに示したアスタリスク (*) は、結合手を表している。)

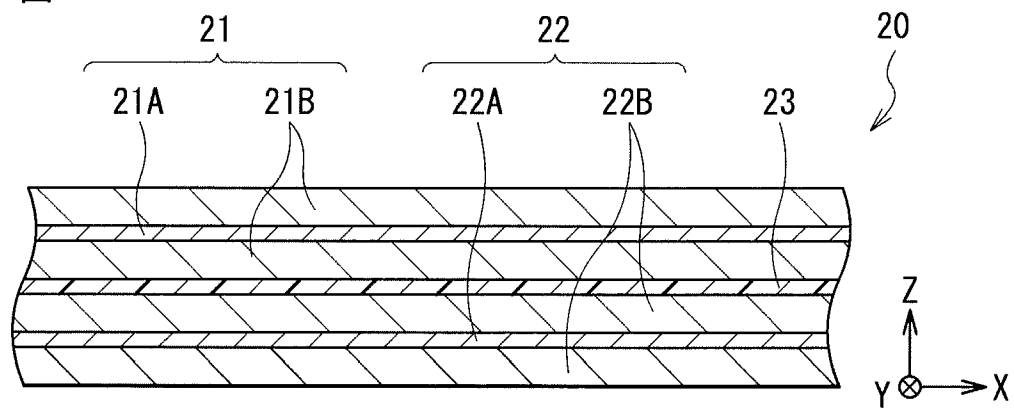
[図1]

図1



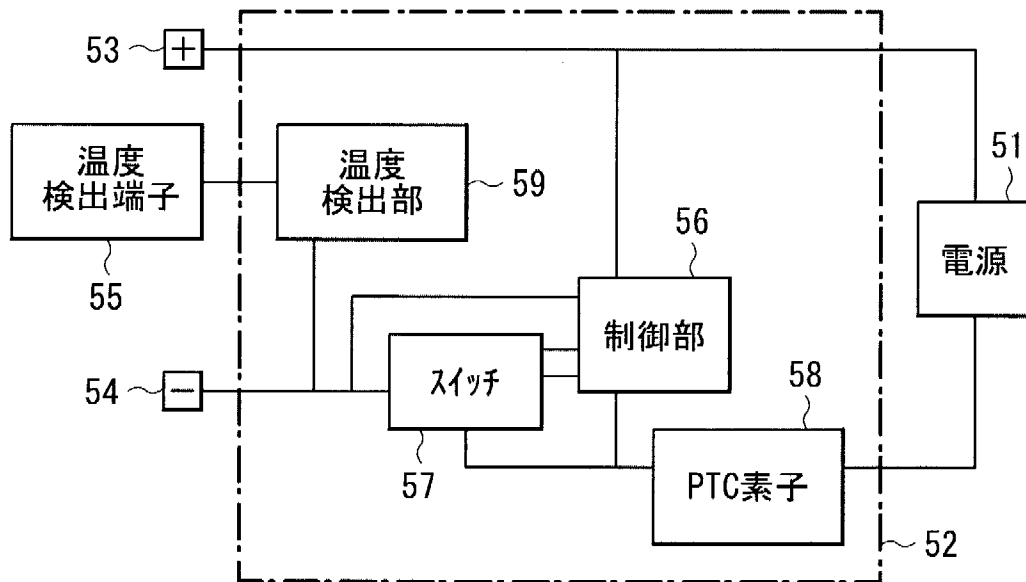
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01G 11/64**(2013.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01G11/64

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; H01G11/64; 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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/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	HILBIG et al. Ethyl methyl sulfone-based electrolytes for lithium ion battery applications. Energies., 2017, 10(9), 1312/1-1312/14, <DOI:10.3390/en10091312>	1-2, 5-6
A	abstract, fig. 4, 11	3-4
A	CN 107417530 A (MICROVAST POWER SYSTEMS CO., LTD.) 01 December 2017 (2017-12-01)	1-6

☐ 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

04 November 2021

Date of mailing of the international search report

16 November 2021

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/JP2021/033946

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 107417530 A	01 December 2017	(Family: none)	

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; H01G 11/64(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M10/052; H01G11/64										
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; H01G11/64; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2021年									
日本国実用新案登録公報	1996-2021年									
日本国登録実用新案公報	1994-2021年									
国際調査で利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） JSTPlus/JST7580 (JDreamII); CPlus/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	HILBIG et al., Ethyl methyl sulfone-based electrolytes for lithium ion battery applications, Energies, 2017, 10(9), 1312/1-1312/14, <DOI:10.3390/en10091312> Abstracts, Figure 4., Figure 11.	1-2, 5-6								
A		3-4								
A	CN 107417530 A (MICROVAST POWER SYSTEMS CO., LTD.) 01.12.2017 (2017-12-01)	1-6								
☐ 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、一般的な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 04.11.2021		国際調査報告の発送日 16.11.2021								
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） 近藤 政克 4X 9734 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/JP2021/033946

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 107417530 A	01.12.2017	(ファミリーなし)	