

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年4月11日(11.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/051635 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075727
- (22) 国際出願日: 2012年10月3日(03.10.2012)
- (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 2011-219366 2011年10月3日(03.10.2011) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 高 明天(KOH Meiten). 中園 葵(NAKAZONO Aoi). 中澤 瞳(NAKAZAWA Hitomi). 坂田 英郎(SAKATA Hideo).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/051635 A1

(54) Title: BATTERY AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 電池及び非水電解液

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a battery with excellent durability to high temperatures and high voltages. This battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte, and is characterized in that the non-aqueous electrolyte contains (i) a compound represented by general formula (1): Rf-SO₂F (1) (In the formula, Rf is a C1-13 linear or branched fluorine-containing alkyl group which optionally contains an ether bond and which optionally contains a double bond.).

(57) 要約: 本発明は、高温及び高電圧に対する耐久性に優れた電池を提供することを目的とする。本発明は正極、負極、及び、非水電解液を備える電池であって、前記非水電解液が、(i)一般式(1): Rf-SO₂F (1) (式中、Rfは、エーテル結合を含んでもよい、炭素数1~13の直鎖又は分岐の含フッ素アルキル基であり、二重結合を含んでもよい。)で表される化合物を含有することを特徴とする電池である。

明 細 書

発明の名称 : 電池及び非水電解液

技術分野

[0001] 本発明は、高温及び高電圧に対する耐久性が要求される分野で好適に用いられる電池、及び、該電池に好適に使用できる非水電解液に関する。

背景技術

[0002] 近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度をもつリチウムイオン二次電池の開発が進められている。また、リチウムイオン二次電池の適用分野が拡大するにつれて電池特性の改善が要望されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、電池化学的特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的として、ベンゼンスルホニルフルオライドやp-トルエンスルホニルフルオライドを含むリチウム二次電池用電解液が開示されている。

[0004] 特許文献2には、高温においても安全で、電池特性の高い非水電解液二次電池を提供することを目的として、酢酸クロリドやエタン酸クロリド等のアルコールと反応する化合物を含む非水電解液を用いた二次電池が開示されている。

[0005] 特許文献3及び4には、ガス発生が抑制され、連続充電特性や高温保存特性を向上させるための添加物を検討しており、添加物としてメタンスルホニルフルオライドや $(SO_2F) - C_3H_6 - (SO_2F)$ を用いた電解液が開示されている。

[0006] 特許文献5には、保存特性およびサイクル特性を向上させることを目的とした電解液として、 $CH_3OCOCF_2CF_2SO_2F$ で表されるスルホン化合物を含有し、溶媒として炭酸エチレン及び炭酸ジエチルを用いた電解液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-359001号公報

特許文献2：特開2002-21412号公報

特許文献3：特開2006-49152号公報

特許文献4：特開2006-49112号公報

特許文献5：特開2008-146983号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

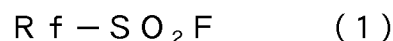
[0008] しかしながら、電気自動車及びハイブリッド電気自動車等に用いられる電池には、より優れた高温及び高電圧に対する耐久性が要求されており、従来の電池の性能は充分とはいえなかった。

[0009] 本発明は、高温及び高電圧に対する耐久性に優れる電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、特定の化合物を含有する非水電解液を備える電池が、高温及び高電圧に対する耐久性に優れることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、正極、負極、及び、非水電解液を備える電池であって、前記非水電解液が、(i) 一般式(1)：



(式中、Rfは、エーテル結合を含んでもよい、炭素数1～13の直鎖又は分岐の含フッ素アルキル基であり、二重結合を含んでもよい。)で表される化合物、を含有することを特徴とする電池である。

発明の効果

[0012] 本発明の電池は、上記構成を有することによって、高温及び高電圧に対する耐久性に優れる。また、本発明の非水電解液を用いると、高温及び高電圧に対する耐久性に優れる電池とすることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例及び比較例の電池特性試験で作製するラミネートセルの

概略組立て斜視図である。

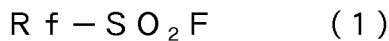
[図2]図2は、実施例及び比較例の電池特性試験で作製するラミネートセルの概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の電池は、正極、負極、及び、非水電解液を備える。

[0015] 非水電解液は、

(i) 一般式(1)：



(式中、Rfは、エーテル結合を含んでもよい、炭素数1～13の直鎖又は分岐の含フッ素アルキル基であり、二重結合を含んでもよい。)で表される化合物を含有する。

[0016] 従来、 $-SO_2F$ を有する化合物を添加した電解液は知られていたが、 $-SO_2F$ を有するだけでは、高温時の容量維持率、回復率等の高温耐久性、高電圧に対する耐久性が充分ではなかった。

本発明の電池は、非水電解液が、 $-SO_2F$ 及び上記特定の含フッ素アルキル基の両方を有する化合物(i)を含むことによって、高温及び高電圧に対する耐久性が優れるものである。例えば、45℃以上の高温で使用することもできるし、60℃以上の高温でも良好なサイクル特性を示す。本発明はまた、上記構成の非水電解液でもある。

[0017] 化合物(i)として、具体的には、 $CF_3(CF_2)_n-SO_2F$ ($n=2\sim10$)、 $CF_3(CF_2)_nO(CF(CF_3)CF_2)_m-CF(CF_3)SO_2F$ ($n=0\sim4$ 、 $m=1\sim3$)、 $CF_3CFHO-(CF(CF_3)CF_2O)_n-CF_2CF_2SO_2F$ ($n=0\sim3$)、 $CF_2=CFO-(CF(CF_3)CF_2O)_n-CF_2CF_2SO_2F$ ($n=0\sim3$)、 $CF_3CF_2-(OCF_2)_n-(OCF_2CF_2)_m-SO_2F$ ($n=0\sim3$ 、 $m=1\sim8$)、 $CF_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_n-SO_2F$ ($n=1\sim8$)、 $CH_3CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_n-SO_2F$ ($n=1\sim8$)等が挙げられる。

[0018] 非水電解液への溶解性の点からは、化合物(i)は、エーテル結合を有する

化合物が好ましい。

[0019] また、高温及び高電圧に対する耐久性をより向上させる観点から、R f は、
 $-SO_2F$ が直接結合した炭素に、フッ素原子又は含フッ素アルキル基を有する化合物が好ましい。

[0020] 例えば、化合物 (i) としては、一般式 (1-1) :



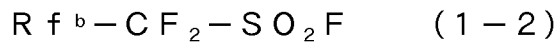
(式中、R f^aは、エーテル結合を含んでいてもよく、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基であり、二重結合を含んでもよい。X¹及びX²は、同一若しくは異なって、H、F、又は、炭素数1~10の含フッ素アルキル基である。但し、X¹及びX²の少なくともいずれかは、F又は炭素数1~3の含フッ素アルキル基である。)
)で表される化合物であることがより好ましい。

[0021] 高温及び高電圧に対する耐久性をより向上させる観点から、R f^aは、エーテル結合を含んでいてもよい、含フッ素アルキル基であることが好ましい。
 より好ましくは、エーテル結合を含んでいてもよい、ハイドロフルオロアルキル基である。R f^aの炭素数は、1~10であることが好ましく、1~8であることがより好ましい。なお、本明細書中で「エーテル結合」は、 $-O-$ で表される結合である。

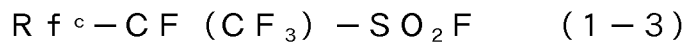
[0022] 電解液との相溶性をより向上させる観点から、R f^aは、エーテル結合を含んでもよいハイドロフルオロアルキル基であることが好ましい。また、R f^aは、エーテル結合を含む、ハイドロフルオロアルキル基であることがより好ましい。

[0023] 電解液との相溶性をより向上させる観点から、R f^aは、エーテル結合を含み、かつ末端の炭素-炭素結合が二重結合のパーフルオロアルキル基であることも好ましい。末端の炭素-炭素結合が二重結合のパーフルオロアルキル基は、例えば、 $CF_2=CF O (CF (CF_3) CF_2 O)_n CF_2-$ (nは0~3) で表される基のように、末端の炭素原子と末端の炭素原子に結合した炭素原子との結合が二重結合であるパーフルオロアルキル基である。

[0024] 高温及び高電圧に対する耐久性をより向上させる観点から、化合物 (i) は、一般式 (1-2) :

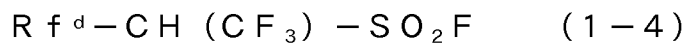


(式中、R f^bは、エーテル結合を含んでいてもよく、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基であり、二重結合を含んでもよい。) で表される化合物、一般式 (1-3) :



(式中、R f^cは、エーテル結合を含んでいてもよく、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~11のアルキル基であり、二重結合を含んでもよい。) で表される化合物、及び、一般式 (1-4)

:



(式中、R f^dは、エーテル結合を含んでいてもよく、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~11のアルキル基であり、二重結合を含んでもよい。) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

より好ましくは、一般式 (1-2) で表される化合物である。R f^b、R f^c 及びR f^dは、それぞれ、エーテル結合を含んでいてもよく、二重結合を含んでもよい、含フッ素アルキル基であることが好ましい。R f^b、R f^c 及びR f^dの炭素数は、それぞれ、1~8であることが好ましく、1~5であることがより好ましい。

