

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7459960号
(P7459960)

(45)発行日 令和6年4月2日(2024.4.2)

(24)登録日 令和6年3月25日(2024.3.25)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
H 0 1 M	10/0569(2010.01)	H 0 1 M	10/0569
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 G	11/64 (2013.01)	H 0 1 G	11/64
H 0 1 G	11/60 (2013.01)	H 0 1 G	11/60

請求項の数 9 (全46頁)

(21)出願番号	特願2022-556412(P2022-556412)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和3年7月20日(2021.7.20)	(74)代理人	110002147 弁理士法人酒井国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/027139	(74)代理人	110001357 弁理士法人つばさ国際特許事務所
(87)国際公開番号	WO2022/079967	(72)発明者	吉村 謙太郎 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
(87)国際公開日	令和4年4月21日(2022.4.21)	審査官	小森 重樹
審査請求日	令和5年1月20日(2023.1.20)		
(31)優先権主張番号	特願2020-173647(P2020-173647)		
(32)優先日	令和2年10月15日(2020.10.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用電解液および二次電池

(57)【特許請求の範囲】

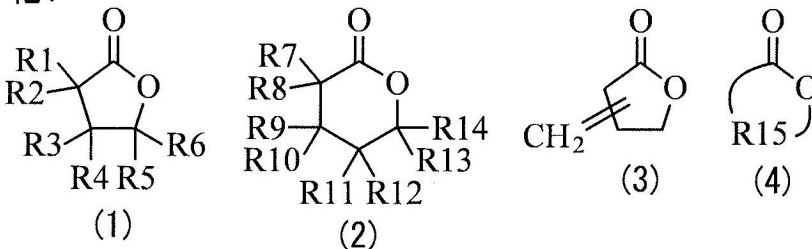
【請求項1】

正極と、
負極と、

溶媒と、電解質塩と、式(1)~式(4)のそれぞれで表される化合物のうち少なくとも1種を含む第1不飽和化合物と、式(5)~式(19)のそれぞれで表される化合物のうち少なくとも1種を含む第2不飽和化合物と、を含む電解液とを備えた、二次電池。

【化1】

化1



10

(R1~R6のそれぞれは、水素(H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸

20

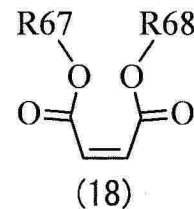
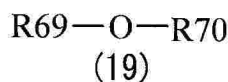
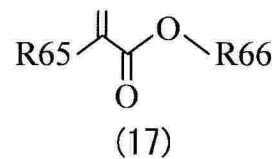
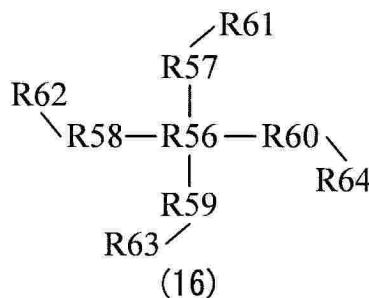
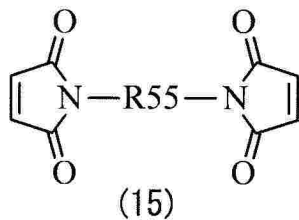
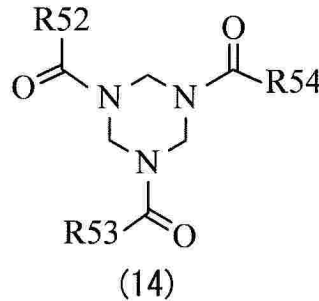
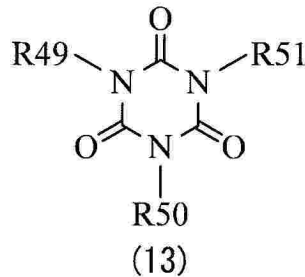
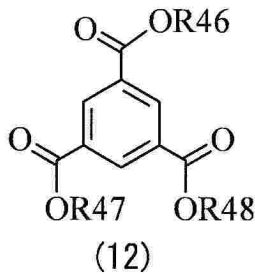
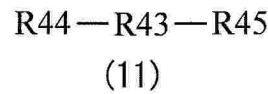
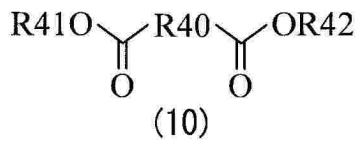
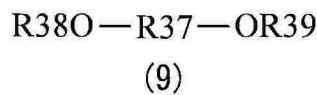
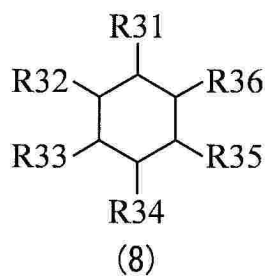
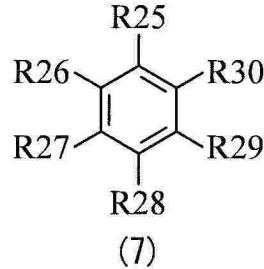
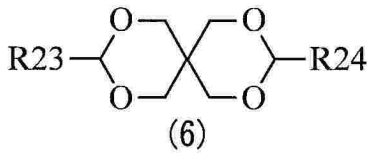
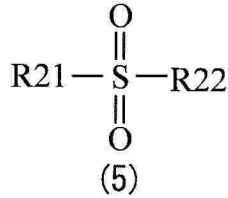
基のうちのいずれかであり、R 1 ~ R 6 のうちの少なくとも1つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 7 ~ R 1 4 のそれぞれは、水素 (H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R 7 ~ R 1 4 のうちの少なくとも1つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 1 5 は、アルケニレン基である。)

【化 2】

化 2



(R 2 1 および R 2 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 3 および R 2 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 5 ~ 3 0 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 2 5 ~ R 3 0 のうちの2つ以上は、アルケニル基である。

R 3 1 ~ R 3 6 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 3 1 ~ R 3 6 のうちの2つ以上は、アルケニル基である。

R 3 7 は、エーテル結合を有するアルキレン基である。R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 0 は、アルキレン基である。R 4 1 および R 4 2 のそれぞれは、アルケニル基であ

10

20

30

40

50

る。

R 4 3 は、アルキレン基およびエーテル結合を有するアルキレン基のうちのいずれかである。R 4 4 および R 4 5 のそれぞれは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 4 6 ~ R 4 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 9 ~ R 5 1 のそれぞれは、アルキル基およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 4 9 ~ R 5 1 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 5 2 ~ R 5 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 5 5 は、アルキレン基およびアリーレン基のうちのいずれかである。

R 5 6 は、4 価の炭化水素基である。R 5 7 ~ R 6 0 のそれぞれは、アルキレン基である。R 6 1 ~ R 6 4 のそれぞれは、水酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R 6 1 ~ R 6 4 のうちの 2 つ以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 6 5 は、水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかである。R 6 6 は、アルケニル基である。

R 6 7 および R 6 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 6 9 および R 7 0 のそれぞれは、アルケニル基である。)

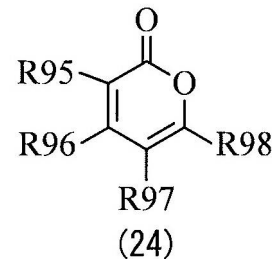
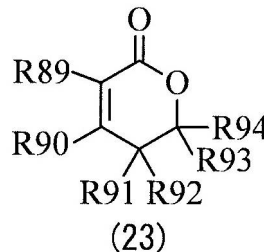
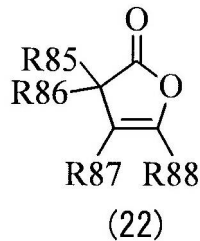
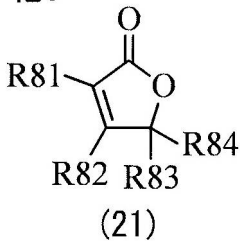
【請求項 2】

前記式 (4) に示した化合物は、式 (2 1) ~ 式 (2 4) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、

請求項 1 記載の二次電池。

【化 3】

化3



(R 8 1 ~ R 9 8 のそれぞれは、水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかである。)

【請求項 3】

前記電解液中における前記第 1 不飽和化合物の含有量は、0.1 重量% 以上 2 重量% 以下であり、

前記電解液中における前記第 2 不飽和化合物の含有量は、0.01 重量% 以上 1 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】

前記溶媒は、- 30 以上 60 未満の範囲内の温度において 20 以上の比誘電率を有する高誘電率溶媒を含み、

前記高誘電率溶媒は、ラクトンを含み、

前記高誘電率溶媒の重量に対する前記ラクトンの重量の割合は、30 重量% 以上 100 重量% 以下である、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのうちの少なくとも一方を含む、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記電解液は、さらに、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およびスルホン酸カルボン酸無水物のうちの少なくとも1種を含む、

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記電解液は、さらに、ニトリル化合物を含む、

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 8】

リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 9】

溶媒と、

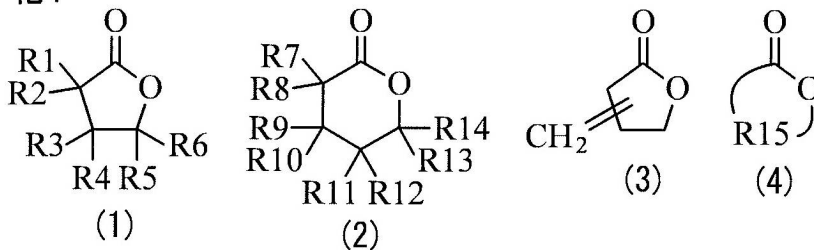
電解質塩と、

式(1)～式(4)のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも1種を含む第1不飽和化合物と、式(5)～式(19)のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも1種を含む第2不飽和化合物と

を含む、二次電池用電解液。

【化 4】

化4



(R1～R6のそれぞれは、水素(H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R1～R6のうちの少なくとも1つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R7～R14のそれぞれは、水素(H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R7～R14のうちの少なくとも1つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R15は、アルケニレン基である。)

10

20

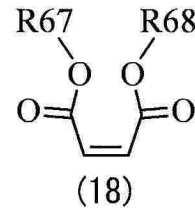
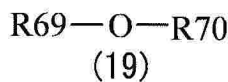
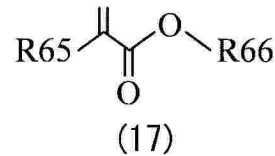
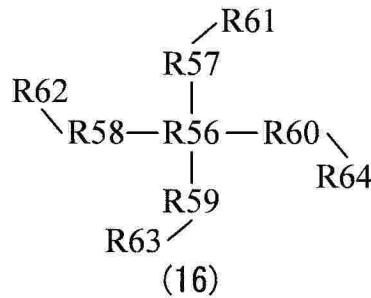
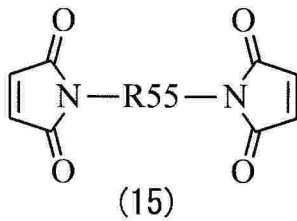
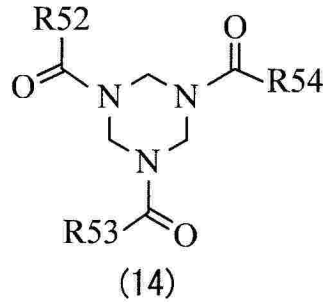
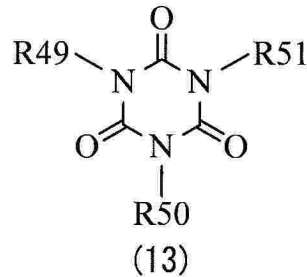
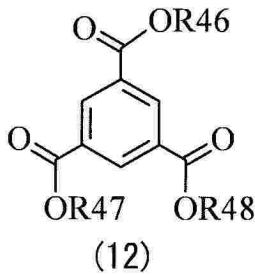
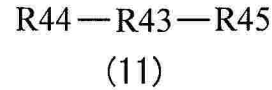
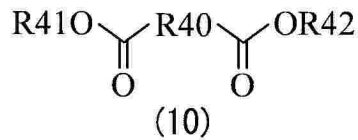
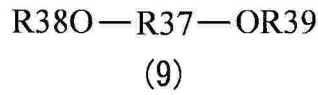
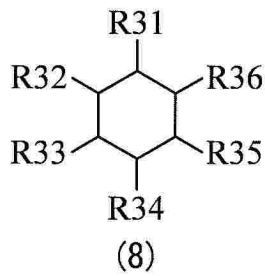
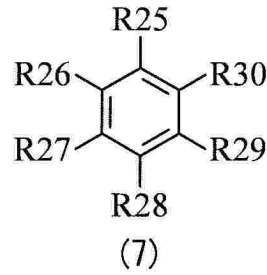
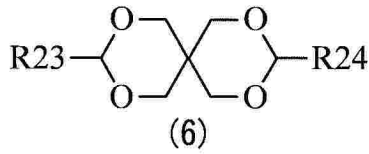
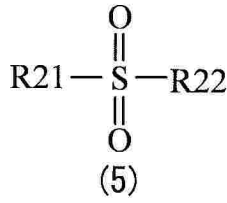
30

