

(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
2013年9月19日(19.09.2013)



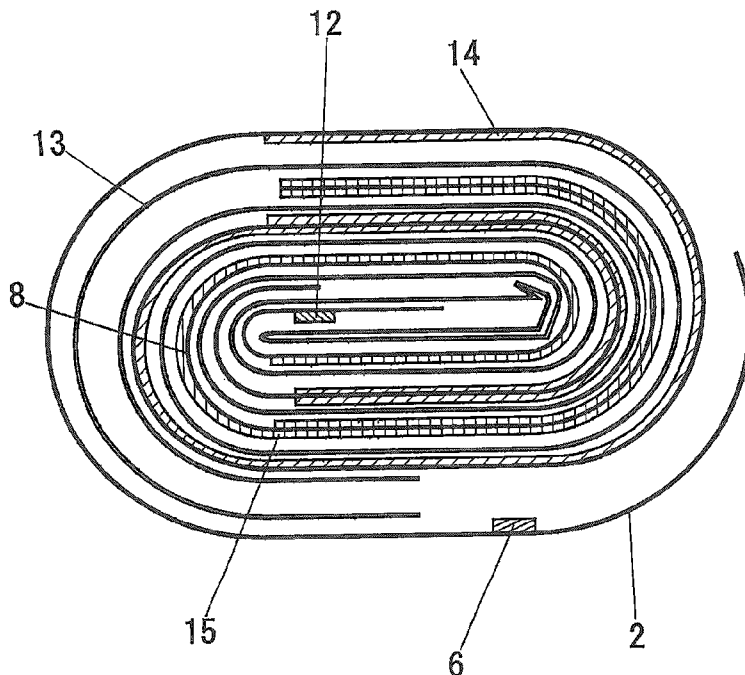
(10) 国際公開番号
WO 2013/137351 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057083
- (22) 国際出願日: 2013年3月13日(13.03.2013)
- (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 2012-055907 2012年3月13日(13.03.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): NEC エナジーデバイス株式会社 (NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 鈴木 隆之(SUZUKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 金子 志奈子(KANEKO, Shinako) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相
- 模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池



(57) Abstract: Provided is a secondary battery having a high capacity maintenance factor, favorable cycling characteristics, and superior charging/discharging efficiency. The secondary battery electrolyte contains at least an aprotic solvent and two types of specific compounds.

(57) 要約: 充放電効率に優れ、サイクル特性が良好であり、容量維持率が高い二次電池を提供する。本実施形態に係る二次電池用電解液は、少なくとも非プロトン性溶媒と、2種類の特定の化合物とを含む。

WO 2013/137351 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池 技術分野

[0001] 本実施形態は二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は小型で大容量である特徴を有しており、携帯電話、ノート型パソコン等の携帯機器の電源として広く用いられている。最近では、HEV、EV等の自動車や電力貯蔵装置等の大型装置に対してもリチウムイオン二次電池の適用が検討されており、その開発が進められている。これら用途の二次電池のサイクル寿命としては、10年以上の長期の寿命が必要とされているが、市場からは更なる長寿命化が要求されている。

[0003] この課題を解決する手法として様々な手法が提案されている。特許文献1および2には、1, 3-プロパンスルトンやビニレンカーボネートなどを非水電解液に混合し、電極表面に形成される表面膜、保護膜、SEI (Solid Electrolyte Interface: 固体電解質界面) または皮膜等と呼ばれる膜 (以下、「表面膜」とも示す) を制御することにより、自己放電率などの電池特性が改善されることが開示されている。また、特許文献3には、電解液に環状スルホン酸エステルを添加することにより、負極表面に皮膜が形成され、サイクル寿命が改善することが開示されている。また、特許文献4には、電解液にジスルホン酸化合物を添加することにより、化学的安定性が増し、サイクル寿命が改善することが開示されている。

[0004] 一方、活物質等の電極を構成する物質の電解液中への溶出を防ぐために、電極表面に皮膜を形成する技術が検討されている。例えば、正極活物質としてMnスピネルを用いた二次電池においては、正極から溶出したMnが負極上に析出する場合がある。このため、電解液中に添加物を添加することにより、活物質の電解液中への溶出を防ぐことが試みられている。例えば、非特許文献1には、正極活物質としてMnスピネル、電解質としてリチウムービ

ス（オキサラト）ポレート（以下、LiBOBと示す）を用いた場合に、55℃で一ヶ月保存後の負極上へのMn析出量を調べると、電解質としてLiPF₆を用いた場合よりもMn析出が大幅に抑えられ、負極表面のSEIの抵抗上昇の抑制効果が確認されたことが開示されている。

[0005] しかし、LiBOBを用いた場合には他の電解質と比べてガスの発生量が多くなり、長期安定的に二次電池を使用することが困難である。この課題に対して特許文献5には、ジスルホン酸エステルとLiBOBとの併用により、電極上へこれらの化合物の安定な混合皮膜を形成し、活物質の電解液中への溶出や電解液の分解を抑制できることが開示されている。さらに、これらの化合物の相乗作用により、LiBOBに起因するガス発生を効果的に抑制することで、サイクル特性が良好で、保存における抵抗上昇を抑制できることが開示されている。また、ジスルホン酸エステルを用いることが特許文献6に、メチレンビススルホネート誘導体を用いることが特許文献7および8に開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭63-102173号公報
- 特許文献2：特開平4-169075号公報
- 特許文献3：特開2004-281368号公報
- 特許文献4：特開2011-238373号公報
- 特許文献5：特開2006-244776号公報
- 特許文献6：特開2005-203342号公報
- 特許文献7：国際公開第2012/017998号
- 特許文献8：国際公開第2012/017999号

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：第12回 International Meeting on Lithium Batteries、Abs. 51 (2004)。

発明の概要

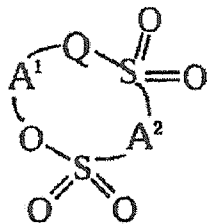
発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献5においては、鎖状ジスルホン酸エステルの電解液中への添加により、LiBOBに起因するガス発生を抑制できることは開示されているが、高温においては、鎖状ジスルホン酸エステルに起因するガスが発生し、これを抑制する技術は開示されていない。また、他の前記先行技術文献にも該技術は記載されていない。本実施形態は、充放電効率に優れ、サイクル特性が良好であり、容量維持率が高い二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本実施形態に係る二次電池用電解液は、少なくとも非プロトン性溶媒と、下記式(1)で示される化合物と、下記式(2)で示される化合物とを含む。

[0010] [化1]

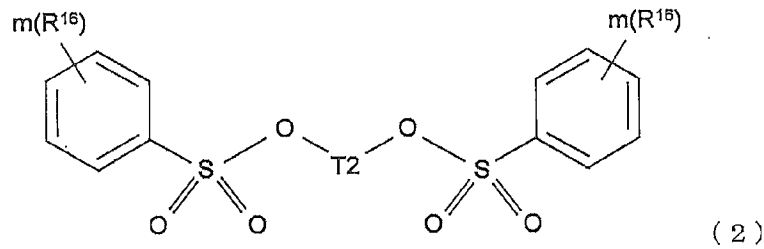


(1)

(式(1)において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合を示す。A¹は置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位と結合した炭素数2～6の2価の基を示す。A²は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のフルオロアルキレン基、または酸素原子を示す。)

[0011]

[化2]



(式(2)において、T2はアルキレン基(CH₂)_nを示し、nは1～4の整数である。m(R¹⁶)は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、またはアリール基を示し、mはそれぞれ0～3の整数である。)

本実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、本実施形態に係る二次電池用電解液とを備える。

発明の効果

[0012] 本実施形態に係る二次電池用電解液によれば、充放電効率に優れ、サイクル特性が良好であり、容量維持率が高い二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る二次電池の一例の概略構造を示す断面図である。

[図2]本発明に係る二次電池の一例の正極の(a)上面図、(b)側面図である。

[図3]本発明に係る二次電池の一例の負極の(a)上面図、(b)側面図である。

[図4]本発明に係る二次電池の一例を示す断面図である。

[図5]比較例6、比較例8及び実施例1における二次電池のサイクル後の負極表面エネルギー分散型X線分析(EDX)の結果を示す図である。

[図6]実施例1、比較例1、比較例6及び比較例8における二次電池について、サイクル試験前後の正極表面を、X線光電子分光法(XPS)を用いて分

析した結果を示す図である。

[図7]実施例1、比較例1、比較例6及び比較例8における二次電池について、サイクル試験前後の負極表面を、X線光電子分光法(XPS)を用いて分析した結果を示す図である。

