

【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 29 年 2 月 23 日 (2017.2.23)

【公開番号】特開 2016-24934 (P2016-24934A)

【公開日】平成 28 年 2 月 8 日 (2016.2.8)

【年通号数】公開・登録公報 2016-009

【出願番号】特願 2014-147657 (P2014-147657)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/587 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

H 0 1 M 10/0565 (2010.01)

H 0 1 M 2/16 (2006.01)

H 0 1 M 2/10 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 4/587

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/36 E

H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/0565

H 0 1 M 2/16 P

H 0 1 M 2/16 L

H 0 1 M 2/10 E

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 1 月 19 日 (2017.1.19)

【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】

ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む 1 以上の被膜により表面が覆われている

二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記被膜は、さらに水溶性高分子を含む

請求項 1 記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記水溶性高分子は、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリル酸、ポリ

アクリル酸の塩，ポリビニルアルコールまたはポリアクリルアミドである

請求項 2 記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 4】

前記ポリフッ化ビニリデンの共重合体は、フッ化ビニリデンと、マレイン酸モノメチル（MMM）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、テトラフルオロエチレン（TFE）およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）のうちの少なくとも１種との共重合体である

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記表面の一部が前記被膜により覆われている

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 6】

離散的に分布する複数の前記被膜より前記表面が覆われている

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 5 項に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 7】

黒鉛、ケイ素（Si）およびスズ（Sn）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 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

負極集電体と、

ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む１以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層と

を有する二次電池用負極。

【請求項 9】

前記負極活物質層は、前記負極集電体の上に塗布法により形成されたものである

請求項 8 記載の二次電池用負極。

【請求項 10】

前記負極活物質層は、結着剤として、ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体、水溶性高分子、ならびに合成ゴムの中の少なくとも１種を含む

請求項 8 または請求項 9 に記載の二次電池用負極。

【請求項 11】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、

負極集電体と、

ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む１以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層と

を有する

二次電池。

【請求項 12】

完全充電時の開回路電圧が 4.3 V 以上である

請求項 11 記載の二次電池。

【請求項 13】

前記正極と前記負極との間にフッ素含有高分子層をさらに有する

請求項 11 または請求項 12 に記載の二次電池。

【請求項 14】

前記正極と前記負極との間にセパレータをさらに有し、

前記フッ素含有高分子層は、前記電解液が前記セパレータに含浸されてなるものである

請求項 13 記載の二次電池。

【請求項 15】

前記フッ素含有高分子層は、高分子化合物により前記電解液が保持されてなるゲル状電解質層である

請求項 13 記載の二次電池。

【請求項 16】

二次電池と、

その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二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む 1 以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層とを有する

電池パック。

【請求項 17】

二次電池と、

その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、

前記二次電池の使用状態を制御する制御部と

を備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む 1 以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層とを有する

電動車両。

【請求項 18】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、

前記二次電池からの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、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む 1 以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層とを有する

電力貯蔵システム。

【請求項 19】

二次電池と、

その二次電池から電力を供給される可動部と

を備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む 1 以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層とを有する

電動工具。

【請求項 20】

二次電池を電力供給源として備え、

前記二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、

ポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体のうちの少なくとも一種を含む 1 以上の被膜により表面が覆われている負極活物質を含み、前記負極集電体に設けられた負極活物質層

とを有する

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】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

【図 1】本技術の一実施形態の二次電池用負極の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した負極活物質層の一部を拡大した負極活物質の概念図である。

【図 3】本技術の一実施形態の二次電池用負極を用いた第 1 の二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図 4】図 3 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 5】本技術の一実施形態の二次電池用負極を用いた第 2 の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

【図 6】図 5 に示した巻回電極体の V I - V I 線に沿った断面図である。

【図 7】本技術の二次電池用負極を用いた第 3 の二次電池（角型）の構成を表す断面図である。

【図 8】図 7 に示した巻回電極体の V I I I - V I I I 線に沿った構成を表す断面図である。

【図 9】二次電池の適用例（電池パック）の構成を表すブロック図である。

【図 10】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図 11】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図 12】二次電池の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

非水溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、
- ブチロラクトンおよび - パレロラクトンなどである。鎖状カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリルおよび 3 - メトキシプロピオニトリルなどである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

