

【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26年7月17日(2014.7.17)

【公開番号】特開2013-8584(P2013-8584A)
 【公開日】平成25年1月10日(2013.1.10)
 【年通号数】公開・登録公報2013-002
 【出願番号】特願2011-141002(P2011-141002)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/38 (2006.01)
 H 0 1 M 4/36 (2006.01)
 H 0 1 M 4/48 (2010.01)
 H 0 1 M 2/10 (2006.01)
 H 0 1 M 10/0566 (2010.01)
 H 0 1 M 10/052 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/38 Z
 H 0 1 M 4/36 C
 H 0 1 M 4/48 1 0 1
 H 0 1 M 2/10 M
 H 0 1 M 10/00 1 1 1
 H 0 1 M 10/00 1 0 2

【手続補正書】
 【提出日】平成26年6月3日(2014.6.3)
 【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】

正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出可能であるコア部と、そのコア部の表面のうちの少なくとも一部に設けられた非結晶性または低結晶性の被覆部と、その被覆部の表面のうちの少なくとも一部に設けられた繊維状炭素部とを含み、

前記被覆部は S_i およびOを構成元素として含み、その S_i に対するOの原子比 y (O/S_i)は $0.5 < y < 1.8$ である、

リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記繊維状炭素部の平均長さは $50\text{nm} \sim 50000\text{nm}$ 、平均径は $5\text{nm} \sim 500\text{nm}$ である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記コア部および被覆部に対する前記繊維状炭素部の割合(繊維状炭素部/(コア部+被覆部))は1重量%~20重量%である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記繊維状炭素部は前記被覆部の表面のうちの少なくとも一部に設けられた導電部から成長しており、その導電部はCu、Fe、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を構成

元素として含む、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記被覆部はLi、C、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ge、Zr、Mo、Ag、Sn、Ba、W、Ta、NaおよびKのうちの少なくとも1種の元素M1を構成元素として含み、SiおよびOに対するM1の割合($M1 / (Si + O)$)は20原子%以下であると共に、

前記繊維状炭素部は前記被覆部のうちのM1から成長している、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記被覆部はFeを構成元素として含み、その被覆部に対するFeの割合($Fe / 被覆部$)は0.005重量%~0.5重量%である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】

前記コア部に対する前記被覆部の平均被覆率は30%~100%であると共に、前記被覆部の平均厚さは1nm~10000nmである、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】

前記被覆部は多層である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】

低結晶性の前記被覆部は非結晶領域および結晶領域(結晶粒)を含み、前記結晶粒は前記非結晶領域の中に点在する、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項10】

前記コア部はSiおよびSnのうちの少なくとも一方を構成元素として含む、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項11】

前記コア部はSiおよびOを構成元素として含み、そのSiに対するOの原子比 $x (O / Si)$ は0 $x < 0.5$ である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項12】

前記コア部のメジアン径は0.3 μm ~20 μm である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項13】

前記コア部はFeおよびAlのうちの少なくとも一方の元素M2を構成元素として含み、そのSiおよびOに対するM2の割合($M2 / (Si + O)$)は0.01原子%~50原子%であり、

または、前記コア部はCrおよびNiのうちの少なくとも一方の元素M3を構成元素として含み、そのSiおよびOに対するM3の割合($M3 / (Si + O)$)は1原子%~50原子%であり、

または、前記コア部はB、Mg、Ca、Ti、V、Mn、Co、Cu、Ge、Y、Zr、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、La、Ce、PrおよびNdのうちの少なくとも1種の元素M4を構成元素として含み、そのSiおよびOに対するM4の割合($M4 / (Si + O)$)は0.01原子%~30原子%である、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項14】

前記負極活物質は前記被覆部の表面のうちの少なくとも一部に設けられると共に前記コア部および被覆部よりも電気抵抗が低い追加導電部を含む、

請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 15】

活物質を含み、その活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出可能であるコア部と、そのコア部の表面のうちの少なくとも一部に設けられた非結晶性または低結晶性の被覆部と、その被覆部の表面のうちの少なくとも一部に設けられた繊維状炭素部とを含み、

