

(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  
2024年4月25日(25.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/084857 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032775

(22) 国際出願日: 2023年9月8日(08.09.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-167281 2022年10月19日(19.10.2022) JP

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

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

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所  
(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE);  
〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 8 番 1  
号 虎ノ門ダイビルイースト Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,  
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

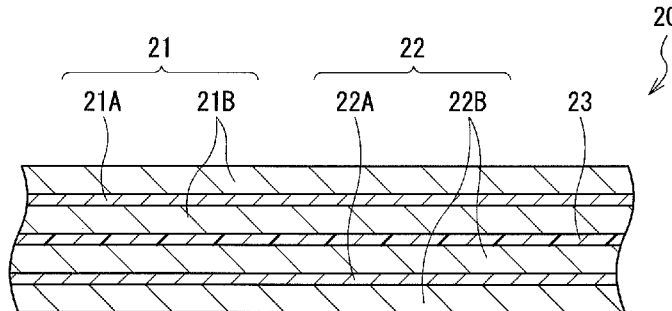
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用電解液および二次電池

図2



(57) Abstract: A secondary battery according to the present invention comprises a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte that contains a thiazole compound. The thiazole compound contains at least a compound represented by formula (1) and/or a compound represented by formula (2).

(57) 要約: 二次電池は、正極と、負極と、チアゾール型化合物を含む電解液とを備える。チアゾール型化合物は、式(1)により表される化合物および式(2)により表される化合物のうちの少なくとも一方を含む。



WO 2024/084857 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、特定の構造を有するベンゾトリアゾール誘導体が電解液に含有されている（例えば、特許文献1，2参照。）。また、特定の構造を有するベンゾチアゾール誘導体が電解液に含有されている（例えば、特許文献3，4参照。）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-273927号公報

特許文献2：特表2013-513923号公報

特許文献3：特許第6056721号明細書

特許文献4：国際公開第2019/181278号パンフレット

### 発明の概要

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

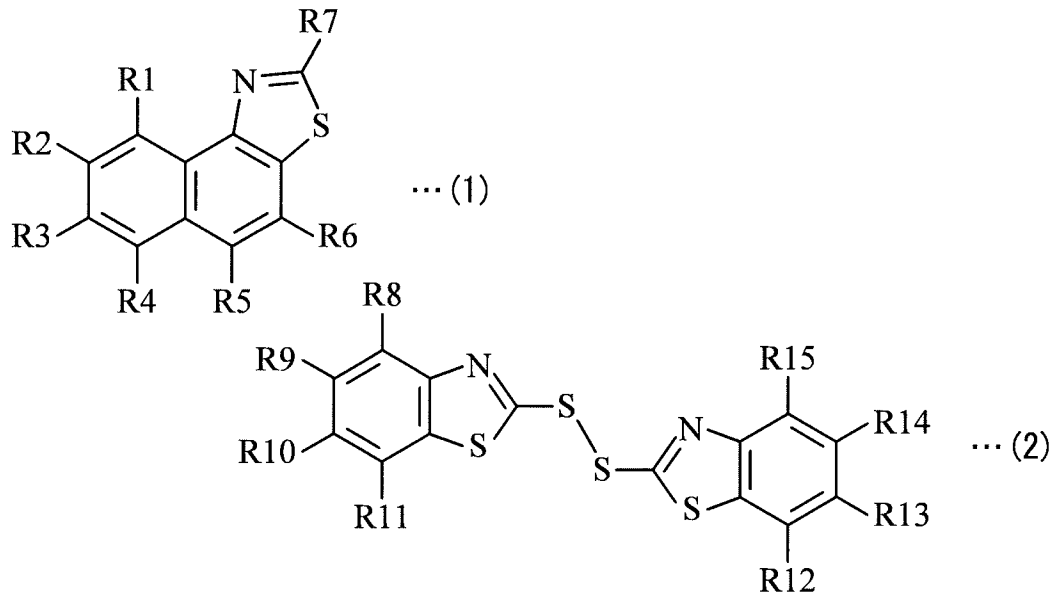
[0006] 優れた電池特性を得ることが可能である二次電池用電解液および二次電池が望まれている。

[0007] 本技術の一実施形態の二次電池用電解液は、チアゾール型化合物を含み、そのチアゾール型化合物が式（1）により表される化合物および式（2）に

より表される化合物のうちの少なくとも一方を含むものである。

[0008] [化1]

化1



(R1～R15のそれぞれは、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基およびそれらの2種類以上が互いに結合された1価の結合基のうちのいずれかである。)

[0009] 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。

[0010] 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チアゾール型化合物を含んでおり、そのチアゾール型化合物が式(1)に示した化合物および式(2)に示した化合物のうちの少なくとも一方を含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。

[0011] 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

[0012] [図1]本技術の一実施形態における二次電池の構成を表す断面図である。

[図2]図1に示した電池素子の構成を表す断面図である。

[図3]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

[0013] 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

[0014] <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。

[0015] <1-1. 構成>

ここで説明する電解液は、電気化学デバイスである二次電池に用いられる液状の電解質である。ただし、電解液は、二次電池以外の他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の電気化学デバイスの具体例は、一次電池およびキャパシタなどである。

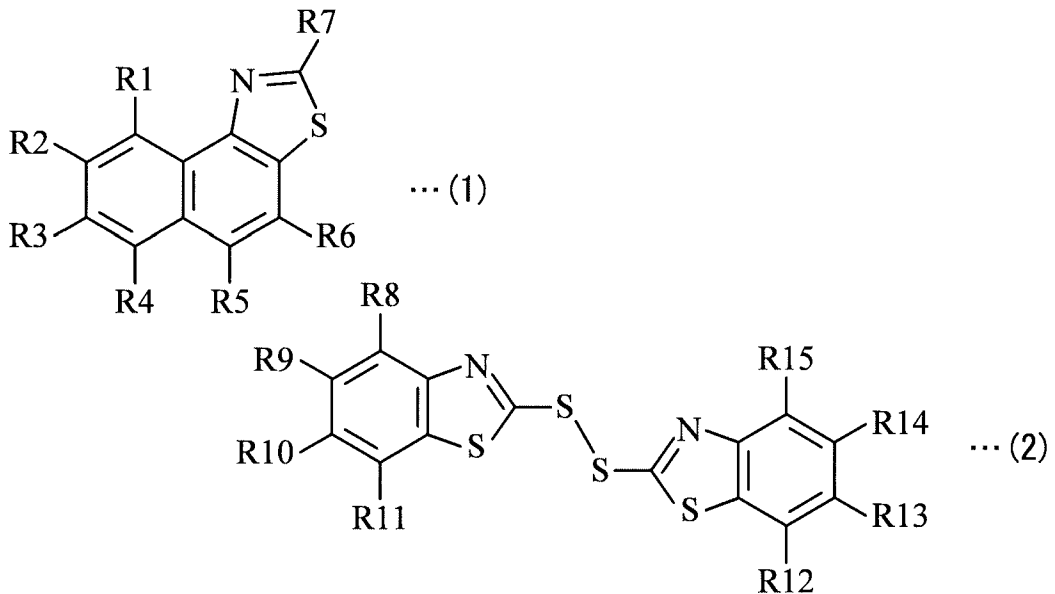
[0016] [チアゾール型化合物]

電解液は、チアゾール型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。このチアゾール型化合物は、ナフタレンとチアゾールとが互いに縮合された縮合環を含む化合物である。

[0017] 具体的には、チアゾール型化合物は、式 (1) により表される化合物および式 (2) により表される化合物のうち的一方または双方を含んでいる。

[0018] [化2]

化2



(R1～R15のそれぞれは、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基およびそれらの2種類以上が互いに結合された1価の結合基のうちのいずれかである。)

[0019] 以下では、式 (1) に示した化合物を「第1チアゾール型化合物」と呼称すると共に、式 (2) に示した化合物を「第2チアゾール型化合物」と呼称する。

[0020] 第1チアゾール型化合物は、式 (1) に示したように、1個の縮合環を含む化合物である。第2チアゾール型化合物は、式 (2) に示したように、2

個の縮合環を含むと共に、その2個の縮合環がジチオ結合（ $-S-S-$ ）を介して互いに間接的に結合された化合物である。

[0021] 電解液がチアゾール型化合物を含んでいるのは、その電解液を用いた二次電池の充放電時において、そのチアゾール型化合物に由来する良好な被膜が負極の表面に形成されるからである。この被膜は、緻密な膜構造を有していると共に、電気化学的に安定である。これにより、被膜を用いて負極の表面が電気化学的に保護されるため、その負極の表面における電解液の分解反応が抑制される。よって、充放電が繰り返されても、放電容量の減少が抑制される。

[0022] (構成)

R1～R15のそれぞれは、上記したように、水素（ $-H$ ）、フッ素（ $-F$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基および結合基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。

[0023] アルキル基の炭素数は、特に限定されないため、その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。ただし、アルキル基は、鎖状でもよいし、分岐状でもよい。

[0024] シクロアルキル基の炭素数は、特に限定されないため、そのシクロアルキル基の具体例は、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基などである。

[0025] アリール基の炭素数は、特に限定されないため、そのアリール基の具体例は、フェニレン基およびナフチレン基などである。

[0026] アルコキシ基の炭素数は、特に限定されないため、そのアルコキシ基の具体例は、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などである。ただし、アルコキシ基は、鎖状でもよいし、分岐状でもよい。

[0027] アルキルチオ基の炭素数は、特に限定されないため、そのアルキルチオ基

の具体例は、メチルチオ基およびエチルチオ基などである。なお、確認までに説明しておく、アルキルチオ基は、アルコキシ基のうちの酸素原子が硫黄原子により置換された基である。

[0028] シリルアルキル基は、シリル基 ( $-SiH_3$ ) に含まれている3個の水素がアルキル基により置換された基であり、そのアルキル基に関する詳細は、上記した通りである。シリルアルキル基の具体例は、トリメチルシリル基などである。

[0029] アミノアルキル基は、アミノ基に含まれている2個の水素がアルキル基により置換された基であり、そのアルキルに関する詳細は、上記した通りである。アミノアルキル基の具体例は、ジメチルアミノ基などである。

