

(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  
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)

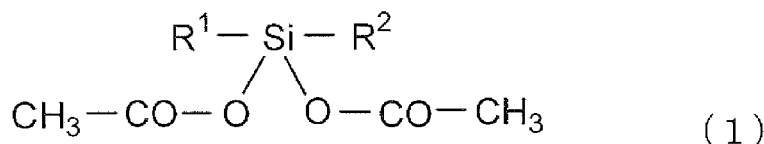


(10) 国際公開番号  
**WO 2012/147566 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)  
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060364
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 17 日(17.04.2012)
- (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 2011-101631 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和  
電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒  
1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 獅々倉 利  
一(SHISHIKURA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒1058518 東京  
都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式  
会社内 Tokyo (JP). 入江 晃士(IRIE, Koji) [JP/JP];  
〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号  
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 俊介  
(SAITO, Shunsuke) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝  
大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内  
Tokyo (JP). 波佐谷 明男(HASATANI, Akio) [JP/JP];  
〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号  
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT  
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反  
田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, 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,  
JP, 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, 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, MD, 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))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用非水電解液および非水電解液二次電池



(57) Abstract: The present invention is a non-aqueous electrolyte solution for a secondary cell, the solution containing an electro-  
lyte, a solvent, and an additive, wherein the non-aqueous electrolyte solution for a secondary cell is characterized in that the additive  
contains a compound represented by formula (1), and the content of the compound is 0.01-10 mass parts per 100 mass parts of the  
solvent total. A non-aqueous electrolyte secondary cell employing this non-aqueous electrolyte solution for a secondary cell has  
good charge-discharge characteristics from low temperatures to high temperatures, and further has good high-temperature character-  
istics and overcharge characteristics. (In formula (1), R<sup>1</sup> represents a C1-6 alkyl group, a phenyl group, or an acetoxy group; and R<sup>2</sup>  
represents a C1-6 alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group.)

(57) 要約: 本発明は、電解質、溶媒および添加剤を含む二次電池用非水電解液であって、前記添加剤が下  
記式(1)で表わされる化合物を含有し、前記化合物の含有量が、前記溶媒全体 100 質量部に対して  
0.01 ~ 10 質量部であることを特徴とする二次電池用非水電解液である。本発明の非水電解液二次電  
池を用いた非水電解液二次電池は、低温から高温にいたるまでの高い充放電特性を有し、さらに高い高温  
特性および過充電特性を有する。(式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基またはアセ  
トキシ基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基またはビニル基を示す。)

WO 2012/147566 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：二次電池用非水電解液および非水電解液二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用非水電解液および非水電解液二次電池に関し、詳しくは、充放電特性に優れた非水電解液二次電池、および該非水電解液二次電池に用いられる二次電池用非水電解液に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、金属リチウムもしくはリチウムイオンを吸蔵または放出し得る合金、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式  $\text{LiMO}_2$  (Mは遷移金属) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物やオリビン構造を持つリン酸鉄リチウムなどを正極材料とする非水電解液二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

[0003] 非水電解液に用いられる電解液としては、非プロトン性有機溶媒に、電解質として  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  などのリチウム塩を溶解したものが通常使用されている。非プロトン性溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどのカーボネート類、γ-ブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類、ジエトキシエタンなどのエーテル類などが通常使用されている。

[0004] さらに特許文献1、2では  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$  で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム（ただし式中、Xが8以上12以下の整数であり、ZがH、Cl、またはBrである。）を電解質に用いることが熱安定性や過充電特性に良いことが報告されている。

[0005] しかしながら、従来技術である  $\text{LiPF}_6$  やフルオロドデカホウ酸リチウムを用いた電池であっても、サイクル性などの電池特性は不十分であった。これは負極側または正極側での電池の充電中または高電圧での放置中に電解液、特に溶媒が分解して電池を劣化させるからであると考えられる。そこで、非特許文献1にあるように負極表面や正極表面に適したイオン導電性の保護

膜を形成する添加剤を使用することが有効であると考えられる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 0 7 - 8 7 8 8 3 号公報

特許文献2：特許第 4 4 1 4 3 0 6 号公報

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1：GS News Technical Report 2003年6月第62巻1号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のように、リチウムイオン電池の充放電効率を改善するために、種々の添加剤や溶媒、電解質が提案されているが、低温から高温にいたるまでの充放電特性を改善するには充分ではない。また、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウムは高温特性や過充電での劣化を抑制する効果は大きい、サイクル特性などの充放電特性を改善する効果は小さい。

[0009] 本発明の目的は、非水電解液二次電池の低温から高温にいたるまでの充放電特性を改善できる非水電解液およびそれを用いた非水電解液二次電池を得ることである。さらに非水電解液二次電池の高温特性や過充電特性までも大幅に改善できる非水電解液およびそれを用いた非水電解液二次電池を得ることにある。

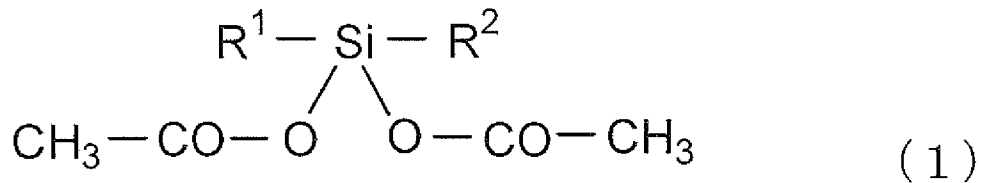
## 課題を解決するための手段

[0010] 前記目的を達成する本発明は、下記〔1〕～〔9〕に要約される。

[0011] 〔1〕電解質、溶媒および添加剤を含む二次電池用非水電解液であって、前記添加剤の少なくとも1種が下記式（1）で表わされる化合物であり

[0012]

[化1]



[0013] (式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはアセトキシ基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはビニル基を示す。)

前記化合物の含有量が、前記溶媒全体100質量部に対して0.01～10質量部であることを特徴とする二次電池用非水電解液。

[2] 前記(1)で表わされる化合物がメチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、プロピルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランおよびジエチルジアセトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記[1]に記載の二次電池用非水電解液。

[3] 前記電解質が、式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム(式中、 $x$ は8～12の整数であり、 $Z$ はH、Cl、またはBrである。)と、 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とする前記[1]または[2]に記載の二次電池用非水電解液。

[4] 前記フルオロドデカホウ酸リチウムの濃度が電解液全体に対して0.2mol/L以上であり、前記 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の合計の濃度が電解液全体に対して0.05mol/L以上であることを特徴とする前記[3]に記載の二次電池用非水電解液。

[5] 前記フルオロドデカホウ酸リチウムの含有量Aと前記の $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の含有量Bとの比(A:B)がモル比で90:10～50:50であることを特徴とする前記[4]または[5]に記載の二次電池用非水電解液。

[6] 前記フルオロドデカホウ酸リチウムと前記 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ か

ら選ばれる少なくとも１種との合計モル濃度が、電解液全体に対して０．３～１．５mol/Lであることを特徴とする前記〔３〕～〔５〕のいずれか１つに記載の二次電池用非水電解液。

〔７〕前記式  $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$  における  $x$  が１２であることを特徴とする前記〔３〕～〔６〕のいずれか１つに記載の二次電池用非水電解液。

〔８〕前記溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群から選択される少なくとも１種を含有し、前記（１）式で表わされる化合物を溶媒全体１００質量部に対して０．０５～１０質量部を含むことを特徴とすることを前記〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の二次電池用非水電解液。

〔９〕正極、負極、および前記〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載の二次電池用非水電解液を備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 発明の効果

〔００１４〕 本発明の非水電解液は、前記添加剤を所定量含むことにより、非水電解液二次電池の充放電特性を大幅に改善することができる。

〔００１５〕 さらに本発明の非水電解液は、 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ なる式で示されるフルオロドデカホウ酸リチウム（式中、 $x$ が８以上１２以下の整数であり、 $Z$ がH、Cl、またはBrである。）を所定量含むことにより、非水電解液二次電池の充放電特性を大幅に改善することができる。

