

【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】令和 5 年 4 月 3 日(2023.4.3)

【国際公開番号】WO2020/246540

【出願番号】特願 2021-524899(P2021-524899)

【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 G 11/64(2013.01)

H 0 1 G 11/62(2013.01)

H 0 1 G 11/06(2013.01)

H 0 1 G 11/46(2013.01)

10

【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 G 11/64

H 0 1 G 11/62

H 0 1 G 11/06

H 0 1 G 11/46

20

【手続補正書】

【提出日】令和 5 年 3 月 23 日(2023.3.23)

【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】請求項 8

30

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 8】

前記正極は集電体及び該集電体上に設けられた正極活物質層を有し、該正極活物質が、下記組成式(2)で表される金属酸化物である、請求項 6 に記載の非水系電解液電池。

$$Li_{a2}Ni_{b2}Co_{c2}M_{d2}O_2 \cdots (2)$$

(上記式(2)中、 a_2 、 b_2 、 c_2 及び d_2 は、 $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$ 、 $0.4 \leq b_2 < 1.0$ 、 $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ を満たす。 M は Mn 、 Al 、 Mg 、 Zr 、 Fe 、 Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。)

40

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

すなわち、本発明は、以下[1]～[9]に示す具体的態様等を提供する。

[1] (1a) FSO_3Li を含み、

(1b) ニッケルイオン(a)、コバルトイオン(b)、銅イオン(c)、マンガンイオン(d)及びアルミニウムイオン(e)からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンを含み、かつ

50

(1 c) 以下の条件 (i) ~ (v) の少なくとも一つを満たす非水系電解液。

(i) 前記 (a) の濃度が 1 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下

(i i) 前記 (b) の濃度が 1 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下

(i i i) 前記 (c) の濃度が 1 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下

(i v) 前記 (d) の濃度が 1 質量 p p m 以上 1 0 0 質量 p p m 以下

(v) 前記 (e) の濃度が 1 質量 p p m 以上 1 0 0 質量 p p m 以下

[2] 少なくともニッケルイオン (a) を含む、[1] に記載の非水系電解液。

[3] 金属イオン (a) ~ (e) の全量に対してニッケルイオンを 4 0 質量 % 以上含む、[2] に記載の非水系電解液。

[4] 前記 (a) ~ (e) の合計の濃度が 1 質量 p p m 以上 1 2 0 質量 p p m 以下である、[3] に記載の非水系電解液。 10

[5] $\text{F S O}_3 \text{ L i}$ の含有量が 0 . 0 0 1 質量 % 以上 1 0 . 0 質量 % 以下である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の非水系電解液。

[6] 金属イオンを吸蔵及び放出可能な正極並びに負極と、非水系電解液とを備える非水系電解液電池であって、該非水系電解液が

(1 a) $\text{F S O}_3 \text{ L i}$ を含み、

(1 b) ニッケルイオン (a) 、コバルトイオン (b) 、銅イオン (c) 、マンガンイオン (d) 及びアルミニウムイオン (e) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンを含み、かつ

(1 c) 以下の条件 (i) ~ (v) の少なくとも一つを満たす非水系電解液である、非水系電解液電池。 20

(i) 前記 (a) の濃度が 1 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下

(i i) 前記 (b) の濃度が 1 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下

(i i i) 前記 (c) の濃度が 1 質量 p p m 以上 5 0 0 質量 p p m 以下

(i v) 前記 (d) の濃度が 1 質量 p p m 以上 1 0 0 質量 p p m 以下

(v) 前記 (e) の濃度が 1 質量 p p m 以上 1 0 0 質量 p p m 以下

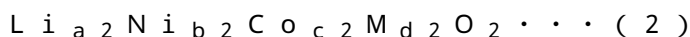
[7] 前記正極は集電体及び該集電体上に設けられた正極活物質層を有し、該正極活物質が、下記組成式 (1) で表される金属酸化物である、[6] に記載の非水系電解液電池。



30

(上記式 (1) 中、 a_1 、 b_1 、 c_1 及び d_1 は、 $0.90 \leq a_1 \leq 1.10$ 、 $0 < b_1 < 0.4$ 、 $b_1 + c_1 + d_1 = 1$ を満たす。M は Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。)

[8] 前記正極は集電体及び該集電体上に設けられた正極活物質層を有し、該正極活物質が、下記組成式 (2) で表される金属酸化物である、[6] に記載の非水系電解液電池。



40

(上記式 (2) 中、 a_2 、 b_2 、 c_2 及び d_2 は、 $0.90 \leq a_2 \leq 1.10$ 、 $0.4 \leq b_2 < 1.0$ 、 $b_2 + c_2 + d_2 = 1$ を満たす。M は Mn、Al、Mg、Zr、Fe、Ti 及び Er からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。)

[9] 前記正極が N M C 正極であり、該 N M C 正極中、ニッケル元素の含有量が 4 0 モル % 以上である、[6] ~ [8] のいずれかに記載の非水系電解液電池。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 8】

例えば、特定の鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを選択した場合、エチレンカーボネートの含有量は、特に制限されず、本発明の効果 50

