

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190050 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000259

(22) 国際出願日: 2024年1月10日(10.01.2024)

(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 2023-042221 2023年3月16日(16.03.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 井原 将之 (IHARA Masayuki);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番
1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所
(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE);

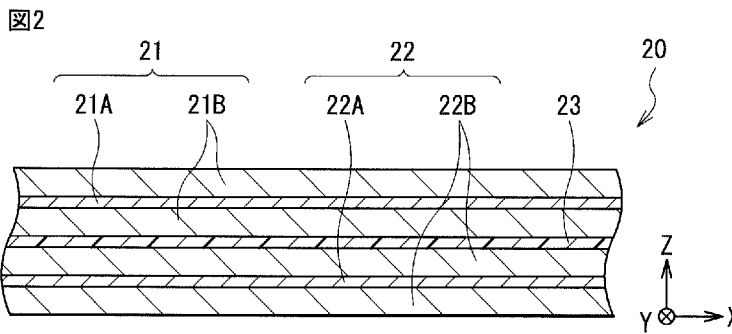
〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 8 番 1
号 虎ノ門ダイビルイースト Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用電解液および二次電池



(57) Abstract: Provided is a secondary battery with which it is possible to attain excellent battery characteristics. This secondary battery comprises: a positive electrode; a negative electrode; and an electrolyte including an electrolytic salt and chloride ions. The electrolyte salt contains imide anions. The imide anions include at least one of first imide anions represented by formula (1), second imide anions represented by formula (2), third imide anions represented by formula (3), or fourth imide anions represented by formula (4). The content of chlorine ions in the electrolyte is 5000 ppm by weight or less.

(57) 要約: 優れた電池特性を得ることが可能である二次電池を提供する。二次電池は、正極と、負極と、電解質塩および塩素イオンを含む電解液とを備える。電解質塩は、イミドアニオンを含み、そのイミドアニオンは、式(1)により表される第1イミドアニオン、式(2)により表される第2イミドアニオン、式(3)により表される第3イミドアニオンおよび式(4)により表される第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含む。電解液における塩素イオンの含有量は、5000重量ppm以下である。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：二次電池用電解液および二次電池

技術分野

[0001] 本技術は、二次電池用電解液および二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度が得られる電源として二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解液（二次電池用電解液）を備えており、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

[0003] 具体的には、電解液が $R_F^1-S(=O)_2-NH-S(=O)_2-NH-S(=O)_2-R_F^2$ で表されるイミド化合物を含んでいる（例えば、特許文献1参照。）。また、電解液の電解質塩が $F-S(=O)_2-N^--C(=O)-N^--S(=O)_2-F$ または $F-S(=O)_2-N^--S(=O)_2-C_6H_4-S(=O)_2-N^--S(=O)_2-F$ で表されるイミドアニオンを含んでいる（例えば、非特許文献1，2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：中国特許第102786443号明細書

非特許文献

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

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

発明の概要

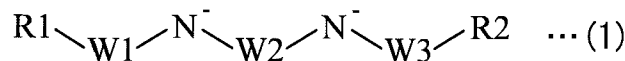
[0006] 二次電池の構成に関する様々な検討がなされているが、その二次電池の電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

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

[0008] 本技術の一実施形態の二次電池用電解液は、電解質塩および塩素イオンを含むものである。電解質塩は、イミドアニオンを含み、そのイミドアニオンは、式(1)により表される第1イミドアニオン、式(2)により表される第2イミドアニオン、式(3)により表される第3イミドアニオンおよび式(4)により表される第4イミドアニオンのうちの少なくとも1種を含む。塩素イオンの含有量は、5000重量ppm以下である。

[0009] [化1]

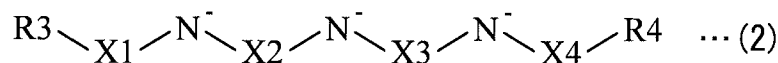
化1



(R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W1、W2およびW3のそれぞれは、カルボニル基(>C=O)、スルフィニル基(>S=O)およびスルホニル基(>S(=O)₂)のうちのいずれかである。)

[0010] [化2]

化2

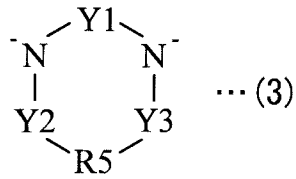


(R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X1、X2、X3およびX4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[0011]

[化3]

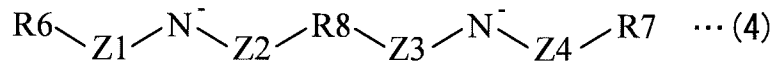
化3



(R5は、フッ素化アルキレン基である。Y1、Y2およびY3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[0012] [化4]

化4



(R6およびR7のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z1、Z2、Z3およびZ4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[0013] 本技術の一実施形態の二次電池は、正極と、負極と、電解液とを備え、その電解液が上記した本技術の一実施形態の二次電池用電解液の構成と同様の構成を有するものである。

[0014] 本技術の一実施形態の二次電池用電解液または二次電池によれば、その二次電池用電解液が電解質塩および塩素イオンを含んでおり、その電解質塩がイミドアニオンを含んでおり、そのイミドアニオンが第1イミドアニオン、第2イミドアニオン、第3イミドアニオンおよび第4イミドアニオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その塩素イオンの含有量が5000重量ppm以下であるので、優れた電池特性を得ることができる。

。

[0015] なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちのいずれの効果でもよい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、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2は、図1に示した電池素子の構成を表す断面図である。

[図3]図3は、二次電池の適用例の構成を表すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1. 二次電池用電解液
 - 1-1. 構成
 - 1-2. 製造方法
 - 1-3. 作用および効果
2. 二次電池
 - 2-1. 構成
 - 2-2. 動作
 - 2-3. 製造方法
 - 2-4. 作用および効果
3. 変形例
4. 二次電池の用途

[0018] <1. 二次電池用電解液>

まず、本技術の一実施形態の二次電池用電解液（以下、単に「電解液」と呼称する。）に関して説明する。

[0019] <1-1. 構成>

電解液は、電気化学デバイスである二次電池に用いられる液状の電解質である。ただし、電解液は、他の電気化学デバイスに用いられてもよい。他の

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

[0020] この電解液は、電解質塩および塩素イオン (Cl⁻) を含んでいる。より具体的には、電解液は、さらに、電解質塩を分散 (電離) させる溶媒を含んでいる。

[0021] [電解質塩]

電解質塩は、溶媒中において電離する化合物であり、アニオンおよびカチオンを含んでいる。

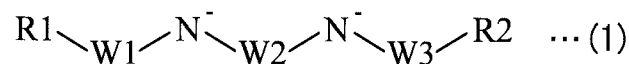
[0022] (アニオン)

アニオンは、イミドアニオンを含んでいる。具体的には、イミドアニオンは、式 (1) により表される第1イミドアニオン、式 (2) により表される第2イミドアニオン、式 (3) により表される第3イミドアニオンおよび式 (4) により表される第4イミドアニオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。すなわち、電解質塩は、アニオンとして1イミドアニオンを含んでいる。

[0023] ただし、第1イミドアニオンの種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。このように種類が1種類でも2種類以上でもよいことは、第2イミドアニオン、第3イミドアニオンおよび第4イミドアニオンのそれぞれに関しても同様である。

[0024] [化5]

化5

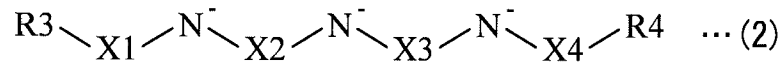


(R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W1、W2およびW3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[0025]

[化6]

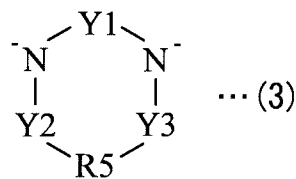
化6



(R3およびR4のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうち
のいずれかである。X1、X2、X3およびX4のそれぞれは、カルボニル
基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちいずれかである。)

[0026] [化7]

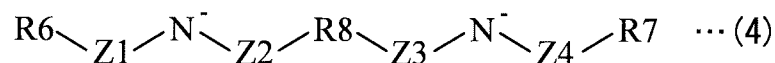
化7



(R5は、フッ素化アルキレン基である。Y1、Y2およびY3のそれぞれ
は、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちいずれか
である。)

[0027] [化8]

化8



(R6およびR7のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうち
のいずれかである。R8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキ
レン基およびフッ素化フェニレン基のうちいずれかである。Z1、Z2、
Z3およびZ4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホ
ニル基のうちいずれかである。)

[0028] アニオンがイミドアニオンを含んでいる理由は、以下で説明する通りであ
る。第1に、電解液を用いた二次電池の充放電時において、電解質塩に由来

する良質な被膜が正極および負極のそれぞれの表面に形成されるため、その正極および負極のそれぞれの表面における電解液の分解反応が抑制される。この場合には、特に、溶媒の分解反応が抑制される。第2に、上記した被膜を利用して、正極および負極のそれぞれの表面近傍においてカチオンの移動速度が向上する。第3に、電解液の液中においてもカチオンの移動速度が向上する。

[0029] (第1イミドアニオン)

第1イミドアニオンは、式(1)に示したように、2個の窒素原子(N)および3個の官能基(W1~W3)を含む鎖状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

[0030] R1およびR2のそれぞれは、フッ素基(-F)およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。これにより、R1およびR2のそれぞれは、水素基(-H)およびアルキル基などではない。なお、R1およびR2のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。

[0031] フッ素化アルキル基は、アルキル基のうちの1個または2個以上の水素基(-H)がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキル基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

[0032] フッ素化アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1~10である。第1イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

[0033] フッ素化アルキル基の具体例は、パーフルオロメチル基(-CF₃)およびパーフルオロエチル基(-C₂F₅)などである。

[0034] W1~W3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、W1~W3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、W1~W3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

[0035] (第2イミドアニオン)

第2イミドアニオンは、式(2)に示したように、3個の窒素原子および4個の官能基(X1~X4)を含む鎖状のアニオン(3価のマイナスイオン)である。

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

[0037] X1~X4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、X1~X4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、X1~X4のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、X1~X4のうちの任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

[0038] (第3イミドアニオン)

第3イミドアニオンは、式(3)に示したように、2個の窒素原子、3個の官能基(Y1~Y3)および1個の接続基(R5)を含む環状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

[0039] R5であるフッ素化アルキレン基は、アルキレン基のうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。ただし、フッ素化アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。

[0040] フッ素化アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1~10である。第3イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。

[0041] フッ素化アルキレン基の具体例は、パーフルオロメチレン基(-CF₂-)およびパーフルオロエチレン基(-C₂F₄-)などである。

[0042] Y1~Y3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Y1~Y3のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Y1~Y3のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよい。

[0043] (第4イミドアニオン)

第4イミドアニオンは、式(4)に示したように、2個の窒素原子、4個の官能基(Z1~Z4)および1個の接続基(R8)を含む鎖状のアニオン(2価のマイナスイオン)である。

[0044] R6およびR7のそれぞれに関する詳細は、R1およびR2のそれぞれに関する詳細と同様である。

[0045] R8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。

[0046] アルキレン基は、直鎖状でもよいし、1本または2本以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、具体的には、1~10である。第4イミドアニオンを含む電解質塩の溶解性および電離性が向上するからである。アルキレン基の具体例は、メチレン基(-CH₂-)、エチレン基(-C₂H₄-)およびプロピレン基(-C₃H₆-)などである。

[0047] R8であるフッ素化アルキレン基に関する詳細は、R5であるフッ素化アルキレン基に関する詳細と同様である。

[0048] フッ素化フェニレン基は、フェニレン基のうちの1個または2個以上の水素基がフッ素基により置換された基である。フッ素化フェニレン基の具体例は、モノフルオロフェニレン基(-C₆H₅F-)などである。

[0049] Z1~Z4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、Z1~Z4のそれぞれは、互いに同じ基でもよいし、互いに異なる基でもよい。もちろん、Z1~Z4のうちの任意の2つだけが互いに同じ基でもよいし、Z1~Z4のうちの任意の3つだけが互いに同じ基でもよい。

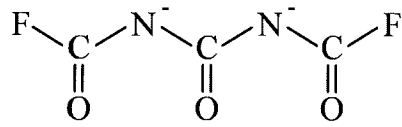
[0050] (アニオンの具体例)

第1イミドアニオンの具体例は、式(1-1)~式(1-30)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

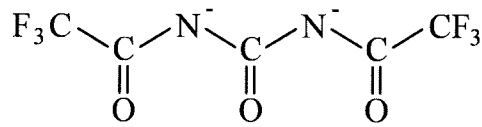
[0051]

[化9]

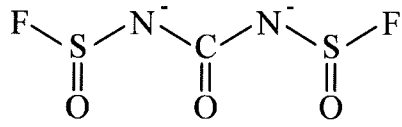
化9



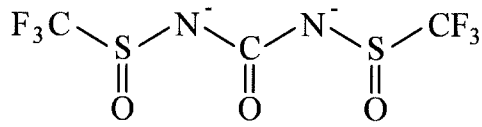
(1-1)



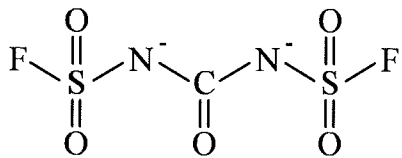
(1-2)



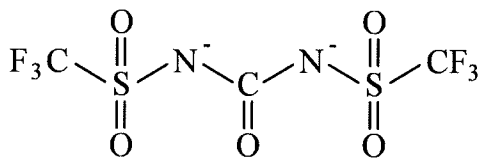
(1-3)



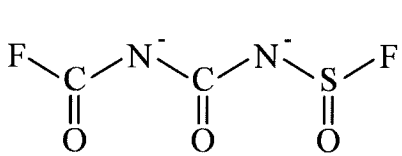
(1-4)



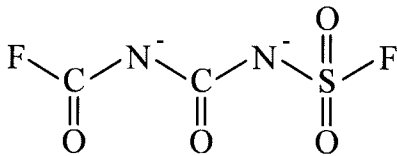
(1-5)



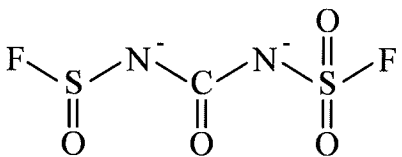
(1-6)



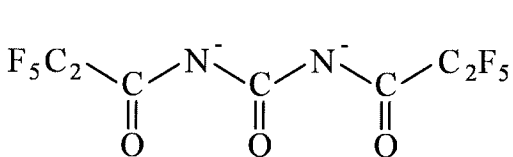
(1-7)



(1-8)



(1-9)

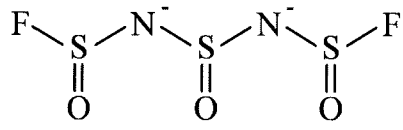


(1-10)

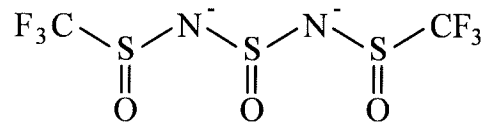
[0052]

[化10]