[0030] フッ素化アルキル基は、アルキル基に含まれている1個以上の水素がフッ素により置換された基である。フッ素化シクロアルキル基は、シクロアルキル基に含まれている1個以上の水素がフッ素により置換された基である。フッ素化アリール基は、アリール基に含まれている1個以上の水素がフッ素により置換された基である。フッ素化アルコキシ基は、アルコキシ基に含まれている1個以上の水素がフッ素により置換された基である。フッ素化アルキルチオ基は、アルキルチオ基に含まれている1個以上の水素がフッ素により置換された基である。

[0031] 結合基は、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基およびフッ素化アルキルチオ基のうちの2種類以上が互いに結合された1価の基である。結合基の種類は、特に限定されないが、具体的には、アルキル基とアミノ基とが互いに結合された基（アルキレン基とアミノ基とが互いに結合された基）、アルキル基とシリルアルキル基とが互いに結合された基（アルキレン基とシリルアルキル基とが互いに結合された基）およびアルキル基とアミノアルキル基とが互いに結合された基（アルキレン基とアミノアルキル基とが互いに結合された基）などである。

[0032] (具体例)

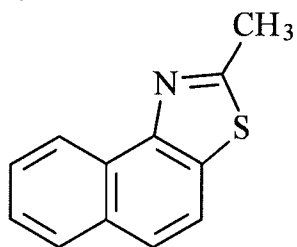
チアゾール型化合物の具体例は、以下で説明する通りである。

[0033] 第1チアゾール型化合物の具体例は、式(1-1)～式(1-31)のそれぞれにより表される化合物などである。

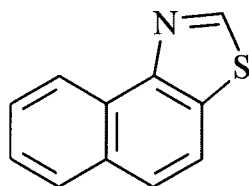
[0034]

[化3]

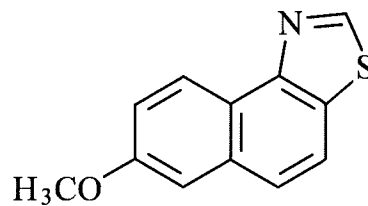
化3



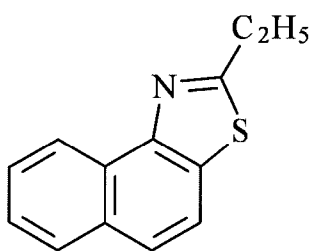
(1-1)



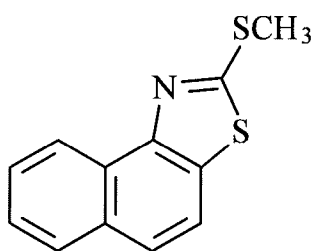
(1-2)



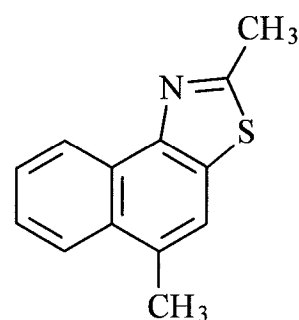
(1-3)



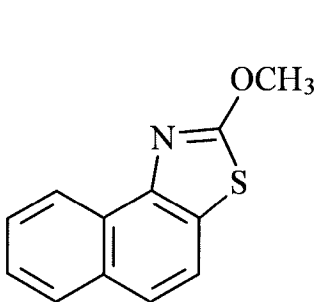
(1-4)



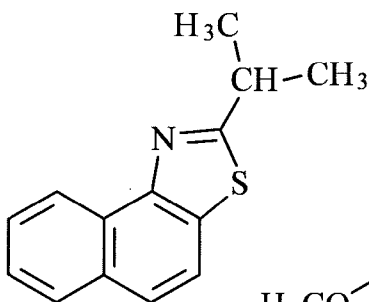
(1-5)



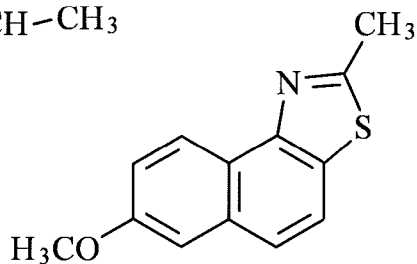
(1-6)



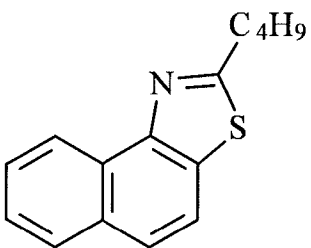
(1-7)



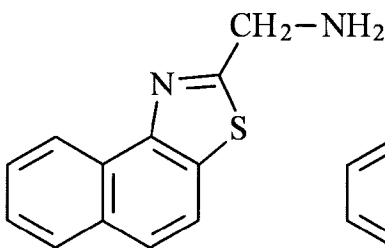
(1-8)



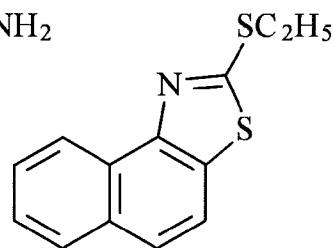
(1-9)



(1-10)



(1-11)

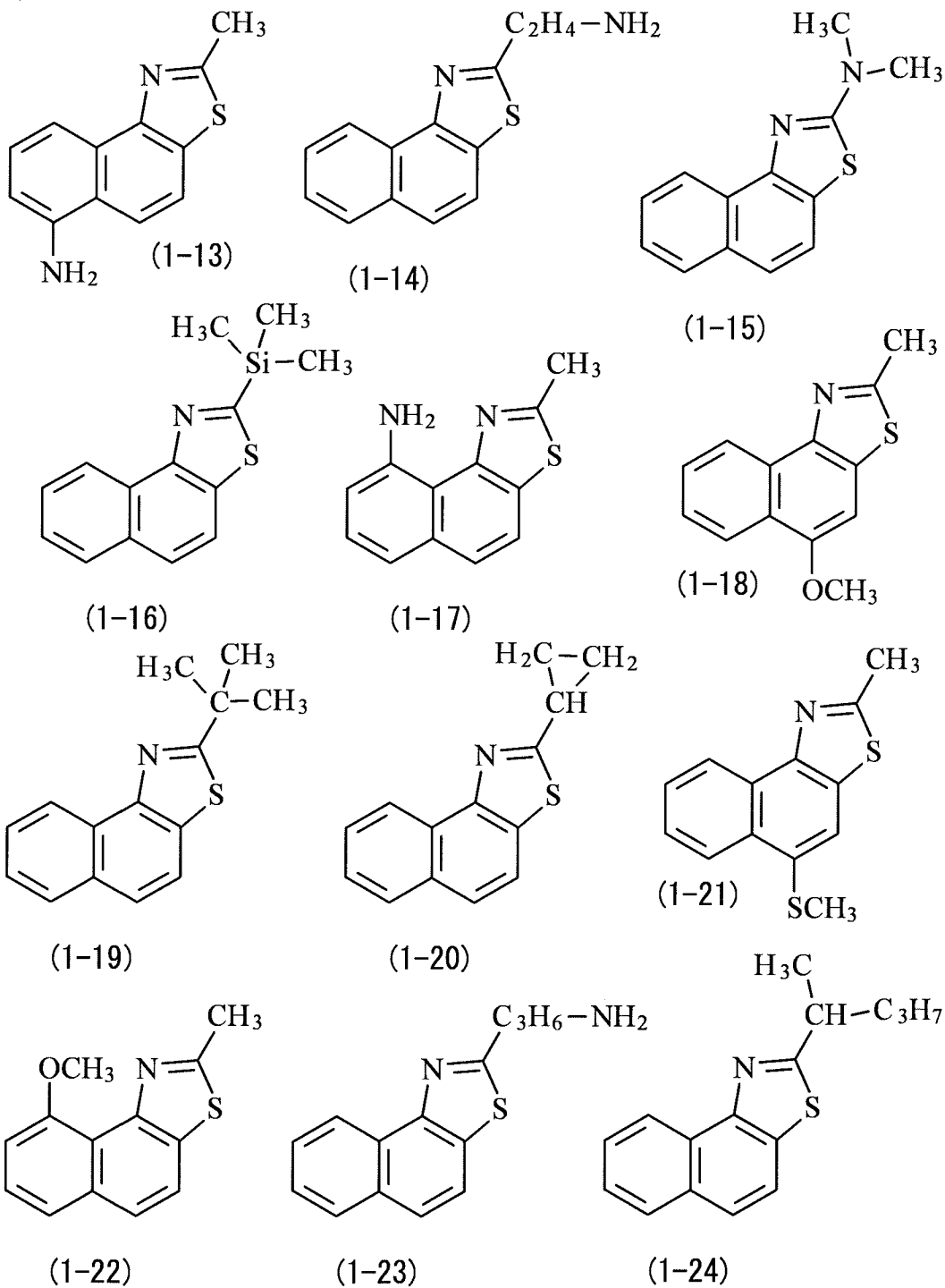


(1-12)

[0035]

[化4]

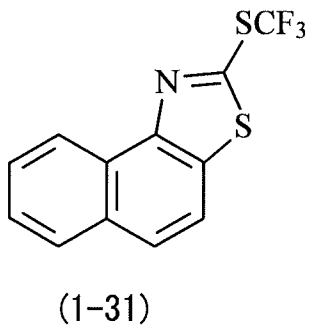
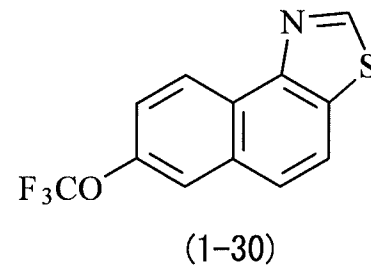
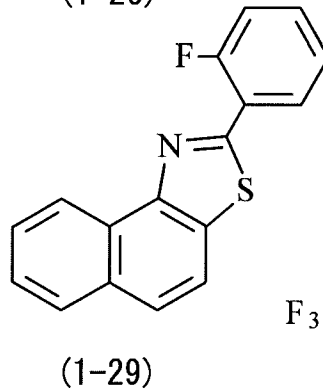
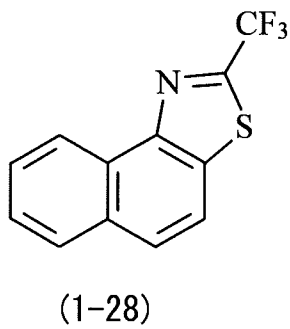
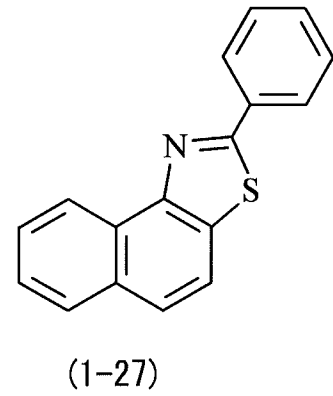
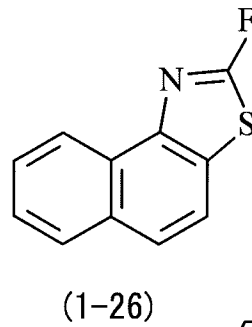
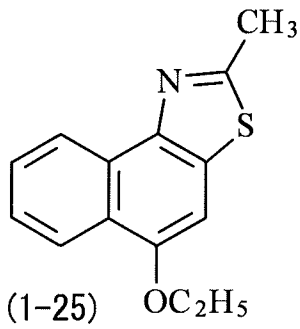
化4



