

【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22年7月8日(2010.7.8)

【公開番号】特開2008-16445(P2008-16445A)

【公開日】平成20年1月24日(2008.1.24)

【年通号数】公開・登録公報2008-003

【出願番号】特願2007-148262(P2007-148262)

【国際特許分類】

H 01M 10/0569 (2010.01)

H 01M 10/0568 (2010.01)

H 01M 10/0525 (2010.01)

H 01M 10/052 (2010.01)

H 01M 4/48 (2010.01)

H 01M 4/38 (2006.01)

【F I】

H 01M 10/00 1 1 4

H 01M 10/00 1 1 3

H 01M 10/00 1 0 3

H 01M 10/00 1 0 2

H 01M 4/48 1 0 1

H 01M 4/38 Z

【手続補正書】

【提出日】平成22年5月25日(2010.5.25)

【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

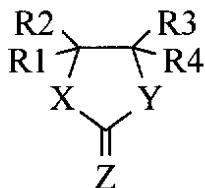
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

化1で表された化合物の少なくとも1種を含む、二次電池用電解質。

【化1】

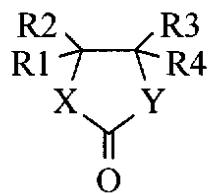


〔式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Zは、硫黄(S)または酸素(O)を表す。ただし、X、Y、Zの全てが硫黄(S)である場合(X=Y=Z=S)およびX、Y、Zの全てが酸素(O)である場合(X=Y=Z=O)を除く。〕

【請求項2】

上記化合物は、上記化1において、X、Yの少なくとも1つは硫黄(S)であり、且つZは酸素(O)である化2で表されたものである、請求項1記載の二次電池用電解質。

## 【化2】



(式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Yは、硫黄(S)または酸素(O)を表す。X、Yの全てが酸素(O)である場合(X=Y=O)を除く。)

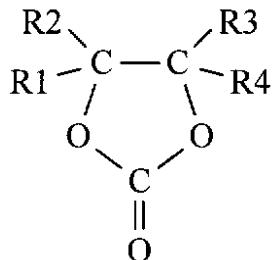
## 【請求項3】

上記化合物の含有量は、溶媒に対して、0.01重量%以上50重量%以下である。請求項1記載の二次電池用電解質。

## 【請求項4】

さらに、不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物、または化3で表された化合物の少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池用電解質。

## 【化3】



(式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、ハロゲン基、またはメチル基、エチル基あるいはこれらの一部の水素をハロゲン基で置換した基を表し、それらの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。)

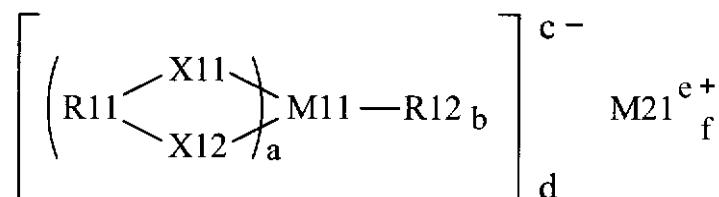
## 【請求項5】

さらに、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのうちの少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池用電解質。

## 【請求項6】

さらに、化4で表された軽金属塩の少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池用電解質。

## 【化4】



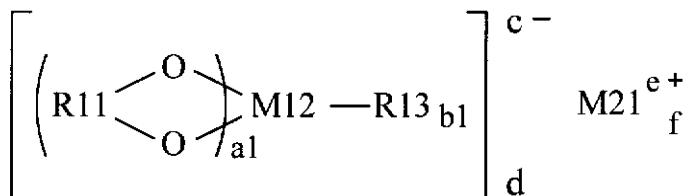
(式中、R11は-C(=O)-R21-C(=O)-基(R21はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、-C(=O)-C(R23)(R24)-基(R23、R24は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)、または-C(=O)-C(=O)-基を表し、R12はハロゲン基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X11およびX12は酸素(O)または硫黄(S)

をそれぞれ表し、M<sub>1</sub>1は遷移金属元素または短周期型周期表における3B族元素、4B族元素あるいは5B族元素を表し、M<sub>2</sub>1は短周期型周期表における1A族元素あるいは2A族元素またはアルミニウム(A1)を表し、aは1~4の整数であり、bは0~8の整数であり、c、d、eおよびfはそれぞれ1~3の整数である。)