[図8]実施例1、比較例1、比較例6及び比較例8における二次電池における、正極表面X線スペクトルの164 eV付近のピーク強度のサイクル試験前後での変化を示す図である。

[図9]実施例1、比較例1、比較例6及び比較例8における二次電池における、負極表面X線スペクトルの162 eV付近のピーク強度のサイクル試験前後での変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] [電解液]

本実施形態に係る二次電池用電解液(以下、電解液とも示す)は、少なくとも非プロトン性溶媒と、前記式(1)で示される化合物と、前記式(2)で示される化合物とを含む。

[0015] 本発明者等は鋭意検討を行った結果、前記式(1)で示される化合物及び、LiBOBの代替として前記式(2)で示される化合物を電解液中へ添加することにより、電極上にこれらの化合物の安定な混合皮膜が形成され、活物質の電解液中への溶出や電解液の分解が抑制されることを見出した。さらに、これらの化合物の相乗作用により、前記式(1)で示される化合物が前記式(2)で示される化合物に起因するガス発生を効果的に抑制するとともに、前記式(2)で示される化合物も前記式(1)で示される化合物に起因するガス発生を抑制することを見出した。

[0016] すなわち、本実施形態によれば、非プロトン性溶媒と、前記式(1)と(2)で示される化合物とを含む二次電池用電解液を用いることにより、正極及び負極表面上に安定で均一な皮膜が形成され、電解液中へのマンガンなどの正極活物質の溶出が抑制されると共に電解液の分解が抑制され、放電容量及びサイクル特性に優れた二次電池を提供できる。

[0017] (非プロトン性溶媒)

非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびこれらのフッ化誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒を用いることができる。より具体的には、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、およびこれらの誘導体等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、およびこれらの誘導体等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの誘導体等の脂肪族カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン、およびこれらの誘導体等の γ -ラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、およびこれらの誘導体等の環状エーテル類；1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）、ジエチルエーテル、およびこれらの誘導体等の鎖状エーテル類；ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステル等が挙げられる。これらは一種又は二種以上を混合して使用することができる。

[0018] (添加剤)

本実施形態によれば、非プロトン性溶媒に、少なくとも前記式（1）で示される化合物と、前記式（2）で表される化合物とが含まれる電解液を適用することによって、前記式（1）と（2）で示される化合物の相乗効果により、これらの化合物をそれぞれ単独で電解液に添加した場合よりも優れた充放電効率、抵抗上昇抑制効果、ガス発生抑制効果、サイクル特性を有する二

次電池用電解液を得ることができる。

- [0019] 前記式(1)において、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、 A^1 は、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、及び置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基におけるC-C結合の少なくとも一箇所がC-O-C結合となった基、から選ばれる基が好ましい。置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基、炭素数1~5のポリフルオロアルキレン基、および置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキレン基、から選ばれる基がより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキレン基がさらに好ましく、メチレン基、エチレン基又は2, 2-プロパンジイル基が特に好ましい。前記炭素数1~5のフルオロアルキレン基は、メチレン基とジフルオロメチレン基とを含むことが好ましく、メチレン基とジフルオロメチレン基とで構成されていることがより好ましい。
- [0020] また、同様の理由から、 A^2 は炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、メチレン基、1, 1-エタンジイル基、または2, 2-プロパンジイル基がより好ましい。
- [0021] 前記式(2)において、 T_2 としてはメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基等が挙げられる。 T_2 の $(CH_2)_n$ の n は2~4とすることができる。 R^{16} としては、F、Cl、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、フェニル基等が好ましい。
- [0022] ここで、分子軌道計算より導かれた結果を元に、電極に電位を与えたときの電解液を含む化合物との反応性を以下に示す。前記式(1)で示される化合物は、スルホニル基を二つ有しておりLUMOが小さく、還元され易い。例えば、化合物No. 1のLUMOは-1.8eVと小さい。一方、前記式

(2) で示される化合物は、酸化反応及び還元反応を受けやすい化合物である。例えば化合物No. 201 (メチレンビス (ベンゼンスルホナート)) のLUMOは -2.4 eV 、HOMOは -9.95 eV である。

[0023] このように前記式(1)、(2)で示される化合物は環状カーボネートや鎖状カーボネートからなる非プロトン性溶媒(例えば、エチレンカーボネートにおけるLUMOは 1.2 eV 、HOMOは -11.8 eV)よりもLUMOが小さく、溶媒よりも先に還元皮膜が負極上に形成されると考えられる。また、前記式(2)で示される化合物は前記式(1)で示される化合物よりも低いLUMOを有するため、LUMOから見ると前記式(1)で示される化合物に比べて前記式(2)で示される化合物の方がより電極(正極、負極)上に還元皮膜を形成しやすく有利とも考えられる。

[0024] そこで、前記式(1)と(2)で示される化合物を電解液中に添加することにより、この両化合物との相互作用により二次電池内のガス発生を抑制すると共に、電極上へ前記式(1)と前記式(2)で示される化合物のより安定した混合皮膜を形成できる。特に、HOMOが大きく酸化反応による正極上への皮膜形成が容易であると考えられる。この結果、充放電効率に優れ、サイクル特性が良好で、容量維持率が高い優れた二次電池を提供することができる。

[0025] 以下に、前記式(1)に示される化合物の具体例を列挙するが、本実施形態はこれらに限定されない。

[0026]

[表1]

【表 1】

化合物 №	化学構造	化合物 №	化学構造	化合物 №	化学構造	化合物 №	化学構造
1		8		15		22	
2		9		16			
3		10		17			
4		11		18			
5		12		19			
6		13		20			
7		14		21			

前記式（1）で示される化合物は、電解液中に0.1質量%以上5質量%以下含まれることが好ましく、0.5質量%以上2質量%以下含まれることがより好ましい。前記式（1）で示される化合物がこれらの濃度範囲で電解液中に含まれることによって、電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されると共に、電解液の粘性を使用に好適な範囲に保つことができる。前記式（1）で示される化合物は単独で、又は複数種を組み合わせ用いることができる。

[0027] また、以下に前記式（２）に示される化合物の具体例を示すが、本実施形態はこれらに限定されない。

[0028]

[表2]

【表 2】

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
201		210		219		228			
202		211		220		229			
203		212		221		230			
204		213		222		231			
205		214		223		232			
206		215		224		233			
207		216		225		234			
208		217		226		235			
209		218		227		236			

[0029] [表3]

【表 3】

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
237		241		245		249	
238		242		246		250	
239		243		247		251	
240		244		248		252	

[0030]

[表4]

【表 4】

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
253		257		261		265	
254		258		262		266	
255		259		263		267	
256		260		264		268	

前記式 (2) で示される化合物は、例えば特開2011-088914号

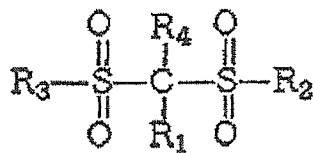
公報、特許第4682248号公報を参照して製造することができる。

[0031] 前記式(2)で示される化合物は、電解液中に0.05質量%以上1.5質量%以下含まれることが好ましく、0.1質量%以上1質量%以下含まれることがより好ましい。前記式(2)で示される化合物がこれらの濃度範囲で電解液中に含まれることによって、電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されると共に、ガスの発生が起こらず安全上好ましい。前記式(2)で表される化合物は単独で、又は複数種を組み合わせ用いることができる。

[0032] また、前記式(1)および(2)に示される化合物が、電解液全体の0.005質量%以上10質量%以下含まれることが好ましく、0.01質量%以上5質量%以下含まれることがより好ましい。

[0033] また、本実施形態に係る電解液は、下記式(3)で示されるジスルホン酸エステルを含むことが好ましい。

[0034] [化3]



(3)

(式(3)において、 R_1 および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~5のフルオロアルキル基、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}$ (X は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$ (Y_1 は置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、 $-\text{COZ}$ (Z は水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基)、およびハロゲン原子からなる群から選択される1つの原子または基を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数1~5のアルキル基、置換もしくは