前記被覆部は S_i および O を構成元素として含み、その S_i に対する O の原子比 y (O/S_i) は $0.5 < y < 1.8$ である、

リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 16】

請求項 1 ないし請求項 14 に記載したリチウムイオン二次電池と、そのリチウムイオン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リチウムイオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備えた、

電池パック。

【請求項 17】

請求項 1 ないし請求項 14 に記載したリチウムイオン二次電池と、そのリチウムイオン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、前記リチウムイオン二次電池の使用状態を制御する制御部とを備えた、

電動車両。

【請求項 18】

請求項 1 ないし請求項 14 に記載したリチウムイオン二次電池と、1 または 2 以上の電気機器と、前記リチウムイオン二次電池から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た、

電力貯蔵システム。

【請求項 19】

請求項 1 ないし請求項 14 に記載したリチウムイオン二次電池と、そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される可動部とを備えた、

電動工具。

【請求項 20】

請求項 1 ないし請求項 14 に記載したリチウムイオン二次電池を備え、そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される、

電子機器。

【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】

また、コア部 201 は、 Cr および Ni のうちの少なくとも一方の元素 M_3 を構成元素として含んでいることが好ましい。ただし、 S_i および O に対する M_3 の割合 ($M_3 / (S_i + O)$) は、1 原子% ~ 50 原子% であることが好ましい。この場合でも、コア部 201 の電気抵抗が低下すると共に、リチウムイオンの拡散性が向上するからである。

【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】

酸化度の測定に関する詳細な手順は、例えば、下記の通りである。最初に、燃焼法を用いて負極活物質 200 (被覆部 202 により被覆されたコア部 201) を定量して、全体の S_i 量および O 量を算出する。続いて、 HF で被覆部 202 を洗浄除去したのち、燃焼法を用いてコア部 201 を定量して S_i 量および O 量を算出する。最後に、全体の S_i 量

および0量からコア部201のSi量および0量を差し引いて、被覆部202のSi量および0量を算出する。これにより、コア部201および被覆部202についてSi量および0量が特定されるため、それぞれの酸化度を特定できる。なお、被覆部202を洗浄除去する代わりに、被覆部202により被覆されたコア部201と共に未被覆のコア部201を用いて酸化度を測定してもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

被覆部202中にSi-M1-Oが形成される場合には、0価～4価の結合状態のうち、充放電時に不可逆容量を生じやすいと共に高抵抗である4価の存在比が相対的に減少する共に、それとは反対の傾向を有する0価の存在比が相対的に増加する。これにより、コア部201の表面に被覆部202を設けても、その被覆部202の存在に起因して不可逆容量が生じにくくなる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

なお、被覆部202は、コア部201と同様に、リチウムイオンを吸蔵放出可能であることが好ましい。コア部201でリチウムイオンを吸蔵放出しやすくなるからである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

この繊維状炭素部204の平均長さは、特に限定されないが、中でも、50nm～5000nmであることが好ましい。異なる負極活物質200の繊維状炭素部204同士が接触しやすくなるため、その負極活物質200の電気抵抗がより低下するからである。詳細には、平均長さが50nmよりも短いと、繊維状炭素部204の構造的安定性が低下する可能性があり、一方、5000nmよりも長いと、かえって電池容量の低下を招く可能性がある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

この繊維状炭素部204の平均長さは、以下の手順により算出される。まず、SEMで1個の負極活物質200を観察する。この観察時の倍率は、1個の負極活物質200に設けられている複数の繊維状炭素部204を識別できるような倍率であることが好ましい。続いて、任意の10点で繊維状炭素部204の長さLを測定したのち、その平均値(1個当たりの平均長さL)を算出する。この場合には、できるだけ特定の場所周辺に集中せずに広く分散されるように測定位置を設定することが好ましい。続いて、SEMによる観察個数の総数が100個になるまで、上記した平均値の算出作業を繰り返す。最後に、100個の負極活物質200について算出された平均値(1個当たりの平均長さL)の平均値

(平均長さLの平均値)を算出して、繊維状炭素部204の平均長さとする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