[0025] R f^a、R f^b、R f^c 及びR f^dとしては、例えば、CF₃(CF₂)_n- (n = 1~9)、CF₃(CF₂)_nO(CF(CF₃)CF₂O)_m- (n = 0~4、m = 1~3)、CF₃CFHO-(CF(CF₃)CF₂O)_n-CF₂- (n = 0~3)、CF₂=CFO-(CF(CF₃)CF₂O)_n-CF₂- (n = 0~3)、CF₃CF₂-(OCF₂)_n-(OCF₂CF₂)_m-OCF₂- (n = 0~3、m = 0~7)、CF₃CF₂CF₂-(OCF₂CF₂CF₂)_n-OCF₂CF₂- (n = 0~7)、CH₃CF₂CF₂-(OCF₂CF₂CF₂)_n-

$\text{OCF}_2 - (n=0\sim 7)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}) - (n=0\sim 3)$ 等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{CF}_3\text{CFHO} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2 - (n=0\sim 3)$ 、又は、 $\text{CF}_2=\text{CFO} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2 - (n=0\sim 3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}) - (n=0\sim 3)$ が好ましい。

[0026] 式(1-2)～(1-4)で表される化合物(i)としては、 $\text{CF}_3\text{CFHO} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($n=0\sim 3$)、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFO} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($n=0\sim 3$) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0027] 化合物(i)は、非水電解液に対して、0.01～20体積%であることが好ましい。高温及び高電圧に対する耐久性を向上させる観点からは、0.1～15体積%であることがより好ましく、0.2～10体積%であることが更に好ましい。特に好ましくは、5体積%以下である。

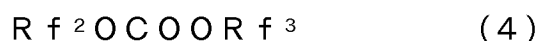
[0028] 非水電解液は、更に、(ii)含フッ素鎖状カーボネート、含フッ素環状カーボネート及び含フッ素エーテルからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素系溶媒を含むことが好ましい。これにより、本発明の電池は、高温及び高電圧に対して、より優れた耐久性を有する。

[0029] 高温及び高電圧に対する耐久性が優れる点から、フッ素系溶媒(ii)は、非水電解液に対して、0.1体積%以上であることが好ましく、1体積%以上であることがより好ましい。また、100体積%以下であることが好ましい。

[0030] (含フッ素鎖状カーボネート)

含フッ素鎖状カーボネートを配合するときは、耐酸化性向上という効果が期待できる。

[0031] 含フッ素鎖状カーボネートとしては、たとえば一般式(4)：



(式中、 Rf^2 及び Rf^3 は、同じかまたは異なり、炭素数1～4のアルキル基である。但し、 Rf^2 及び Rf^3 の少なくともいずれかは含フッ素アルキル

基である。)で示される含フッ素カーボネートが、難燃性が高く、かつレート特性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

[0032] Rf^2 および Rf^3 としては、たとえば、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 CF_3CH_2- 、 $C_2F_5CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_2CFHCF_2CH_2-$ などが例示でき、なかでも CF_3CH_2- 、又は、 $C_2F_5CH_2-$ が、難燃性が高く、レート特性や耐酸化性が良好な点から特に好ましい。

[0033] 含フッ素鎖状カーボネートとして具体的には、 $CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2OCOOCH_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_3$ 、 $CF_3CH_2OCOOCH_3$ などの含フッ素鎖状カーボネートが例示できる。なかでも、 $CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2OCOOCH_3$ 、及び、 $CF_3CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_3$ からなる群より選択される少なくとも1種が、粘性が適切で、難燃性、他溶媒との相溶性およびレート特性が良好な点から特に好ましい。また、たとえば特開平06-21992号公報、特開2000-327634号公報、特開2001-256983号公報などに記載された化合物も例示できる。

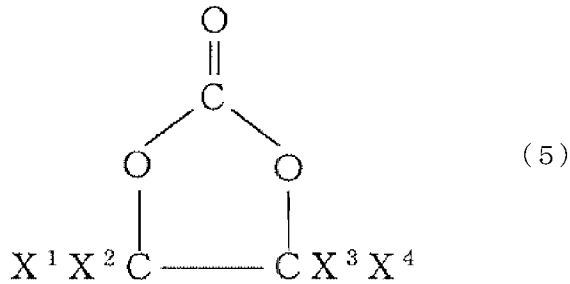
[0034] 含フッ素鎖状カーボネートは、非水電解液に対して、95体積%以下であることが好ましい。含フッ素鎖状カーボネートの含有量が95体積%を超えると、抵抗が高くなる傾向にある。含フッ素鎖状カーボネートは、90体積%以下がより好ましく、85体積%以下が更に好ましく、80体積%以下が特に好ましい。また、1体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましい。

[0035] (含フッ素環状カーボネート)

含フッ素環状カーボネートを含有させることにより、誘電率を上昇させる作用や耐酸化性、イオン伝導度の向上といった効果が得られる。

[0036] 含フッ素環状カーボネートとしては、たとえば下記式(5)：

[化1]



(式中、 $X^1 \sim X^4$ は同じかまたは異なり、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$)、 $-CH_2(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$) または $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ である。) で示されるものが好ましい。

[0037] ただし、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つは $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$)、 $-CH_2(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$)、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 、または、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ で示されるものである。

[0038] $X^1 \sim X^4$ は、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、又は、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ であることが好ましく、誘電率、粘性が良好で、他の溶媒との相溶性に優れる点から $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2CF_3$ 、又は、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ がより好ましい。

[0039] 式 (5) において、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つが、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$)、 $-CH_2(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$)、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 、または、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ であれば、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$)、 $-CH_2(CF_2)_nCF_3$ ($n=0 \sim 8$) または $-CH_2OCH_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ は、 $X^1 \sim X^4$ の1箇所だけに置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。なかでも、誘電率、耐酸化性が良好な点から、置換箇所は1~2個が好ましい。

[0040] また、式(5)において、 $X^1 \sim X^4$ の少なくとも1つが、エーテル結合を含む、炭素数2~4のハイドロフルオロアルキル基、又は、炭素数1~3のフルオロアルキル基であることも好ましい。

エーテル結合を含むハイドロフルオロアルキル基としては、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ が挙げられる。炭素数1~3のフルオロアルキル基としては、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2-$ が挙げられる。

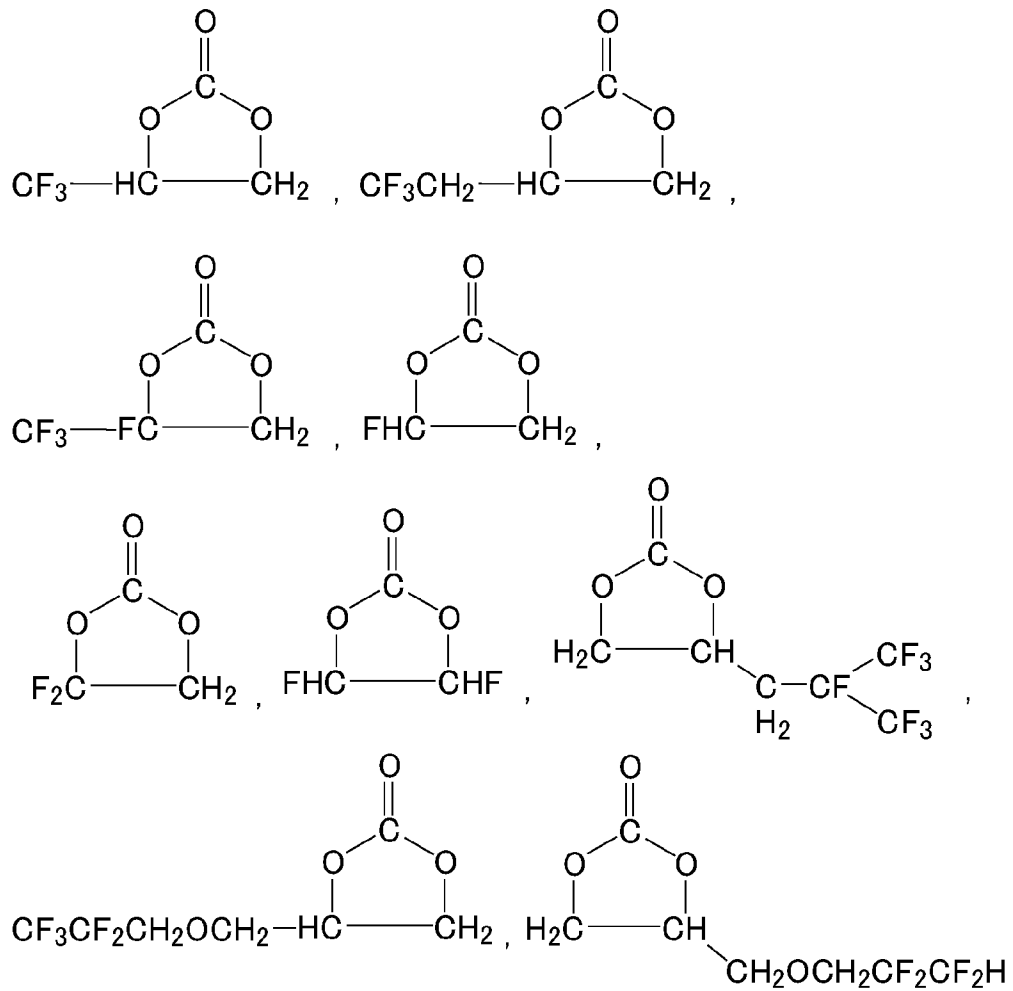
[0041] 含フッ素環状カーボネートは、非水電解液に対して、60体積%以下であることが好ましい。含フッ素環状カーボネートの含有量が60体積%を超えると、粘度が悪くなるため、レート特性が悪くなる傾向にある。レート特性が良好な点から、50体積%以下がより好ましく、40体積%以下が更に好ましい。耐酸化性が良好な点から、0.2体積%以上が好ましく、0.5体積%以上がより好ましい。また、1体積%以上が更に好ましく、2体積%以上が特に好ましい。