[0036]

[化5]

化5

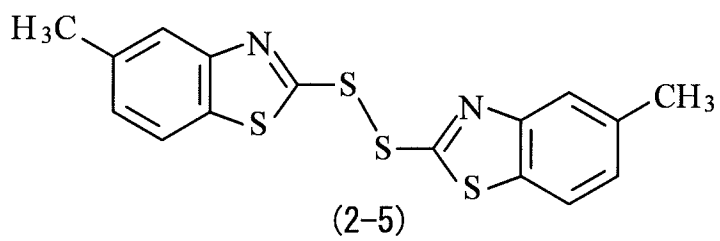
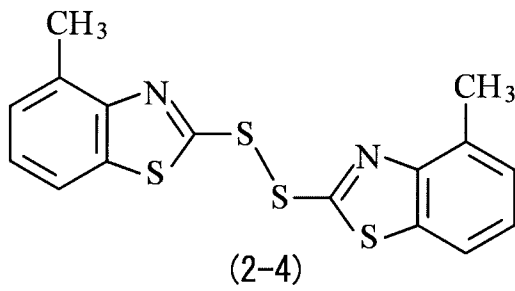
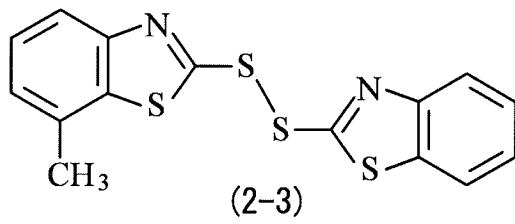
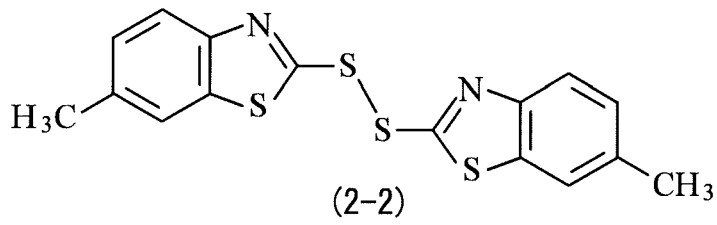
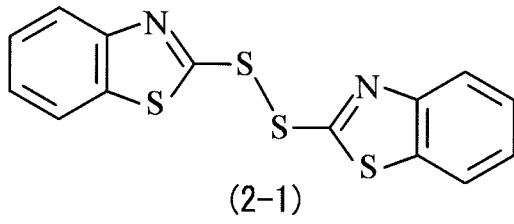


[0037] 第2チアゾール型化合物の具体例は、式(2-1)～式(2-24)のそれぞれにより表される化合物などである。

[0038]

[化6]

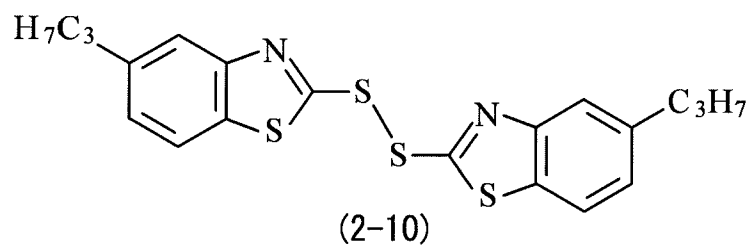
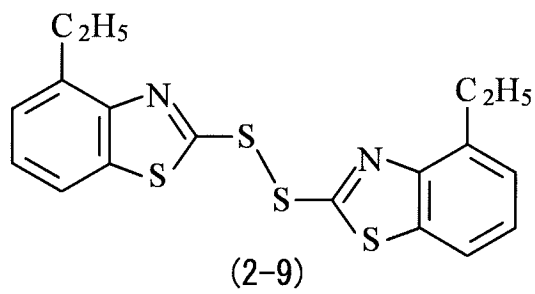
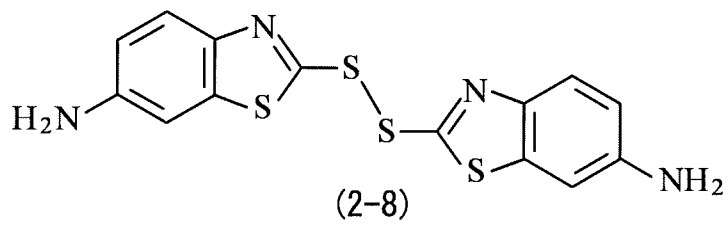
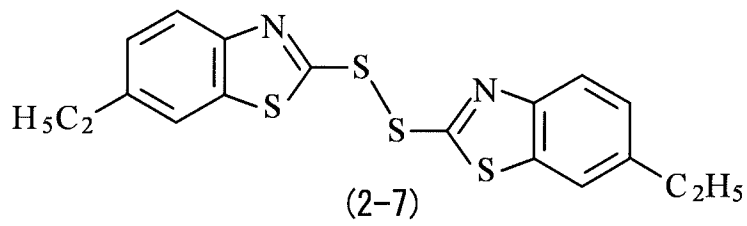
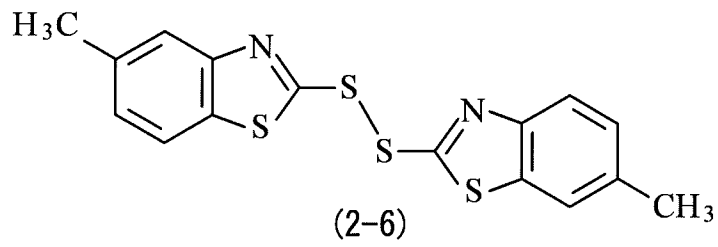
化6



[0039]

[化7]

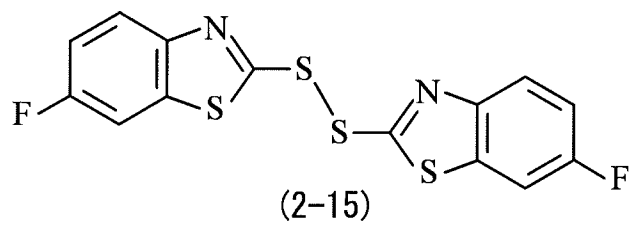
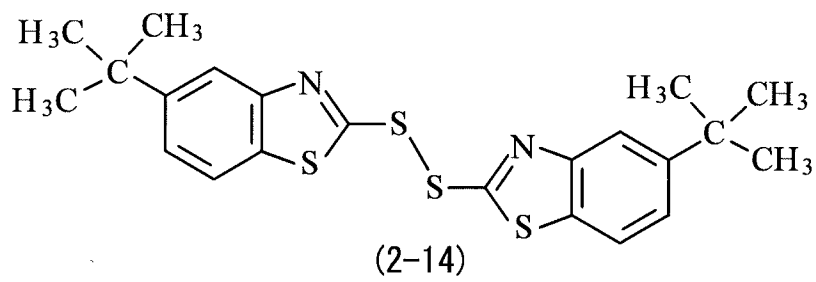
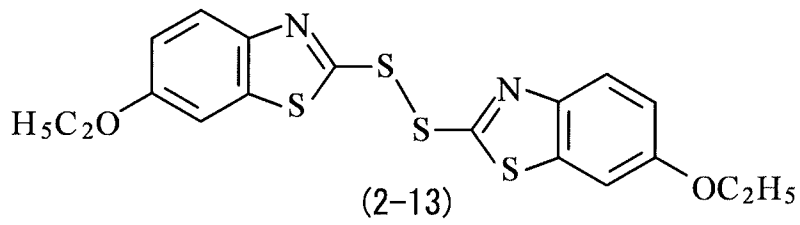
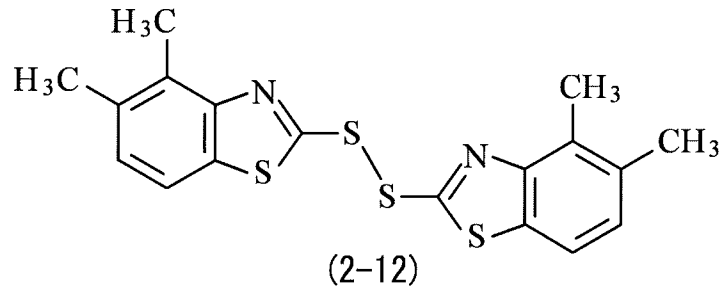
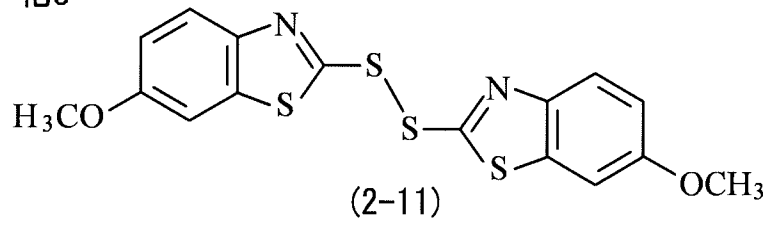
化7



[0040]

[化8]

