

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 27 年 1 月 22 日 (2015.1.22)

【公開番号】特開 2013-131395 (P2013-131395A)

【公開日】平成 25 年 7 月 4 日 (2013.7.4)

【年通号数】公開・登録公報 2013-035

【出願番号】特願 2011-280186 (P2011-280186)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/0569 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 10/00 1 1 4

H 0 1 M 10/00 1 0 2

H 0 1 M 4/02 1 0 5

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 12 月 2 日 (2014.12.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

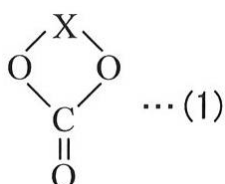
【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、S i および S n のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式 (1) で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、二次電池。

【化 1】



(X は m 個の  $>C=C R_1-R_2$  と n 個の  $>C R_3 R_4$  とが任意の順に結合された 2 価の基である。R 1 ~ R 4 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 1 ~ R 4 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。m および n は m = 1 および n = 0 を満たす。)

【請求項 2】

前記ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基であり、

前記 1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またそれらの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である、

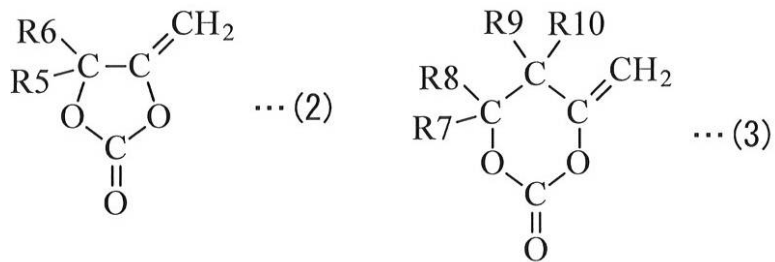
請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 ( 2 ) または式 ( 3 ) で表される、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【化 2】



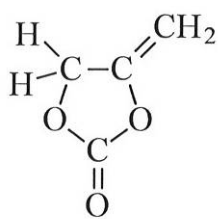
( R 5 ~ R 1 0 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 1 0 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。 )

【請求項 4】

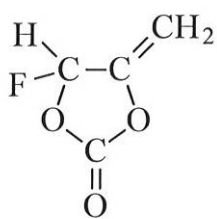
前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 ( 1 - 1 ) ~ 式 ( 1 - 5 6 ) で表される、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

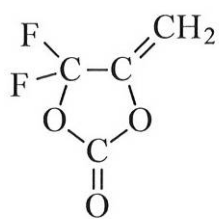
## 【化 3】



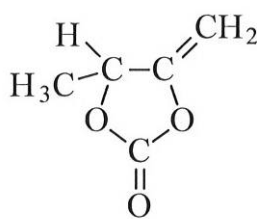
(1-1)



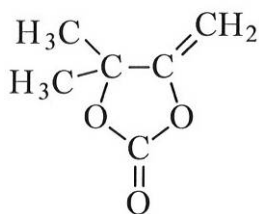
(1-2)



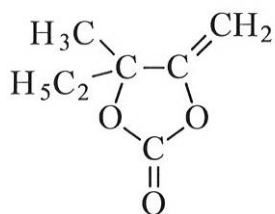
(1-3)



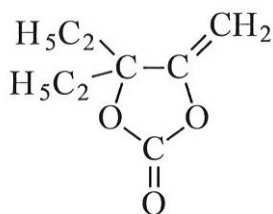
(1-4)



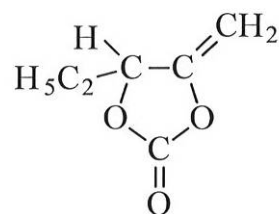
(1-5)



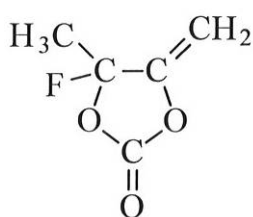
(1-6)



