

【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29年9月14日(2017.9.14)

【公開番号】特開2017-84689(P2017-84689A)

【公開日】平成29年5月18日(2017.5.18)

【年通号数】公開・登録公報2017-018

【出願番号】特願2015-213796(P2015-213796)

【国際特許分類】

H 01M 10/0525 (2010.01)

H 01M 10/0567 (2010.01)

H 01M 4/131 (2010.01)

H 01M 4/36 (2006.01)

H 01M 4/505 (2010.01)

H 01M 4/525 (2010.01)

【F I】

H 01M 10/0525

H 01M 10/0567

H 01M 4/131

H 01M 4/36 E

H 01M 4/505

H 01M 4/525

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月1日(2017.8.1)

【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】

正極活物質層が正極集電体に配置された正極と、

負極活物質層が負極集電体に配置された負極と、

セパレータと、

電解液と、

を含む発電要素を、外装体内部に含むリチウムイオン二次電池であって、

該正極活物質層が、リチウム・ニッケル系複合酸化物を正極活物質として含み、

該電解液がジスルホン酸化合物を添加剤として含有し、該リチウム・ニッケル系複合酸化物の表面積に対する該ジスルホン酸化合物の量が1.0g/m<sup>2</sup>以下である

ことを特徴とする、前記リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

該正極活物質層が、さらにリチウム・マンガン系複合酸化物を正極活物質として含み、該リチウム・マンガン系複合酸化物の表面積に対する該ジスルホン酸化合物の量が0.04~0.6g/m<sup>2</sup>である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

該リチウム・ニッケル系複合酸化物が、一般式Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>Mn<sub>(1-y-z)</sub>O<sub>2</sub>で表される層状結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として含む、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

該リチウム・マンガン系複合酸化物が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ である、請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

該電解液が、不飽和結合を有する環状カーボネート化合物および／またはハロゲンを有する環状カーボネート化合物を添加剤としてさらに含み、該リチウム・ニッケル系複合酸化物の表面積に対する該環状カーボネート化合物の量が該ジスルホン酸化合物の量よりも多い、請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

該ジスルホン酸化合物がメチレンメチルジスルホネートである、請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】

該リチウムイオン二次電池の容量が5A·h以上70A·h以下である、請求項1～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

本発明の実施形態におけるリチウムイオン二次電池は、正極活物質層が正極集電体に配置された正極と、負極活物質層が負極集電体に配置された負極と、セパレータと、電解液と、を含む発電要素を、外装体内に含むリチウムイオン二次電池である。ここで正極活物質層はリチウム・ニッケル系複合酸化物を正極活物質として含み、電解液はジスルホン酸化合物を添加剤として含有する。実施形態のリチウムイオン二次電池は、リチウム・ニッケル系複合酸化物の表面積に対する該ジスルホン酸化合物の量が1.0g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

電解液は、添加剤として不飽和結合を有する環状カーボネート化合物をさらに含んでいてよい。不飽和結合を有する環状カーボネート化合物は、先に説明したジスルホン酸化合物またはジスルホン酸エステル化合物と同様、電池の充放電過程において正極ならびに負極の保護被膜を形成する添加剤である。特に、上記のジスルホン酸化合物あるいはジスルホン酸エステル化合物のような硫黄を含む化合物による、リチウム・ニッケル系複合酸化物を含有する正極活物質への攻撃を防ぐことができる化合物である。不飽和結合を有する環状カーボネート化合物として、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、メタクリル酸プロピレンカーボネート、アクリル酸プロピレンカーボネート等を挙げることができる。不飽和結合を有する環状カーボネート化合物としてビニレンカーボネート(以下、「VC」と称する。)は特に好ましく用いられる。電解液が環状カーボネートをさらに含む場合、リチウム・ニッケル系複合酸化物の表面積に対する環状カーボネート化合物の量はジスルホン酸化合物の量よりも多いことが好ましい。環状カーボネート化合物の量がジスルホン酸化合物の量よりも多く存在している場合、正極活物質からのマンガンなどの元素の流出を効果的に抑制することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