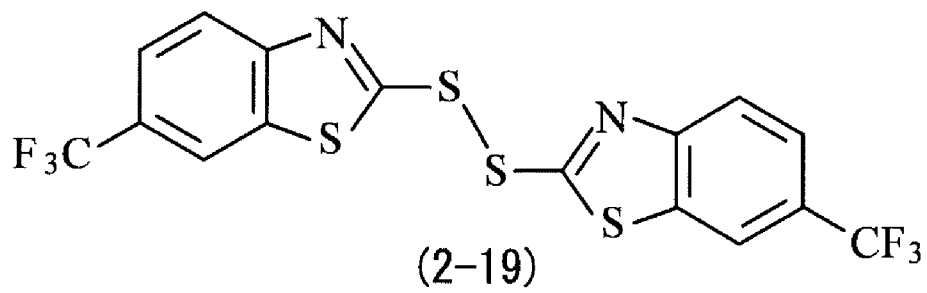
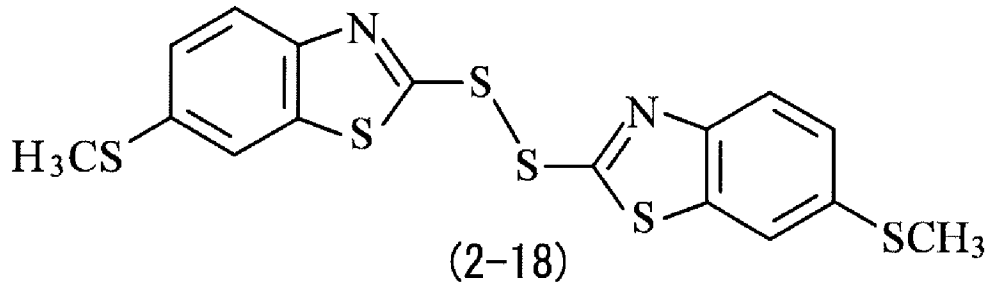
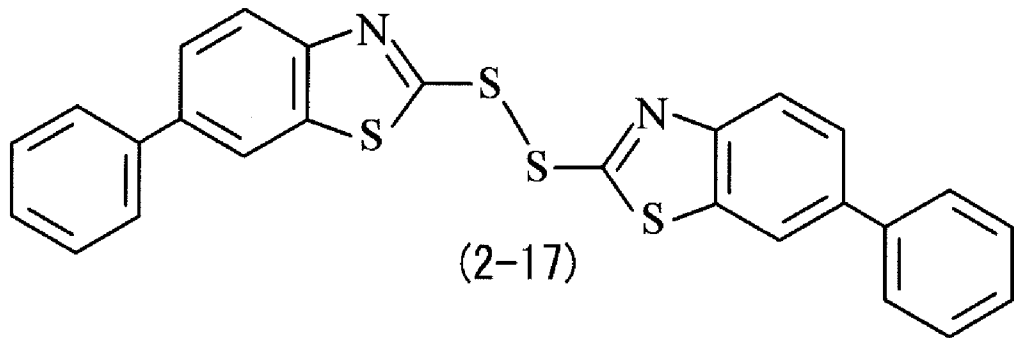
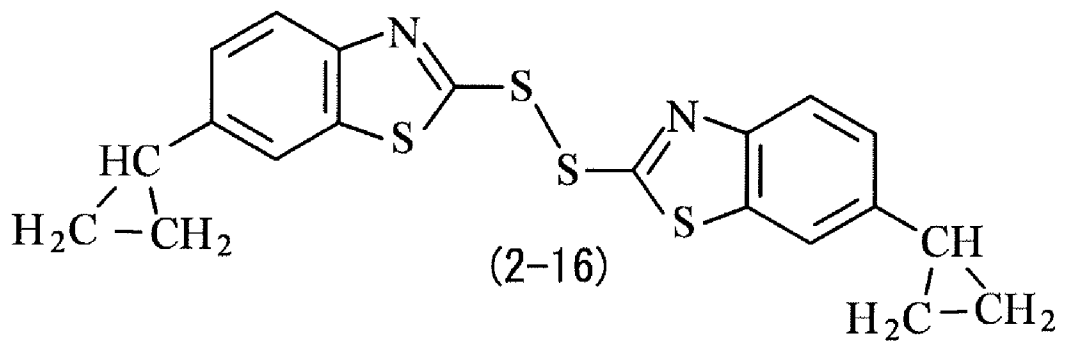
化8



[0041]

[化9]

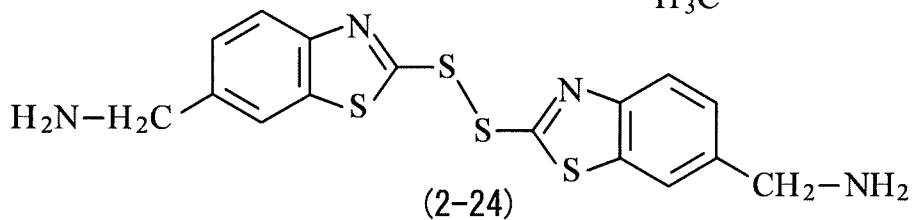
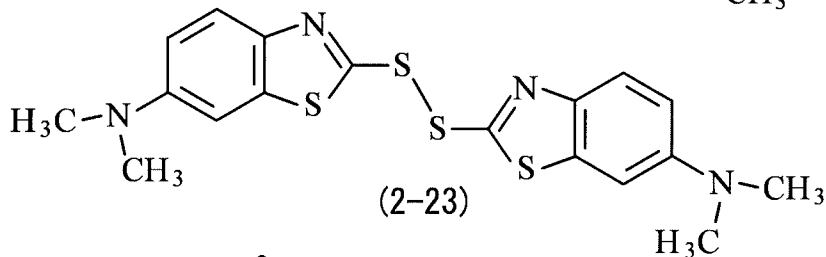
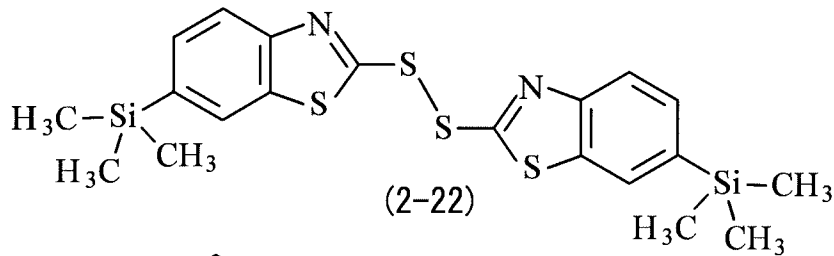
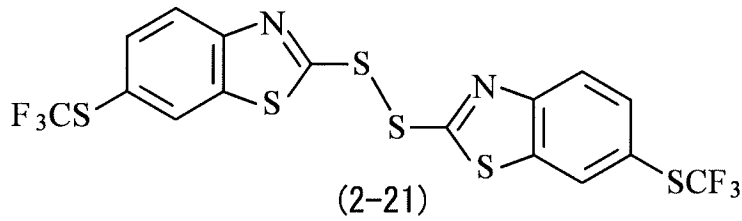
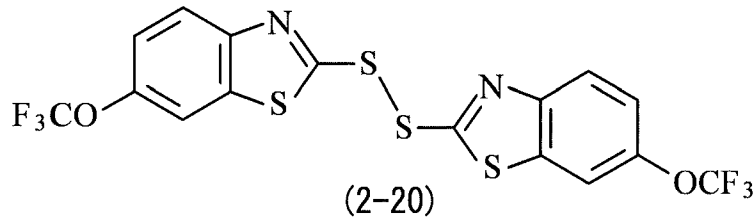
化9



[0042]

[化10]

化10



[0043] (含有量)

電解液におけるチアゾール型化合物の含有量は、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。十分に良好な被膜が形成されるため、電解液の分解反応が十分に抑制されるからである。

[0044] なお、電解液が第1チアゾール型化合物および第2チアゾール型化合物の双方を含んでいる場合において、上記したチアゾール型化合物の含有量は、

第1チアゾール型化合物の含有量と第2チアゾール型化合物の含有量との和である。

[0045] なお、チアゾール型化合物の含有量を測定する場合には、二次電池を解体することにより、電解液を回収したのち、その電解液を分析することにより、そのチアゾール型化合物の含有量を算出する。電解液の分析方法は、特に限定されないが、具体的には、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、核磁気共鳴分光法（NMR）およびガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0046] [溶媒]

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

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよび $\gamma$ -バレロラクトンなどである。

[0051] 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-ジオキサランおよび1, 4-ジオキササンなどでもよい。

[0052] (電解質塩)

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

[0053] リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、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 ( $\text{Li}_2\text{PFO}_3$ ) およびジフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_2\text{O}_2$ ) などである。

[0054] 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。

[0055] (添加剤)

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

[0056] (不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステル)

具体的には、添加剤は、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちのいずれか1種類または2種類以上である。電解液の電気化学的安定性が向上するからである。これにより、二次電池の充放電時において電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。

[0057] 不飽和環状炭酸エステルは、不飽和炭素結合(炭素間二重結合)を含む環状炭酸エステルである。不飽和炭素結合の数は、特に限定されないため、1

個だけでもよいし、2個以上でもよい。

[0058] この不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物、炭酸ビニルエチレン系化合物および炭酸メチレンエチレン系化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0059] 炭酸ビニレン系化合物は、炭酸ビニレン型の構造を有する不飽和環状炭酸エステルである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、炭酸ビニレン（1，3-ジオキソール-2-オン）、炭酸メチルビニレン（4-メチル-1，3-ジオキソール-2-オン）、炭酸エチルビニレン（4-エチル-1，3-ジオキソール-2-オン）、4，5-ジメチル-1，3-ジオキソール-2-オン、4，5-ジエチル-1，3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1，3-ジオキソール-2-オンおよび4-トリフルオロメチル-1，3-ジオキソール-2-オンなどである。

[0060] 炭酸ビニルエチレン系化合物は、炭酸ビニルエチレン型の構造を有する不飽和環状炭酸エステルである。炭酸ビニルエチレン系化合物の具体例は、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン）、4-メチル-4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4-n-プロピル-4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，4-ジビニル-1，3-ジオキサラン-2-オンおよび4，5-ジビニル-1，3-ジオキサラン-2-オンなどである。

[0061] 炭酸メチレンエチレン系化合物は、炭酸メチレンエチレン型の構造を有する不飽和環状炭酸エステルである。炭酸メチレンエチレン系化合物の具体例は、炭酸メチレンエチレン（4-メチレン-1，3-ジオキサラン-2-オン）、4，4-ジメチル-5-メチレン-1，3-ジオキサラン-2-オンおよび4，4-ジエチル-5-メチレン-1，3-ジオキサラン-2-オンなどである。ここでは、炭酸メチレンエチレン系化合物として、1個のメチレン基だけを有する化合物を例示したが、その炭酸メチレンエチレン系化合物は、2個以上のメチレン基を有していてもよい。