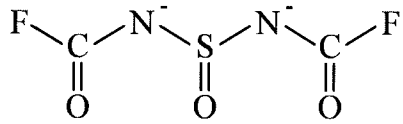
化10



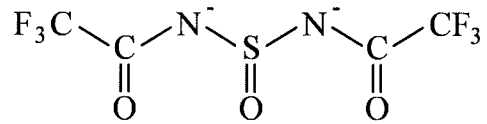
(1-11)



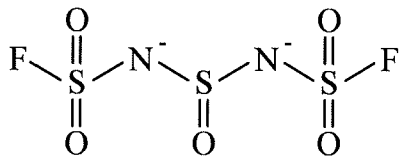
(1-12)



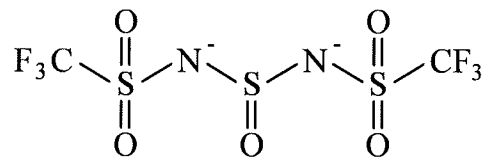
(1-13)



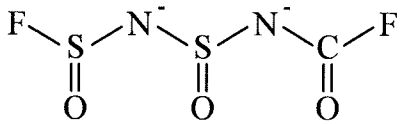
(1-14)



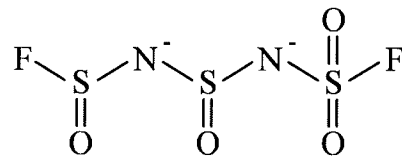
(1-15)



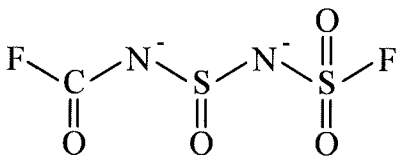
(1-16)



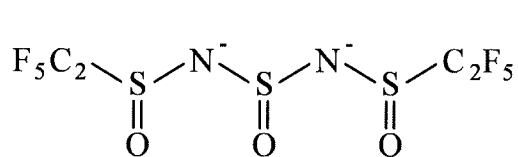
(1-17)



(1-18)



(1-19)

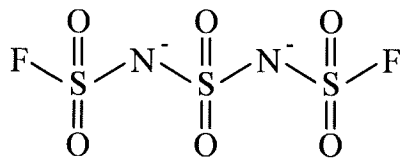


(1-20)

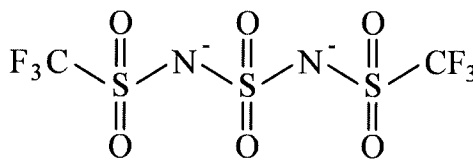
[0053]

[化11]

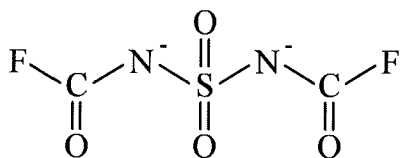
化11



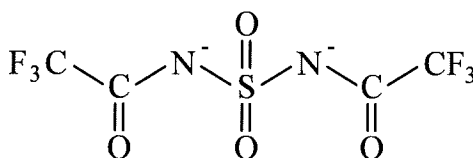
(1-21)



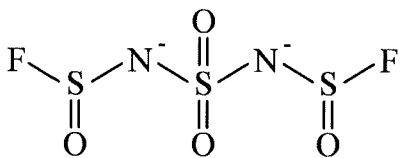
(1-22)



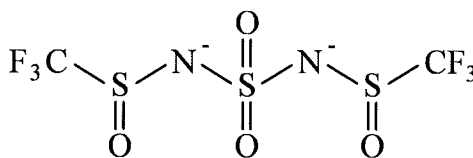
(1-23)



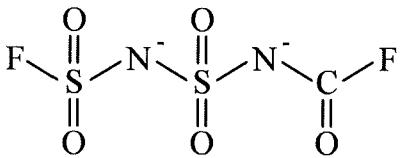
(1-24)



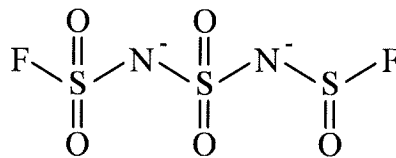
(1-25)



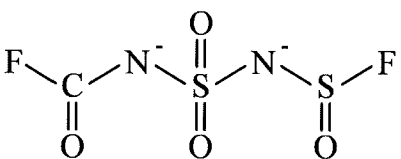
(1-26)



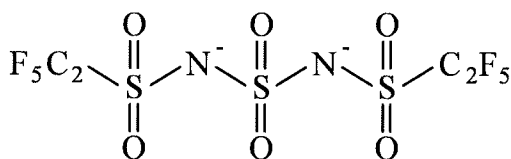
(1-27)



(1-28)



(1-29)



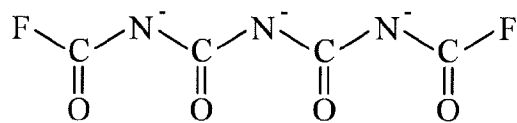
(1-30)

[0054] 第2イミドアニオンの具体例は、式(2-1)～式(2-22)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

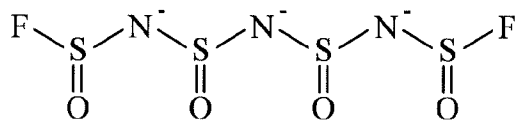
[0055]

[化12]

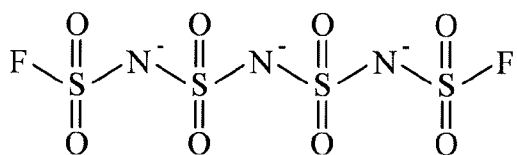
化12



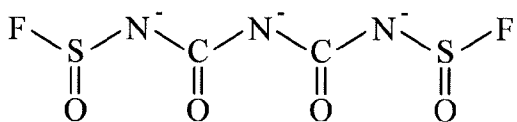
(2-1)



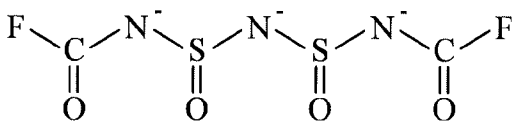
(2-3)



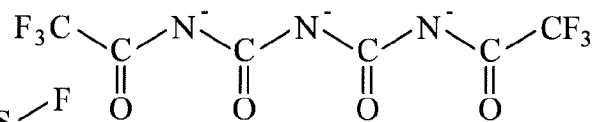
(2-5)



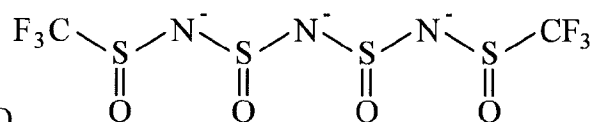
(2-7)



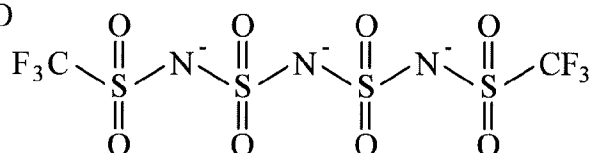
(2-9)



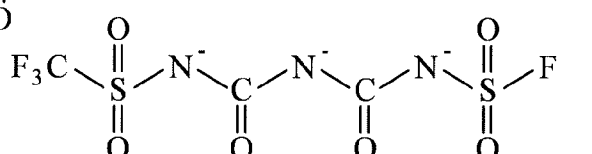
(2-2)



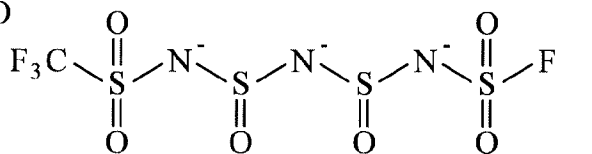
(2-4)



(2-6)



(2-8)

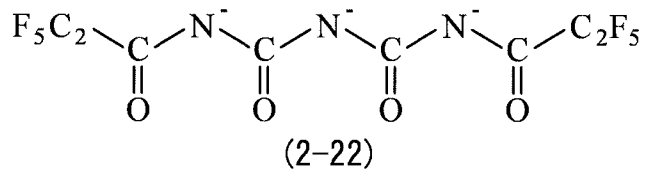
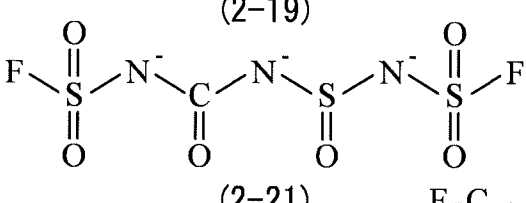
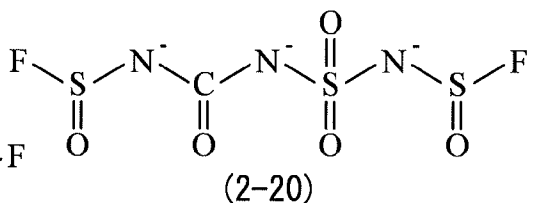
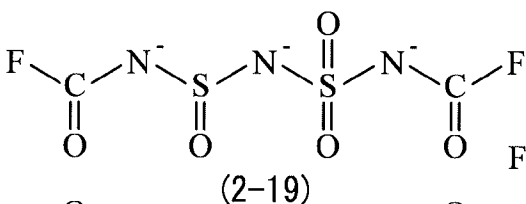
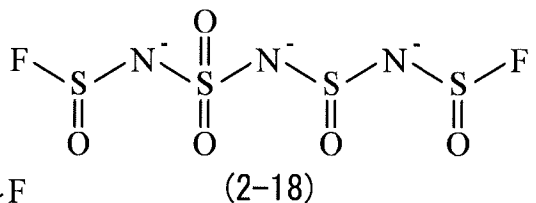
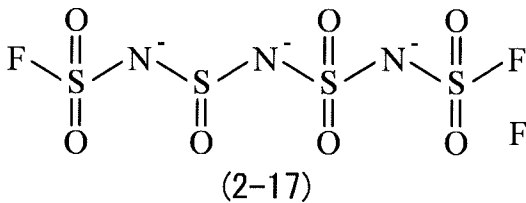
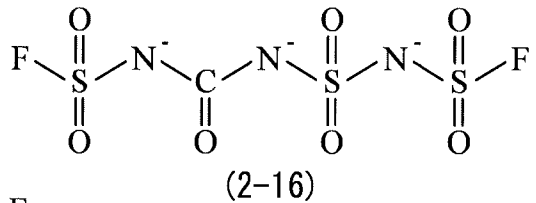
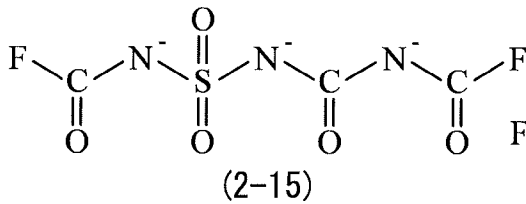
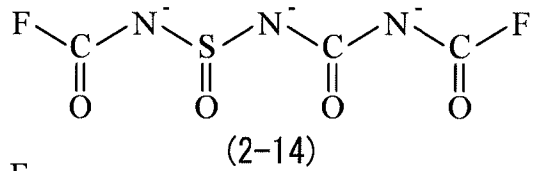
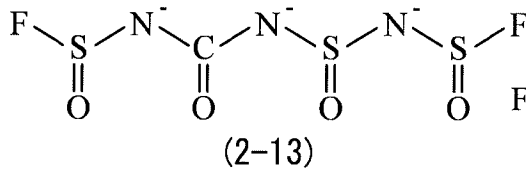
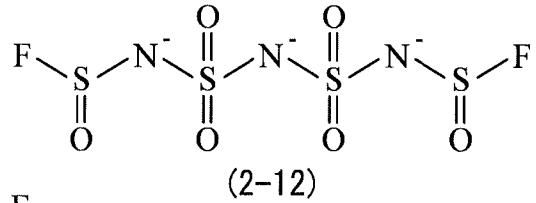
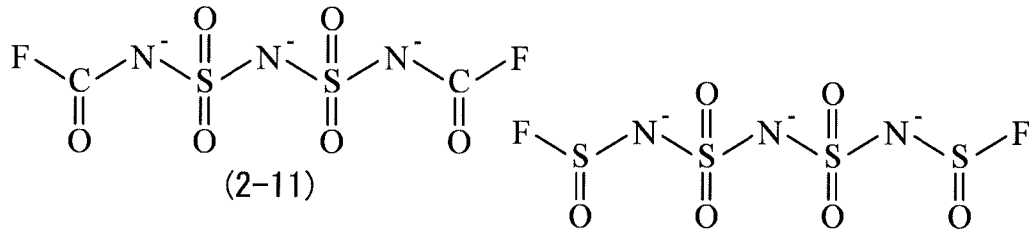


(2-10)

[0056]

[化13]

化13

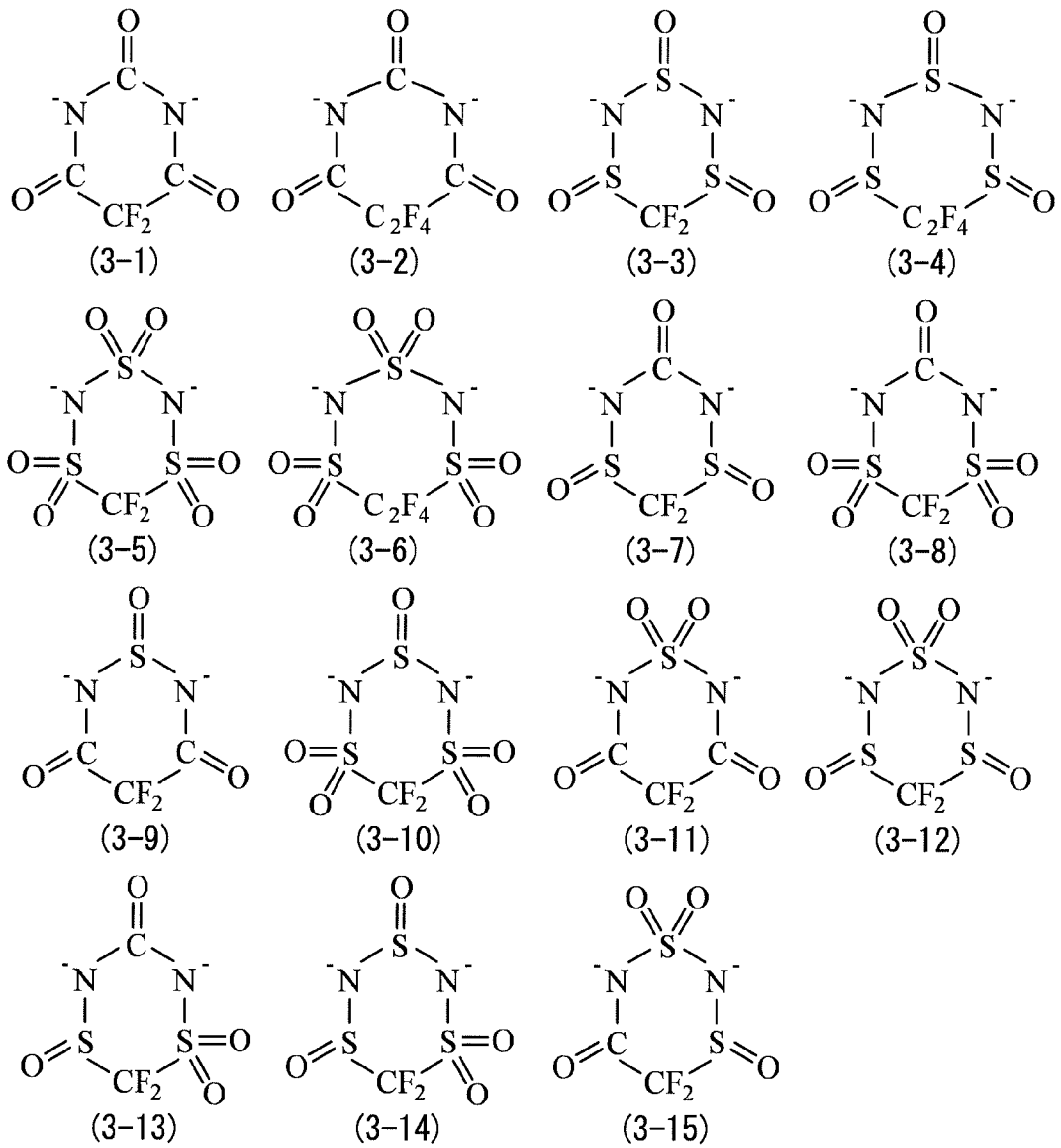


[0057] 第3イミドアニオンの具体例は、式(3-1)～式(3-15)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