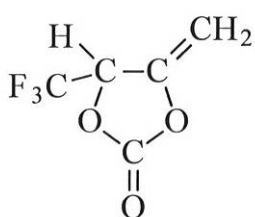
(1-7)



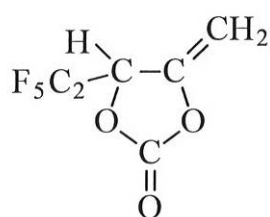
(1-8)



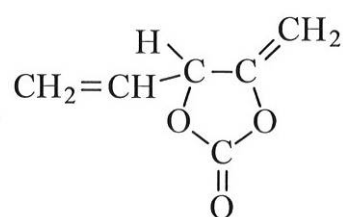
(1-9)



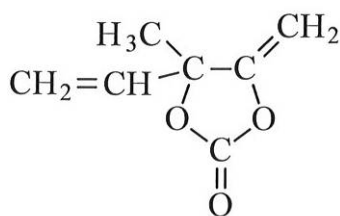
(1-10)



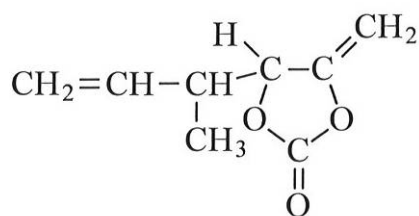
(1-11)



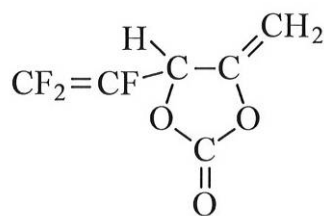
(1-12)



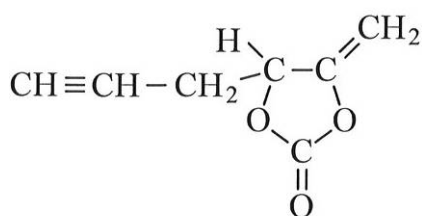
(1-13)



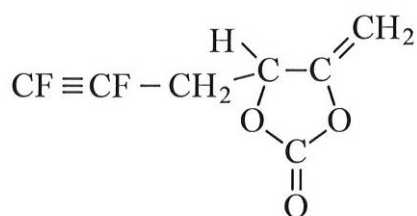
(1-14)



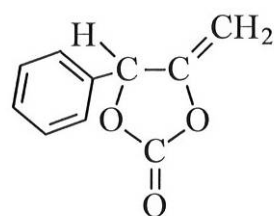
(1-15)



(1-16)

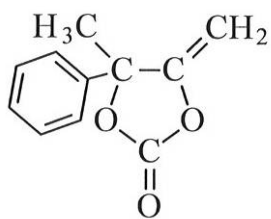


(1-17)

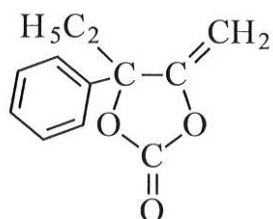


(1-18)

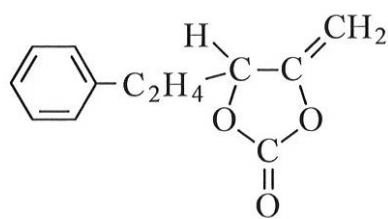
## 【化 4】



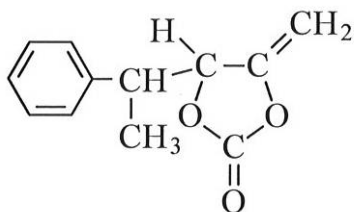
(1-19)



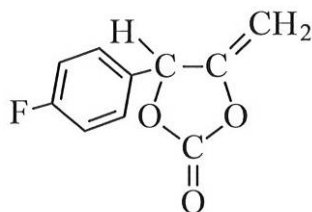
(1-20)



