

【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18年11月16日(2006.11.16)

【公開番号】特開2000-243446(P2000-243446A)
 【公開日】平成12年9月8日(2000.9.8)
 【出願番号】特願平11-309348
 【国際特許分類】

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 10/40 A

H 0 1 M 4/02 B

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月28日(2006.9.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物を活物質とする正極とリチウムの挿入・脱離反応が可能な黒鉛を活物質とする負極と有機溶媒に支持塩を溶解した電解液とセパレータからなるリチウム二次電池において、電解液の溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネート、もしくはそれに脂肪族カルボン酸エステルを混合したものが溶媒全体積の80%以上とし、支持塩のアニオンに配位能力が低い過塩素酸(ClO_4^-)、4フッ化ホウ酸(BF_4^-)、6フッ化リン酸(PF_6^-)、トリフロロメタンスルホン酸(CF_3SO_3^-)、トリフロロメタンスルホン酸イミド($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2^-)_2$)の中から選ばれたものを用いるとともに、リチウムイオンに対して溶媒やアニオンよりも強い選択性を有する環状構造で空孔径が1.7以上の配位子を支持塩に対するモル比で支持塩1に対し $10^{-1} \sim 10^{-4}$ の範囲で電池内に添加し正および負電極表面/電解液層界面に配することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 リチウム含有複合酸化物からなる活物質と有機電解液を吸収保持するポリマーを含む活物質混合物層と活物質混合物層を支持する集電体からなる正極、リチウムの挿入・脱離反応が可能な黒鉛からなる活物質と有機電解液を吸収保持するポリマーを含む活物質混合物層と活物質混合物層を支持する集電体からなる負極、有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータ、および前記正極、負極およびセパレータに吸収保持された有機電解液を具備したリチウム二次電池において、電解液の溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネート、もしくはそれに脂肪族カルボン酸エステルを混合したものが溶媒全体積の80%以上とし、支持塩のアニオンに配位能力が低い過塩素酸(ClO_4^-)、4フッ化ホウ酸(BF_4^-)、6フッ化リン酸(PF_6^-)、トリフロロメタンスルホン酸(CF_3SO_3^-)、トリフロロメタンスルホン酸イミド($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2^-)_2$)の中から選ばれたものを用いるとともに、リチウムイオンに対して溶媒・アニオンよりも強い選択性を有する環状構造で空孔径が1.7以上の配位子を電池容量1Ahあたり1マイクロモル～1ミリモルの範囲で電池内に添加し正負極/電解液層界面に配することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 前記正負極/電解液層界面に配する配位子がコロナンド(クラウンエーテル)、ポダノコロナンド(ラリアットエーテル)、クリプタンド、スフェランド類の中から選ばれたものであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記正負極/電解液層界面に配する配位子がコロナンド(クラウンエーテル)、ボダノコロナンド(ラリアットエーテル)、クリプタンド、スフェランド類の中から選ばれたものであることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

リチウム二次電池の特性改良のため、従来から種々の添加剤が提案されてきた。なかでもクラウンエーテル類(コロナンド, coronand)は12-クラウン-4エーテルがリチウムイオンと1:1の錯体を強く形成をすることが知られてから、リチウムデンドライトの抑制のための添加剤などとして古くから提案されている(例えば特公昭58-12992号公報、特開昭57-141878号公報、特開昭61-8849号公報、日本特許2771406号公報、米国特許4132837号、米国特許4520083号など)、またLiAsF₆/THF系での安定化剤として18-クラウン-6エーテルが提案されている(Proc. 34th Int. Power Sources Symp., 84, IEEE, Piscataway, NJ)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

さらに、インターカレーション反応を利用するLi/TiS₂電池系においても12-クラウン-4エーテルによる添加効果が報告されている(J. Electrochem. Soc., 134(1987), 2107)のを初めとして、例えば、特開平6-13110号公報には黒鉛を用いた負極へのインターカレーション反応を用いる電池系においても共溶媒、添加剤として提案されており、リチウムイオンに最適なクラウンエーテルとして12-クラウン-4エーテルが上げられ、その含有量は電解質塩と等モルより大、好ましくは2倍モルと記載されている。また、PC系電解液における黒鉛へのインターカレーション反応を進行させる添加剤として12-クラウン-4エーテルが提案されている(J. Electrochem. Soc., 140(1993), 922, J. Electrochem. Soc., 140(1993), L101, J. Electrochem. Soc., 141(1994), 603)。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

支持塩の対アニオンも同様に配位能力の低いイオンが好ましい。大きな分子構造を有するアニオンの方が解離しやすいことは知られているが、溶媒のドナー数のような数値化された指標がない。従って、「無機錯体・キレート錯体」(日本化学会編、実験化学講座17、1990、丸善、東京)に記載されている配位能力の低いアニオンの中から、リチウム電池に適用可能なアニオンとして、過塩素酸(C₁₀O₄⁻)、4フッ化ホウ酸(BF₄⁻)、6フッ化リン酸(PF₆⁻)、トリフロロメタンスルホン酸(CF₃SO₃⁻)、トリフロロメタンスルホン酸イミド(N(CF₃SO₂)₂)を選択した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