40

50

【化5】

化5



(R 2 1 および R 2 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 3 および R 2 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 5 ~ 3 0 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 2 5 ~ R 3 0 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 3 1 ~ R 3 6 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 3 1 ~ R 3 6 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 3 7 は、エーテル結合を有するアルキレン基である。R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 0 は、アルキレン基である。R 4 1 および R 4 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 3 は、アルキレン基およびエーテル結合を有するアルキレン基のうちのいずれかである。R 4 4 および R 4 5 のそれぞれは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 4 6 ~ R 4 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 9 ~ R 5 1 のそれぞれは、アルキル基およびアルケニル基のうちのいずれかであり

10

20

30

40

50

、 R 4 9 ~ R 5 1 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 5 2 ~ R 5 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 5 5 は、アルキレン基およびアリーレン基のうちのいずれかである。

R 5 6 は、4 価の炭化水素基である。R 5 7 ~ R 6 0 のそれぞれは、アルキレン基である。R 6 1 ~ R 6 4 のそれぞれは、水酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R 6 1 ~ R 6 4 のうちの 2 つ以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 6 5 は、水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかである。R 6 6 は、アルケニル基である。

R 6 7 および R 6 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 6 9 および R 7 0 のそれぞれは、アルケニル基である。)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、二次電池用電解液および二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

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

20

【0003】

具体的には、高い充電効率を得るために、 - 置換オキシ - - ブチロラクトン誘導体が電解液に含有されている（例えば、特許文献 1 参照。）。優れたサイクル特性などを得るために、分子内に不飽和炭素結合を有する環状エステルが電解液に含有されている（例えば、特許文献 2 参照。）。高充電電圧において連続充電時のガス発生量を抑制するために、不飽和炭素結合を有するラクトン類が電解液に含有されている（例えば、特許文献 3 参照。）。良好な高温サイクル特性などを得るために、環状炭酸エステル型構造またはラクトン型構造などを分子内に有するアクリル化合物が電解液に含有されている（例えば、特許文献 4 参照。）。高温下において優れた耐久性を得るために、分子内にラクトン型構造を有するアクリル化合物が電解液に含有されている（例えば、特許文献 5 参照。）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2 0 0 3 - 1 6 3 0 3 1 号公報

【文献】特開平 1 1 - 2 7 3 7 2 3 号公報

【文献】特開 2 0 0 5 - 3 4 0 1 5 1 号公報

【文献】特開 2 0 1 4 - 0 2 6 8 8 6 号公報

【文献】特開 2 0 1 7 - 1 7 4 5 4 3 号公報

【発明の概要】

40

【0005】

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

【0006】

よって、優れたサイクル特性を得ることが可能である二次電池用電解液および二次電池が望まれている。

【0007】

本技術の一実施形態の二次電池用電解液は、溶媒と、電解質塩と、式 (1) ~ 式 (4) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む第 1 不飽和化合物と、式 (5) ~ 式 (1 9) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む第 2 不飽和化

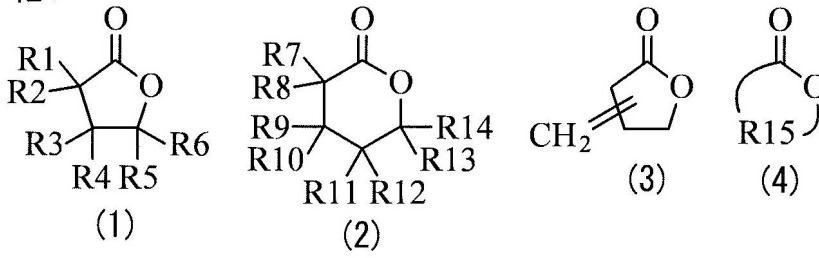
50

合物とを含むものである。

【 0 0 0 8 】

【 化 1 】

化1



10

(R 1 ~ R 6 のそれぞれは、水素 (H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかであり、 R 1 ~ R 6 のうちの少なくとも1つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかである。

R 7 ~ R 1 4 のそれぞれは、水素 (H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかであり、 R 7 ~ R 1 4 のうちの少なくとも1つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかである。

R 1 5 は、アルケニレン基である。)

【 0 0 0 9 】

20

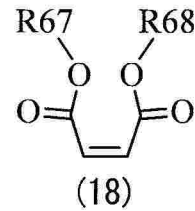
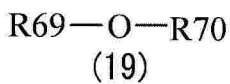
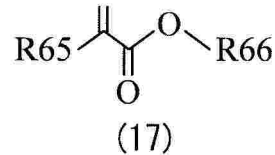
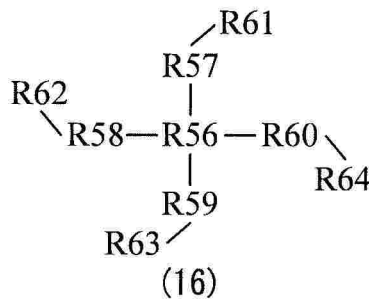
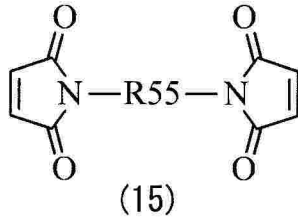
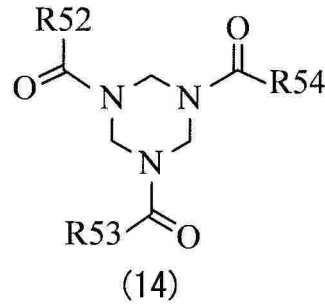
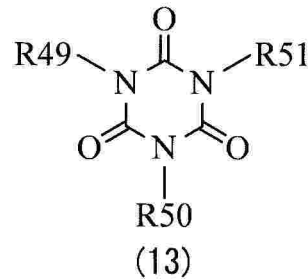
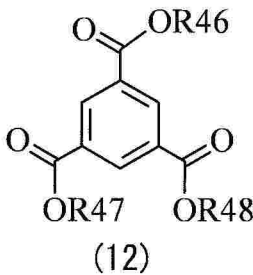
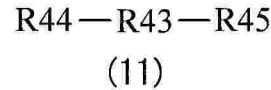
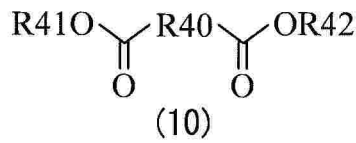
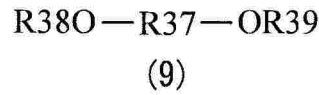
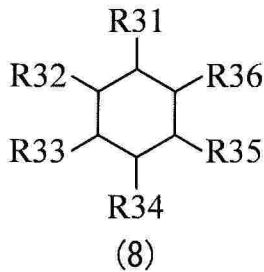
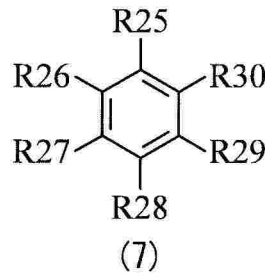
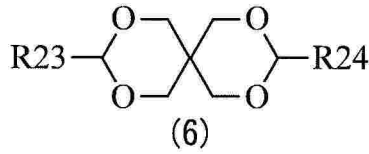
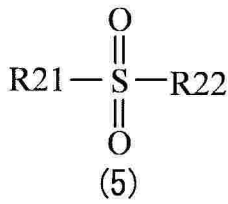
30

40

50

【化 2】

化2



(R 2 1 および R 2 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 3 および R 2 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 5 ~ 3 0 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 2 5 ~ R 3 0 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 3 1 ~ R 3 6 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 3 1 ~ R 3 6 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 3 7 は、エーテル結合を有するアルキレン基である。R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 0 は、アルキレン基である。R 4 1 および R 4 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 3 は、アルキレン基およびエーテル結合を有するアルキレン基のうちのいずれかである。R 4 4 および R 4 5 のそれぞれは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 4 6 ~ R 4 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 9 ~ R 5 1 のそれぞれは、アルキル基およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 4 9 ~ R 5 1 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

10

20

30

40

50

R 5 2 ~ R 5 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 5 5 は、アルキレン基およびアリーレン基のうちのいずれかである。

R 5 6 は、4 価の炭化水素基である。R 5 7 ~ R 6 0 のそれぞれは、アルキレン基である。R 6 1 ~ R 6 4 のそれぞれは、水酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R 6 1 ~ R 6 4 のうちの 2 つ以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 6 5 は、水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかである。R 6 6 は、アルケニル基である。

R 6 7 および R 6 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 6 9 および R 7 0 のそれぞれは、アルケニル基である。)

10

【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

なお、「アクリル酸基」および「メタクリル酸基」のそれぞれの詳細 (定義) に関しては、後述する。

【 0 0 1 2 】

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第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物を含んでいるので、優れたサイクル特性を得ることができる。

20

【 0 0 1 3 】

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 】

【 0 0 1 4 】

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

【 図 2 】 図 1 に示した電池素子の構成を表す断面図である。

【 図 3 】 二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

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。

30

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

40

3 . 変形例

4 . 二次電池の用途

【 0 0 1 6 】

< 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。

【 0 0 1 7 】

この電解液は、二次電池に用いられる。ただし、電解液は、二次電池以外の電気化学デバイスに用いられてもよい。この電気化学デバイスの種類は、特に限定されないが、具体

50

的には、キャパシタなどである。

【 0 0 1 8 】

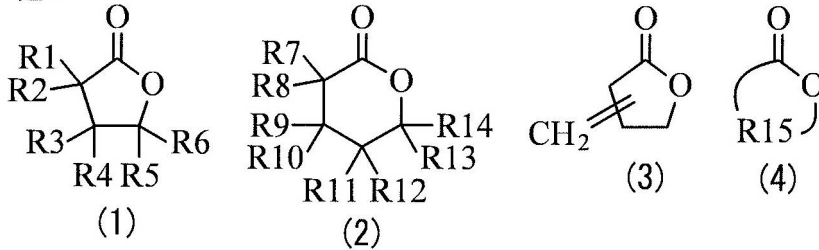
< 1 - 1 . 構成 >

電解液は、溶媒と、電解質塩と、第 1 不飽和化合物と、第 2 不飽和化合物とを含んでいる。第 1 不飽和化合物は、式 (1) ~ 式 (4) のそれぞれで表される化合物のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいると共に、第 2 不飽和化合物は、式 (5) ~ 式 (1 9) のそれぞれで表される化合物のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】

化 3



(R 1 ~ R 6 のそれぞれは、水素 (H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかであり、 R 1 ~ R 6 のうちの少なくとも 1 つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかである。

R 7 ~ R 1 4 のそれぞれは、水素 (H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかであり、 R 7 ~ R 1 4 のうちの少なくとも 1 つは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちいずれかである。

(R 1 5 は、アルケニレン基である。)