【請求項7】

さらに、化5で表された軽金属塩の少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池用電解質。

【化5】

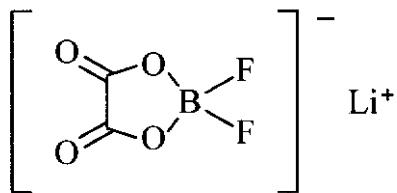


(式中、R<sub>1</sub>1は-C(=O)-R<sub>2</sub>1-C(=O)-基(R<sub>2</sub>1はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、-C(=O)-C(=O)-基、または-C(=O)-C-(R<sub>2</sub>2)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>2はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)-基を表し、R<sub>1</sub>3はハロゲンを表し、M<sub>1</sub>2はリン(P)またはホウ素(B)を表し、M<sub>2</sub>1は短周期型周期表における1A族元素あるいは2A族元素またはアルミニウム(A1)を表し、a<sub>1</sub>は1~4の整数であり、b<sub>1</sub>は0、2または4であり、c、d、eおよびfはそれぞれ1~3の整数である。)

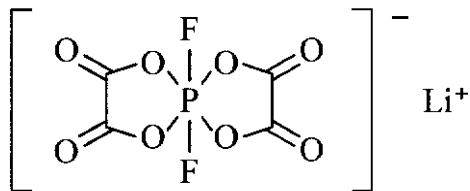
【請求項8】

さらに、化6で表されたジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム、化7で表されたジフルオロビス[オキソラト-O,O']リン酸リチウム、化8で表されたジフルオロ[3,3,3-トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロメチルプロピオナト(2-)-O,O']ホウ酸リチウム、化9で表されたビス[3,3,3-トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロメチルプロピオナト(2-)-O,O']ホウ酸リチウム、化10で表されたテトラフルオロ[オキソラト-O,O']リン酸リチウム、化11で表されたビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウムよりなる群から選ばれた軽金属塩の少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池用電解質。

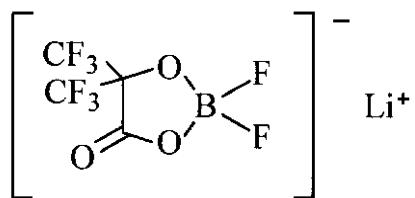
【化6】



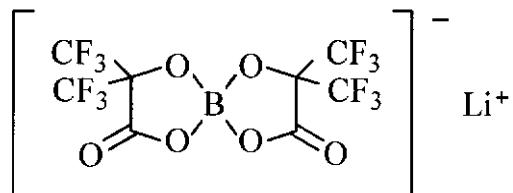
【化7】



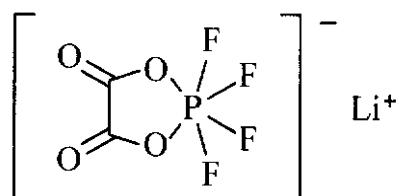
【化 8】



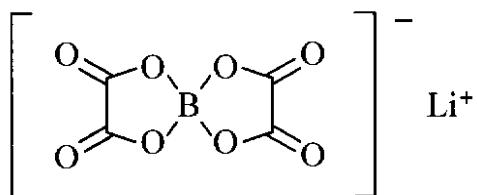
【化 9】



【化 10】



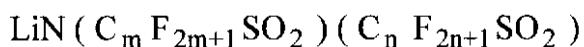
【化 11】



【請求項 9】

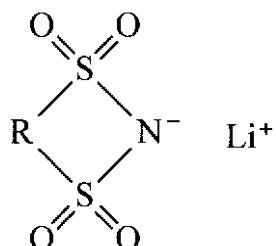
さらに、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、化12で表されたリチウム塩、化13で表されたリチウム塩、化14で表されたリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む請求項1記載の二次電池用電解質。

【化 12】



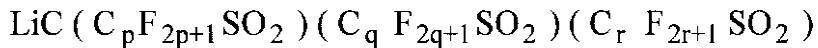
(式中、mおよびnは1以上の整数である。)

【化 13】



(式中、Rは炭素数2～4の直鎖状または分岐状パーカルオロアルキレン基を表す。)

【化14】



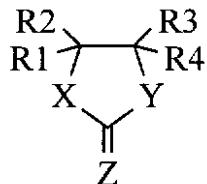
(式中、p、qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項10】

正極および負極と、電解質と、を備え、

上記電解質は、化15で表された化合物の少なくとも1種を含む、  
二次電池。

【化15】

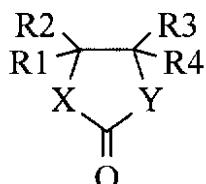


(式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Zは、硫黄(S)または酸素(O)を表す。ただし、X、Y、Zの全てが硫黄(S)である場合(X=Y=Z=S)およびX、Y、Zの全てが酸素(O)である場合(X=Y=Z=O)を除く。)

【請求項11】

上記化合物は、上記化15において、X、Yの少なくとも1つは硫黄(S)であり、且つZは酸素(O)である化16で表されたものである、請求項10記載の二次電池。

【化16】



(式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Yは、硫黄(S)または酸素(O)を表す。X、Yの全てがOである場合(X=Y=Z=O)を除く。)

