

【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12月28日(2016.12.28)

【公開番号】特開2015-176760(P2015-176760A)

【公開日】平成27年10月5日(2015.10.5)

【年通号数】公開・登録公報2015-062

【出願番号】特願2014-52479(P2014-52479)

【国際特許分類】

H 01M	10/0567	(2010.01)
H 01M	10/052	(2010.01)
H 01M	4/505	(2010.01)
H 01M	4/525	(2010.01)
H 01M	4/485	(2010.01)
H 01M	4/58	(2010.01)
H 01M	4/62	(2006.01)
H 01M	4/36	(2006.01)

【F I】

H 01M	10/0567	
H 01M	10/052	
H 01M	4/505	
H 01M	4/525	
H 01M	4/485	
H 01M	4/58	
H 01M	4/62	Z
H 01M	4/36	E

【手続補正書】

【提出日】平成28年11月9日(2016.11.9)

【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】

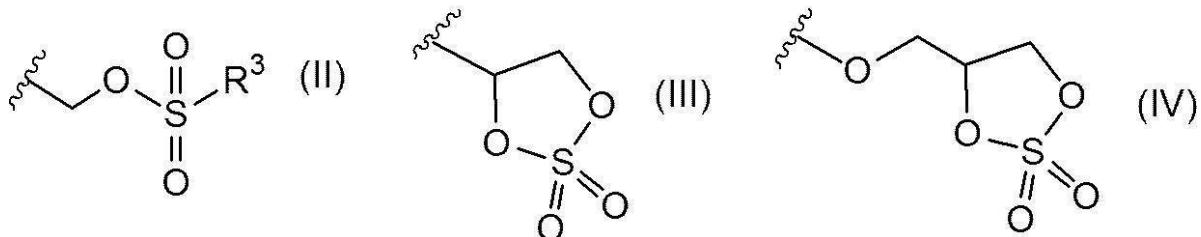
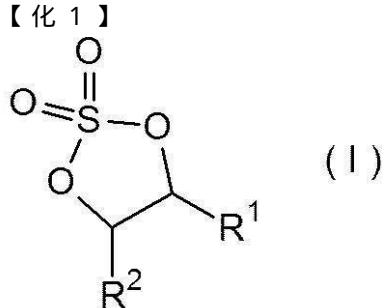
【請求項1】

リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活性物質を含む正極と、
負極と、

下記一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物である添加剤Aを含有する非水電解液と、

を備えるリチウム二次電池。

【化1】



[一般式(I)において、R¹は、一般式(II)で表される基又は式(III)で表される基を表し、R²は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、一般式(II)で表される基、又は式(III)で表される基を表す。]

一般式(II)において、R³は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又は式(IV)で表される基を表す。一般式(II)、式(III)、および式(IV)における波線は、結合位置を表す。

一般式(I)で表される環状硫酸エステル化合物中に、一般式(II)で表される基が2つ含まれる場合、2つの一般式(II)で表される基は、同一であっても互いに異なっていてもよい。]

【請求項2】

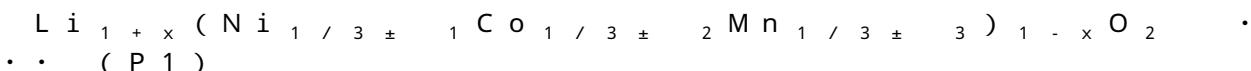
前記リチウム遷移金属複合酸化物が、
Liと、
Co、Ni、及びMnからなる群から選択される少なくとも1種と、
を含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物が、更に、Na、Mg、Ca、Sr、B、Al、Ge、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zr、Nb、Mo、W、Sn、Hf、及びTaからなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

前記正極活物質が、下記一般式(P1)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。



[一般式(P1)中、xは、-0.1～0.2を満たす値を表し、1は、0.1～1.0を満たす値を表し、2は、0.2～0.1を満たす値を表し、3は、0.3～0.1を満たす値を表す。]

【請求項5】

前記一般式(P1)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、LiイオンからなるLi層と、酸化物イオンからなるO層と、Ni、Co、及びMnからなる遷移金属層と、が積層された積層構造を有する請求項4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

前記一般式(P1)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、空間群P2/cで表さ

れる超格子構造を有する請求項4又は請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

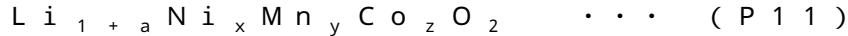
前記正極活物質が、下記一般式(P10)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。



[一般式(P10)中、Mは、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択される少なくとも1種の遷移金属元素を表し、aは、 $-0.05 < a < 0.25$ を満たす値を表す。]

【請求項8】

前記一般式(P10)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が、下記一般式(P11)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物である請求項7に記載のリチウム二次電池。