最後に、正極 21 および負極 22 を用いて二次電池を組み立てる。溶接法などを用いて正極集電体 21A に正極リード 25 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 22A に負極リード 26 を取り付け。続いて、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とを積層してから巻回させて巻回電極体 20 を作製したのち、その巻回電極体 20 の中心にセンターピン 24 を挿入する。続いて、一对の絶縁板 12, 13 で挟みながら巻回

電極体 20 を電池缶 11 の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて正極リード 25 の先端部を安全弁機構 15 に取り付けると共に、溶接法などを用いて負極リード 26 の先端部を電池缶 11 に取り付け。続いて、溶媒に電解質塩が分散された電解液を電池缶 31 の内部に注入して、その電解液をセパレータ 23 に含浸させる。続いて、ガスケット 17 を介して電池缶 11 の開口端部に電池蓋 14、安全弁機構 15 および熱感抵抗素子 16 をかしめる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

第 2 手順では、正極 33 に正極リード 31 を取り付けると共に、負極 34 に負極リード 32 を取り付け。続いて、セパレータ 35 を介して正極 33 および負極 34 を積層してから巻回させて、巻回電極体 30 の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ 37 を貼り付ける。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 40 の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材 40 の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材 40 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 40 を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて、高分子化合物を形成する。これにより、ゲル状の電解質層 36 が形成される。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

[二次電池の構成]

この二次電池は、いわゆる角型といわれるものであり、ほぼ中空直方体形状をなす外装缶 151 の内部に、偏平形状の巻回電極体 160 を収容したりチウムイオン二次電池である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

外装缶 151 は、例えばニッケル (Ni) のめっきがされた鉄 (Fe) により構成されており、負極端子としての機能も有している。この外装缶 151 は、一端部が閉鎖され他端部が開放されており、開放端部に絶縁板 152 および電池蓋 153 が取り付けられることにより外装缶 151 の内部が密閉されている。絶縁板 152 は、ポリプロピレンなどにより構成され、巻回電極体 160 の上に巻回周面に対して垂直に配置されている。電池蓋 153 は、例えば、外装缶 151 と同様の材料により構成され、外装缶 151 と共に負極端子としての機能も有している。電池蓋 153 の外側には、正極端子となる端子板 154 が配置されている。また、電池蓋 153 の中央付近には貫通孔が設けられ、この貫通孔に、端子板 154 に電氣的に接続された正極ピン 155 が挿入されている。端子板 154 と電池蓋 153 との間は絶縁ケース 156 により電氣的に絶縁され、正極ピン 155 と電池蓋 153 との間はガスケット 157 により電氣的に絶縁されている。絶縁ケース 156 は、例えばポリブチレンテレフタレートにより構成されている。ガスケット 157 は、例え

ば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 4】

電池蓋 1 5 3 の周縁付近には開裂弁 1 5 8 および電解液注入孔 1 5 9 が設けられている。開裂弁 1 5 8 は、電池蓋 1 5 3 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合に開裂して内圧の上昇を抑えるようになっている。電解液注入孔 1 5 9 は、例えばステンレス鋼球よりなる封止部材 1 5 9 A により塞がれている。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 5】

巻回電極体 1 6 0 は、正極 1 6 1 と負極 1 6 2 とが、セパレータ 1 6 3 を間にして積層されて渦巻き状に巻回されたものであり、外装缶 1 5 1 の形状に合わせて偏平な形状に成形されている。巻回電極体 1 6 0 の最外周にはセパレータ 1 6 3 が位置しており、そのすぐ内側には正極 1 6 1 が位置している。図 8 では、正極 1 6 1 および負極 1 6 2 の積層構造を簡略化して示している。また、巻回電極体 1 6 0 の巻回数は、図 7 および図 8 に示したものに限定されず、任意に設定可能である。巻回電極体 1 6 0 の正極 1 6 1 にはアルミニウム (A 1) などよりなる正極リード 1 6 4 が接続されており、負極 1 6 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 1 6 5 が接続されている。正極リード 1 6 4 は正極ピン 1 5 5 の下端に溶接されることにより端子板 1 5 4 と電氣的に接続されており、負極リード 1 6 5 は外装缶 1 5 1 に溶接され電氣的に接続されている。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 6】