【 0 0 2 0 】

10

20

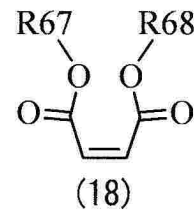
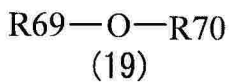
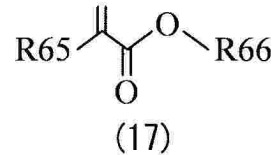
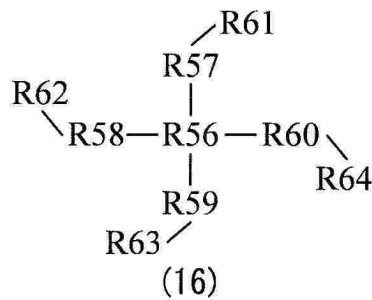
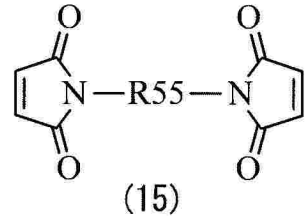
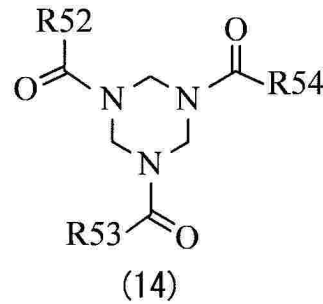
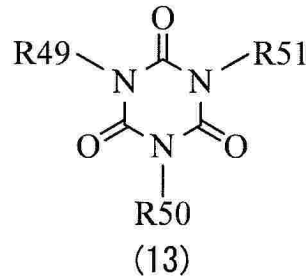
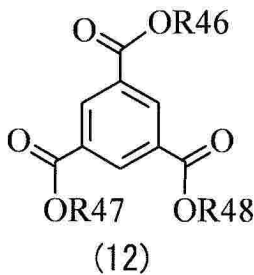
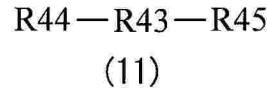
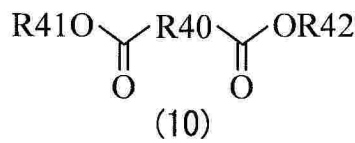
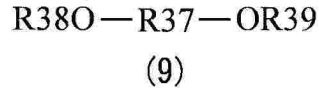
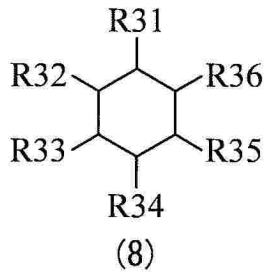
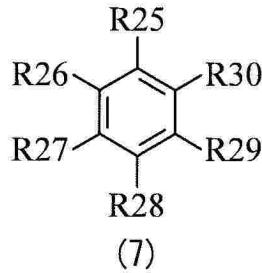
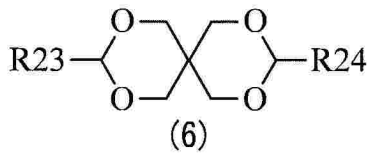
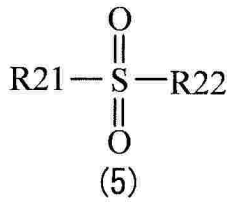
30

40

50

【化 4】

化4



(R 2 1 および R 2 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 3 および R 2 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 2 5 ~ 3 0 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 2 5 ~ R 3 0 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 3 1 ~ R 3 6 のそれぞれは、水素 (H) およびアルケニル基のうちのいずれかであり、R 3 1 ~ R 3 6 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 3 7 は、エーテル結合を有するアルキレン基である。R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 0 は、アルキレン基である。R 4 1 および R 4 2 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 3 は、アルキレン基およびエーテル結合を有するアルキレン基のうちのいずれかである。R 4 4 および R 4 5 のそれぞれは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 4 6 ~ R 4 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 4 9 ~ R 5 1 のそれぞれは、アルキル基およびアルケニル基のうちのいずれかであり

10

20

30

40

50

、 R 4 9 ~ R 5 1 のうちの 2 つ以上は、アルケニル基である。

R 5 2 ~ R 5 4 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 5 5 は、アルキレン基およびアリーレン基のうちのいずれかである。

R 5 6 は、4 価の炭化水素基である。R 5 7 ~ R 6 0 のそれぞれは、アルキレン基である。R 6 1 ~ R 6 4 のそれぞれは、水酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであり、R 6 1 ~ R 6 4 のうちの 2 つ以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。

R 6 5 は、水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかである。R 6 6 は、アルケニル基である。

R 6 7 および R 6 8 のそれぞれは、アルケニル基である。

R 6 9 および R 7 0 のそれぞれは、アルケニル基である。)

10

【 0 0 2 1 】

電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいるのは、その電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物のうちのいずれか一方だけを含んでいる場合と比較例して、その電解液が二次電池に用いられた場合において電極の表面に形成される被膜の耐久性が向上するからである。この「電極」とは、後述する正極 2 1 および負極 2 2 のうちの一方または双方である。これにより、充放電時において電極の表面における電解液の分解反応が抑制されるため、充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくくなる。ここで説明した理由の詳細に関しては、後述する。

【 0 0 2 2 】

[第 1 不飽和化合物]

第 1 不飽和化合物は、式 (1) ~ 式 (4) のそれぞれに示したように、ラクトン型環構造を有していると共に不飽和炭素結合 (炭素間二重結合) を有している環状の化合物である。

20

【 0 0 2 3 】

この不飽和炭素結合は、ラクトン型環構造の内側に存在していてもよいし、そのラクトン型環構造の外側に存在していてもよいし、双方に存在していてもよい。また、不飽和炭素結合の数は、1 個だけでもよいし、2 個以上でもよい。

【 0 0 2 4 】

ラクトン型環構造とは、環の一部として - C (= O) - O - を有する炭素環構造であり、その - C (= O) - O - と共に環を形成する炭素原子の数は、特に限定されない。このため、ラクトン型環構造は、五員環でもよいし、六員環でもよいし、それ以外でもよい。

30

【 0 0 2 5 】

以下では、式 (1) に示した化合物を「第 1 不飽和化合物 A」、式 (2) に示した化合物を「第 1 不飽和化合物 B」、式 (3) に示した化合物を「第 1 不飽和化合物 C」、式 (4) に示した化合物を「第 1 不飽和化合物 D」とそれぞれ呼称する。

【 0 0 2 6 】

(第 1 不飽和化合物 A)

第 1 不飽和化合物 A は、式 (1) に示したように、五員環であるラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の外側に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

40

【 0 0 2 7 】

R 1 ~ R 6 のそれぞれは、水素 (H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであれば、特に限定されないが、R 1 ~ R 6 のうちのいずれか 1 個または 2 個以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。第 1 不飽和化合物 A は、上記したように、不飽和炭素結合を有していなければならないからである。このため、R 1 ~ R 6 のそれぞれが水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかである化合物は、不飽和炭素結合を有していないため、第 1 不飽和化合物 A に該当しない。

【 0 0 2 8 】

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

50

1個または2個以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルキル基の具体例は、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。

【0029】

アクリル酸基は、 $-O-C(=O)-CH=CH_2$ で表される基である。すなわち、アクリル酸基は、アクリル酸 ($CH_2=CH-C(=O)-OH$) のうちの末端の水素(酸素原子に結合されている水素原子)が離脱した基である。

【0030】

メタクリル酸基は、 $-O-C(=O)-C(-CH_3)=CH_2$ で表される基である。すなわち、メタクリル酸基は、メタクリル酸 ($CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-OH$) のうちの末端の水素が離脱した基である。

10

【0031】

(第1不飽和化合物B)

第1不飽和化合物Bは、式(2)に示したように、六員環であるラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の外側に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【0032】

R7~R14のそれぞれは、水素(H)、アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであれば、特に限定されないが、R7~R14のうちのいずれか1個または2個以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。第1不飽和化合物Bは、上記したように、不飽和炭素結合を有していなければならないからである。このため、R7~R14のそれぞれが水素(H)およびアルキル基のうちのいずれかである化合物は、不飽和炭素結合を有していないため、第1不飽和化合物Bに該当しない。アルキル基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

20

【0033】

(第1不飽和化合物C)

第1不飽和化合物Cは、式(3)に示したように、五員環であるラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の外側に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【0034】

この第1不飽和化合物Cは、不飽和炭素結合を有する1個のメチレン基($CH_2=CH-$)を有している。すなわち、式(3)では、 $-C(=O)-O-$ と共にラクトン型環構造(五員環)を形成している3個の炭素原子(C)のうちのいずれかにメチレン基が結合されていることを示している。このため、メチレン基は、 位の炭素原子、 位の炭素原子および 位の炭素原子のうちのいずれかに結合されている。

30

【0035】

(第1不飽和化合物D)

第1不飽和化合物Dは、式(4)に示したように、ラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の内側に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【0036】

R15は、アルケニレン基であれば、特に限定されない。この場合において、アルケニレン基の炭素数は、特に限定されない。このため、ラクトン型構造の形状(何員環であるか)は、アルケニレン基の炭素数に応じて決定される。また、アルケニレン基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。

40

【0037】

直鎖状のアルケニレン基の具体例は、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH=CH-$ および $-CH=CH-CH=CH-$ などである。

【0038】

分岐状のアルケニレン基の具体例は、 $-C(-CH_3)=CH-CH_2-$ 、 $-CH=C$

50

(- C H ₃) - C H ₂ - 、 - C H ₂ - C H ₂ - C (- C H ₃) = C H - 、 - C H ₂ - C H ₂ - C H = C (- C H ₃) - 、 - C (- C H ₃) = C H - C H ₂ - C H ₂ - 、 - C H = C (- C H ₃) - C H ₂ - C H ₂ - 、 - C H ₂ - C H ₂ - C (- C H ₃) = C H - 、 - C H ₂ - C H ₂ - C H = C (- C H ₃) - 、 - C (- C H ₃) = C H - C H = C H - 、 - C H = C (- C H ₃) - C H = C H - 、 - C H = C H - C (- C H ₃) = C H - および - C H = C H - C H = C (- C H ₃) - などである。

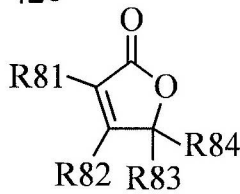
【 0 0 3 9 】

中でも、第 1 不飽和化合物 D は、式 (2 1) ~ 式 (2 4) のそれぞれで表される化合物のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいることが好ましい。電極の表面に形成される被膜の耐久性が十分に向上するからである。

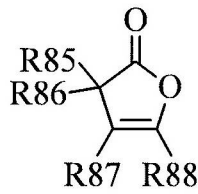
【 0 0 4 0 】

【 化 5 】

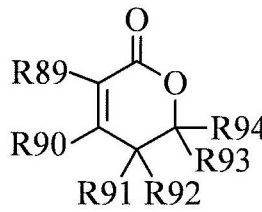
化 5



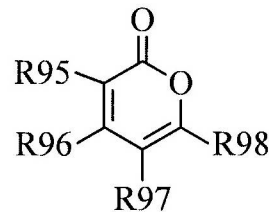
(21)



(22)



(23)



(24)

(R 8 1 ~ R 9 8 のそれぞれは、水素 (H) およびアルキル基のうちいずれかである。)

【 0 0 4 1 】

式 (2 1) および式 (2 2) のそれぞれに示した化合物は、五員環であるラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の内側に 1 個の不飽和炭素結合を有している。ただし、式 (2 1) に示した化合物と式 (2 2) に示した化合物とでは、不飽和炭素結合の位置が互いに異なっている。

【 0 0 4 2 】

式 (2 3) に示した化合物は、六員環であるラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の内側に 1 個の不飽和炭素結合を有している。

【 0 0 4 3 】

式 (2 4) に示した化合物は、六員環であるラクトン型環構造を有していると共に、そのラクトン型環構造の内側に 2 個の不飽和炭素結合を有している。

【 0 0 4 4 】

R 8 1 ~ R 9 8 のそれぞれは、水素 (H) およびアルキル基のうちいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 4 5 】

(第 1 不飽和化合物の具体例)

