

【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 27 年 3 月 19 日 (2015.3.19)

【公開番号】特開 2013-178918 (P2013-178918A)

【公開日】平成 25 年 9 月 9 日 (2013.9.9)

【年通号数】公開・登録公報 2013-049

【出願番号】特願 2012-41562 (P2012-41562)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 10/0525 (2010.01)

H 0 1 M 4/133 (2010.01)

H 0 1 M 10/48 (2006.01)

H 0 1 M 10/44 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 10/00 1 1 2

H 0 1 M 10/00 1 0 3

H 0 1 M 4/02 1 0 4

H 0 1 M 10/48 P

H 0 1 M 10/48 3 0 1

H 0 1 M 10/44 P

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 1 月 27 日 (2015.1.27)

【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

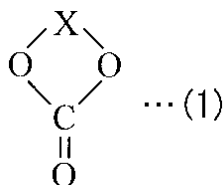
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、
前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
前記負極活物質層は炭素材料を含み、
前記負極活物質層の厚さは 30 μm ~ 100 μm であり、
前記電解液は下記の式 (1) で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
二次電池。

【化 1】



(X は m 個の $>C=C R_1 R_2$ と n 個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された 2 価の基である。 $R_1 \sim R_4$ 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または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、 $R_1 \sim R_4$ 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。 m および n は $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。)

【請求項 2】

前記ハロゲン基はフッ素基、塩素基、臭素基またはヨウ素基であり、

前記 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または 1 価のハロゲン化酸素含有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、炭素数 = 3 ~ 18 のシクロアルキル基、炭素数 = 1 ~ 12 のアルコキシ基、それらのうちの 2 つ以上が結合された基、またはそれらのうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基である、

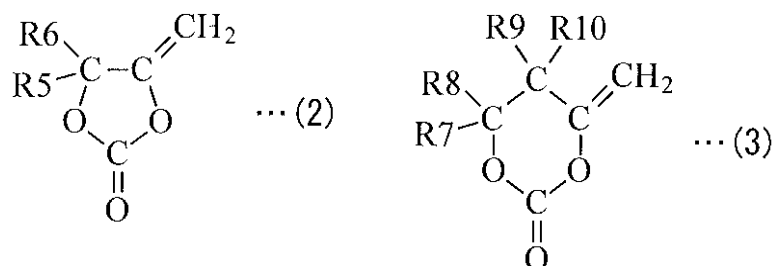
請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (2) または式 (3) で表される、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【化 2】



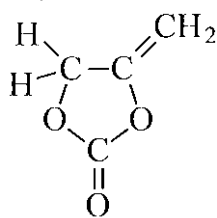
(R 5 ~ R 10 は水素基、ハロゲン基、1 価の炭化水素基、1 価のハロゲン化炭化水素基、1 価の酸素含有炭化水素基または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R 5 および R 6 は互いに結合されていてもよいし、R 7 ~ R 10 のうちの任意の 2 つ以上は互いに結合されていてもよい。)

【請求項 4】

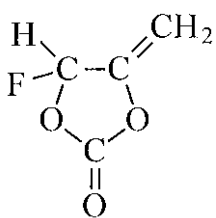
前記不飽和環状炭酸エステルは下記の式 (1 - 1) ~ 式 (1 - 56) で表される、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

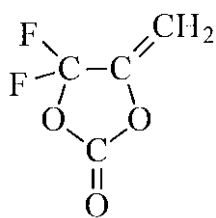
【化 3】



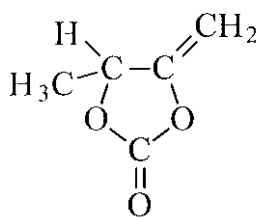
(1-1)



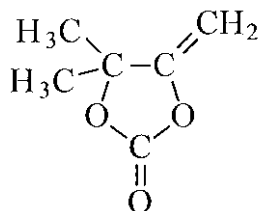
(1-2)



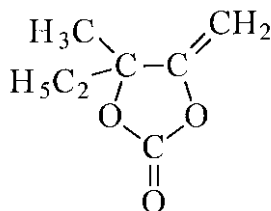
(1-3)



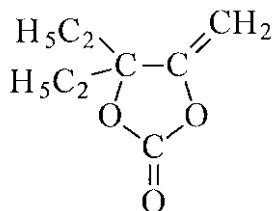
(1-4)



