

【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 0 1 M 10/0569 (2010.01)

H 0 1 M 10/0568 (2010.01)

H 0 1 M 10/0525 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 10/00 1 1 4

H 0 1 M 10/00 1 1 3

H 0 1 M 10/00 1 0 3

H 0 1 M 10/00 1 0 2

H 0 1 M 4/48 1 0 1

H 0 1 M 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

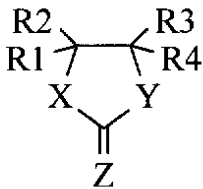
【補正の内容】

【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】

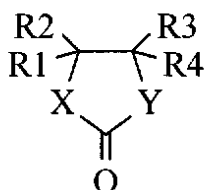


〔式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Z は、硫黄（S）または酸素（O）を表す。ただし、X、Y、Z の全てが硫黄（S）である場合（X = Y = Z = S）および X、Y、Z の全てが酸素（O）である場合（X = Y = Z = O）を除く。〕

【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、R 1、R 2、R 3およびR 4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。〕

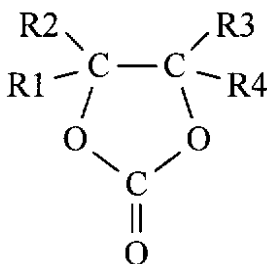
【請求項 3】

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、R 1、R 2、R 3およびR 4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。）

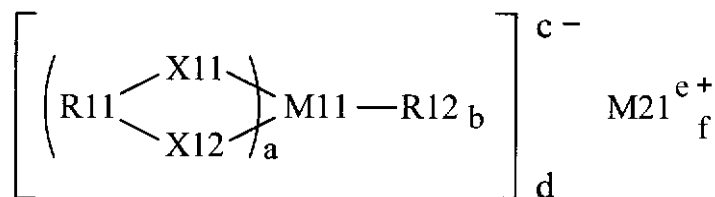
【請求項 5】

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】



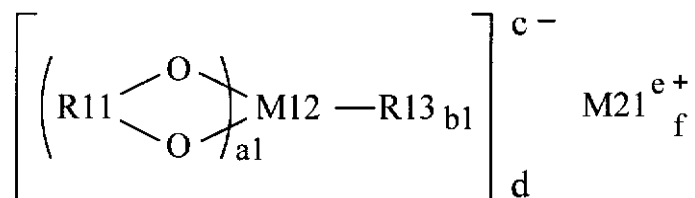
（式中、R 1 1は - C（= O）- R 2 1 - C（= O）- 基（R 2 1はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。）、- C（= O）- C（R 2 3）（R 2 4）- 基（R 2 3、R 2 4は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。）、または - C（= O）- C（= O）- 基を表し、R 1 2はハロゲン基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X 1 1およびX 1 2は酸素（O）または硫黄（S）

をそれぞれ表し、M 1 1 は遷移金属元素または短周期型周期表における 3 B 族元素、4 B 族元素あるいは 5 B 族元素を表し、M 2 1 は短周期型周期表における 1 A 族元素あるいは 2 A 族元素またはアルミニウム (A 1) 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】

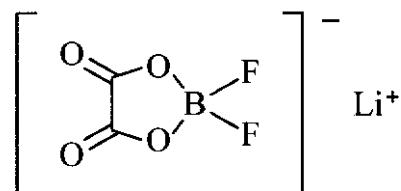


(式中、R 1 1 は - C (= O) - R 2 1 - C (= O) - 基 (R 2 1 はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、- C (= O) - C (= O) - 基、または - C (= O) - C - (R 2 2)₂ (R 2 2 はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。) - 基を表し、R 1 3 はハロゲンを表し、M 1 2 はリン (P) またはホウ素 (B) を表し、M 2 1 は短周期型周期表における 1 A 族元素あるいは 2 A 族元素またはアルミニウム (A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

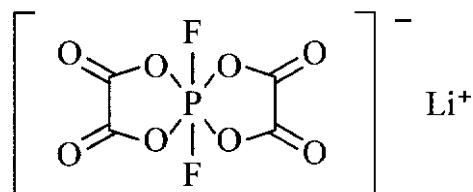
【請求項 8】

さらに、化 6 で表されたジフルオロ [オキシラト - O , O '] ホウ酸リチウム、化 7 で表されたジフルオロビス [オキシラト - 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 [オキシラト - O , O '] リン酸リチウム、化 11 で表されたビス [オキシラト - 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。