[0058]

[化14]

化14

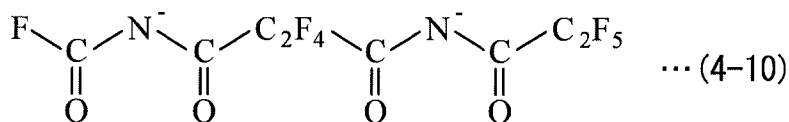
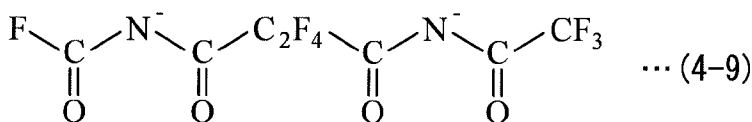
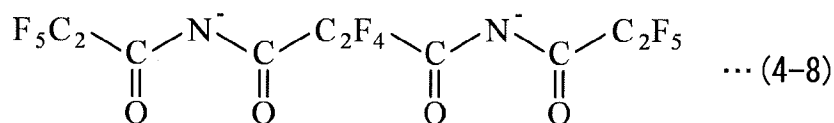
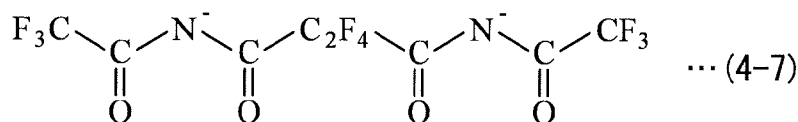
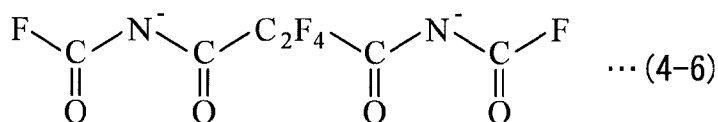
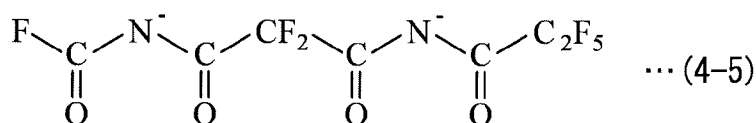
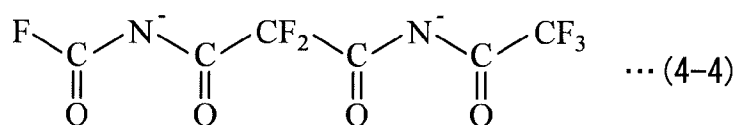
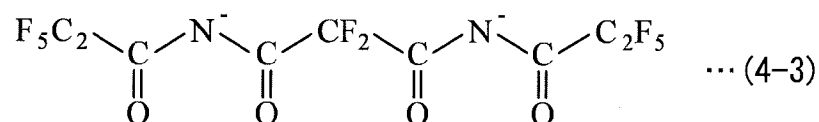
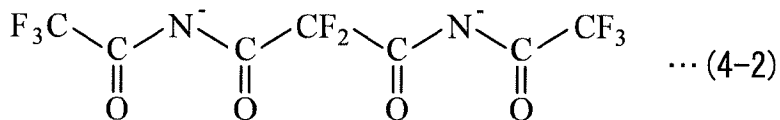
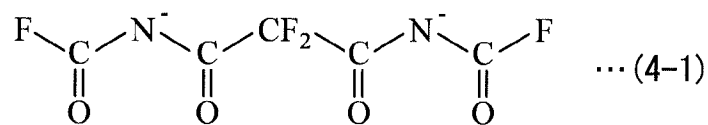


[0059] 第4イミドアニオンの具体例は、式(4-1)～式(4-65)のそれぞれで表されるアニオンなどである。

[0060]

[化15]

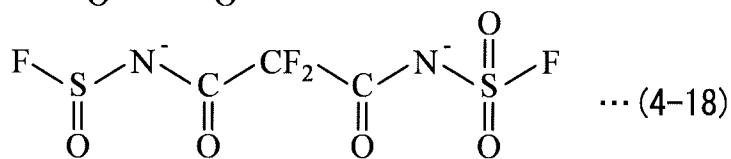
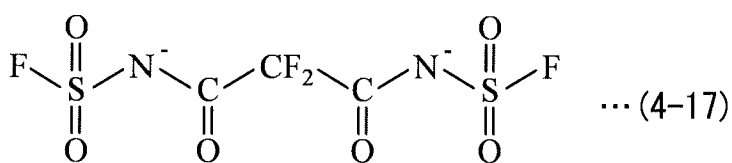
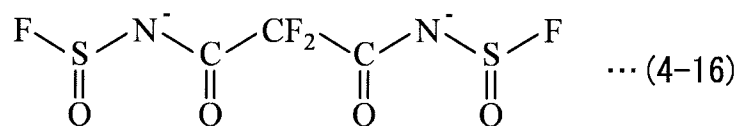
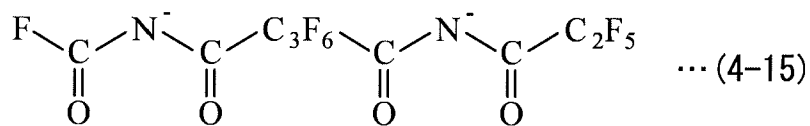
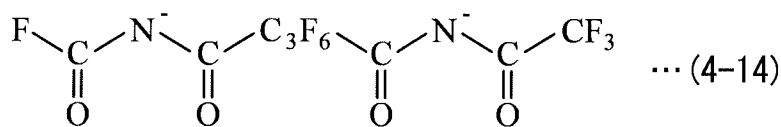
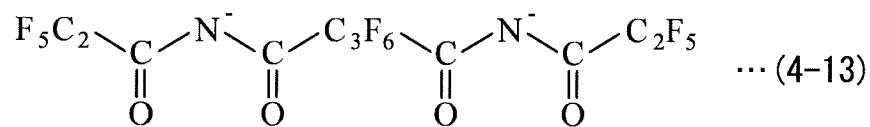
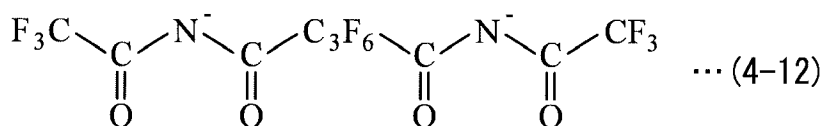
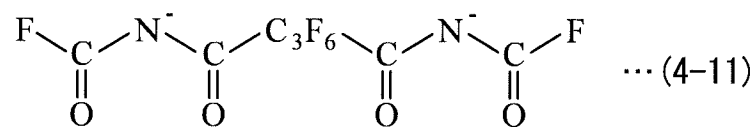
化15



[0061]

[化16]

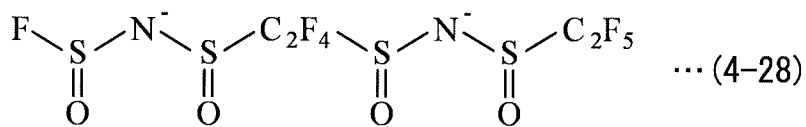
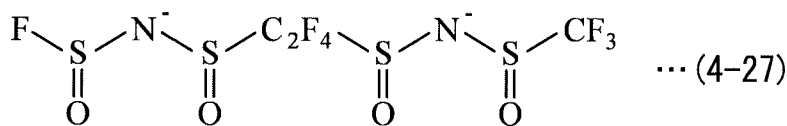
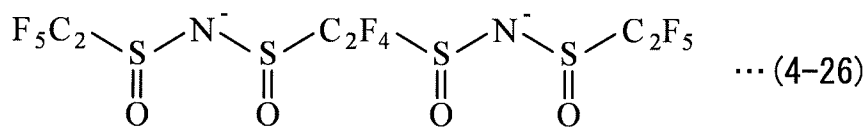
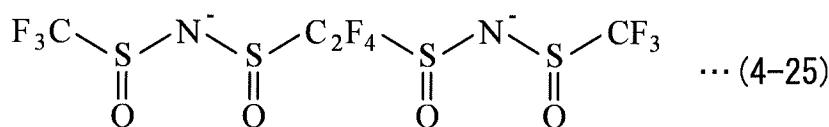
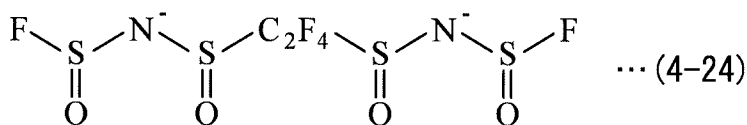
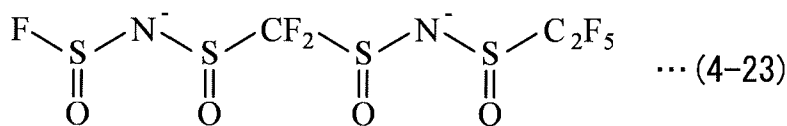
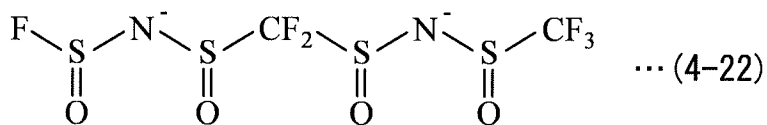
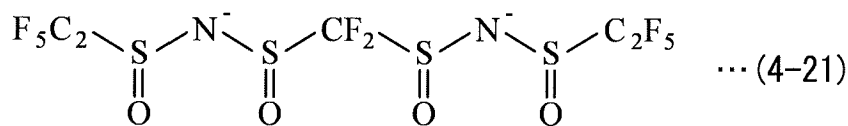
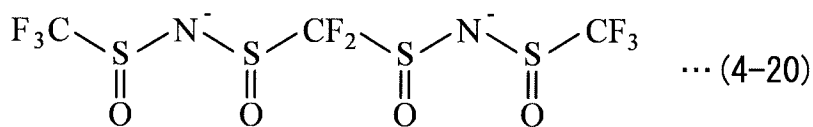
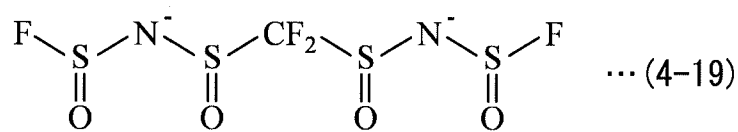
化16



[0062]

[化17]

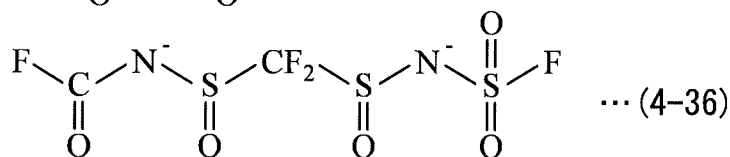
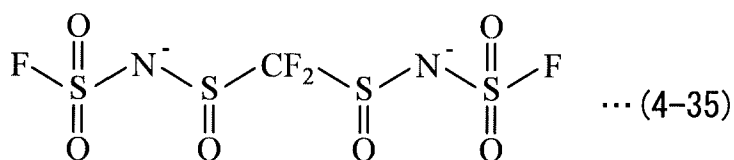
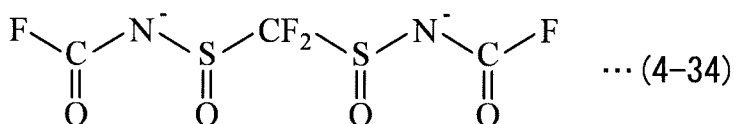
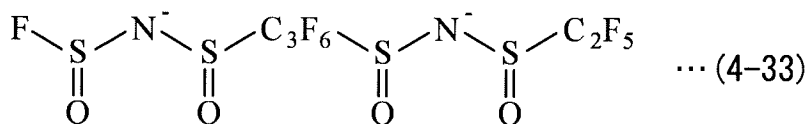
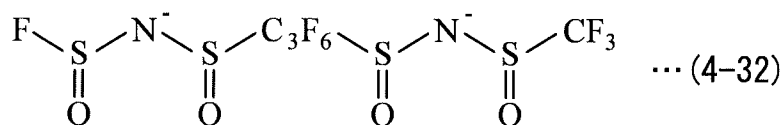
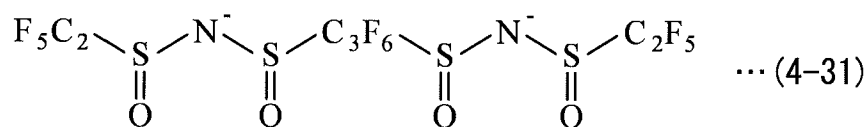
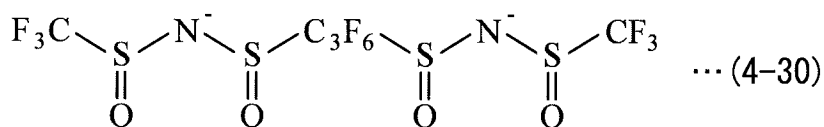
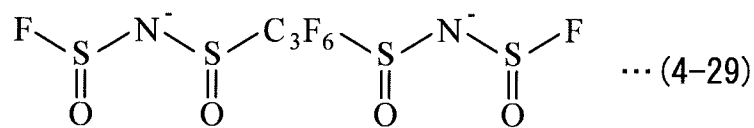
化17



[0063]

[化18]