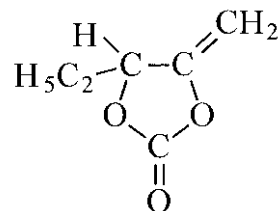
(1-5)



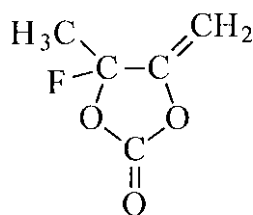
(1-6)



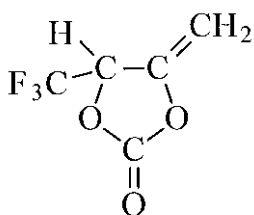
(1-7)



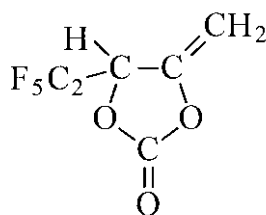
(1-8)



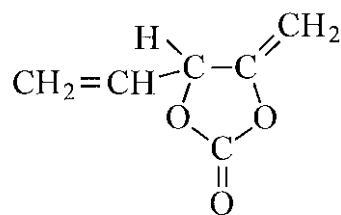
(1-9)



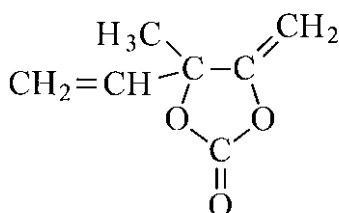
(1-10)



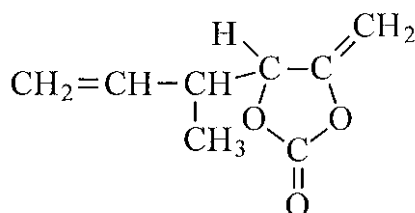
(1-11)



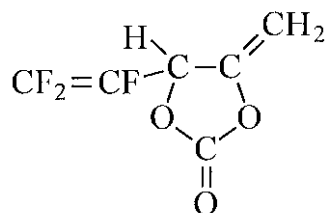
(1-12)



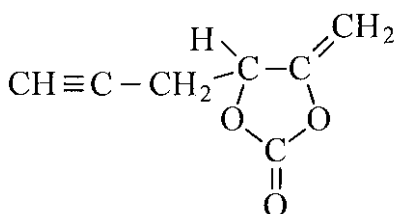
(1-13)



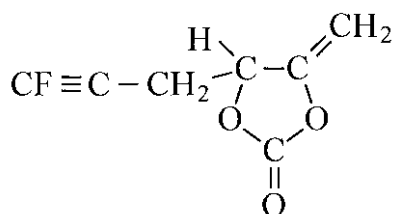
(1-14)



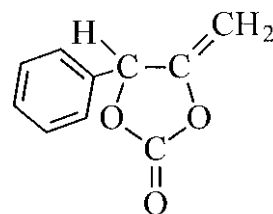
(1-15)



(1-16)

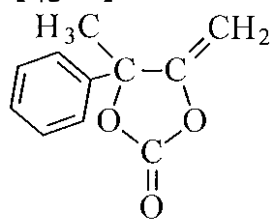


(1-17)

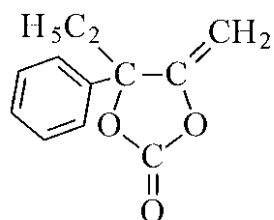


(1-18)

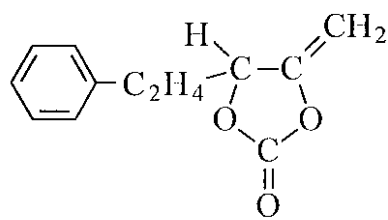
【化 4】



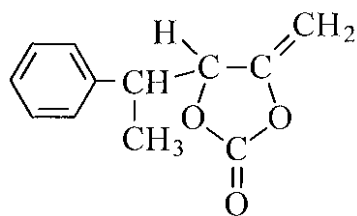
(1-19)



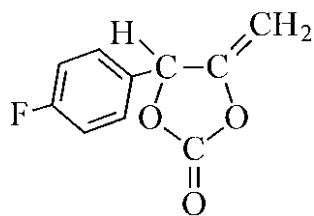
(1-20)



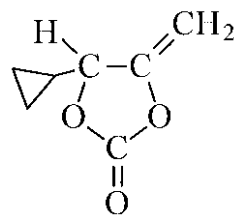
(1-21)