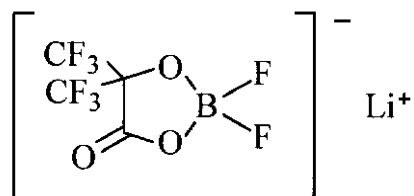
【化 6】



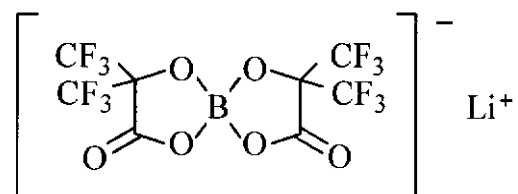
【化 7】



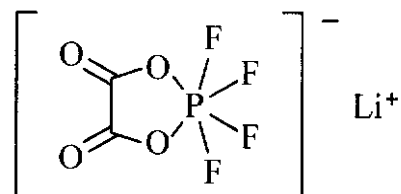
【化 8】



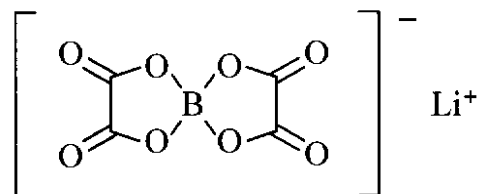
【化 9】



【化 10】



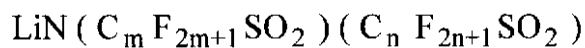
【化 11】



【請求項 9】

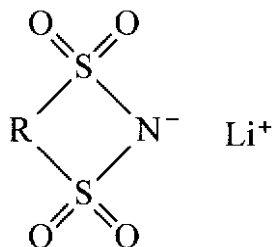
さらに、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化 12 で表されたりチウム塩、化 13 で表されたりチウム塩、化 14 で表されたりチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載の二次電池用電解質。

【化 12】



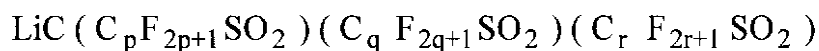
(式中、 m および n は 1 以上の整数である。)

【化 13】



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

【化 1 4】



(式中、p、q および r は 1 以上の整数である。)

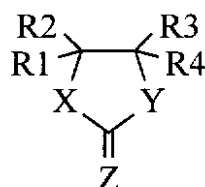
【請求項 1 0】

正極および負極と、電解質と、を備え、

上記電解質は、化 1 5 で表された化合物の少なくとも 1 種を含む、

二次電池。

【化 1 5】

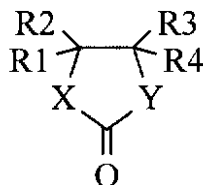


〔式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 は、水素基、またはメチル基、エチル基を表す。X、Y、Z は、硫黄 (S) または酸素 (O) を表す。ただし、X、Y、Z の全てが硫黄 (S) である場合 (X = Y = Z = S) および X、Y、Z の全てが酸素 (O) である場合 (X = Y = Z = O) を除く。〕

【請求項 1 1】

上記化合物は、上記化 1 5 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 1 6 で表されたものである、請求項 1 0 記載の二次電池。

【化 1 6】



〔式中、R 1、R 2、R 3 および R 4 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。〕

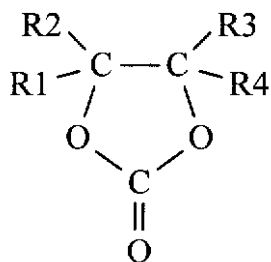
【請求項 1 2】

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 0 記載の二次電池。

【請求項 1 3】

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 1 7 で表された化合物の少なくとも 1 種を含む、請求項 1 0 記載の二次電池。

【化 17】



(式中、R 1、R 2、R 3およびR 4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。)