第 1 不飽和化合物 A の具体例は、式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 4) のそれぞれで表される化合物などである。第 1 不飽和化合物 B の具体例は、式 (2 - 1) で表される化合物などである。第 1 不飽和化合物 C の具体例は、式 (3 - 1) および式 (3 - 2) のそれぞれで表される化合物などである。第 1 不飽和化合物 D の具体例は、式 (4 - 1) ~ 式 (4 - 6) のそれぞれで表される化合物などである。

【 0 0 4 6 】

ここで、式 (4 - 1) ~ 式 (4 - 3) のそれぞれに示した化合物は、式 (2 1) に示した化合物に該当している。式 (4 - 4) に示した化合物は、式 (2 2) に示した化合物に該当している。式 (4 - 5) に示した化合物は、式 (2 3) に示した化合物に該当している。式 (4 - 6) に示した化合物は、式 (2 4) に示した化合物に該当している。

【 0 0 4 7 】

10

20

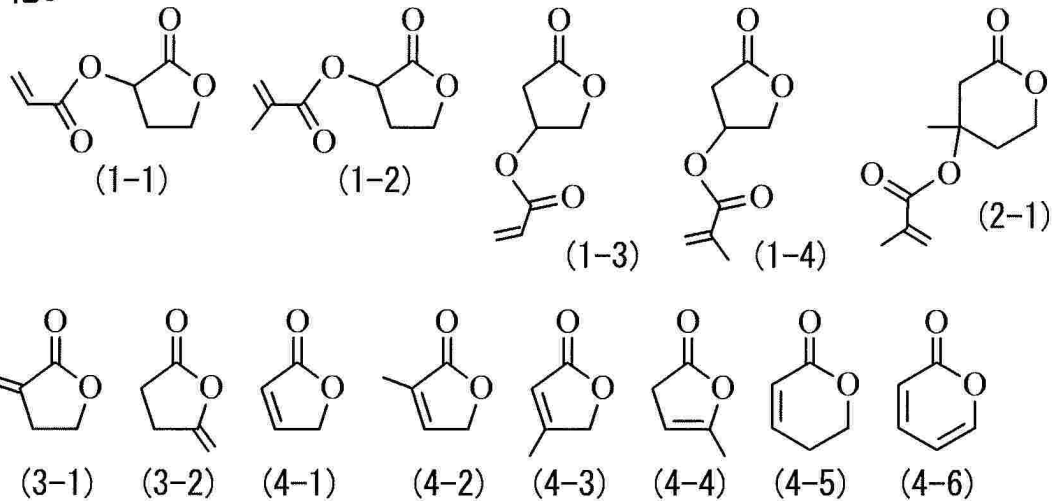
30

40

50

【化6】

化6



10

【0048】

より具体的には、式(1-1)に示した化合物は、アクリル酸2-オキシテトラヒドロフラン-3-イルである。式(1-2)に示した化合物は、メタクリル酸2-オキシテトラヒドロフラン-3-イルである。式(1-3)に示した化合物は、アクリル酸5-オキシテトラヒドロフラン-3-イルである。式(1-4)に示した化合物は、メタクリル酸5-オキシテトラヒドロフラン-3-イルである。

20

【0049】

式(2-1)に示した化合物は、メタクリル酸4-メチル-2-オキシテトラヒドロ-2H-ピラン-4-イルである。

【0050】

式(3-1)に示した化合物は、-メチレン- -ブチロラクトンである。式(3-2)に示した化合物は、-メチレン- -ブチロラクトンである。

【0051】

式(4-1)に示した化合物は、-クロトノラクトンである。式(4-2)に示した化合物は、3-メチル-2(5H)-フランオンである。式(4-3)に示した化合物は、4-メチル-2(5H)-フランオンである。式(4-4)に示した化合物は、-アングリカラクトンである。式(4-5)に示した化合物は、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オンである。式(4-6)に示した化合物は、-ピロンである。

30

【0052】

(第1不飽和化合物の含有量)

電解液中における第1不飽和化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.1重量%~2重量%であることが好ましい。被膜の耐久性が十分に向上するからである。ここで説明した含有量は、電解液が2種類以上の第1不飽和化合物を含んでいる場合には、各第1不飽和化合物の含有量の総和である。

40

【0053】

[第2不飽和化合物]

第2不飽和化合物は、式(5)~式(19)のそれぞれに示したように、ラクトン型環構造を有していないと共に不飽和炭素結合(炭素間二重結合)を有している鎖状または環状の化合物である。

【0054】

以下では、式(5)に示した化合物を「第2不飽和化合物A」、式(6)に示した化合物を「第2不飽和化合物B」、式(7)に示した化合物を「第2不飽和化合物C」、式(8)に示した化合物を「第2不飽和化合物D」、式(9)に示した化合物を「第2不飽和

50

化合物 E」、式(10)に示した化合物を「第2不飽和化合物 F」、式(11)に示した化合物を「第2不飽和化合物 G」、式(12)に示した化合物を「第2不飽和化合物 H」、式(13)に示した化合物を「第2不飽和化合物 I」、式(14)に示した化合物を「第2不飽和化合物 J」、式(15)に示した化合物を「第2不飽和化合物 K」、式(16)に示した化合物を「第2不飽和化合物 L」、式(17)に示した化合物を「第2不飽和化合物 M」、式(18)に示した化合物を「第2不飽和化合物 N」、式(19)に示した化合物を「第2不飽和化合物 O」とそれぞれ呼称する。

【0055】

(第2不飽和化合物 A)

第2不飽和化合物 A は、式(5)に示したように、スルホニル基(-S(=O)₂-)を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

10

【0056】

R21およびR22のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基の炭素数は、特に限定されない。また、アルケニル基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。アルケニル基の種類は、特に限定されないが、具体的には、ビニル基およびアリル基などである。

【0057】

(第2不飽和化合物 B)

第2不飽和化合物 B は、式(6)に示したように、スピロビ(m-ジオキサソ)型環構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

20

【0058】

R23およびR24のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【0059】

(第2不飽和化合物 C)

第2不飽和化合物 C は、式(7)に示したように、ベンゼン型環構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【0060】

R25~R30のそれぞれは、水素(H)およびアルケニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されないが、R25~R30のうちの2個以上は、アルケニル基である。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

30

【0061】

(第2不飽和化合物 D)

第2不飽和化合物 D は、式(8)に示したように、シクロヘキサソ型環構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【0062】

R31~R36のそれぞれは、水素(H)およびアルケニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されないが、R31~R36のうちの2個以上は、アルケニル基である。第2不飽和化合物 D は、上記したように、不飽和炭素結合を有していなければならないからである。このため、R31~R36のそれぞれが水素(H)である化合物は、不飽和炭素結合を有していないため、第2不飽和化合物 D に該当しない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

40

【0063】

(第2不飽和化合物 E)

第2不飽和化合物 E は、式(9)に示したように、ジエチレングリコール型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

【0064】

R37は、エーテル結合(-O-)を有するアルキレン基であれば、特に限定されない。このエーテル結合を有するアルキレン基とは、1個または2個以上のエーテル結合がアルキレン基の途中に導入された鎖状の基である。

50

【 0 0 6 5 】

アルキレン基の炭素数は、特に限定されない。また、アルキレン基は、直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。アルキレン基の具体例は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基などである。このため、エーテル結合を有するアルキレン基の具体例は、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-H_2-$ および $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ などである。

【 0 0 6 6 】

R 3 8 および R 3 9 のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 6 7 】

(第2不飽和化合物F)

第2不飽和化合物Fは、式(10)に示したように、アジピン酸型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

【 0 0 6 8 】

R 4 0 は、アルキレン基であれば、特に限定されない。アルキレン基に関する詳細は、上記した通りである。R 4 1 および R 4 2 のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 6 9 】

(第2不飽和化合物G)

第2不飽和化合物Gは、式(11)に示したように、ポリエチレングリコール型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

【 0 0 7 0 】

R 4 3 は、アルキレン基およびエーテル結合を有するアルキレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基およびエーテル結合を有するアルキレン基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。R 4 4 および R 4 5 のそれぞれは、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アクリル酸基およびメタクリル酸基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 7 1 】

(第2不飽和化合物H)

第2不飽和化合物Hは、式(12)に示したように、トリメシン酸型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【 0 0 7 2 】

R 4 6 ~ R 4 8 のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 7 3 】

(第2不飽和化合物I)

第2不飽和化合物Iは、式(13)に示したように、イソシアヌル酸型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【 0 0 7 4 】

R 4 9 ~ R 5 1 のそれぞれは、アルキル基およびアルケニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されないが、R 4 9 ~ R 5 1 のうちの2個以上は、アルケニル基である。第2不飽和化合物Iは、上記したように、不飽和炭素結合を有していなければならないからである。このため、R 4 9 ~ R 5 1 のそれぞれがアルキル基である化合物は、不飽和炭素結合を有していないため、第2不飽和化合物Iに該当しない。アルキル基およびアルケニル基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 7 5 】

(第2不飽和化合物J)

第2不飽和化合物Jは、式(14)に示したように、トリアジン型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

50

R 5 2 ~ R 5 4 のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 7 7 】

(第 2 不飽和化合物 K)

第 2 不飽和化合物 K は、式 (1 5) に示したように、ジマレイミド型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【 0 0 7 8 】

R 5 5 は、アルキレン基およびアリーレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキレン基に関する詳細は、上記した通りである。アルキレン基の具体例は、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基などである。アリーレン基の具体例は、フェニレン基およびナフチレン基などである。

10

【 0 0 7 9 】

(第 2 不飽和化合物 L)

第 2 不飽和化合物 L は、式 (1 6) に示したように、ペンタエリトリール型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している環状の化合物である。

【 0 0 8 0 】

R 5 6 は、4 価の炭化水素基であれば、特に限定されない。この 4 価の炭化水素基とは、アルカン、アルケン、アルキン、シクロアルカンおよび芳香族炭化水素のそれぞれから 4 個の水素が離脱した基である。アルカンの具体例は、ブタンおよびペンタンなどである。アルケンの具体例は、ブテンおよびペンテンなどである。アルキンの具体例は、ブチンおよびペンチンなどである。シクロアルカンの具体例は、シクロブタン、シクロペンタンおよびシクロヘキサンなどである。芳香族炭化水素の具体例は、ベンゼンおよびナフタレンなどである。

20

【 0 0 8 1 】

R 5 7 ~ R 6 0 のそれぞれは、アルキレン基であれば、特に限定されない。アルキレン基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 8 2 】

R 6 1 ~ R 6 4 のそれぞれは、水酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかであれば、特に限定されないが、R 6 1 ~ R 6 4 のうちの 2 個以上は、アクリル酸基およびメタクリル酸基のうちのいずれかである。アクリル酸基およびメタクリル酸基のそれぞれに関する詳細は、上記した通りである。

30

【 0 0 8 3 】

(第 2 不飽和化合物 M)

第 2 不飽和化合物 M は、式 (1 7) に示したように、アクリル酸型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

【 0 0 8 4 】

R 6 5 は、水素 (H) およびアルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。アルキル基に関する詳細は、上記した通りである。R 6 6 は、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 8 5 】

(第 2 不飽和化合物 N)

第 2 不飽和化合物 N は、式 (1 8) に示したように、マレイン酸型構造を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

40

【 0 0 8 6 】

R 6 7 および R 6 8 のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 8 7 】

(第 2 不飽和化合物 O)

第 2 不飽和化合物 O は、式 (1 9) に示したように、エーテル結合を有していると共に不飽和炭素結合を有している鎖状の化合物である。

50

【 0 0 8 8 】

R 6 9 および R 7 0 のそれぞれは、アルケニル基であれば、特に限定されない。アルケニル基に関する詳細は、上記した通りである。

【 0 0 8 9 】

(第 2 不飽和化合物の具体例)

第 2 不飽和化合物 A の具体例は、式 (5 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 B の具体例は、式 (6 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 C の具体例は、式 (7 - 1) および式 (7 - 2) のそれぞれで表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 D の具体例は、式 (8 - 1) で表される化合物などである。

【 0 0 9 0 】

第 2 不飽和化合物 E の具体例は、式 (9 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 F の具体例は、式 (1 0 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 G の具体例は、式 (1 1 - 1) ~ 式 (1 1 - 3) のそれぞれで表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 H の具体例は、式 (1 2 - 1) で表される化合物などである。