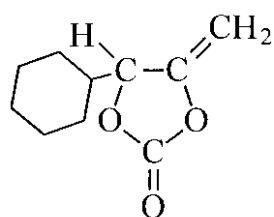
(1-22)



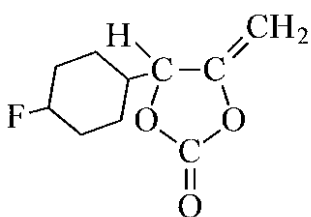
(1-23)



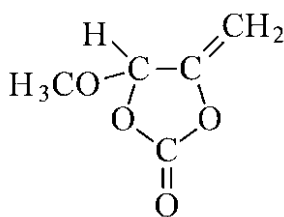
(1-24)



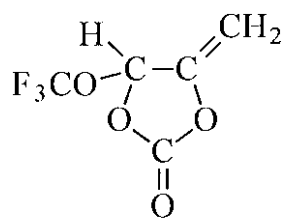
(1-25)



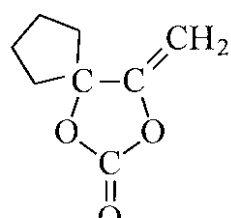
(1-26)



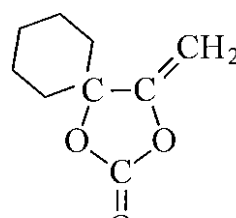
(1-27)



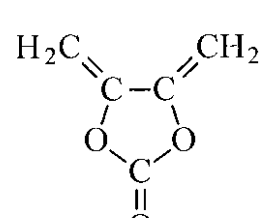
(1-28)



(1-29)

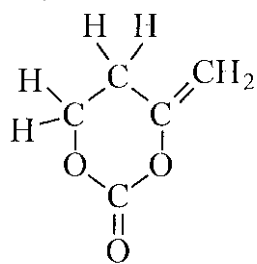


(1-30)

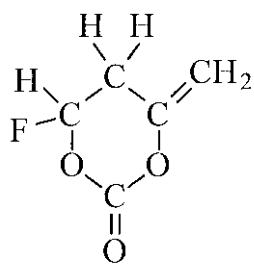


(1-31)

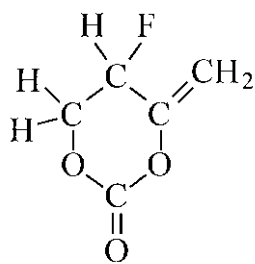
【化 5】



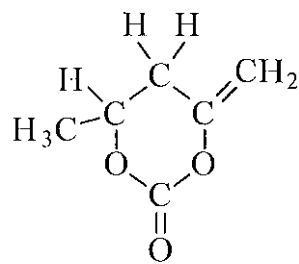
(1-32)



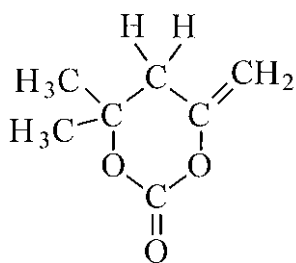
(1-33)



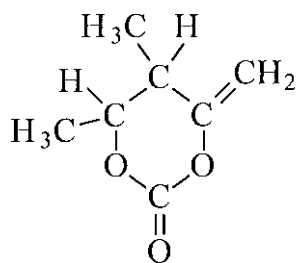
(1-34)



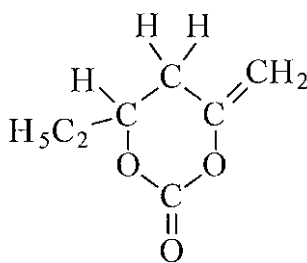
(1-35)



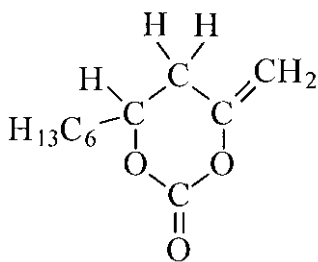
(1-36)



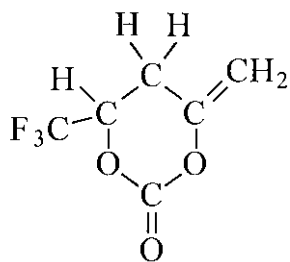
(1-37)



