

【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 0 1 G 11/06 (2013.01)

H 0 1 G 11/30 (2013.01)

H 0 1 G 11/42 (2013.01)

H 0 1 G 11/64 (2013.01)

H 0 1 G 11/60 (2013.01)

H 0 1 G 11/62 (2013.01)

H 0 1 G 11/24 (2013.01)

【F I】

H 0 1 G 11/06

H 0 1 G 11/30

H 0 1 G 11/42

H 0 1 G 11/64

H 0 1 G 11/60

H 0 1 G 11/62

H 0 1 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、負極活物質を含む負極活物質層とを有し、かつ前記負極活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、正極活物質を含む正極活物質層とを有し、かつ前記正極活物質は活性炭を含み、そして、

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

前記負極活物質層において、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、

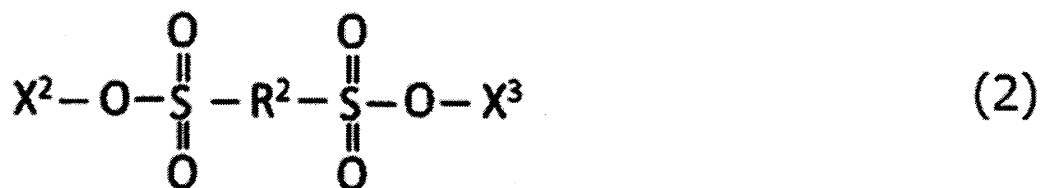
としたとき、 $0.20 \leq A/B \leq 10.0$ であることを特徴とする、非水系リチウム型蓄電素子。

【化 1】



{ 式 (1) 中、 R^1 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 X^1 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、 R^2 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 X^2 及び X^3 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。 }

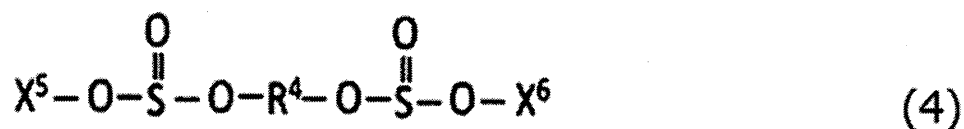
のそれぞれで表されるスルホン酸誘導体、並びに下記式 (3) 及び (4) :

【化 3】



{ 式 (3) 中、 R^3 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 X^4 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】

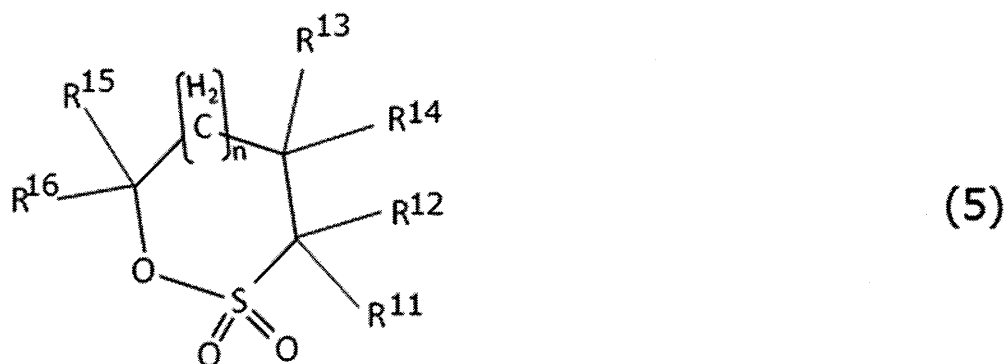


{ 式 (4) 中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 24 のアルキル基、炭素数 1 ~ 24 のモノ若しくはポリヒドロキシアルキル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数 2 ~ 24 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 24 のモノ若しくはポリヒドロキシアルケニル基又はそのリチウムアルコキシド、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又はアリール基であり、そして X^5 及び X^6 は、各々独立に、水素、リチウム、又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である。 }

【請求項 2】

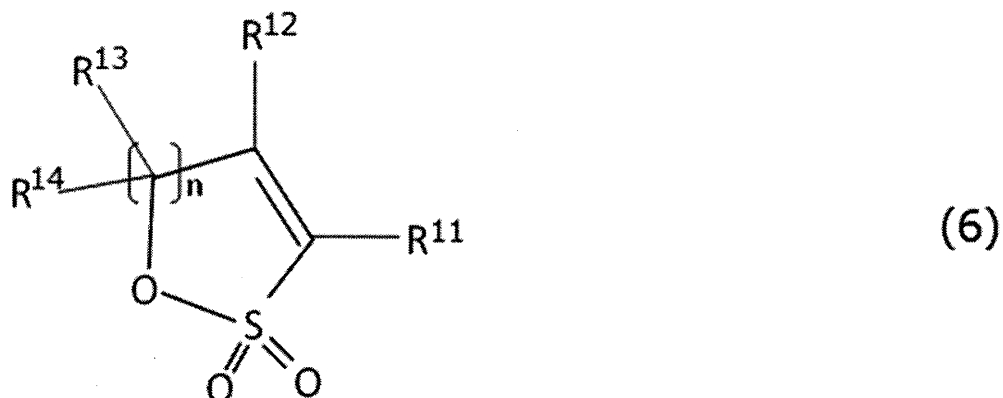
前記非水系電解液が、下記一般式 (5) ~ (7) のそれぞれで表されるスルトン化合物の少なくとも 1 種を、前記非水系電解液全体に対して 0 . 25 質量 % ~ 10 質量 % 含有する、請求項 1 に記載の非水系リチウム型蓄電素子。

【化 5】



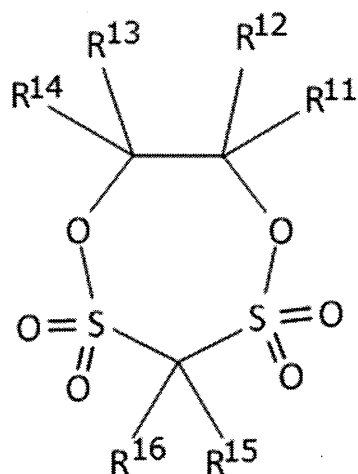
{ 式 (5) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基を表し、互いに同一であっても異なってもよく；そして n は 0 ~ 3 の整数である。 }

【化 6】



{ 式 (6) 中、 $R^{11} \sim R^{14}$ 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るいてもよく；そして n は 0 ～ 3 の整数である。 }

【化 7】



(7)

{ 式 (7) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 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るいてもよい。 }

【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、シュウ化リチウム、ヨウ化リチウム、窒化リチウム、シュウ酸リチウム、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 X_1 とするとき、 $0.1 \mu m < X_1 < 10 \mu m$ であり、前記正極活物質の平均粒子径を Y_1 とするとき、 $2 \mu m < Y_1 < 20 \mu m$ であり、 $X_1 < Y_1$ 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、 $LiPF_6$ 及び $LiBF_4$ 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 $LiN(SO_2F)_2$ 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。