

【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 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 4/505 (2010.01)

H 0 1 M 4/525 (2010.01)

H 0 1 M 4/485 (2010.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 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】

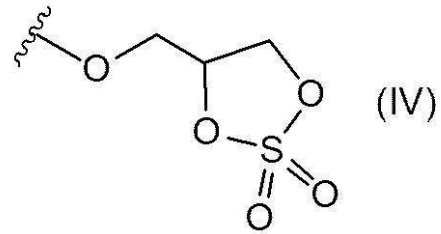
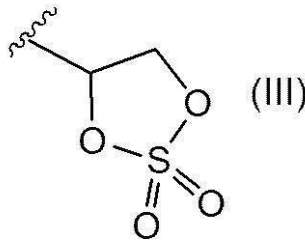
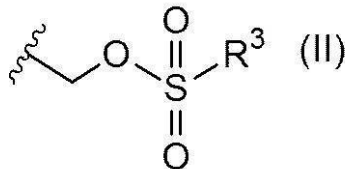
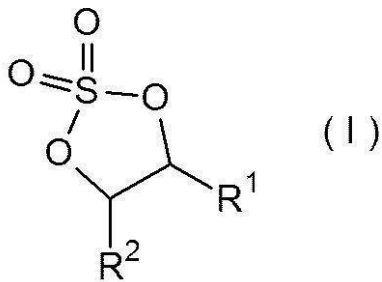
【特許請求の範囲】

【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、 $R^1$  は、一般式 (II) で表される基又は式 (III) で表される基を表し、 $R^2$  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、 $R^3$  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、

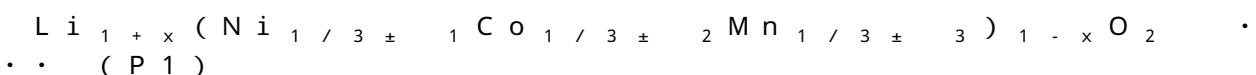
を含む請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

## 【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、 $-0.1 \leq x \leq 0.2$  を満たす値を表し、 $1$  は、 $0 \leq 1 \leq 0.1$  を満たす値を表し、 $2$  は、 $0 \leq 2 \leq 0.1$  を満たす値を表し、 $3$  は、 $0 \leq 3 \leq 0.1$  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】

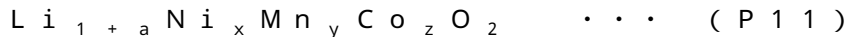
前記正極活物質が、下記一般式 (P 1 0) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。



〔一般式 (P 1 0) 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、 $-0.05 < a \leq 0.25$  を満たす値を表す。〕

【請求項 8】

前記一般式 (P 1 0) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が、下記一般式 (P 1 1) 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。



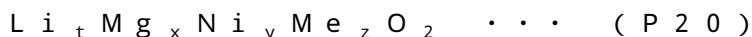
〔一般式 (P 1 1) 中、x、y 及び z は、 $x + y + z = 1$  を満たすそれぞれ 0 以上の値を表し、a は  $-0.05 \leq a \leq 0.25$  を満たす値を表す。〕

【請求項 9】

前記一般式 (P 1 1) 中、x、y、及び z は、 $0 \leq x \leq 0.55$ 、 $0 \leq y \leq 0.55$ 、 $z < 0.5$  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 (P 2 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。

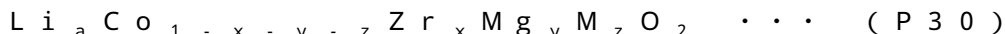


〔一般式 (P 2 0) 中、Me は、Al、Co、及び Mn からなる群から選択される少なくとも 1 種を表す。

t、x、y、及び z は、 $0 \leq t \leq 1.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.98$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $x + y + z = 1$  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 (P 3 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。

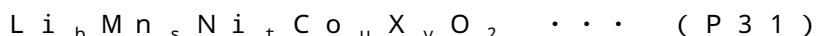


〔一般式 (P 3 0) 中、M は、Al、Ti、及び Sn からなる群から選択される少なくとも 1 種を表す。

a、x、y、及び z は、 $0 < a \leq 1.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.0001$ 、 $0 \leq y \leq 0.0001$ 、 $x + y + z \leq 0.03$  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 (P 3 1) 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。

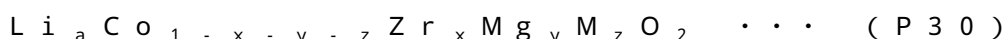


〔一般式 (P 3 1) 中、X は、Zr、Mg、Al、Ti、及び Sn からなる群から選択される少なくとも一種を表す。

b、s、t、u、及び v は、 $0 < b \leq 1.1$ 、 $0 \leq s \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.5$ 、 $v = 0$  または  $0 \leq v \leq 0.03$ 、 $s + t + u + v = 1$  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 (P 3 0) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物と、下記一般式 (P 3 1) 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 (P 3 0) 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、 $0 < a \leq 1.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.0001$ 、 $0 \leq y \leq 0.0001$ 、 $x + y + z \leq 0.03$  を満たす値を表す。〕

1  $y$ 、 $x + y + z = 0.03$ を満たす値を表す。]

$Li_b Mn_s Ni_t Co_u X_v O_2 \cdots$  (P31)

〔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、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.5$ 、 $v = 0$ 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14】

前記正極活物質が、下記一般式(P40)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。

$Li_{1+s} Ni_x Co_y Mn_z Ca_t Mg_u A_v O_2 \cdots$  (P40)

〔一般式(P40)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。

$s$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $t$ 、 $u$ 、及び $v$ は、 $-0.05 \leq s \leq 0.20$ 、 $x + y + z + t + u + v = 1$ 、 $0 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq 0.0002 \leq t \leq 0.01$ 、 $0 \leq u \leq 0.005$ 、 $0 \leq 0.0002 \leq t + u + v \leq 0.02$ を満たす値である。]

【請求項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。

$Li_x MPO_4 \cdots$  (P50)

〔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、 $0.85 \leq x \leq 1.15$ を満たす。]

【請求項16】

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18】

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19】

前記正極の充電上限電位が、 $4.2V$ 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20】

前記正極の充電上限電位が、 $4.3V \sim 4.7V$ 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、及び環状スルホ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%である請求項22に記載のリチウム二次電池。

【請求項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（ビスオキサト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（オキサト）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ブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブ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、 $\text{LiFePO}_4$ 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（ビスオキサト）リン酸リチウム、テトラフルオロ（オキサト）リン酸リチウム、1, 3 - プロパンスルトン、及び1, 3 - プロパ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< 2 2 >又は< 2 3 >に記載のリチウム二次電池。

< 2 5 > 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ブ・脱ドーブが可能な酸化物、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な遷移金属窒素化合物、及び、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブ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 > ~ < 2 4 > のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

< 2 6 > < 1 > ~ < 2 5 > 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】

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

環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合は、質量比で表して、環状カーボネート：鎖状カーボネートが、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】

$\text{Li}_x\text{MPO}_4$  . . . (P50)

〔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。〕