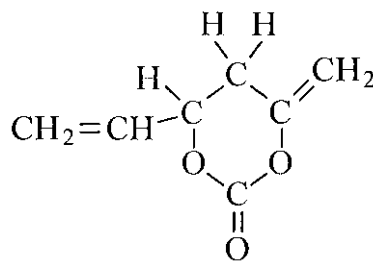
(1-38)



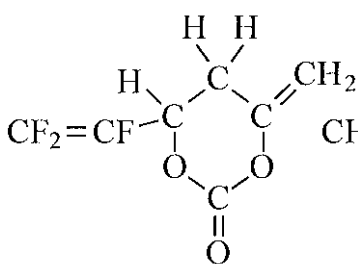
(1-39)



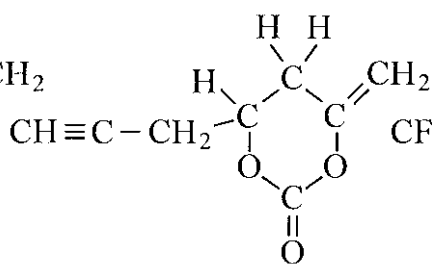
(1-40)



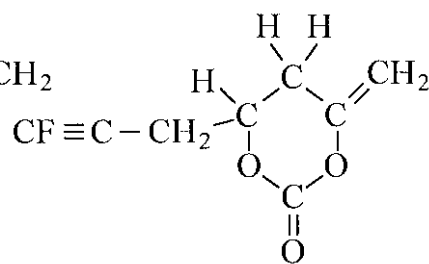
(1-41)



(1-42)

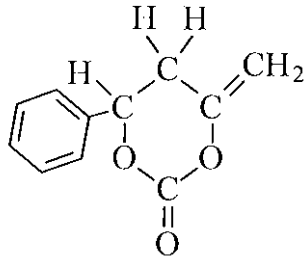


(1-43)

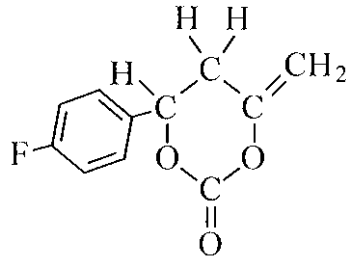


(1-44)

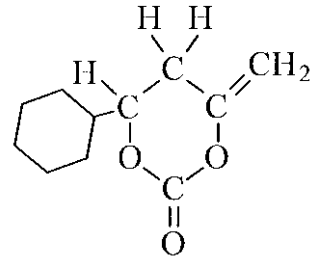
【化 6】



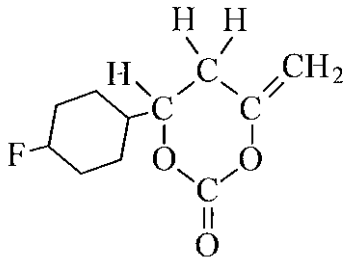
(1-45)



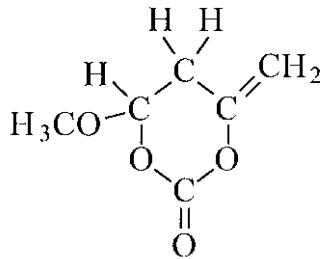
(1-46)



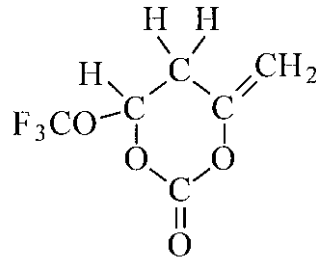
(1-47)



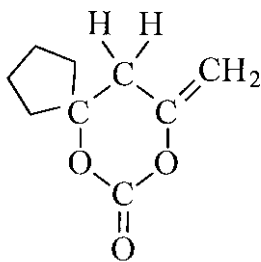
(1-48)



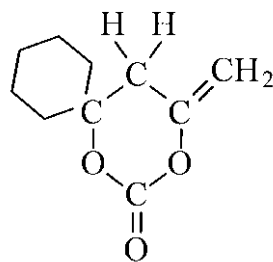
(1-49)



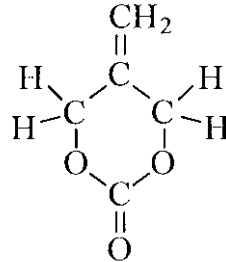
(1-50)



