

【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2区分

【発行日】令和1年9月5日(2019.9.5)

【公開番号】特開2018-56426(P2018-56426A)

【公開日】平成30年4月5日(2018.4.5)

【年通号数】公開・登録公報2018-013

【出願番号】特願2016-192583(P2016-192583)

【国際特許分類】

H 01 G 11/06 (2013.01)

H 01 G 11/30 (2013.01)

H 01 G 11/42 (2013.01)

H 01 G 11/64 (2013.01)

H 01 G 11/60 (2013.01)

H 01 G 11/62 (2013.01)

H 01 G 11/24 (2013.01)

【F I】

H 01 G 11/06

H 01 G 11/30

H 01 G 11/42

H 01 G 11/64

H 01 G 11/60

H 01 G 11/62

H 01 G 11/24

【手続補正書】

【提出日】令和1年7月24日(2019.7.24)

【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】

負極、正極、及びセパレータを有する電極積層体と、非水系電解液とが外装体に収容されて成る非水系リチウム型蓄電素子であって、

前記負極が、負極集電体と、前記負極集電体の片面上又は両面上に設けられた、負極活性物質を含む負極活性物質層とを有し、かつ前記負極活性物質はリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を含み、さらに、

前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体の片面上又は両面上に設けられた、正極活性物質を含む正極活性物質層とを有し、かつ前記正極活性物質は活性炭を含み、そして、

前記正極活性物質層において、下記式(1)～(4)の中から選択される硫黄化合物の前記正極活性物質層の単位質量当たりの含有量をAとし、

前記負極活性物質層において、下記式(1)～(4)の中から選択される硫黄化合物の該負極活性物質層の単位質量当たりの含有量をB、

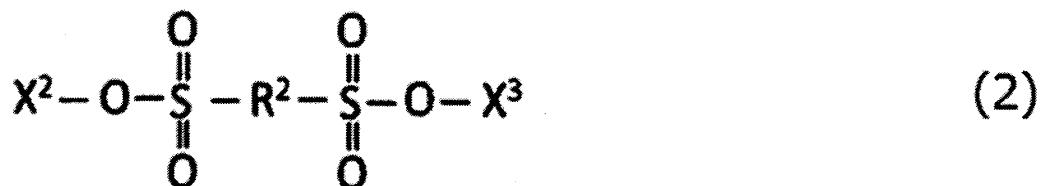
としたとき、 $0.20 \leq A/B \leq 1.0$ であることを特徴とする、非水系リチウム型蓄電素子。

【化1】



{式(1)中、R¹は、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数2～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルケニル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数3～6のシクロアルキル基、又はアリール基であり、そしてX¹は、水素、リチウム、又は炭素数1～12のアルキル基である。}

【化2】



{式(2)中、R²は、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数2～24のモノ又はポリヒドロキシアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、又はアリール基であり、そしてX²及びX³は、各々独立に、水素、リチウム、又は炭素数1～12のアルキル基である。}

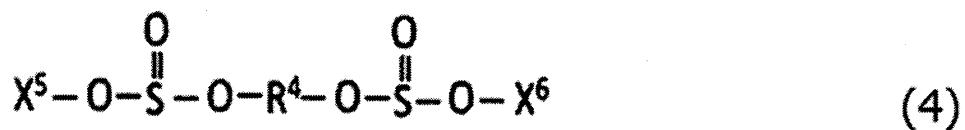
のそれぞれで表されるスルホン酸誘導体、並びに下記式(3)及び(4)：

【化3】



{式(3)中、R³は、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数2～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルケニル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数3～6のシクロアルキル基、又はアリール基であり、そしてX⁴は、水素、リチウム、又は炭素数1～12のアルキル基である。}

【化4】

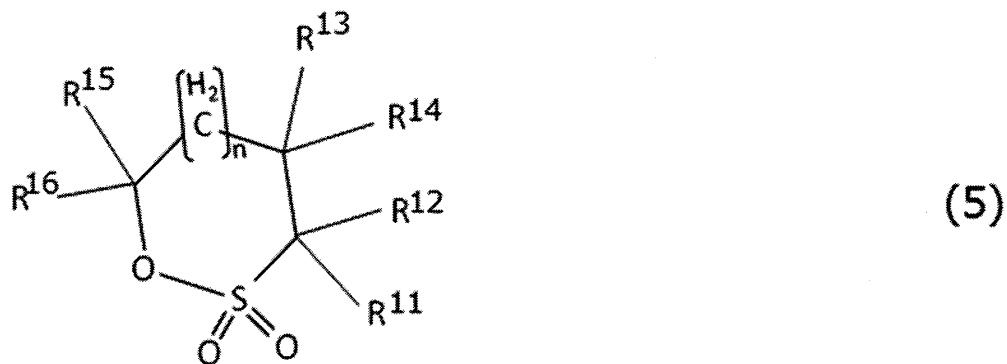


{式(4)中、R⁴は、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数2～24のモノ若しくはポリヒドロキシアルケニル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数3～6のシクロアルキル基、又はアリール基であり、そしてX⁵及びX⁶は、各々独立に、水素、リチウム、又は炭素数1～12のアルキル基である。}

