

【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 2015-179595 (P2015-179595A)
 【公開日】平成 27 年 10 月 8 日 (2015.10.8)
 【年通号数】公開・登録公報 2015-063
 【出願番号】特願 2014-56139 (P2014-56139)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/133 (2010.01)

H 0 1 M 10/0525 (2010.01)

H 0 1 M 10/0569 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/133

H 0 1 M 10/0525

H 0 1 M 10/0569

【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、

前記負極は、炭素材料を含み、

X 線光電子分光法を用いた前記負極の分析により、酸素 1 s の光電子スペクトルが得られ、

ラマン分光法を用いた前記炭素材料の分析により、 1360 cm^{-1} 近傍に位置する第 1 ピーク (D バンド) と、 1580 cm^{-1} 近傍に位置する第 2 ピーク (G バンド) とが得られ、

前記光電子スペクトルの半値幅 $W1\text{ (eV)}$ は、 3 eV 以上であり、

前記第 2 ピークの半値幅 $W2\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ は、 19 cm^{-1} 以上であり、

前記第 1 ピークの強度 $I1$ と前記第 2 ピークの強度 $I2$ との比 $I1/I2$ は、 $0.15 \sim 0.3$ である、

二次電池。

【請求項 2】

前記炭素材料は、黒鉛を含む、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記負極は、負極活物質層と、その負極活物質層に設けられた被膜とを含み、

前記光電子スペクトルは、前記被膜の分析により得られる、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記被膜は、高分子化合物を含み、

その高分子化合物は、繰り返し単位中に酸素 (O) を構成元素として含む、

請求項 3 記載の二次電池。

【請求項 5】

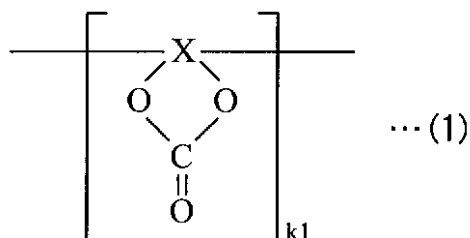
前記高分子化合物は、繰り返し単位中に炭酸結合（ $-O-C(=O)-O-$ ）を含む、請求項 4 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記高分子化合物は、下記の式（1）～式（4）のそれぞれで表される化合物のうち少なくとも 1 種を含む、

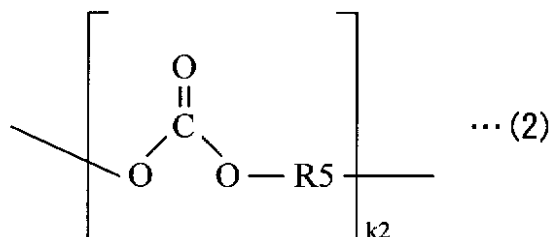
請求項 5 記載の二次電池。

【化 1】



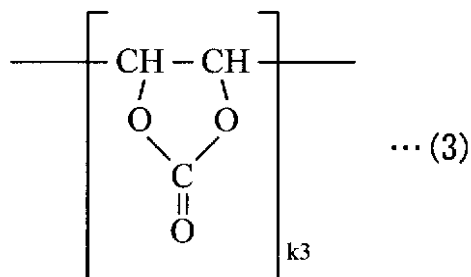
（X は、1 個の $C-CH_2-$ と、m 個の $>C=CR_1R_2$ と、n 個の $>CR_3R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。R₁～R₄ のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの 2 種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、R₁～R₄ のうちの任意の 2 つ以上は、互いに結合されていてもよい。k₁、m および n のそれぞれは、k₁ - 1、m = 0 および n = 0 を満たす整数である。）

【化 2】



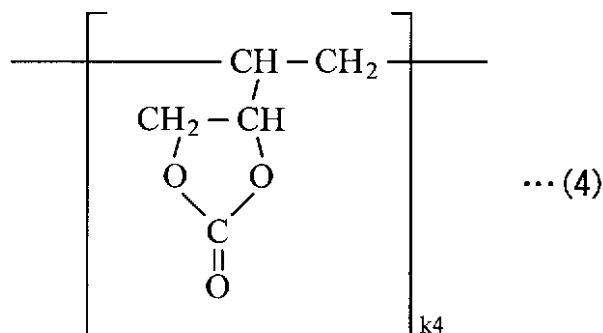
（R₅ は、2 価の炭化水素基、2 価の酸素含有炭化水素基、2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの 2 種類以上が結合された基のうちのいずれかである。k₂ は、k₂ - 1 を満たす整数である。）

【化 3】



（k₃ は、k₃ - 1 を満たす整数である。）

【化 4】



($k4$ は、 $k4 - 1$ を満たす整数である。)

【請求項 7】

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、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、および炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基のうちのいずれかであり、