[0042] 含フッ素環状カーボネートのなかでも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性がとくに発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本発明におけるリチウムイオン二次電池としての特性が向上する点から、次のものが好ましい。

[0043] 耐電圧が高く、電解質塩の溶解性も良好な含フッ素環状カーボネートとしては、たとえば、

[0044]

[化2]

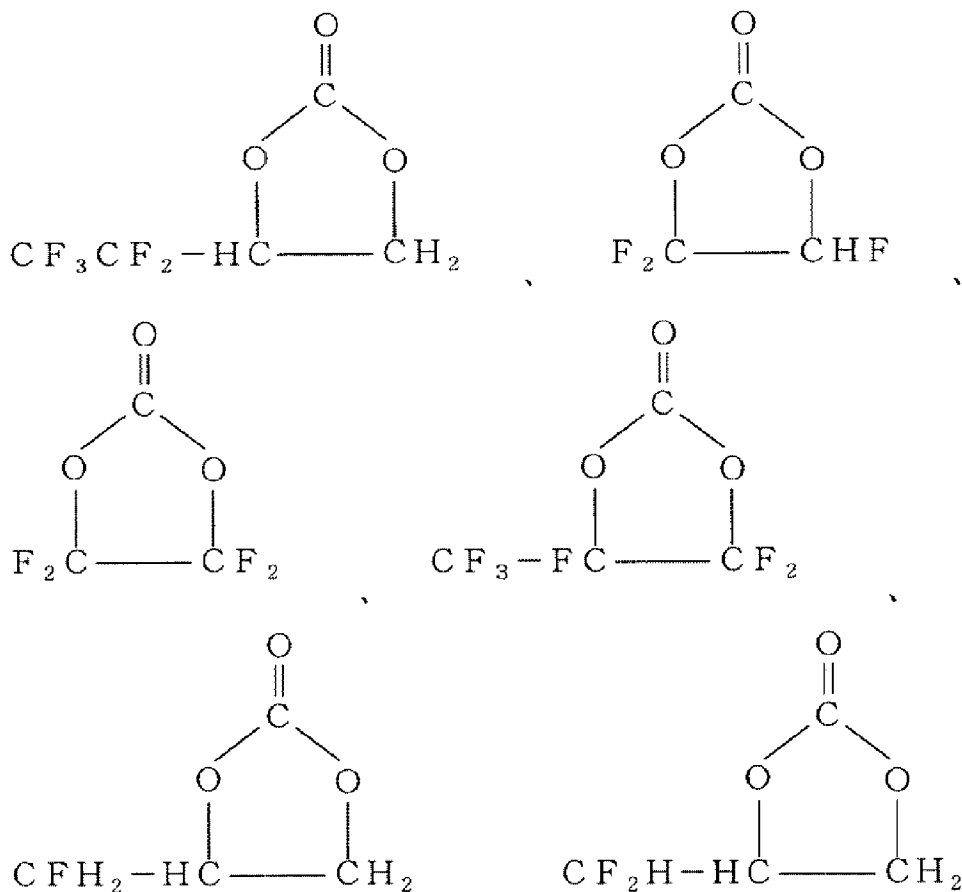


などがあげられる。

[0045] 他にも、含フッ素環状カーボネートとしては、

[0046]

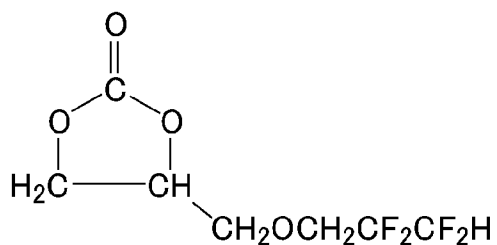
[化3]



なども使用できる。

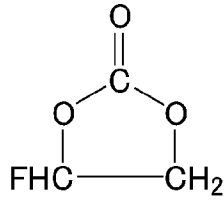
[0047] 中でも、耐酸化性の点からは、下記式：

[化4]



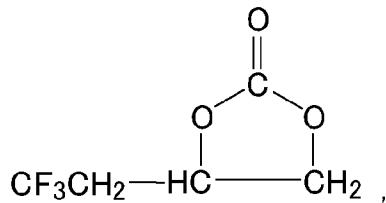
[0048] で表される化合物、下記式：

[化5]



で表される化合物（フルオロエチレンカーボネート：FEC）、及び、下記式：

[0049] [化6]

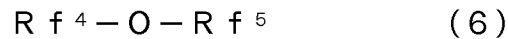


で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種が特に好ましい。

[0050] （含フッ素エーテル）

含フッ素エーテルを含有させることにより、高温高電圧での安定性、安全性が向上する。

[0051] 含フッ素エーテルとしては、たとえば下記式（6）：



（式中、 Rf^4 および Rf^5 は同じかまたは異なり、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のフルオロアルキル基である。ただし、 Rf^4 および Rf^5 の少なくとも一方はフルオロアルキル基である。）で示される化合物が例示できる。

[0052] 含フッ素エーテルの具体例としては、たとえば $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$ 、 $C_6F_{13}OCH_3$ 、 $C_6F_{13}OC_2H_5$ 、 $C_8F_{17}OCH_3$ 、 $C_8F_{17}OC_2H_5$ 、 $CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$ 、 $HCF_2CF_2OCH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OC_4H_9$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH(C_2H_5)_2$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH$

(CH₃)₂などがあげられ、特に、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H、CF₃CF₂CH₂OCF₂CF₂H、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃、及び、CF₃CF₂CH₂OCF₂CFHCF₃からなる群より選択される少なくとも1種が、相溶性が高く、電解液に用いた場合の抵抗が小さい点から好ましい。

[0053] また、本発明で用いる含フッ素エーテルのフッ素含有率は50質量%以上であることが、耐酸化性、安全性が良好な点から好ましい。特に好ましいフッ素含有率は55～66質量%である。フッ素含有率は構造式から算出したものである。

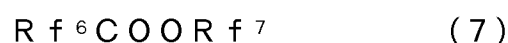
[0054] 含フッ素エーテルは、非水電解液に対して、60体積%以下であることが好ましい。含フッ素エーテルの含有量が60体積%を超えると、相溶性が低くなるほか、レート特性が悪くなる傾向にある。相溶性、レート特性が良好な点から、45体積%以下であることがより好ましく、40体積%以下であることが更に好ましい。耐酸化性、安全性が良好な点から0.5体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましい。

[0055] 非水電解液を構成する溶媒は、含フッ素鎖状カーボネート、含フッ素環状カーボネート及び含フッ素エーテルからなる群より選択される少なくとも1種のみからなるものであってもよいが、上記所望の充電電圧が得られる範囲であれば、含フッ素環状カーボネート、含フッ素鎖状カーボネート及び含フッ素エーテル以外の溶媒を含んでいてもよい。

例えば、含フッ素エステル、含フッ素ラクトン、フルオロアミド、非フッ素系エステル、非フッ素系鎖状カーボネート、非フッ素系環状カーボネート、ニトリル、スルホン、スルホラン等を含んでいてもよい。

[0056] (含フッ素エステル)

含フッ素エステルとしては、下記式(7)：



(式中、Rf⁶は炭素数1～2の含フッ素アルキル基、Rf⁷は炭素数1～4の含フッ素アルキル基)で示される含フッ素エステルが、難燃性が高く、か

つ他溶媒との相溶性や耐酸化性が良好な点から好ましい。

[0057] R^{f6}としては、たとえばCF₃—、CF₃CF₂—、HCF₂CF₂—、HCF₂—、CH₃CF₂—、CF₃CH₂—などが例示でき、なかでもCF₃—、CF₃CF₂—が、レート特性が良好な点から特に好ましい。

[0058] R^{f7}としては、たとえば—CF₃、—CF₂CF₃、—CH(CF₃)₂、—CH₂CF₃、—CH₂CH₂CF₃、—CH₂CF₂CFHCF₃、—CH₂C₂F₅、—CH₂CF₂CF₂H、—CH₂CH₂C₂F₅、—CH₂CF₂CF₃、—CH₂CF₂CF₂CF₃などが例示でき、なかでも—CH₂CF₃、—CH(CF₃)₂—CH₂C₂F₅、—CH₂CF₂CF₂Hが、他溶媒との相溶性が良好な点から特に好ましい。

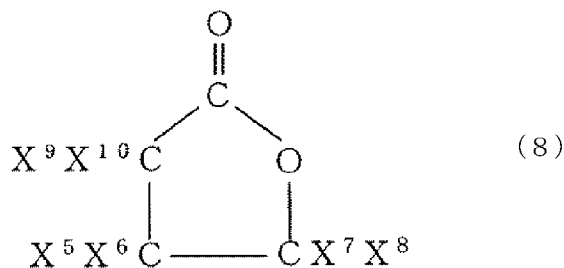
[0059] 含フッ素エステル具体例としては、たとえばCF₃C(=O)OCH₂CF₃、CF₃C(=O)OCH₂CH₂CF₃、CF₃C(=O)OCH₂C₂F₅、CF₃C(=O)OCH₂CF₂CF₂H、CF₃C(=O)OCH(CF₃)₂などの1種または2種以上が例示でき、なかでもCF₃C(=O)OCH₂C₂F₅、CF₃C(=O)OCH₂CF₂CF₂H、CF₃C(=O)OCH₂CF₃、CF₃C(=O)OCH(CF₃)₂が、他溶媒との相溶性およびレート特性が良好な点から特に好ましい。