**【補正の内容】****【0029】**

電解液は、このほか、ハロゲンを有する環状カーボネート化合物を含んでいてもよい。ハロゲンを有する環状カーボネート化合物も、電池の充放電過程において正極ならびに負極の保護被膜を形成する化合物である。特に、上記のジスルホン酸化合物またはジスルホン酸エステル化合物のような硫黄を含む化合物による、リチウム・ニッケル系複合酸化物を含有する正極活物質への攻撃を防ぐことができる化合物である。ハロゲンを有する環状カーボネート化合物として、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、トリクロロエチレンカーボネート等を挙げることができる。ハロゲンを有する環状カーボネート化合物としてフルオロエチレンカーボネート（以下、「FEC」と称する。）は特に好ましく用いられる。電解液が不飽和結合を有する環状カーボネートおよび/またはハロゲンを有する環状カーボネート化合物をさらに含む場合、リチウム・ニッケル系複合酸化物の表面積に対する該環状カーボネート化合物の量はジスルホン酸化合物の量よりも多いことが好ましい。該環状カーボネート化合物の量がジスルホン酸化合物の量よりも多く存在している場合、正極活物質からのマンガンなどの元素の流出を効果的に抑制することができる。

**【手続補正5】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0034****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0034】**

負極活物質層に用いられるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマー、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ブタジエンラバー（BR）、クロロブレンラバー（CR）、イソブレンラバー（IR）、アクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）等の合成ゴム、あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）、キサンタンガム、グーガム、ペクチン等の多糖類を用いることができる。

**【手続補正6】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0037****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0037】**

正極活物質層に用いられるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリピロール類等の導電性ポリマー、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ブタジエンラバー（BR）、クロロブレンラバー（CR）、イソブレンラバー（IR）、アクリロニトリルブタジエンラバー（NBR）等の合成ゴム、あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）、キサンタンガム、グーガム、ペクチン等の多糖類を用いることができる。

**【手続補正7】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0055****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0055】**

【表1】

	残存量				仕込み量			放電容量 維持率 (%)
	Li-Ni 系複合酸化物 表面積に対するジスルホン酸量 (MMDS) (g/m <sup>2</sup> )	Li-Mn 系複合酸化物 表面積に対するジスルホン酸量 (MMDS) (g/m <sup>2</sup> )	Li-Ni 系複合酸化物 表面積に対する総カーボネート量 (VC+FEC) (g/m <sup>2</sup> )	Li-Mn 系複合酸化物 表面積に対する総カーボネート量 (VC+FEC) (g/m <sup>2</sup> )	Li-Ni 系複合酸化物表面積に対するジスルホン酸量 (MMDS) (g/m <sup>2</sup> )	Li-Ni 系複合酸化物表面積に対するカーボネート量 (VC) (g/m <sup>2</sup> )	Li-Ni 系複合酸化物表面積に対するカーボネート量 (FEC) (g/m <sup>2</sup> )	
実施例 1	0.01	0.04	1.51	5.44	0.80	1.50	1.00	93.0
実施例 2	0.03	0.11	0.33	1.31	1.12	0.37	0.47	93.2
実施例 3	0.41	0.07	0.44	1.76	0.66	0.47	1.12	93.8
実施例 4	0.01	0.04	0.39	1.57	0.94	0.66	0.47	93.6
実施例 5	0.75	0.28	3.21	1.21	4.36	2.18	1.87	88.0
実施例 6	0.59	0.16	0.00	0.00	5.72	0.00	0.00	87.1
実施例 7	0.82	0.22	0.00	0.00	6.54	0.00	0.00	87.0
実施例 8	0.84	0.32	3.08	1.17	4.36	2.18	1.87	88.0
実施例 9	0.81	0.53	2.52	1.65	4.35	0.00	3.11	87.3
実施例 10	0.37	0.24	2.89	1.90	3.73	0.00	3.11	87.2
実施例 11	0.41	0.02	0.00	0.00	6.52	0.00	0.00	78.2
比較例 1	1.63	0.02	0.00	0.00	13.04	0.00	0.00	76.2
比較例 2	3.12	0.01	0.00	0.00	18.05	0.00	0.00	73.8
比較例 3	1.13	0.00	3.21	1.20	10.86	2.43	2.43	74.3
比較例 4	1.38	0.08	3.49	1.72	7.25	2.42	2.07	73.6
比較例 5	3.73	0.68	0.00	0.00	19.73	0.00	0.00	67.8

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図2】

