

【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6月6日(2023.6.6)

【国際公開番号】WO2020/246522

【出願番号】特願2021-524887(P2021-524887)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/0567(2010.01)

H 0 1 M 10/0569(2010.01)

H 0 1 M 10/0568(2010.01)

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/054(2010.01)

10

【F I】

H 0 1 M 10/0567

H 0 1 M 10/0569

H 0 1 M 10/0568

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/054

【手続補正書】

20

【提出日】令和5年5月29日(2023.5.29)

【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】

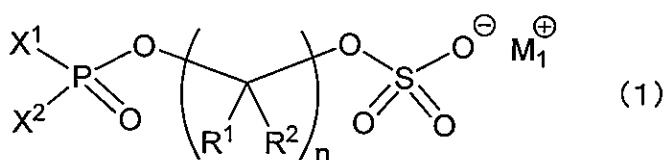
非水電解液であって、

下記一般式(1)で表される塩化合物、溶質、及び非水有機溶媒を含み、

30

前記非水電解液の総量に対する前記一般式(1)で表される塩化合物の含有量が、0.003質量%~0.1質量%である、非水電解液。

【化1】



[一般式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~6のアルキル基を表し、当該アルキル基の任意の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。

40

X¹及びX²はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。

M₁⁺はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。

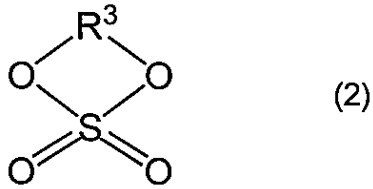
nは1~6の整数を表す。nが2以上の整数である場合、複数のR¹は同一でも異なっていても良く、複数のR²は同一でも異なっていても良い。]

【請求項2】

下記一般式(2)で表される化合物を含む請求項1に記載の非水電解液。

50

【化 2】



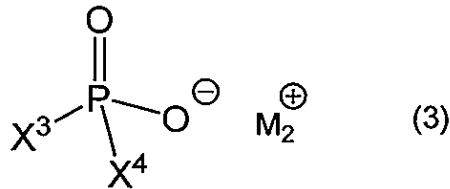
【一般式(2)中、 R^3 は炭素数2～5の炭化水素基を表す。当該炭化水素基中の炭素原子-炭素原子結合間には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。また、当該炭化水素基の任意の水素原子はハロゲン原子に置換されていてもよい。】

10

【請求項 3】

下記一般式(3)で表される化合物を含む請求項1又は2に記載の非水電解液。

【化 3】



【一般式(3)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 M_2^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。】

20

【請求項 4】

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解液。

【請求項 5】

前記溶質が、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンとの対からなるイオン性塩である請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解液。

30

【請求項 6】

正極と、リチウム金属を含む負極材料、リチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムの吸蔵放出が可能な負極材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する負極と、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

【手続補正 2】

40

【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】

【一般式(3)中、 X^3 及び X^4 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 M_2^+ はアルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン又は有機カチオンを表す。】

< 4 >

前記非水有機溶媒が、環状カーボネート及び鎖状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、< 1 >～< 3 >のいずれか1項に記載の非水電解液。

50

< 5 >

前記溶質が、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンとの対からなるイオン性塩である< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の非水電解液。

10

< 6 >

正極と、リチウム金属を含む負極材料、リチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムの吸蔵放出が可能な負極材料からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する負極と、< 1 > ~ < 5 >のいずれか1項に記載の非水電解液とを含む、非水電解液電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

20

【0039】

< (II) 溶質について >

本開示の非水電解液は溶質を含む。

溶質はイオン性塩であることが好ましく、例えば、アルカリ金属イオン、及びアルカリ土類金属イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンとの対からなるイオン性塩であることが好ましい。

30

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

また、上記溶質であるイオン性塩のカチオンがリチウム、ナトリウム、カリウム、又はマグネシウムであり、アニオンがヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドアニオン、及び(ジフルオロホスホリル)(フルオロスルホニル)イミドアニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが、非水有機溶媒に対する溶解度の高さや、その電気化学安定性の点から好ましい。

40

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

50

【補正の内容】

【0075】

上記一般式(2)~(6)で表される化合物以外の“その他の添加剤”の具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルフルオロベンゼン、フルオロベンゼン(以降、FBと記載する場合がある)、ビフェニル、ジフルオロアニソール、tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、2-フルオロトルエン、2-フルオロビフェニル、ビニレンカーボネート、ジメチル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、メチルプロパルギルカーボネート、エチルプロパルギルカーボネート、ジプロパルギルカーボネート、無水マレイン酸、無水コハク酸、メチレンメタンジスルホネート、ジメチレンメタンジスルホネート、トリメチレンメタンジスルホネート、メタンスルホン酸メチル、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウム(以降、LDFBOPと記載する場合がある)、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸ナトリウム、ジフルオロビス(オキサラト)リン酸カリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウム(以降、LDFOBと記載する場合がある)、ジフルオロオキサラトホウ酸ナトリウム、ジフルオロオキサラトホウ酸カリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸ナトリウム、ビス(オキサラト)ホウ酸カリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム(以降、LTFOPと記載する場合がある)、テトラフルオロオキサラトリン酸ナトリウム、テトラフルオロオキサラトリン酸カリウム、トリス(オキサラト)リン酸リチウム、トリス(オキサラト)リン酸ナトリウム、トリス(オキサラト)リン酸カリウム、エチルフルオロリン酸リチウム(以降、LEFPと記載する場合がある)、プロピルフルオロリン酸リチウム、フルオロリン酸リチウム、エテンスルホニルフルオリド(以降、ESFと記載する場合がある)、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド(以降、TSFと記載する場合がある)、メタンスルホニルフルオリド(以降、MSFと記載する場合がある)、ジフルオロリン酸フェニル(以降、PDFPと記載する場合がある)等の過充電防止効果、負極皮膜形成効果や正極保護効果を有する化合物が挙げられる。