【 0 0 9 1 】

第 2 不飽和化合物 I の具体例は、式 (1 3 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 J の具体例は、式 (1 4 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 K の具体例は、式 (1 5 - 1) ~ 式 (1 5 - 3) のそれぞれで表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 L の具体例は、式 (1 6 - 1) および式 (1 6 - 2) のそれぞれで表される化合物などである。

【 0 0 9 2 】

第 2 不飽和化合物 M の具体例は、式 (1 7 - 1) および式 (1 7 - 2) のそれぞれで表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 N の具体例は、式 (1 8 - 1) で表される化合物などである。第 2 不飽和化合物 O の具体例は、式 (1 9 - 1) で表される化合物などである。

【 0 0 9 3 】

10

20

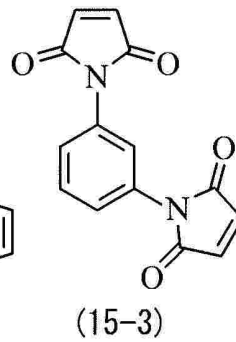
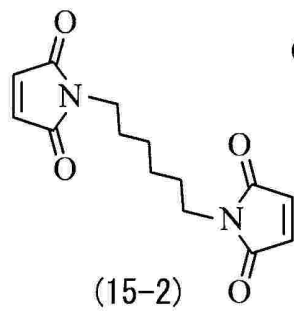
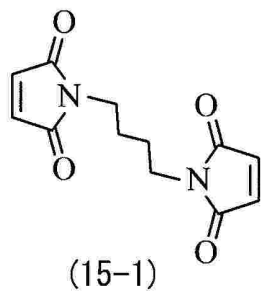
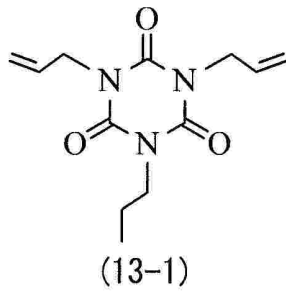
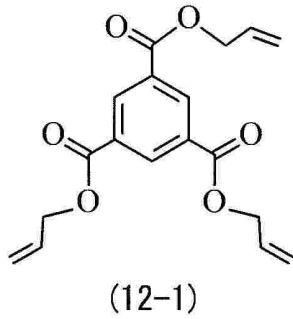
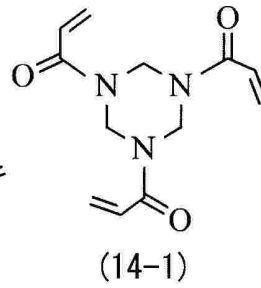
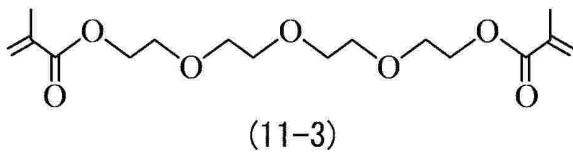
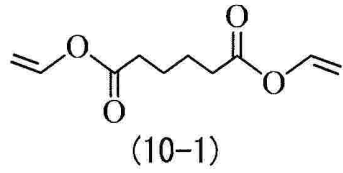
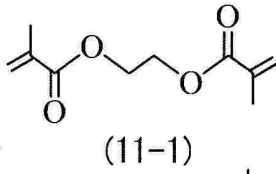
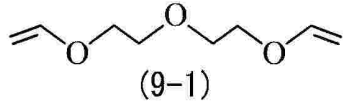
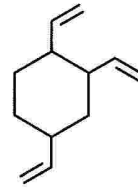
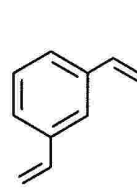
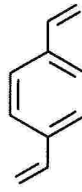
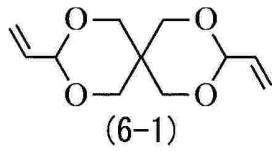
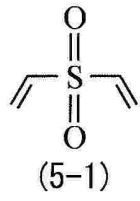
30

40

50

【化 7】

化7



【 0 0 9 4 】

10

20

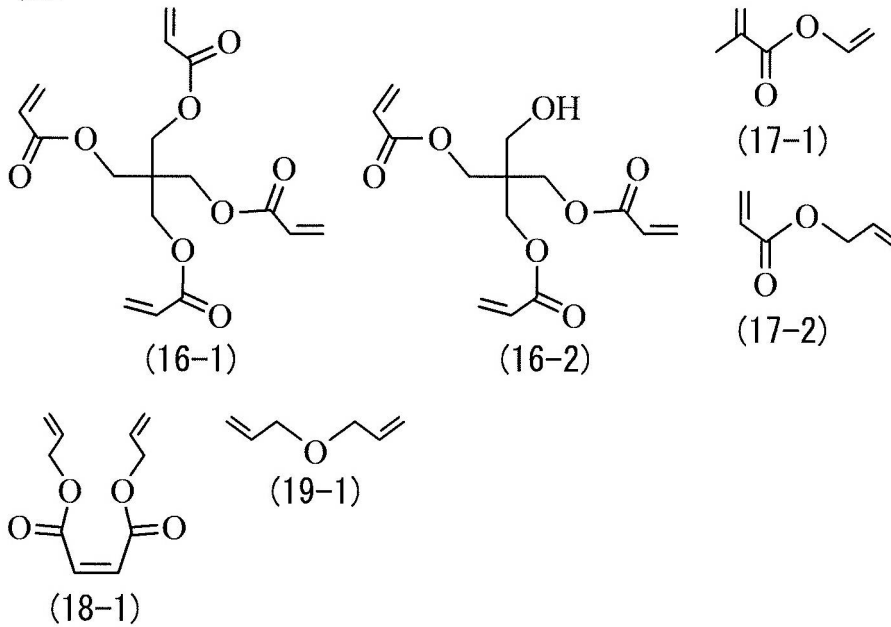
30

40

50

【化 8】

化8



10

20

【0095】

より具体的には、式(5-1)に示した化合物は、ジビニルスルホンである。

【0096】

式(6-1)に示した化合物は、3,9-ジビニルスピロビ(m-ジオキサン)である。

【0097】

式(7-1)に示した化合物は、p-ジビニルベンゼンである。式(7-2)に示した化合物は、m-ジビニルベンゼンである。

【0098】

式(8-1)に示した化合物は、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンである。

【0099】

式(9-1)に示した化合物は、ジエチレングリコールジビニルエーテルである。

【0100】

式(10-1)に示した化合物はアジピン酸ジビニルである。

【0101】

式(11-1)に示した化合物は、エチレングリコールジメタクリレートである。式(11-2)に示した化合物は、トリエチレングリコールジメタクリレートである。式(11-3)に示した化合物は、テトラエチレングリコールジメタクリレートである。

【0102】

式(12-1)に示した化合物は、トリメシン酸トリアリルである。

【0103】

式(13-1)に示した化合物は、イソシアヌル酸ジアリルプロピルである。

【0104】

式(14-1)に示した化合物は、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンである。

【0105】

式(15-1)に示した化合物は、1,4-ビス(マレイミド)ブタンである。式(15-2)に示した化合物は、1,6-ビス(マレイミド)ヘキサンである。式(15-3)に示した化合物は、N,N-1,3-フェニレンジマレイミドである。

【0106】

式(16-1)に示した化合物は、ペンタエリトリールテトラアクリレートである。

30

40

50

式(16-2)に示した化合物は、ペンタエリトリールトリアクリレートである。

【0107】

式(17-1)に示した化合物は、ビニルメタクリレートである。式(17-2)に示した化合物は、アリルアクリレートである。

【0108】

式(18-1)に示した化合物は、マレイン酸ジアリルである。

【0109】

式(19-1)に示した化合物は、ジアリルエーテルである。

【0110】

(第2不飽和化合物の含有量)

電解液中における第2不飽和化合物の含有量は、特に限定されないが、中でも、0.01重量%~1重量%であることが好ましい。被膜の耐久性が十分に向上するからである。ここで説明した含有量は、電解液が2種類以上の第2不飽和化合物を含んでいる場合には、各第2不飽和化合物の含有量の総和である。

【0111】

[溶媒]

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

【0112】

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

【0113】

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

【0114】

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、 ϵ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。

【0115】

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

【0116】

この非水溶媒は、 -30 以上 60 未満の範囲内の温度において 20 以上の比誘電率を有する高誘電率溶媒を含んでいることが好ましい。電解液が二次電池に用いられた場合において、高い電池容量が得られるからである。この高誘電率溶媒は、上記した環状炭酸エステルおよびラクトンなどの環状化合物である。なお、上記した鎖状炭酸エステルおよび鎖状カルボン酸エステルなどの鎖状化合物は、高誘電率溶媒よりも小さい比誘電率を有する低誘電率溶媒である。

【0117】

中でも、高誘電率溶媒は、ラクトンを含んでおり、その高誘電率溶媒の重量 W_1 に対するラクトンの重量 W_2 の割合 R は、 30 重量%~ 100 重量%であることがより好ましい。電解液を用いた二次電池が充放電されても、放電容量が減少しにくくなるからである。この割合 R は、割合 R (重量%) $= (W_2 / W_1) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。

【0118】

[電解質塩]

電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩である。リチウム塩の具体例は、六フッ化リン

10

20

30

40

50

酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタン
スルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム
($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム
($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド
($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)およびビス(オキサト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)
などである。

【0119】

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。

【0120】

[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。

【0121】

具体的には、添加剤は、不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのうちの一方または双方である。電解液が二次電池に用いられた場合において、その電解液の分解反応が抑制されるからである。電解液中における不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのそれぞれの含有量は、任意に設定可能である。

【0122】

不飽和環状炭酸エステルは、不飽和結合(炭素間二重結合)を有する環状炭酸エステルである。不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン(1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸ビニルエチレン(4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン)および炭酸メチレンエチレン(4-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オン)などである。

【0123】

ハロゲン化環状炭酸エステルは、ハロゲンを構成元素として含む環状炭酸エステルであり、すなわち環状炭酸エステルのうちの1個または2個以上の水素がハロゲン基により置換された化合物である。ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、具体的には、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちのいずれか1種類または2種類以上である。ハロゲン化環状炭酸エステルの具体例は、フルオロ炭酸エチレン(4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン)およびジフルオロ炭酸エチレン(4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン)などである。

【0124】

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およびスルホン酸カルボン酸無水物のうちのいずれか1種類または2種類以上である。電解液が二次電池に用いられた場合において、その電解液の分解反応が抑制されるからである。電解液中における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およびスルホン酸カルボン酸無水物のそれぞれの含有量は、任意に設定可能である。

【0125】

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である。

【0126】

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。

【0127】

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

10

20

30

40

50

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。
【 0 1 2 8 】

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

【 0 1 2 9 】

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。

【 0 1 3 0 】

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。

10

【 0 1 3 1 】

さらに、他の化合物は、ニトリル化合物である。電解液が二次電池に用いられた場合において、その電解液の分解反応が抑制されるからである。電解液中におけるニトリル化合物の含有量は、任意に設定可能である。

【 0 1 3 2 】

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

20

【 0 1 3 3 】

< 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、その溶媒に第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物を添加する。これにより、溶媒中において電解質塩、第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物のそれぞれが分散または溶解されるため、電解液が調製される。

30

【 0 1 3 4 】

< 1 - 3 . 作用および効果 >

この電解液によれば、第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいる。

【 0 1 3 5 】

この場合には、上記したように、電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物のうちいずれか一方だけを含んでいる場合と比較して、その電解液を用いた二次電池において電極の表面に形成される被膜の耐久性が向上する。

【 0 1 3 6 】

具体的には、ラクトン型環構造に不飽和炭素結合 (炭素間二重結合) が導入された環状の化合物である第 1 不飽和化合物は、充放電時において分解および反応することにより、電極の表面に被膜を形成する性質を有している。これにより、電解液が第 1 不飽和化合物を含んでいると、電極の表面が被膜により保護される。よって、反応性を有する電極の表面において電解液の分解反応が抑制されるため、放電容量が減少しにくくなる。

