

【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 28 年 4 月 7 日 (2016.4.7)

【公開番号】特開 2015-133278 (P2015-133278A)

【公開日】平成 27 年 7 月 23 日 (2015.7.23)

【年通号数】公開・登録公報 2015-046

【出願番号】特願 2014-4811 (P2014-4811)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 10/052

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 2 月 18 日 (2016.2.18)

【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】

正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記正極は、4.5 V 以上の電位（対リチウム電位）において電極反応物質を吸蔵放出する電極化合物を含み、

前記非水電解液は、1 または 2 以上のケイ素酸素含有基（ $\text{SiR}_3 - \text{O} -$ ：3 つの R のそれぞれは、1 価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。）がケイ素以外の原子に結合されたシリル化合物を含む、

二次電池。

【請求項 2】

前記電極化合物は、式（1）～式（3）のそれぞれで表される化合物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。

$\text{Li}_{1+a} (\text{Mn}_b \text{Co}_c \text{Ni}_{1-b-c})_{1-a} \text{M}_1 \text{O}_{2-e} \cdots (1)$

（M1 は、長周期型周期表の 2 族～15 族に属する元素（マンガン（Mn）、コバルト（Co）およびニッケル（Ni）を除く。）のうちの少なくとも 1 種である。a～e は、 $0 < a < 0.25$ 、 $0.3 < b < 0.7$ 、 $0 < c < 1 - b$ 、 $0 < d < 1$  および  $0 < e < 1$  を満たす。）

$\text{Li}_f \text{Ni}_{1-g-h} \text{Mn}_g \text{M}_2 \text{O}_{2-i} \text{X}_j \cdots (2)$

（M2 は、長周期型周期表の 2 族～15 族に属する元素（ニッケルおよびマンガンを除く。）のうちの少なくとも 1 種である。X は、長周期型周期表の 16 族および 17 族に属する元素（酸素（O）を除く。）のうちの少なくとも 1 種である。f～j は、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 0.2$  および  $0 < j < 0.2$  を満たす。）

$\text{LiM}_3 \text{Mn}_{2-k} \text{O}_4 \cdots (3)$

(M3は、長周期型周期表の2族～15族に属する元素(マンガンを除く。)のうちの少なくとも1種である。kは、 $0 < k \leq 1$ を満たす。)

【請求項3】

前記M1および前記M3のそれぞれは、ニッケル、コバルト、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)、ケイ素(Si)およびバリウム(Ba)のうちの少なくとも1種を含み、

前記M2は、コバルト、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウム、タングステン、ケイ素およびバリウムのうちの少なくとも1種を含み、

前記Xは、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)およびヨウ素(I)のうちの少なくとも1種を含む、

請求項2記載の二次電池。

【請求項4】

前記fは、 $0 < f \leq 1.5$ を満たし、

または、前記hは、 $0 < h \leq 1$ を満たす、

請求項2または請求項3に記載の二次電池。

【請求項5】

前記ケイ素以外の原子は、アルミニウム、ホウ素、リン(P)、硫黄(S)、炭素(C)および水素(H)のうちのいずれかの原子であり、

前記1価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびそれらの2種類以上が1価となるように結合された基のうちのいずれかであり、

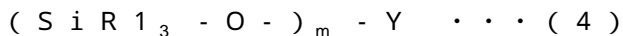
前記ハロゲン化基は、フッ素基(-F)、塩素基(-Cl)、臭素基(-Br)およびヨウ素基(-I)のうちの少なくとも1種を含む、