[0062] なお、不飽和炭素結合を含む環状炭酸エステルは、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのいずれかには該当せずに、不飽和環状炭酸エステルに該当することとする。

[0063] フッ素化環状炭酸エステルは、フッ素を構成元素として含む環状炭酸エステルである。フッ素の数は、特に限定されないため、1個だけでもよいし、2個以上でもよい。すなわち、フッ素化環状炭酸エステルは、環状炭酸エステルのうちの1個または2個以上の水素がフッ素により置換された化合物である。

[0064] フッ素化環状炭酸エステルの具体例は、フルオロ炭酸エチレン（4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-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-ジオキサラン-2-オン）などである。

[0065] なお、フッ素を構成元素として含む環状炭酸エステルは、不飽和環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのいずれかには該当せずに、フッ素化環状炭酸エステルに該当することとする。

[0066] シアノ化環状炭酸エステルは、シアノ基を含む環状炭酸エステルである。シアノ基の数は、特に限定されないため、1個だけでもよいし、2個以上でもよい。すなわち、シアノ化環状炭酸エステルは、環状炭酸エステルのうちの1個または2個以上の水素がシアノ基により置換された化合物である。

[0067] シアノ化環状炭酸エステルの具体例は、シアノ炭酸エチレン（4-シアノ-1,3-ジオキサラン-2-オン）およびジシアノ炭酸エチレン（4,5-ジシアノ-1,3-ジオキサラン-2-オン）などである。

[0068] なお、シアノ基を含む環状炭酸エステルは、不飽和環状炭酸エステルおよびフッ素化環状炭酸エステルのいずれかには該当せずに、シアノ化環状炭酸エステルに該当することとする。

[0069] （スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミド）

また、添加剤は、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、

ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミドのうちのいずれか1種類または2種類以上である。電解液の電気化学的安定性が向上するからである。これにより、二次電池の充放電時において電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。

[0070] スルホン酸エステルの具体例は、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトンおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。

[0071] 硫酸エステルの具体例は、1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシド、1, 3, 2-ジオキサチアン2, 2-ジオキシド、4-メチルスルホニルオキシメチル-2, 2-ジオキソ-1, 3, 2-ジオキサチオランなどである。

[0072] 亜硫酸エステルの具体例は、1, 3-プロパンスルトン、1-プロペン-1, 3-スルトン、1, 4-ブタンスルトン、2, 4-ブタンスルトンおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。亜硫酸エステルの具体例は、1, 3, 2-ジオキサチオラン2-オキシドおよび4-メチル-1, 3, 2-ジオキサチオラン2-オキシドなどである。

[0073] ジカルボン酸無水物の具体例は、1, 4-ジオキサネ-2, 6-ジオン、コハク酸無水物およびグルタル酸無水物などである。

[0074] ジスルホン酸無水物の具体例は、1, 2-エタンジスルホン酸無水物、1, 3-プロパンジスルホン酸無水物およびヘキサフルオロ1, 3-プロパンジスルホン酸無水物などである。

[0075] スルホン酸カルボン酸無水物の具体例は、2-スルホ安息香酸無水物および2, 2-ジオキソオキサチオラン-5-オンなどである。

[0076] スルホ安息香酸イミドの具体例は、o-スルホベンズイミドおよびN-メチルサッカリンなどである。

[0077] (ニトリル化合物)

また、添加剤は、ニトリル化合物である。電解液の電気化学的安定性が向

上するからである。これにより、充放電時において電解液の分解反応がより抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少がより抑制される。この場合には、電解液の分解反応に起因するガスの発生も抑制される。

[0078] このニトリル化合物は、1個または2個以上のシアノ基（ $-CN$ ）を含む化合物である。ニトリル化合物の具体例は、オクタンニトリル、ベンゾニトリル、フタロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、セバコニトリル、1, 3, 6-ヘキサントリカルボニトリル、3, 3'-オキシジプロピオニトリル、3-ブトキシプロピオニトリル、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル、1, 2, 2, 3-テトラシアノプロパン、テトラシアノプロパン、フマロニトリル、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、シクロペンタンカルボニトリル、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボニトリルおよび1, 3-ビス（ジシアノメチリデン）インダンなどである。

[0079] ただし、上記したシアノ化環状炭酸エステルは、ここで説明したニトリル化合物から除かれる。

[0080] <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、その溶媒にチアゾール型化合物を添加する。これにより、溶媒中において電解質塩およびチアゾール型化合物のそれぞれが溶解または分散されるため、電解液が調製される。

[0081] <1-3. 作用および効果>

この電解液によれば、その電解液がチアゾール型化合物を含んでいる。

[0082] この場合には、上記したように、電解液を用いた二次電池の充放電時において、チアゾール型化合物に由来する良好な被膜が負極の表面に形成されるため、その被膜を用いて負極の表面が電気化学的に保護される。これにより、負極の表面における電解液の分解反応が抑制されるため、充放電が繰り返されても放電容量の減少が抑制される。よって、優れた電池特性を有する二次電池を実現することができる。

ができる。

[0083] 特に、電解液におけるチアゾール型化合物の含有量が0.001重量%～5重量%であれば、十分に良好な被膜が形成される。よって、電解液の分解反応が十分に抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0084] また、電解液が不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、電解液の分解反応がより抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0085] また、電解液がスルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミドのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、電解液の分解反応がより抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0086] <2. 二次電池>

次に、上記した電解液を用いた本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。

[0087] 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。

[0088] 負極の充電容量は、正極の放電容量よりも大きいことが好ましい。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いことが好ましい。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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] <2-1. 構成>

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

[0092] この二次電池は、図1および図2に示したように、主に、電池缶11と、一对の絶縁板12、13と、電池素子20と、正極リード25と、負極リード26とを備えている。ここで説明する二次電池は、円筒状の電池缶11の内部に電池素子20が収納されている円筒型の二次電池である。

[0093] [電池缶]

電池缶11は、図1に示したように、電池素子20などを収納する収納部材である。この電池缶11は、開放された一端部および閉塞された他端部を有しているため、中空の構造を有している。また、電池缶11は、鉄、アルミニウム、鉄合金およびアルミニウム合金などの金属材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、電池缶11の表面には、ニッケルなどの金属材料が鍍金されていてもよい。

[0094] 電池缶11の開放された一端部には、電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子（PTC素子）16がガスケット17を介して加締められている。これにより、電池缶11は、電池蓋14により密閉されている。ここでは、電池蓋14は、電池缶11の形成材料と同様の材料を含んでいる。安全弁機構15およびPTC素子16のそれぞれは、電池蓋14の内側に設けられており、その安全弁機構15は、PTC素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されている。ガスケット17は、絶縁性材料を含んでおり、そのガスケット17の表面には、アスファルトなどが塗布されていてもよい。

[0095] この安全弁機構15では、内部短絡および外部加熱などに起因して電池缶11の内圧が一定以上に到達すると、ディスク板15Aが反転するため、電池蓋14と電池素子20との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常な発熱を防止するために、PTC素子16の電気抵抗は、温度の上昇に応

じて増加する。

[0096] [絶縁板]

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

[0097] [電池素子]

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

[0098] この電池素子 20 は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、正極 21 および負極 22 は、セパレータ 23 を介して互いに積層されていると共に、そのセパレータ 23 を介して互いに対向しながら巻回されている。電池素子 20 の巻回中心に設けられている空間 20S には、センターピン 24 が挿入されている。ただし、センターピン 24 は省略されてもよい。

[0099] (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。

[0100] 正極集電体 21A は、正極活物質層 21B が設けられる一対の面を有している。この正極集電体 21A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。

[0101] 正極活物質層 21B は、リチウムを吸蔵放出する正極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層 21B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。正極活物質層 21B の形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などである。

[0102] ここでは、正極活物質層 21B は、正極集電体 21A の両面に設けられているため、正極 21 は、2 個の正極活物質層 21B を含んでいる。ただし、正極活物質層 21B は、正極 21 が負極 22 に対向する側において正極集電体 21A の片面だけに設けられているため、正極 21 は、1 個の正極活物質

層 2 1 B だけを含んでいてもよい。

[0103] 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。

[0104] 酸化物の具体例は、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  および  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などである。リン酸化合物の具体例は、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$  および  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  などである。

[0105] 正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などの材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0106] 正極導電剤は、炭素材料、金属材料および導電性高分子化合物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。

[0107] (負極)

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

[0108] 負極集電体 2 2 A は、負極活物質層 2 2 B が設けられる一対の面を有している。この負極集電体 2 2 A は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。

- [0109] 負極活物質層 2 2 B は、リチウムを吸蔵放出する負極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層 2 2 B は、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。負極活物質層 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。
- [0110] 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め、負極 2 2 は、2 個の負極活物質層 2 2 B を含んでいる。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るため、負極 2 2 は、1 個の負極活物質層 2 2 B だけを含んでいてもよい。
- [0111] 負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料などである。高いエネルギー密度が得られるからである。
- [0112] 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。
- [0113] 金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含む材料であり、その金属元素および半金属元素の具体例は、ケイ素およびスズなどである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの 2 種類以上の混合物でもよいし、それらの 2 種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$  および  $SiO_x$  ( $0 < x \leq 2$  または  $0.2 < x < 1.4$ ) などである。
- [0114] ここで説明した「単体」は、あくまで一般的な単体を意味しているため、微量の不純物を含んでいてもよい。すなわち、単体の純度は、必ずしも 100% に限られない。また、ここで説明した「合金」には、2 種類以上の金属元素を構成元素として含む材料だけでなく、1 種類または 2 種類以上の金属元素と 1 種類または 2 種類以上の半金属元素とを構成元素として含む材料も

含まれる。また、「合金」は、1種類または2種類以上の非金属元素を構成元素として含んでいてもよい。

[0115] 中でも、負極材料は、金属系材料を含んでいることが好ましく、ケイ素含有材料を含んでいることがより好ましい。十分に高いエネルギー密度が得られると共に、チアゾール型化合物を利用して電解液の分解反応が十分に抑制されるからである。このケイ素含有材料は、ケイ素を構成元素として含む材料である。上記したように、ケイ素含有材料は、ケイ素の単体でもよいし、ケイ素の合金でもよいし、ケイ素の化合物でもよいし、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。