は無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のフルオロアルキル基、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のフルオロアルコキシ基、炭素数 1～5 のパーフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-NX_{10}X_{11}$ (X_{10} および X_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基)、および $-NY_2CONY_3Y_4$ ($Y_2\sim Y_4$ はそれぞれ独立して水素原子または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基) からなる群から選択される 1つの原子または基を示す。)

[0035] 前記式 (3) の R_1 および R_4 としては、電極上で起こる反応性皮膜の形成の容易性、化合物の安定性、取り扱いの容易性、溶媒への溶解性、化合物の合成の容易性、価格などの観点から、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、ハロゲン原子、及び $-SO_2X_9$ (X_9 は置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基) から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して水素原子又は無置換の炭素数 1～5 のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。 R_1 および R_4 の特に好ましい形態としては、 R_1 および R_4 が水素原子の場合である。 R_1 と R_4 が水素原子であると、二つのスルホニル基で挟まれたメチレン部位が活性化し、電極上で反応皮膜を形成しやすくなるためである。

[0036] また、 R_2 および R_3 としては、化合物の安定性、化合物の合成の容易性、溶媒への溶解性、価格などの観点から、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、水酸基、ハロゲン原子、及び $-NX_{10}X_{11}$ (X_{10} 及び X_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基)、から選ばれる原子又は基が好ましく、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基がより好ましく、さらに好ましくは R_2 と R_3 のどちらか一方または両方が置換もし

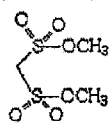
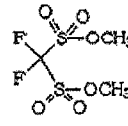
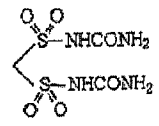
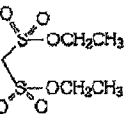
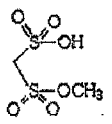
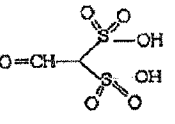
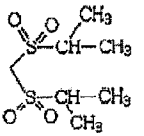
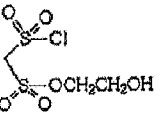
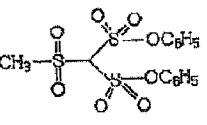
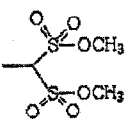
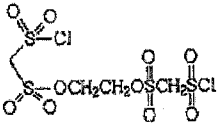
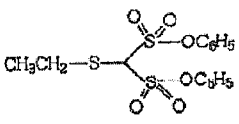
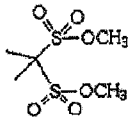
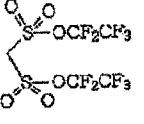
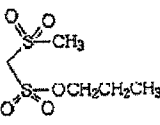
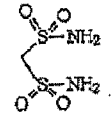
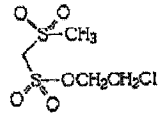
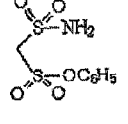
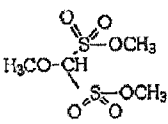
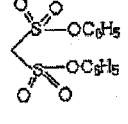
くは無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基である。また、同様の理由から、前記置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基としてはメチル基又はエチル基が好ましく、前記置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基としてはメトキシ基又はエトキシ基が好ましい。

[0037] 以下に、前記式 (3) に示される化合物の具体例を列挙するが、本実施形態はこれらに限定されない。

[0038]

[表5]

【表 5】

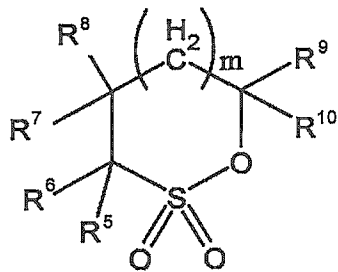
化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
101		109		117	
102		110		118	
103		111		119	
104		112		120	
105		113			
106		114			
107		115			
108		116			

前記式 (3) に示される化合物を電解液に添加する場合、前記式 (3) に示される化合物の電解液中の含量は特に限定されないが、電解液中に 0.1 質量%以上 5.0 質量%以下含まれることが好ましい。0.1 質量%未満で

は電極表面での電気化学反応による皮膜形成に十分効果が発揮されない場合がある。5.0質量%を越えると電解液の粘性が大きくなる場合がある。なお、前記式(1)、前記式(2)および前記式(3)に示される化合物全量中の、前記式(3)に示される化合物の比率としては、前記式(1)、前記式(2)及び前記式(3)に示される化合物の全質量の10~90質量%が好ましい。

[0039] 本実施形態に係る電解液は、さらにスルホン基を有する一以上の化合物を含む構成とすることができる。例えば、下記式(4)で示されるスルトン化合物を含むことが好ましい。

[0040] [化4]



(4)

(式(4)において、 $R^5 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数3以上6以下のシクロアルキル基、および炭素数6以上12以下のアリアル基からなる群から選択される1つの基を示し、 m は、0、1または2である。)

[0041] 前記式(1)および前記式(2)に示される化合物に加え、さらに前記式(4)で示されるスルトン化合物を加えることにより、電解液の粘度の調整が容易になる。また、スルホン基を有する化合物を組み合わせることで相乗効果により、表面膜の安定性が向上する。また、溶媒分子の分解抑制を抑制することができる。また、電解液中の水分の除去効果が大きくなる。

[0042] スルトン化合物としては、具体的には、スルホラン、1,3-プロパンス

ルトン、1,4-ブタンスルトン、アルカンスルホン酸無水物、 γ -スルトン化合物、スルホレン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0043] 前記式(1)および前記式(2)に示される化合物に加え、さらにスルトン化合物を電解液中に添加する場合、電解液中に0.005質量%以上10質量%以下添加することができる。0.005質量%以上添加することにより、負極表面において効果的に表面膜を形成することができる。より好ましくは0.01質量%以上添加することができる。また、10質量%以下添加することにより、スルトン化合物の溶解性が維持され、また電解液の粘性上昇を抑制することができる。より好ましくは、5質量%以下添加することができる。

[0044] 本実施形態に係る電解液は、非プロトン性溶媒に前記式(1)および前記式(2)に示される化合物、および必要に応じてスルトン化合物、リチウム塩、他の添加物等を溶解または分散させることにより得られる。性質の異なる添加剤を混合することにより、負極表面に性質の異なる表面膜を形成できるため、電池特性が向上する。

[0045] また、電解液が、さらにビニレンカーボネート(VC)またはその誘導体を含むことにより、二次電池のサイクル特性や抵抗上昇抑制効果の改善を図ることができる。VCまたはその誘導体の添加量は、電解液全体の0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましい。0.01質量%以上であることにより、サイクル特性を向上でき、さらに高温下での保存時の抵抗上昇を抑制することもできる。また、10質量%以下であることにより、電解液の抵抗値を低くすることができる。

[0046] (電解質)

本実施形態に係る電解液は電解質を含むことができる。電解質は、リチウム二次電池の場合にはリチウム塩を用い、これを非プロトン性溶媒中に溶解させる。リチウム塩としては、リチウムイミド塩、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 などが挙げられる

。この中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。リチウムイミド塩としては $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (k 、 n 、 m は自然数)が挙げられる。これらは単独で、又は複数種を組み合わせて用いることができる。これらのリチウム塩を含むことで高エネルギー密度を達成することができる。

[0047] [二次電池]

本実施形態に係る二次電池は、少なくとも正極と負極と本実施形態に係る二次電池用電解液とを備える。図1に本実施形態に係る二次電池の一例について概略構造を示す。該二次電池は、正極集電体21、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る正極活物質を含有する層22、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を含有する層23、負極集電体24、および電解液を含むセパレータ25から構成されている。ここで、該電解液は、前記式(1)で示される環状のジスルホン酸化合物(環状のジスルホン酸エステル)及び前記式(2)で示される化合物を含む。また、本実施形態に係る二次電池はラミネート外装体により覆われていることが好ましい。

[0048] (集電体)

正極集電体21としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができる。負極集電体24としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

[0049] (セパレータ)

セパレータ25としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることが好ましい。

[0050] (正極)

正極活物質としては、リチウムを吸蔵、放出できるリチウム含有複合酸化物を用いることが好ましい。具体的には、 LiMO_2 (M は Mn 、 Fe 、 Co 、および Ni から選択される少なくとも1種を含み、さらに M の一部は Mg 、 Al 、 Ti などその他カチオンで置換されていてもよい)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-$

