

【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 01M 4/133 (2010.01)

H 01M 10/0525 (2010.01)

H 01M 10/0569 (2010.01)

【F I】

H 01M 4/133

H 01M 10/0525

H 01M 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、1360cm⁻¹近傍に位置する第1ピーク(Dバンド)と、1580cm⁻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、3eV以上であり、

前記第2ピークの半値幅W2(cm⁻¹)は、19cm⁻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。

【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、負極活性物質層と、その負極活性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】

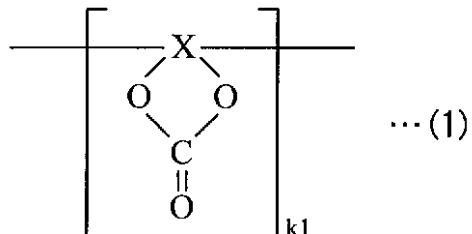
前記高分子化合物は、繰り返し単位中に炭酸結合（-O-C(=O)-O-）を含む、請求項4記載の二次電池。

【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の少なくとも1種を含む、

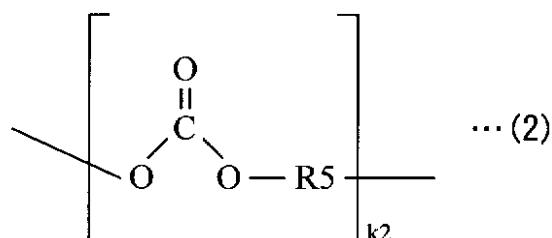
請求項5記載の二次電池。

【化1】



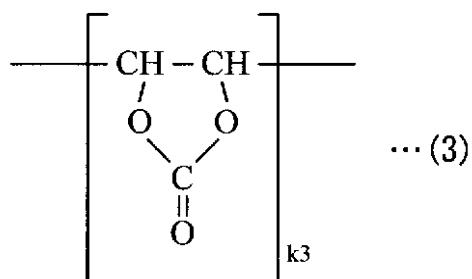
(Xは、1個のC-C_{H₂}-と、m個の>C=C R₁R₂と、n個の>C R₃R₄とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの2種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は、互いに結合されていてもよい。k₁、mおよびnのそれぞれは、k₁≥1、m≥0およびn≥0を満たす整数である。)

【化2】



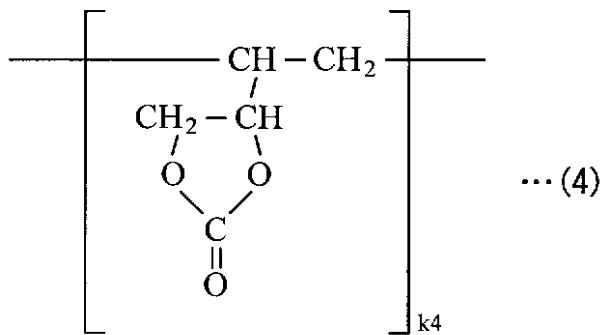
(R₅は、2価の炭化水素基、2価の酸素含有炭化水素基、2価のハロゲン化炭化水素基、2価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの2種類以上が結合された基のうちのいずれかである。k₂は、k₂≥1を満たす整数である。)

【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、

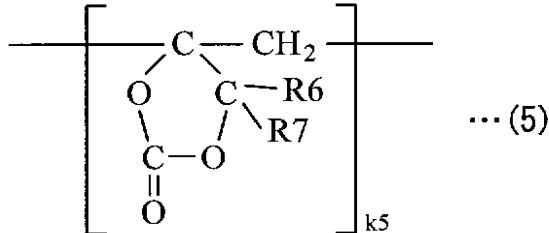
請求項6記載の二次電池。

【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】



(R6およびR7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、R6およびR7は、互

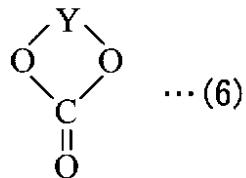
いに結合されていてもよい。k₅は、k₅-1を満たす整数である。)

【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。

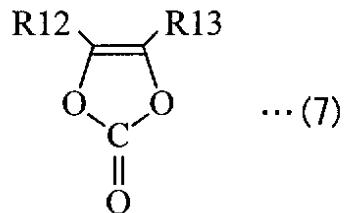
請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の二次電池。

【化6】



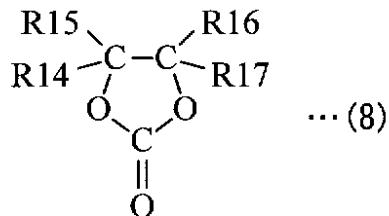
(Yは、p個の>C=C R₈ R₉と、q個の>C R₁₀ R₁₁とが任意の順に結合された2価の基である。R₈～R₁₁のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの2種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、R₈～R₁₁のうちの任意の2つ以上は、互いに結合されていてもよい。pおよびqのそれぞれは、p-1およびq-0を満たす整数である。)