前記 1 価の酸素含有炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基であり、

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基であり、

前記 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基であり、

前記 2 価の炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキレン基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニレン基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニレン基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリーレン基、および炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキレン基のうちのいずれかであり、

前記 2 価の酸素含有炭化水素基は、前記 2 価の炭化水素基のうちの 1 つ以上と 1 つ以上の酸素結合 (- O -) とが任意の順に結合された基であり、

前記 2 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 2 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基であり、

前記 2 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 2 価の酸素含有炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基である、

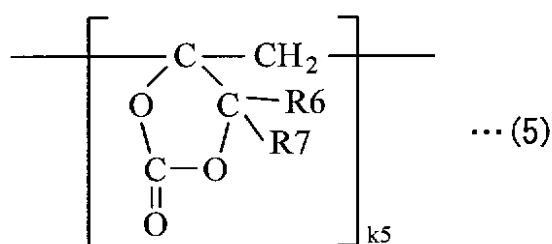
請求項 6 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記式 (1) に示した化合物は、式 (5) で表される化合物を含む、

請求項 6 記載の二次電池。

【化 5】



(R_6 および R_7 のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基、1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの 2 種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、 R_6 および R_7 は、互

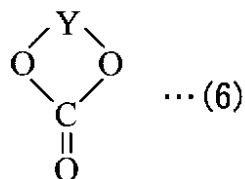
いに結合されていてもよい。k 5 は、k 5 - 1 を満たす整数である。)

【請求項 9】

前記非水電解液は、下記の式 (6) ~ 式 (8) のそれぞれで表される不飽和環状化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、

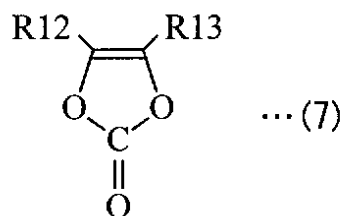
請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【化 6】



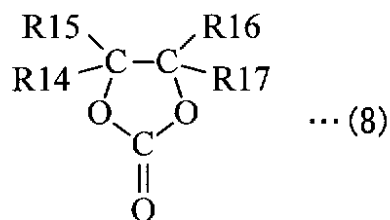
(Y は、p 個の $>C=C R_8 R_9$ と、q 個の $>C R_{10} R_{11}$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。R 8 ~ R 11 のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの 2 種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、R 8 ~ R 11 のうちの任意の 2 つ以上は、互いに結合されていてもよい。p および q のそれぞれは、p - 1 および q = 0 を満たす整数である。)

【化 7】



(R 12 および R 13 のそれぞれは、水素基および 1 価の炭化水素基のうちのいずれかである。)

【化 8】



(R 14 ~ R 17 のそれぞれは、水素基、1 価の飽和炭化水素基および 1 価の不飽和炭化水素基のうちのいずれかであり、R 14 ~ R 17 のうちの少なくとも 1 つは、1 価の不飽和炭化水素基である。)

【請求項 10】

前記 1 価の飽和炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基であり、

前記 1 価の不飽和炭化水素基は、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基である、

請求項 9 記載の二次電池。

【請求項 11】

リチウム二次電池である、

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】

正極および負極と共に非水電解液を備え、

前記負極は、炭素材料を含み、

ラマン分光法を用いた前記炭素材料の分析により、 1360 cm^{-1} 近傍に位置する第 1 ピーク (D バンド) と、 1580 cm^{-1} 近傍に位置する第 2 ピーク (G バンド) とが得られ、

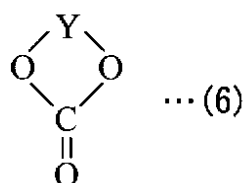
前記第 2 ピークの半値幅 W_2 (cm^{-1}) は、 19 cm^{-1} 以上であり、

前記第 1 ピークの強度 I_1 と前記第 2 ピークの強度 I_2 との比 I_1 / I_2 は、 $0.15 \sim 0.3$ であり、

前記非水電解液は、下記の式 (6) ~ 式 (8) のそれぞれで表される不飽和環状化合物のうちの少なくとも 1 種を含む、

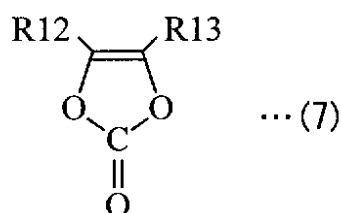
二次電池。

【化 9】



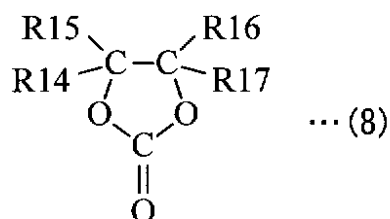
(Y は、 p 個の $>C=C R_8 R_9$ と、 q 個の $>C R_{10} R_{11}$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。 $R_8 \sim R_{11}$ のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの 2 種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、 $R_8 \sim R_{11}$ のうちの任意の 2 つ以上は、互いに結合されていてもよい。 p および q のそれぞれは、 $p \geq 1$ および $q \geq 0$ を満たす整数である。)