$x-yM_yO_{4-z}$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y < 2$, $x+y \leq 2$, $-0.1 \leq z \leq 0.1$, $M = Ni, Mg, Al, Ti, Co, Fe, Cr$ および Cu から選ばれる少なくとも1種以上である) などが好ましい。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が挙げられる。これらの正極活物質は高い作動電圧を有するため電解液の分解が起こりやすい。特に、 $LiMn_2O_4$ などのスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合、さらに電解液の水素イオン濃度の上昇などに起因する電解液中へのマンガンの溶出が起き、結果として放電容量やサイクル特性が低下する。

[0051] 前記正極活物質を用い、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビニリデンフルオライド (PVDF) 等の結着剤とともにN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の基体上に塗布するなどの方法により、正極活物質を含有する層22を得ることができる。

[0052] (負極)

負極活物質としては、炭素を用いることが好ましい。炭素としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブなどを用いることができる。このうち、黒鉛または非晶質炭素が好ましい。特に、黒鉛材料は、電子伝導性が高く、銅などの金属からなる集電体との接着性と電圧平坦性が優れており、高い処理温度によって形成されるため含有不純物が少なく、負極性能の向上に有利である観点から好ましい。また、負極活物質として酸化物を用いることもできる。酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、リン酸、ホウ酸のいずれか、あるいはこれらの複合物を用いることができ、特に酸化シリコンを用いることが好ましい。酸化物の構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、酸化シリコンが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均

一性に起因する劣化を導かないためである。成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

実施例

[0053] 以下に本実施形態を実施例により図面を参照して詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] (実施例1)

図2により正極の作製について説明する。図2(a)は正極の上面図、図2(b)は正極の側面図を示している。LiMn₂O₄を85質量%、導電補助材としてアセチレンブラックを7質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを8質量%混合し、N-メチルピロリドンを加えてさらに混合し、正極スラリーを作製した。これをドクターブレード法により集電体となる厚さ20μmのAl箔2の両面にロールプレス処理後の厚さが180μmになるように塗布した。その後、これを120℃で5分間乾燥し、プレス工程を経て正極活物質両面塗布部3を形成した。なお、正極1の一方の端部にはいずれの面にも正極活物質が塗布されていない正極活物質非塗布部5と、片面のみ正極活物質を塗布した正極活物質片面塗布部4を設け、正極活物質非塗布部5に正極導電タブ6を設けた。また、正極1のもう一方の端部には正極活物質非塗布部5を設けた。

[0055] 図3により負極の作製について説明する。図3(a)は負極の上面図、図3(b)は負極の側面図を示している。黒鉛を90質量%、導電補助剤としてアセチレンブラックを1質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを9質量%混合し、N-メチルピロリドンを加えてさらに混合し、負極スラリーを作製した。これを集電体となる厚さ10μmのCu箔8両面にロールプレス処理後の厚さが120μmとなるように塗布した。その後、これを120℃で5分間乾燥し、プレス工程を経て負極活物質両面塗布部9を形成した。なお、負極7の一方の端部に、片面のみ負極活物質を塗布した負極活物質片面塗布部10と、負極活物質が塗布されていない負極活物質非塗布部11を設け、負極活物質非塗布部11に負極導電タブ12を取り付けた。また

、負極 7 のもう一方の端部には負極活物質非塗布部 11 を設けた。

[0056] 図 4 により電池要素の作製について説明する。膜厚 $25\ \mu\text{m}$ 、気孔率 55% の親水処理を施したポリプロピレン微多孔膜からなるセパレータ 13 を二枚溶着して切断した部分を巻回装置の巻き芯に固定し巻きとり、正極 1 (図 2)、及び負極 7 (図 3) の先端を導入した。正極 1 は正極導電タブ 6 の接続部の反対側を、負極 7 は負極導電タブ 12 の接続部側を先端側として、負極 7 は二枚のセパレータ 13 の間に、正極 1 はセパレータ 13 の上面にそれぞれ配置して巻き芯を回転させ巻回し、電池要素 (以下ジェリーロール (J/R) と表記) を形成した。

[0057] 前記 J/R をエンボス加工したラミネート外装体に収容し、正極導電タブ 6 と負極導電タブ 12 を引き出しラミネート外装体の 1 辺を折り返し、注液用部分を残して熱融着を行った。注液用部分からラミネート外装体内に電解液を注液し、注液用部分を熱融着して二次電池を作製した。

[0058] 電解液は、エチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) = 30 / 70 (体積比) の非プロトン性溶媒に、電解質として 1.0 mol/l の LiPF₆ を溶解し、さらに、表 1 に記載の化合物 No. 1 を電解液中に 1.60 質量%、表 2 に記載の化合物 No. 201 を 0.50 質量% 含まれるように添加することで調製した。

[0059] 得られた二次電池を、第一の充電工程として、電池電圧 3.2 V まで充電 (充電電流: 0.2 C、CC 充電) し、一度開封した後に再度真空封止を行い、第二の充電工程として電池電圧 4.2 V まで充電 (充電電流: 0.2 C、CC-CV 充電、充電時間: 6.5 時間) した。その後 0.2 C で電池電圧 3.0 V まで CC 放電し、そのときの放電容量を初期容量とした。

[0060] 前記二次電池のサイクル試験として、CC-CV 充電 (上限電圧 4.2 V、電流 1 C、CV 時間 1.5 時間)、CC 放電 (下限電圧 3.0 V、電流 1 C) を、いずれも 45°C、60°C で実施した。1 サイクル目の放電容量に対する 300 サイクル目の放電容量の割合を容量維持率とした。結果を表 6 に示す。

[0061] 前記二次電池のサイクル後の電池体積変化率は、初期充電後の電池体積を1とし、300サイクル後の電池体積との比として求めた。結果を表6に示す。

[0062] 前記二次電池の初期充電後と300サイクル後のインピーダンスを、周波数応答アナライザおよびポテンショ／ガルバノスタットを用いて測定し、電荷移動抵抗を算出した。抵抗増加率は300サイクル後の電荷移動抵抗を初期の電荷移動抵抗で割った値である。結果を表6に示す。

[0063] (実施例2)

実施例1において、化合物No. 201の量を0.20質量%にした他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0064] (実施例3)

実施例1において、化合物No. 201の量を1.00質量%にした他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0065] (実施例4)

実施例1において、さらに1,3-プロパンスル톤を1.00質量%含まれるように加えた。他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0066] (実施例5)

実施例1において、さらにビニレンカーボネートを1.00質量%含まれるように加えた。他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0067] (実施例6)

実施例1において、さらに1,3-プロパンスル톤を1.00質量%、ビニレンカーボネートを1.00質量%含まれるように加えた。他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0068] (実施例7)

実施例1において、化合物No. 1の量を0.80%にし、さらに化合物No. 101を0.80%含まれるように加えた他は、実施例1と同様にし

て二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0069] (比較例1)

実施例1において、化合物No. 1を加えない他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0070] (比較例2)

実施例4において、化合物No. 1を加えない他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0071] (比較例3)

実施例5において、化合物No. 1を加えない他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0072] (比較例4)

実施例6において、化合物No. 1を加えない他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0073] (比較例5)

実施例7において、化合物No. 201を加えない他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0074] (比較例6)

添加剤を何も加えない他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0075] (比較例7)

化合物No. 1のみ0.80質量%含まれるように加えた他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0076] (比較例8)

化合物No. 1のみ1.60質量%含まれるように加えた他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0077] (比較例9)

化合物No. 1のみ2.10質量%含まれるように加えた他は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。結果を表6に示す。

[0078] [表6]

