

【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10月2日(2023.10.2)

【公開番号】特開2022-153187(P2022-153187A)

【公開日】令和4年10月12日(2022.10.12)

【年通号数】公開公報(特許)2022-187

【出願番号】特願2021-56292(P2021-56292)

【国際特許分類】

H 01M 10/0569(2010.01)

10

H 01M 4/587(2010.01)

H 01M 10/0568(2010.01)

H 01M 10/0525(2010.01)

H 01M 50/186(2021.01)

【F I】

H 01M 10/0569

H 01M 4/587

H 01M 10/0568

H 01M 10/0525

H 01M 50/186

20

【手続補正書】

【提出日】令和5年9月22日(2023.9.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

(R<sup>1</sup><sub>3</sub>X<sup>2</sup>)(R<sup>1</sup><sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)NLi 一般式(1-1)

30

(R<sup>1</sup><sub>3</sub>、R<sup>1</sup><sub>4</sub>は、それぞれ独立に、C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>F<sub>b</sub>C<sub>1</sub><sub>c</sub>B<sub>r</sub><sub>d</sub>I<sub>e</sub>(CN)<sub>f</sub>(SCN)<sub>g</sub>(OCN)<sub>h</sub>である。

n、a、b、c、d、e、f、g、hはそれぞれ独立に0以上の整数であり、2n+1=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

また、R<sup>1</sup><sub>3</sub>とR<sup>1</sup><sub>4</sub>は、互いに結合して環を形成しても良く、その場合は、2n=a+b+c+d+e+f+g+hを満たす。

X<sup>2</sup>は、SO<sub>2</sub>、C=O、C=S、R<sup>c</sup>P=O、R<sup>d</sup>P=S、S=O、Si=Oから選択される。

R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基で置換されていても良いアルキル基、置換基で置換されていても良いシクロアルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和アルキル基、置換基で置換されていても良い不飽和シクロアルキル基、置換基で置換されていても良い芳香族基、置換基で置換されていても良い複素環基、置換基で置換されていても良いアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和アルコキシ基、置換基で置換されていても良いチオアルコキシ基、置換基で置換されていても良い不飽和チオアルコキシ基、OH、SH、CN、SCN、OCNから選択される。

40

また、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、R<sup>1</sup><sub>3</sub>又はR<sup>1</sup><sub>4</sub>と結合して環を形成しても良い。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

50

## 【補正の内容】

## 【0121】

正極活物質として炭素で被覆されたオリビン構造のLiFePO<sub>4</sub>、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が88.8:5.1:6.1となるように混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを添加してスラリー状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の目付け量は55.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

10

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0131

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0131】

正極活物質として炭素で被覆されたオリビン構造のLiFePO<sub>4</sub>、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が94:3:3となるように混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを添加してスラリー状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布した後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の目付け量は13.9mg/cm<sup>2</sup>であった。

20

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0135

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0135】

30

(比較例4)

比較例4の電解液は、リチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>のみを用いたこと以外は実施例3の電解液と同じである。

具体的には、比較例4においては、エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比15:85で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を濃度1.2mol/Lで溶解して母液とした。当該母液に対して0.5質量%に相当する量のDTDを加えて溶解することで、比較例4の電解液を製造した。

比較例4のリチウムイオン二次電池は、比較例4の電解液を用いたこと以外は実施例3のリチウムイオン二次電池と同じものである。

## 【手続補正5】

40

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0148

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0148】

正極活物質として炭素で被覆されたオリビン構造のLiFePO<sub>4</sub>、導電助剤としてアセチレンブラック及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、正極活物質と導電助剤と結着剤の質量比が90:5:5となるように混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを添加してスラリー状の正極活物質層形成用組成物とした。正極用集電体としてアルミニウム箔を準備した。アルミニウム箔の表面に正極活物質層形成用組成物を膜状に塗布し

50

た後に溶剤を除去して製造された正極前駆体を、厚み方向にプレスすることで、アルミニウム箔の表面に正極活性物質層が形成された正極を製造した。

なお、正極の目付け量は  $13.87 \text{ mg/cm}^2$  であった。

#### 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0158

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0158】

<評価例 5 高温充放電サイクル試験 >

10

実施例 6、実施例 7 および比較例 6、比較例 7 のリチウムイオン二次電池につき、0.4 C レートで 4.0 V まで CC - CV 充電を行った。その後、1 C レートで 2.5 V まで 2 時間かけて CC - CV 放電を行った。このときの放電容量を初期容量とした。また、各リチウムイオン二次電池につき評価例 2 と同様の高温充放電サイクル試験を行った。さらに、50 回目の充放電終了後、および、100 回目の充放電終了後に、各リチウムイオン二次電池の放電容量を確認した。放電容量は、上記の初期容量と同様の方法で確認した。初期容量に対する 50 回目の充放電終了後の放電容量の百分率、および、100 回目の充放電終了後の放電容量の百分率を計算し、各々、50 サイクル後の容量維持率および 100 サイクル後の容量維持率とした。

各リチウムイオン二次電池の 50 サイクル後の容量維持率および 100 サイクル後の容量維持率を表 8 に示す。なお、各試験は  $n = 2$  で行い、表 8 にはその平均値を示した。

20

#### 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0168

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0168】

(比較例 11)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 15 : 85 で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を濃度 1.2 mol/L で溶解して母液とした。当該母液に対して 1 質量 % に相当する量のビニレンカーボネートおよび 1 質量 % に相当する量の LiDFOB を加えて溶解することで、比較例 11 の電解液を製造した。

30

比較例 11 の電解液を用い、実施例 1 と同様にして比較例 11 のリチウムイオン二次電池を製造した。

#### 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0171

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0171】

図 1 に示すように、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、比較例 11 のリチウムイオン二次電池に比べて放電終止時の容量が大幅に高く、長時間放電特性に優れているといえる。

40

また、表 10 に示すように、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、放電終止時のレート % についても、比較例 11 のリチウムイオン二次電池に比べて大幅に優れている。これらの結果は、リチウム塩として (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi を用いることが長時間放電特性の向上に寄与することを示す。この結果は、基礎検討 1 にも示したように、リチウム塩の合計に対する (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi の量が 30 モル % 以上である場合に、電解液の粘度は低下し、イオン伝導率は向上することによるものと考えられる。

#### 【手続補正 9】

50

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 9 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 9 0】

(実施例 1 3)

エチレンカーボネートとプロピオン酸メチルとを体積比 3 0 : 7 0 で混合した混合溶媒に、(F S O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> N L i を濃度 0 . 8 m o l / L および L i P F<sub>6</sub> を濃度 0 . 4 m o l / L で溶解して実施例 1 3 の電解液を製造した。なお、実施例 1 3 の電解液において、リチウム塩の合計に対する (F S O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> N L i の量は約 6 6 . 7 モル%である。

10

20

30

40

50