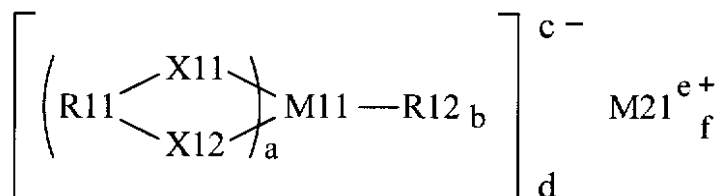
【請求項 14】

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】

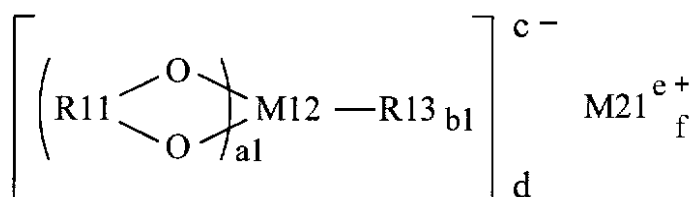


(式中、R 11は - C (= O) - R 21 - C (= O) - 基 (R 21はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、 - C (= O) - C (R 23) (R 24) - 基 (R 23、R 24は、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表す。)、または - C (= O) - C (= O) - 基を表し、R 12はハロゲン基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはハロゲン化アリール基を表し、X 11およびX 12は酸素 (O) または硫黄 (S) をそれぞれ表し、M 11は遷移金属元素または短周期型周期表における3 B 族元素、4 B 族元素あるいは5 B 族元素を表し、M 21は短周期型周期表における1 A 族元素あるいは2 A 族元素またはアルミニウム (Al) 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】



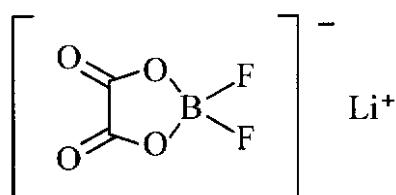
(式中、R 11は - C (= O) - R 21 - C (= O) - 基 (R 21はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基またはハロゲン化アリーレン基を表す。)、 - C (=

O) - C(=O) - 基、または - C(=O) - C - (R₂₂)₂ (R₂₂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、R₁₃はハロゲンを表し、M₁₂はリン(P)またはホウ素(B)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(Al)を表し、a₁は1～4の整数であり、b₁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。)

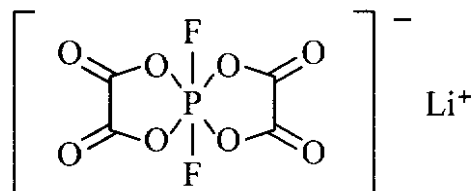
【請求項17】

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。

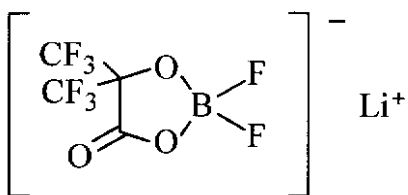
【化20】



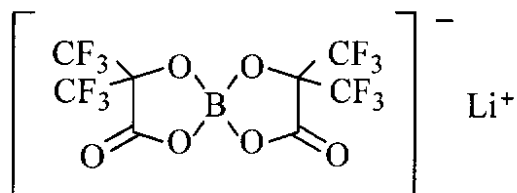
【化21】



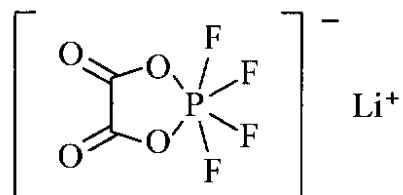
【化22】



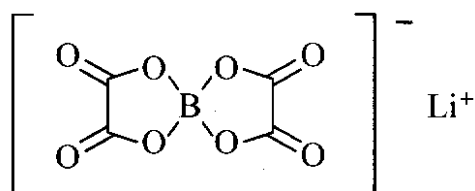
【化23】



【化 2 4】



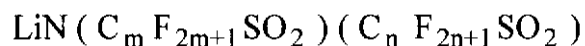
【化 2 5】



【請求項 1 8】

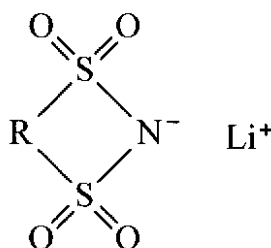
上記電解質は、さらに、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、化 2 6 で表されたりチウム塩、化 2 7 で表されたりチウム塩、化 2 8 で表されたりチウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む、請求項 1 0 記載の二次電池。

【化 2 6】



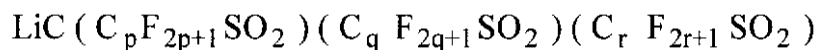
(式中、 m および n は 1 以上の整数である。)

【化 2 7】



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

【化 2 8】



(式中、 p 、 q および r は 1 以上の整数である。)

【請求項 1 9】

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 1 0 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

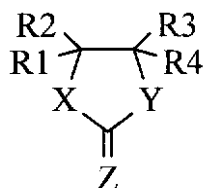
【補正方法】変更

【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、R 1、R 2、R 3 および R 4 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

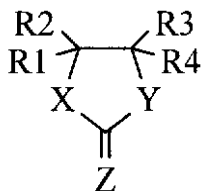
【補正方法】変更

【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、R 1、R 2、R 3 および R 4 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】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

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】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

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】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

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】0 2 4 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 4 4】

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。