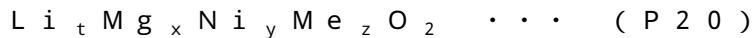
[一般式(P11)中、x、y及びzは、 $x+y+z=1$ を満たすそれぞれ0以上の値を表し、aは $-0.05 < a < 0.25$ を満たす値を表す。]

【請求項9】

前記一般式(P11)中、x、y及びzは、 $0.1 \leq x \leq 0.55$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $z < 0.5$ を満たす値である請求項8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】

前記正極活物質が、下記一般式(P20)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

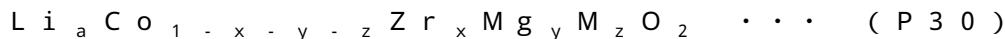


[一般式(P20)中、Meは、Al、Co、及びMnからなる群から選択される少なくとも1種を表す。]

t、x、y、及びzは、 $0.8 \leq t \leq 1.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.98$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ 、 $x+y+z=1$ を満たす値を表す。]

【請求項11】

前記正極活物質が、下記一般式(P30)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

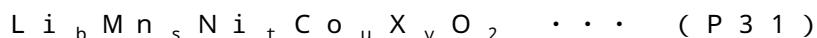


[一般式(P30)中、Mは、Al、Ti、及びSnからなる群から選択される少なくとも1種を表す。]

a、x、y、及びzは、 $0 < a \leq 1.1$ 、 $0.0001 \leq x \leq 0.0001$ 、 $y = x + y + z \leq 0.03$ を満たす値を表す。]

【請求項12】

前記正極活物質が、下記一般式(P31)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。



[一般式(P31)中、Xは、Zr、Mg、Al、Ti、及びSnからなる群から選択される少なくとも一種を表す。]

b、s、t、u、及びvは、 $0 < b \leq 1.1$ 、 $0.1 \leq s \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq t \leq 0.5$ 、 $v = 0$ または $0.0001 \leq v \leq 0.03$ 、 $s+t+u+v=1$ を満たす値を表す。]

【請求項13】

前記正極活物質が、下記一般式(P30)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、下記一般式(P31)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、を質量比で、51:49～90:10の比率で含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。



[一般式(P30)中、Mは、Al、Ti、及びSnからなる群から選択される少なくとも1種を表す。a、x、y、及びzは、 $0 < a \leq 1.1$ 、 $0.0001 \leq x \leq 0.0001$ 、 $y = 0$ 、 $0 < z \leq 0.03$ を満たす値を表す。]

1 y、x + y + z 0 . 0 3 を満たす値を表す。】

$\text{Li}_b\text{Mn}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{X}_v\text{O}_2 \dots$ (P 3 1)

[一般式(P 3 1)中、Xは、Zr、Mg、Al、Ti、及びSnからなる群から選択される少なくとも一種を表す。b、s、t、u、及びvは、 $0 < b < 1 . 1$ 、 $0 . 1 < s < 0 . 5$ 、 $0 . 1 < t < 0 . 5$ 、 $v = 0$ または $0 . 0 0 1 < v < 0 . 0 3$ 、 $s + t + u + v = 1$ を満たす値を表す。】

【請求項 1 4】

前記正極活物質が、下記一般式(P 4 0)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

$\text{Li}_{1+s}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Ca}_t\text{Mg}_u\text{A}_v\text{O}_2 \dots$ (P 4 0)

[一般式(P 4 0)中、Aは、Na、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、及びWからなる群から選択される少なくとも1種である。

s, x, y, z, t, u, v は、 $-0 . 0 5 < s < 0 . 2 0$ 、 $x + y + z + t + u + v = 1$ 、 $0 . 3 < x < 0 . 7$ 、 $0 . 1 < y < 0 . 4$ 、 $0 . 1 < z < 0 . 4$ 、 $0 . 0 0 0 2 < t < 0 . 0 1$ 、 $0 < u < 0 . 0 0 5$ 、 $0 . 0 0 0 2 < v < 0 . 0 2$ を満たす値である。】

【請求項 1 5】

前記正極活物質が、下記一般式(P 5 0)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

$\text{Li}_x\text{MPO}_4 \dots$ (P 5 0)

[一般式(P 5 0)中、Mは、少なくとも1種の遷移金属元素を表す。xは、 $0 . 8 5 < x < 1 . 1 5$ を満たす。】

【請求項 1 6】

前記正極活物質が、 LiFePO_4 を含む請求項15に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 7】

前記正極が、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩の少なくとも一方を含む請求項1～請求項16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 8】

前記正極が、ジフルオロリン酸リチウムを含む請求項1～請求項17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 9】