[0060] 含フッ素エステルを配合するときは、耐酸化性向上という効果が期待できる。

[0061] (含フッ素ラクトン)

含フッ素ラクトンとしては、たとえば、下記式(8)：

[0062] [化7]



(式中、X⁵~X¹⁰は同じかまたは異なり、いずれも—H、—F、—Cl、—

CH₃または含フッ素アルキル基；ただし、X⁵～X¹⁰の少なくとも1つは含フッ素アルキル基である）で示される含フッ素ラクトンがあげられる。

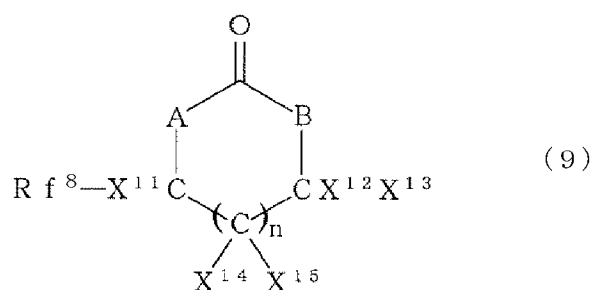
[0063] X⁵～X¹⁰における含フッ素アルキル基としては、たとえば、-CFH₂、-CF₂H、-CF₃、-CH₂CF₃、-CF₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂などがあげられ、耐酸化性が高く、安全性向上効果がある点から-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃が好ましい。

[0064] X⁵～X¹⁰の少なくとも1つが含フッ素アルキル基であれば、-H、-F、-Cl、-CH₃または含フッ素アルキル基は、X⁵～X¹⁰の1箇所のみには置換していてもよいし、複数の箇所に置換していてもよい。好ましくは、電解質塩の溶解性が良好な点から1～3箇所、より好ましくは1～2箇所である。

[0065] 含フッ素アルキル基の置換位置はとくに限定されないが、合成収率が良好なことから、X⁷および/またはX⁸が、特にX⁷またはX⁸が含フッ素アルキル基、なかでも-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃であることが好ましい。含フッ素アルキル基以外のX⁵～X¹⁰は、-H、-F、-Clまたは-CH₃であり、とくに電解質塩の溶解性が良好な点から-Hが好ましい。

[0066] 含フッ素ラクトンとしては、前記式で示されるもの以外にも、たとえば、下記式(9)：

[0067] [化8]

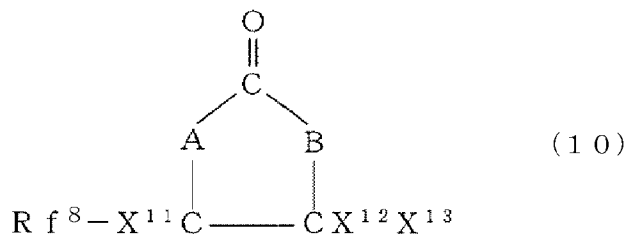


(式中、AおよびBはいずれか一方がCX¹⁶X¹⁷(X¹⁶およびX¹⁷は同じかまたは異なり、いずれも-H、-F、-Cl、-CF₃、-CH₃または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキレン基)であり、他方は酸素原子；Rf⁸はエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基または含フッ素アルコキシ基；X¹¹および

X^{12} は同じかまたは異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ または $-CH_3$ ； $X^{13} \sim X^{15}$ は同じかまたは異なり、いずれも $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよくヘテロ原子を鎖中に含んでもよいアルキル基； $n=0$ または 1)で示される含フッ素ラクトンなどもあげられる。

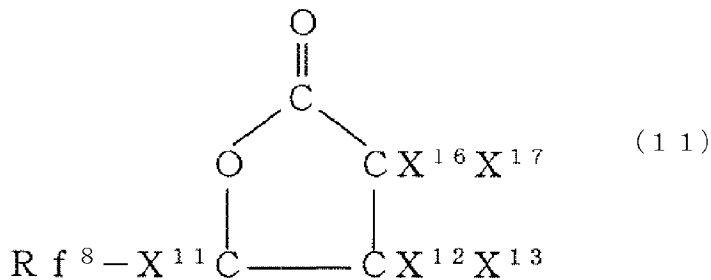
[0068] 式(9)で示される含フッ素ラクトンとしては、下記式(10)：

[0069] [化9]



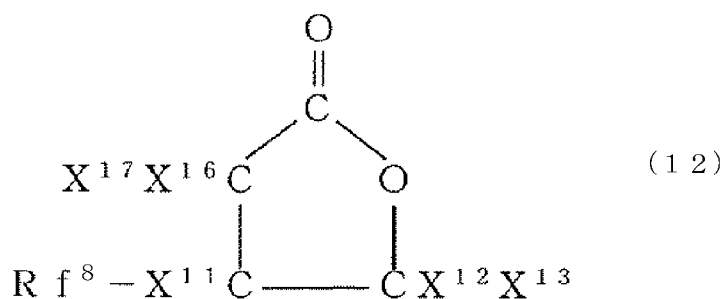
(式中、 A 、 B 、 Rf^8 、 X^{11} 、 X^{12} および X^{13} は式(9)と同じである)で示される5員環構造が、合成が容易である点、化学的安定性が良好な点から好ましくあげられ、さらには、 A と B の組合せにより、下記式(11)：

[化10]



(式中、 Rf^8 、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{13} 、 X^{16} および X^{17} は式(9)と同じである)で示される含フッ素ラクトンと、下記式(12)：

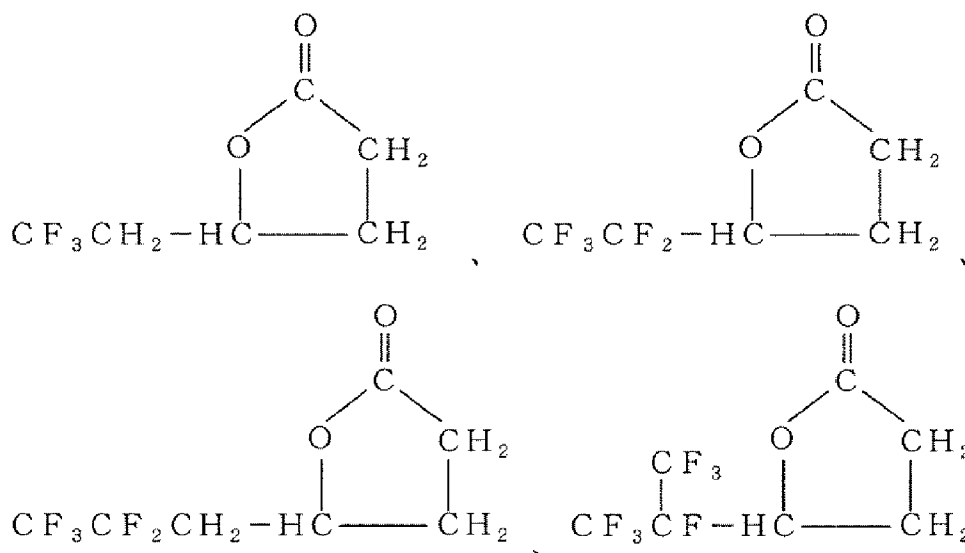
[化11]



(式中、Rf⁸、X¹¹、X¹²、X¹³、X¹⁶およびX¹⁷は式(9)と同じである)で示される含フッ素ラクトンがある。

[0070] これらのなかでも、高い誘電率、高い耐電圧といった優れた特性が特に発揮できる点、そのほか電解質塩の溶解性、内部抵抗の低減が良好な点で本発明における電解液としての特性が向上する点から、

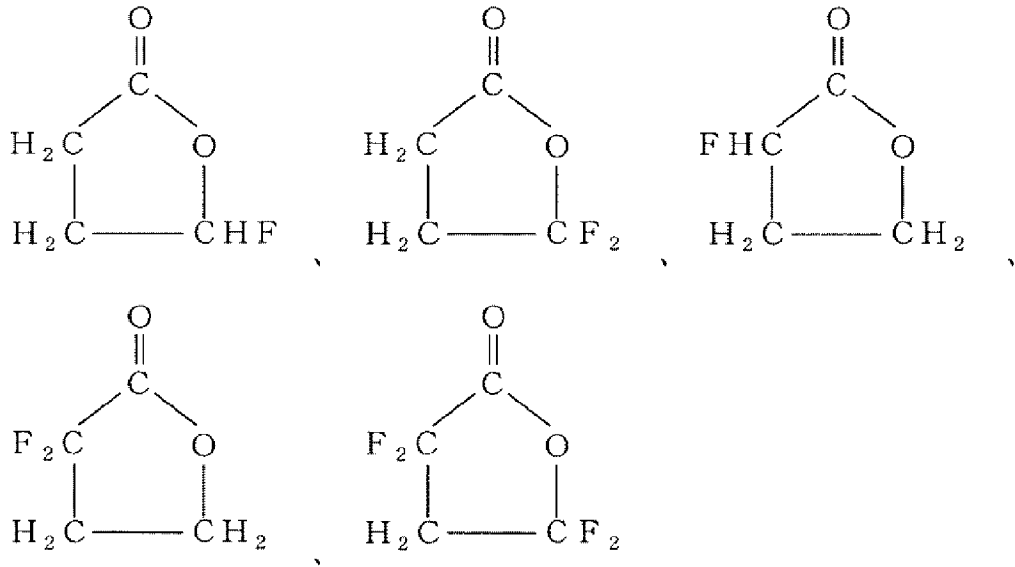
[化12]