〔００１６〕 即ち、本発明の非水電解液は、非水電解液二次電池の高温での熱安定性、低温での充放電性能、室温でのレート特性を改善できる。しかも本発明の非水電解液においては、過充電時にレドックスシャトル機構が働き、電解液の分解や正極の分解を防ぐことができ、その結果、非水電解液二次電池の劣化を防止できる。

## 図面の簡単な説明

〔００１７〕 〔図１〕図１は、２５℃における実施例１の非水電解液二次電池のサイクル試験結果（a）および比較例１の非水電解液二次電池のサイクル試験結果（b）を示す図である。

〔図２〕図２は、６０℃における実施例１の非水電解液二次電池のサイクル試験

結果（a）および比較例 1 の非水電解液二次電池のサイクル試験結果（b）を示す図である。

[図3]図 3 は、 $-10^{\circ}\text{C}$ における実施例 1 の非水電解液二次電池のサイクル試験結果（a）および比較例 1 の非水電解液二次電池のサイクル試験結果（b）を示す図である。

### 発明を実施するための形態

#### [0018] <非水二次電池用電解液>

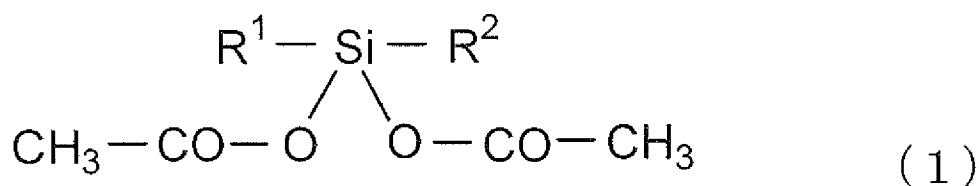
本発明に係る二次電池用非水電解液は、電解質、溶媒および添加剤を含む。

#### [0019] <添加剤>

本発明において、「添加剤」とは、本発明の電解液を構成する溶媒全体を 100 質量部としたとき、添加剤 1 種あたり 10 質量部以下の量で配合するものである。さらに、仮に溶媒中に少量の溶媒成分が存在し、その少量の溶媒成分の配合量が、当該少量の溶媒成分を除いた溶媒の総量 100 質量部に対して 10 質量部未満であった場合には、その少量の溶媒成分を添加剤とみなし、溶媒から除くものとする。ここで、少量の溶媒成分が 2 種以上存在した場合であって、ある 1 種の少量の溶媒成分（i）が前記の定義によって添加剤とみなされた場合、当該溶媒成分（i）と同一かまたはそれより少量の配合量の溶媒成分も添加剤とみなす。ただし、後述の電解質は除く。

[0020] 本発明の二次電池用非水電解液における添加剤の少なくとも 1 種は下記式（1）で表わされる化合物である。

[0021] [化1]



[0022] （式（1）中、 $\text{R}^1$ は炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基またはアセトキシ基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基またはビニル基を

示す。)

添加剤が上記式(1)に示される化合物を含有することにより、本発明の二次電池用非水電解液を用いた二次電池においては、初期充電時にこの添加剤が負極上で一部還元分解されることにより、好適なイオン導電性の保護被膜が負極表面に形成され、その結果、 $-25^{\circ}\text{C}$ くらいの低温から $60^{\circ}\text{C}$ くらいの高温にいたるまでの充放電特性が向上する。

[0023] 上記式(1)において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が示す炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

[0024]  $\text{R}^1$ としては、メチル基、エチル基、アセトキシ基、ビニル基等が好ましい。

[0025]  $\text{R}^2$ としては、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基、アセトキシ基、アリル基、アクリロイル基等が好ましい。

[0026] (1)で表わされる化合物の好適な具体例としては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、プロピルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランおよびジエチルジアセトキシシラン等を挙げることができる。添加剤としてこれらの化合物を用いた二次電池用非水電解液は、二次電池の低温から $60^{\circ}\text{C}$ くらいの高温にいたるまでの充放電特性を顕著に向上させることができる。

[0027] 本発明の二次電池用非水電解液における添加剤は、上記式(1)に示される1種類の化合物であってもよく、2種類以上の化合物であってもよい。

[0028] 本発明の二次電池用非水電解液における前記式(1)に示される化合物の含有量は、該二次電池用非水電解液に含まれる溶媒全体100質量部に対して0.01~10質量部であり、好ましくは0.5~8質量部、より好ましくは1~5質量部である。前記式(1)に示される化合物の含有量が前記範囲内であると、好適なイオン導電性の保護被膜を負極表面に形成することができ、その結果、二次電池の低温から高温にいたるまでの充放電特性を向上

させることができる。前記式（１）に示される化合物の含有量が０．０１質量部より少ないと、負極上での保護被膜の形成が十分ではなく、二次電池の低温から高温にいたるまでの十分な充放電特性が得られない場合がある。前記式（１）に示される化合物の含有量が１０質量部より多いと、負極での反応が進行しすぎてしまい、負極表面に形成される皮膜が厚くなり、負極の反応抵抗が増大し、かえって電池の放電容量の低下やサイクル性能等の充放電特性の低下を引き起こすおそれがある。

[0029] また、溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群から選択される少なくとも１種を含有する場合、前記（１）式で表わされる化合物を溶媒全体１００質量部に対して０．０５～１０質量部を含むことが、上記効果をより向上させる点で好ましい。

[0030] 本発明の二次電池用非水電解液においては、前記式（１）に示される化合物の他に、所望の用途に応じて、本発明の効果を損なわない範囲でさらに他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、ビニレンカーボネート、４，５－ジメチルビニレンカーボネート、４，５－ジエチルビニレンカーボネート、４，５－ジプロピルビニレンカーボネート、４－エチル－５－メチルビニレンカーボネート、４－エチル－５－プロピルビニレンカーボネート、４－メチル－５－プロピルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、メチルジフルオロアセテート、１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、モノフルオロエチレンカーボネート、リチウムビスオキサレートボレート等が挙げられる。これら他の添加剤は、１種類単独で用いてもよく、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0031] これら他の添加剤の中で、式（１）で表わされる前記添加剤と混合添加する場合に特に好ましいのは１，３－プロパンスルトンである。１，３－プロパンスルトンを用いることで、二次電池の低温から高温に至る広い温度範囲での充放電特性の向上が容易になる。

[0032] これら他の添加剤を使用する場合には、他の添加剤の含有量は、良好な被

膜を形成する観点から、後述の溶媒全体 100 質量部に対してそれぞれ 2 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 1.5 質量部以下である。また、他の添加剤の含有量は、式 (1) で表わされる前記添加剤の含有量を超えないことが、良好な被膜を形成する観点から好ましい。

[0033] 伝導性の良好な被膜を形成する点を考慮すると、前記添加剤全体の添加量は、溶媒全体 100 質量部に対して 0.5 ~ 15 質量部であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 質量部である。前記添加剤全体の添加量が 0.5 質量部より少ないと、負極上での被膜形成が充分でなく、十分な充放電特性が得られない場合があり、15 質量部より多いと、負極表面に形成される皮膜が厚くなり、負極の反応抵抗が増大し、充放電特性が低下するおそれがある。

[0034] <電解質>

前記電解質としては、特に制限はないが、式  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$  で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム（式中、 $x$  は 8 ~ 12 の整数であり、 $Z$  は H、Cl、または Br である。）、並びに、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。前記フルオロドデカホウ酸リチウムと、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  から選ばれる少なくとも 1 種との両方を含むことがより好ましい。

[0035] フルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用いることにより、高温耐熱性、特に 45℃ 以上さらに 60℃ 以上、さらには 80℃ 以上での充放電効率やサイクル寿命などの電池特性が  $\text{LiPF}_6$  を単独で用いるよりも断然に改善でき、しかも過充電してしまった場合にもフルオロドデカホウ酸リチウムのアニオンのレドックスシャトル機構により、電圧の上昇を抑制し、溶媒や電極の分解を防止するだけでなく、リチウムのデンドライト生成も抑制できるので、過充電による電池の劣化や熱暴走を防止することができる。