【表 6】

	化合物NO. 1	化合物No. 201	化合物No. 101	1, 3-プロポパ ンスルトン	ビニレン カーボネート	容量維持率 (45℃)	容量維持率 (60℃)	体積増加率 (60℃)	抵抗増加率 (60℃)
実施例1	1.60%	0.50%	なし	なし	なし	80%	74%	6%	45%
実施例2	1.60%	0.20%	なし	なし	なし	81%	71%	7%	51%
実施例3	1.60%	1.00%	なし	なし	なし	80%	67%	9%	75%
実施例4	1.60%	0.50%	なし	1.00%	なし	81%	76%	5%	35%
実施例5	1.60%	0.50%	なし	なし	1.00%	81%	75%	6%	36%
実施例6	1.60%	0.50%	なし	1.00%	なし	81%	77%	5%	25%
実施例7	0.80%	0.50%	0.80%	なし	なし	80%	74%	6%	42%
比較例1	なし	0.50%	なし	なし	なし	72%	63%	7%	193%
比較例2	なし	0.50%	なし	1.00%	なし	72%	65%	7%	91%
比較例3	なし	0.50%	なし	なし	1.00%	72%	64%	8%	112%
比較例4	なし	0.50%	なし	1.00%	なし	73%	66%	8%	75%
比較例5	0.80%	なし	0.80%	なし	なし	80%	68%	7%	60%
比較例6	なし	なし	なし	なし	なし	70%	50%	12%	573%
比較例7	0.80%	なし	なし	なし	なし	78%	65%	11%	127%
比較例8	1.60%	なし	なし	なし	なし	80%	67%	7%	65%
比較例9	2.10%	なし	なし	なし	なし	80%	67%	8%	43%

実施例1における45℃サイクルでの容量維持率を比較例6～9と比較す

ると、有意差は見られない一方、60℃サイクルにおいては、実施例1はサイクル特性の大幅な改善が確認された。

[0079] 図5に示すように、実施例1及び比較例6、比較例8に示した電池について、60℃、300サイクル後の負極表面をエネルギー分散型X線分析（EDX）を用いて調べた。その結果、添加剤を何も加えていない比較例6と化合物No. 1のみ加えた比較例8ではMnを示すピークが見られたのに対して、化合物No. 1と化合物No. 201の両方を加えた実施例1ではMnを示すピークの強度が検出限界を下回っており、確認することができなかった。このことから、比較例8は実施例1に比べ正極で起きているMn溶出の量が多く、実施例1においては大きなMn溶出抑制効果を示したといえる。また、比較例6と比較例8とを比べると、比較例6のMnを示すピークが強く、比較例8の添加剤もある程度のMn溶出抑制効果を示したといえる。

[0080] 実施例1、比較例1、比較例6、および比較例8に示した二次電池について、サイクル前後の正極表面及び負極表面をX線光電子分光法（XPS）を用いて分析した。硫黄スペクトルのピーク分割を行った結果、サイクル試験前の正極においては、比較例6を除き164 eV付近及び169 eV付近にピークを有する物質が存在することが確認された（図6）。

[0081] 45℃サイクル試験後の正極表面において、サイクル試験前のX線スペクトルと比較した。化合物No. 1と化合物No. 201の両方を加えた実施例1に着目すると、169 eV付近のピーク強度は減少する一方、164 eV付近のピーク強度が増大した。また、化合物No. 1のみを加えた比較例8についても同様の現象が生じており、164 eV付近のピーク強度は実施例1と同程度であった。一方、60℃サイクル試験後の正極表面についてサイクル試験前のスペクトルと比較すると、164 eV付近のピークは、比較例8よりも実施例1のほうが強く表れた。一方、化合物No. 201のみを加えた比較例1に着目すると、164 eV付近にピークは見られるが、強度は実施例1、比較例8よりも弱かった。また、45℃サイクルと60℃サイクルにおける164 eV付近のピーク強度の差は、実施例1がもっとも大き

く（図8（1））、次に比較例8（図8（2））、比較例1（図8（3））、比較例6の順（図8（4））であった。比較例6の差（図8（4））は無添加のため有意差ではないとし、比較例1の45℃サイクルと60℃サイクルにおけるピーク強度の差（図8（3）、すなわち化合物201単独で電解液に含めたことによる影響）は、実施例1のピーク強度の差（図8（1））から比較例8のピーク強度の差（図8（2））を差し引いた値（図8（1）－（2））よりも小さかった。このことから、実施例1で一緒に加えている化合物No. 1と化合物No. 201がそれぞれ単独でピーク強度に影響を与えたのではなく、化合物No. 1とNo. 201が相乗効果を与えたことで、164 eV付近のピーク強度をより大きくし、その差が広がったと考えられる。このピーク強度の差は結合状態の割合を示しており、ここでは正極に形成される皮膜を表していると考えられる。

[0082] 実施例1と比較例8において、45℃サイクルでは容量維持率に差がなく、60℃サイクルで差が生じたことと、164 eV付近のピーク挙動の傾向とが一致していることから、結合状態の割合が高まったこと、すなわち、より良質な被膜が形成されたことでサイクル特性が改善されたと推測される。また、比較例1と比較例6とを比べると、45℃、60℃サイクルともに比較例1のほうがサイクル特性は良好であり、特に60℃サイクルで良好であった。45℃サイクルと60℃サイクルにおける164 eV付近のピークが比較例6では確認できないが比較例1では確認されており、さらにピーク強度は45℃よりも60℃のほうが大きい。このことから、前記と同様にサイクル特性の違いとピーク強度に相関があると言える。

[0083] また、60℃サイクル試験前後の負極表面のX線スペクトルから硫黄成分に着目すると、サイクル試験前において、比較例6と比較例1では硫黄成分に起因するピークは確認されないが、実施例1及び比較例8では、162 eV付近及び169 eV付近にピークを有する物質が存在することが確認された（図7）。60℃サイクル試験後、これらのピークのうち169 eV付近のピークは消失し、162 eV付近のピークのみが残った（図7、図9）。

さらに、化合物No. 1のみを加えた比較例8における162 eV付近のピークが60℃サイクル試験後は大きく減衰するのに対して、化合物No. 1と化合物No. 201の両方を加えた実施例1では僅かな減衰に留まった。このピーク強度の差は結合状態の割合を示しており、ここでは負極に形成される皮膜の状態を表していると考えられる。60℃サイクル特性が、比較例8よりも実施例1のほうが良いのは、化合物No. 1と化合物No. 201の両方を加えることで、夫々単独で加えた場合よりも結合状態の割合が大幅に高まった、すなわち、より良質な被膜が形成されたためと推測される。

[0084] 以上より、化合物No. 1と化合物No. 201の両方を加えた実施例1は、正極皮膜と負極皮膜の両方がより良質となり、特に高温である60℃におけるサイクル特性改善の効果を与えたと考えられる。

[0085] (実施例8～47、比較例10～16)

電解液に含まれる添加物として表7に示す化合物を用いて、実施例1と同様にして二次電池を作製し、60℃におけるサイクル評価を行った。結果を表7に示す。

[0086]

[表7]

【表 7】

	化合物No. 1	化合物No. 202	容量維持率 (60°C)
実施例8	1.60%	0.20%	70%
実施例9	1.60%	0.50%	71%
実施例10	1.60%	1.00%	64%
比較例10	なし	0.50%	61%
	化合物No. 1	化合物No. 203	容量維持率 (60°C)
実施例11	1.60%	0.50%	73%
	化合物No. 1	化合物No. 204	容量維持率 (60°C)
実施例12	1.60%	0.20%	69%
実施例13	1.60%	0.50%	72%
実施例14	1.60%	1.00%	68%
比較例11	なし	0.50%	60%
	化合物No. 1	化合物No. 205	容量維持率 (60°C)
実施例15	1.60%	0.50%	69%
	化合物No. 1	化合物No. 206	容量維持率 (60°C)
実施例16	1.60%	0.50%	73%
	化合物No. 1	化合物No. 207	容量維持率 (60°C)
実施例17	1.60%	0.50%	74%
	化合物No. 1	化合物No. 208	容量維持率 (60°C)
実施例18	1.60%	0.50%	73%
	化合物No. 1	化合物No. 209	容量維持率 (60°C)
実施例19	1.60%	0.50%	70%
	化合物No. 1	化合物No. 237	容量維持率 (60°C)
実施例20	1.60%	0.50%	71%
	化合物No. 1	化合物No. 238	容量維持率 (60°C)
実施例21	1.60%	0.50%	72%
	化合物No. 1	化合物No. 239	容量維持率 (60°C)
実施例22	1.60%	0.50%	70%
	化合物No. 1	化合物No. 240	容量維持率 (60°C)
実施例23	1.60%	0.50%	71%
	化合物No. 1	化合物No. 253	容量維持率 (60°C)
実施例24	1.60%	0.50%	71%
	化合物No. 1	化合物No. 254	容量維持率 (60°C)
実施例25	1.60%	0.50%	71%
	化合物No. 1	化合物No. 255	容量維持率 (60°C)
実施例26	1.60%	0.50%	73%
	化合物No. 1	化合物No. 256	容量維持率 (60°C)
実施例27	1.60%	0.50%	69%