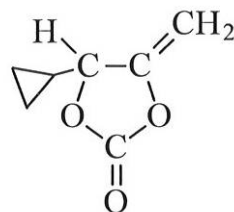
(1-21)



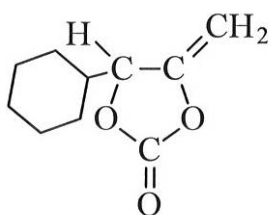
(1-22)



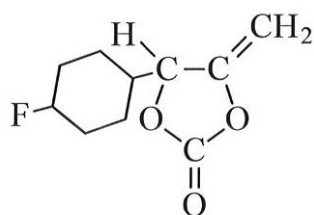
(1-23)



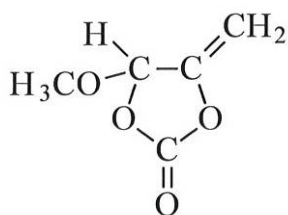
(1-24)



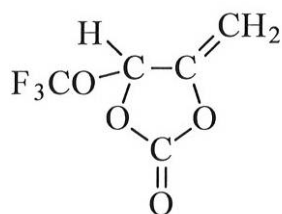
(1-25)



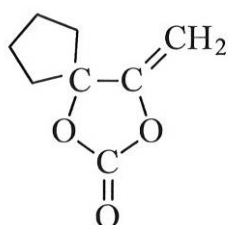
(1-26)



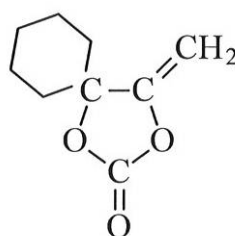
(1-27)



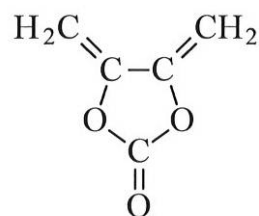
(1-28)



(1-29)

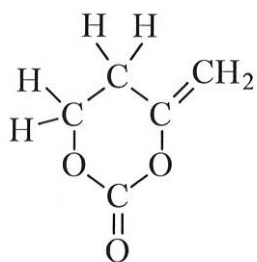


(1-30)

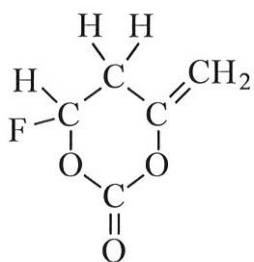


(1-31)

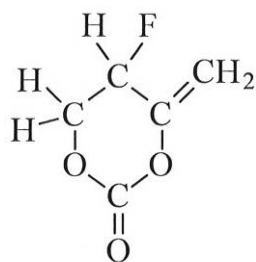
## 【化 5】



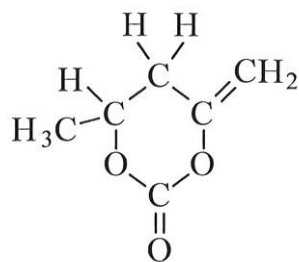
(1-32)



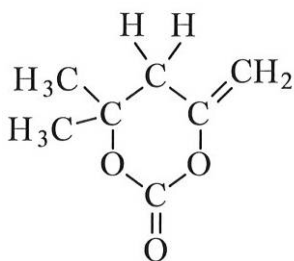
(1-33)



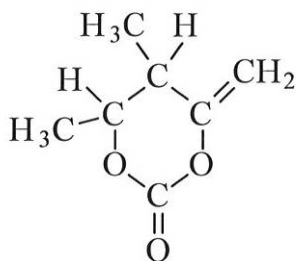
(1-34)



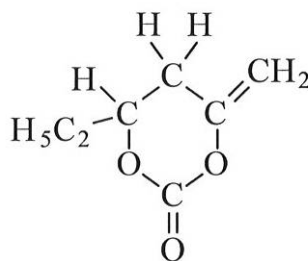
(1-35)