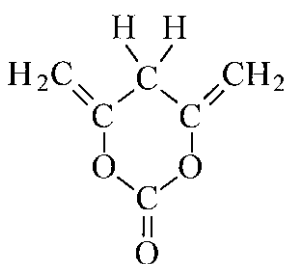
(1-51)



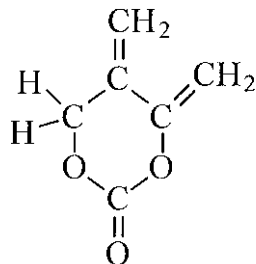
(1-52)



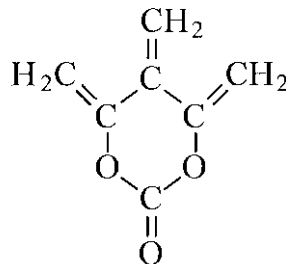
(1-53)



(1-54)



(1-55)



(1-56)

【請求項 5】

前記電解液中における前記不飽和環状炭酸エステルの含有量は 0.01 重量% ~ 10 重量% である、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の 二次電池。

【請求項 6】

前記負極活物質層の体積密度は 1.4 g / cm³ ~ 1.95 g / cm³ である、

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の 二次電池。

【請求項 7】

リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の 二次電池。

【請求項 8】

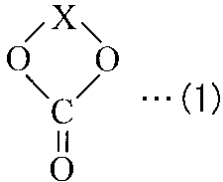
二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と

を備え、
 前記二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
 前記負極活物質層は炭素材料を含み、
 前記負極活物質層の厚さは $30\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、
 前記電解液は下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
 電池パック。

【化7】

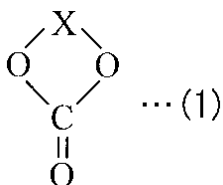


(Xはm個の $>\text{C}=\text{C}\text{R}_1\text{R}_2$ とn個の $>\text{C}\text{R}_3\text{R}_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm＝1およびn＝0を満たす。)

【請求項9】

二次電池と、
 その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、
 その駆動力に応じて駆動する駆動部と、
 前記二次電池の使用状態を制御する制御部と
 を備え、
 前記二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
 前記負極活物質層は炭素材料を含み、
 前記負極活物質層の厚さは $30\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、
 前記電解液は下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
 電動車両。

【化8】



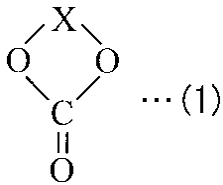
(Xはm個の $>\text{C}=\text{C}\text{R}_1\text{R}_2$ とn個の $>\text{C}\text{R}_3\text{R}_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm＝1およびn＝0を満たす。)

【請求項10】

二次電池と、
 その二次電池から電力を供給される1または2以上の電気機器と、
 前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部と
 を備え、
 前記二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
 前記負極活物質層は炭素材料を含み、
 前記負極活物質層の厚さは $30\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、

前記電解液は下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
電力貯蔵システム。

【化9】

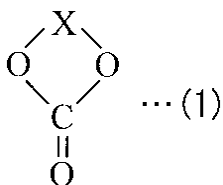


(Xはm個の $>C=C R_1 R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【請求項11】

二次電池と、
その二次電池から電力を供給される可動部と
を備え、
前記二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、
前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
前記負極活物質層は炭素材料を含み、
前記負極活物質層の厚さは30μm～100μmであり、
前記電解液は下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
電動工具。

【化10】

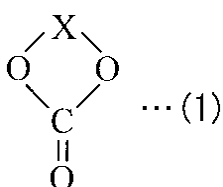


(Xはm個の $>C=C R_1 R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄は水素基、ハロゲン基、1価の炭化水素基、1価のハロゲン化炭化水素基、1価の酸素含有炭化水素基または1価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、R₁～R₄のうちの任意の2つ以上は互いに結合されていてもよい。mおよびnはm-1およびn-0を満たす。)

【請求項12】

二次電池を電力供給源として備え、
前記二次電池は正極および負極と共に電解液を備え、
前記負極は負極集電体の上に負極活物質層を有し、
前記負極活物質層は炭素材料を含み、
前記負極活物質層の厚さは30μm～100μmであり、
前記電解液は下記の式(1)で表される不飽和環状炭酸エステルを含む、
電子機器。