【請求項2】

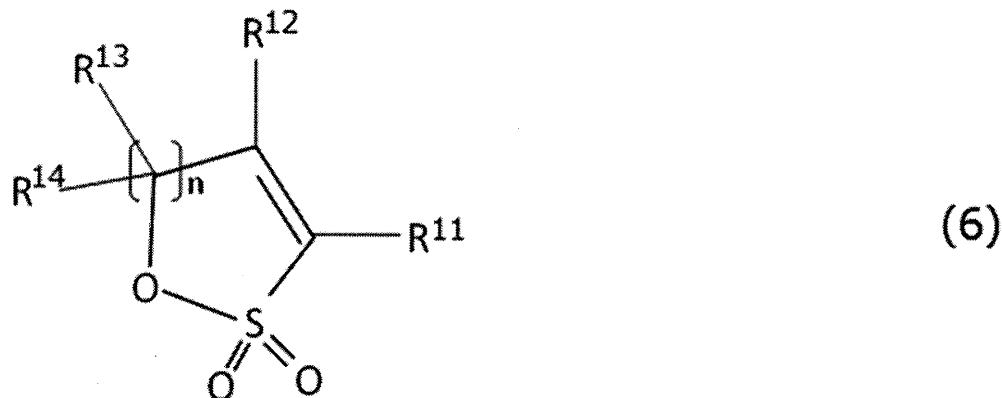
前記非水系電解液が、下記一般式(5)～(7)のそれぞれで表されるスルトン化合物の少なくとも1種を、前記非水系電解液全体に対して0.25質量%～10質量%含有する、請求項1に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【化5】



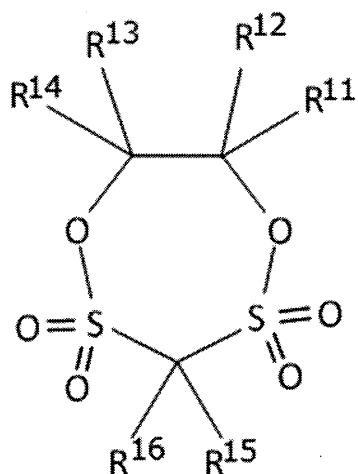
{式(5)中、R¹¹～R¹⁶は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なっていてもよく；そしてnは0～3の整数である。}

【化6】



{式(6)中、R¹¹～R¹⁴は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なっていてもよく；そしてnは0～3の整数である。}

【化7】



(7)

{式(7)中、R¹¹～R¹⁶は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なっていてもよい。}

【請求項3】

前記正極がリチウム化合物を含み、前記リチウム化合物が、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、シウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シウ酸リチウム、及び酢酸リチウムから選択される1種以上であって、前記リチウム化合物の平均粒子径をX₁とするとき、0.1μm≤X₁≤10μmであり、前記正極活物質の平均粒子径をY₁とするとき、2μm≤Y₁≤20μmであり、X₁≤Y₁であり、前記正極中に含まれるリチウム化合物の量が1質量%以上50質量%以下である、請求項1又は2に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項4】

前記一般式(5)で表される化合物が、1,3-プロパンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-ブタンスルトン又は2,4-ペンタンスルトンであり、かつ、

前記一般式(6)で表される化合物が、1,3-プロペンスルトン又は1,4-ブテンスルトンであり、そして

前記一般式(7)で表される化合物が、1,5,2,4-ジオキサジチエパン2,2,4,4-テトラオキシド(シクロジソン)である、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項5】

前記非水系電解液が、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、ビニレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートから選択される少なくとも1種の有機溶媒を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項6】

前記非水系電解液が、LiPF₆及びLiBF₄のうち少なくとも1種を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項7】

前記非水系電解液におけるLiN(SO₂F)₂の濃度が、前記非水系電解液の総量を

基準として 0.3 mol/L 以上 1.5 mol/L 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧 4 V での初期の内部抵抗を R_a ()、静電容量を F (F)、電力量を E (Wh)、電極積層体を収納している外装体の体積を V (L)、とした時、以下の (a)、(b) の要件：

(a) R_a と F の積 $R_a \cdot F$ が 0.3 以上 3.0 以下 であり、

(b) E / V が 15 以上 50 以下 である、

を同時に満たす、非水系リチウム型蓄電素子。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の非水系リチウム型蓄電素子において、セル電圧 4 V での初期の内部抵抗を R_a ()、セル電圧 4 V 及び環境温度 60 において 3 か月間保存した後の 25 における内部抵抗を R_b ()、並びに環境温度 -30 における内部抵抗を R_c とした時、以下の (c) ~ (e) の要件：

(c) R_b / R_a が 0.3 以上 3.0 以下 であり、

(d) セル電圧 4 V 及び環境温度 60 において 3 か月間保存した時に発生するガス量が、 25 において $30 \times 10^{-3} \text{ cc/F}$ 以下 であり、並びに

(e) R_c / R_a が 30 以下 である

のすべてを同時に満たす、非水系リチウム型蓄電素子。