	化合物No. 1	化合物No. 210	容量維持率 (60°C)
実施例28	1.60%	0.20%	72%
実施例29	1.60%	0.50%	72%
実施例30	1.60%	1.00%	65%
比較例12	なし	0.50%	62%
	化合物No. 1	化合物No. 219	容量維持率 (60°C)
実施例31	1.60%	0.20%	70%
実施例32	1.60%	0.50%	73%
実施例33	1.60%	1.00%	67%
比較例13	なし	0.50%	61%
	化合物No. 1	化合物No. 228	容量維持率 (60°C)
実施例34	1.60%	0.20%	72%
実施例35	1.60%	0.50%	74%
実施例36	1.60%	1.00%	65%
比較例14	なし	0.50%	64%
	化合物No. 1	化合物No. 229	容量維持率 (60°C)
実施例37	1.60%	0.50%	71%
実施例38	1.60%	1.00%	63%
比較例15	なし	0.50%	61%
	化合物No. 1	化合物No. 230	容量維持率 (60°C)
実施例39	1.60%	0.50%	73%
	化合物No. 1	化合物No. 231	容量維持率 (60°C)
実施例40	1.60%	0.20%	71%
実施例41	1.60%	0.50%	72%
実施例42	1.60%	1.00%	67%
比較例16	なし	0.50%	62%
	化合物No. 1	化合物No. 232	容量維持率 (60°C)
実施例43	1.60%	0.50%	72%
	化合物No. 1	化合物No. 233	容量維持率 (60°C)
実施例44	1.60%	0.50%	74%
	化合物No. 1	化合物No. 234	容量維持率 (60°C)
実施例45	1.60%	0.50%	73%
	化合物No. 1	化合物No. 235	容量維持率 (60°C)
実施例46	1.60%	0.50%	74%
	化合物No. 1	化合物No. 236	容量維持率 (60°C)
実施例47	1.60%	0.50%	72%

(実施例48~57)

電解液に含まれる添加物として表8に示す化合物を用いて、実施例1と同様にして二次電池を作製し、60°Cにおけるサイクル評価を行った。結果を表8に示す。

[表8]

【表 8】

	化合物No.	含有量	化合物No.	含有量	容量維持率 (60°C)
実施例48	化合物NO. 2	1.60%	化合物No. 201	0.50%	73%
実施例49	化合物NO. 4	1.60%	化合物No. 201	0.50%	73%
実施例50	化合物NO. 5	1.60%	化合物No. 201	0.50%	72%
実施例51	化合物NO. 6	1.60%	化合物No. 201	0.50%	74%
実施例52	化合物NO. 7	1.60%	化合物No. 201	0.50%	71%
実施例53	化合物NO. 9	1.60%	化合物No. 201	0.50%	73%
実施例54	化合物NO. 12	1.60%	化合物No. 201	0.50%	72%
実施例55	化合物NO. 15	1.60%	化合物No. 201	0.50%	72%
実施例56	化合物NO. 21	1.60%	化合物No. 201	0.50%	73%
実施例57	化合物NO. 22	1.60%	化合物No. 201	0.50%	71%

(比較例 17～36)

電解液に含まれる添加物として化合物No. 1と表9に示す化合物を用いて、実施例1と同様にして二次電池を作製し、60°Cにおけるサイクル評価を行った。結果を表10に示す。

[0088]

[表9]

【表 9】

化合物 No.	化学構造	化合物 No.	化学構造
269		279	
270		280	
271		281	
272		282	
273		283	
274		284	
275		285	
276		286	
277		287	
278		288	

[0089]

[表10]

【表 1 0】

	化合物No.	含有量	化合物No.	含有量	容量維持率 (60℃)
比較例17	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 269	0.50%	66%
比較例18	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 270	0.50%	65%
比較例19	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 271	0.50%	67%
比較例20	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 272	0.50%	66%
比較例21	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 273	0.50%	65%
比較例22	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 274	0.50%	66%
比較例23	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 275	0.50%	67%
比較例24	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 276	0.50%	65%
比較例25	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 277	0.50%	66%
比較例26	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 278	0.50%	67%
比較例27	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 279	0.50%	68%
比較例28	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 280	0.50%	69%
比較例29	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 281	0.50%	68%
比較例30	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 282	0.50%	67%
比較例31	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 283	0.50%	69%
比較例32	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 284	0.50%	68%
比較例33	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 285	0.50%	69%
比較例34	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 286	0.50%	67%
比較例35	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 287	0.50%	69%
比較例36	化合物NO. 1	1.60%	化合物NO. 288	0.50%	68%

この出願は、2012年3月13日に出願された日本出願特願2012-55907を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0090] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

産業上の利用可能性

[0091] 本実施形態は、その他電気二重層キャパシタや、リチウムイオンキャパシタなどエネルギー貯蔵デバイスにも利用できる。

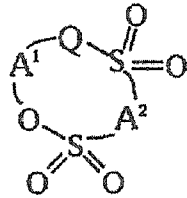
符号の説明

- [0092] 1 正極
- 2 A l 箔
- 3 正極活物質両面塗布部
- 4 正極活物質片面塗布部
- 5 正極活物質非塗布部
- 6 正極導電タブ
- 7 負極
- 8 C u 箔
- 9 負極活物質両面塗布部
- 10 負極活物質片面塗布部
- 11 負極活物質非塗布部
- 12 負極導電タブ
- 13 セパレータ
- 14 正極活物質を含有する層
- 15 負極活物質を含有する層
- 21 正極集電体
- 22 正極活物質を含有する層
- 23 負極活物質を含有する層
- 24 負極集電体
- 25 セパレータ

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも非プロトン性溶媒と、下記式（１）で示される化合物と、下記式（２）で示される化合物とを含む二次電池用電解液。

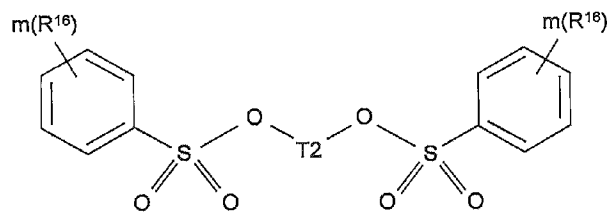
[化1]



(1)

(式（１）において、Qは酸素原子、メチレン基または単結合を示す。A¹は置換もしくは無置換の炭素数１～５のアルキレン基、カルボニル基、スルフィニル基、置換もしくは無置換の炭素数１～６のフルオロアルキレン基、エーテル結合を介してアルキレン単位またはフルオロアルキレン単位と結合した炭素数２～６の２価の基を示す。A²は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のフルオロアルキレン基、または酸素原子を示す。)

[化2]



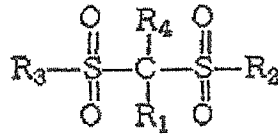
(2)

(式（２）において、T₂はアルキレン基（CH₂）_nを示し、nは１～４の整数である。m（R¹⁶）は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のハロアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数２～８のアルキニル基、またはアリール基を示し、mはそれぞれ０～３の整数である。)

[請求項2] さらに下記式（３）で示される鎖状ジスルホン酸エステルを含む請

求項 1 に記載の二次電池用電解液。

[化3]



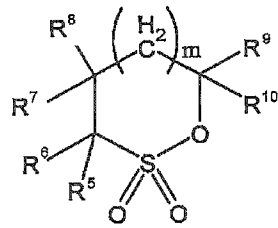
(3)

(式 (3) において、 R_1 および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のフルオロアルキル基、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基、 $-\text{SO}_2\text{X}_9$ (X_9 は置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基)、 $-\text{SY}_1$ (Y_1 は置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基)、 $-\text{COZ}$ (Z は水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基)、およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 つの原子または基を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェノキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のフルオロアルキル基、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のフルオロアルコキシ基、炭素数 1～5 のパーフルオロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、 $-\text{NX}_{10}\text{X}_{11}$ (X_{10} および X_{11} は、それぞれ独立して、水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基)、および $-\text{NY}_2\text{CONY}_3\text{Y}_4$ ($\text{Y}_2 \sim \text{Y}_4$ はそれぞれ独立して水素原子または置換もしくは無置換の炭素数 1～5 のアルキル基) からなる群から選択される 1 つの原子または基を示す。)