請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記シリル化合物は、式(4)で表される化合物を含む、

請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の二次電池。



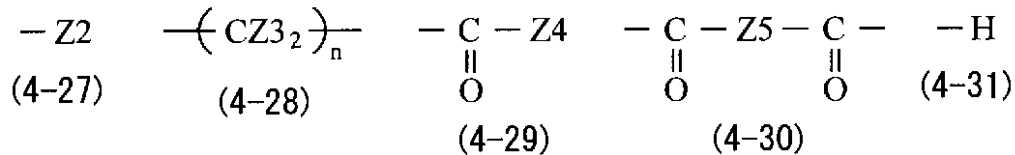
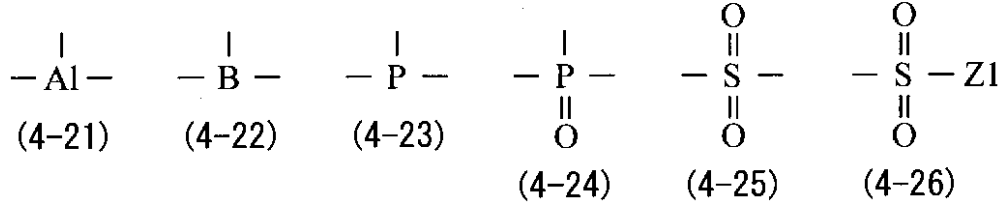
(3つのR1のそれぞれは、1価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。Yは、アルミニウム、ホウ素、リン、硫黄、炭素および水素のうちのいずれかを構成原子として含む基である。ただし、ケイ素酸素含有基中のエーテル結合(-O-)は、Y中のアルミニウム、ホウ素、リン、硫黄、炭素および水素のうちのいずれかの原子に結合されている。mは、1以上の整数である。)

【請求項7】

前記Yは、式(4-21)～式(4-31)のそれぞれで表される基のうちのいずれかである、

請求項6記載の二次電池。

## 【化 1】



( Z 1 は、ハロゲン基である。 Z 2 および Z 4 は、 1 価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。 Z 3 は、水素基およびハロゲン化基のうちのいずれかである。 Z 5 は、 2 価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。 n は、 1 以上の整数である。 )

## 【請求項 8】

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちのいずれかであり、

前記 1 価の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびそれらの 2 種類以上が 1 価となるように結合された基のうちのいずれかであり、

前記 2 価の炭化水素基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、およびそれらの 2 種類以上が 2 価となるように結合された基のうちのいずれかであり、

前記ハロゲン化基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちの少なくとも 1 種を含む、

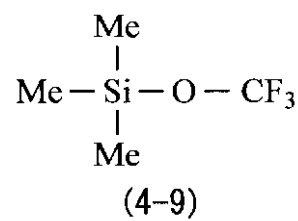
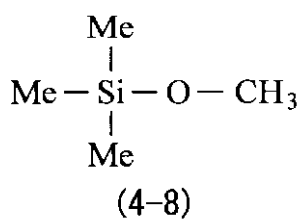
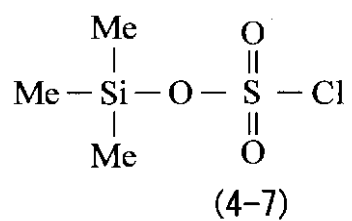
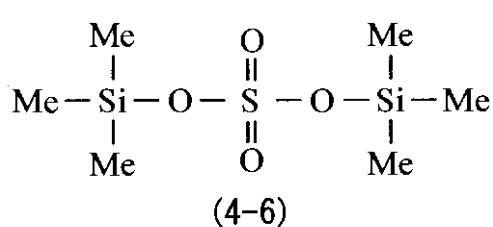
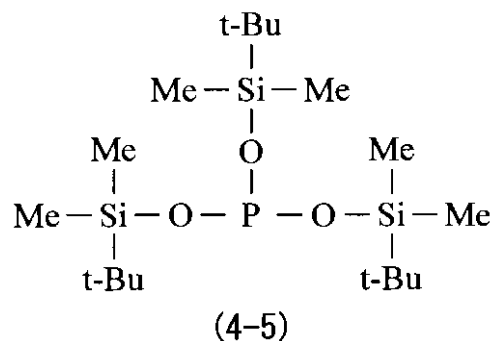
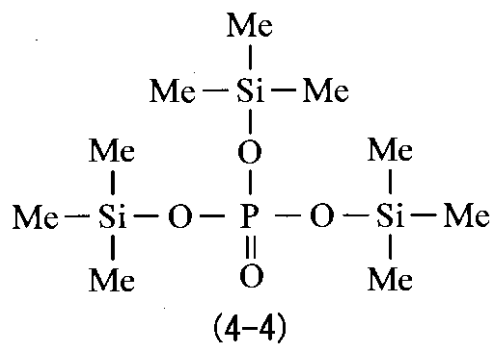
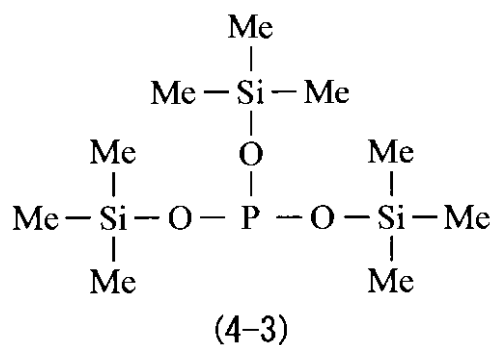
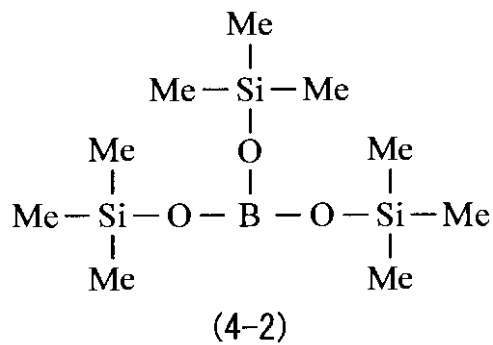
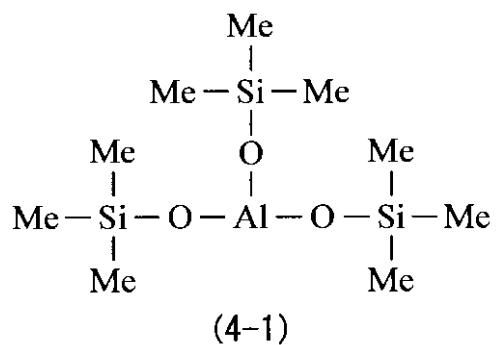
請求項 7 記載の二次電池。