【化 10】



(R_{12} および R_{13} のそれぞれは、水素基および 1 価の炭化水素基のうちのいずれかである。)

【化 11】



($R_{14} \sim R_{17}$ のそれぞれは、水素基、1 価の飽和炭化水素基および 1 価の不飽和炭化水素基のうちのいずれかであり、 $R_{14} \sim R_{17}$ のうちの少なくとも 1 つは、1 価の不飽和炭化水素基である。)

【請求項 13】

X 線光電子分光法を用いた前記負極の分析により、酸素 1s の光電子スペクトルが得ら

れ、

前記光電子スペクトルの半値幅 $W1$ (eV) は、3 eV 以上である、
請求項 12 記載の二次電池。

【請求項 14】

前記負極は、負極活物質層と、その負極活物質層に設けられた被膜とを含み、
前記光電子スペクトルは、前記被膜の分析により得られる、
請求項 13 記載の二次電池。

【請求項 15】

前記炭素材料は、黒鉛を含む、
請求項 12 ないし 請求項 14 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 16】

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、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケ
ニル基、炭素数 = 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 18 のアリール基、および炭素
数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基のうちのいずれかであり、

前記 1 価の酸素含有炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基であり、

前記 1 価のハロゲン化炭化水素基は、前記 1 価の炭化水素基のうちの少なくとも 1 つの
水素基が前記ハロゲン基により置換された基であり、

前記 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 1 価の酸素含有炭化水素基のうちの
少なくとも 1 つの水素基が前記ハロゲン基により置換された基であり、

前記 1 価の飽和炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 12 のアルキル基であり、

前記 1 価の不飽和炭化水素基は、炭素数 = 2 ~ 12 のアルケニル基である、

請求項 12 ないし 請求項 15 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 17】

リチウム二次電池である、

請求項 12 ないし 請求項 16 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 18】

炭素材料を含み、

X 線光電子分光法を用いた分析により、酸素 1s の光電子スペクトルが得られ、

ラマン分光法を用いた前記炭素材料の分析により、 1360 cm^{-1} 近傍に位置する第 1
ピーク (D バンド) と、 1580 cm^{-1} 近傍に位置する第 2 ピーク (G バンド) とが得ら
れ、

前記光電子スペクトルの半値幅 $W1$ (eV) は、3 eV 以上であり、

前記第 2 ピークの半値幅 $W2$ (cm^{-1}) は、 19 cm^{-1} 以上であり、

前記第 1 ピークの強度 $I1$ と前記第 2 ピークの強度 $I2$ との比 $I1/I2$ は、0.15
~ 0.3 である、

二次電池用電極。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本技術の二次電池用電極は、炭素材料を含むものである。X 線光電子分光法を用いた分
析により、酸素 1s の光電子スペクトルが得られる。ラマン分光法を用いた炭素材料の分
析により、 1360 cm^{-1} 近傍に位置する第 1 ピーク (D バンド) と、 1580 cm^{-1} 近
傍に位置する第 2 ピーク (G バンド) とが得られる。光電子スペクトルの半値幅 $W1$ (eV) は 3 eV 以上、第 2 ピークの半値幅 $W2$ (cm^{-1}) は 19 cm^{-1} 以上、第 1 ピー
クの強度 $I1$ と第 2 ピークの強度 $I2$ との比 $I1/I2$ は 0.15 ~ 0.3 である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本技術の二次電池用電極または二次電池によれば、X線光電子分光法を用いた電極の分析結果（半値幅 $W1$ ）およびラマン分光法を用いた炭素材料の分析結果（半値幅 $W2$ および比 $I1/I2$ ）について、上記した3つの物性条件を満たしている。よって、優れた電池特性を得ることができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

活物質層2は、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちのいずれか1種類または2種類以上の方法により形成されている。塗布法とは、例えば、粒子（粉末）状の活物質を結着剤などと混合したのち、その混合物を有機溶剤などの溶媒に分散させてから集電体1に塗布する方法である。気相法は、例えば、物理堆積法および化学堆積法などである。より具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長、化学気相成長（CVD）法およびプラズマ化学気相成長法などである。液相法は、例えば、電解鍍金法および無電解鍍金法などである。溶射法とは、溶融状態または半溶融状態の活物質を集電体1に噴き付ける方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて、溶媒に分散された混合物を集電体1に塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。この焼成法としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法およびホットプレス焼成法などを用いることができる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