[0116] ケイ素の合金は、ケイ素以外の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムなどの金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ケイ素の化合物は、ケイ素以外の構成元素として、炭素および酸素などの非金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、ケイ素の化合物は、ケイ素以外の構成元素として、さらに、ケイ素の合金に関して説明した一連の金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。

[0117] ケイ素の合金の具体例は、上記した $TiSi_2$ の他、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Ni_2Si$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VSi_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ および $SiC$ などである。ただし、ケイ素の合金の組成（ケイ素と金属元素との混合比）は、任意に変更可能である。

[0118] ケイ素の化合物の具体例は、上記した $SiO_x$ の他、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ および $LiSiO$ などである。

[0119] 特に、負極活物質は、炭素材料およびケイ素含有材料の双方を含んでいることが好ましい。充放電時において、電池容量が担保されながら、負極活物質層22Bの破損および脱落などが防止されるからである。

[0120] 詳細には、金属系材料であるケイ素含有材料は、理論容量が高いという利

点を有している反面、充放電時において激しく膨張収縮しやすいという懸念点を有している。一方、炭素材料は、理論容量が低いという懸念点を有している反面、充放電時において膨張収縮しにくいという利点を有している。よって、炭素材料とケイ素含有材料とを併用することにより、高い理論容量が得られながら、充放電時において負極活物質層 2 2 B の膨張収縮が抑制される。これにより、上記したように、電池容量が担保されながら、負極活物質層 2 2 B の破損および脱落などが防止される。

[0121] 負極結着剤に関する詳細は、正極結着剤に関する詳細と同様であると共に、負極導電剤に関する詳細は、正極導電剤に関する詳細と同様である。

[0122] (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。

[0123] (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、チアゾール型化合物を含んでいる。

[0124] [正極リードおよび負極リード]

正極リード 2 5 は、図 1 および図 2 に示したように、正極 2 1 の正極集電体 2 1 A に接続されており、アルミニウムなどの導電性材料を含んでいる。この正極リード 2 5 は、安全弁機構 1 5 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されている。

[0125] 負極リード 2 6 は、図 1 および図 2 に示したように、負極 2 2 の負極集電体 2 2 A に接続されており、ニッケルなどの導電性材料を含んでいる。この負極リード 2 6 は、電池缶 1 1 と電氣的に接続されている。

[0126] <2-2. 動作>

二次電池は、充放電時において、以下のように動作する。

[0127] 充電時には、電池素子20において、正極21からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電時には、電池素子20において、負極22からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極21に吸蔵される。これらの充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

[0128] <2-3. 製造方法>

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

[0129] [正極の作製]

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

[0130] [負極の作製]

上記した正極21の作製手順と同様の手順により、負極22を形成する。具体的には、最初に、負極活物質、負極結着剤および負極導電剤が互いに混合された混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。続いて、負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層22Bを形成する。最後に、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。

## [0131] [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 2 5 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 2 6 を接続させる。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、空間 2 0 S を有する巻回体（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、巻回体の空間 2 0 S にセンターピン 2 4 を挿入する。

[0132] 続いて、絶縁板 1 2, 1 3 により巻回体が挟まれた状態において、電池缶 1 1 の内部に巻回体および絶縁板 1 2, 1 3 を収納する。この場合には、溶接法などの接合法を用いて、正極リード 2 5 を安全弁機構 1 5 に接続させると共に、溶接法などの接合法を用いて、負極リード 2 6 を電池缶 1 1 に接続させる。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入することにより、その電解液を巻回体に含浸させる。これにより、正極 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るため、電池素子 2 0 が作製される。

[0133] 最後に、電池缶 1 1 の内部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および PTC 素子 1 6 を収納したのち、ガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 を加締める。これにより、電池缶 1 1 に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および PTC 素子 1 6 が固定されると共に、その電池缶 1 1 の内部に電池素子 2 0 が封入されるため、二次電池が組み立てられる。

## [0134] [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 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの表面に被膜が形成されるため、電池素子 2 0 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

。

[0135] <2-4. 作用および効果>

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

[0136] 特に、負極22が負極活物質としてケイ素含有材料を含んでいれば、十分に高いエネルギー密度が得られると共に、チアゾール型化合物を利用して電解液の分解反応が十分に抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

。

[0137] また、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0138] 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。

[0139] <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。

[0140] [変形例1]

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

[0141] [変形例2]

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。

。

[0142] 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 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）が抑制されるからである。これにより、電解液の分解反応などが発生しても、二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物は、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。

[0143] 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。複数の絶縁性粒子は、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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] [変形例 3]

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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] <3. 二次電池の用途>

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

[0151] 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。

- [0152] 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。
- [0153] 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。
- [0154] 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。
- [0155] 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。
- [0156] 電源51は、1個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子53に接続されていると共に、負極リードが負極端子54に接続されている。この電源51は、正極端子53および負極端子54を介して外部と接続可能であるため、充放電可能である。回路基板52は、制御部56と、スイッチ57と、PTC素子58と、温度検出部59とを含んでいる。ただし、PTC素子58は、省略されてもよい。
- [0157] 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。
- [0158] なお、制御部56は、電源51（二次電池）の電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ57を切断することにより、電源51の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $4.20V \pm 0.05V$ であると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.40V \pm 0.1V$ で

ある。

[0159] 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。

[0160] 温度検出部59は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。この温度検出部59は、温度検出端子55を用いて電源51の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部56に出力する。温度検出部59により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部56が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部56が補正処理を行う場合などに用いられる。

## 実施例

[0161] 本技術の実施例に関して説明する。

[0162] <実施例1～25および比較例1, 2>

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

[0163] [二次電池の製造]

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

[0164] (正極の作製)

最初に、正極活物質（リチウム含有化合物（酸化物）であるコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ））94質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ピニリデン）3質量部と、正極導電剤（アセチレンブラック）3質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、その溶媒を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 $\mu\text{m}$ 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。

[0165] (負極の作製)

ここでは、2種類の負極22を作製した。

[0166] 1種類目の負極22を作製する場合には、最初に、負極活物質93質量部(炭素材料である人造黒鉛63質量部および金属系材料(ケイ素含有材料)である酸化ケイ素30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、その溶媒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 $\mu$ mである帯状の銅箔)の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層22Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層22Bを圧縮成型した。これにより、負極22が作製された。

[0167] 2種類目の負極22を作製する場合には、負極合剤を得るために負極活物質(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たことを除いて、1種類目の負極22の作製手順と同様の手順を用いた。

[0168] (電解液の調製)

溶媒(環状炭酸エステルである炭酸エチレンおよび鎖状炭酸エステルである炭酸ジメチル)を準備した。溶媒の混合比(重量比)は、炭酸エチレン:炭酸ジメチル=20:80とした。続いて、溶媒に電解質塩(リチウム塩であるLiPF<sub>6</sub>)を添加したのち、その溶媒を攪拌した。電解質塩の含有量は、溶媒に対して1.2mol/kgとした。最後に、電解質塩が添加された溶媒にチアゾール型化合物を添加したのち、その溶媒を攪拌した。チアゾー

ル型化合物の分類および種類は、表 1 および表 2 に示した通りである。これにより、電解液が調製された。

[0169] なお、比較のために、チアゾール型化合物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。

[0170] 表 1 および表 2 に示した「分類」の意味は、以下で説明する通りである。「第 1」は、第 1 チアゾール型化合物を用いたことを表していると共に、「第 2」は、第 2 チアゾール型化合物を用いたことを表している。

[0171] (二次電池の組み立て)

最初に、正極 2 1 の正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 (アルミニウム箔) を溶接したと共に、負極 2 2 の負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 (銅箔) を溶接した。

[0172] 続いて、セパレータ 2 3 (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 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、空間 2 0 S を有する巻回体を作製した。続いて、巻回体の空間 2 0 S にセンターピン 2 4 を挿入した。

[0173] 続いて、電池缶 1 1 の内部に巻回体と共に絶縁板 1 2, 1 3 を収納した。この場合には、安全弁機構 1 5 に正極リード 2 5 を溶接したと共に、電池缶 1 1 に負極リード 2 6 を溶接した。続いて、電池缶 1 1 の内部に電解液を注入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子 2 0 が作製された。

[0174] 最後に、電池缶 1 1 の内部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および PTC 素子 1 6 を収納したのち、ガスケット 1 7 を介して電池缶 1 1 を加締めた。これにより、電池缶 1 1 が封止されたため、二次電池が組み立てられた。

[0175] (二次電池の安定化)

常温環境中 (温度 = 23  $^{\circ}\text{C}$ ) 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、0.1 C の電流で電圧が 4.2 V に到達するまで定電流充電したのち、その 4.2 V の電圧で電流が 0.05 C に到達するまで定電圧充

電した。放電時には、0.1 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、その電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

[0176] 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、電池素子20の状態が電気化学的に安定化した。よって、二次電池が完成した。

[0177] なお、二次電池の完成後、ICP発光分光分析法を用いて、電解液におけるチアゾール型化合物の含有量（重量%）を測定した結果は、表1および表2に示した通りである。

[0178] [電池特性の評価]

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

[0179] 最初に、高温環境中（温度＝50℃）において二次電池を充電させたのち、同環境中において充電状態の二次電池を静置（静置時間＝5時間）した。充電時には、1 Cの電流で電圧が4.2 Vに到達するまで定電流充電したのち、その4.2 Vの電圧で電流が0.05 Cに到達するまで定電圧充電した。1 Cとは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

[0180] 続いて、同環境中において二次電池を放電させることにより、放電容量（1サイクル目の放電容量）を測定した。放電時には、3 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。3 Cとは、電池容量を1/3時間で放電しきる電流値である。

[0181] 続いて、同環境中においてサイクル数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。2サイクル目以降の充放電条件は、1サイクル目の充放電条件と同様にした。

[0182] 最後に、容量維持率（%）＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、サイクル特性を評価する

ための指標である容量維持率を算出した。

[0183] [表1]