[0036] さらに混合電解質として  $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  から選ばれる少なくとも 1 種の電解質塩を添加することで、電気伝導度を改善できるばかりでなく、正極の集電体にアルミニウムを用いる場合にアルミニウムの溶解を抑制する

ことができる。

[0037] 電解質としてフルオロドデカホウ酸リチウムを単独で用いるか、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  から選ばれる少なくとも1種単独で用いるか、または両者を混合して用いるかは電池の用途によって決定され、特に制限はない。すなわち、前記添加剤は、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  から選ばれる少なくとも1種のみを電解質として含む電解液にも使用可能であるし、フルオロドデカホウ酸リチウムのみを電解質として含む電解液にも使用可能であるし、フルオロドデカホウ酸リチウムと  $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  から選ばれる少なくとも1種とを電解質として含む電解液にも使用可能である。ただし、過充電防止を目的とする場合には、本二次電池用非水電解液が電解質としてフルオロドデカホウ酸リチウムを含有することは必須である。

[0038] フルオロドデカホウ酸リチウムの具体例としては、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_8\text{H}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 $x$  の平均が9～10である前記式で表わされる種々のフルオロドデカホウ酸リチウムの混合物、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$  (式中、 $x$  は10若しくは11である) および  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$  (式中、 $x$  は10もしくは11である) が挙げられる。

[0039] ここで  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$  の  $x$  は8～12の整数である。 $x$  が8より小さいと、レドックス反応を起こす電位が低すぎて、いわゆるリチウムイオン電池の通常操作中に反応が起こってしまい、電池の充放電効率が低下する場合がある。したがって、用いる電極の種類や電池の用途に応じて  $x$  の数値を8～12の間で選択する必要がある。一般に製造が行いやすくレドックス反応を起こす電位が高いのは  $x$  が12のものであるが、電極の種類などにも影響されるので一概には決められない。 $x$  が12であるフルオロドデカホウ酸リチウムは、レドックス反応を起こす電位が他の化合物より高く、電池の通常操作ではレドックス反応が起こりにくく、過充電時にのみ有効にレドックスシャトル機構が働きやすい点で好ましい。

[0040] フルオロドデカホウ酸リチウムの濃度は、電解液全体に対して0.2 mol/L以上であることが好ましく、より好ましくは0.3 mol/L以上1.0 mol/L以下であることが好ましい。

／L以下である。

- [0041] フルオロドデカホウ酸リチウムの量が少なすぎると、電気伝導度が小さすぎて電池の充放電での抵抗が大きくなってレート特性などが悪くなる場合があり、さらに過充電でのレドックスシャトル機構の作用が不十分になる場合もある。逆にフルオロドデカホウ酸リチウムが多すぎると、電解液の粘度が上昇し、電気伝導度が低下して、レート特性などの充放電性能が低下する場合がある。
- [0042]  $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種としては、 $\text{LiPF}_6$ のみ、 $\text{LiBF}_4$ のみ、 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ のいずれでもよいが、フルオロドデカホウ酸リチウムと併用する場合には、一般には導電率が高い $\text{LiPF}_6$ が好ましく用いられる。ただし、その他の添加剤などとの相性や電池の仕様などの影響があり一概には決められない。
- [0043]  $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の濃度は電解液全体に対して0.05 mol/L以上であることが好ましく、より好ましくは0.1 mol/L以上0.3 mol/L以下である。
- [0044]  $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の量が少なすぎるとアルミニウム集電体に十分な保護膜が形成されず、良好な充放電特性が得られない場合がある。さらには電解液の伝導度も充分でなく、良好な充放電特性が得られない場合がある。
- [0045] フルオロドデカホウ酸リチウムと $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種との両方を電解質として用いる場合、フルオロドデカホウ酸リチウムの含有量Aと $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の含有量Bとの比(A:B)は、モル比で90:10～50:50が好ましく、さらに好ましくは85:15～60:40である。
- [0046] フルオロドデカホウ酸リチウムと前記の $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種との合計モル濃度は電解液全体に対して0.3～1.5 mol/Lであることが好ましく、さらに好ましくは0.4～1.3 mol/Lである。前記合計モル濃度が前記範囲内であると、電気伝導度が高く、Liイオ

ン濃度も電池反応に適する濃度になる。

[0047] また、フルオロドデカホウ酸リチウムと $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種との両方を電解質として用いる場合、 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種のモル濃度はフルオロドデカホウ酸リチウムのモル濃度以下であることが好ましい。 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種のモル濃度がフルオロドデカホウ酸リチウムのモル濃度より高いと、45℃以上の高温での耐熱性や充放電特性が低下する場合があります、さらには過充電での電池の劣化を十分に防げない場合がある。

[0048] <溶媒>

前記溶媒としては、特に制限はないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート、水素の一部をフッ素置換したトリフルオロプロピレンカーボネート、ビス（トリフルオロエチル）カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネートなどのフッ素置換環状または鎖状カーボネート等が挙げられる。これらの溶媒は、一種単独で、または二種以上を混合して用いることができる。溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1種を含有すると、電気化学的安定範囲が広く、電気伝導度が良い点で好ましい。低温から高温にいたる広温度領域でも電池性能を良くするには2種以上の混合溶媒を用いることが好ましい。

[0049] 電池性能を向上させる観点から、前記カーボネート以外の溶媒として、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、ポリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトニトリルなどの溶媒を用いることができるが、特にこれらには限定されない。

[0050] <非水電解液二次電池>

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、前記の二次電池用非水電解液とを備えることを特徴としている。本発明の非水電解液二次電池は、上記本発明の二次電池用非水電解液を用いるものであるので、良好な充放電特性を示す。

[0051] 前記非水電解液二次電池の構造等は特に制限されず、所望の用途に応じて適宜選択することができる。本発明の非水電解液二次電池は、さらに、ポリエチレン製等のセパレーターなどを含んでもよい。

[0052] 本発明で用いられる負極は、特に制限されず、集電体、導電材、負極活物質、結着剤および／または増粘剤を含むことができる。

[0053] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出可能な材料であれば特に限定なく使用することができる。典型的には非黒鉛化炭素、人造黒鉛炭素、天然黒鉛炭素、金属リチウム、アルミニウム、鉛、シリコン、スズなどとりチウムの合金、酸化スズ、酸化チタンなどを挙げることができる。これらを、常法に従い、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等の結着剤と混練し、合剤として用いることができる。この合剤と銅箔等の集電体とを用いて負極を作製することができる。

[0054] 本発明で用いられる正極は、特に制限されず、集電体、導電材、正極活物質、結着剤および／または増粘剤を含むことが好ましい。

[0055] 正極活物質としては、典型的にはコバルト、マンガン、ニッケルなどの遷移金属とのリチウム複合酸化物、またはそのリチウム部位若しくは遷移金属部位の一部を、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、ホウ素、マグネシウム、鉄、銅などと置換したリチウム複合酸化物などを挙げることができる。さらにはオリビン型構造を有するリチウム含有遷移金属リン酸塩なども用いることができる。これらを、アセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤と混合し、合剤として用いることができ

る。この合剤とアルミニウム箔等の集電体とを用いて正極を作製できる。

## 実施例

[0056] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0057] (フルオロドデカハウ酸リチウムの調製1)

[ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$  ( $x = 10 \sim 12$ ) の調製]

平均ハメット酸度  $H_0 = -2 \sim -4$  で、ギ酸 6 mL 中に  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{CH}_3\text{OH}$  2.96 g (11.8 mmol) を含有する無色のスラリーに、 $0 \sim 20^\circ\text{C}$  で、 $100\% \text{F}_2$  (142 mmol) を、 $10\% \text{F}_2 / 10\% \text{O}_2 / 80\% \text{N}_2$  の混合ガスとして添加することにより、無色の溶液を得た。この溶液に  $30^\circ\text{C}$  で前記混合ガスを添加し、更なるフッ素化 (3%) を行った。前記溶液から固体が沈殿した。溶媒を一晩排気して無色の脆い固体 5.1 g を得た。この粗生成物を  $^{19}\text{F}$  NMR によって分析したところ、主として  $\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2^{2-}$  (60%)、 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}^{2-}$  (35%) および  $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$  (5%) であることがわかった。粗反応生成物を水に溶解して、溶液の pH をトリエチルアミンおよびトリメチルアミン塩酸塩で 4 ~ 6 に調整した。沈殿した生成物を濾過して乾燥し、水に再度懸濁させ、スラリーを得た。このスラリーに、2 当量の水酸化リチウム水和物を添加し、トリエチルアミンを除去した。全てのトリエチルアミンを蒸留により除去した後、さらに水酸化リチウムを添加して最終的な溶液の pH を 9.5 にした。蒸留により水を除去し、最終生成物を  $200^\circ\text{C}$  で 6 時間真空乾燥した。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$  ( $x = 10, 11, 12$ ) の収率は約 75% であった。