を著しく損なわない限り任意であるが、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常 15 体積 % 以上、好ましくは 20 体積 % 以上、また通常 45 体積 % 以下、好ましくは 40 体積 % 以下であり、ジメチルカーボネートの含有量は、非水系電解液の溶媒全量に対して、通常 20 体積 % 以上、好ましくは 30 体積 % 以上、また通常 50 体積 % 以下、好ましくは 45 体積 % 以下であり、エチルメチルカーボネートの含有量は通常 20 体積 % 以上、好ましくは 30 体積 % 以上、また通常 50 体積 % 以下、好ましくは 45 体積 % 以下である。エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートの含有量を上記範囲内とすることで、高温安定性に優れ、ガス発生が抑制される傾向がある。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

< 増粘剤 >

スラリーを形成するための液体媒体として水系溶媒を用いる場合、増粘剤と、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。増粘剤は、通常、スラリーの粘度を調整するために使用される。

増粘剤としては、本発明の効果を著しく制限しない限り制限はないが、具体的には、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

< 実施例 B1 - 1 ~ B1 - 3、比較例 B1 - 1 ~ B1 - 5 >

30

[Co(PF₆)₂を含む EC 溶液の調製]

アルゴングローブボックス中、50 mL ビーカーに CoCl₂ 0.30 g (2.3 mmol) を秤量し、アセトニトリル (AN) に懸濁させた。これを攪拌しながら、AgPF₆ 1.168 g (4.6 mmol) を細かく分けてゆっくりと加え、その後室温にて 3 時間攪拌した。反応進行とともに AgCl の白色固体が生成した。そのまま一晩放置した後、AgCl をろ別し、得られたる液をロータリーエバポレータで減圧濃縮することで、[Co(AN)_n](PF₆)₂ (n = 0 ~ 6) の橙色固体を得た。得られた橙色固体のうち 0.5 g を、45 で融解させたエチレンカーボネート (EC) 2.0 g (22.7 mmol) に溶解させ、35 で 6 時間真空引きすることで、配位溶媒であった AN を除去し、Co(PF₆)₂ を含む EC 溶液を得た。

40

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0194

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0194】

比較例 B1 - 1 と比較例 B1 - 2 との比較から、非水系電解液が FSO₃Li を含むことにより、非水系電解液二次電池の残存容量が増加することが示された。また、比較例 B1 - 3 ~ B1 - 5 から、非水系電解液が FSO₃Li を含まずにコバルトイオンのみを 4 ~ 190 質量 ppm 含有する場合は非水系電解液二次電池の残存容量の低下が示された。一

50

方、実施例 B 1 - 1 ~ B 1 - 3 から、電解液が F S O₃ L i を含む場合、比較例 B 1 - 3 ~ B 1 - 5 と同様の量のコバルトイオンを含む場合であっても、予測に反して、F S O₃ L i を単独で含む場合よりも残存容量が向上する効果が示された。また、比較例 B 1 - 2 と実施例 B 1 - 2 との比較から、コバルトイオン含有の有無により、1 6 8 時間 (1 週間) 高温保存後の残存容量と 3 3 6 時間 (2 週間) 高温保存後の残存容量の差がより一層大きくなっていることがわかる。すなわち、非水系電解液が F S O₃ L i 及び所定の量のコバルトイオンを含むことで、高温保存時の経時変化を顕著に抑制され、非水系電解液二次電池の高温環境下での充電保存特性が向上することが示された。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 0 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 0 0】

【表 5】

表 5

	FSO ₃ Li (質量%)	Co 元素 (質量 ppm)	残存容量 (1週間)
比較例 B1-1	0	0	100
比較例 B1-4	0	78	98.3
比較例 B2-1	0.025	0	99.3
実施例 B2-1	0.025	78	101.0
比較例 B2-2	0.2	0	100.2
実施例 B2-2	0.2	78	101.7
比較例 B2-3	5	0	100.6
実施例 B2-3	5	78	101.3

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 7 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 7 3】

< 非水系電解液二次電池の評価 >

実施例 E 1 - 4 と同様の方法で、初期コンディショニング及び充電保存試験を行った。

実施例 E 1 - 4 と同様の方法で残存容量 (1 週間) を求めた。下記表 1 4 に、比較例 E 1

- 1 の残存容量 (1 週間) を 1 0 0 とした際の実施例 E 2 - 1 ~ 実施例 E 2 - 3 及び比較例 E 2 - 1 ~ 比較例 E 2 - 3 の残存容量 (1 週間) の値を、比較例 E 1 - 1 及び比較例 E 1 - 7 の結果と併せて示す。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 8 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 2 8 1 】

< 非水系電解液二次電池の評価 >

10

実施例 A 3 - 1 と同様の方法で、初期コンディショニング及び充電保存試験を行った。実施例 A 3 - 1 と同様の方法で残存容量 (1 週間) を求めた。下記表に、比較例 F 1 - 1 の残存容量 (1 週間) を 1 0 0 とした際の実施例 F 1 - 1 ~ 実施例 F 1 - 1 7 及び比較例 F 1 - 1 ~ 比較例 F 1 - 1 9 の残存容量 (1 週間) の値を示す。

下記表に、比較例 F 1 - 1 の残存容量 (2 週間) を 1 0 0 とした際の、実施例 F 1 - 1 ~ 実施例 F 1 - 1 7、比較例 F 1 - 1 ~ 比較例 F 1 - 1 9 の残存容量 (2 週間) の値を示す。

20

30

40

50