表 1

	負極活物質 種類	チアゾール型化合物			容量維持率 (%)
		分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 1	人造黒鉛+酸化ケイ素	第 1	式(1-1)	0.001	67
実施例 2				0.01	68
実施例 3				0.5	68
実施例 4			式(1-1)	1	68
実施例 5				3	66
実施例 6				5	65
実施例 7			6	60	
実施例 8			式(1-5)	1	65
実施例 9			式(1-7)	1	65
実施例 10			式(1-8)	1	66
実施例 11			式(1-9)	1	64
実施例 12			式(1-11)	1	62
実施例 13			式(1-13)	1	62
実施例 14			式(1-15)	1	64
実施例 15			式(1-16)	1	67
実施例 16			式(1-19)	1	67
実施例 17			式(1-20)	1	66
実施例 18			式(1-21)	1	64

[0184]

[表2]

表 2

	負極活物質 種類	チアゾール型化合物			容量維持率 (%)
		分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 19	人造黒鉛+酸化ケイ素	第 2	式(2-1)	1	68
実施例 20			式(2-2)	1	67
実施例 21			式(2-8)	1	63
実施例 22			式(2-11)	1	64
実施例 23			式(2-12)	1	65
実施例 24			式(2-14)	1	65
実施例 25	人造黒鉛	第 1	式(1-1)	1	77
比較例 1	人造黒鉛+酸化ケイ素	—	—	—	41
比較例 2	人造黒鉛	—	—	—	61

[0185] [考察]

表1および表2に示したように、容量維持率は、電解液の構成に応じて変動した。

[0186] 具体的には、電解液がチアゾール型化合物を含んでいる場合（実施例1～25）には、電解液がチアゾール型化合物を含んでいない場合（比較例1, 2）と比較して、容量維持率が増加した。

[0187] 特に、電解液がチアゾール型化合物を含んでいる場合には、以下で説明する傾向が得られた。

[0188] 第1に、チアゾール型化合物の種類（第1チアゾール型化合物および第2チアゾール型化合物）に依存せずに、高い容量維持率が得られた。

[0189] 第2に、電解液におけるチアゾール型化合物の含有量が0.001重量%～5重量%であると、容量維持率がより増加した。

[0190] 第3に、負極活物質がケイ素含有材料を含んでいる場合には、負極活物質がケイ素含有材料を含んでいない場合（負極活物質が炭素材料を含んでいる場合）と比較して、容量維持率の増加割合が増加した。具体的には、負極活物質がケイ素含有材料を含んでいない場合における容量維持率の増加割合は、約26%であったのに対して、負極活物質がケイ素含有材料を含んでいる場合における容量維持率の増加割合は、約66%であった。

[0191] <実施例26～31>

表3に示したように、電解液に添加剤（不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルまたはシアノ化環状炭酸エステル）を含有させたことを除いて実施例4と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。添加剤の分類、種類および含有量（重量%）は、表3に示した通りである。

[0192] 具体的には、不飽和環状炭酸エステルとして、炭酸ビニレン（VC）を用いた。フッ素化環状炭酸エステルとして、フルオロ炭酸エチレン（FEC）を用いた。シアノ化環状炭酸エステルとしては、シアノ炭酸エチレン（CEC）を用いた。

[0193] [表3]

表 3

	負極活物質		チアゾール型化合物		添加剤		容量維持率 (%)
	種類	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類	
実施例 26	人造黒鉛 +酸化ケイ素	第 1	式(1-1)	1	不飽和環状炭酸エステル	VC	1
実施例 27							5
実施例 28					ハロゲン化環状炭酸エステル	FEC	1
実施例 29							5
実施例 30					シアノ化環状炭酸エステル	CEC	1
実施例 31							5

[0194] 表 3 に示したように、電解液が添加剤（不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルまたはシアノ化環状炭酸エステル）を含んでいる場合（実施例 26～31）には、電解液が添加剤を含んでいない場合（実施例 4）と比較して、容量維持率がより増加した。

[0195] <実施例 32～51>

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

- [0196] 具体的には、スルホン酸エステルとして、1, 3-プロパンスルトン（PS）、1-プロペン-1, 3-スルトン（PRS）、1, 4-ブタンスルトン（BS1）、2, 4-ブタンスルトン（BS2）およびメタンスルホン酸プロパルギルエステル（MSP）を用いた。
- [0197] 硫酸エステルとして、1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシド（OTO）、1, 3, 2-ジオキサチアン2, 2-ジオキシド（OTA）および4-メチルスルホニルオキシメチル-2, 2-ジオキソ-1, 3, 2-ジオキサチオラン（SOTO）を用いた。
- [0198] 亜硫酸エステルとして、1, 3, 2-ジオキサチオラン2-オキシド（DTO）および4-メチル-1, 3, 2-ジオキサチオラン2-オキシド（MDTO）を用いた。
- [0199] ジカルボン酸無水物として、1, 4-ジオキサン-2, 6-ジオン（DOD）、コハク酸無水物（SA）およびグルタル酸無水物（GA）を用いた。
- [0200] ジスルホン酸無水物として、1, 2-エタンジスルホン酸無水物（ESA）、1, 3-プロパンジスルホン酸無水物（PSA）およびヘキサフルオロ1, 3-プロパンジスルホン酸無水物（FPSA）を用いた。
- [0201] スルホン酸カルボン酸無水物として、2-スルホ安息香酸無水物（SBA）および2, 2-ジオキソオキサチオラン-5-オン（DOTO）を用いた。
- [0202] スルホ安息香酸イミドとして、o-スルホベンズイミド（SBI）およびN-メチルサッカリン（NMS）を用いた。
- [0203]

[表4]

表 4

	負極活物質		チアゾール型化合物		添加剤		容量維持率 (%)	
	種類	分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類		含有量 (重量%)
実施例 32	人造黒鉛 +酸化ケイ素	第 1 式(1-1)	1	1	スルホン酸 エステル	PS	1	77
実施例 33						PRS	1	74
実施例 34						BS1	1	74
実施例 35						BS2	1	73
実施例 36					MSP	1	79	
実施例 37					OTO	1	75	
実施例 38					OTA	1	74	
実施例 39					SOTO	1	75	
実施例 40					DTO	1	77	
実施例 41					MDTO	1	76	
実施例 42					DOD	1	73	
実施例 43					SA	1	74	
実施例 44					GA	1	75	

[0204]

[表5]

表 5	負極活物質 種類	チアゾール型化合物			添加剤		容量 維持率 (%)	
		分類	種類	含有量 (重量%)	分類	種類		含有量 (重量%)
実施例 45	人造黒鉛 +酸化ケイ素	第 1	式(1-1)	1	ジスルホン酸 無水物	ESA	1	78
実施例 46					スルホン酸 カルボン酸 無水物	PSA	1	80
実施例 47					スルホン酸	FPSA	1	75
実施例 48					スルホン酸 カルボン酸 無水物	SBA	1	75
実施例 49					スルホン酸 カルボン酸 無水物	DOTO	1	76
実施例 50					スルホ	SBI	1	74
実施例 51					安息香酸 イミド	NMS	1	75

[0205] 表4 および表5 に示したように、電解液が添加剤（スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物またはスルホ安息香酸イミド）を含んでいる場合（実施例32～51）には、電解液が添加剤を含んでいない場合（実施例3）と比較して、容量維持率がより増加した。

[0206] [まとめ]

表1～表5に示した結果から、電解液がチアゾール型化合物を含んでいると、高い容量維持率が得られた。よって、サイクル特性が改善されたため、二次電池において優れた電池特性が得られた。

[0207] 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。

[0208] 具体的には、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などの他の素子構造でもよい。積層型では、正極および負極がセパレータを介して交互に積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] なお、本技術は、以下のような構成を取ることもできる。

< 1 >

正極と、

負極と、

チアゾール型化合物を含む電解液と

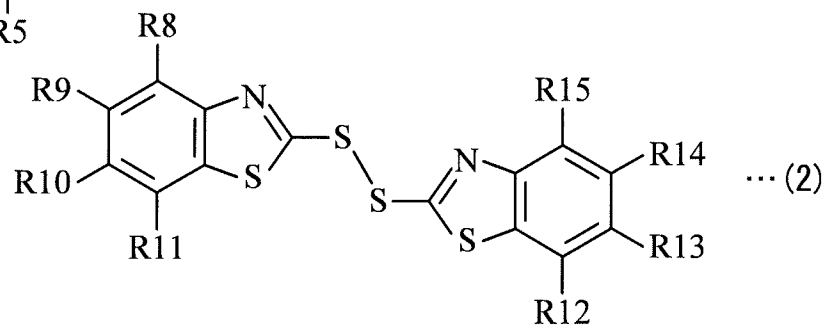
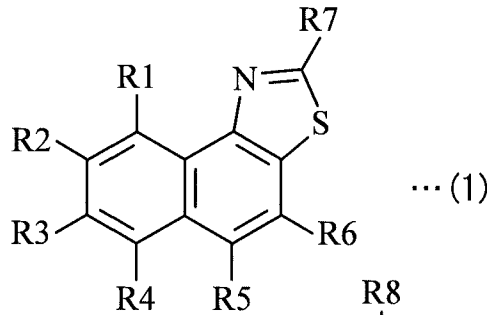
を備え、

前記チアゾール型化合物は、式(1)により表される化合物および式(2)により表される化合物のうち少なくとも一方を含む、

二次電池。

[化11]

化11



(R1～R15のそれぞれは、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基およびそれらの2種類以上が互いに結合された1価の結合基のうちのいずれかである。)