[0058] (フルオロドデカハウ酸リチウムの調製2)

[ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$  ( $x \geq 10$ 、平均  $x = 11$ ) の調製]

平均組成が  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$  である  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$  ( $x \geq 10$ ) 3 g (0.008 mol) を 1 M HCl 160 mL に溶解した。この溶液に  $\text{Br}_2$  1.4 mL (0.027 mol) を添加し、得られた混合液を  $100^\circ\text{C}$  で 4 時間還

流した。NMR分析のために試料を採取した。

[0059] 上記試料の一部を還流に戻し、塩素を6時間にわたり添加して、臭素化剤  $\text{BrCl}$  を形成した。塩素の添加が完了した時点で、試料を採取して、NMR分析したところ、塩素添加前の組成と同一であることが示された。 $\text{HCl}$  と水を蒸留により除去し、生成物を  $150^\circ\text{C}$  で真空乾燥した。合計  $2.55\text{ g}$  の白色固体生成物を単離した。得られた  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$  ( $x \geq 10$ 、平均  $x = 11$ ) の理論量は  $3.66\text{ g}$  である。

[0060] (フルオロドデカホウ酸リチウムの調製3)

[ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$  (平均  $x = 11$ ) の調製]

平均組成が  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$  である  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$  の混合物  $20\text{ g}$  を、還流凝縮器とガラスバブラー (fritted bubbler) を備えた三口丸底フラスコ中の  $1\text{ M HCl}$   $160\text{ mL}$  に溶解した。この混合液を  $100^\circ\text{C}$  に加熱し、 $\text{Cl}_2$  ガスにより  $15$  標準立方センチメートル毎分 ( $\text{sccm}/\text{分}$ ) でバブリングした。凝縮器を通った流出液を、 $\text{KOH}$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  とを含む溶液に通した。16時間  $\text{Cl}_2$  でバブリングした後、溶液を空気でパージした。 $\text{HCl}$  と水を蒸留して除去し、残留物をエーテルで滴定した。エーテルを蒸発させ、白色固体を真空乾燥器で乾燥させて、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$  (平均  $x = 11$ ) で表わされる物質  $20\text{ g}$  を回収した (収率  $92\%$ )。  $\text{D}_2\text{O}$  での  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $-260.5$ ,  $0.035\text{ F}$ ;  $-262.0$ ,  $0.082\text{ F}$ ;  $-263.0$ ,  $0.022\text{ F}$ ;  $-264.5$ ,  $0.344\text{ F}$ ;  $-265.5$ ,  $0.066\text{ F}$ ;  $-267.0$ ,  $0.308\text{ F}$ ;  $-268.0$ ,  $0.022\text{ F}$ ;  $-269.5$ ,  $1.0\text{ F}$ 。  $\text{D}_2\text{O}$  での  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $-16.841$ ;  $-17.878$ 。

[0061] [実施例1]

[電解液の調製]

$\text{LiPF}_6$  を電解質として用いた。エチレンカーボネートを  $20$  体積%、プロピレンカーボネートを  $20$  体積%、メチルエチルカーボネートを  $40$  体積%、ジエチルカーボネートを  $20$  体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1.2\text{ mol/L}$  となるように溶解し、さらに電極上への

イオン導電性被膜形成のための添加剤としてエチルトリアセトキシシランを前記溶媒全体100質量部に対して2.0質量部添加して、電解液を得た。

[0062] 〔正極の作製〕

正極活物質としての $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電剤としての炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ピニリデンを溶解したN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、活物質と導電剤と結着剤の質量比が95:2.5:2.5となるように混合した後、混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

[0063] 〔負極の作製〕

負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのSBRと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースとを、活物質と結着剤と増粘剤の質量比が97.5:1.5:1になるように水に混合した後、混練して負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

[0064] 〔電池の作製〕

上記記載の通り作製した正極および負極を、ポリエチレン製のセパレータを挟んで対向させ、アルミラミネートの容器に入れて、Ar（アルゴン）雰囲気下のグローボックス中にて、前記電極の入った容器に上記電解液を滴下し、脱圧しながらラミネート容器を熱圧着して電池を作製した。

[0065] 〔電池の評価〕

上記で作製した電池を0.05C（ $1 \div 0.05$ 時間（=20時間）で満充電または満放電する電流）で4.2Vまでゆっくり充電し、その後3.0Vまでゆっくり放電し、さらにもう一度充電放電を繰り返すことにより、エージングした。

[0066] その後25℃で、1Cで4.2Vまで定電流充電し、4.2Vに達したらその

電圧で電流が0.05C相当に落ちるまで保持した後、続いて1Cの定電流で電池電圧が3.0Vになるまで放電した。このときの放電容量を1サイクル目（初回）の放電容量（初回放電容量）とした。さらに同じ方法で充電放電を繰り返して、電池のサイクル性能を調べた。図1に、このサイクル試験の結果を示す。実施例1の電池では、サイクル毎の放電容量は図1の曲線aのようになり、500サイクル経過後も容量低下は小さく、初回放電容量の92%を維持していた。

[0067] 同じようにして作製した電池を60℃で上記と同様にサイクル性能を調べた。図2に、このサイクル試験の結果を示す。実施例1の電池では、図2の曲線aのようになり、100サイクル経過後も初回放電容量の89%を維持していた。

[0068] 同じようにして作製した電池を-10℃で上記と同様にサイクル性能を調べた。図3に、このサイクル試験の結果を示す。実施例1の電池では、図3の曲線aのようになり、100サイクル経過後も初回放電容量の85%を維持していた。

[0069] [実施例2]

[電解液の調製]

LiPF<sub>6</sub>を電解質として用いた。エチレンカーボネートを30体積%、メチルエチルカーボネートを30体積%、ジエチルカーボネートを40体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.2mol/Lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてビニルトリアセトキシシランを前記溶媒全体100質量部に対して2.0質量部添加して、電解液を得た。

[0070] [正極の作製]

正極活物質としてのLiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>と、導電剤としての炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ピリリデンを溶解したN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、活物質と導電剤と結着剤の質量比が95:2.5:2.5となるように混合した後、混練して、正極スラリーを作製した。作製したス

ラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

[0071]     〔負極の作製〕

負極活物質として天然黒鉛と、結着剤としてのSBRと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースを、活物質と結着剤と増粘剤の質量比が97.5:1.5:1になるように水に混合した後、混練して負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

[0072]     〔電池の作製〕

上記記載の通り作製した正極および負極を、ポリエチレン製のセパレーターを挟んで対向させ、アルミラミネートの容器に入れて、Ar（アルゴン）雰囲気下のグローボックス中にて、前記電極の入った容器に上記電解液を滴下し、脱圧しながらラミネート容器を熱圧着して電池を作製した。

[0073]     〔電池の評価〕

この電池を実施例1と同様にエージングした。

[0074]     その後25℃で、1Cで4.2Vまで定電流充電し、4.2Vに達したらその電圧で電流が0.05Cに落ちるまで保持した後、続いて1Cの定電流で電池電圧が3.0Vになるまで放電した。このときの放電容量を1サイクル目（初回）の放電容量（初回放電容量）とした。さらに同じ方法で充電放電を繰り返し電池のサイクル性能を調べた。実施例2の電池では、500サイクル経過後の放電容量は初回放電容量の93%を維持していた。

[0075]     また同じようにして作製した電池を60℃で上記と同様にサイクル性能を調べた。実施例2の電池では、100サイクル経過後の放電容量は初回放電容量の91%を維持していた。