この繊維状炭素部204の平均径は、以下の手順により算出される。まず、SEMで1個の負極活物質200を観察する。この観察時の倍率は、1個の負極活物質200に設けられている複数の繊維状炭素部204を識別できるような倍率であることが好ましい。続いて、任意の10点で繊維状炭素部204の径Dを測定したのち、その平均値(1個当たりの平均径D)を算出する。この場合には、できるだけ特定の場所周辺に集中せずに広く分散されるように測定位置を設定することが好ましい。続いて、SEMによる観察個数の総数が100個になるまで、上記した平均値の算出作業を繰り返す。最後に、100個の負極活物質200について算出された平均値(1個当たりの平均径D)の平均値(平均径Dの平均値)を算出して、繊維状炭素部204の平均径とする。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0099】

< 2 - 1 . 角型 >

図3および図4は、角型の二次電池の断面構成を表しており、図4では、図3に示したIV-IV線に沿った断面を示している。また、図5は、図4に示した正極21および負極22の平面構成を表している。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

Liと遷移金属元素とを含む複合酸化物は、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、または式(1)で表されるLiNi系複合酸化物などである。Liと遷移金属元素とを含むリン酸化合物は、例えば、 $LiFePO_4$ または $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($u < 1$)などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。なお、正極材料は、上記以外の材料でもよい。例えば、 $Li_xM_14_yO_2$ (M14はNiと式(1)に示したM13のうちの少なくとも1種とであると共に、 $x > 1$ であり、yは任意である。)で表される材料などである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0147】

正極41は、例えば、正極集電体41Aの両面に正極活物質層41Bを有している。負極42は、上記したリチウムイオン二次電池用負極と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体42Aの両面に負極活物質層42Bを有している。正極集電体41A、正極活物質層41B、負極集電体42A、負極活物質層42Bおよびセパレータ43の構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22

Bおよびセパレータ23の構成と同様である。また、セパレータ43に含浸されている電解液の組成は、角型の二次電池における電解液の組成と同様である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0159

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0159】

高分子化合物は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。電気化学的に安定だからである。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0176

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0176】

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中におけるリチウムイオン二次電池の電圧を測定して、その測定電圧アナログ/デジタル(A/D)変換して制御部61に供給するものである。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0177

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0177】

スイッチ制御部67は、電流測定部64および電圧測定部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15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0178

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0178】

このスイッチ制御部67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63(充電制御スイッチ)を切断して、電源62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62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67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16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0179

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0179】

また、スイッチ制御部67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63（放電制御スイッチ）を切断して、電源62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62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67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17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0181

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0181】

メモリ68は、例えば、不揮発性メモリであるEEPROMなどである。このメモリ68には、例えば、制御部61により演算された数値や、製造工程段階で測定されたりチウムイオン二次電池の情報（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68にリチウムイオン二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部61が残容量などの情報を把握できる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0193

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0193】

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97からスマートメータ92およびパワーハブ93を介して電源91に電力が蓄積されると共に、独立電源である太陽光発電機95からパワーハブ93を介して電源91に電力が蓄積される。この電源91に蓄積された電力は、制御部90の指示に応じて、必要に応じて電気機器94または電動車両96に供給されるため、その電気機器94が稼働可能になると共に、電動車両96が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源91を用いて、家屋89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19】

【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】

電源91に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用料が安い深夜に集中型電力系統97から電源91に電力を蓄積しておき、その電源91に蓄積しておいた電力を電気使用料が高い日中に用いることができる。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0197

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0197】

制御部99は、電動工具全体の動作（電源100の使用状態を含む）を制御するもので

あり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源100は、1または2以上のリチウムイオン二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部99は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源100からドリル部101に電力を供給して可動させるようになっている。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0210

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0210】

負荷特性を調べる場合には、最初に、電池状態を安定化させるために1サイクル充放電した。続いて、2サイクル目の充電および放電を行って放電容量を測定したのち、3サイクル目の放電および放電を行って放電容量を測定した。最後に、負荷維持率(%) = (3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。2サイクル目の放電時の電流密度を0.2 mA / cm²とし、3サイクル目の放電時の電流密度を1 mA / cm²に変更したことを除き、雰囲気温度および充放電条件はサイクル特性を調べた場合と同様にした。