40

【 0 1 3 7 】

しかしながら、第 1 不飽和化合物に由来する被膜は、高い溶媒親和性を有しているため、低い耐溶剤性を有している。この場合には、充放電を繰り返すと、第 1 不飽和化合物に由来する被膜が分解されやすくなるため、その被膜による電極の被覆量が減少しやすくなる。これにより、二次電池を繰り返して使用すると、電解液の分解反応が十分に抑制されないため、放電容量が低下しやすくなる。

【 0 1 3 8 】

50

ここで説明したことは、電解液が第2不飽和化合物だけを含んでいる場合においても同様である。すなわち、電解液が第2不飽和化合物だけを含んでいる場合には、電解液が第1不飽和化合物だけを含んでいる場合と同様に、その第2不飽和化合物に由来する被膜の耐溶剤性が低いことに起因して電解液の分解反応が十分に抑制されないため、充放電を繰り返すと放電容量が減少しやすくなる。

【0139】

これに対して、電解液が第1不飽和化合物および第2不飽和化合物の双方を含んでいると、その第1不飽和化合物と第2不飽和化合物との相乗作用により、その第1不飽和化合物の耐溶剤性が飛躍的に改善される。これにより、充放電を繰り返しても、第1不飽和化合物に由来する被膜が分解されにくくなるため、その被膜による電極の被覆量が維持されやすくなる。よって、二次電池を繰り返して使用しても、電解液の分解反応が十分に抑制されるため、放電容量が減少しにくくなる。

10

【0140】

これらのことから、電解液が第1不飽和化合物および第2不飽和化合物の双方を含んでいる場合には、その電解液が第1不飽和化合物および第2不飽和化合物のうちのいずれか一方だけを含んでいる場合と比較して、電解液の分解反応が十分に抑制されるため、充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくくなる。よって、電解液を備えた二次電池において、優れたサイクル特性を得ることができる。

【0141】

特に、本実施形態では、第1不飽和化合物Dが式(21)~式(24)のそれぞれに示した化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、被膜の耐久性が十分に向上することに起因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。

20

【0142】

また、電解液中における第1不飽和化合物の含有量が0.1重量%~2重量%であると共に、電解液中における第2不飽和化合物の含有量が0.01重量%~1重量%であれば、被膜の耐久性が十分に向上することに起因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。

【0143】

また、溶媒(高誘電率溶媒)がラクトンを含んでおり、割合Rが30重量%~100重量%であれば、高い電池容量が得られることに起因して充放電を繰り返しても高い放電容量が得られるため、より高い効果を得ることができる。

30

【0144】

また、電解液がさらに不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのうちの一方または双方を含んでいれば、その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。

【0145】

また、電解液が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およびスルホン酸カルボン酸無水物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、その電解液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。

40

【0146】

また、電解液がさらにニトリル化合物を含んでいれば、その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。

【0147】

<2. 二次電池>

次に、上記した電解液を用いた二次電池に関して説明する。

【0148】

ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に、液状の電解質である電解液を備えている。この二

50

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

【0149】

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。

【0150】

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。

【0151】

< 2 - 1 . 構成 >

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

【0152】

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

【0153】

[外装フィルムおよび封止フィルム]

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

【0154】

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

【0155】

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

【0156】

ただし、外装フィルム10の構成（層数）は、特に、限定されないため、1層または2層でもよいし、4層以上でもよい。

【0157】

封止フィルム41は、外装フィルム10と正極リード31との間に挿入されていると共に、封止フィルム42は、外装フィルム10と負極リード32との間に挿入されている。ただし、封止フィルム41, 42のうち的一方または双方は、省略されてもよい。

【0158】

この封止フィルム41は、外装フィルム10の内部に外気などが侵入することを防止する封止部材である。また、封止フィルム41は、正極リード31に対して密着性を有する

10

20

30

40

50

ポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、そのポリオレフィンは、ポリプロピレンなどである。

【0159】

封止フィルム42の構成は、負極リード32に対して密着性を有する封止部材であることを除いて、封止フィルム41の構成と同様である。すなわち、封止フィルム42は、負極リード32に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでいる。

【0160】

[電池素子]

電池素子20は、図1および図2に示したように、正極21と、負極22と、セパレータ23と、電解液(図示せず)とを含む発電素子であり、外装フィルム10の内部に収納されている。

10

【0161】

この電池素子20は、いわゆる巻回電極体である。すなわち、電池素子20では、正極21および負極22がセパレータ23を介して互いに積層されていると共に、Y軸方向に延在する仮想軸である巻回軸Pを中心として正極21、負極22およびセパレータ23が巻回されている。これにより、正極21および負極22は、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。

【0162】

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

20

【0163】

(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。

【0164】

正極集電体21Aは、正極活物質層21Bが設けられる一对の面を有している。この正極集電体21Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料は、アルミニウムなどである。

30

【0165】

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おり、リチウムを吸蔵放出可能である正極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層21Bは、正極21が負極22に対向する側において正極集電体21Aの片面だけに設けられていてもよい。また、正極活物質層21Bは、さらに、正極結着剤および正極導電剤などを含んでいてもよい。正極活物質層21Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

40

【0166】

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。

【0167】

50

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

【0168】

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

10

【0169】

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

【0170】

(負極)

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

20

【0171】

負極集電体22Aは、負極活物質層22Bが設けられる一对の面を有している。この負極集電体22Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その金属材料は、銅などである。

【0172】

ここでは、負極活物質層22Bは、負極集電体22Aの両面に設けられており、リチウムを吸蔵放出可能である負極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、負極22が正極21に対向する側において負極集電体22Aの片面だけに設けられていてもよい。また、負極活物質層22Bは、さらに、負極結着剤および負極導電剤などを含んでいてもよい。負極活物質層22Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法(焼結法)などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

30

【0173】

負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料のうちの一方または双方などである。高いエネルギー密度が得られるからである。炭素材料は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛(天然黒鉛および人造黒鉛)などである。金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含む材料の総称であり、その金属元素および半金属元素は、ケイ素およびスズのうちの一方または双方などである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの2種類以上の混合物でもよいし、それらの2種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、 TiSi_2 および SiO_x ($0 < x < 2$ 、または $0.2 < x < 1.4$) などである。

40

【0174】

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

【0175】

(セパレータ)

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

50

でいる。

【0176】

(電解液)

電解液は、正極21、負極22およびセパレータ23のそれぞれに含浸されており、上記した構成を有している。すなわち、電解液は、溶媒および電解質塩と共に、第1不飽和化合物および第2不飽和化合物の双方を含んでいる。

【0177】

[正極リードおよび負極リード]

正極リード31は、図1に示したように、電池素子20(正極21)に接続された正極端子であり、より具体的には、正極集電体21Aに接続されている。この正極リード31は、外装フィルム10の内部から外部に導出されており、アルミニウムなどの導電性材料を含んでいる。正極リード31の形状は、特に限定されないが、具体的には、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

10

【0178】

負極リード32は、図1に示したように、電池素子20(負極22)に接続された負極端子であり、より具体的には、負極集電体22Aに接続されている。この負極リード32は、外装フィルム10の内部から外部に導出されており、銅などの導電性材料を含んでいる。ここでは、負極リード32の導出方向は、正極リード31の導出方向と同様である。なお、負極リード32の形状に関する詳細は、正極リード31の形状に関する詳細と同様である。

20

【0179】

<2-2.動作>

二次電池の充電時には、電池素子20において、正極21からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、二次電池の放電時には、電池素子20において、負極22からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して正極21に吸蔵される。これらの充電時および放電時には、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。

【0180】

<2-3.製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する手順により、正極21および負極22を作製したのち、その正極21および負極22と共に電解液を用いて二次電池を作製する。なお、電解液を調製する手順は、上記した通りである。

30

【0181】

[正極の作製]

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

40

【0182】

[負極の作製]

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

【0183】

50

(二次電池の組み立て)

最初に、溶接法などを用いて、正極 2 1 (正極集電体 2 1 A) に正極リード 3 1 を接続させると共に、負極 2 2 (負極集電体 2 2 A) に負極リード 3 2 を接続させる。

【0184】

続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 および負極 2 2 を互いに積層させたのち、その正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を巻回させることにより、巻回体を作製する。この巻回体は、正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 のそれぞれに電解液が含浸されていないことを除いて、電池素子 2 0 の構成と同様の構成を有している。続いて、プレス機などを用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成型する。

【0185】

続いて、窪み部 1 0 U の内部に巻回体を収容したのち、外装フィルム 1 0 (融着層/金属層/表面保護層) を折り畳むことにより、その外装フィルム 1 0 同士を互いに対向させる。続いて、熱融着法などを用いて、互いに対向する外装フィルム 1 0 (融着層) のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに接合させることにより、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に巻回体を収納する。

【0186】

最後に、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に電解液を注入したのち、熱融着法などを用いて外装フィルム 1 0 (融着層) のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに接合させる。この場合には、外装フィルム 1 0 と正極リード 3 1 との間に封止フィルム 4 1 を挿入すると共に、外装フィルム 1 0 と負極リード 3 2 との間に封止フィルム 4 2 を挿入する。これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、巻回電極体である電池素子 2 0 が作製されると共に、袋状の外装フィルム 1 0 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。

【0187】

(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、二次電池の状態が電気化学的に安定化する。よって、外装フィルム 1 0 を用いたラミネートフィルム型の二次電池が完成する。

【0188】

< 2 - 4 . 作用および効果 >

この二次電池によれば、上記した電解液を備えている。この場合には、上記した理由により、電解液の分解反応が十分に抑制されるため、充放電を繰り返しても放電容量が減少しにくくなる。よって、優れたサイクル特性を得ることができる。

【0189】

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。

【0190】

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。

【0191】

< 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。

【0192】

[変形例 1]

多孔質膜であるセパレータ 2 3 を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、多孔質膜であるセパレータ 2 3 の代わりに、高分子化合物層を含む積層型のセパレータを用いてもよい。

【0193】

10

20

30

40

50

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配置された高分子化合物層とを含んでいる。正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子 2 0 の位置ずれが発生しにくくなるからである。これにより、電解液の分解反応などが発生しても、二次電池が膨れにくくなる。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物を含んでいる。ポリフッ化ビニリデンなどは、物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。

【 0 1 9 4 】

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するため、その二次電池の安全性（耐熱性）が向上するからである。絶縁性粒子は、無機粒子および樹脂粒子などである。無機粒子の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどの粒子である。樹脂粒子の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などの粒子である。

10

【 0 1 9 5 】

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。

【 0 1 9 6 】

この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間においてリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。

20

【 0 1 9 7 】

[変形例 2]

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

【 0 1 9 8 】

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。

30

【 0 1 9 9 】

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。

【 0 2 0 0 】

この電解質層を用いた場合においても、正極 2 1 と負極 2 2 との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。

40

【 0 2 0 1 】

< 4 . 二次電池の用途 >

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

【 0 2 0 2 】

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

50

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

【0203】

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

10

【0204】

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。

【0205】

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。

【0206】

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。

20

【0207】

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

【0208】

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。

30

【0209】

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、 $4.2V \pm 0.05V$ 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、 $2.4V \pm 0.1V$ である。

【0210】

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。

40

【0211】

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

【実施例】

50

【0212】

本技術の実施例に関して説明する。

【0213】

<実験例1-1~1-37>

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

【0214】

[二次電池の作製]

以下の手順により、図1および図2に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0215】

(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 LiCoO_2)91質量部と、正極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)3質量部と、正極導電剤(黒鉛)6質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒(有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン)に正極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体21A(厚さ=12 μm である帯状のアルミニウム箔)の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層21Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層21Bを圧縮成型した。これにより、正極21が作製された。

【0216】

(負極の作製)

最初に、負極活物質(炭素材料である人造黒鉛)93質量部と、負極結着剤(ポリフッ化ビニリデン)7質量部とを互いに混合させることにより、負極合剤とした。続いて、溶媒(有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン)に負極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体22A(厚さ=15 μm である帯状の銅箔)の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層22Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層22Bを圧縮成型した。これにより、負極22が作製された。