## 【請求項 9】

前記シリル化合物は、式 ( 4 - 1 ) ~ 式 ( 4 - 1 7 ) のそれぞれで表される化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、

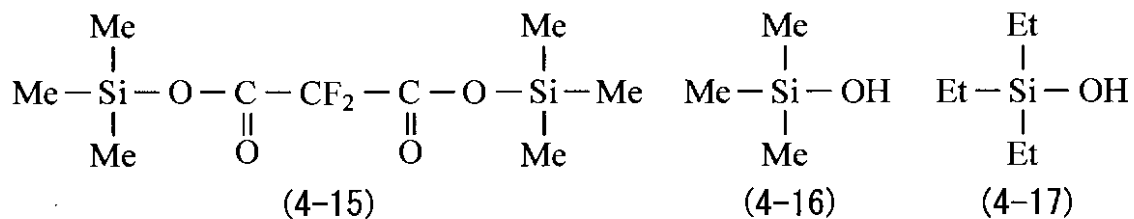
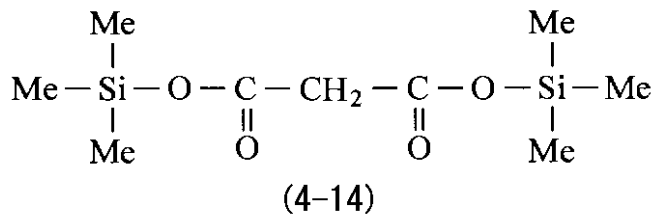
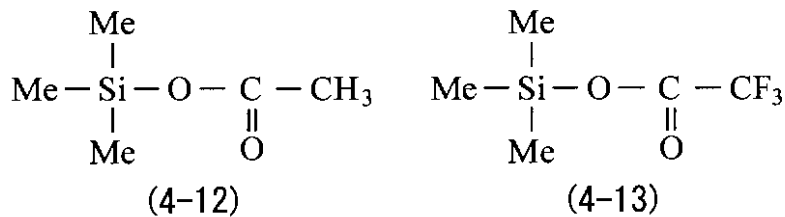
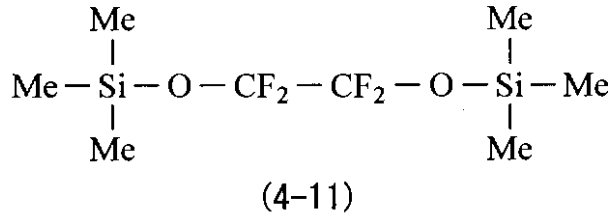
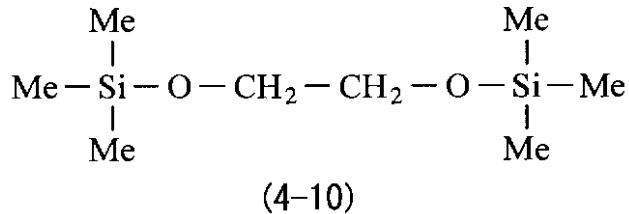
請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