が好ましい。

[0071] その他、

[化13]



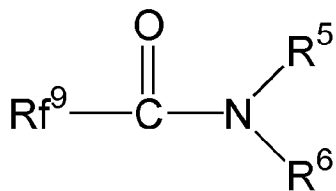
なども使用できる。

[0072] 含フッ素ラク톤を含有させることにより、イオン伝導度の向上、安全性の向上、高温時の安定性向上といった効果が得られる。

[0073] (フルオロアミド)

フルオロアミドは、式：

[0074] [化14]



で示される化合物である。

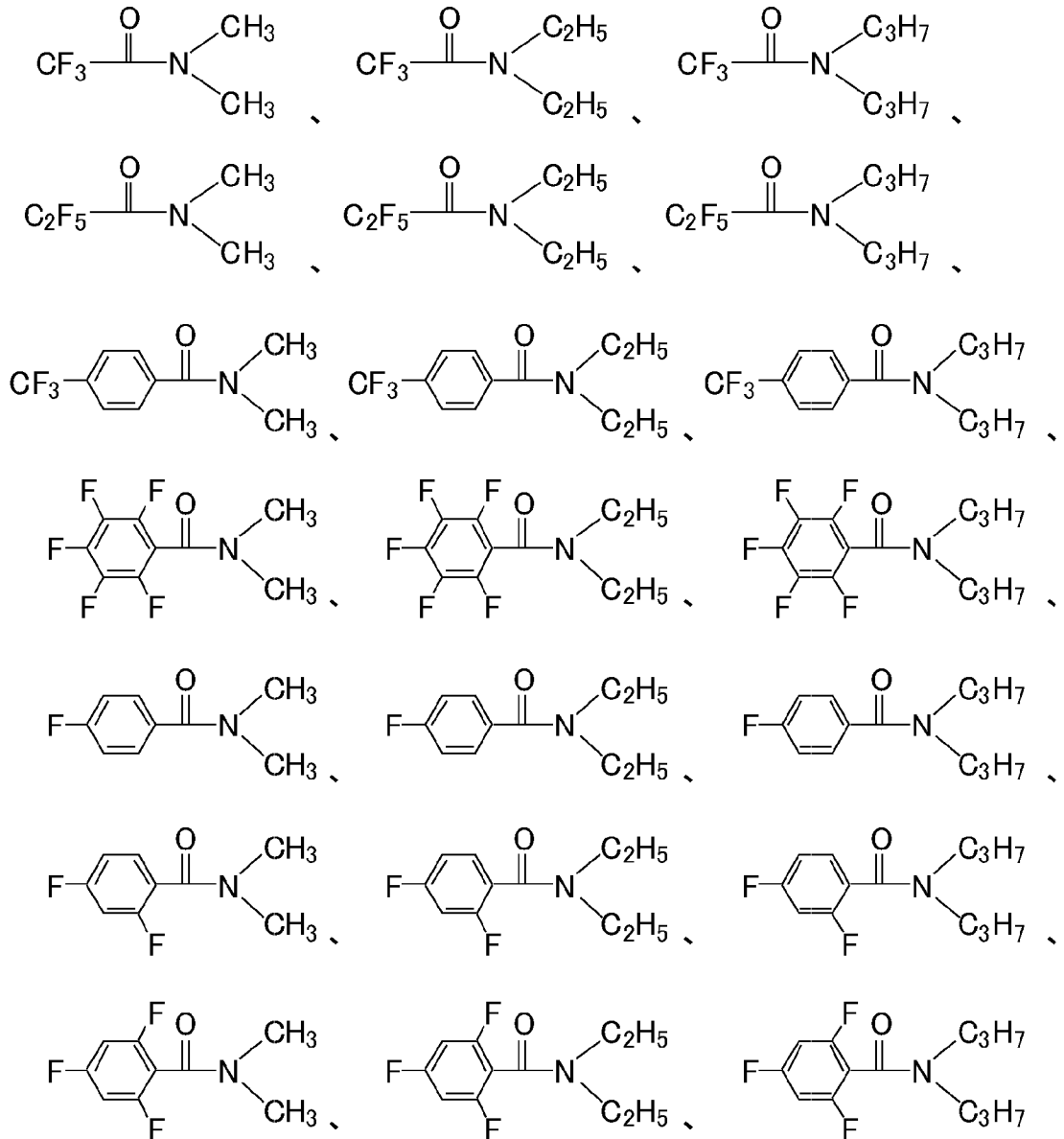
[0075] Rf^9 は、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、フルオロフェニル基またはフルオロアルキルフェニル基である。フルオロフェニル基としてはフッ素原子を1～5個含むものが好ましく、耐酸化性が良好な点から3～5個含むものがより好ましい。また、フルオロアルキルフェニル基のフルオロアルキル基としては、たとえば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-HC(CF_3)_2$ などがあげられ、相溶性が良好な点、粘性が低くできる点から $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ が好ましい。

[0076] R^5 および R^6 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～8のアルキル基で

ある。具体的には、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ などが例示でき、なかでも粘性が低い点から $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ が好ましい。

[0077] フルオロアミドとして特に好ましい化合物は、つぎの化合物である。

[0078] [化15]



[0079] フルオロアミドは本発明の非水電解液中に10体積%以下含ませてもよい。

フルオロアミドの含有量が10体積%を超えると、粘度が高くなりイオン伝導性が低くなる傾向にある。好ましくは粘度を下げて高温高電圧での安定性が良好な点から6体積%以下、さらに好ましくは高温高電圧での安定性が特に良好な点から3体積%以下である。好ましい下限は、高温高電圧での安

定性の点から0.01体積%、より好ましくは0.05体積%である。

[0080] (非フッ素系エステル)

非フッ素系エステルはレート特性を向上させる効果がある。非フッ素系エステルとしては、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、ブチル酸エステル、などが好ましい。添加量としては、30体積%以下、さらには20体積%以下が電解質塩との相溶性を担保するうえで好ましい。レート特性の向上の点から下限は好ましくは1体積%、より好ましくは3体積%である。

[0081] (非フッ素系環状カーボネート)

非フッ素系環状カーボネートのなかでも、エチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート(VC)、プロピレンカーボネート(PC)は誘電率が高く、また電解質塩の溶解性に特に優れており、本発明の電解液に好ましい。また、黒鉛系材料を負極に用いる場合には、安定な被膜を負極に形成させることもできる。また、ブチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどを使用することもできる。これらの中でも、特に、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、ブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種であることが、誘電率、粘度の点から好ましい。添加量としては、0~50体積%が好ましく、0~40体積%がより好ましい。

[0082] (非フッ素系鎖状カーボネート)

非フッ素系鎖状カーボネートとしては、たとえば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_2\text{CH}_3$ (ジエチルカーボネート: DEC)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOOCH}_3$ (エチルメチルカーボネート: EMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (ジメチルカーボネート: DMC)、 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (メチルプロピルカーボネート) などの炭化水素系鎖状カーボネートなどの1種または2種以上があげられる。これらのうち沸点が高く、粘性が低く、かつ低温特性が良好なことから、DEC、EMC、及び、DMCからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。添加量としては、0~85体積%が好ましく、0~80体積%がより好ましい。

[0083] 非フッ素系鎖状カーボネートを含むことにより、低温特性、粘性低下により負荷特性向上といった効果が得られる。

[0084] (ニトリル)

ニトリルとしてはアセトニトリル、プロピオニトリル、フェニルニトリルなどのモノニトリル；スクシノニトリル、グルタノニトリルなどのジニトリル等が好ましい。

[0085] (スルホン、スルホラン)

スルホンおよびその誘導体、スルホランおよびその誘導体等が挙げられる。

[0086] 本発明の非水電解液は、電解質塩 (i i i) を含む。上記電解質塩 (i i i) としては、任意のものを用いることができるが、中でも、リチウム塩が好ましい。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 及び LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート [LiFOB]、リチウムビス(オキサレート)ボレート [LiBOB]、式： $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ (式中、 a は 0～5 の整数であり、 n は 1～6 の整数である) で表される塩等の含フッ素有機酸リチウム塩などが挙げられ、これらを単独または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート、リチウムビス(オキサレート)ボレートまたは式： $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ (式中、 a は 0～5 の整数であり、 n は 1～6 の整数である) で表される塩、特に LiPF_6 または LiBF_4 が好ましい。また、 LiPF_6 または LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用すると、高温保存した後の劣化が少なくなるので、好ましい。

式： $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ で表される塩としては、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_4\text{F}_9)_2$ （但し、式中の C_3F_7 、 C_4F_9 で表されるアルキル基は、直鎖、分岐構造のいずれであってもよい。）等が挙げられる。

[0087] 電解質塩（iii）としては、中でも、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムジフルオロ（オキサレート）ボレート、リチウムビス（オキサレート）ボレート、及び、式： $\text{LiPF}_a(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-a}$ （式中、 a は0～5の整数であり、 n は1～6の整数である）で表される塩よりなる群から選ばれるリチウム塩が好ましい。

[0088] 非水電解液中の電解質塩（iii）の濃度は、0.5～3モル／リットルが好ましい。この範囲以外では、電解液の電気伝導率が低くなり、電池性能が低下してしまう傾向がある。

[0089] 非水電解液は、本発明の効果を損なわない範囲で、不燃（難燃）化剤、界面活性剤、高誘電化添加剤、サイクル特性およびレート特性改善剤や過充電防止剤などの他の添加剤を配合してもよい。