【0217】

(電解液の調製)

溶媒に電解質塩(リチウム塩である LiPF_6)を添加したのち、その溶媒を攪拌した。溶媒としては、高誘電率溶媒(ラクトン)である γ -ブチロラクトン(GBL)と、同様に高誘電率溶媒(環状炭酸エステル)である炭酸エチレン(EC)と、低誘電率溶媒(鎖状カルボン酸エステル)である炭酸ジメチル(DMC)とを用いた。溶媒の混合比(重量比)は、GBL:EC:DMC=10:10:80とすることにより、割合R(重量%)を50重量%とした。電解質塩の含有量は、溶媒に対して1.2mol/kgとした。続いて、電解質塩が添加された溶媒に第1不飽和化合物および第2不飽和化合物を添加したのち、その溶媒を攪拌した。これにより、電解液が調製された。

【0218】

第1不飽和化合物の種類および電解液中における第1不飽和化合物の含有量(重量%)と、第2不飽和化合物の種類および電解液中における第2不飽和化合物の含有量(重量%)とは、表1および表2に示した通りである。

【0219】

(二次電池の組み立て)

最初に、正極21(正極集電体21A)にアルミニウム製の正極リード31を溶接したと共に、負極22(負極集電体22A)に銅製の負極リード32を溶接した。

【0220】

続いて、セパレータ23(厚さ=15 μm である微多孔性ポリエチレンフィルム)を介

10

20

30

40

50

して正極 2 1 および負極 2 2 を互いに積層させたのち、その正極 2 1、負極 2 2 およびセパレータ 2 3 を巻回させることにより、巻回体を作製した。続いて、プレス機を用いて巻回体をプレスすることにより、扁平形状となるように巻回体を成型した。

【 0 2 2 1 】

続いて、窪み部 1 0 U に收容された巻回体を挟むように外装フィルム 1 0 を折り畳んだ。この外装フィルム 1 0 としては、融着層（厚さ = 3 0 μ m であるポリプロピレンフィルム）と、金属層（厚さ = 4 0 μ m であるアルミニウム箔）と、表面保護層（厚さ = 2 5 μ m であるナイロンフィルム）とが内側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、外装フィルム 1 0（融着層）のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに熱融着することにより、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に巻回体を収納した。

10

【 0 2 2 2 】

最後に、袋状の外装フィルム 1 0 の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において外装フィルム 1 0（融着層）のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに熱融着した。この場合には、外装フィルム 1 0 と正極リード 3 1 との間に封止フィルム 4 1（厚さ = 5 μ m であるポリプロピレンフィルム）を挿入したと共に、外装フィルム 1 0 と負極リード 3 2 との間に封止フィルム 4 2（厚さ = 5 μ m であるポリプロピレンフィルム）を挿入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、巻回電極体である電池素子 2 0 が作製された。よって、外装フィルム 1 0 の内部に電池素子 2 0 が封入されたため、二次電池が組み立てられた。

【 0 2 2 3 】

（二次電池の安定化）

常温環境中（温度 = 2 3 $^{\circ}$ C）において二次電池を 1 サイクル充放電させた。充電時には、0 . 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 . 0 5 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 1 0 時間で放電しきる電流値であると共に、0 . 0 5 C とは、電池容量を 2 0 時間で放電しきる電流値である。これにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

20

【 0 2 2 4 】

< 比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 >

第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を用いなかったことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。また、第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物のうちのいずれか一方だけを用いたことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

30

【 0 2 2 5 】

[電池特性の評価]

二次電池の電池特性（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。

【 0 2 2 6 】

サイクル特性を調べる場合には、最初に、高温環境中（温度 = 5 0 $^{\circ}$ C）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 = 3 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 . 0 5 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。

40

【 0 2 2 7 】

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 0 / 3 時間で放電しきる電流値である。

【 0 2 2 8 】

続いて、同環境中においてサイクル数が 1 0 0 回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（1 0 0 サイクル目の放電容量）を測定した。2 サイ

50

クル～100サイクルにおける充放電条件は、1サイクルにおける充放電条件と同様にした。

【0229】

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。

【0230】

【表1】

表1

	第1不飽和化合物		第2不飽和化合物		容量維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
実施例 1-1	式(1-1)	1.5	式(5-1)	0.2	69
実施例 1-2	式(1-2)	1.5	式(5-1)		70
実施例 1-3	式(1-3)	1.5	式(5-1)		70
実施例 1-4	式(2-1)	1.5	式(5-1)		69
実施例 1-5	式(3-1)	1.5	式(5-1)		70
実施例 1-6	式(3-2)	1.5	式(5-1)		64
実施例 1-7	式(4-1)	1.5	式(5-1)		68
実施例 1-8	式(4-2)	1.5	式(5-1)		66
実施例 1-9	式(4-3)	1.5	式(5-1)		65
実施例 1-10	式(4-4)	1.5	式(5-1)		67
実施例 1-11	式(4-5)	1.5	式(5-1)		67
実施例 1-12	式(4-6)	1.5	式(5-1)	66	
実施例 1-13	式(1-1)	1.5	式(6-1)	0.2	69
実施例 1-14	式(1-1)		式(7-1)	0.2	66
実施例 1-15	式(1-1)		式(7-2)	0.2	66
実施例 1-16	式(1-1)		式(8-1)	0.2	68
実施例 1-17	式(1-1)		式(9-1)	0.2	68
実施例 1-18	式(1-1)		式(10-1)	0.2	65
実施例 1-19	式(1-1)		式(11-1)	0.2	66
実施例 1-20	式(1-1)		式(11-2)	0.2	68
実施例 1-21	式(1-1)		式(11-3)	0.2	69
実施例 1-22	式(1-1)		式(12-1)	0.2	64
実施例 1-23	式(1-1)		式(13-1)	0.2	66
実施例 1-24	式(1-1)		式(14-1)	0.2	67

【0231】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	第 1 不飽和化合物		第 2 不飽和化合物		容量維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
実施例 1-25	式(1-1)	1.5	式(15-1)	0.2	65
実施例 1-26	式(1-1)		式(15-2)	0.2	64
実施例 1-27	式(1-1)		式(15-3)	0.2	65
実施例 1-28	式(1-1)		式(16-1)	0.2	68
実施例 1-29	式(1-1)	0.05	式(5-1)	0.2	61
実施例 1-30	式(1-1)	0.1	式(5-1)		67
実施例 1-31	式(1-1)	1.0	式(5-1)		68
実施例 1-32	式(1-1)	2.0	式(5-1)		66
実施例 1-33	式(1-1)	3.0	式(5-1)		60
実施例 1-34	式(1-1)	1.5	式(5-1)	0.005	60
実施例 1-35	式(1-1)		式(5-1)	0.01	65
実施例 1-36	式(1-1)		式(5-1)	1.0	66
実施例 1-37	式(1-1)		式(5-1)	2.0	61
比較例 1-1	—	—	—	—	42
比較例 1-2	式(1-1)	1.5	—	—	50
比較例 1-3	—	—	式(5-1)	0.2	48

【 0 2 3 2 】

[考察]

表 1 および表 2 に示したように、容量維持率は、電解液の組成に応じて大きく変動した。以下では、電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいない場合（比較例 1 - 1）の容量維持率を比較基準とする。

【 0 2 3 3 】

電解液が第 1 不飽和化合物だけを含んでいる場合（比較例 1 - 2）には、容量維持率が増加したと共に、電解液が第 2 不飽和化合物だけを含んでいる場合（比較例 1 - 3）には、容量維持率が増加した。

【 0 2 3 4 】

より具体的には、電解液が第 1 不飽和化合物だけを含んでいる場合には、容量維持率が約 19% 増加したと共に、電解液が第 2 不飽和化合物だけを含んでいる場合には、容量維持率が約 14% 増加した。このため、電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいる場合には、容量維持率が約 33%（= 19% + 14%）増加すると予想される。

【 0 2 3 5 】

しかしながら、実際には、電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいる場合（実施例 1 - 1 ~ 1 - 37）には、容量維持率が飛躍的に増加した。

【 0 2 3 6 】

より具体的には、電解液が第1不飽和化合物および第2不飽和化合物の双方を含んでいる場合には、容量維持率が約52%～約67%増加した。このため、上記した予想に反して、容量維持率の増加割合(=約52%～約67%)は予想値(=約33%)のほぼ倍になった。このように電解液が第1不飽和化合物および第2不飽和化合物の双方を含んでいると容量維持率が飛躍的に増加するのは、その第1不飽和化合物と第2不飽和化合物との相乗作用により、電解液の分解反応が著しく抑制されたからであると考えられる。

【0237】

特に、電解液が第1不飽和化合物および第2不飽和化合物の双方を含んでいる場合には、電解液中における第1不飽和化合物の含有量が0.1重量%～2重量%であると共に、電解液中における第2不飽和化合物の含有量が0.01重量%～1重量%であると、容量維持率が十分に増加した。

10

【0238】

<実施例2-1～2-4>

表3に示したように、電解液に添加剤として不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのそれぞれを含有させたことを除いて同様の手順により、二次電池を製作したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【0239】

不飽和環状炭酸エステルの種類および電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量(重量%)と、ハロゲン化環状炭酸エステルの種類および電解液中におけるハロゲン化環状炭酸エステルの含有量(重量%)とは、表3に示した通りである。ここでは、不飽和環状炭酸エステルとして炭酸ビニレン(VC)、ハロゲン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。

20

【0240】

【表3】

表3

第1不飽和化合物の含有量=1.5重量%, 第2不飽和化合物の含有量=0.2重量%

	第1不飽和化合物	第2不飽和化合物	添加剤			容量維持率(%)
	種類	種類	分類	種類	含有量(重量%)	
実施例2-1	式(1-1)	式(5-1)	不飽和環状炭酸エステル	VC	1	75
実施例2-2					5	76
実施例2-3			ハロゲン化環状炭酸エステル	FEC	1	76
実施例2-4					5	78

30

【0241】

表3に示したように、電解液が不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化環状炭酸エステルのそれぞれを含んでいる場合(実施例2-1～2-4)には、容量維持率がより増加した。

40

【0242】

<実施例3-1～3-18>

表4および表5に示したように、電解液に添加剤として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およびスルホン酸カルボン酸無水物のそれぞれを含有させたことを除いて同様の手順により、二次電池を製作したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【0243】

50

スルホン酸エステルの種類および電解液中におけるスルホン酸エステルの含有量（重量％）と、硫酸エステルの種類および電解液中における硫酸エステルの含有量（重量％）と、亜硫酸エステルの種類および電解液中における亜硫酸エステルの含有量（重量％）と、ジカルボン酸無水物の種類および電解液中におけるジカルボン酸無水物の含有量（重量％）と、ジスルホン酸無水物の種類および電解液中におけるジスルホン酸無水物の含有量（重量％）と、スルホン酸カルボン酸無水物の種類および電解液中におけるスルホン酸カルボン酸無水物の含有量（重量％）は、表 4 および表 5 に示した通りである。

【 0 2 4 4 】

ここでは、スルホン酸エステルとして、1, 3 - プロパンスルトン (P S)、1 - プロペン - 1, 3 - スルトン (P R S)、1, 4 - ブタンスルトン (B S 1)、2, 4 - ブタンスルトン (B S 2) およびメタンスルホン酸プロパルギルエステル (M S P) を用いた。

10

【 0 2 4 5 】

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 (O T O)、1, 3, 2 - ジオキサチアン 2, 2 - ジオキシド (O T A) 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 (S O T O) を用いた。

【 0 2 4 6 】

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 (D T O) および 4 - メチル - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン 2 - オキシド (M D T O) を用いた。

【 0 2 4 7 】

ジカルボン酸無水物として、1, 4 - ジオキサン - 2, 6 - ジオン (D O D)、コハク酸無水物 (S A) およびグルタル酸無水物 (G A) を用いた。

20

【 0 2 4 8 】

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 (E S A)、1, 3 - プロパンジスルホン酸無水物 (P S A) 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 (F P S A) を用いた。