[0076]     同じようにして作製した電池を-10℃で上記と同様にサイクル性能を調べた。実施例2の電池では、100サイクル目の放電容量は初回放電容量の

88%を維持していた。

[0077]     〔実施例3〕

〔電解液作製〕

フルオロドデカハウ酸リチウムの調製1で得られた生成物から、組成式が $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ であるフルオロドデカハウ酸リチウムが99.9%以上であるように分離されたフルオロドデカハウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いた。エチレンカーボネートを10体積%、プロピレンカーボネートを20体積%、メチルエチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカハウ酸リチウムが0.4mol/L、 $\text{LiPF}_6$ が0.2mol/Lとなるように溶解して、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてメチルトリアセトキシシランを溶媒全体100質量部に対して1.5質量部添加して、電解液を得た。

[0078]     〔電池の作製〕

電解液以外は実施例1と全く同じ正極、負極を用いて、実施例1と全く同じように電池を組み立てた。

[0079]     〔電池の評価〕

電池評価も実施例1と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、500サイクル目の放電容量は初回放電容量の94%を維持していた。60℃のサイクル試験では、100サイクル目の放電容量は初回放電容量の90%を維持していた。−0℃のサイクル試験では、100サイクル目で初回放電容量の88%を維持していた。

[0080]     またこれと同じように作製した電池を25℃で5サイクル充放電した後、25℃で3Cの速度で過充電試験を行なった。充電深度を300%までもっていても電池電圧は4.73Vでほぼ一定になり、それ以上電圧は上がらなかった。この電池を25℃で1Cの放電速度で放電したところ、初回放電容量の94%を放出できた（試験A）。その後、1Cの速度で4.2VまでCCCV充電を行い、3.0Vまで1Cで放電を行った。この充放電を繰り返した。500サ

イクル目も初回放電容量の 88% を維持していた（試験 B）。従って過充電では電池は全く劣化していないことが分かった。

[0081]      [実施例 4]

        [電解液作製]

        LiPF<sub>6</sub> を電解質として用いた。エチレンカーボネートを 10 体積%、プロピレンカーボネートを 20 体積%、メチルエチルカーボネートを 50 体積%、ジエチルカーボネートを 20 体積% 含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に LiPF<sub>6</sub> を 1.2 mol/L となるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてフェニルトリアセトキシシランを溶媒全体 100 質量部に対して 2.0 質量部添加して、電解液を得た。

[0082]      [電池の作製]

        電解液以外は実施例 1 と全く同じ正極、負極を用いて、実施例 1 と全く同じように電池を組み立てた。

[0083]      [電池の評価]

        電池評価も実施例 1 と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃ のサイクル試験では、500 サイクル目の放電容量は初回放電容量の 90% を維持していた。60℃ のサイクル試験では、100 サイクル目の放電容量は初回放電容量の 82% を維持していた。−10℃ のサイクル試験では、100 サイクル目で初回放電容量の 83% を維持していた。

[0084]      またこれと同じように作製した電池を 25℃ で 5 サイクル充放電した後、25℃ で 3C の速度で過充電試験を行なった。充電深度が 150% を超えてから電池電圧は 5.2V 以上になり、その後充電深度が進むにつれて徐々に電圧が上昇し、充電深度が 180% を越えた頃から電圧が急上昇し、充電深度 195% で電池電圧は 10.0V に到達してしまい過充電試験を終えた。その後この電池を 25℃ で 1C の放電速度で放電したところ、初回放電容量の 2% の放電に留まった（試験 A）。その後 1C で電池電圧が 4.2V になるまで充電し、4.2V に達してから電流値が 0.05C になるまで電圧を維持する CCCV 充電と 3.0V までの 1C での放電とを繰り返したところ、10 サイクル行な

っても放電容量は初回放電容量の10%を超えることはなく試験を終了した（試験B）。

[0085]     [実施例5]

      [電解液作製]

フルオロドデカホウ酸リチウムの調製2で得られた生成物から、組成式が $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Br}$ であるフルオロドデカホウ酸リチウムが99.9%以上であるように分離されたフルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いた。エチレンカーボネートを10体積%、プロピレンカーボネートを20体積%、メチルエチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカホウ酸リチウムを0.4mol/Lとなるように、 $\text{LiPF}_6$ を0.2mol/Lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてビニルトリアセトキシシランを溶媒全体100質量部に対して2.0質量部添加して、電解液を得た。

[0086]     [電池の作製]

電解液以外は実施例1と全く同じ正極、負極を用いて、実施例1と全く同じように電池を組み立てた。

[0087]     [電池の評価]

電池評価も実施例1と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、500サイクル目の放電容量は初回放電容量の86%を維持していた。60℃のサイクル試験では、100サイクル目の放電容量は初回放電容量の80%を維持していた。−10℃のサイクル試験では、100サイクル目で初回放電容量の76%を維持していた。

[0088]     またこれと同じように作製した電池を25℃で5サイクル充放電した後、25℃で3Cの速度で過充電試験を行なった。充電深度を300%までもっていても電池電圧は4.71Vでほぼ一定になり、それ以上電圧は上がらなかった。この電池を25℃で1Cの放電速度で放電したところ、初回放電容量の87%を放出できた（試験A）。その後、1Cの速度で4.2VまでCCCV充電

を行い、3.0Vまで1Cで放電を行った。この充放電を繰り返した。100サイクル目も初回放電容量の76%を維持していた（試験B）。従って過充電では電池は殆ど劣化していないことが分かった。

[0089]     〔実施例6〕

〔電解液作製〕

フルオロドデカホウ酸リチウムの調製3で得られた生成物から、組成式が $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{Cl}$ であるフルオロドデカホウ酸リチウムが99.9%以上であるように分離されたフルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いた。エチレンカーボネートを10体積%、プロピレンカーボネートを20体積%、メチルエチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカホウ酸リチウムを0.4mol/Lとなるように、 $\text{LiPF}_6$ を0.2mol/Lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてビニルトリアセトキシシランを溶媒全体100質量部に対して1.0質量部および1,3-プロパンスルトンを溶媒全体100質量部に対して0.75質量部添加して、電解液を得た。

[0090]     〔電池の作製〕

電解液以外は実施例1と全く同じ正極、負極を用いて、実施例1と全く同じように電池を組み立てた。

[0091]     〔電池の評価〕

電池評価も実施例1と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、500サイクル目の放電容量は初回放電容量の84%を維持していた。60℃のサイクル試験では、100サイクル目の放電容量は初回放電容量の80%を維持していた。−10℃のサイクル試験では、100サイクル目で初回放電容量の78%を維持していた。

[0092]     またこれと同じように作製した電池を25℃で5サイクル充放電した後、25℃で3Cの速度で過充電試験を行なった。充電深度を300%までもっていても電池電圧は4.72Vでほぼ一定になり、それ以上電圧は上がらなか

った。この電池を25℃で1Cの放電速度で放電したところ、初回放電容量の88%を放出できた（試験A）。その後、1Cの速度で4.2VまでCCCV充電を行い、3.0Vまで1Cで放電を行った。この充放電を繰り返した。100サイクル目も初回放電容量の82%を維持していた（試験B）。従って過充電では電池は殆ど劣化していないことが分かった。

[0093]      [実施例7]

        [電解液作製]

LiPF<sub>6</sub>を電解質として用いた。エチレンカーボネートを10体積%、プロピレンカーボネートを20体積%、メチルエチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.2mol/Lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてジエチルジアセトキシシランを溶媒全体100質量部に対して1.5質量部および1,3-プロパンスルトンを溶媒全体100質量部に対して0.75質量部添加して、電解液を得た。

[0094]      [電池の作製]

電解液以外は実施例1と全く同じ正極、負極を用いて、実施例1と全く同じように電池を組み立てた。

[0095]      [電池の評価]

電池評価も実施例1と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、500サイクル目の放電容量は初期容量の95%を維持していた。60℃のサイクル試験では、100サイクル目の放電容量は初期容量の90%を維持していた。-10℃のサイクル試験では、100サイクル目で初回の86%を維持していた。

[0096]      [実施例8]

        [電解液作製]