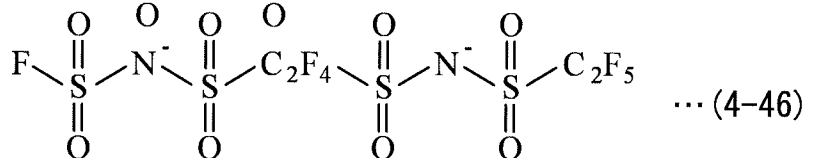
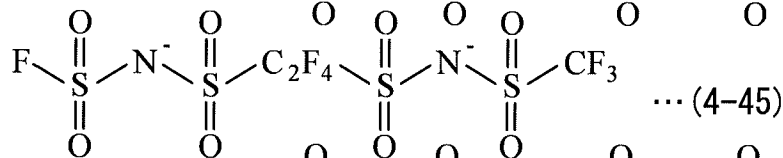
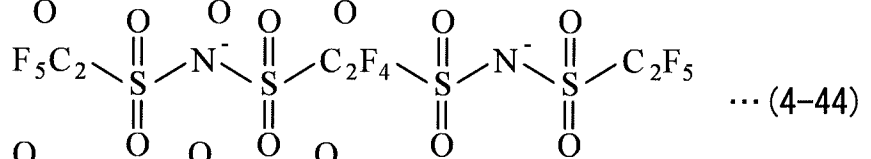
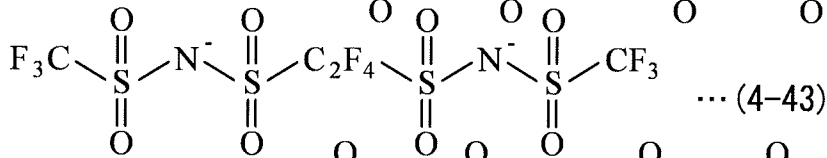
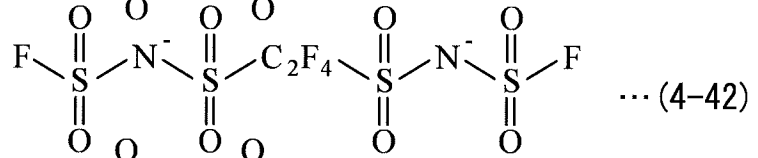
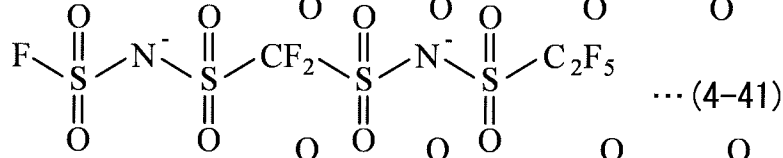
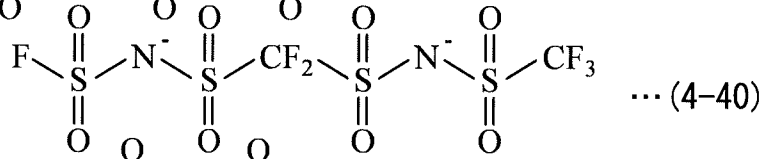
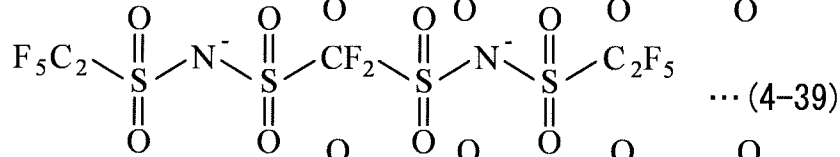
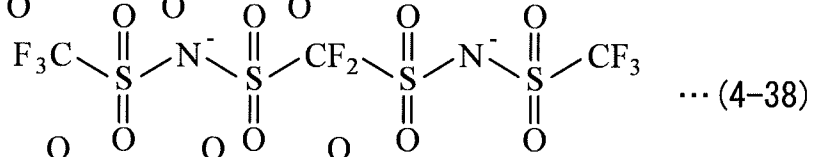
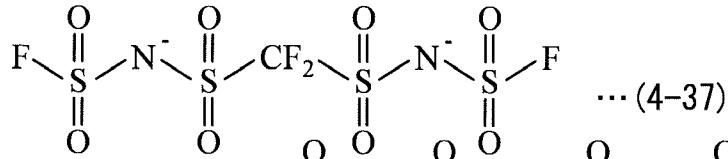
化18



[0064]

[化19]

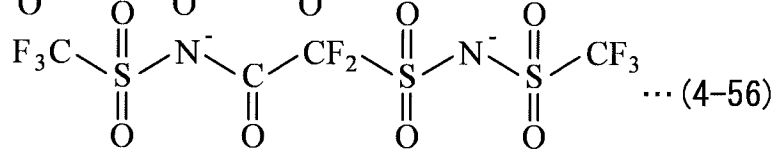
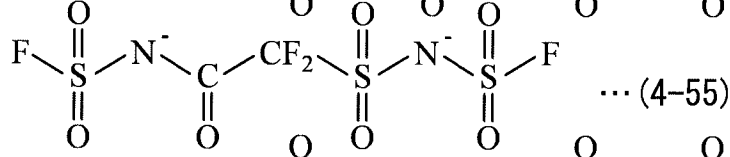
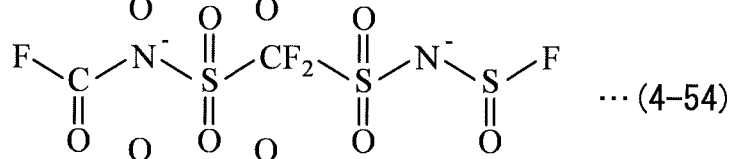
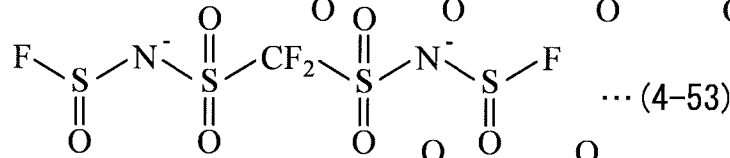
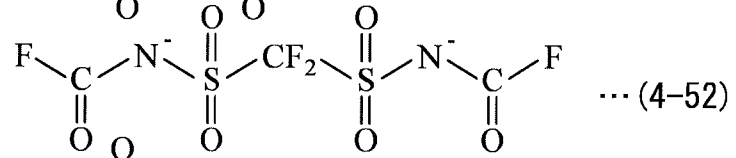
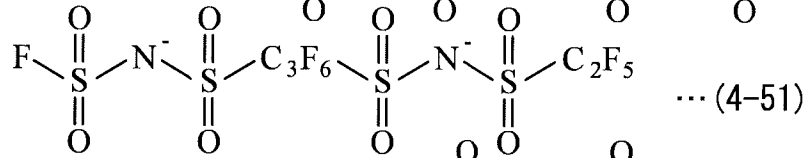
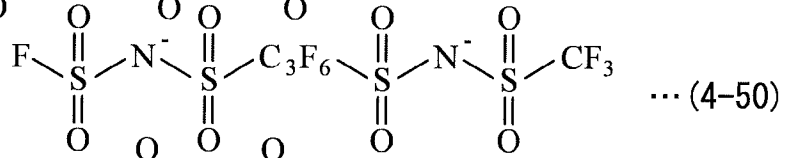
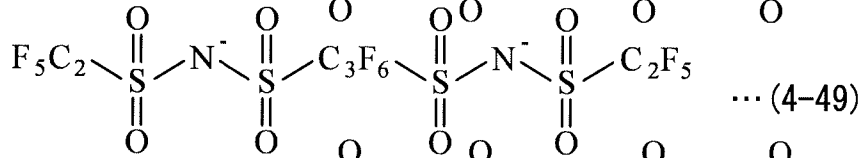
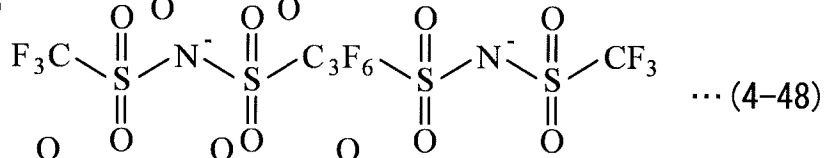
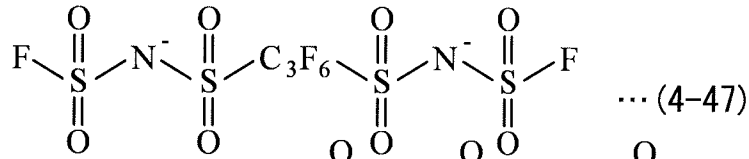
化19



[0065]

[化20]

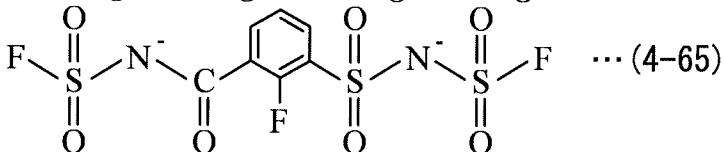
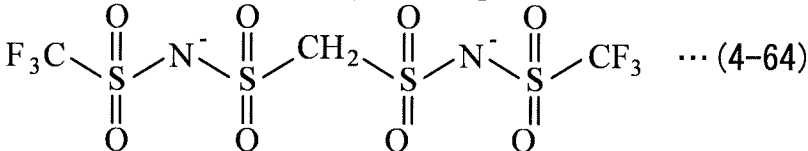
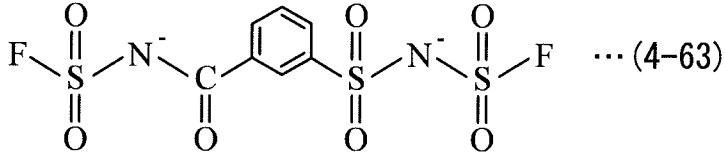
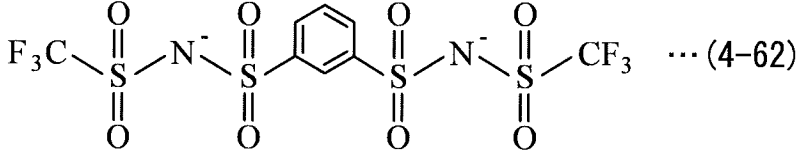
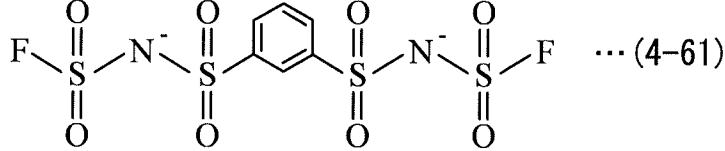
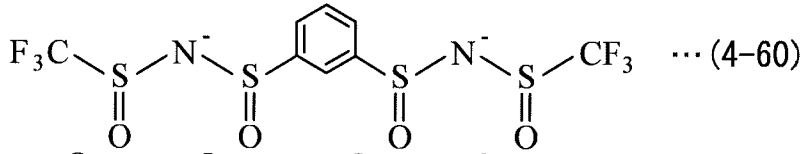
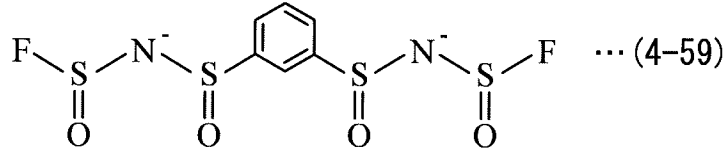
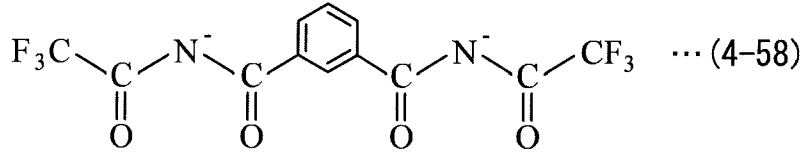
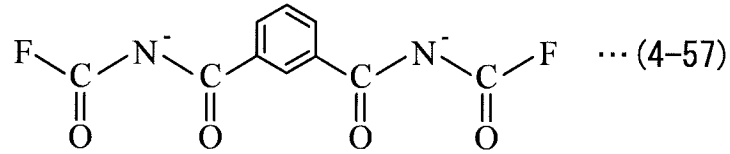
化20



[0066]

[化21]

化21



[0067] (カチオン)

カチオンの種類は、特に限定されない。具体的には、カチオンは、軽金属イオンのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。すなわち、電解質塩は、カチオンとして軽金属イオンを含んでいる。高い電圧が得られ

るからである。

[0068] 軽金属イオンの種類は、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンなどである。アルカリ金属イオンの具体例は、リチウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンなどである。アルカリ土類金属イオンの具体例は、ベリリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンなどである。その他、軽金属イオンは、アルミニウムイオンなどでもよい。

[0069] 中でも、軽金属イオンは、リチウムイオンを含んでいることが好ましい。十分に高い電圧が得られるからである。

[0070] (含有量)

電解液における電解質塩の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。中でも、電解液における電解質塩の含有量は、 $0.2 \text{ mol/kg} \sim 2 \text{ mol/kg}$ であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。ここで説明する「電解質塩の含有量」とは、溶媒に対する電解質塩の含有量である。

[0071] 電解液における電解質塩の含有量を測定する場合には、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法、核磁気共鳴分光法 (NMR) およびガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) などの分析方法のうちのいずれか1種類または2種類以上を用いて電解液を分析する。これにより、溶媒の重量および電解質塩の重量のそれぞれが特定されるため、その電解質塩の含有量が算出される。

[0072] [塩素イオン]

塩素イオンは、主に、以下で説明する理由により、電解液に含まれている。

[0073] 第1に、イミドアニオンを含んでいる電解質塩などの合成過程において塩素イオンが発生するため、その塩素イオンが電解液に混入する。一例を挙げると、イミドアニオンを含んでいる電解質塩の合成過程において脱水縮合反応が進行した場合には、塩化チオニル (SOCl_2) などに由来する塩素イオ

ンが発生する。

[0074] 第2に、イミドアニオンを含んでいる電解質塩などに塩素イオンが元々含まれているため、その塩素イオンが電解液に混入する。この場合には、イミドアニオンを含んでいる電解質塩などが塩素を構成元素として含んでいるため、塩素イオンが発生する。

[0075] 第3に、電解液を用いた二次電池の充放電時において、その電解液の分解反応などに起因して塩素イオンが発生するため、その塩素イオンが電解液に混入する。この場合には、上記したように、イミドアニオンを含んでいる電解質塩などが塩素を構成元素として含んでいるため、塩素イオンが発生すると共に、電解液に塩素イオンが混入しているため、その塩素イオンが発生する。

[0076] ただし、塩素イオンは、上記以外の理由により、電解液に含まれていてもよい。

[0077] ここで、電解液における塩素イオンの含有量は、5000重量ppm以下であり、より具体的には、0重量ppm～5000重量ppmである。電解液の化学的安定性が向上するため、その電解液の分解反応が抑制されるからである。

[0078] 詳細には、塩素イオンは、電解液の化学的安定性に影響を及ぼす。この場合には、塩素イオンの含有量が5000重量ppmよりも多いと、電解液の化学的安定性が低下するため、その電解液を用いた二次電池の充放電時において電解液が分解されやすくなる。これに対して、塩素イオンの含有量が5000重量ppm以下であると、電解液の化学的安定性が向上するため、その電解液を用いた二次電池の充放電時において電解液が分解されにくくなる。