[0090] 不燃性や難燃性の向上のため配合する不燃（難燃）化剤としてはリン酸エステルがあげられる。リン酸エステルとしては、含フッ素アルキルリン酸エステル、非フッ素系アルキルリン酸エステル、アリールリン酸エステルなどがあげられるが、含フッ素アルキルリン酸エステルが電解液の不燃化に寄与する程度が高く、少量で不燃効果をあげることから好ましい。

[0091] 含フッ素アルキルリン酸エステルとしては、特開平11-233141号公報に記載された含フッ素ジアルキルリン酸エステル、特開平11-283669号公報に記載された環状のアルキルリン酸エステルのほか、含フッ素トリアルキルリン酸エステルがあげられる。

[0092] 難燃性を向上させることを目的として、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ などの難燃化剤も添加することができる。

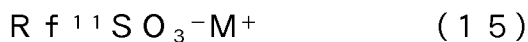
[0093] 界面活性剤は、容量特性、レート特性の改善を図るために配合してもよい。

[0094] 界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよいが、含フッ素界面活性剤が、サイクル特性、レート特性が良好な点から好ましい。

[0095] たとえば、下記式 (14) :



(式中、 Rf^{10} は炭素数3~10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ または NHR'_3^+ (R' は同じかまたは異なり、いずれもHまたは炭素数が1~3のアルキル基)である)で示される含フッ素カルボン酸塩や、下記式 (15) :



(式中、 Rf^{11} は炭素数3~10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基； M^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ または NHR'_3^+ (R' は同じかまたは異なり、いずれもHまたは炭素数が1~3のアルキル基)である)で示される含フッ素スルホン酸塩などが好ましく例示される。

[0096] 界面活性剤の配合量は、充放電サイクル特性を低下させずに電解液の表面張力を低下させるという点から、非水電解液の0.01~2質量%が好ましい。

[0097] 高誘電化添加剤としては、たとえばスルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが例示できる。

[0098] サイクル特性およびレート特性改善剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどが例示できる。

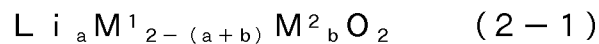
[0099] 過充電防止剤としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化物、 t -ブチルベンゼン、 t -アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ヘキサフルオロベンゼン、フルオロベンゼン、シクロヘジクロロアニリン、トルエン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル等の前記芳香族

化合物の部分フッ素化物；2，4-ジフルオロアニソール、2，5-ジフルオロアニソール及び2，6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物などが挙げられる。これらを非水電解液中に0.1～5重量%含有させると、過充電等のときに電池の破裂・発火を抑制することができる。

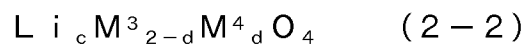
[0100] 本発明の電池は、正極及び負極を備える。

[0101] 正極に使用する正極活物質は、コバルト系複合酸化物、ニッケル系複合酸化物、マンガン系複合酸化物、鉄系複合酸化物、及び、バナジウム系複合酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが、エネルギー密度が高く、高出力な二次電池となることから好ましい。コバルト系複合酸化物、ニッケル系複合酸化物、マンガン系複合酸化物、鉄系複合酸化物及びバナジウム系複合酸化物としては、下記するものが挙げられる。また、本発明の電池は、充電電圧が3.5V以上であることが好ましい。充電電圧の上限は特に限定されないが、例えば、5.0Vである。

[0102] 本発明の電池としては、高い充電電圧が得られる点から、正極が、下記式(2-1)：



(M¹は、Mn、Ni、V、又は、Feであり、M²は、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Ca、In、Si、Ge、及び、Tiからなる群より選択される少なくとも1種である。但し、0.4 ≤ a ≤ 1.2、0 ≤ b ≤ 0.6であり、M¹とM²とは異なる。)で表されるリチウム遷移金属酸化物、又は、下記式(2-2)：



(M³は、Mn、Ni、V、Co、Al、又は、Feであり、M⁴は、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Ca、In、Si、Ge、及び、Tiからなる群より選択される少なくとも1種である。但し、0.9 ≤ c、0 ≤ d ≤ 1.5であり、M³とM⁴とは異なる。)で表されるリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とするものであり、かつ充電電圧が4.3V以上であるものが好ましい形態の一つである

。

例えば、 LiCoO_2 を正極活物質とする正極を用いた場合には、従来の非水電解液を用いても高温及び高電圧に対する耐久性の向上の効果がみられる場合がある。しかしながら、上記のようなMn、Ni、V、又は、Feを含むリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とする正極では、従来の非水電解液を用いても十分な向上効果が得られなかった。

上記のリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とする正極を用いた場合であっても、上記化合物(i)を含む非水電解液を用いることによって、本発明の電池は、高温及び高電圧に対する耐久性が特に優れる。

正極が、式(2-1)又は(2-2)で表されるリチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質とするものである場合、本発明の電池は、充電電圧が4.35V以上であることも好ましい。

[0103] 充電電圧を高くする観点からは、M¹は、Ni、又は、Mnであることが好ましい。

M²は、Fe、Co、及び、Alからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

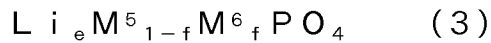
M³は、Fe、Co、又は、Alであることが好ましく、Fe、又は、Coであることがより好ましい。

M⁴は、Ni、及び、Mnからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0104] また、正極は、エネルギー密度が高く、高出力なりチウム二次電池を提供できる点から、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、及び、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を正極活物質とするものが好ましい。より好ましくは、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、及び、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ からなる群より選択される少な

くとも1種の化合物を正極活物質とするものである。

[0105] また、安全性、サイクル特性の点から、本発明の電池は、正極が、下記式（3）：



（式中、 M^5 は、Fe、V、Ni、Co、又は、Mnであり、 M^6 は、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Ca、In、Si、Ge、及び、Tiからなる群より選ばれた少なくとも1種以上である。但し、 $0.9 \leq e \leq 1.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.3$ であり、 M^5 と M^6 とは異なる。）で表されるリチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質とするものであることも好ましい形態の一つである。

上記のようなりチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質とする正極を用いた場合、従来の非水電解液では、高温及び高電圧に対する耐久性の向上効果が充分には得られなかった。上記化合物（i）を含む非水電解液を用いることによって、上記のリチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質とする正極を用いた場合であっても、本発明の電池は、高温及び高電圧に対する耐久性が特に優れたものとなる。

正極が、式（3）で表されるリチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質とするものである場合、本発明の電池は、充電電圧が3.5V以上であることが好ましい。

LiFePO_4 等のリチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質として用いる場合、通常、3.1～3.3Vの充電電圧で用いられるが、本発明の電池は、3.5V以上の高電圧で用いたとしても優れた耐久性を示す。

[0106] サイクル特性、安全性の観点からは、 M^5 は、Fe、V、又は、Coであることが好ましく、Fe、又は、Vであることがより好ましい。

M^6 は、Fe、Ni、及び、Mnからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0107] 正極は、高電圧特性と安全性を両立するものとして、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiVPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、及

び、それらの変性体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。中でも、安全性、サイクル特性の観点から、 LiFePO_4 、 LiVPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiO_4 、及び、 LiCoPO_4 からなる群より選択される少なくとも1種の化合物がより好ましい。

- [0108] 上記式(2-1)、(2-2)及び(3)で表される化合物以外の正極活物質としては、 LiV_3O_6 、 Li_2MnO_3 なども例示できる。
- [0109] 電池容量が高い点から、正極活物質の配合量は、正極合剤の50~99質量%が好ましく、80~99質量%であることがより好ましい。
- [0110] 本発明において、とくにハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池に使用される場合は、高出力が要求されるため、正極活物質の粒子は二次粒子が主体となり、その二次粒子の平均粒子径が $40\mu\text{m}$ 以下で平均一次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を0.5~7.0体積%含有することが好ましい。平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有させることにより、電解液との接触面積が大きくなり、電極と電解液の間でのリチウムイオンの拡散をより早くすることができ、出力性能を向上させることができる。
- [0111] 正極の結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、及び、エチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。
- [0112] 正極の増粘剤については、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。
- [0113] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタンもしくはタンタル等の金属またはその合金が挙げられる。これらのうち、アルミニウムまたはその合金が好ましい。
- [0114] 導電材としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料などが挙げ

られる。

- [0115] 上記溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、メチルイソブチルケトン、キシレン等が挙げられる。なかでも、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。
- [0116] リチウムイオン二次電池を構成する負極の材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極材料の2種類以上を混合して用いてもよい。
- [0117] リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、またはこれらの黒鉛に、ピッチ、その他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。
- [0118] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、負極材料に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。
- [0119] 結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、及び、エチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。
- [0120] 増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、及び、カゼイン等が挙げられる。
- [0121] 導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。
- [0122] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケルまたはステンレス等が挙げられる。これらのうち、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅

箔が好ましい。

[0123] 本発明の電池は、更に、セパレータからなることが好ましい。本発明の電池に使用するセパレータの材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば任意である。中でも、上記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等が好ましい。

[0124] 本発明の電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

[0125] 本発明の電池は、上記のハイブリッド自動車用や分散電源用の大型リチウムイオン二次電池用の電解液として特に有用であるが、そのほか小型のリチウムイオン二次電池などの非水系電解液としても有用である。

実施例

[0126] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0127] 実施例 1～48 及び比較例 1～12

(電池の作成)