フルオロドデカハウ酸リチウムの調製1で得られた生成物から、組成式がLi<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>であるフルオロドデカハウ酸リチウムが99.9%以上であるよ

うに分離されたフルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いた。エチレンカーボネートを30体積%、メチルエチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカホウ酸リチウムを0.4 mol/Lとなるように、 $\text{LiPF}_6$ を0.2 mol/Lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてプロピルトリアセトキシシランを溶媒全体100質量部に対して1.0質量部添加して、電解液を得た。

[0097]     〔電池の作製〕

電解液以外は実施例1と全く同じ正極、負極を用いて、実施例1と全く同じように電池を組み立てた。

[0098]     〔電池の評価〕

電池評価も実施例1と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、500サイクル目の放電容量は初回放電容量の86%を維持していた。60℃のサイクル試験では、100サイクル目の放電容量は初回放電容量の77%を維持していた。−10℃のサイクル試験では、100サイクル目で初回放電容量の81%を維持していた。

[0099]     またこれと同じように作製した電池を25℃で5サイクル充放電した後、25℃で3Cの速度で過充電試験を行なった。充電深度を300%までもっていても電池電圧は4.78Vでほぼ一定になり、それ以上電圧は上がらなかった。この電池を25℃で1Cの放電速度で放電したところ、初回放電容量の85%を放出できた（試験A）。

[0100]     〔実施例9〕

〔電解液作製〕

フルオロドデカホウ酸リチウムの調製1で得られた生成物から、組成式が $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ であるフルオロドデカホウ酸リチウムが99.9%以上であるように分離されたフルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いた。エチレンカーボネートを30体積%、メチル

エチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカホウ酸リチウムを0.4 mol/Lとなるように、 $\text{LiPF}_6$ を0.2 mol/Lとなるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてビニルトリアセトキシシランを溶媒全体100質量部に対して1.5質量部および1,3-プロパンスルトンに溶媒全体100質量部に対して0.5質量部添加して、電解液を得た。

[0101]     〔電池の作製〕

電解液以外は実施例1と全く同じ正極、負極を用いて、実施例1と全く同じように電池を組み立てた。

[0102]     〔電池の評価〕

電池評価も実施例1と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、500サイクル目の放電容量は初回放電容量の94%を維持していた。60℃のサイクル試験では、100サイクル目の放電容量は初回放電容量の92%を維持していた。−10℃のサイクル試験では、100サイクル目で初回放電容量の88%を維持していた。

[0103]     またこれと同じように作製した電池を25℃で5サイクル充放電した後、25℃で3Cの速度で過充電試験を行なった。充電深度を300%までもっていても電池電圧は4.70Vでほぼ一定になり、それ以上電圧は上がらなかった。この電池を25℃で1Cの放電速度で放電したところ、初回放電容量の98%を放出できた（試験A）。

[0104]     〔実施例10〕

          〔電解液作製〕

フルオロドデカホウ酸リチウムの調製1で得られた生成物から、組成式が $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ であるフルオロドデカホウ酸リチウムが99.9%以上であるように分離されたフルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として $\text{LiPF}_6$ を用いた。エチレンカーボネートを30体積%、メチルエチルカーボネートを50体積%、ジエチルカーボネートを20体積%含む

混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカホウ酸リチウムを  $0.4 \text{ mol/L}$  となるように、 $\text{LiPF}_6$  を  $0.2 \text{ mol/L}$  となるように溶解し、さらに電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤としてエチルトリアセトキシシランを溶媒全体  $100$  質量部に対して  $1.5$  質量部およびリチウムビスオキサレートボレート  $0.8$  質量部添加して、電解液を得た。

[0105]     〔電池の作製〕

電解液以外は実施例 1 と全く同じ正極、負極を用いて、実施例 1 と全く同じように電池を組み立てた。

[0106]     〔電池の評価〕

電池評価も実施例 1 と全く同じ様にして実施した。その結果、 $25^\circ\text{C}$  のサイクル試験では、 $500$  サイクル目の放電容量は初回放電容量の  $91\%$  を維持していた。 $60^\circ\text{C}$  のサイクル試験では、 $100$  サイクル目の放電容量は初回放電容量の  $88\%$  を維持していた。 $-10^\circ\text{C}$  のサイクル試験では、 $100$  サイクル目で初回放電容量の  $87\%$  を維持していた。

[0107]     またこれと同じように作製した電池を  $25^\circ\text{C}$  で  $5$  サイクル充放電した後、 $25^\circ\text{C}$  で  $3\text{C}$  の速度で過充電試験を行なった。充電深度を  $300\%$  までもっていても電池電圧は  $4.71\text{V}$  でほぼ一定になり、それ以上電圧は上がらなかった。この電池を  $25^\circ\text{C}$  で  $1\text{C}$  の放電速度で放電したところ、初回放電容量の  $90\%$  を放出できた（試験 A）。

[0108]     〔比較例 1〕

〔電解液作製〕

$\text{LiPF}_6$  を電解質として用いた。エチレンカーボネートを  $10$  体積%、プロピレンカーボネートを  $20$  体積%、メチルエチルカーボネートを  $50$  体積%、ジエチルカーボネートを  $20$  体積% 含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1.2 \text{ mol/L}$  となるように溶解して、電解液を得た。ここでは被膜形成用の添加剤を添加しなかった。

[0109]     〔電池の作製〕

電解液以外は実施例 1 と全く同じ正極、負極を用いて、実施例 1 と全く同

じように電池を組み立てた。

[0110]      [電池の評価]

電池評価も電池の評価 1 と全く同じ様にして実施した。図 1 に、25℃のサイクル試験の結果を示す。比較例 1 の電池においては、25℃のサイクル試験では、235 サイクル目で放電容量が図 1 の曲線 b のように初回放電容量の 80% を切ってしまった。図 2 に、60℃のサイクル試験の結果を示す。60℃のサイクル試験では図 2 の曲線 b のように 55 サイクル目で初回放電容量の 80% を切ってしまった。図 3 に、-10℃のサイクル試験の結果を示す。-10℃のサイクル試験では、図 3 の曲線 b のように 62 サイクル目で初回放電容量の 80% を切ってしまった。

[0111]      [比較例 2]

            [電解液作製]

フルオロドデカホウ酸リチウムの調製 1 で得られた生成物から、組成式が  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  であるフルオロドデカホウ酸リチウムが 99.9% 以上であるように分離されたフルオロドデカホウ酸リチウムを電解質として用い、混合電解質として  $\text{LiPF}_6$  を用いた。エチレンカーボネートを 10 体積%、プロピレンカーボネートを 20 体積%、メチルエチルカーボネートを 50 体積%、ジエチルカーボネートを 20 体積% 含む混合物からなる溶媒を用いた。この溶媒に、フルオロドデカホウ酸リチウムを 0.4 mol/L となるように、 $\text{LiPF}_6$  を 0.2 mol/L となるように溶解して、電解液を得た。ここでは電極上へのイオン導電性被膜形成のための添加剤は添加しなかった。

[0112]      [電池の作製]

電解液以外は実施例 1 と全く同じ正極、負極を用いて、実施例 1 と全く同じように電池を組み立てた。

[0113]      [電池の評価]

電池評価も実施例 1 と全く同じ様にして実施した。その結果、25℃のサイクル試験では、240 サイクル目で初回放電容量の 80% を切ってしまった。60℃のサイクル試験では、98 サイクル目で初回放電容量の 80% を

切ってしまった。−10℃のサイクル試験では、89サイクル目で初回放電容量の80%を切ってしまった。

[0114] 上記実施例および比較例の結果を表1にまとめた。

[0115] 表1において示された以下の記号は以下の物質を表わす。

[0116] EC：エチレンカーボネート

PC：プロピレンカーボネート

MEC：メチルエチルカーボネート

DEC：ジエチルカーボネート

PS：1,3-プロパンスルホン

LiBOB：リチウムビスオキサレートボレート

CNM： $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

表1において、「放電容量率」は、初回放電容量に対する試験後の放電容量の比率を意味する。

[0117]

[表1]