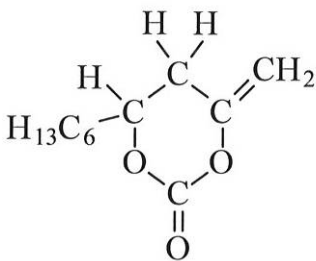
(1-36)



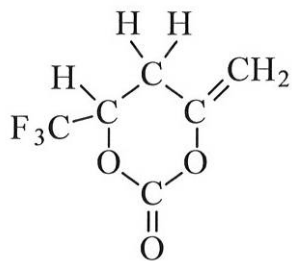
(1-37)



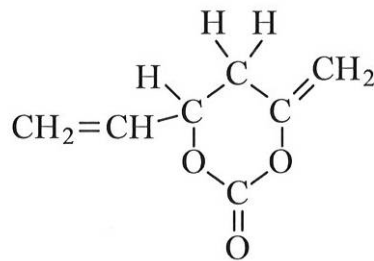
(1-38)



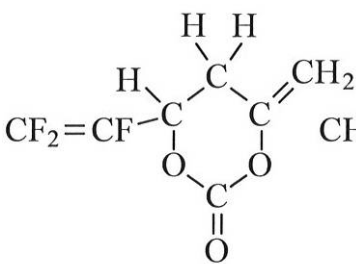
(1-39)



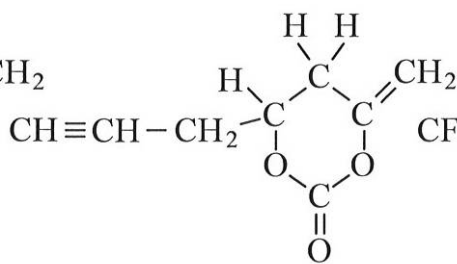
(1-40)



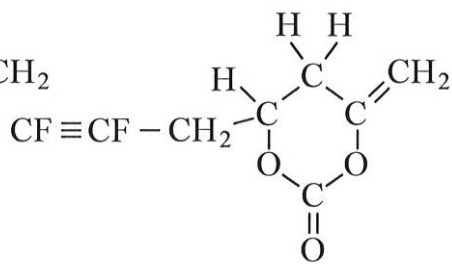
(1-41)



(1-42)

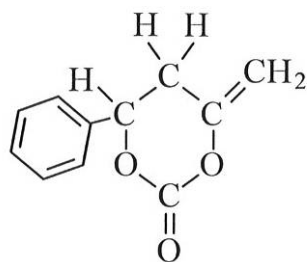


(1-43)

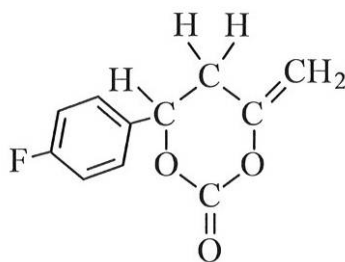


(1-44)

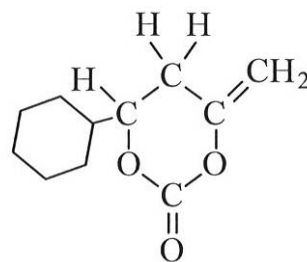
## 【化 6】



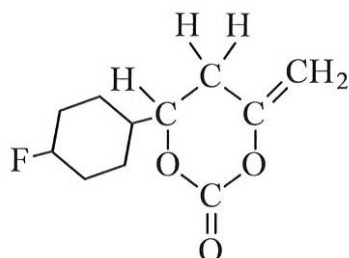
(1-45)



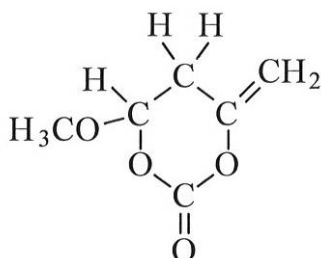
(1-46)



