

【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6年11月15日(2024.11.15)

【国際公開番号】WO2023/189564

【出願番号】特願2024-511735(P2024-511735)

【国際特許分類】

H 0 1 M 10/052(2010.01)  
 H 0 1 M 10/0587(2010.01)  
 H 0 1 M 10/0567(2010.01)  
 H 0 1 M 10/0568(2010.01)  
 H 0 1 M 50/538(2021.01)  
 H 0 1 M 50/531(2021.01)  
 H 0 1 M 10/0569(2010.01)

10

【F I】

H 0 1 M 10/052  
 H 0 1 M 10/0587  
 H 0 1 M 10/0567  
 H 0 1 M 10/0568  
 H 0 1 M 50/538  
 H 0 1 M 50/531  
 H 0 1 M 10/0569

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年9月10日(2024.9.10)

【手続補正1】

【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】

30

【0003】

特許文献2では、二次電池において、非水電解液の溶媒中のフルオロエチレンカーボネート(Fluoroethylene Carbonate: FEC)の含有率を2~50体積%とし、かつテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)の含有率を0.1~1.0モル/リットルとした場合、FECの作用により負極表面に発生する金属リチウムの析出を抑制することで、サイクル特性を改善でき、かつLiBF<sub>4</sub>の作用により充電保存時におけるFECの分解を抑制することができるため、分解に伴うガスの発生を抑制できることが記載されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

40

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

以上説明したように、本実施形態に係る電池1は、セパレータ23を介して、正極箔211と正極活物質層212とを備える帯状の正極21と、負極箔221と負極活物質層222とを備える帯状の負極22とが積層され、中心軸の周りに巻回された構造を有する電極巻回体20と、正極集電板30Aと、負極集電板30Bと、電解液と、が、外装缶11に收容された電池において、正極箔211は、正極活物質層212が被覆された正極活物質被覆部211Aと、正極活物質層212が被覆されていない正極活物質非被覆部211

50

Bを有し、負極箔221は、負極活物質層222が被覆された負極活物質被覆部221Aと、負極活物質層222が被覆されていない負極活物質非被覆部221Bを有し、中心軸に向かって折れ曲げられた正極活物質非被覆部211Bが重なり合った面(端部41)と、正極集電板30Aとは、接合されており、中心軸に向かって折れ曲げられた負極活物質非被覆部221Bが重なり合った面(端部42)と、負極集電板30Bとは、接合されており、電解液は、7.7質量%以上11.5質量%以下のフルオロエチレンカーボネート(FEC)と、0.032質量%以上0.048質量%以下のテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)と、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)と、を含む。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

これにより、正極21及び負極22が、活物質層212、222で被覆されていない活物質非被覆部211B、221Bを有し、活物質非被覆部211B、221Bは、電極巻回体20の端部41、42において集電板30A、30Bと接合され、巻回された構造の中心軸に向かって折れ曲がり、重なり合っているため、正極21と負極22のそれぞれに電流取出し用のリードが溶接されている通常の電池と比べ、電池の内部抵抗を小さくすることができる。これにより、放電時に電池が発熱し高温になることを抑制できるので、ハイレート放電が可能となる。なおかつ、FECを本開示の範囲の量とすることで、ガスを過剰に発生させることなく低温環境でのサイクル特性を向上でき、LiBF<sub>4</sub>を本開示の範囲の量とすることで、抵抗の増大を抑制しつつFECの分解によるガス発生を抑制できる。これにより、ガスの発生及び抵抗の増大を抑制しつつ、低温環境でのサイクル特性を向上できる。

20

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

30

【0072】

40

50

【表 1】

	FEC (質量%)	LiBF <sub>4</sub> (質量%)	SN (質量%)	低温サイクル回数	高温遮断時間(h)	評価
試験例1-1	12.0	0.040	0.49	800	20	B
試験例1-2	11.5	0.040	0.49	750	100	A
試験例1-3	10.4	0.040	0.49	700	150	A
試験例1-4	9.6	0.040	0.49	600	150	A
試験例1-5	8.6	0.040	0.49	550	150	A
試験例1-6	7.7	0.040	0.49	500	170	A
試験例1-7	7.6	0.040	0.49	300	175	B

(表1)

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

ここで、作製した試験例1-1に係る電池を完全放電した後に外装缶11に孔をあけて遠心分離機にかけることで、採取した電解液を分析した結果、FEC、LiBF<sub>4</sub>、SNの含有率は、表1に示す量となった。ここで、試験例1-1に係る電解液の表1に示す他