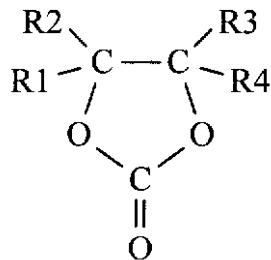
【請求項12】

上記化合物の含有量は、溶媒に対して、0.01重量%以上50重量%以下である、請求項10記載の二次電池。

【請求項13】

上記電解質は、さらに、不飽和結合を有する環状炭酸エステル化合物、または化17で表された化合物の少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

## 【化17】



(式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、ハロゲン基、またはメチル基、エチル基あるいはこれらの一部の水素をハロゲン基で置換した基を表し、それらの少なくとも一つはハロゲンを有する基である。)

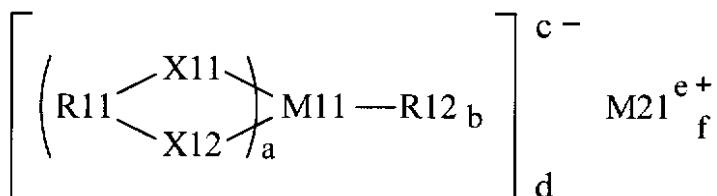
## 【請求項14】

上記電解質は、さらに、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンのうちの少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

## 【請求項15】

上記電解質は、さらに、化18で表された軽金属塩の少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

## 【化18】

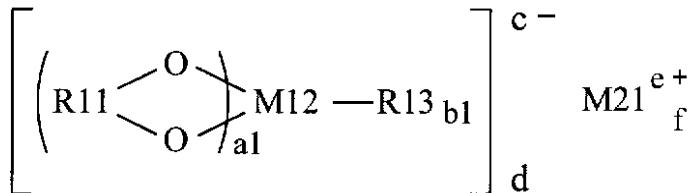


(式中、R11は-C(=O)-R21-C(=O)-基(R21はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、-C(=O)-C(R23)(R24)-基(R23、R24は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)、または-C(=O)-C(=O)-基を表し、R12はハロゲン基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X11およびX12は酸素(O)または硫黄(S)をそれぞれ表し、M11は遷移金属元素または短周期型周期表における3B族元素、4B族元素あるいは5B族元素を表し、M21は短周期型周期表における1A族元素あるいは2A族元素またはアルミニウム(A1)を表し、aは1~4の整数であり、bは0~8の整数であり、c、d、eおよびfはそれぞれ1~3の整数である。)

## 【請求項16】

上記電解質は、さらに、化19で表された軽金属塩の少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

## 【化19】



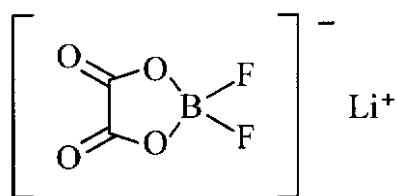
(式中、R11は-C(=O)-R21-C(=O)-基(R21はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、-C(=O)-

O) - C(=O) - 基、または - C(=O) - C - (R<sub>2</sub>2)<sub>2</sub> (R<sub>2</sub>2はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。) - 基を表し、R<sub>1</sub>3はハロゲンを表し、M<sub>1</sub>2はリン(P)またはホウ素(B)を表し、M<sub>2</sub>1は短周期型周期表における1A族元素あるいは2A族元素またはアルミニウム(A1)を表し、a<sub>1</sub>は1~4の整数であり、b<sub>1</sub>は0、2または4であり、c、d、eおよびfはそれぞれ1~3の整数である。)

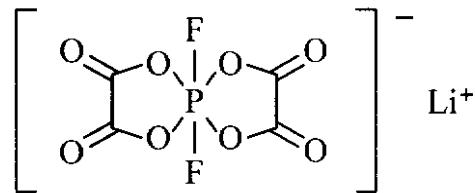
### 【請求項17】

上記電解質は、さらに化20で表されたジフルオロ[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウム、化21で表されたジフルオロビス[オキソラト-O,O']リン酸リチウム、化22で表されたジフルオロ[3,3,3-トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロメチルプロピオナト(2-)O,O']ホウ酸リチウム、化23で表されたビス[3,3,3-トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロメチルプロピオナト(2-)O,O']ホウ酸リチウム、化24で表されたテトラフルオロ[オキソラト-O,O']リン酸リチウム、化25で表されたビス[オキソラト-O,O']ホウ酸リチウムよりなる群から選ばれた軽金属塩の少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