正極活物質として下記4種を用い、それぞれの電極を作成した。

磷酸鉄リチウム (LiFePO_4 : 以下「LFP」ともいう。)

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (Ni, Mn, Coのモル比は1:1:1)
(以下「NCM」ともいう。)

スピネルマンガン (LiMn_2O_4 : 以下「LMO」ともいう。)

ニッケルマンガン ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: 以下「NiMn」ともいう。)

[0128] 負極活物質としては人造黒鉛を用いて電極を作成した。

[0129] 正極活物質としては、実施例 1～13 及び比較例 1～3 ではLFP、実施例 14～26 及び比較例 4～6 ではNCM、実施例 27～39 及び比較例 7～

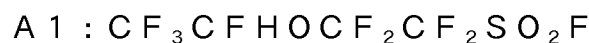
9ではLMO、実施例40～48及び比較例10～12ではNiMnを用いて電極を作成した。

[0130] (電解液の調製)

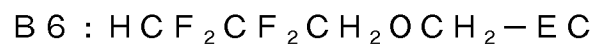
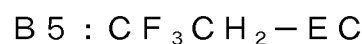
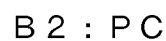
成分A、B、C、D、E及びその他の成分を、下記表1～4に示す体積割合で混合して電解質塩溶解用非水溶媒を調製した。この電解質塩溶解用非水溶媒に電解質塩を1モル／リットル濃度となるように加えたところ、均一に溶解した。

[0131] 電解液に用いた成分は、以下の通りである。

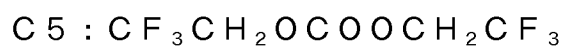
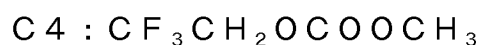
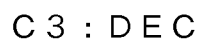
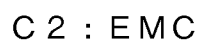
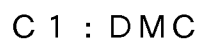
[0132] 成分A：Rf-SO₂F



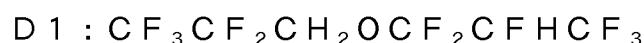
[0133] 成分B：環状カーボネート

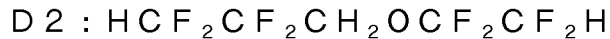


[0134] 成分C：鎖状カーボネート

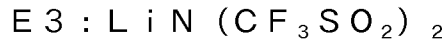


[0135] 成分D：フルオロエーテル





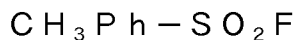
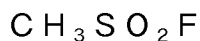
[0136] 成分E : 電解質塩



[0137] その他

PS : プロパンスルトン

SN : スクシノニトリル



[0138] (ラミネートセルの作製)

各種正極活物質とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製。商品名KF-1000）を92/3/5（質量%比）で混合した正極活物質を、N-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状のものを得た。これを正極集電体（厚さ15 μ mのアルミニウム箔）上に均一に塗布し、乾燥して、正極合剤層を形成した。そして、これをローラプレス機により圧縮成形した後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

[0139] 別途、人造黒鉛粉末（日立化成（株）製。商品名MAG-D）に、蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴムを固形分で6質量%となるように加え、ディスパーザーで混合してスラリー状のものを得た。これを負極集電体（厚さ10 μ mの銅箔）上に均一に塗布し、乾燥して、負極合剤層を形成した。そして、これをローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、乾燥し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

[0140] 図1の概略組立て斜視図に示すように、上記帯状の正極1を40mm \times 72mm（10mm \times 10mmの正極端子4付）に切り取り、また上記帯状の負極2を42mm \times 74mm（10mm \times 10mmの負極端子5付）に切り取り、各端子にリード体を溶接した。また、厚さ20 μ mの微孔性ポリエチレ

ンフィルムを78mm×46mmの大きさに切ってセパレータ3とし、セパレータ3を挟むように正極と負極をセットした。これらを図2に示すように、アルミニウムラミネート包装材6内に入れ、ついで包装材6中に、実施例および比較例用に調製した電解液を2mlずつ入れて密封して、容量約80mAhのラミネートセルを作製した。

[0141] (サイクル特性)

得られたラミネートセルにおいて、充電放電は、1.0℃で各種正極活物質に応じて規定の電圧まで充電電流が1/10Cになるまで充電し、0.2C相当の電流で2.5Vまで放電し、引き続き、1.0℃で各種正極活物質に応じて規定の電圧にて充電電流が1/10Cになるまで充電するサイクルで行った。温度は60℃とした。

充電/放電を1サイクルとし、5サイクル後の放電容量と100サイクル後の放電容量を測定し、5サイクル後の放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合を容量維持率(%)として算出した。

維持率は、初期の放電容量を100%として、充電したのち85℃、5hr保存後の残存容量を測定し算出した。そののち室温で1サイクルさせたのちの放電容量を測定し回復率を算出した。

[0142] 上記の方法で作製したラミネートセルを用いて、下記条件でサイクル特性の測定、維持率/回復率の測定を行った。

[0143] 磷酸鉄リチウム(LFP)を正極に用いた場合の充電電圧は3.6V、
NCMを正極に用いた場合の充電電圧は4.35V、
スピネルマンガン(LMO)を正極に用いた場合の充電電圧は4.2V、
ニッケルマンガン(NiMn)を正極に用いた場合の充電電圧は4.95V
とした。放電電圧は2.5Vとして試験をおこなった。

[0144] 結果を表1~4に示す。

[0145]

[表1]

LFP/人造黒鉛 3.6V 系														
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	2
A1	2	2	2	2	2	2	2	1				2	2	
A2									2					
A3										2				
A4											2			
B1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
B2														
B3		2											2	
B4												2		
B5				2	2	2	1	1	1	1	1			
B6				2										
C1														
C2	68	64	66	64	64	61	62	62	62	62	62	62	62	68
C3														
C4														
C5														
D1														
D2			2	2	2	5	5	5	5	5	5	5	5	
E1	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M
E2														
E3														
E4														
CH ₃ SO ₂ F														2
CH ₃ Ph-SO ₂ F														
サイクル特性	92	90	95	96	96	96	96	96	96	94	93	89	86	82
維持率(%)	87	82	89	90	91	91	92	93	94	91	89	86	81	73
回復率(%)	89	86	91	92	92	93	94	95	96	93	91	87	86	77

[0148] [表4]

NiMn/人造黒鉛 4.95V 系													
	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	比較例 10	比較例 11	比較例 12	
A1	2	2	2	2									
A2					2			2	2				
A3						2							
A4							2						
B1										30	30	30	
B2													
B3													
B4	20	10	10	20	28	28	28	28	18				
B5	10	10	10	10					10				
B6		2											
C1													
C2			28	38						70	68	68	
C3													
C4	63	53	30		70	70	70	60	60				
C5		13											
D1													
D2	5	10	20	30				10	10				
E1	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	1M	
E2													
E3													
E4													
CH ₃ SO ₂ F											2		
CH ₃ Ph-SO ₂ F												2	
サイクル特性	92	93	91	92	87	85	83	88	90	35	32	28	
維持率(%)	84	86	84	86	65	63	62	70	72	20	23	20	
回復率(%)	88	87	88	88	87	88	86	90	92	28	30	30	

[0149] 表1～4中のA1、A2、A3、A4、B1、B2、B3、B4、B5、B6、C1、C2、C3、C4、C5、D1、D2、PS、SN、CH₃SO₂F、CH₃Ph-SO₂Fの項目に記載の数値の単位は「体積%」である。

産業上の利用可能性

[0150] 本発明の電池は、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の高温高電圧に対

する耐久性が要求される分野の電池として好適に使用できる。

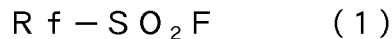
符号の説明

- [0151] 1 正極
2 負極
3 セパレータ
4 正極端子
5 負極端子
6 アルミニウムラミネート包装材

請求の範囲

[請求項1] 正極、負極、及び、非水電解液を備える電池であって、
前記非水電解液が、

(i) 一般式(1)：



(式中、Rfは、エーテル結合を含んでいてもよい、炭素数1～13の直鎖又は分岐の含フッ素アルキル基であり、二重結合を含んでもよい。)で表される化合物を含有することを特徴とする電池。

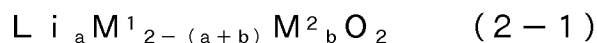
[請求項2] 前記非水電解液が、更に、

(ii) 含フッ素鎖状カーボネート、含フッ素環状カーボネート及び含フッ素エーテルからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素系溶媒、及び、

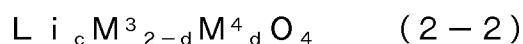
(iii) 電解質塩を含み、

一般式(1)で表される化合物(i)の含有量が、非水電解液の全体積に対して、0.01～20体積%であることを特徴とする請求項1記載の電池。

[請求項3] 正極は、下記式(2-1)：



(M¹は、Mn、Ni、V、又は、Feであり、M²は、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Ca、In、Si、Ge、及び、Tiからなる群より選択される少なくとも1種である。但し、 $0.4 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ であり、M¹とM²とは異なる。)で表されるリチウム遷移金属酸化物、又は、下記式(2-2)：

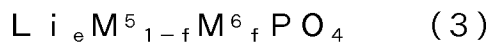


(M³は、Mn、Ni、V、Co、Al、又は、Feであり、M⁴は、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、G

a、Cr、V、Sr、Ca、In、Si、Ge、及び、Tiからなる群より選択される少なくとも1種である。但し、 $0.9 \leq c$ 、 $0 \leq d \leq 1.5$ であり、 M^3 と M^4 とは異なる。)で表されるリチウム遷移金属酸化物を正極活物質とするものである
請求項1又は2記載の電池。