10

20

30

40

50

の成分の含有率は、ECが11.4質量%、DMCが59.87質量%、LiPF<sub>6</sub>が16.2質量%である。なお、電解液の分析はガスクロマトグラフィー質量分析装置により行った。

【手続補正6】

【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】

(試験例1-2～試験例1-7)

試験例1-2から試験例1-7に係る電池は、電解液のFECの含有率を表1に記載の含有率となるように調製した以外は実施例1-1と同様の操作を行い作製した。また、試験例1-2から試験例1-7に係る電解液の成分のうち、表1に示す他の成分の含有率は、(EC+FEC):DMCの質量比と、LiPF<sub>6</sub>のモル濃度(mol/kg)とが試験例1-1に係る電解液と同じとなるように調整した。

10

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

20

30

40

50

【表 2】

	FEC (質量%)	LiBF <sub>4</sub> (質量%)	SN (質量%)	電池抵抗(mΩ)	耐保存時間(h)	評価
試験例2-1	9.6	0.050	0.490	6.9	780	B
試験例2-2	9.6	0.048	0.490	5.5	750	A
試験例2-3	9.6	0.044	0.490	5.3	730	A
試験例2-4	9.6	0.040	0.490	4.8	700	A
試験例2-5	9.6	0.036	0.490	4.6	680	A
試験例2-6	9.6	0.032	0.490	4.4	600	A
試験例2-7	9.6	0.030	0.490	4.3	400	B

(表2)

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

(試験例2-1～試験例2-7)

試験例2-1から試験例2-7に係る電池は、電解液のFEC、LiBF<sub>4</sub>の含有率を表2に記載の含有率となるように調製した以外は実施例1-1と同様の操作を行い作製し

10

20

30

40

50

た。また、試験例 2 - 1 から試験例 2 - 7 に係る電解液の成分のうち、表 2 に示す他の成分の含有率は、( EC + FEC ) : DMC の質量比と、LiPF<sub>6</sub> のモル濃度 ( mol / kg ) とが試験例 1 - 1 に係る電解液と同じとなるように調整した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

( 結果 )

表 2 に示すように、実施例である試験例 2 - 2 から試験例 2 - 6 は、電池抵抗が 6 . 2 m Ω 以下でかつ耐保存時間が 600 時間以上であったため、合格とした。試験例 2 - 2 から試験例 2 - 6 に係る電池は、電池抵抗の増大を抑制しつつ、耐保存時間を向上することができることが分かる。一方で、比較例である試験例 2 - 1 は、電池抵抗が 6 . 9 m Ω となったため、不合格とした。試験例 2 - 1 に係る電池は、LiBF<sub>4</sub> が過剰に含まれるため、抵抗が増大していることが分かる。また、比較例である試験例 2 - 7 は、耐保存時間が 400 時間となったため、不合格とした。試験例 2 - 7 に係る電池は、LiBF<sub>4</sub> が不足しているため、保存時間が短くなっていることが分かる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

10

20

30

40

50

【表 3】

(表3)

	FEC (質量%)	LiBF <sub>4</sub> (質量%)	SN (質量%)	電池抵抗(mΩ)	耐保存時間(h)	評価
試験例3-1	9.6	0.040	0.593	7.4	780	B
試験例3-2	9.6	0.040	0.588	6.2	750	A
試験例3-3	9.6	0.040	0.516	5.3	730	A
試験例3-4	9.6	0.040	0.490	4.8	700	A
試験例3-5	9.6	0.040	0.438	4.7	680	A
試験例3-6	9.6	0.040	0.392	4.5	660	A
試験例3-7	9.6	0.040	0.387	4.4	500	B

10

20

30

40

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0093】

(試験例3-1～試験例3-7)

試験例3-1から試験例3-7に係る電池は、電解液のFEC、SNの含有率を表3に記載の含有率となるように調製した以外は実施例1-1と同様の操作を行い作製した。ま

50

た、試験例 3 - 1 から試験例 3 - 7 に係る電解液の成分のうち、表 3 に示す他の成分の含有率は、( EC + FEC ) : DMC の質量比と、LiPF<sub>6</sub> のモル濃度 ( mol / kg ) とが試験例 1 - 1 に係る電解液と同じとなるように調整した。

10

20

30

40

50