【化11】



(Xはm個の $>C=C R_1 R_2$ とn個の $>C R_3 R_4$ とが任意の順に結合された2価の基である。R₁～R₄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または 1 価のハロゲン化酸素含有炭化水素基であり、 $R_1 \sim R_4$ 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。 m および n は $m \geq 1$ および $n \geq 0$ を満たす。）

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

負極活物質層 22B が負極活物質と共に負極結着剤などの他の材料を含んでいる場合には、その負極活物質と他の材料との混合比は、特に限定されない。中でも、負極活物質と他の材料との混合比（重量比）は、負極活物質：他の材料 = 99：1 ~ 85：15 であることが好ましい。エネルギー密度などを確保しつつ、電解液の化学的安定性がより向上するからである。詳細には、負極活物質の割合が小さすぎると、十分なエネルギー密度が得られない可能性がある。一方、負極活物質の割合が大きすぎると、結着性などが低下する可能性がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

なお、上記した「1 価の炭化水素基」は、上記したアルキル基などのうちの 2 種類以上が全体として 1 価となるように結合された基でもよい。例えば、アルキル基とアリール基とが結合された基、またはアルキル基とシクロアルキル基とが結合された基などである。より具体的には、アルキル基とアリール基とが結合された基は、例えば、ベンジル基などである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

式 (4) に示した他の不飽和環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。 R_1 および R_2 の種類は、水素基またはアルキル基であれば、特に限定されない。アルキル基は、例えば、メチル基またはエチル基などであり、そのアルキル基の炭素数は、1 ~ 12 であることが好ましい。優れた溶解性および相溶性が得られるからである。炭酸ビニレン系化合物の具体例は、炭酸ビニレン (1, 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸メチルビニレン (4 - メチル - 1, 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸エチルビニレン (4 - エチル - 1, 3 - ジオキソール - 2 - オン)、4, 5 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール - 2 - オン、または 4, 5 - ジエチル - 1, 3 - ジオキソール - 2 - オンなどである。なお、 R_1 および R_2 は、アルキル基のうちの少なくとも一部の水素基がハロゲン基により置換された基でもよい。この場合における炭酸ビニレン系化合物の具体例は、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソール - 2 - オン、または 4 - トリフルオロメチル - 1, 3 - ジオキソール - 2 - オンなどである。中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手できると共に、高い効果が得られるからである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物は、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量%～5重量%である。ただし、酸無水物の具体例は、上記した化合物に限られない。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0133】

第2手順では、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33および負極34を積層してから巻回させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ37を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材40の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材40を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、ゲル状の電解質層36が形成される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0145】

電流測定部64は、電流検出抵抗70を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部61に出力するものである。温度検出部65は、温度検出素子69を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部61に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時に制御部61が充放電制御を行う場合や、制御部61が残容量の算出時に補正処理を行うために用いられる。電圧検出部66は、電源62中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧をアナログ/デジタル変換(A/D)変換して制御部61に供給するものである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0146

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0146】

スイッチ制御部67は、電流測定部64および電圧検出部66から入力される信号に応じて、スイッチ部63の動作を制御するものである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 4 7 】

このスイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3（充電制御スイッチ）を切断して、電源 6 2 の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 4 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 4 8 】

また、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3（放電制御スイッチ）を切断して、電源 6 2 の電流経路に放電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 5 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 5 0 】

メモリ 6 8 は、例えば、不揮発性メモリである E E P R O M などである。このメモリ 6 8 には、例えば、制御部 6 1 により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）が記憶されている。なお、メモリ 6 8 に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 6 1 が残容量などの情報を把握できる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 6 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 6 2 】

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 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である 自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて、必要に応じて電気機器 9 4 または電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 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 1 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 7 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 7 4 】

サイクル特性を調べる場合には、電池状態を安定化させるために常温環境中（ 2 3 ）

において二次電池を 1 サイクル充放電させたのち、同環境中において二次電池をさらに 1 サイクル充放電させて放電容量を測定した。続いて、同環境中においてサイクル数の合計が 300 サイクルに到達するまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、サイクル維持率 (%) = (300 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) × 100 を算出した。充電時には、1 C の電流で上限電圧 4.2 V まで充電したのち、さらに定電圧で充電開始からの総時間が 3 時間に到達するまで充電した。放電時には、1 C の電流で終止電圧 3 V に到達するまで放電した。この 1 C とは、電池容量 (理論容量) を 1 時間で放電しきる電流値である。