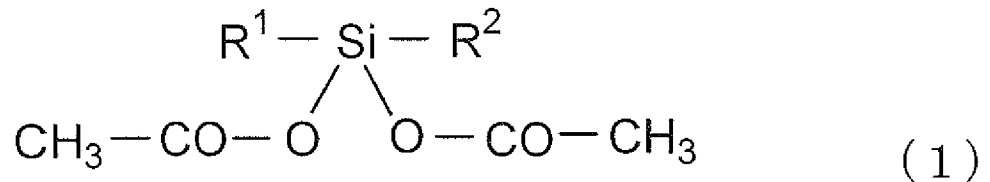
表1

|       | 正極  | 負極   | 電解液(mol/l)<br>溶媒(体積%)                                                                                             | 添加剤<br>(質量部)                       | サイクル試験<br>放電容量率(%) |     |      | 過充電試験<br>放電容量率<br>(%)  |
|-------|-----|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-----|------|------------------------|
|       |     |      |                                                                                                                   |                                    | 25℃                | 60℃ | -10℃ |                        |
| 実施例1  | CNM | 人造黒鉛 | LiPF <sub>6</sub> (1.2)<br>EC(20),PC(20),MEC(40),DEC(20)                                                          | エチルトリアセトキシシラン(2.0)                 | 92                 | 89  | 85   |                        |
| 実施例2  | CNM | 天然黒鉛 | LiPF <sub>6</sub> (1.2)<br>EC(30),MEC(30),DEC(40)                                                                 | ビニルトリアセトキシシラン(2.0)                 | 93                 | 91  | 88   |                        |
| 実施例3  | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> (0.4),LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20)    | メチルトリアセトキシシラン(1.5)                 | 94                 | 90  | 88   | (試験 A) 94<br>(試験 B) 88 |
| 実施例4  | CNM | 人造黒鉛 | LiPF <sub>6</sub> (1.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20)                                                          | フェニルトリアセトキシシラン(2.0)                | 90                 | 82  | 83   | —                      |
| 実施例5  | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> Br(0.4), LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20) | ビニルトリアセトキシシラン(2.0)                 | 86                 | 80  | 76   | (試験 A) 87<br>(試験 B) 76 |
| 実施例6  | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>11</sub> Cl(0.4), LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20) | ビニルトリアセトキシシラン (1.0)<br>+PS(0.75)   | 84                 | 80  | 78   | (試験 A) 88<br>(試験 B) 82 |
| 実施例7  | CNM | 人造黒鉛 | LiPF <sub>6</sub> (1.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20)                                                          | ジエチルシアセトキシシラン(1.5)<br>+PS(0.75)    | 95                 | 90  | 86   |                        |
| 実施例8  | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> (0.4), LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(30),MEC(50),DEC(20)          | プロピルトリアセトキシシラン(1.0)                | 86                 | 77  | 81   | (試験 A) 85              |
| 実施例9  | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> (0.4), LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(30),MEC(50),DEC(20)          | ビニルトリアセトキシシラン(1.5)<br>+PS(0.5)     | 94                 | 92  | 88   | (試験 A) 98              |
| 実施例10 | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> (0.4), LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(30),MEC(50),DEC(20)          | エチルトリアセトキシシラン (1.5)<br>+LiBOB(0.8) | 91                 | 88  | 87   | (試験 A) 90              |
| 比較例1  | CNM | 人造黒鉛 | LiPF <sub>6</sub> (1.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20)                                                          | なし                                 | —                  | —   | —    |                        |
| 比較例2  | CNM | 人造黒鉛 | Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> F <sub>12</sub> (0.4), LiPF <sub>6</sub> (0.2)<br>EC(10),PC(20),MEC(50),DEC(20)   | なし                                 | —                  | —   | —    |                        |

## 請求の範囲

[請求項1] 電解質、溶媒および添加剤を含む二次電池用非水電解液であって、  
前記添加剤の少なくとも1種が下記式(1)で表わされる化合物で  
あり、

[化1]



(式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはアセトキシ基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはビニル基を示す。)

前記化合物の含有量が、前記溶媒全体100質量部に対して0.01～10質量部であることを特徴とする二次電池用非水電解液。

[請求項2] 前記(1)で表わされる化合物がメチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、プロピルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランおよびジエチルジアセトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項3] 前記電解質が、式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ で表わされるフルオロドデカホウ酸リチウム(式中、 $x$ は8～12の整数であり、 $Z$ はH、Cl、またはBrである。)と、 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池用非水電解液。

[請求項4] 前記フルオロドデカホウ酸リチウムの濃度が電解液全体に対して0.2mol/L以上であり、前記 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の合計の濃度が電解液全体に対して0.05mol/L以上であることを特徴とする請求項3に記載の二次電池用非水電解液

。

- [請求項5] 前記フルオロドデカホウ酸リチウムの含有量Aと前記の $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種の含有量Bとの比(A : B)がモル比で90 : 10～50 : 50であることを特徴とする請求項3または4に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項6] 前記フルオロドデカホウ酸リチウムと前記 $\text{LiPF}_6$ および $\text{LiBF}_4$ から選ばれる少なくとも1種との合計モル濃度が、電解液全体に対して0.3～1.5 mol/Lであることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項7] 前記式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ におけるXが12であることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項8] 前記溶媒が環状カーボネートおよび鎖状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1種を含有し、前記(1)式で表わされる化合物を溶媒全体100質量部に対して0.05～10質量部を含むことを特徴とすることを請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用非水電解液。
- [請求項9] 正極、負極、および請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用非水電解液を備えることを特徴とする非水電解液二次電池。

[図1]

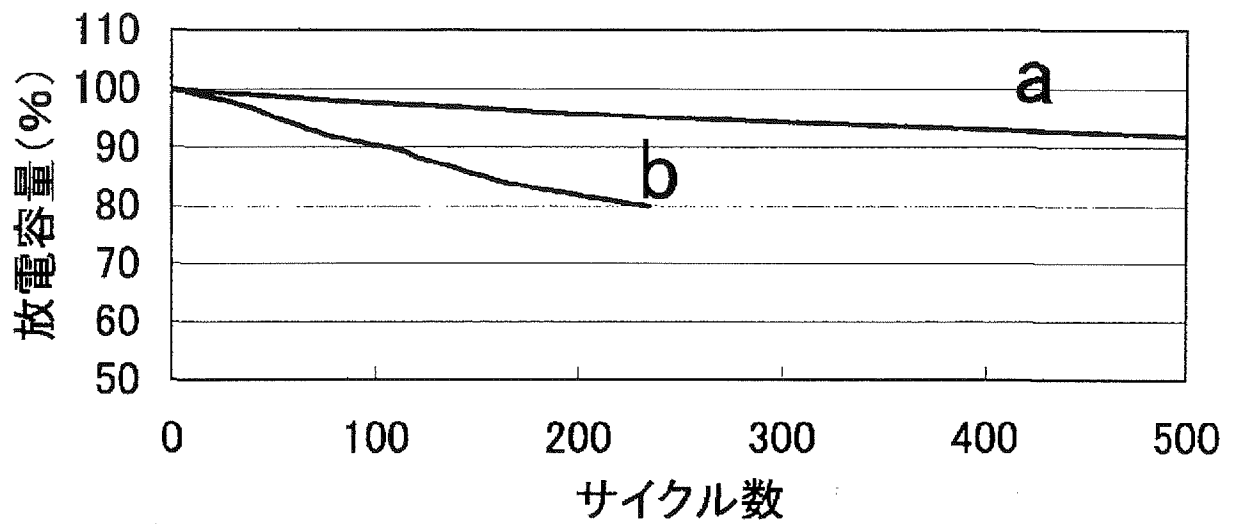


図1 25°Cでのサイクルテスト

[図2]