[請求項3]

さらに下記式 (4) で示されるスルトン化合物を含む請求項 1 または 2 に記載の二次電池用電解液。

[化4]



(4)

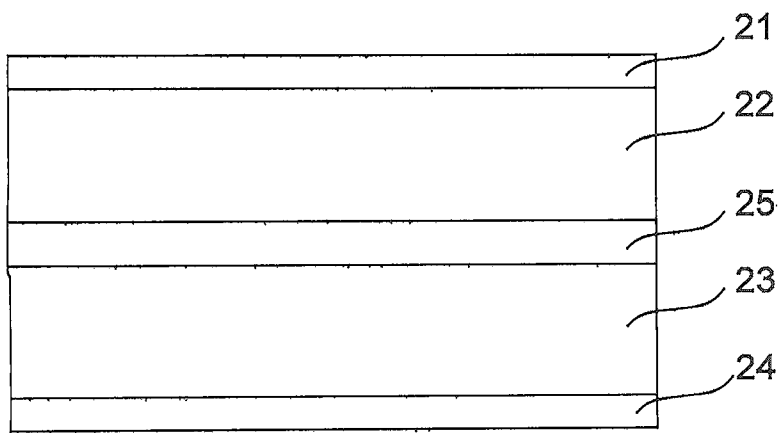
(式(4)において、 $R^5 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数3以上6以下のシクロアルキル基、および炭素数6以上12以下のアリール基からなる群から選択される1つの基を示し、 m は、0、1または2である。)

- [請求項4] 前記式(1)および(2)に示される化合物が、電解液全体の0.005質量%以上10質量%以下含まれる請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。
- [請求項5] 前記式(2)に示される化合物が、電解液全体の0.05質量%以上1.5質量%以下含まれる請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。
- [請求項6] 前記式(2)に示される化合物が、電解液全体の0.1質量%以上1質量%以下含まれる請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。
- [請求項7] さらにビニレンカーボネート又はその誘導体を含む請求項1から6のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。
- [請求項8] 電解質としてリチウム塩を含む請求項1から7のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。
- [請求項9] 前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ および $LiN(C_kF_{2k+1}SO_2)$ ($C_mF_{2m+1}SO_2$) (k 、 m はそれぞれ独立して1又は2である)からなる群から選択される少なくとも1種である請求項8に記載の

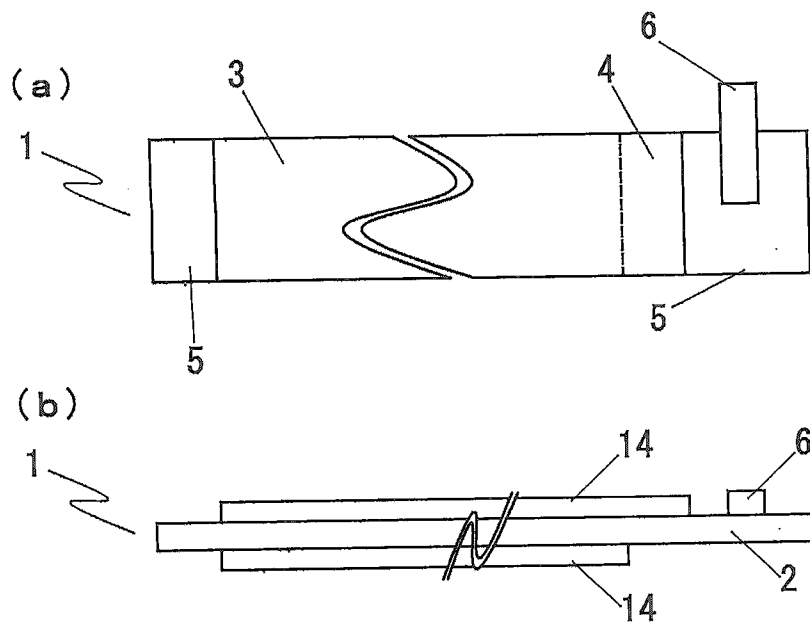
二次電池用電解液。

- [請求項10] 前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類およびこれらのフッ化誘導体からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1から9のいずれか1項に記載の二次電池用電解液。
- [請求項11] 正極と、負極と、請求項1から10のいずれか1項に記載の二次電池用電解液とを備える二次電池。
- [請求項12] 前記正極が、正極活物質としてリチウムを吸蔵、放出できるリチウム含有複合酸化物を含む請求項11に記載の二次電池。
- [請求項13] 前記リチウム含有複合酸化物が、スピネル構造を有するリチウムマンガンの複合酸化物である請求項12に記載の二次電池。
- [請求項14] 前記負極が、負極活物質として炭素を含む請求項11から13のいずれか1項に記載の二次電池。
- [請求項15] ラミネート外装体により覆われている請求項11から14のいずれか1項に記載の二次電池。

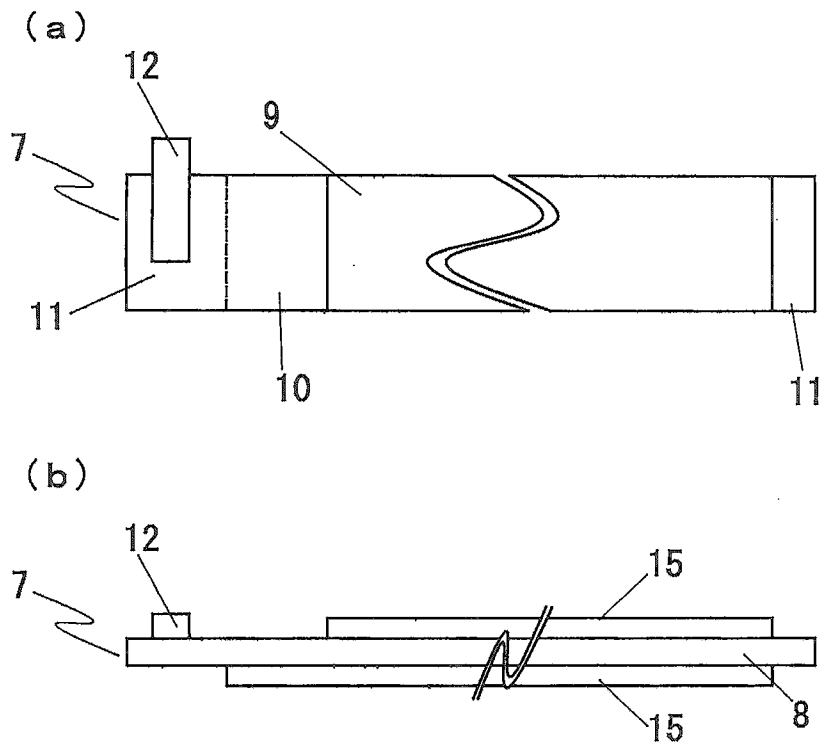
[図1]



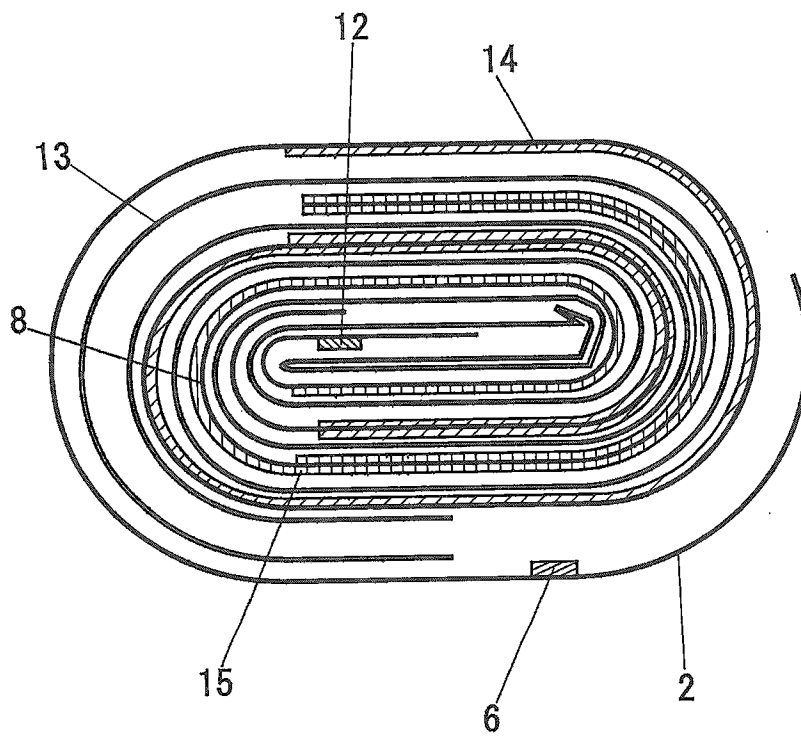
[図2]