[0079] 中でも、電解液における塩素イオンの含有量は、100重量ppm以下、より具体的には0重量ppm～100重量ppmであることがより好ましく、50重量ppm以下、より具体的には0重量ppm～50重量ppmであることがさらに好ましく、30重量ppm以下、より具体的には0重量pp

m～30重量ppmであることが特に好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

[0080] 電解液における塩素イオンの含有量を測定する場合には、イオンクロマトグラフィ法などの分析方法を用いて電解液を分析する。これにより、塩素イオンが分離されると共に、その塩素イオンの含有量が測定される。

[0081] [溶媒]

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

[0082] 炭酸エステル系化合物は、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルなどである。環状炭酸エステルの具体例は、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどである。鎖状炭酸エステルの具体例は、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどである。

[0083] カルボン酸エステル系化合物は、鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状カルボン酸エステルの具体例は、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、トリメチル酢酸エチル、酪酸メチルおよび酪酸エチルなどである。

[0084] ラクトン系化合物は、ラクトンなどである。ラクトンの具体例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンなどである。

[0085] なお、エーテル類は、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサランおよび1, 4-ジオキサンなどでもよい。

[0086] [他の電解質塩]

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

含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

[0087] 他の電解質塩の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム塩などの軽金属塩である。ただし、上記した電解質塩は、ここで説明するリチウム塩から除かれる。

[0088] リチウム塩の具体例は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$)、ジフルオロジ(オキサラト)ホウ酸リチウム ($\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム ($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$)、モノフルオロリン酸リチウム (Li_2PFO_3) およびジフルオロリン酸リチウム (LiPF_2O_2) などである。

[0089] 中でも、他の電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。正極および負極のそれぞれの表面近傍においてカチオンの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンの移動速度が十分に向上するからである。

[0090] [他の溶媒]

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

[0091] 他の溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、不飽和環状炭酸エ

ステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。

[0092] (不飽和環状炭酸エステル)

不飽和環状炭酸エステルは、不飽和炭素結合（炭素間二重結合）を含む環状炭酸エステルである。不飽和炭素結合の数は、特に限定されないため、1個だけでもよいし、2個以上でもよい。不飽和環状炭酸エステルの具体例は、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。

[0093] (フッ素化環状炭酸エステル)

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

[0094] (スルホン酸エステル)

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

[0095] (ジカルボン酸無水物)

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

[0096] (ジスルホン酸無水物)

ジスルホン酸無水物の具体例は、無水エタンジスルホン酸および無水プロパンジスルホン酸などである。

[0097] (硫酸エステル)

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

[0098] (ニトリル化合物)

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

[0099] (イソシアネート化合物)

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

[0100] <1-2. 製造方法>

電解液を製造する場合には、溶媒に電解質塩を投入する。この場合には、溶媒にさらに他の電解質塩を添加してもよいし、溶媒にさらに添加剤を添加してもよい。これにより、溶媒中において電解質塩などが分散または溶解されるため、電解液が調製される。この電解液は、上記した理由により、塩素イオンを含んでいる。

[0101] <1-3. 作用および効果>

この電解液によれば、その電解液が電解質塩および塩素イオンを含んでおり、その電解質塩がイミドアニオンを含んでおり、その電解液における塩素イオンの含有量が5000重量ppm以下である。

- [0102] この場合には、電解質塩がイミドアニオンを含んでいるため、上記したように、電解液を用いた二次電池の充放電時において、その電解質塩に由来する良質な被膜を利用して電解液の分解反応が抑制されると共に、カチオンの移動速度が向上する。
- [0103] しかも、電解液における塩素イオンの含有量が5000重量ppm以下であるため、上記したように、その電解液の化学的安定性が向上する。これにより、電解液を用いた二次電池の充放電時において、その電解液の分解反応がより抑制される。
- [0104] これらのことから、電解液を用いた二次電池の充放電時において、カチオンの移動速度が担保されながら、電解液の分解反応が著しく抑制される。よって、電解液を用いて、優れた電池特性を有する二次電池を実現することができる。
- [0105] 特に、電解質塩がカチオンとして軽金属イオンを含んでいれば、高い電圧が得られるため、より高い効果を得ることができる。この場合には、軽金属イオンがリチウムイオンを含んでいれば、より高い電圧が得られるため、さらに高い効果を得ることができる。
- [0106] また、電解液における電解質塩の含有量が $0.2\text{ mol/kg} \sim 2\text{ mol/kg}$ であれば、高いイオン伝導性が得られるため、より高い効果を得ることができる。
- [0107] また、電解液がさらに他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、カチオンの移動速度がより向上するため、より高い効果を得ることができる。
- [0108] また、電解液がさらに他の溶媒として不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいれば、その電解液の分解反

応が抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0109] <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。

[0110] ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に電解液を備えている。

[0111] 負極の充電容量は、正極の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きいことが好ましい。充電途中において負極の表面に電極反応物質が析出することを抑制するためである。

[0112] 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。アルカリ金属の具体例は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属の具体例は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。

[0113] 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。

[0114] <2-1. 構成>

図1は、二次電池の斜視構成を表している。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。

[0115] 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。

[0116] この二次電池は、図1および図2に示したように、外装フィルム10と、電池素子20と、正極リード31と、負極リード32と、封止フィルム41, 42とを備えている。

[0117] ここで説明する二次電池は、上記したように、電池素子20を内部に収納するための外装部材として、可撓性または柔軟性を有する外装フィルム10

を用いている。よって、図1および図2に示した二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型の二次電池である。

[0118] [外装フィルム]

外装フィルム10は、図1に示したように、電池素子20が内部に収納された状態において封止された袋状の構造を有している。これにより、外装フィルム10は、後述する正極21、負極22およびセパレータ23を収納している。

[0119] ここでは、外装フィルム10は、1枚のフィルム状の部材であり、折り畳み方向Fに折り畳まれている。この外装フィルム10には、電池素子20を収容するための窪み部10U（いわゆる深絞り部）が設けられている。

[0120] 具体的には、外装フィルム10は、融着層、金属層および表面保護層が内側からこの順に積層された3層のラミネートフィルムであり、その外装フィルム10が折り畳まれた状態において、互いに対向する融着層のうちの外周縁部同士が互いに融着されている。融着層は、ポリプロピレンなどの高分子化合物を含んでいる。金属層は、アルミニウムなどの金属材料を含んでいる。表面保護層は、ナイロンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0121] 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。

[0122] [電池素子]

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

[0123] ここでは、電池素子20は、いわゆる巻回電極体であるため、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軸Pを中心として巻回されている。この巻回軸Pは、図1に示したように、Y軸方向に延在する仮想軸である。

[0124] 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、扁平状の立体的形状を有しているため、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）の形状は、長軸J1および短軸J2により規定される扁平形状である。

[0125] 長軸J1は、X軸方向に延在する仮想軸であり、短軸J2の長さよりも大きい長さを有している。短軸J2は、X軸方向と交差するZ軸方向に延在する仮想軸であり、長軸J1の長さよりも小さい長さを有している。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。

[0126] （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。

[0127] 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、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。

[0128] 正極活物質層21Bは、リチウムを吸蔵放出する正極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層21Bは、さらに、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。正極活物質層21Bの形成方法は、特に限定されないが、具体的には、塗布法などである。

[0129] ここでは、正極活物質層21Bは、正極集電体21Aの両面に設けられている。ただし、正極活物質層21Bは、正極21が負極22に対向する側において正極集電体21Aの片面だけに設けられていてもよい。

[0130] 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、リチウム含有化合物は、酸化物、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などである。

[0131] 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。

[0132] 正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などの材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムの具体例は、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物の具体例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

[0133] 正極導電剤は、炭素材料、金属材料および導電性高分子化合物などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、その炭素材料の具体例は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。

[0134] (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。

[0135] 負極集電体22Aは、負極活物質層22Bが設けられる一対の面を有している。この負極集電体22Aは、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。

[0136] 負極活物質層22Bは、リチウムを吸蔵放出する負極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層22Bは、さらに、負極結着剤および負極導電剤などの他の材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいてもよい。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。

[0137] 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。

[0138] 負極活物質の種類は、特に限定されないが、具体的には、炭素材料および金属系材料などである。高いエネルギー密度が得られるからである。

[0139] 炭素材料の具体例は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。この黒鉛は、天然黒鉛でもよいし、人造黒鉛でもよい。

[0140] 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の具体例は、ケイ素およびスズなどである。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの2種類以上の混合物でもよいし、それらの2種類以上の相を含む材料でもよい。金属系材料の具体例は、 $TiSi_2$ および SiO_x ($0 < x \leq 2$ または $0.2 < x < 1.4$) などである。

[0141] 負極結着剤に関する詳細は、正極結着剤に関する詳細と同様であると共に、負極導電剤に関する詳細は、正極導電剤に関する詳細と同様である。

[0142] (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との接触に起因する短絡の発生を防止しながらリチウムをイオン状態で通過させる。このセパレータ23は、ポリエチレンなどの高分子化合物を含んでいる。

[0143] (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、電解質塩および塩素イオンを含んでおり、その電解質塩は、イミドアニオンを含んでおり、その電解液における塩素イオンの含有量は、上記した範囲である。

[0144] [正極リード]

正極リード31は、図1および図2に示したように、正極21の正極集電体21Aに接続されている正極配線であり、外装フィルム10の外部に導出されている。この正極リード31は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、アルミニウムなどである。なお、正極リード31の形状は、薄板状および網目状などのうちのいずれかである。

[0145] [負極リード]

負極リード32は、図1および図2に示したように、負極22の負極集電体22Aに接続されている負極配線であり、外装フィルム10の外部に導出されている。ここでは、負極リード32の導出方向は、正極リード31の導出方向と同様の方向である。この負極リード32は、金属材料などの導電性材料を含んでおり、その導電性材料の具体例は、銅などである。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。

[0146] [封止フィルム]

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。

[0147] 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。この封止フィルム41は、正極リード31に対して密着性を有するポリオレフィンなどの高分子化合物を含んでおり、その高分子化合物の具体例は、ポリプロピレンなどである。

[0148] 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。

[0149] <2-2. 動作>

この二次電池は、電池素子 20 において、以下のように動作する。

[0150] 充電時には、正極 21 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解液を介して負極 22 に吸蔵される。一方、放電時には、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。放電時および充電時のそれぞれでは、リチウムがイオン状態で吸蔵放出される。

[0151] <2-3. 製造方法>

二次電池を製造する場合には、以下で説明する一例の手順により、正極 21 および負極 22 のそれぞれを作製すると共に、電解液を調製したのち、その正極 21、負極 22 および電解液を用いて二次電池を組み立てると共に、その組み立て後の二次電池の安定化処理を行う。

[0152] なお、電解液の製造方法に関しては既に説明したため、以下では、その電解液の製造方法に関する説明を省略する。

[0153] [正極の作製]

最初に、正極活物質、正極結着剤および正極導電剤を互いに混合させることにより、正極合剤とする。続いて、溶媒に正極合剤を投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。この溶媒は、水性溶媒でもよいし、有機溶剤でもよい。

[0154] 続いて、正極集電体 21A の両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層 21B を形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 21B を圧縮成形する。この場合には、正極活物質層 21B を加熱してもよいし、正極活物質層 21B の圧縮成形を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が形成されるため、正極 21 が作製される。

[0155] [負極の作製]

上記した正極 21 の作製手順と同様の手順により、負極 22 を形成する。具体的には、最初に、負極活物質、負極結着剤および負極導電剤が互いに混合された混合物（負極合剤）を溶媒に投入することにより、ペースト状の負

極合剤スラリーを調製する。溶媒に関する詳細は、上記した通りである。続いて、負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層 2 2 B を形成する。最後に、負極活物質層 2 2 B を圧縮成形する。これにより、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B が形成されるため、負極 2 2 が作製される。

[0156] [二次電池の組み立て]

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

[0157] 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 を互いに積層させることにより、積層体（図示せず）を形成する。続いて、積層体を巻回させることにより、巻回体（図示せず）を作製したのち、プレス機などを用いて巻回体を押圧することにより、扁平形状となるように巻回体を成形する。この成形後の巻回体は、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。

[0158] 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、熱融着法などの接着法を用いて、互いに対向する融着層のうちの 2 辺の外周縁部同士を互いに接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。

[0159] 最後に、袋状の外装フィルム 1 0 に電解液を注入したのち、熱融着法などの接着法を用いて、互いに対向する融着層のうちの残りの 1 辺の外周縁部同士を互いに接合させる。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。

[0160] これにより、巻回体に電解液が含浸されるため、電池素子 2 0 が作製される。よって、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。

[0161] [組み立て後の二次電池の安定化処理]

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安定化条件は、任意に設定可能である。これにより、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれの表面に被膜が形成されるため、電池素子 2 0 の状態が電気化学的に安定化する。よって、二次電池が完成する。

[0162] <2-4. 作用および効果>

この二次電池によれば、その二次電池が電解液を備えており、その電解液が上記した構成を有している。よって、上記した理由により、リチウムイオンの移動速度が担保されながら電解液の分解反応が著しく抑制されるため、優れた電池特性を得ることができる。

[0163] 特に、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

[0164] 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。

[0165] <3. 変形例>

二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例は、互いに組み合わせられてもよい。

[0166] [変形例 1]

上記したように、電解液は、イミドアニオンを含む電解質塩と共に、他の電解質塩を含んでいてもよい。

[0167] 中でも、電解液は、他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを含んでいると共に、その電解液における電解質塩の含有量は、その電解液における他の電解質塩の含有量との関係において適正化されていることが好ましい。

[0168] 具体的には、電解質塩は、カチオンおよびイミドアニオンを含んでいる。また、六フッ化リン酸イオンは、リチウムイオンおよび六フッ化リン酸イオ

ンを含んでいる。

[0169] この場合において、電解液におけるカチオンの含有量 C_1 と、その電解液におけるリチウムイオンの含有量 C_2 との和 T (mol/kg)は、 $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ であることが好ましい。また、電解液におけるイミドアニオンのモル数 M_1 に対する、その電解液における六フッ化リン酸イオンのモル数 M_2 の割合 R ($\text{mol}\%$)は、 $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ であることが好ましい。正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度が十分に向上するからである。

[0170] ここで説明した「電解液におけるカチオンの含有量」は、溶媒に対するカチオンの電解質塩の含有量であると共に、「電解液におけるリチウムイオンの含有量」は、溶媒に対するリチウムイオンの含有量である。なお、和 T は、 $T = C_1 + C_2$ という計算式に基づいて算出されると共に、割合 R は、 $R = (M_2 / M_1) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。

[0171] 和 T および割合 R のそれぞれを算出する場合には、二次電池を解体することにより、電解液を回収したのち、ICP発光分光分析法を用いて電解液を分析する。これにより、含有量 C_1 、 C_2 およびモル数 M_1 、 M_2 のそれぞれが特定されるため、和 T および割合 R のそれぞれが算出される。

[0172] この場合においても、電解液が電解質塩を含んでいるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、電解質塩と他の電解質塩（六フッ化リン酸リチウム）とを併用した場合において、両者の総量（和 T ）が適正化されると共に、両者の混合比（割合 R ）も適正化される。これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面近傍においてカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度がさらに向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度がさらに向上する。よって、より高い効果を得ることができる。