前記正極の充電上限電位が、4 . 2 V以上である請求項1～請求項18のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 0】

前記正極の充電上限電位が、4 . 3 V～4 . 7 Vである請求項1～請求項19のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 1】

前記添加剤Aの含有量が、前記非水電解液の全量に対し、0 . 0 0 1質量%以上である請求項1～請求項20のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 2】

前記非水電解液が、更に、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物、フッ素原子を有するカーボネート化合物、フルオロリン酸化合物、及び環状スルトン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である添加剤Bを含有する請求項1～請求項21のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 3】

前記添加剤Bの含有量が、前記非水電解液の全量に対し、0 . 0 0 1質量%～10質量%である請求項22に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 4】

前記添加剤Bが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、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、モノフルオロリン酸リチウム、ジ

フルオロリン酸リチウム、ジフルオロ(ビスオキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、1,3-プロパンスルトン、及び1,3-プロペンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項22又は請求項23に記載のリチウム二次電池。

【請求項25】

前記負極が、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む負極活物質を含む請求項1～請求項24のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項26】

請求項1～請求項25のいずれか1項に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

<15> 前記正極活物質が、下記一般式(P50)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む<1>～<3>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。



[一般式(P50)中、Mは、少なくとも1種の遷移金属元素を表す。xは、0.85
x 1.15を満たす。]

<16> 前記正極活物質が、 LiFePO_4 を含む<15>に記載のリチウム二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

<17> 前記正極が、モノフルオロリン酸塩及びジフルオロリン酸塩の少なくとも一方を含む<1>～<16>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<18> 前記正極が、ジフルオロリン酸リチウムを含む<1>～<17>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<19> 前記正極の充電上限電位が、4.2V以上である<1>～<18>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<20> 前記正極の充電上限電位が、4.3V～4.7Vである<1>～<19>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<21> 前記添加剤Aの含有量が、前記非水電解液の全量に対し、0.001質量%以上である<1>～<20>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<22> 前記非水電解液が、更に、炭素-炭素不飽和結合を有するカーボネート化合物、フッ素原子を有するカーボネート化合物、フルオロリン酸化合物、及び環状スルトン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である添加剤Bを含有する<1>～<21>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<23> 前記添加剤Bの含有量が、前記非水電解液の全量に対し、0.001質量%～10質量%である<22>に記載のリチウム二次電池。

<24> 前記添加剤Bが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、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、モノフルオロリン酸リチ

ウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロ(ビスオキサラト)リン酸リチウム、テトラフルオロ(オキサラト)リン酸リチウム、1,3-プロパンスルトン、及び1,3-プロペンスルトンからなる群から選ばれる少なくとも1種である<22>又は<23>に記載のリチウム二次電池。

<25> 前記負極が、金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムとの合金化が可能な金属若しくは合金、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な酸化物、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドープ・脱ドープが可能な炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む負極活物質を含む<1>～<24>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

<26> <1>～<25>のいずれか1項に記載のリチウム二次電池を充放電させて得られたリチウム二次電池。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

環状カーボネットと鎖状カーボネットの組み合わせとして、具体的には、エチレンカーボネットとジメチルカーボネット、エチレンカーボネットとメチルエチルカーボネット、エチレンカーボネットとジエチルカーボネット、プロピレンカーボネットとジメチルカーボネット、プロピレンカーボネットとメチルエチルカーボネット、プロピレンカーボネットとジエチルカーボネット、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとメチルエチルカーボネット、エチレンカーボネットとジメチルカーボネットとメチルエチルカーボネット、エチレンカーボネットとジメチルカーボネットとジエチルカーボネット、エチレンカーボネットとメチルエチルカーボネットとジエチルカーボネット、エチレンカーボネットとメチルエチルカーボネットとジエチルカーボネット、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとジメチルカーボネットとメチルエチルカーボネット、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとジメチルカーボネットとジエチルカーボネット、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとメチルエチルカーボネットとジエチルカーボネット、エチレンカーボネットとプロピレンカーボネットとジメチルカーボネットとジエチルカーボネットなどが挙げられる。

環状カーボネットと鎖状カーボネットの混合割合は、質量比で表して、環状カーボネット：鎖状カーボネットが、5：95～80：20、さらに好ましくは10：90～70：30、特に好ましくは15：85～55：45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるため、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。また、電解質の溶解度をさらに高めることができる。よって、常温又は低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができるため、常温から低温での電池の負荷特性を改善することができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0157】

$\text{Li}_x \text{MPO}_4 \dots (\text{P}50)$

[一般式(P50)中、Mは、少なくとも1種の遷移金属元素を表す。xは、0.85
x 1.15を満たす。]