【化7】



(R₁₂およびR₁₃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】



(R₁₄～R₁₇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、R₁₄～R₁₇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、

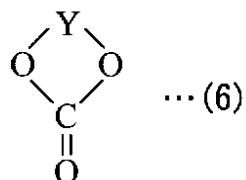
前記第2ピークの半値幅 $W_2\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ は、 19 cm^{-1} 以上であり、

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、

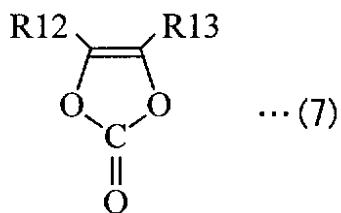
二次電池。

【化9】



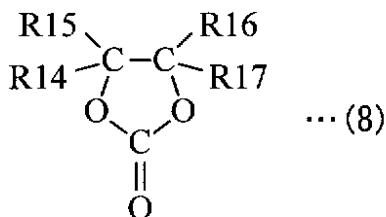
(Yは、p個の $>\text{C}=\text{C}$ R8R9と、q個の $>\text{C}(\text{R}10)\text{R}11$ とが任意の順に結合された2価の基である。R8～R11のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基、およびそれらの2種類以上が結合された基のうちのいずれかであり、R8～R11のうちの任意の2つ以上は、互いに結合されていてもよい。pおよびqのそれぞれは、p=1およびq=0を満たす整数である。)

【化10】



(R12およびR13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】



(R14～R17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、R14～R17のうちの少なくとも1つは、1価の不饱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 W_1 (eV) は、 3 eV 以上である、

請求項 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 4】

前記負極は、負極活性物質層と、その負極活性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 3 記載の二次電池。

【請求項 1 5】

前記炭素材料は、黒鉛を含む、

請求項 1 2 ないし請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 6】

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 倍の炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 = 2 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 = 6 ~ 1 8 のアリール基、および炭素数 = 3 ~ 1 8 のシクロアルキル基のうちのいずれかであり、

前記 1 倍の酸素含有炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルコキシ基であり、

前記 1 倍のハロゲン化炭化水素基は、前記 1 倍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 倍のハロゲン化酸素含有炭化水素基は、前記 1 倍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 倍の飽和炭化水素基は、炭素数 = 1 ~ 1 2 のアルキル基であり、

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

請求項 1 2 ないし請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 7】

リチウム二次電池である、

請求項 1 2 ないし請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 8】

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 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 W_1 (eV) は、 3 eV 以上であり、

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 . 1 5 ~ 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】 0 0 1 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 0】

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 1 s 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 W_1 (eV) は 3 eV 以上、第 2 ピークの半値幅 W_2 (cm^{-1}) は 19 cm^{-1} 以上、第 1 ピークの強度 I 1 と第 2 ピークの強度 I 2 との比 I_1 / I_2 は 0 . 1 5 ~ 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、レーザープレーショナ法、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(-CF₃)およびペンタフルオロエチル基(-C₂F₅)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(-OCF₃)およびペントフルオロエトキシ基(-OC₂F₅)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、アジポニトリル、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

【補正対象項目名】 0 2 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 2 4 3 】

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(-CF₃)およびペンタフルオロエチル基(-C₂F₅)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(-OCF₃)およびペンタフルオロエトキシ基(-OC₂F₅)などである。

【手續補正12】

【補正対象書類名】明細書

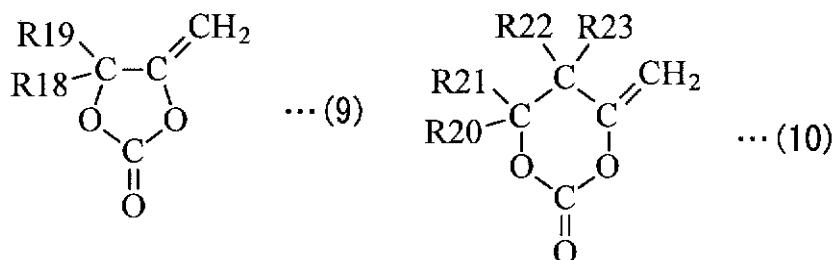
【補正対象項目名】 0 2 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0 2 4 7]

【化 1 5 】



(R₁₈～R₂₃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、R₁₈およびR₁₉は互いに結合されていてもよいし、R₂₀～R₂₃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。)

【手續補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0278

【補正方法】変更

【補正の内容】

[0 2 7 8]

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。

【手續補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0307

【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（25μm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（30μm厚）と、アルミニウム箔（40μm厚）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（30μm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100μm）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（50μm厚の酸変性プロピレンフィルム）を挿入した。