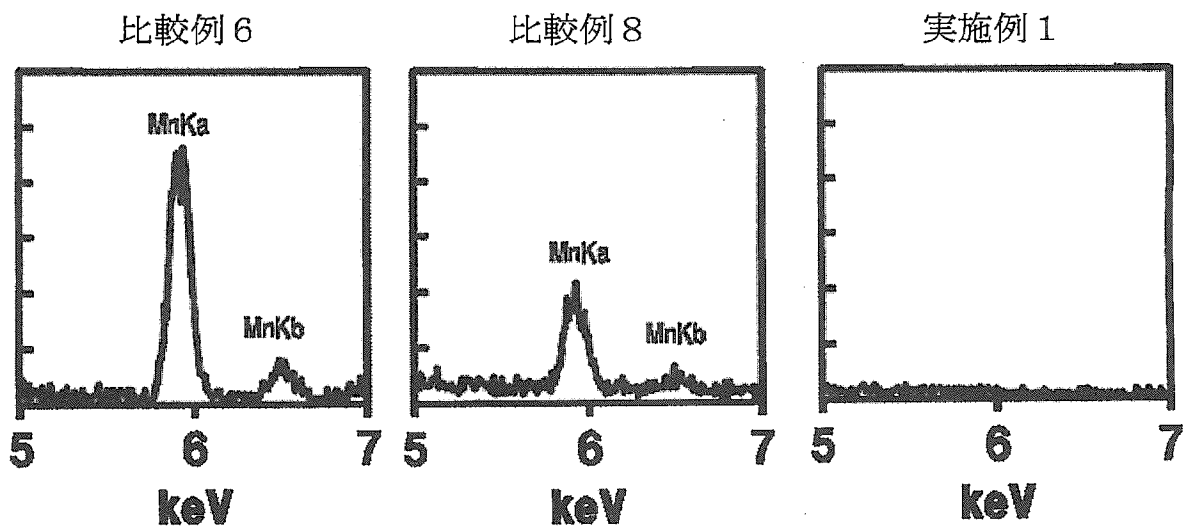
[図3]



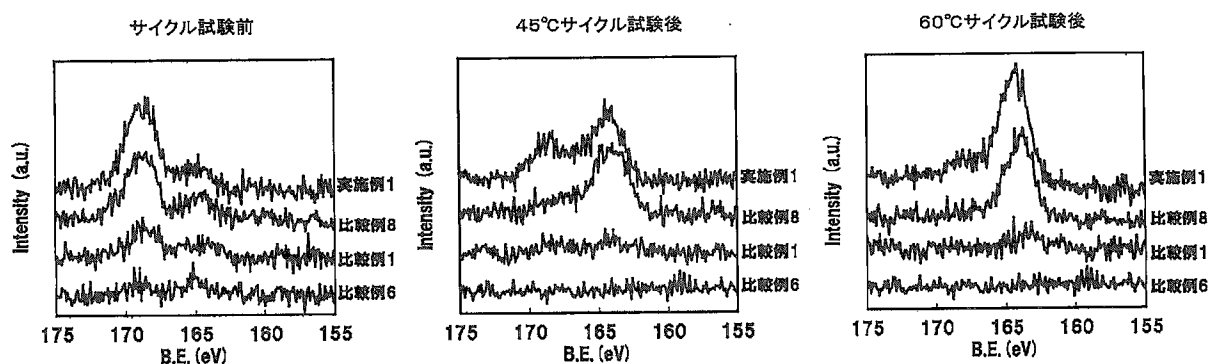
[図4]



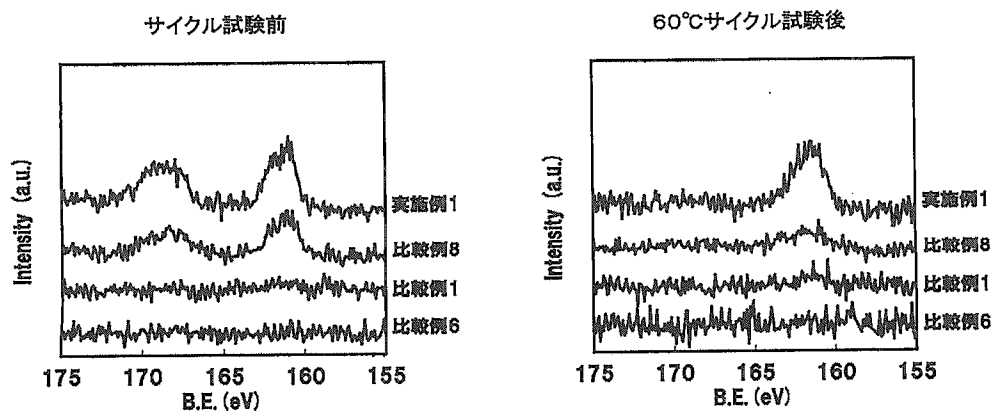
[図5]



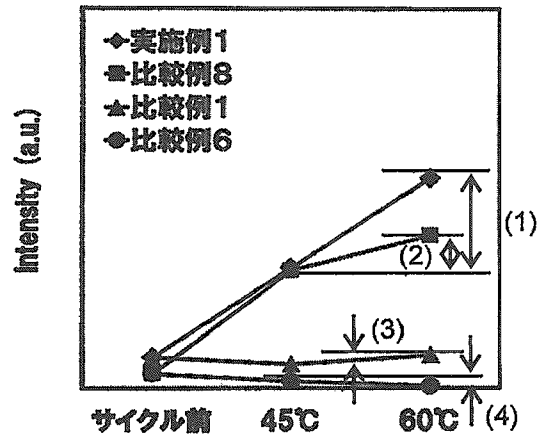
[図6]



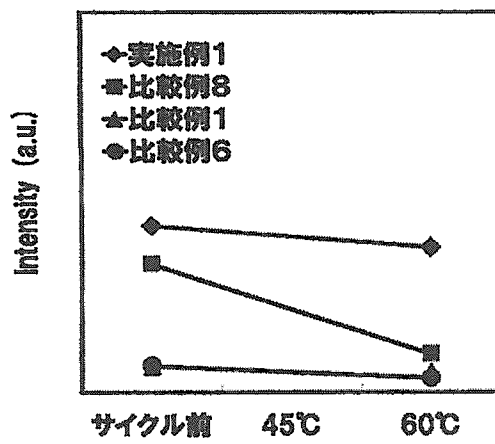
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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, H01M2/02, H01M4/505, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-033346 A (NEC Energy Devices, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text (Family: none)	1-15
A	WO 2012/017998 A1 (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text & TW 201220577 A	1-15
A	WO 2011/152534 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 08 December 2011 (08.12.2011), claim 6 & CA 2801288 A & CN 102934275 A	1-15

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
03 June, 2013 (03.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057083

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-165553 A (NEC Energy Devices, Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01)i, H01M2/02 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M10/0525 (2010.01)i, H01M10/0568 (2010.01)i, H01M10/0569 (2010.01)i

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))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M2/02, H01M4/505, H01M10/0525, H01M10/0568, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

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 2012-033346 A (NECエナジーデバイス株式会社) 2012.02.16, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2012/017998 A1 (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 2012.02.09, 全文 & TW 201220577 A	1-15
A	WO 2011/152534 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2011.12.08, 請求項6 & CA 2801288 A & CN 102934275 A	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

03.06.2013

国際調査報告の発送日

18.06.2013

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 隆信

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9455

C (続き) . 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 2011-165553 A (NECエナジーデバイス株式会社) 2011.08.25, 全文 (ファミリーなし)	1-15