## 【化 2】



( - Me は、メチル基を表していると共に、 - t - Bu は、t - ブチル基を表している。  
)

## 【化 3】



( - M e は、メチル基を表していると共に、 - E t は、エチル基を表している。 )

## 【請求項 10】

前記非水電解液中における前記シリル化合物の含有量は、0.01重量%～3重量%である、

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

## 【請求項 11】

リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 10 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

## 【請求項 12】

二次電池と、

その二次電池の動作を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の動作を切り換えるスイッチ部とを備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記正極は、4.5V以上の電位(対リチウム電位)において電極反応物質を吸蔵放出

する電極化合物を含み、

前記非水電解液は、1または2以上のケイ素酸素含有基( $\text{SiR}_3 - \text{O} -$  : 3つのRのそれぞれは、1価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。)がケイ素以外の原子に結合されたシリル化合物を含む、

電池パック。

【請求項13】

二次電池と、

その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、

その駆動力に応じて駆動する駆動部と、

前記二次電池の動作を制御する制御部と

を備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記正極は、4.5V以上の電位(対リチウム電位)において電極反応物質を吸蔵放出する電極化合物を含み、

前記非水電解液は、1または2以上のケイ素酸素含有基( $\text{SiR}_3 - \text{O} -$  : 3つのRのそれぞれは、1価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。)がケイ素以外の原子に結合されたシリル化合物を含む、

電動車両。

【請求項14】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、

前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と

を備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記正極は、4.5V以上の電位(対リチウム電位)において電極反応物質を吸蔵放出する電極化合物を含み、

前記非水電解液は、1または2以上のケイ素酸素含有基( $\text{SiR}_3 - \text{O} -$  : 3つのRのそれぞれは、1価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。)がケイ素以外の原子に結合されたシリル化合物を含む、

電力貯蔵システム。

【請求項15】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部と

を備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記正極は、4.5V以上の電位(対リチウム電位)において電極反応物質を吸蔵放出する電極化合物を含み、

前記非水電解液は、1または2以上のケイ素酸素含有基( $\text{SiR}_3 - \text{O} -$  : 3つのRのそれぞれは、1価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。)がケイ素以外の原子に結合されたシリル化合物を含む、

電動工具。

【請求項16】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記正極は、4.5V以上の電位(対リチウム電位)において電極反応物質を吸蔵放出する電極化合物を含み、

前記非水電解液は、1または2以上のケイ素酸素含有基( $\text{SiR}_3 - \text{O} -$  : 3つのRのそれぞれは、1価の炭化水素基およびそのハロゲン化基のうちのいずれかである。)がケイ素以外の原子に結合されたシリル化合物を含む、

電子機器。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

M3の種類は、長周期型周期表の2族～15族に属する元素のうちのいずれか1種類または2種類以上であれば、特に限定されない。ただし、マンガンは、M3の候補から除かれる。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

他の材料は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物およびリチウム遷移金属リン酸化合物などの他のリチウム含有化合物である。リチウム遷移金属複合酸化物とは、リチウムと1または2以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物である。ただし、特定リチウム含有化合物に該当する化合物は、リチウム遷移金属複合酸化物から除かれる。リチウム遷移金属リン酸化合物は、リチウムと1または2以上の遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物である。中でも、遷移金属元素は、ニッケル、コバルト、マンガンおよび鉄などのうちのいずれか1種類または2種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M_{11} O_2$  または  $Li_y M_{12} PO_4$  で表される。式中、 $M_{11}$  および  $M_{12}$  は、1種類以上の遷移金属元素である。 $x$  および  $y$  の値は、充放電状態に応じて異なるが、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$  である。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0120】