【 0 2 4 9 】

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 (S B A) および 2, 2 - ジオキソオキサチオラン - 5 - オン (D O T O) を用いた。

【 0 2 5 0 】

30

40

50

【表 4】

表 4

第 1 不飽和化合物の含有量=1.5 重量%, 第 2 不飽和化合物の含有量=0.2 重量%

	第 1 不飽和化合物	第 2 不飽和化合物	添加剤			容量維持率 (%)
	種類	種類	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 3-1	式(1-1)	式(5-1)	スルホン酸 エステル	PS	1.0	76
実施例 3-2				PRS	1.0	74
実施例 3-3				BS1	1.0	73
実施例 3-4				BS2	1.0	73
実施例 3-5				MSP	1.0	77
実施例 3-6			硫酸 エステル	OTO	1.0	75
実施例 3-7				OTA	1.0	74
実施例 3-8				SOTO	1.0	75
実施例 3-9			亜硫酸 エステル	DTO	1.0	76
実施例 3-10				MDTO	1.0	75

10

20

【 0 2 5 1 】

【表 5】

表 5

第 1 不飽和化合物の含有量=1.5 重量%, 第 2 不飽和化合物の含有量=0.2 重量%

	第 1 不飽和化合物	第 2 不飽和化合物	添加剤			容量維持率 (%)
	種類	種類	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 3-11	式(1-1)	式(5-1)	ジカルボン酸 無水物	DOD	1.0	73
実施例 3-12				SA	1.0	73
実施例 3-13				GA	1.0	74
実施例 3-14			ジスルホン酸 無水物	ESA	1.0	78
実施例 3-15				PSA	1.0	79
実施例 3-16				FPSA	1.0	75
実施例 3-17			スルホン酸 カルボン酸 無水物	SBA	1.0	75
実施例 3-18				DOTO	1.0	76

30

40

【 0 2 5 2 】

50

表 4 および表 5 に示したように、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およびスルホン酸カルボン酸無水物のそれぞれを含んでいる場合（実施例 3 - 1 ~ 3 - 1 8）には、容量維持率がより増加した。

【 0 2 5 3 】

< 実施例 4 - 1 ~ 4 - 1 8 >

表 6 に示したように、電解液に添加剤としてニトリル化合物を含有させたことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【 0 2 5 4 】

ニトリル化合物の種類および電解液中におけるニトリル化合物の含有量（重量％）は、表 6 に示した通りである。ここでは、ニトリル化合物として、オクタンニトリル（ON）、ベンゾニトリル（BN）、フタロニトリル（PN）、スクシノニトリル（SN）、グルタロニトリル（GN）、アジボニトリル（AN）、セバコニトリル（SBN）、1, 3, 6 - ヘキサントリカルボニトリル（HCN）、3, 3' - オキシジプロピオニトリル（OPN）、3 - ブトキシプロピオニトリル（BPN）、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル（EGPN）、1, 2, 2, 3 - テトラシアノプロパン（TCP）、テトラシアノエチレン（TCE）、フマロニトリル（FN）、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン（TCQ）、シクロペンタンカルボニトリル（CPCN）、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリル（CHCN）および 1, 3 - ビス（ジシアノメチリデン）インダン（BCMI）を用いた。

【 0 2 5 5 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

第 1 不飽和化合物の含有量=1.5 重量%, 第 2 不飽和化合物の含有量=0.2 重量%

	第 1 不飽和化合物	第 2 不飽和化合物	添加剤			容量維持率 (%)
	種類	種類	分類	種類	含有量 (重量%)	
実施例 4-1	式(1-1)	式(5-1)	ニトリル化合物	ON	0.5	75
実施例 4-2				BN	0.5	74
実施例 4-3				PN	0.5	73
実施例 4-4				SN	0.5	74
実施例 4-5				GN	0.5	73
実施例 4-6				AN	0.5	72
実施例 4-7				SBN	0.5	75
実施例 4-8				HCN	0.5	75
実施例 4-9				OPN	0.5	73
実施例 4-10				BPN	0.5	72
実施例 4-11				EGPN	0.5	74
実施例 4-12				TCP	0.5	73
実施例 4-13				TCE	0.5	72
実施例 4-14				FN	0.5	72
実施例 4-15				TCQ	0.5	73
実施例 4-16				CPCN	0.5	75
実施例 4-17				CHCN	0.5	74
実施例 4-18				BCMI	0.5	72

【 0 2 5 6 】

表 6 に示したように、電解液がニトリル化合物を含んでいる場合（実施例 4 - 1 ~ 4 - 1 8 ）には、容量維持率がより増加した。

【 0 2 5 7 】

< 実施例 5 - 1 ~ 5 - 1 5 >

表 7 に示したように、溶媒の組成を変更したことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【 0 2 5 8 】

溶媒の種類、各溶媒の混合比（含有量（重量％））および割合 R（重量％）は、表 7 に示した通りである。ここでは、新たに、高誘電率溶媒（環状炭酸エステル）として炭酸プロピレン（PC）と、低誘電率溶媒（鎖状炭酸エステル）である炭酸エチルメチル（EMC）および炭酸ジエチル（DEC）と、低誘電率溶媒（鎖状カルボン酸エステル）であるプロピオン酸プロピル（PrPr）とを用いた。この場合には、溶媒の種類および各溶媒の混合比のそれぞれを変化させることにより、割合 R を変化させた。

【 0 2 5 9 】

10

20

30

40

50

ここでは、電池特性として、サイクル特性（容量維持率）だけでなく、追加充放電特性も評価した。

【0260】

追加充放電特性を調べる場合には、最初に、上記したサイクル特性を調べた場合と同様の手順を用いて、二次電池を繰り返して充放電させることにより、100サイクル目の放電容量を測定した。

【0261】

続いて、同環境中（温度 = 50 ）において二次電池を充電させたのち、その充電状態の二次電池を静置（静置時間 = 3時間）した。充電条件は、1サイクル目の充放電条件と同様にした。続いて、低温環境中（温度 = -20 ）において充電状態の二次電池を静置（静置時間 = 3時間）することにより、その充電状態の二次電池を内部まで十分に冷却した。

10

【0262】

続いて、同環境中（温度 = -20 ）において二次電池を放電させることにより、放電容量（101サイクル目の放電容量）を測定した。放電条件は、1サイクル目の放電条件と同様にした。

【0263】

最後に、追加維持率（%） = （101サイクル目の放電容量 / 100サイクル目の放電容量） × 100 という計算式に基づいて、追加充放電特性を評価するための指標である追加維持率を算出した。

20

【0264】

30

40

50

【表 7】

表 7 第 1 不飽和化合物(式(1-1))の含有量=1.5 重量%, 第 2 不飽和化合物(式(5-1))の含有量=0.2 重量%

	ラクトン		環状炭酸エステル		鎖状炭酸エステル		鎖状カルボン酸エステル		割合 R (重量%)	容量維持率 (%)	追加維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			
実施例 1-1	GBL	10	EC	10	DMC	80	—	—	50	69	98
実施例 5-1	—	—	EC	20	DMC	80	—	—	0	71	94
実施例 5-2	GBL	4	EC	16	DMC	80	—	—	20	70	95
実施例 5-3	GBL	6	EC	14	DMC	80	—	—	30	70	97
実施例 5-4	GBL	20	—	—	DMC	80	—	—	100	67	98
実施例 5-5	GBL	15	EC	15	EMC+DEC	35+35	—	—	50	68	98
実施例 5-6	GBL	15	EC	15	DEC	35	PrPr	35	50	67	97
実施例 5-7	—	—	EC	30	EMC+DEC	35+35	—	—	0	70	94
実施例 5-8	GBL	6	EC	24	EMC+DEC	35+35	—	—	20	70	95
実施例 5-9	GBL	9	EC	21	EMC+DEC	35+35	—	—	30	69	97
実施例 5-10	GBL	30	—	—	EMC+DEC	35+35	—	—	100	68	98
実施例 5-11	GBL	40	—	—	EMC+DEC	20+20	PrPr	20	100	67	98
実施例 5-12	—	—	EC+PC	20+20	EMC+DEC	20+20	PrPr	20	0	69	94
実施例 5-13	GBL	20	EC+PC	10+10	EMC+DEC	20+20	PrPr	20	50	67	97
実施例 5-14	—	—	EC+PC	50+50	—	—	—	—	0	70	93
実施例 5-15	GBL	30	EC+PC	35+35	—	—	—	—	30	68	98

10

20

30

40

【 0 2 6 5 】

表 7 に示したように、溶媒の組成を変更しても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいると、高い容量維持率が増加した。この場合には、特に、割合 R が 3 0 % ~ 1 0 0 % であると（実施例 1 - 1 など）、追加維持率も増加した。

【 0 2 6 6 】

[まとめ]

表 1 ~ 表 7 に示した結果から、電解液が第 1 不飽和化合物および第 2 不飽和化合物の双方を含んでいると、高い容量維持率が得られた。よって、二次電池において優れたサイク

50

ル特性が得られた。

【0267】

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。

【0268】

二次電池の電池構造がラミネートフィルム型である場合に関して説明したが、その電池構造の種類は、特に限定されない。具体的には、電池構造は、円筒型、角型、コイン型およびボタン型などでもよい。

【0269】

また、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明したが、その素子構造の種類は、特に限定されない。具体的には、素子構造は、電極（正極および負極）が積層された積層型および電極（正極および負極）がジグザグに折り畳まれた九十九折り型などでもよい。

【0270】

さらに、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質の種類は、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。

【0271】

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。

10

20

30

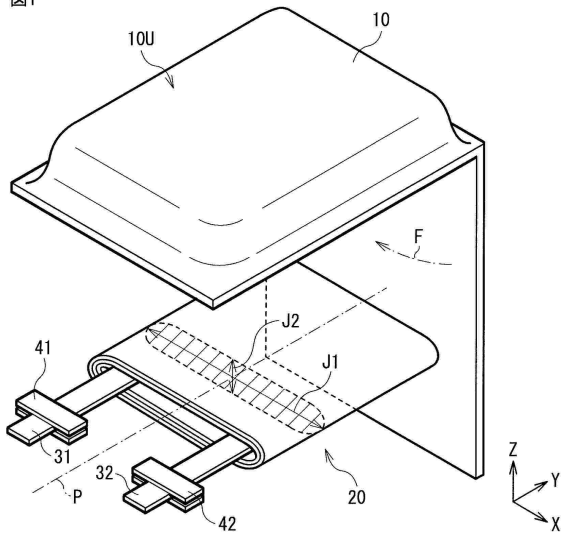
40

50

【図面】

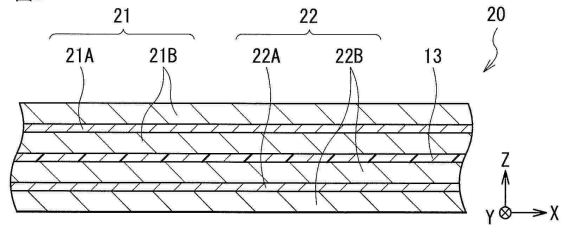
【図 1】

図1



【図 2】

図2

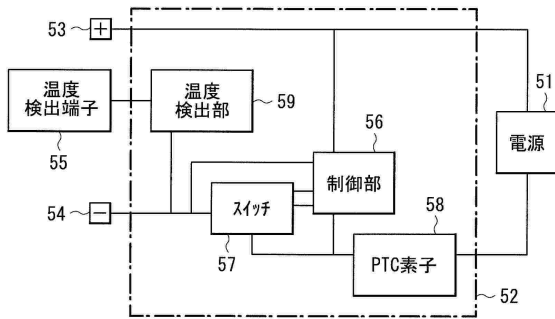


10

20

【図 3】

図3



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-89457(JP,A)
特開2011-49153(JP,A)
特開2009-99595(JP,A)
特開2017-174543(JP,A)
特開2014-26886(JP,A)
国際公開第2006/134653(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/05-0587
H01G 11/00-86
CAplus/REGISTRY(STN)