図 7 に示したように、正極 1 6 1 は、正極集電体 1 6 1 A の一方の面または両面に正極活物質層 1 6 1 B が設けられたものであり、負極 1 6 2 は、負極集電体 1 6 2 A の一方の面または両面に負極活物質層 1 6 2 B が設けられたものである。正極集電体 1 6 1 A、正極活物質層 1 6 1 B、負極集電体 1 6 2 A、負極活物質層 1 6 2 B およびセパレータ 1 6 3 の構成は、それぞれ上記した円筒型の二次電池における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。セパレータ 1 6 3 には、セパレータ 2 3 と同様の電解液が含浸されている。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 8】

上記した円筒型の二次電池と同様に、正極 1 6 1 および負極 1 6 2 を、セパレータ 1 6 3 を介して巻回させることにより巻回電極体 1 6 0 を形成したのち、その巻回体 1 6 0 を外装缶 1 5 1 の内部に収容する。次いで、巻回電極体 1 6 0 の上に絶縁板 1 5 2 を配置し

、負極リード 1 6 5 を外装缶 1 5 1 に溶接すると共に、正極リード 1 6 4 を正極ピン 1 5 5 の下端に溶接して、外装缶 1 5 1 の開放端部に電池蓋 1 5 3 をレーザ溶接により固定する。最後に、電解液を電解液注入孔 1 5 9 から外装缶 1 5 1 の内部に注入し、セパレータ 1 6 3 に含浸させ、電解液注入孔 1 5 9 を封止部材 1 5 9 A で塞ぐ。これにより、図 7 および図 8 に示した二次電池が完成する。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 4】

電解液については、炭酸エチレンと炭酸プロピレンとを炭酸エチレン：炭酸プロピレン = 1 : 1 の質量比で混合した溶媒に LiPF_6 を $1 \text{ mol} / \text{kg}$ の濃度で溶解させることで調製した。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 5】

二次電池を組み立てる際にあたっては、最初に、以下のようにしてゲル状の電解質層 3 6 を形成した。まず、上記の電解液とポリフッ化ビニリデンと粘度調製用の有機溶剤（炭酸ジメチル）とを混合して前駆溶液を調製した。ここでは、電解液とポリフッ化ビニリデンとの重量比を電解液：ポリフッ化ビニリデン = 9 : 1 とした。次に、調製された前駆溶液を正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させた。このようにしてゲル状の電解質層 3 6 を形成したのち、正極 3 3（正極集電体 3 3 A）にアルミニウム製の正極リード 3 1 を溶接すると共に、負極 3 4（負極集電体 3 4 A）に銅製の負極リード 3 2 を溶接した。続いて、セパレータ 3 5（ $10 \mu\text{m}$ 厚の微孔性ポリエチレンフィルム）を介して正極 3 3 と負極 3 4 とを積層してから長手方向に巻回させて巻回電極体 3 0 を作製したのち、その巻回電極体 3 0 の最外周部に保護テープ 3 7 を貼り付けた。さらに、巻回電極体 3 0 を挟むように外装部材 4 0 を折り曲げたのち、その外装部材 4 0 の 3 辺における外周縁部同士を熱融着した。これにより、袋状の外装部材 4 0 の内部に巻回電極体 3 0 が収納された。この外装部材 4 0 は、ナイロンフィルム（ $30 \mu\text{m}$ 厚）と、アルミニウム箔（ $40 \mu\text{m}$ 厚）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（ $30 \mu\text{m}$ 厚）とが外側からこの順に積層された耐湿性のアルミラミネートフィルム（総厚 $100 \mu\text{m}$ ）である。この場合には、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間に密着フィルム 4 1（ $50 \mu\text{m}$ 厚の酸変性プロピレンフィルム）を挿入した。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 6 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 6 5】

（実験例 1 1）

調製された前駆溶液を正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに塗布したのち、その前駆溶液を乾燥させることでゲル状の電解質層 3 6 を形成する代わりに、セパレータ 3 5 に P V D F を塗布したのち、そのセパレータ 3 5 を介して正極 3 3 と負極 3 4 とを積層してから長手方向に巻回させて巻回電極体 3 0 を作製した。さらに、上述の電解液を外装部材 4 0 の内部に注入して巻回電極体 3 0 に含浸させた。この点を除き、他は実験例 3 と同様にして二次電池を作製した。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 7】