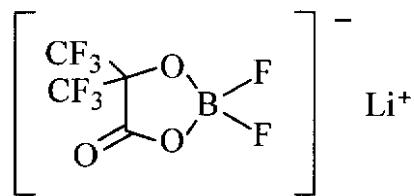
### 【化20】



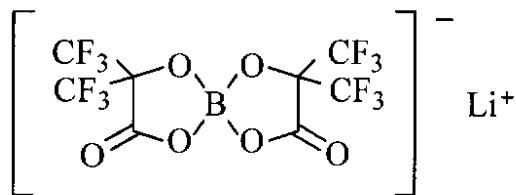
### 【化21】



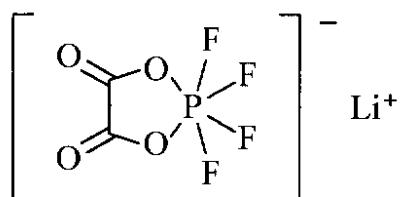
### 【化22】



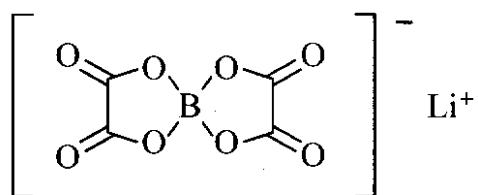
### 【化23】



【化24】



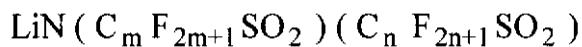
【化25】



【請求項18】

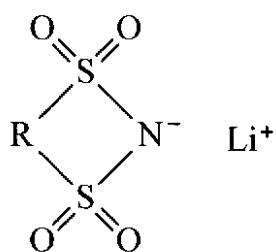
上記電解質は、さらに、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、化26で表されたリチウム塩、化27で表されたリチウム塩、化28で表されたリチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

【化26】



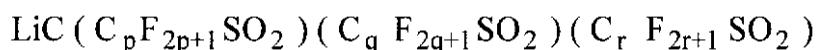
(式中、mおよびnは1以上の整数である。)

【化27】



(式中、Rは炭素数2~4の直鎖状または分岐状パーカルオロアルキレン基を表す。)

【化28】



(式中、p、qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項19】

上記負極は、ケイ素(Si)の単体、合金および化合物、ならびにスズ(Sn)の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む、請求項10記載の二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】二次電池用電解質およびこれを用いた二次電池

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

この発明は、二次電池用電解質およびこれを用いた二次電池に関し、さらに詳しくは、非水溶媒と、電解質塩とを備える非水電解質およびこれを用いた非水電解質電池に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

したがって、この発明の目的は、高温においても、電池特性を向上させることができる二次電池用電解質およびこれを用いた二次電池を提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

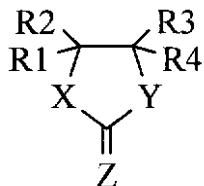
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

上述した課題を解決するために、第1の発明は、化1で表された化合物の少なくとも1種を含む二次電池用電解質である。

【化1】



[式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Zは、硫黄(S)または酸素(O)を表す。ただし、X、Y、Zの全てが硫黄(S)である場合(X=Y=Z=S)およびX、Y、Zの全てがOである場合(X=Y=Z=O)を除く。]

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

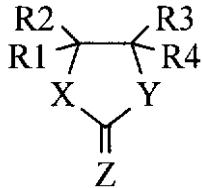
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

第2の発明は、正極および負極と電解質とを備え、電解質は化2で表された化合物の少なくとも1種を含む二次電池である。

## 【化2】



[式中、R1、R2、R3およびR4は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Zは、硫黄(S)または酸素(O)を表す。ただし、X、Y、Zの全てが硫黄(S)である場合(X=Y=Z=S)およびX、Y、Zの全てがOである場合(X=Y=Z=O)を除く。]

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

第1の発明では、二次電池用電解質に化1で表された化合物の少なくとも1種が含まれるので、高温環境下であっても化学安定性を向上できる。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

第2の発明では、二次電池用電解質に化2で表された化合物の少なくとも1種が含まれたものを用いるので、高温環境下においても、負極における二次電池用電解質の分解反応を抑制することができ、高温においても、優れた特性を得ることができる。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

この発明の二次電池用電解質によれば、高温においても化学安定性を向上できる。また、この二次電池用電解質を用いたこの発明による二次電池によれば、高温においても、優れた特性を得ることができる。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0244

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0244】

以上、この発明を実施形態および実施例を挙げて説明したが、この発明は、上述した実施形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上述した実施形態および実施例では、巻回構造の二次電池を具体的に挙げて説明したが、この発明は、角型、シート型あるいはカード型、または正極および負極を複数積層した積層構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。

## 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 2 4 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 2 4 5】

また、上述した実施形態においては、円筒型の二次電池および外装材にラミネートフィルムを用いた二次電池を例に挙げて説明したが、これらに限定されることはない。例えば、コイン型、角型、ボタン型等、外装材に金属製容器等を用いた二次電池、薄型電池等、種々の形状や大きさした非水電解質電池にも適用可能である。