[0173] [変形例2]

変形例 1 において、電解液は、他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを含んでいる。しかしながら、電解液は、他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウムの代わりにビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムを含んでいてもよい。この場合においても、電解液における電解質塩の含有量は、その電解液における他の電解質塩の含有量との関係において適正化されていることが好ましい。

[0174] 具体的には、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムは、リチウムイオンおよびビス（フルオロスルホニル）イミドイオンを含んでいる。この場合において、電解液におけるカチオンの含有量 C_1 と、その電解液におけるリチウムイオンの含有量 C_2 との和 T (mol/kg) は、 $0.7 \text{ mol/kg} \sim 2.2 \text{ mol/kg}$ であることが好ましい。また、電解液におけるイミドアニオンのモル数 M_1 に対する、その電解液におけるビス（フルオロスルホニル）イミドイオンのモル数 M_3 の割合 R ($\text{mol}\%$) は、 $13 \text{ mol}\% \sim 6000 \text{ mol}\%$ であることが好ましい。正極 21 および負極 22 のそれぞれの表面近傍においてカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度が十分に向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度が十分に向上するからである。

[0175] なお、割合 R は、 $R = (M_3 / M_1) \times 100$ という計算式に基づいて算出される。割合 R を算出する手順は、モル数 M_2 の代わりにモル数 M_3 を特定することを除いて、上記した通りである。

[0176] この場合においても、電解液が電解質塩を含んでいるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、電解質塩と他の電解質塩（ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム）とを併用した場合において、両者の総量（和 T ）が適正化されると共に、両者の混合比（割合 R ）も適正化される。これにより、正極 21 および負極 22 のそれぞれの表面近傍においてカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度がさらに向上すると共に、電解液の液中においてもカチオンおよびリチウムイオンのそれぞれの移動速度がさらに向上する。よって、より高い効果を得ることができる。

[0177] [変形例3]

多孔質膜であるセパレータ23を用いた。しかしながら、ここでは具体的に図示しないが、多孔質膜であるセパレータ23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。

[0178] 具体的には、積層型のセパレータは、一对の面を有する多孔質膜と、その多孔質膜の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいる。正極21および負極22のそれぞれに対するセパレータの密着性が向上するため、電池素子20の位置ずれが抑制されるからである。これにより、正極21、負極22およびセパレータのそれぞれの巻きずれが抑制されるため、電解液の分解反応が発生しても二次電池の膨れが抑制される。高分子化合物層は、ポリフッ化ビニリデンなどを含んでいる。ポリフッ化ビニリデンは、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。

[0179] 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。複数の絶縁性粒子は、無機材料および樹脂材料などの絶縁性材料のうちいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。無機材料の具体例は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、ベーマイト、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化ジルコニウムなどである。樹脂材料の具体例は、アクリル樹脂およびスチレン樹脂などである。

[0180] 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有機溶剤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、前駆溶液中に複数の絶縁性粒子を含有させてもよい。

[0181] この積層型のセパレータを用いた場合においても、正極21と負極22との間においてリチウムがイオン状態で移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、二次電池の膨れが

抑制されるため、より高い効果を得ることができる。

[0182] [変形例4]

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

[0183] 電解質層を用いた電池素子20では、正極21および負極22がセパレータ23および電解質層を介して互いに対向しながら巻回されている。この電解質層は、正極21とセパレータ23との間に介在していると共に、負極22とセパレータ23との間に介在している。

[0184] 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21および負極22のそれぞれの片面または両面に前駆溶液を塗布する。

[0185] この電解質層を用いた場合においても、正極21と負極22との間において電解質層を介してリチウムイオンが移動可能になるため、同様の効果を得ることができる。この場合には、特に、上記したように、電解液の漏液が防止されるため、より高い効果を得ることができる。

[0186] <4. 二次電池の用途>

最後に、二次電池の用途（適用例）に関して説明する。

[0187] 二次電池の用途は、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、電子機器および電動車両などにおいて、主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源でもよいし、主電源から切り替えられる電源でもよい。

[0188] 二次電池の用途の具体例は、以下で説明する通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオおよび携帯用情報端末などの電子機器である。バックアッ

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

[0189] 電池パックは、単電池を備えていてもよいし、組電池を備えていてもよい。電動車両は、駆動用電源として二次電池を用いて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。

[0190] ここで、二次電池の用途の一例に関して具体的に説明する。以下で説明する構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。

[0191] 図3は、二次電池の適用例である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。

[0192] 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。

[0193] 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されるため、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、熱感抵抗素子である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。

[0194] 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、電源51の使用状態に関する検出および制御などを行う。

[0195] 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、その電源51の電流経路に充電電流が流れないようにする。過充電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$ であると共に、過放電検出電圧は、特に限定されないが、具体的には、 $2.40\text{V} \pm 0.10\text{V}$ である。

[0196] スイッチ57は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部56の指示に応じて電源51と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ57は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などを含んでおり、充電電流および放電電流のそれぞれは、スイッチ57のON抵抗に基づいて検出される。

[0197] 温度検出部59は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでいる。この温度検出部59は、温度検出端子55を用いて電源51の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部56に出力する。温度検出部59により測定された温度の測定結果は、異常発熱時において制御部56が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部56が補正処理を行う場合などに用いられる。

実施例

[0198] 本技術の実施例に関して説明する。

[0199] <実施例1～18および比較例1～3>

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

[0200] [二次電池の作製]

以下の手順により、図1および図2に示したラミネートフィルム型の二次電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0201] (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 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ ）91質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3質量部と、正極導電剤（カーボンブラック）6質量部とを互いに混合させることにより、正極合剤とした。続いて、溶媒（有機溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体21A（厚さ=12 μm である帯状のアルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層21Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層21Bを圧縮成形した。これにより、正極21が作製された。

[0202] (負極の作製)

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

[0203] (電解液の調製)

イミドアニオンを含んでいる電解質塩を溶媒に投入したのち、その溶媒を攪拌した。これにより、電解液が調製された。

[0204] 溶媒としては、環状炭酸エステルである炭酸エチレンと、ラクトンである γ -ブチロラクトンとの混合物を用いた。この場合には、溶媒の混合比（重量比）を炭酸エチレン： γ -ブチロラクトン=30：70とした。

[0205] 電解質塩のカチオンとしては、リチウムイオン (Li^+) を用いた。電解質塩のアニオン (イミドアニオン) としては、式 (1-5)、式 (1-6)、式 (1-21) および式 (1-22) のそれぞれに示した第1イミドアニオンと、式 (2-5) に示した第2イミドアニオンと、式 (3-5) に示した第3イミドアニオンと、式 (4-37) に示した第4イミドアニオンとを用いた。電解液における電解質塩の含有量 (mol/kg) は、表1および表2に示した通りであった。

[0206] この電解液は、塩素イオンを含んでおり、その電解液における塩素イオンの含有量 (重量 ppm) は、表1および表2に示した通りであった。電解液における塩素イオンの含有量を変化させる場合には、イミドアニオンを含んでいる電解質塩の精製時における再結晶の回数を変更した。

[0207] なお、比較のために、イミドアニオンを含んでいる電解質塩の代わりに、そのイミドアニオンを含んでいない電解質塩 (六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)) を用いたことを除いて同様の手順により、電解液を調製した。

[0208] (二次電池の組み立て)

最初に、正極21の正極集電体21Aに正極リード31 (アルミニウム箔) を溶接したと共に、負極22の負極集電体22Aに負極リード32 (銅箔) を溶接した。

[0209] 続いて、セパレータ23 (厚さ = $25 \mu\text{m}$ である微多孔性ポリエチレンフィルム) を介して正極21および負極22を互いに積層させることにより、積層体を作製した。続いて、積層体を巻回させることにより、巻回体を作製したのち、プレス機を用いて巻回体をプレスすることにより、扁平形状となるように巻回体を成形した。

[0210] 続いて、窪み部10Uに收容された巻回体を挟むように外装フィルム10 (融着層/金属層/表面保護層) を折り畳んだのち、その融着層のうちの2辺の外周縁部同士を互いに熱融着させることにより、袋状の外装フィルム10の内部に巻回体を収納した。外装フィルム10としては、融着層 (厚さ = $30 \mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルム) と、金属層 (厚さ = $40 \mu\text{m}$ であ

るアルミニウム箔)と、表面保護層(厚さ=25 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。

[0211] 最後に、袋状の外装フィルム10の内部に電解液を注入したのち、減圧環境中において融着層のうちの残りの1辺の外周縁部同士を互いに熱融着させた。この場合には、外装フィルム10と正極リード31との間に封止フィルム41(厚さ=5 μ mであるポリプロピレンフィルム)を挿入したと共に、外装フィルム10と負極リード32との間に封止フィルム42(厚さ=5 μ mであるポリプロピレンフィルム)を挿入した。これにより、巻回体に電解液が含浸されたため、電池素子20が作製された。

[0212] よって、外装フィルム10の内部に電池素子20が封入されたため、二次電池が組み立てられた。

[0213] (組み立て後の二次電池の安定化処理)

常温環境中(温度=23 $^{\circ}$ C)において組み立て後の二次電池を1サイクル充放電させた。充電時には、0.1Cの電流で電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電したのち、その4.2Vの電圧で電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.1Cの電流で電圧が2.5Vに到達するまで定電流放電した。0.1Cとは、電池容量(理論容量)を10時間で放電しきる電流値であると共に、0.05Cとは、電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

[0214] これにより、正極21および負極22のそれぞれの表面に被膜が形成されたため、電池素子20の状態が電気化学的に安定化した。よって、二次電池が完成した。

[0215] [電池特性の評価]

以下で説明する手順により、電池特性(サイクル特性、保存特性および負荷特性)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。

[0216] (サイクル特性)

最初に、高温環境中(温度=60 $^{\circ}$ C)において二次電池を充放電させることにより、放電容量(1サイクル目の放電容量)を測定した。充放電条件は

、上記した安定化処理時の充放電条件と同様にした。

[0217] 続いて、同環境中においてサイクル数の総数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した安定化処理時の充放電条件と同様にした。

[0218] 最後に、サイクル維持率（%）＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100という計算式に基づいて、サイクル特性を評価するための指標であるサイクル維持率を算出した。

[0219] （保存特性）

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

[0220] 続いて、同環境中において二次電池を充電させることにより、高温環境中（温度＝80℃）において充電状態の二次電池を保存（保存時間＝10日間）したのち、常温環境中において二次電池を放電させることにより、放電容量（保存後の放電容量）を測定した。充放電条件は、上記した安定化処理時の充放電条件と同様にした。

[0221] 最後に、保存維持率（%）＝（保存後の放電容量／保存前の放電容量）×100という計算式に基づいて、保存特性を評価するための指標である保存維持率を算出した。

[0222] （負荷特性）

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

[0223] 続いて、低温環境中（温度＝－10℃）においてサイクル数の総数が100サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、放電容量（100サイクル目の放電容量）を測定した。充放電条件は、放電時の電流を1Cに変更したことを除いて、上記した安定化処理時の充放電条

件と同様にした。1 Cとは、電池容量を1時間で放電しきる電流値である。

[0224] 最後に、負荷維持率 (%) = (100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100という計算式に基づいて、負荷特性を評価するための指標である負荷維持率を算出した。

[0225] [表1]

表 1

	電解質塩		塩素イオン 含有量 (重量 ppm)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン				
実施例 1	Li ⁺	式(1-21)	1	87	86	57
実施例 2	Li ⁺	式(1-21)	1	87	86	57
実施例 3	Li ⁺	式(1-21)	1	85	85	56
実施例 4	Li ⁺	式(1-21)	1	81	82	53
実施例 5	Li ⁺	式(1-21)	1	78	80	52
実施例 6	Li ⁺	式(1-21)	1	75	75	50
実施例 7	Li ⁺	式(1-21)	1	70	73	47
実施例 8	Li ⁺	式(1-21)	1	65	70	44
実施例 9	Li ⁺	式(1-21)	0.2	43	60	21
実施例 10	Li ⁺	式(1-21)	0.5	70	65	39
実施例 11	Li ⁺	式(1-21)	2	73	80	66
実施例 12	Li ⁺	式(1-21)	3	40	58	20
実施例 13	Li ⁺	式(1-5)	1	79	79	45
実施例 14	Li ⁺	式(1-6)	1	81	80	45
実施例 15	Li ⁺	式(1-22)	1	85	83	49

[0226]

[表2]

表 2	電解質塩			塩素イオン		サイクル維持率 (%)	保存維持率 (%)	負荷維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	含有量 (重量 ppm)				
実施例 16	Li ⁺	式(2-5)	1	50	77	77	45	
実施例 17	Li ⁺	式(3-5)	1	50	72	77	43	
実施例 18	Li ⁺	式(4-37)	1	50	49	72	39	
比較例 1	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	6500	44	61	36	
比較例 2	Li ⁺	式(1-21)	1	6500	44	50	14	
比較例 3	Li ⁺	PF ₆ ⁻	1	50	43	59	36	

[0227] [考察]

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

[0228] 具体的には、電解質塩がイミドアニオンを含んでいないと共に、電解液における塩素イオンの含有量が 5000 重量 ppm よりも大きい場合（比較例 1）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

[0229] また、電解質塩はイミドアニオンを含んでいるが、電解液における塩素イ

オンの含有量が5000重量ppmよりも大きい場合（比較例2）においても同様に、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

[0230] さらに、電解液における塩素イオンの含有量は5000重量ppm以下であるが、電解質塩はイミドアニオンを含んでいない場合（比較例3）においても同様に、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも減少した。

[0231] これに対して、電解質塩がイミドアニオンを含んでいると共に、電解液における塩素イオンの含有量が5000重量ppm以下である場合（実施例1～18）には、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率がいずれも増加した。

[0232] この場合（実施例1～18）には、特に、以下で説明する傾向が得られた。

[0233] 第1に、イミドアニオンの種類に依存せずに、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。第2に、電解液における塩素イオンの含有量が50重量ppm以下であると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれがより増加した。第3に、電解質塩がカチオンとして軽金属イオン（リチウムイオン）を含んでいると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれが十分に高くなった。第4に、電解液における電解質塩の含有量が0.2mol/kg～2mol/kgであると、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のそれぞれがより増加した。

[0234] <実施例19～36>

表3および表4に示したように、電解液に他の溶媒または他の電解質塩を含有させたことを除いて実施例3と同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。この場合には、電解液に他の溶媒または他の電解質塩を添加したのち、その電解液を攪拌した。

[0235] 他の溶媒に関する詳細は、以下で説明する通りである。不飽和環状炭酸工

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

[0236] 他の電解質塩としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（LiFSI）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（LiBOB）およびジフルオロリン酸リチウム（LiPF₂O₂）を用いた。

[0237] 電解液における他の溶媒の含有量（重量％）と、電解液における他の電解質塩の含有量（重量％）とは、表3および表4に示した通りであった。

[0238]

[表3]