10

20

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

30

【補正の内容】

【0078】

また、シュウ酸基を有するホウ素錯体のリチウム塩、シュウ酸基を有するリン錯体のリチウム塩、 $O=S-F$ 結合を有する化合物、及び $O=P-F$ 結合を有する化合物のうち1種以上の化合物を含むことも好ましい態様として挙げられる。上記化合物を含むと、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率を向上、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制を達成できるだけでなく、更にはNi含有電極を用いた際に該電極から電解液へのNi成分の溶出を低減できる観点から好ましい。

上記シュウ酸基を有するホウ素錯体のリチウム塩が、ジフルオロオキサラトホウ酸リチウムであり、シュウ酸基を有するリン錯体のリチウム塩が、テトラフルオロオキサラトリン酸リチウム、及びジフルオロビス(オキサラト)リン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上や、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制に加えて、正極からのNi成分の溶出抑制効果が特に優れているため、より好ましい。

40

上記 $O=S-F$ 結合を有する化合物としては、例えば、フルオロスルホン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウム、フルオロ硫酸プロピル、フルオロ硫酸フェニル、フルオロ硫酸-4-フルオロフェニル、フルオロ硫酸-4-tertブチルフェニル、フルオロ硫酸-4-tertアミルフェニル、エテンスルホニルフルオリド、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド、メタンスルホニルフルオリド、フッ化ベンゼンスルホニル、フ

50

ッ化 - 4 - フルオロフェニルスルホニル、フッ化 - 4 - *tert*ブチルフェニルスルホニル、フッ化 - 4 - *tert*アミルフェニルスルホニル、フッ化 - 2 - メチルフェニルスルホニル等が挙げられ、中でも、フルオロスルホン酸リチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、(トリフルオロメタンスルホニル)(フルオロスルホニル)イミドリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制に加えて、正極からのNi成分の溶出を抑制できるため特に好ましい。

上記O = P - F結合を有する化合物としては、例えば、ジフルオロリン酸リチウム等の上記一般式(3)で表される化合物、エチルフルオロリン酸リチウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドリチウム、ジフルオロリン酸フェニルが挙げられ、中でも、ジフルオロリン酸リチウム、エチルフルオロリン酸リチウム、ビス(ジフルオロホスホリル)イミドリチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であると、更なる高温における長期サイクル後の容量維持率の向上、高温貯蔵後の低温における抵抗増加抑制、及び正極からのNi成分の溶出抑制効果のある程度有しつつ、上述のシュウ酸基を有するホウ素錯体のリチウム塩、シュウ酸基を有するリン錯体のリチウム塩、O = S - F結合を有する化合物に比べて特に生産性が高く、製造コストが安い点から好ましい。

上述のその他添加剤の中には、前記溶質と重複するものがあるが、その他添加剤として用いる場合は、前述の溶質濃度よりも低濃度で添加する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

[負極活物質]

非水電解液中のカチオンがリチウム主体となるリチウムイオン二次電池の場合、(c)負極を構成する負極活物質としては、リチウムイオンのド-ブ・脱ド-ブが可能なものであり、例えば(E)X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nm以下の炭素材料、(F)X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nmを超える炭素材料、(G)Si、Sn、Alから選ばれる1種以上の金属の酸化物、(H)Si、Sn、Alから選ばれる1種以上の金属若しくはこれら金属を含む合金又はこれら金属若しくは合金とリチウムとの合金、及び(I)リチウムチタン酸化物から選ばれる少なくとも1種を含有するものが挙げられる。これら負極活物質は、1種を単独で用いることができ、2種以上を組合せて用いることもできる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

((E)X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nm以下の炭素材料)
負極活物質の一例である(E)X線回折における格子面(002)面のd値が0.340nm以下の炭素材料としては、例えば熱分解炭素類、コークス類(例えばピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、有機高分子化合物焼成体(例えばフェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等が挙げられ、これらは黒鉛化したものでもよい。当該炭素材料は、X線回折法で測定した(002)面の面間隔(d002)が0.340nm以下のものであり、中でも、その真密度が1.70g/cm³以上である黒鉛又はそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

((F) X 線回折における格子面 (0 0 2) 面の d 値が 0 . 3 4 0 nm を超える炭素材料)

負極活物質の一例である (F) X 線回折における格子面 (0 0 2) 面の d 値が 0 . 3 4 0 nm を超える炭素材料としては、非晶質炭素が挙げられ、これは、2000 以上の高温で熱処理してもほとんど積層秩序が変化しない炭素材料である。例えば難黒鉛化炭素 (ハードカーボン)、1500 以下で焼成したメソカーボンマイクロビーズ (M C M B)、メソペースピッチカーボンファイバー (M C F) 等が例示される。株式会社クレハ製のカーボトロン (登録商標) P 等は、その代表的な事例である。

10

20

30

40

50