<2>

前記負極は、負極活物質を含み、

前記負極活物質は、ケイ素含有材料を含む、

<1>に記載の二次電池。

<3>

前記電解液における前記チアゾール型化合物の含有量は、0.001重量%以上5重量%以下である、

<1>または<2>に記載の二次電池。

<4>

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

<1>ないし<3>のいずれか1つに記載の二次電池。

<5>

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

<1>ないし<4>のいずれか1つに記載の二次電池。

<6>

リチウムイオン二次電池である、

<1>ないし<5>のいずれか1つに記載の二次電池。

<7>

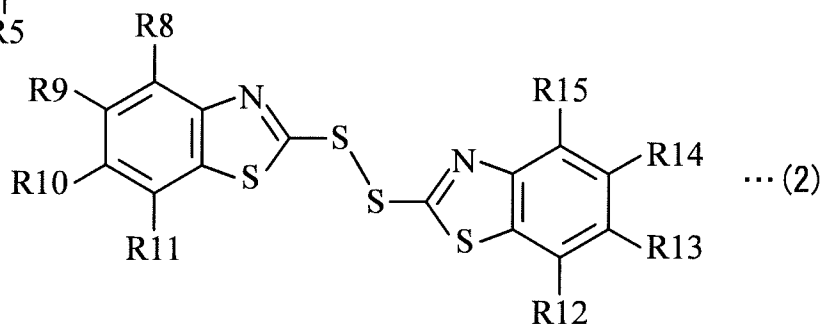
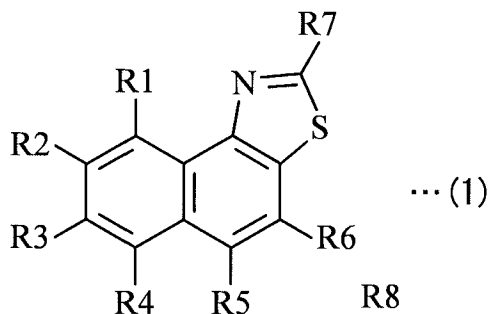
チアゾール型化合物を含み、

前記チアゾール型化合物は、式(1)により表される化合物および式(2)により表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、

二次電池用電解液。

[化12]

化12



(R1～R15のそれぞれは、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基およびそれらの2種類以上が互いに結合された1価の結合基のうちのいずれかである。)

## 請求の範囲

[請求項1]

正極と、

負極と、

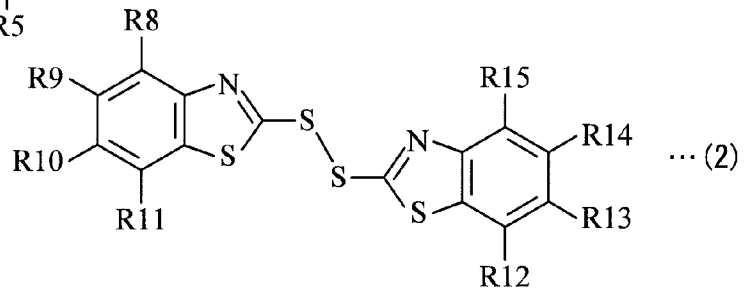
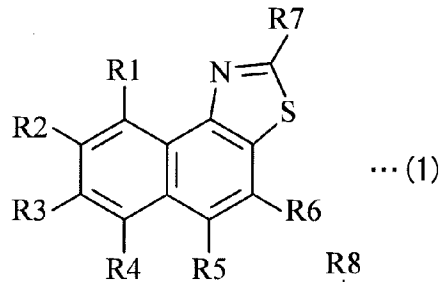
チアゾール型化合物を含む電解液と

を備え、

前記チアゾール型化合物は、式（１）により表される化合物および式（２）により表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、二次電池。

[化1]

化1



（R 1～R 15のそれぞれは、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基およびそれらの2種類以上が互いに結合された1価の結合基のうちのいずれかである。）

[請求項2]

前記負極は、負極活物質を含み、

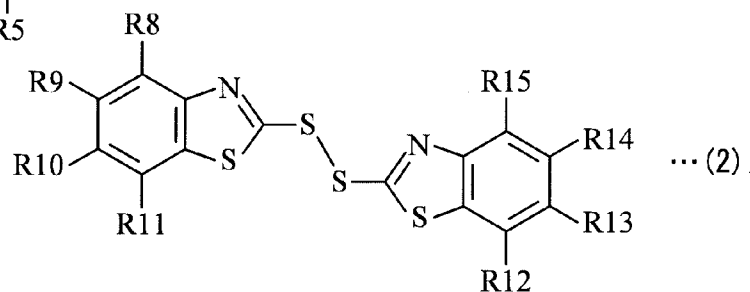
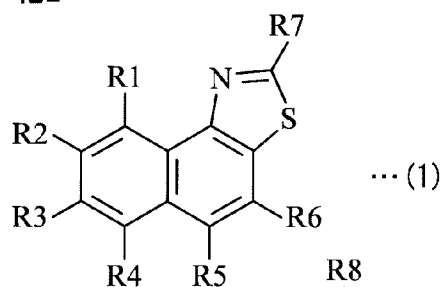
前記負極活物質は、ケイ素含有材料を含む、

請求項1に記載の二次電池。

- [請求項3] 前記電解液における前記チアゾール型化合物の含有量は、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に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステルおよびシアノ化環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含む、  
請求項1ないし請求項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、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびスルホ安息香酸イミドのうちの少なくとも1種を含む、  
請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項6] リチウムイオン二次電池である、  
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] チアゾール型化合物を含み、  
前記チアゾール型化合物は、式(1)により表される化合物および式(2)により表される化合物のうちの少なくとも一方を含む、  
二次電池用電解液。

[化2]

化2

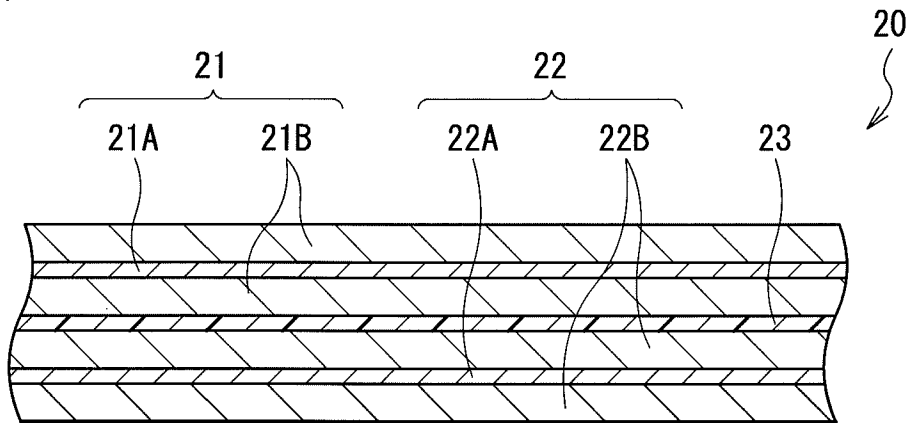


(R1～R15のそれぞれは、水素、フッ素、アミノ基、シリルアルキル基、アミノアルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ素化アルキル基、フッ素化シクロアルキル基、フッ素化アリーール基、フッ素化アルコキシ基、フッ素化アルキルチオ基およびそれらの2種類以上が互いに結合された1価の結合基のうちいずれかである。)



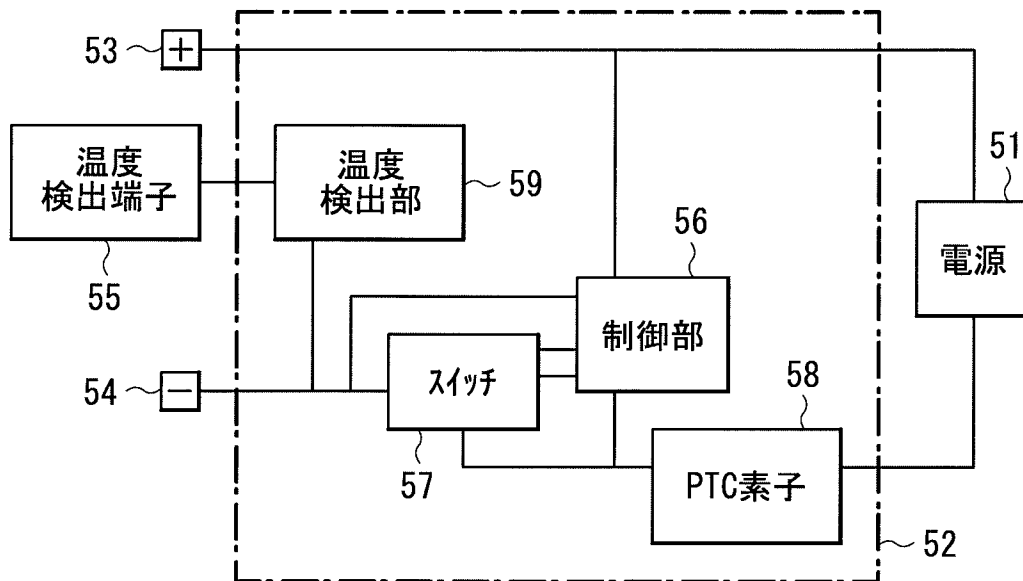
[図2]

図2



[図3]

図3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032775

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M10/052		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/0567; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-092409 A (DAIKIN IND LTD) 23 May 2016 (2016-05-23)	1-7
A	CN 104078654 A (NANJING ZHONGCHU NEW ENERGY CO., LTD.) 01 October 2014 (2014-10-01)	1-7
A	KR 10-2018-0070495 A (LG CHEM, LTD.) 26 June 2018 (2018-06-26)	1-7
A	JP 11-097024 A (DENSO CORP) 09 April 1999 (1999-04-09)	1-7
<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 <b>15 November 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 November 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/032775</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-092409 A	23 May 2016	US 2017/0309412 A1 WO 2016/068022 A1 EP 3188203 A1 CN 107077976 A	
-----			
CN 104078654 A	01 October 2014	(Family: none)	
-----			
KR 10-2018-0070495 A	26 June 2018	(Family: none)	
-----			
JP 11-097024 A	09 April 1999	(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; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M10/0567; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M10/052		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/0567; H01M4/38; H01M4/48; H01M10/052 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-092409 A (ダイキン工業株式会社) 23.05.2016 (2016-05-23)	1-7
A	CN 104078654 A (NANJING ZHONGCHU NEW ENERGY CO., LTD.) 01.10.2014 (2014-10-01)	1-7
A	KR 10-2018-0070495 A (LG CHEM, LTD.) 26.06.2018 (2018-06-26)	1-7
A	JP 11-097024 A (株式会社デンソー) 09.04.1999 (1999-04-09)	1-7
<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	15.11.2023	国際調査報告の発送日 28.11.2023
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）  福井 晃三 4X 1192  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/032775

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-092409	A	23.05.2016	US	2017/0309412	A1	
				WO	2016/068022	A1	
				EP	3188203	A1	
				CN	107077976	A	
-----							
CN	104078654	A	01.10.2014	(ファミリーなし)			
-----							
KR	10-2018-0070495	A	26.06.2018	(ファミリーなし)			
-----							
JP	11-097024	A	09.04.1999	(ファミリーなし)			
-----							