表 3

	電解質塩		塩素イオン 含有量 (重量 ppm)	他の溶媒		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン		含有量 (mol/kg)	種類			
実施例 3	Li ⁺	式(1-21)	1	50	—	85	85	56
実施例 19	Li ⁺	式(1-21)	1	50	VC	95	92	54
実施例 20	Li ⁺	式(1-21)	1	50	VEC	93	90	56
実施例 21	Li ⁺	式(1-21)	1	50	MEC	95	92	56
実施例 22	Li ⁺	式(1-21)	1	50	FEC	97	90	56
実施例 23	Li ⁺	式(1-21)	1	50	DPEC	95	90	55
実施例 24	Li ⁺	式(1-21)	1	50	PS	88	94	55
実施例 25	Li ⁺	式(1-21)	1	50	PRS	87	93	54
実施例 26	Li ⁺	式(1-21)	1	50	CD	91	90	56
実施例 27	Li ⁺	式(1-21)	1	50	SA	91	94	53
実施例 28	Li ⁺	式(1-21)	1	50	PSAH	93	94	60
実施例 29	Li ⁺	式(1-21)	1	50	DTD	87	92	59
実施例 30	Li ⁺	式(1-21)	1	50	SN	86	94	56
実施例 31	Li ⁺	式(1-21)	1	50	HMI	88	92	56

[0239]

[表4]

表 4	電解質塩			塩素イオン 含有量 (重量 ppm)	他の電解質塩		サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)		種類	含有量 (重量%)			
実施例 3	Li ⁺	式(1-21)	1	50	—	—	85	85	56
実施例 32	Li ⁺	式(1-21)	1	50	LiPF ₆	1	95	96	59
実施例 33	Li ⁺	式(1-21)	1	50	LiBF ₄	1	92	91	57
実施例 34	Li ⁺	式(1-21)	1	50	LiFSI	1	94	94	62
実施例 35	Li ⁺	式(1-21)	1	50	LiBOB	0.5	94	90	47
実施例 36	Li ⁺	式(1-21)	1	50	LiPF ₂ O ₂	0.5	97	98	55

[0240] 表3に示したように、電解液が他の溶媒を含んでいる場合（実施例19～31）には、電解液が他の溶媒を含んでいない場合（実施例3）と比較して、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のうちの2つ以上がより増加した。

[0241] また、表4に示したように、電解液が他の電解質塩を含んでいる場合（実

施例 3 2 ~ 3 6) には、電解液が他の電解質塩を含んでいない場合（実施例 3）と比較して、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のうちの 2 つ以上がより増加した。

[0242] <実施例 3 7 ~ 1 1 2 >

表 5 ~ 表 1 0 に示したように、電解液に他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) またはビス (フルオロスルホニル) イミドリチウム (LiFSI) を含有させたことを除いて実施例 3 とほぼ同様の手順により、二次電池を作製したのち、電池特性を評価した。

[0243] この場合には、溶媒にさらに他の電解質塩を添加したのち、その溶媒を攪拌した。電解液における電解質塩の含有量 (mol/kg) と、電解液における他の電解質塩の含有量 (mol/kg) と、和 T (mol/kg) と、割合 R (mol%) とは、表 5 ~ 表 1 0 に示した通りであった。

[0244]

[表5]

表 5
塩素イオン:含有量=50 重量 ppm

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 37	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	0.1	0.15	400	33	37	26
実施例 38	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	0.1	0.2	200	36	49	28
実施例 39	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	0.1	0.3	100	43	54	34
実施例 40	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	0.1	0.6	40	58	64	35
実施例 41	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	0.1	1.1	20	98	89	60
実施例 42	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	0.1	1.6	13	101	91	64
実施例 43	Li ⁺	式(1-21)	2	LiPF ₆	0.1	2.1	10	45	59	37
実施例 44	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	0.5	0.55	2000	38	54	31
実施例 45	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	0.5	0.6	1000	41	58	33
実施例 46	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	0.5	0.7	500	68	74	44
実施例 47	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	0.5	1	200	98	91	61
実施例 48	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	0.5	1.5	10	99	91	66
実施例 49	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	0.5	2	67	78	91	66

[0245]

[表6]

表 6
塩素イオン:含有量=50 重量 ppm

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 50	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	1	1.05	4000	73	67	46
実施例 51	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	1	1.1	2000	77	74	52
実施例 52	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	1	1.2	1000	88	81	54
実施例 53	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	1	1.5	400	98	91	56
実施例 54	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1	2	200	73	91	61
実施例 55	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	1	2.5	133	41	64	42
実施例 56	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	1.2	1.25	4800	73	74	48
実施例 57	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	1.2	1.3	2400	78	79	54
実施例 58	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	1.2	1.4	1200	88	84	58
実施例 59	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	1.2	1.7	480	98	91	61
実施例 60	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1.2	2.2	240	71	91	64
実施例 61	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	1.2	2.7	160	38	69	42

[表7]

表 7
塩素イオン:含有量=50 重量 ppm

実施例	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 62	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	1.5	1.55	6000	68	71	51
実施例 63	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiPF ₆	1.5	1.6	3000	71	74	56
実施例 64	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiPF ₆	1.5	1.7	1500	75	89	61
実施例 65	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiPF ₆	1.5	2	600	68	91	64
実施例 66	Li ⁺	式(1-21)	1	LiPF ₆	1.5	2.5	300	38	65	42
実施例 67	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiPF ₆	1.5	3	200	28	62	38
実施例 68	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiPF ₆	2	2.05	8000	38	59	37
実施例 69	Li ⁺	式(2-5)	0.05	LiPF ₆	1	1.05	6000	63	66	43
実施例 70	Li ⁺	式(2-5)	1	LiPF ₆	1	2	300	71	87	54
実施例 71	Li ⁺	式(3-5)	0.05	LiPF ₆	1	1.05	6000	61	61	42
実施例 72	Li ⁺	式(3-5)	1	LiPF ₆	1	2	300	68	86	56
実施例 73	Li ⁺	式(4-37)	0.05	LiPF ₆	1	1.05	6000	63	60	42
実施例 74	Li ⁺	式(4-37)	1	LiPF ₆	1	2	300	68	85	54

[0247]

[表8]

表 8
塩素イオン:含有量=50 重量 ppm

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 75	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiFSI	0.1	0.15	400	30	39	31
実施例 76	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiFSI	0.1	0.2	200	33	51	33
実施例 77	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiFSI	0.1	0.3	100	40	56	39
実施例 78	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiFSI	0.1	0.6	40	55	66	40
実施例 79	Li ⁺	式(1-21)	1	LiFSI	0.1	1.1	20	95	91	65
実施例 80	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiFSI	0.1	1.6	13	98	93	69
実施例 81	Li ⁺	式(1-21)	2	LiFSI	0.1	2.1	10	42	61	42
実施例 82	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiFSI	0.5	0.55	2000	35	56	36
実施例 83	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiFSI	0.5	0.6	1000	38	60	38
実施例 84	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiFSI	0.5	0.7	500	65	76	49
実施例 85	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiFSI	0.5	1	200	95	93	66
実施例 86	Li ⁺	式(1-21)	1	LiFSI	0.5	1.5	10	96	93	71
実施例 87	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiFSI	0.5	2	67	75	93	71

[表9]

表 9
塩素イオン:含有量=50 重量 ppm

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 88	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiFSI	1	1.05	4000	70	69	51
実施例 89	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiFSI	1	1.1	2000	74	76	57
実施例 90	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiFSI	1	1.2	1000	85	83	59
実施例 91	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiFSI	1	1.5	400	95	93	61
実施例 92	Li ⁺	式(1-21)	1	LiFSI	1	2	200	70	93	66
実施例 93	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiFSI	1	2.5	133	38	66	47
実施例 94	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiFSI	1.2	1.25	4800	70	76	53
実施例 95	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiFSI	1.2	1.3	2400	75	81	59
実施例 96	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiFSI	1.2	1.4	1200	85	86	63
実施例 97	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiFSI	1.2	1.7	480	95	93	66
実施例 98	Li ⁺	式(1-21)	1	LiFSI	1.2	2.2	240	68	93	69
実施例 99	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiFSI	1.2	2.7	160	35	69	47

[0249]

[表10]

表 10
塩素イオン:含有量=50 重量 ppm

	電解質塩			他の電解質塩		和 T (mol/kg)	割合 R (mol%)	サイクル 維持率 (%)	保存 維持率 (%)	負荷 維持率 (%)
	カチオン	アニオン	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)					
実施例 100	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiFSI	1.5	1.55	6000	65	71	56
実施例 101	Li ⁺	式(1-21)	0.1	LiFSI	1.5	1.6	3000	68	76	61
実施例 102	Li ⁺	式(1-21)	0.2	LiFSI	1.5	1.7	1500	72	91	66
実施例 103	Li ⁺	式(1-21)	0.5	LiFSI	1.5	2	600	65	93	69
実施例 104	Li ⁺	式(1-21)	1	LiFSI	1.5	2.5	300	35	67	47
実施例 105	Li ⁺	式(1-21)	1.5	LiFSI	1.5	3	200	25	64	43
実施例 106	Li ⁺	式(1-21)	0.05	LiFSI	2	2.05	8000	35	61	42
実施例 107	Li ⁺	式(2-5)	0.05	LiFSI	1	1.05	6000	59	71	48
実施例 108	Li ⁺	式(2-5)	1	LiFSI	1	2	300	67	91	57
実施例 109	Li ⁺	式(3-5)	0.05	LiFSI	1	1.05	6000	57	63	49
実施例 110	Li ⁺	式(3-5)	1	LiFSI	1	2	300	65	89	60
実施例 111	Li ⁺	式(4-37)	0.05	LiFSI	1	1.05	6000	58	62	48
実施例 112	Li ⁺	式(4-37)	1	LiFSI	1	2	300	65	90	58

[0250] 他の電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを用いた場合には、表5～表7に示した結果が得られた。すなわち、和Tが0.7 mol/kg～2.2 mol/kgであると共に割合Rが13 mol%～6000 mol%という

2種類の条件が満たされている場合（実施例41, 42, 46～54, 56～60, 62～65, 69～74）には、その2種類の条件が満たされていない場合（実施例37～40, 43～45, 55, 61, 66～68）と比較して、サイクル維持率、保存維持率および負荷維持率のうち2つ以上がより増加した。

[0251] ここで説明した優劣に関する傾向は、表8～表10に示したように、他の電解質塩としてビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムを用いた場合（実施例75～112）においても同様に得られた。

[0252] [まとめ]

表1～表10に示した結果から、電解液が電解質塩および塩素イオンを含んでおり、その電解質塩がイミドアニオンを含んでおり、その電解液における塩素イオンの含有量が5000重量ppm以下であると、高いサイクル維持率、高い保存維持率および高い負荷維持率が得られた。よって、サイクル特性、保存特性および負荷特性のそれぞれが改善されたため、二次電池において優れた電池特性が得られた。

[0253] 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。

[0254] 具体的には、二次電池の電池構造がラミネートフィルム型である場合に関して説明した。しかしながら、二次電池の電池構造は、特に限定されないため、円筒型、角型、コイン型およびボタン型などでもよい。

[0255] また、電池素子の素子構造が巻回型である場合に関して説明した。しかしながら、電池素子の素子構造は、特に限定されないため、積層型および九十九折り型などでもよい。積層型では、正極および負極がセパレータを介して交互に積層されていると共に、九十九折り型では、正極および負極がセパレータを介して互いに対向しながらジグザグに折り畳まれている。

[0256] また、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記したよ

うに、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよいし、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。この他、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

[0257] 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。

[0258] なお、本技術は、以下のような構成を取ることできる。

< 1 >

正極と、

負極と、

電解質塩および塩素イオンを含む電解液と

を備え、

前記電解質塩は、イミドアニオンを含み、

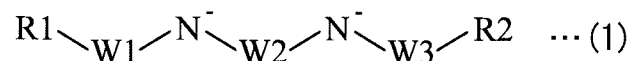
前記イミドアニオンは、式（１）により表される第１イミドアニオン、式（２）により表される第２イミドアニオン、式（３）により表される第３イミドアニオンおよび式（４）により表される第４イミドアニオンのうちの少なくとも１種を含み、

前記電解液における前記塩素イオンの含有量は、５０００重量ｐｐｍ以下である、

二次電池。

[化22]

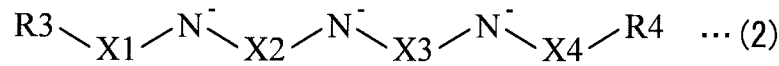
化22



（R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W 1、W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基（>C=O）、スルフィニル基（>S=O）およびスルホニル基（>S（=O）₂）のうちのいずれかである。）

[化23]

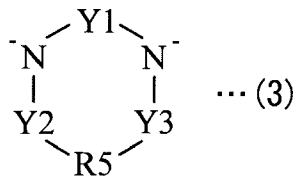
化23



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

[化24]

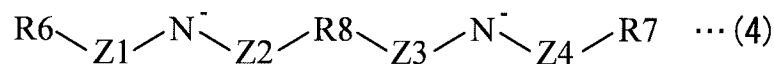
化24



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

[化25]

化25



(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

< 2 >

前記電解液における前記塩素イオンの含有量は、50重量ppm以下である、

<1>に記載の二次電池。

<3>

前記電解液は、カチオンとして軽金属イオンを含む、

<1>または<2>に記載の二次電池。

<4>

前記軽金属イオンは、リチウムイオンを含む、

<3>に記載の二次電池。

<5>

前記電解液における前記電解質塩の含有量は、 0.2 mol/kg 以上 2 mol/kg 以下である、

<1>ないし<4>のいずれか1つに記載の二次電池。

<6>

前記電解液は、さらに、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちの少なくとも1種を含む、

<5>に記載の二次電池。

<7>

前記電解液は、さらに、六フッ化リン酸リチウムまたはビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムを含み、

前記電解質塩は、カチオンおよび前記イミドアニオンを含み、

前記六フッ化リン酸リチウムは、リチウムイオンおよび六フッ化リン酸イオンを含み、

前記ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムは、リチウムイオンおよびビス（フルオロスルホニル）イミドイオンを含み、

前記電解液における前記カチオンの含有量と、前記電解液における前記リチウムイオンの含有量との和は、 0.7 mol/kg 以上 2.2 mol/kg 以下であり、

前記電解液における前記イミドアニオンのモル数に対する、前記電解液における前記六フッ化リン酸イオンまたは前記ビス（フルオロスルホニル）イミドイオンのモル数の割合は、13mol%以上6000mol%以下である、

<1>ないし<4>のいずれか1つに記載の二次電池。

<8>

前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうち少なくとも1種を含む、

<1>ないし<7>のいずれか1つに記載の二次電池。

<9>

リチウムイオン二次電池である、

<1>ないし<8>のいずれか1つに記載の二次電池。

<10>

電解質塩および塩素イオンを含み、

前記電解質塩は、イミドアニオンを含み、

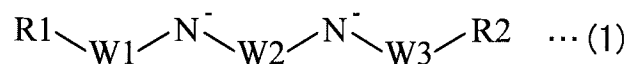
前記イミドアニオンは、式(1)により表される第1イミドアニオン、式(2)により表される第2イミドアニオン、式(3)により表される第3イミドアニオンおよび式(4)により表される第4イミドアニオンのうち少なくとも1種を含み、

前記塩素イオンの含有量は、5000重量ppm以下である、

二次電池用電解液。

[化26]