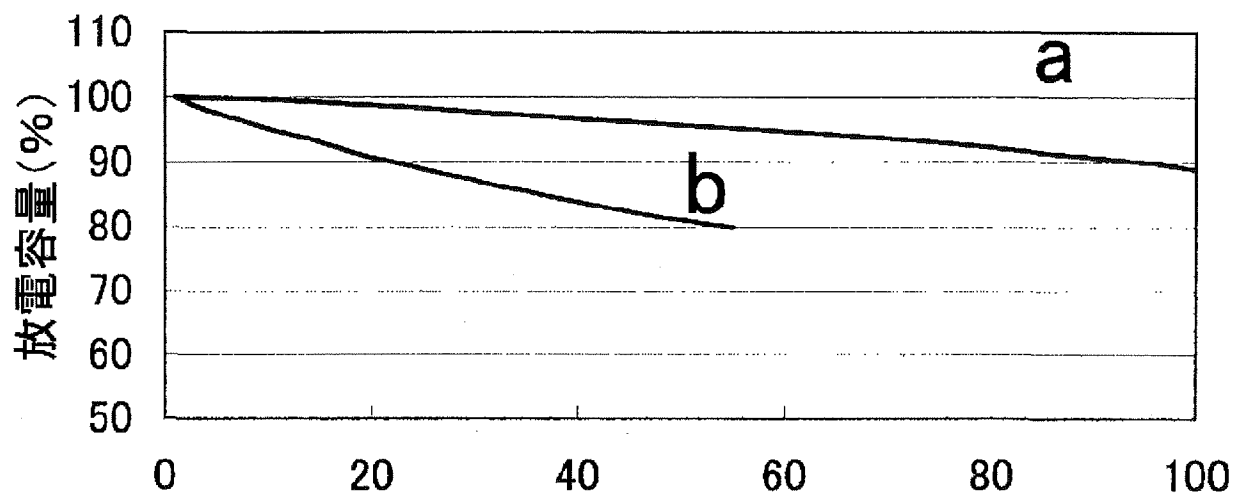


図2 60°Cでのサイクルテスト

[図3]

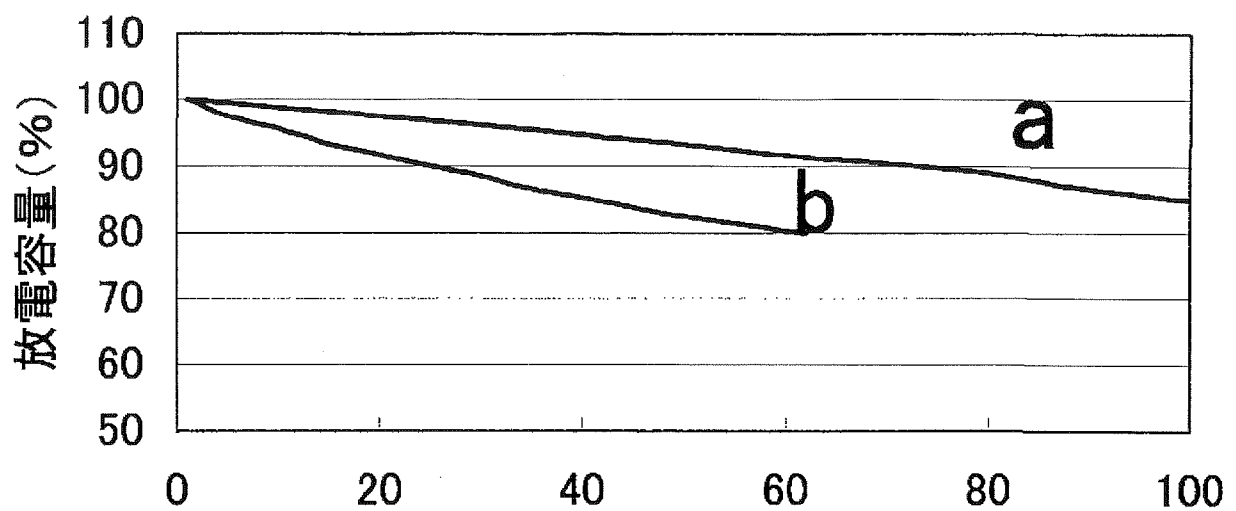


図3 -10°Cでのサイクルテスト

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060364

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(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, H01M10/052, H01M10/0568, 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<br>Y    | JP 2002-33127 A (Merck Patent GmbH),<br>31 January 2002 (31.01.2002),<br>claims 1, 4, 5; paragraphs [0014], [0017],<br>[0048] to [0059]<br>& US 2002/0012850 A1 & EP 1162682 A1<br>& DE 10027626 A & BR 102280 A<br>& CA 2349727 A & TW 510062 B<br>& CN 1328355 A & CA 2349727 A1 | 1, 2, 8, 9<br>3-7     |
| X<br>Y    | JP 2001-68153 A (NGK Insulators, Ltd.),<br>16 March 2001 (16.03.2001),<br>claims 7, 8, 10; paragraphs [0042], [0046] to<br>[0048]<br>(Family: none)                                                                                                                                | 1, 2, 8, 9<br>3-7     |

☒ 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  
18 July, 2012 (18.07.12)

Date of mailing of the international search report  
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060364

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2005-302727 A (Air Products and Chemicals, Inc.),<br>27 October 2005 (27.10.2005),<br>claims 13, 16, 17; paragraphs [0075] to [0078]<br>& JP 2011-253827 A & US 2005/0227143 A1<br>& EP 1587158 A3 & TW 257726 B<br>& KR 10-2006-0047152 A & CN 1700505 A                      | 3-7                   |
| Y         | JP 2007-128865 A (Air Products and Chemicals, Inc.),<br>24 May 2007 (24.05.2007),<br>claims 16, 19, 20; paragraphs [0024], [0026]<br>& JP 2011-204691 A & US 2007/0072085 A1<br>& EP 1768210 A1 & CA 2560605 A<br>& CN 1953264 A & CA 2560605 A1                                  | 3-7                   |
| Y         | JP 2010-520610 A (Air Products and Chemicals, Inc.),<br>10 June 2010 (10.06.2010),<br>claim 4; paragraphs [0003], [0042]<br>& US 2008/0220335 A1 & EP 2122741 A<br>& EP 2237360 A1 & WO 2008/109734 A1<br>& CA 2678559 A & KR 10-2009-0127324 A<br>& CN 101689678 A & AT 515811 T | 3-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl.

H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/0567, H01M10/052, H01M10/0568, 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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<br>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<br>請求項の番号    |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| X<br>Y          | JP 2002-33127 A（メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ<br>シュレンクテル ハフツング）2002.01.31,<br>【請求項1】【請求項4】【請求項5】【0014】【0017】【0048】-【0059】<br>& US 2002/0012850 A1 & EP 1162682 A1 & DE 10027626 A<br>& BR 102280 A & CA 2349727 A & TW 510062 B & CN 1328355 A<br>& CA 2349727 A1 | 1, 2, 8, 9<br>3-7 |
| X<br>Y          | JP 2001-68153 A（日本碍子株式会社）2001.03.16,<br>【請求項7】【請求項8】【請求項10】【0042】【0046】-【0048】                                                                                                                                                                             | 1, 2, 8, 9<br>3-7 |

☒ 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

「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  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

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<br>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<br>請求項の番号 |
|                       | (ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                       |                |
| Y                     | JP 2005-302727 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン<br>コーポレイテッド) 2005. 10. 27,<br>【請求項 1 3】【請求項 1 6】【請求項 1 7】【0075】 - 【0078】<br>& JP 2011-253827 A & US 2005/0227143 A1 & EP 1587158 A3<br>& TW 257726 B & KR 10-2006-0047152 A & CN 1700505 A              | 3-7            |
| Y                     | JP 2007-128865 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン<br>コーポレイテッド) 2007. 05. 24,<br>【請求項 1 6】【請求項 1 9】【請求項 2 0】【0024】【0026】<br>& JP 2011-204691 A & US 2007/0072085 A1 & EP 1768210 A1<br>& CA 2560605 A & CN 1953264 A & CA 2560605 A1                       | 3-7            |
| Y                     | JP 2010-520610 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ イン<br>コーポレイテッド) 2010. 06. 10,<br>【請求項 4】【0003】【0042】<br>& US 2008/0220335 A1 & EP 2122741 A & EP 2237360 A1<br>& WO 2008/109734 A1 & CA 2678559 A & KR 10-2009-0127324 A<br>& CN 101689678 A & AT 515811 T | 3-7            |