具体的には、2価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、およびそれらの2種類以上が2価となるように結合された基のうちのいずれかである。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

負極22を作製する場合には、上記した正極21と同様の手順により、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成する。具体的には、負極活物質と、負極結着剤および負極導電剤などを混合して、負極合剤としたのち、その負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層22Bを形成する。最後に、ロールプレス機などを用いて負極活物質層22Bを圧縮成型する。

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0170

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0170】

第1手順では、正極21および負極22と同様の作製手順により、正極33および負極34を作製する。すなわち、正極33を作製する場合には、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを形成すると共に、負極34を作製する場合には、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを形成する。続いて、電解液と、高分子化合物と、溶媒などとを混合して、前駆溶液を調製する。この溶媒は、例えば、有機溶剤などである。続いて、正極33および負極34のそれぞれに前駆溶液を塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させて、ゲル状の電解質層36を形成する。続いて、溶接法などを用いて正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層してから巻回させて巻回電極体30を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、巻回電極体30を挟むように外装部材40を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材40の外周縁部同士を接着させて、その外装部材40の内部に巻回電極体30を封入する。この場合には、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に密着フィルム41を挿入する。

## 【手続補正7】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0171

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0171】

第2手順では、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層してから巻回させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、巻回電極体30を挟むように外装部材40を折り畳んだのち、熱融着法などを用いて外装部材40のうちの一边の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを混合して、電解質用組成物を調製する。続いて、袋状の外装部材40の内部に電解質用組成物を注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、ゲル状の電解質層36が形成される。

## 【手続補正8】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0182

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0182】

電源111の両側面には、一对の粘着テープ118, 119が貼り付けられている。回路基板116には、保護回路(PCM: Protection・Circuit・Module)が形成されている。この回路基板116は、タブ114を介して正極リード112に接続されていると共に、タブ115を介して負極リード113に接続されている。また、回路基板116は、外部接続用のコネクタ付きリード線117に接続されている。なお、回路基板116が電源111に接続された状態において、その回路基板116は、ラベル120および絶縁シート121により上下から保護されている。このラベル120が貼り付けられることで、回路基板116および絶縁シート121などは固定されている。

## 【手続補正9】

## 【補正対象書類名】明細書



【補正対象項目名】 0 2 1 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 1 1 】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて電気機器 9 4 および電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

【手続補正 1 0 】

【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 】

正極活物質として第 2 リチウム含有化合物および第 3 リチウム含有化合物を用いた二次電池を高充電電圧条件で充放電させた場合（表 7 ～ 表 1 2 ）においても、第 1 リチウム含有化合物を用いた場合（表 1 ～ 表 6 ）と同様の結果が得られた。すなわち、電解液がシリル化合物を含んでいると、容量維持率が大幅に増加した。

【手続補正 1 1 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 2 5 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 5 0 】

【表 1 6】

電解質＝電解質層，上限電圧＝4.2V，下限電圧＝3V

実験例	正極活物質	負極活物質	シリル化合物		容量 維持率 (%)
	種類	種類	種類	含有量 (重量%)	
16-1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	黒鉛	式(4-1)	1	71.5
16-2			式(4-2)	1	72
16-3			式(4-3)	1	75.2
16-4			式(4-4)	1	72.8
16-5			式(4-5)	1	71.4
16-6	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ケイ素	式(4-1)	1	58.9
16-7			式(4-2)	1	58.6
16-8			式(4-3)	1	64.4
16-9			式(4-4)	1	64.8
16-10			式(4-5)	1	59.3
16-11	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ケイ素鉄合金	式(4-1)	1	52.1
16-12			式(4-2)	1	55.6
16-13			式(4-3)	1	57.5
16-14			式(4-4)	1	60.7
16-15			式(4-5)	1	50.8
16-16	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	黒鉛	—	—	72.4
16-17	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ケイ素	—	—	62.3
16-18	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ケイ素鉄合金	—	—	53.1

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 6】