化26

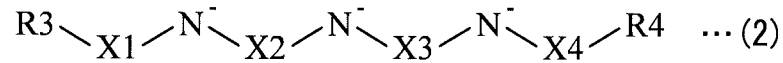


(R1およびR2のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうち

のいずれかである。W 1、W 2およびW 3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[化27]

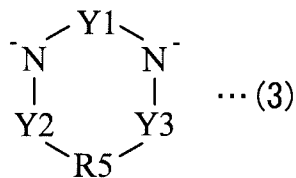
化27



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

[化28]

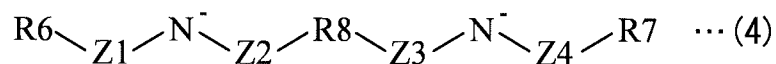
化28



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

[化29]

化29



(R 6およびR 7のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3およびZ 4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

請求の範囲

[請求項1]

正極と、

負極と、

電解質塩および塩素イオンを含む電解液と

を備え、

前記電解質塩は、イミドアニオンを含み、

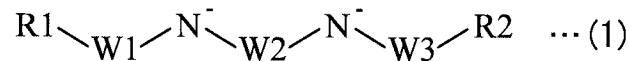
前記イミドアニオンは、式（１）により表される第１イミドアニオン、式（２）により表される第２イミドアニオン、式（３）により表される第３イミドアニオンおよび式（４）により表される第４イミドアニオンのうちの少なくとも１種を含み、

前記電解液における前記塩素イオンの含有量は、５０００重量ppm以下である、

二次電池。

[化1]

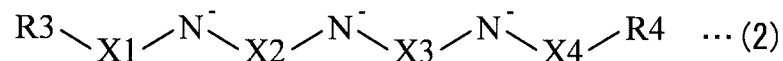
化1



（R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W 1、W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基（>C=O）、スルフィニル基（>S=O）およびスルホニル基（>S（=O）₂）のうちのいずれかである。）

[化2]

化2

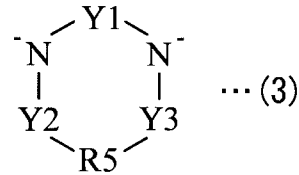


（R 3 および R 4 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。X 1、X 2、X 3 および X 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれ

かである。)

[化3]

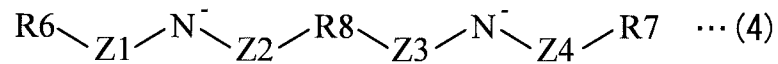
化3



(R5は、フッ素化アルキレン基である。Y1、Y2およびY3のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[化4]

化4



(R6およびR7のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R8は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z1、Z2、Z3およびZ4のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

[請求項2] 前記電解液における前記塩素イオンの含有量は、50重量ppm以下である、

請求項1に記載の二次電池。

[請求項3] 前記電解液は、カチオンとして軽金属イオンを含む、

請求項1または請求項2に記載の二次電池。

[請求項4] 前記軽金属イオンは、リチウムイオンを含む、

請求項3に記載の二次電池。

[請求項5] 前記電解液における前記電解質塩の含有量は、0.2mol/kg

以上 $2 \text{ mol} / \text{kg}$ 以下である、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項 6]

前記電解液は、さらに、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウムおよびジフルオロリン酸リチウムのうちの少なくとも 1 種を含む、

請求項 5 に記載の二次電池。

[請求項 7]

前記電解液は、さらに、六フッ化リン酸リチウムまたはビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムを含み、

前記電解質塩は、カチオンおよび前記イミドアニオンを含み、

前記六フッ化リン酸リチウムは、リチウムイオンおよび六フッ化リン酸イオンを含み、

前記ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムは、リチウムイオンおよびビス（フルオロスルホニル）イミドイオンを含み、

前記電解液における前記カチオンの含有量と、前記電解液における前記リチウムイオンの含有量との和は、 $0.7 \text{ mol} / \text{kg}$ 以上 $2.2 \text{ mol} / \text{kg}$ 以下であり、

前記電解液における前記イミドアニオンのモル数に対する、前記電解液における前記六フッ化リン酸イオンまたは前記ビス（フルオロスルホニル）イミドイオンのモル数の割合は、 $13 \text{ mol} \%$ 以上 $6000 \text{ mol} \%$ 以下である、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項 8]

前記電解液は、さらに、不飽和環状炭酸エステル、フッ素化環状炭酸エステル、スルホン酸エステル、ジカルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、硫酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項 9]

リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項10]

電解質塩および塩素イオンを含み、

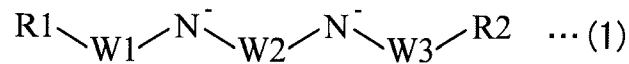
前記電解質塩は、イミドアニオンを含み、

前記イミドアニオンは、式 (1) により表される第 1 イミドアニオン、式 (2) により表される第 2 イミドアニオン、式 (3) により表される第 3 イミドアニオンおよび式 (4) により表される第 4 イミドアニオンのうちの少なくとも 1 種を含み、

前記塩素イオンの含有量は、5000 重量 ppm 以下である、
二次電池用電解液。

[化5]

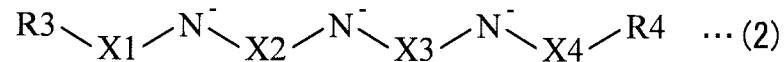
化5



(R 1 および R 2 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。W 1、W 2 および W 3 のそれぞれは、カルボニル基 (>C=O)、スルフィニル基 (>S=O) およびスルホニル基 (>S(=O)₂) のうちのいずれかである。)

[化6]

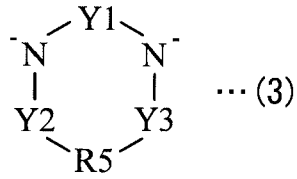
化6



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

[化7]

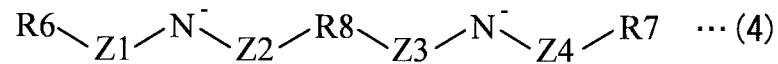
化7



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

[化8]

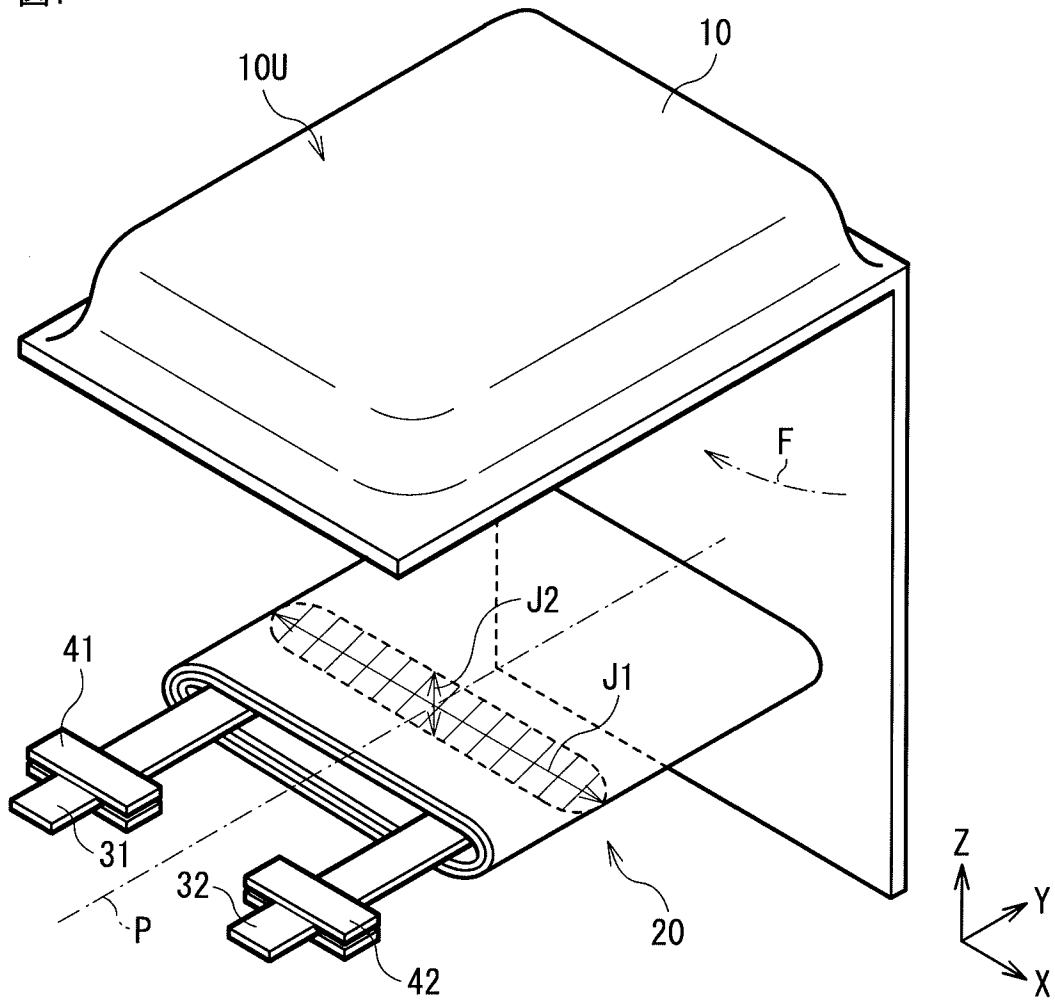
化8



(R 6 および R 7 のそれぞれは、フッ素基およびフッ素化アルキル基のうちのいずれかである。R 8 は、アルキレン基、フェニレン基、フッ素化アルキレン基およびフッ素化フェニレン基のうちのいずれかである。Z 1、Z 2、Z 3 および Z 4 のそれぞれは、カルボニル基、スルフィニル基およびスルホニル基のうちのいずれかである。)

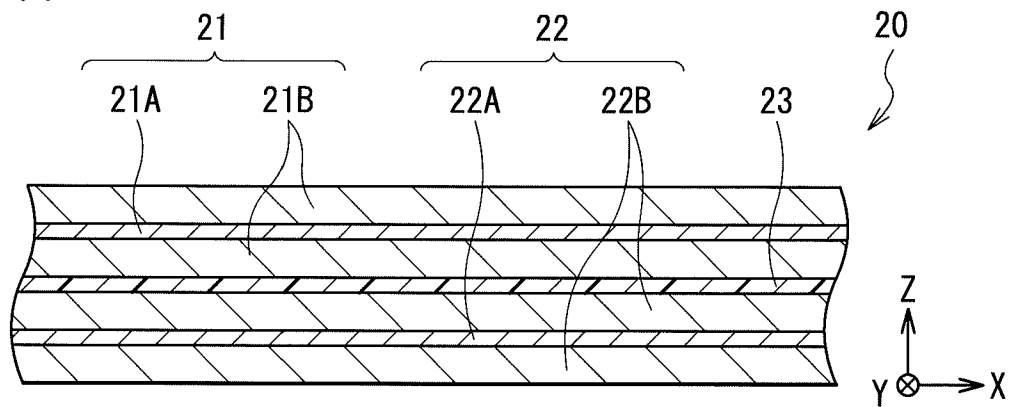
[図1]

図1



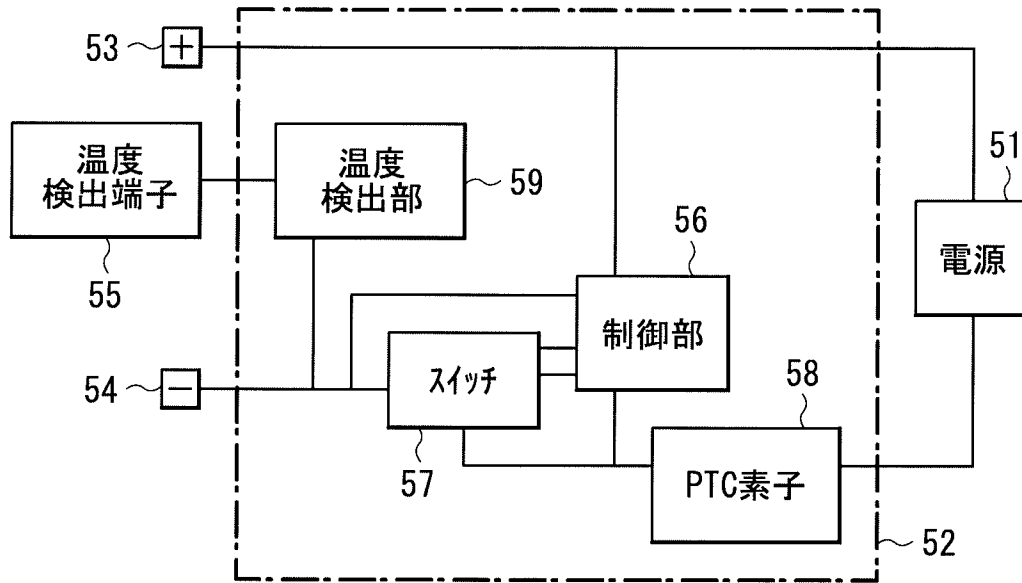
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/0568</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0567</i> (2010.01)i FI: H01M10/0568; H01M10/0567; H01M10/052		
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) H01M10/0568; H01M10/052; H01M10/0567		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
Y	WO 2021/015264 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 28 January 2021 (2021-01-28) claim 5, example 1-1	1-10
Y	JP 2012-054156 A (SONY CORPORATION) 15 March 2012 (2012-03-15) claims 1, 2, paragraphs [0024], [0058]-[0063]	1-10
Y	WO 2022/208978 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) paragraphs [0038], [0039], [0041]-[0045]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 19 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/000259

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/015264	A1	28 January 2021	US	2022/0271340	A1	
					claim 5, example 1-1		
				EP	4016686	A1	
				CN	114175340	A	
				KR	10-2022-0039726	A	

JP	2012-054156	A	15 March 2012	US	2012/0058401	A1	
					claims 1, 2, paragraphs [0024], [0069]-[0073]		
				CN	102386443	A	

WO	2022/208978	A1	06 October 2022	CN	117063325	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i FI: H01M10/0568; H01M10/0567; H01M10/052		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M10/0568; H01M10/052; H01M10/0567 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
Y	WO 2021/015264 A1（セントラル硝子株式会社）28.01.2021（2021-01-28） 請求項5, 実施例1-1	1-10
Y	JP 2012-054156 A（ソニー株式会社）15.03.2012（2012-03-15） 請求項1, 2, [0024], [0058]-[0063]	1-10
Y	WO 2022/208978 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）06.10.2022（2022-10-06） [0038], [0039], [0041]-[0045]	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19. 03. 2024	国際調査報告の発送日 02. 04. 2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 富士 美香 4X 9271 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/000259

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/015264	A1	28.01.2021	US	2022/0271340	A1	
					請求項5, 実施例1-1		
				EP	4016686	A1	
				CN	114175340	A	
				KR	10-2022-0039726	A	

JP	2012-054156	A	15.03.2012	US	2012/0058401	A1	
					請求項1, 2, [0024], [0069]-		
					[0073]		
				CN	102386443	A	

WO	2022/208978	A1	06.10.2022	CN	117063325	A	