具体的には、繰り返し単位中に炭酸結合を含む高分子化合物は、例えば、下記の式（1）～式（4）のそれぞれで表される化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。なお、式（1）～式（4）のそれぞれに示した化合物のうちの末端の基の種類は、特に限定されない。この末端の基は、例えば、水素基でもよいし、アルキル基などの炭化水素基でもよいし、それら以外の基でもよい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0131

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0131】

この1価のハロゲン化炭化水素基は、例えば、上記したアルキル基などがハロゲン化された基であり、すなわちアルキル基などのうちの少なくとも1つの水素基がハロゲン基により置換された基である。より具体的には、アルキル基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメチル基（ $-CF_3$ ）およびペンタフルオロエチル基（ $-C_2F_5$ ）などである。また、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、例えば、上記したアルコキ

シ基などのうちの少なくとも１つの水素基がハロゲン基により置換された基である。より具体的には、アルコキシ基などがハロゲン化された基は、例えば、トリフルオロメトキシ基（ $-\text{OCF}_3$ ）およびペンタフルオロエトキシ基（ $-\text{OC}_2\text{F}_5$ ）などである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0162

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0162】

この溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、
 - ブチロラクトンおよび - バレロラクトンなどである。鎖状カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリルおよび 3 - メトキシプロピオニトリルなどである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0179

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0179】

< 2 - 2 . リチウムイオン二次電池（円筒型） >

図 6 および図 7 のそれぞれは、他の二次電池の断面構成を表しており、図 7 では、図 6 に示した巻回電極体 40 の一部を拡大している。以下では、既に説明した角型の二次電池の構成要素を随時引用する。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

セパレータ 43 の構成は、セパレータ 23 の構成と同様である。また、セパレータ 43 に含浸されている電解液の組成は、角型の二次電池と同様である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0213

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0213】

< 2 - 4 . リチウム金属二次電池 >

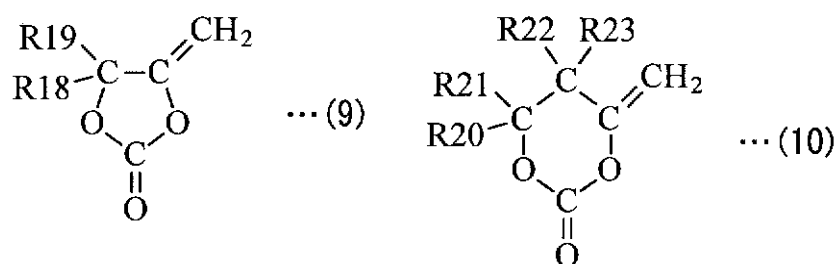
ここで説明する二次電池は、リチウム金属の析出溶解により負極 22 の容量が表される角型のリチウム二次電池（リチウム金属二次電池）である。この二次電池は、負極活物質層 22B がリチウム金属により形成されていることを除き、上記したリチウムイオン二次電池（角型）と同様の構成を有していると共に、同様の手順により製造される。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【 0 2 4 3 】

【化 1 5】



【 0 2 7 8 】

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0307】

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97からスマートメータ92およびパワーハブ93を介して電源91に電力が蓄積されると共に、独立電源である自家発電機95からパワーハブ93を介して電源91に電力が蓄積される。この電源91に蓄積された電力は、制御部90の指示に応じて電気機器94および電動車両96に供給されるため、その電気機器94が稼働可能になると共に、電動車両96が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源91を用いて、家屋89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15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0318

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0318】

二次電池を組み立てる場合には、最初に、正極53（正極集電体53A）にアルミニウム製の正極リード51を溶接すると共に、負極54（負極集電体54A）に銅製の負極リード52を溶接した。続いて、セパレータ55（25 μ m厚の微孔性ポリプロピレンフィルム）を介して正極53と負極54とを積層してから長手方向に巻回させて巻回電極体50を作製したのち、その巻回電極体50の最外周部に保護テープ57を貼り付けた。続いて、巻回電極体50を挟むように外装部材60を折り曲げたのち、その外装部材60の3辺における外周縁部同士を熱融着した。これにより、袋状の外装部材60の内部に巻回電極体50が収納された。この外装部材60は、ナイロンフィルム（30 μ m厚）と、アルミニウム箔（40 μ m厚）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（30 μ m厚）とが外側からこの順に積層された耐湿性のアルミラミネートフィルム（総厚100 μ m）である。最後に、外装部材60の内部に電解液を注入して、その電解液を巻回電極体50に含浸させたのち、減圧環境中において外装部材60の残りの1辺を熱融着した。この場合には、正極リード51および負極リード52と外装部材60との間に密着フィルム61（50 μ m厚の酸変性プロピレンフィルム）を挿入した。