次に、コロナドなどの配位子を電極界面に配置する方法としては、コロナド類をジエチルエーテルなどの低沸点溶媒に溶解させたものを電極表面に塗着した後、低沸点溶媒を蒸発させる方法、真空チャンバー内で電極表面に蒸着する方法、あるいは高融点で溶解度が低い物質の場合には粉体として活物質粒子と混合する方法などが可能であるが、より簡便な方法として、電解液溶液へ溶解・混合することにより電極表面へ配向させることが可能である。コロナド類の、例えば15-クラウン-5エーテルを $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC}$ （重量比1:1）電解液中に溶解させた場合に、15-クラウン-5エーテルの電極界面への配向・吸着はフーリエ変換赤外分光分析（FTIR）の二重変調偏光スペクトル（例えば、田隅三生編 FTIRの基礎と実際、1994，東京化学同人、電気化学と工業物理化学，66（1998），824など）を測定すると、 1105 cm^{-1} 付近に現れる15-クラウン-5エーテルのC-O伸縮振動に起因するピークから確認できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項1に記載の発明は、リチウム含有複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムの挿入・脱離反応が可能な黒鉛を活物質とする負極を用い、有機電解液とセパレータを用いたリチウム二次電池において、前記電解液の溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネート、もしくはそれに脂肪族カルボン酸エステルを混合したものが溶媒全体積の80%以上とし、支持塩のアニオンに配位能力が低い過塩素酸（ ClO_4^- ）、4フッ化ホウ酸（ BF_4^- ）、6フッ化リン酸（ PF_6^- ）、トリフロロメタンスルホン酸（ CF_3SO_3^- ）、トリフロロメタンスルホン酸イミド（ $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）の中から選ばれたものを用い、これらの溶媒と支持塩を組み合わせた電解液を用いるとともに、リチウムイオンに対して溶媒・アニオンよりも強い選択性を有する環状構造で空孔径が1.7以上の配位子を支持塩に対するモル比で支持塩1に対し $10^{-1} \sim 10^{-4}$ の範囲で電池内に添加し正負極/電解液層界面に配することにより、電解液バルクの延長に形成される電極/電解液界面と異なる電極界面を形成し、電解液溶媒の副反応としての酸化還元反応を抑制するという作用を有することから、リチウム二次電池の高温保存特性を改良するという効果がある。

【手続補正7】

【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】

本発明の請求項2に記載の発明は、リチウム含有複合酸化物からなる活物質と有機電解液を吸収保持するポリマーとを含む活物質混合物層と活物質混合物層を支持する集電体からなる正極、リチウムの挿入・脱離反応が可能な黒鉛からなる活物質と有機電解液を吸収保持するポリマーとを含む活物質混合物層と活物質混合物層を支持する集電体からなる負極、有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータ、および前記正極、負極およびセパレータに吸収保持された有機電解液を具備したリチウム二次電池において、前記電解液の溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネート、もしくはそれに脂肪族カルボン酸エステルを混合したものが溶媒全体積の80%以上とし、支持塩のアニオンに

配位能力が低い過塩素酸 (ClO_4^-)、4フッ化ホウ酸 (BF_4^-)、6フッ化リン酸 (PF_6^-)、トリフロロメタンスルホン酸 (CF_3SO_3^-)、トリフロロメタンスルホン酸イミド ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2^-)_2$) の中から選ばれたものを用い、これらの溶媒と支持塩を組み合わせた電解液を用いるとともに、リチウムイオンに対して溶媒・アニオンよりも強い選択性を有する環状構造で空孔径が 1.7 以上の配位子を支持塩に対するモル比で支持塩 1 に対し $10^{-1} \sim 10^{-4}$ の範囲で電池内に添加し正負極 / 電解液層界面に配することにより、バルクの延長に形成される電極 / ゲルポリマー電解質界面と異なる電極界面を形成し、可塑剤溶媒の副反応としての酸化還元反応を抑制する作用を有することから、リチウムポリマー二次電池の高温保存特性を改良するという効果がある。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

図 1 は円筒形電池の縦断面図を示し、1 は電池ケース、2 はポリエチレン製絶縁板、3 はポリプロピレン製のガスケット、4 は安全装置を組み込んだ封口板、5 はアルミニウム製の正極リード、6 は活物質にリチウムコバルト複合酸化物などを用いた正極板、7 はポリエチレン製のセパレータ、8 は活物質に球状黒鉛などを用いた負極板、9 は銅製の負極リードである。正極 6 は活物質とカーボンブラックなどの導電剤とフッ素樹脂などの結着剤とをカルボキシメチルセルロース (CMC) の水溶液に混合・分散したペーストを正極集電体であるアルミニウム箔に塗着し、乾燥・圧延したものを所定寸法に切断することにより得られた正極板である。負極 8 は活物質である球状黒鉛を結着剤のステレンブタジエンラバー (SBR) と CMC の水溶液に混合分散したペーストを負極集電体である銅箔に塗着し、乾燥・圧延したものを所定寸法に切断することにより得られた負極板である。正極 6、セパレータ 7 および負極 8 には本発明の有機電解液が含まれている。