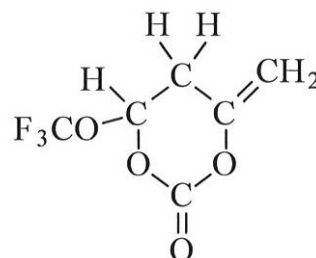
(1-47)



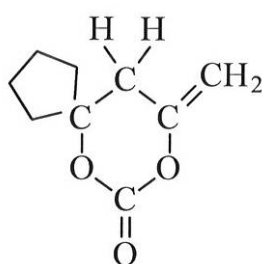
(1-48)



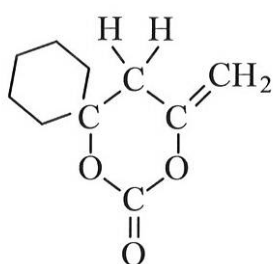
(1-49)



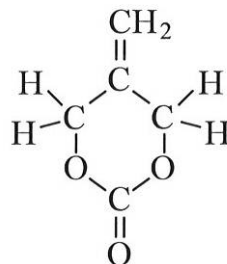
(1-50)



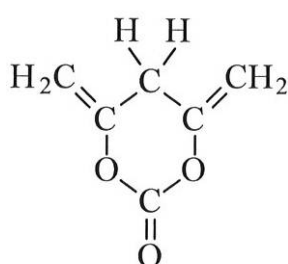
(1-51)



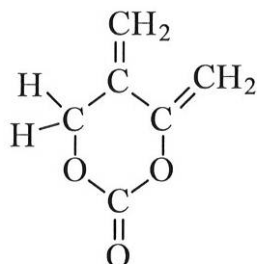
(1-52)



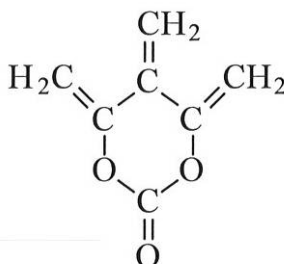
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

## 【請求項 5】

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0.01 重量% ~ 10 重量%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 Si および Sn のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料は、Si の単体、合金および化合物、ならびに Sn の単体、合金および化合物のうちの少なくとも 1 種である、

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

## 【請求項 7】

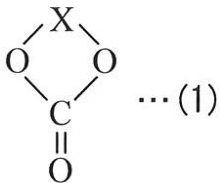
リチウムイオン二次電池である、

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】

二次電池と、  
 その二次電池の使用状態を制御する制御部と、  
 その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と  
 を備え、  
 前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、  
 前記負極は、 $S_i$  および  $S_n$  のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、  
 前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、  
 電池パック。

【化7】

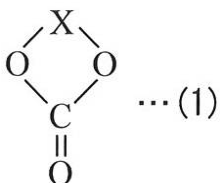


(Xはm個の $>C=C R_1-R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。 $R_1 \sim R_4$ は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、 $R_1 \sim R_4$ のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnは $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。)

【請求項9】

二次電池と、  
 その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、  
 その駆動力に応じて駆動する駆動部と、  
 前記二次電池の使用状態を制御する制御部と  
 を備え、  
 前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、  
 前記負極は、 $S_i$  および  $S_n$  のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、  
 前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、  
 電動車両。

【化8】



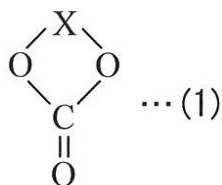
(Xはm個の $>C=C R_1-R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。 $R_1 \sim R_4$ は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、 $R_1 \sim R_4$ のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnは $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。)

【請求項10】

二次電池と、  
 その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、  
 前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と  
 を備え、  
 前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、  
 前記負極は、 $S_i$  および  $S_n$  のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、電力貯蔵システム。

【化9】



(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【請求項11】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部と

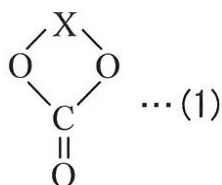
を備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、S<sub>i</sub>およびS<sub>n</sub>のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、電動工具。