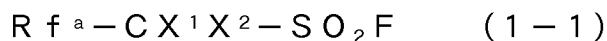
[請求項4] 充電電圧が4.3V以上である請求項1、2又は3記載の電池。

[請求項5] 正極は、下記式(3)：



(式中、 M^5 は、Fe、V、Ni、Co、又は、Mnであり、 M^6 は、Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Ca、In、Si、Ge、及び、Tiからなる群より選ばれた少なくとも1種以上である。但し、 $0.9 \leq e \leq 1.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.3$ であり、 M^5 と M^6 とは異なる。)で表されるリチウム遷移金属リン酸化合物を正極活物質とするものである
請求項1又は2記載の電池。

[請求項6] 化合物(i)は、一般式(1-1)：



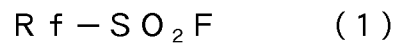
(式中、 Rf^a は、エーテル結合を含んでいてもよく、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基であり、二重結合を含んでもよい。 X^1 及び X^2 は、同一若しくは異なって、H、F、又は、炭素数1~10の含フッ素アルキル基である。但し、 X^1 及び X^2 の少なくともいずれかは、F又は炭素数1~3の含フッ素アルキル基である。)で表される化合物である
請求項1、2、3、4又は5記載の電池。

[請求項7] Rf^a は、エーテル結合を含んでもよい、ハイドロフルオロアルキル基である請求項6記載の電池。

[請求項8] Rf^a は、エーテル結合を含む、ハイドロフルオロアルキル基である請求項6又は7記載の電池。

[請求項9] R f^aは、エーテル結合を含み、かつ末端の炭素-炭素結合が二重結合のパーフルオロアルキル基である請求項6記載の電池。

[請求項10] (i) 一般式(1) :



(式中、R fは、エーテル結合を含んでいてもよい、炭素数1~13の含フッ素アルキル基であり、二重結合を含んでもよい。)で表される化合物、

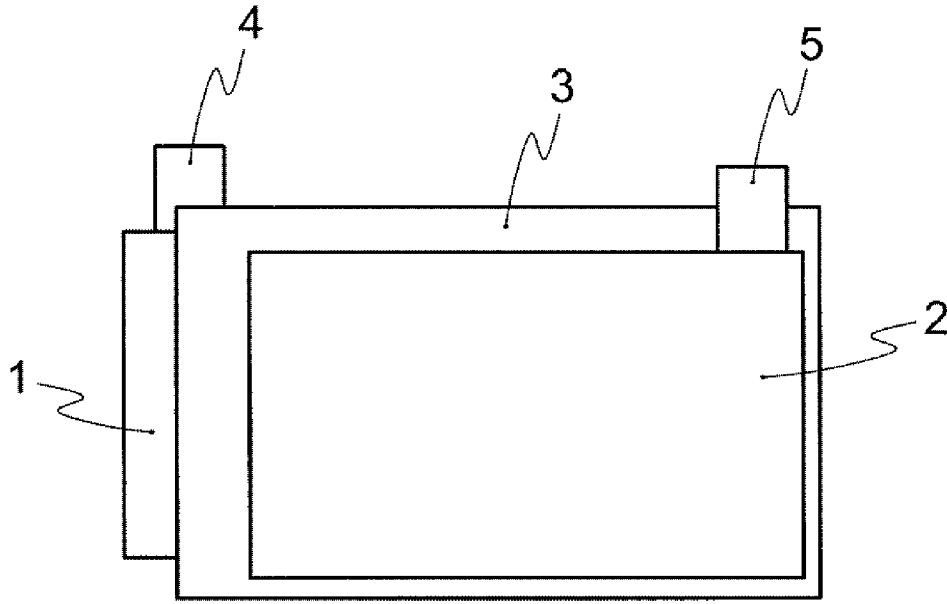
(ii) 含フッ素環状カーボネート、含フッ素鎖状カーボネート及び含フッ素エーテルからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素系溶媒、及び、

(iii) 電解質塩、

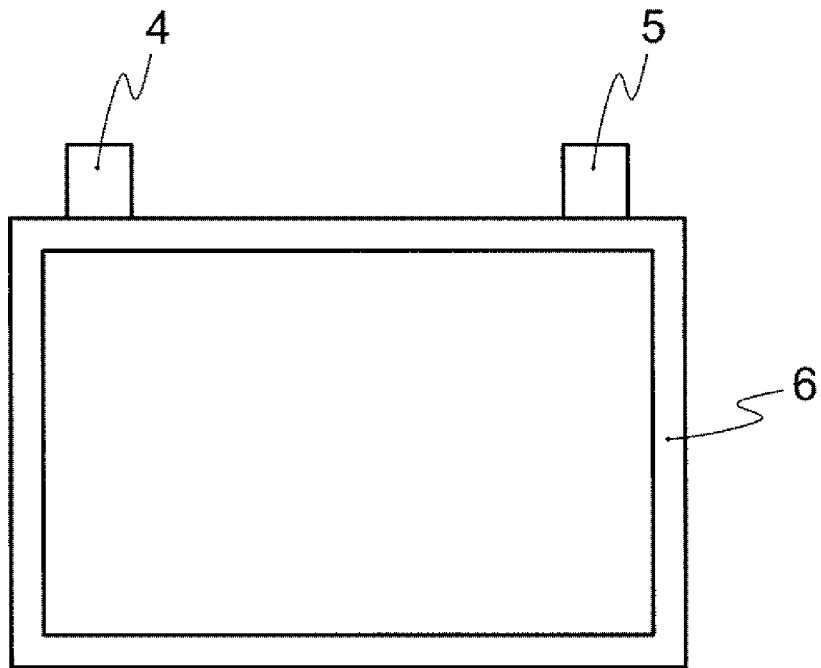
を含む

ことを特徴とする非水電解液。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0569(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052,
H01M10/0569

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y	JP 2009-54288 A (Sony Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims; paragraphs [0015] to [0030], [0037] to [0046], [0084]; examples & US 2009/0053612 A1 & KR 10-2009-0020493 A & CN 101908642 A	1-3, 5-10 2, 4, 5, 10
Y	JP 2008-243482 A (Sony Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claim 6; paragraphs [0002] to [0005] & US 2008/0241660 A1	4
X Y A	KR 2002-0042224 A (Cheil Industries Inc.), 05 June 2002 (05.06.2002), claims; examples (Family: none)	1, 3, 6 2, 4, 5, 10 7-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December, 2012 (19.12.12)

Date of mailing of the international search report
08 January, 2013 (08.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	KR 10-2004-0037054 A (E Square Technologies Co., Ltd.), 04 May 2004 (04.05.2004), the entire specification (Family: none)	1, 3, 6 2, 4, 5, 10 7-9
P,A	CN 102263292 A (Kyuko Tenshi Koshin Zairyo Yugen Koshi), 30 November 2011 (30.11.2011), the entire specification (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075727

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075727

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Although the inventions of claims 1-10 are linked with one another by only the matter set forth in claim 1, the afore-said matter is disclosed in the following prior art documents respectively, and therefore, it is obvious that there is no special technical feature among a group of inventions of claims 1-10 for so linking the inventions as to form a single general inventive concept.

[List of prior art documents]

JP 2009-54288 A (Sony Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), claims, paragraphs [0015] to [0030], [0037] to [0046], [0084], examples & US 2009/0053612 A1 & KR 10-2009-0020493 A & CN 101908642 A

KR 2002-0042224 A (Cheil Industries Inc.), 05 June 2002 (05.06.2002), claims, examples (Family: none)

KR 10-2004-0037054 A (E Square Technologies Co., Ltd.), 04 May 2004 (04.05.2004), the entire specification (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
X Y	JP 2009-54288 A (ソニー株式会社) 2009.03.12, 特許請求の範囲、 【0015】～【0030】、【0037】～【0046】、 【0084】、実施例等 & US 2009/0053612 A1 & KR 10-2009-0020493 A & CN 101908642 A	1-3, 5-10 2, 4, 5, 10
Y	JP 2008-243482 A (ソニー株式会社) 2008.10.09, 請求項6、【0002】～【0005】等 & US 2008/0241660 A1	4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
19.12.2012

国際調査報告の発送日
08.01.2013

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	4493
佐武 紀子		
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	KR 2002-0042224 A (제일모직주식회사 안복현) 2002. 06. 05, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1, 3, 6 2, 4, 5, 10 7-9
X Y A	KR 10-2004-0037054 A (주식회사 이스퀘어텍) 2004. 05. 04, 明細書 全体 (ファミリーなし)	1, 3, 6 2, 4, 5, 10 7-9
P, A	CN 102263292 A (九江天賜高新材料有限公司) 2011. 11. 30, 明細書 全体 (ファミリーなし)	1-10

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1～10に係る発明は、請求項1に記載された事項でのみ連関しているが、該事項は、下記の先行技術文献にそれぞれ記載されているから、請求項1～10に係る一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴が存しないことは明らかである。

[先行技術文献一覧]

- JP 2009-54288 A (ソニー株式会社) 2009. 03. 12, 特許請求の範囲、【0015】～【0030】、【0037】～【0046】、【0084】、実施例等 & US 2009/0053612 A1 & KR 10-2009-0020493 A & CN 101908642 A
- KR 2002-0042224 A (제일모직주식회사 안복현) 2002. 06. 05, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)
- KR 10-2004-0037054 A (주식회사 이스퀘어텍) 2004. 05. 04, 明細書全体 (ファミリーなし)