【化10】



(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【請求項12】

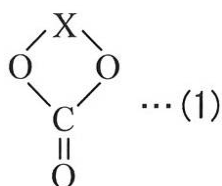
二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、S<sub>i</sub>およびS<sub>n</sub>のうちの少なくとも一方を構成元素として含む材料を含有し、

前記電解液は、下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含有する、電子機器。

【化11】



(Xはm個の $>C=CR_1-R_2$ とn個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1



および  $n = 0$  を満たす。) )

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

式(4)に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。 $R_{11}$  および  $R_{12}$  の種類は、水素基またはアルキル基であれば、特に限定されない。アルキル基は、例えば、メチル基またはエチル基などであり、そのアルキル基の炭素数は、1 ~ 12 であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性が得られるからである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、炭酸ビニレン(1, 3-ジオキソール-2-オン)、炭酸メチルビニレン(4-メチル-1, 3-ジオキソール-2-オン)、炭酸エチルビニレン(4-エチル-1, 3-ジオキソール-2-オン)、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソール-2-オン、または4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソール-2-オンなどである。なお、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  は、アルキル基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基でもよい。この場合における炭酸ビニレン系化合物の具体例は、4-フルオロ-1, 3-ジオキソール-2-オン、または4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソール-2-オンなどである。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0098】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物は、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量% ~ 5重量%である。ただし、酸無水物の具体例は、上記した化合物に限られず、他の化合物でもよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

正極33は、例えば、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを有していると共に、負極34は、例えば、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを有している。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34Aおよび負極活物質層34Bの構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様である。このため、負極活物質層34Bは、負極活物質として金属系材料を含有している。また、セパレータ35の構成は、セパレータ23の構成と同様である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 4 2 】

第 2 手順では、正極 3 3 に正極リード 3 1 を取り付けると共に、負極 3 4 に負極リード 3 2 を取り付ける。続いて、セパレータ 3 5 を介して正極 3 3 および負極 3 4 を積層してから巻回させて、巻回電極体 3 0 の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 4 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材 4 0 の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材 4 0 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 4 0 を密封する。続いて、モノマーを熱重合させる。これにより、高分子化合物が形成されるため、ゲル状の電解質層 3 6 が形成される。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 5 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 5 5 】

スイッチ制御部 6 7 は、電流測定部 6 4 および電圧検出部 6 6 から入力される信号に応じて、スイッチ部 6 3 の動作を制御するものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 5 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 5 6 】

このスイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3 (充電制御スイッチ) を切断して、電源 6 2 の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 5 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 5 7 】

また、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3 (放電制御スイッチ) を切断して、電源 6 2 の電流経路に放電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 7 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 7 1 】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 97 からスマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して電源 91 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 95 からパワーハブ 93 を介して電源 91 に電力が蓄積される。この電源 91 に蓄積された電力は、制御部 90 の指示に応じて、必要に応じて電気機器 94 または電動車両 96 に供給されるため、その電気機器 94 が稼働可能になると共に、電動車両 96 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 91 を用いて、家屋 89 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0175】

制御部 99 は、電動工具全体の動作（電源 100 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 100 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部 99 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源 100 からドリル部 101 に電力を供給して可動させるようになっている。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0184

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0184】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中（23℃）で二次電池を 1 サイクル充放電させたのち、同環境中で二次電池をさらに 1 サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中でサイクル数の合計が 100 サイクルに到達するまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、サイクル維持率（％）＝（100 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量）× 100 を算出した。充電時には、0.2 C の電流で上限電圧 4.2 V まで定電流充電し、さらに定電圧で電流が 0.05 C に到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.2 C の電流で終止電圧 2.5 V に到達するまで定電流放電した。なお、「0.2 C」および「0.05 C」とは、それぞれ電池容量（理論容量）を 5 時間および 20 時間で放電しきる電流値である。