

【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17年7月14日(2005.7.14)

【公開番号】特開2004-139954(P2004-139954A)

【公開日】平成16年5月13日(2004.5.13)

【年通号数】公開・登録公報2004-018

【出願番号】特願2003-92419(P2003-92419)

【国際特許分類第7版】

H 01M 4/02

H 01M 4/04

H 01M 4/38

H 01M 4/66

H 01M 10/40

【F I】

H 01M 4/02 D

H 01M 4/04 A

H 01M 4/38 Z

H 01M 4/66 A

H 01M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月12日(2004.11.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体表面に、スズ、スズ合金、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む第1被覆層が形成され、該第1被覆層に、1mm以下の間隔で2mm以下の空孔が存在していることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項2】

上記第1被覆層の上に、リチウム化合物の形成能の低い金属を含む第2被覆層が形成された多層被覆層を有し、該多層被覆層に上記空孔が存在している請求項1記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項3】

上記第2被覆層の上に、上記第1被覆層と同種又は異種の第1被覆層が更に形成されている3層構造の多層被覆層を有し、該多層被覆層に上記空孔が存在している請求項2記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項4】

上記空孔がレーザー処理により形成されている請求項1～3の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項5】

上記第1被覆層の厚さが0.5～50μmである請求項1～4の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項6】

上記第2被覆層の厚さが0.02～50μmである請求項2～5の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 7】**

上記3層構造の上に、上記第2被覆層及び上記第1被覆層とそれぞれ同種又は異種の第2被覆層及び第1被覆層をこの順で1組とした1組以上の被覆層が更に形成されており、これらの被覆層に上記空孔が存在している請求項3記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 8】**

最上層として、リチウム化合物の形成能の低い金属を含む被覆層が更に形成されている請求項3又は7記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 9】**

上記最上層の厚みが0.01~20μmである請求項8記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 10】**

上記第2被覆層に、2mm以下の間隔で、ランダム、かつ微細な破断部を有している請求項2~9の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 11】**

上記リチウム化合物の形成能の低い金属が銅、鉄、コバルト、クロム又はニッケルである請求項2又は8記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 12】**

上記第1被覆層が、スズ又はアルミニウムと、上記第2被覆層の構成元素及び/又は上記集電体の構成元素との合金からなる請求項2記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 13】**

上記第2被覆層が、銅、鉄、コバルト、クロム若しくはニッケルからなるか、又は銅、鉄、コバルト、クロム若しくはニッケルと、該第2被覆層に隣接する第1被覆層の構成元素との合金からなる請求項2記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 14】**

上記最上層が、銅、鉄、コバルト、クロム若しくはニッケルからなるか、又は銅、鉄、コバルト、クロム若しくはニッケルと、該最上層と隣接する第1被覆層の構成元素との合金からなる請求項8に記載の非水電解液二次電池用負極。

**【請求項 15】**

多数のスリットが設けられた集電体表面に、スズ、スズ合金、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む第1被覆層、リチウム化合物の形成能の低い金属を含む第2被覆層、さらに上記第1被覆層と同種又は異種の第1被覆層をそれぞれ電解又は乾式法による表面処理により析出させた3層構造を基本とする多層被覆層を設け、得られた上記集電体及び上記多層被覆層からなる複合体に、外側方向への引張力を付与することによって、該多層被覆層に1mm以下の間隔で直径2mm以下の空孔を形成させることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

**【請求項 16】**

集電体表面に、スズ、スズ合金、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む第1被覆層、リチウム化合物の形成能の低い金属を含む第2被覆層、さらに上記第1被覆層と同種又は異種の第1被覆層をそれぞれ電解又は乾式法による表面処理により析出させた3層構造を基本とする多層被覆層を設け、得られた上記集電体及び上記多層被覆層からなる複合体に、該多層被覆層側からレーザー処理をすることによって、該多層被覆層に1mm以下の間隔で直径2mm以下の空孔を形成させることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

**【請求項 17】**

集電体表面に、スズ、スズ合金、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む第1被覆層、リチウム化合物の形成能の低い金属を含む第2被覆層、さらに上記第1被覆層と同種又は異種の第1被覆層をそれぞれ電解又は乾式法による表面処理により析出させた3層構造を基本とする多層被覆層を設け、得られた上記集電体及び上記多層被覆層からなる複合体に、該多層被覆層側からピンを用いて穿孔することによって、該多層被覆層に1mm以下の間隔で直径2mm以下の空孔を形成させることを特徴とする非水電解液二次電池用負極

の製造方法。

【請求項 18】

上記3層構造の上に、上記第2被覆層及び第1被覆層とそれぞれ同種又は異種の第2被覆層及び第1被覆層をこの順で1組みとした1組以上の被覆層を更に設け、その後に上記空孔を形成させる請求項15～17の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 19】

上記複合体の多層被覆層側からプレス又はロール圧延処理を施すことによって、上記第2被覆層に、2mm以下の間隔で、ランダム、かつ微細な破断部を設ける請求項15～17の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 20】

上記集電体及び上記多層被覆層からなる複合体を、上記空孔を形成する前又は後に、120～350で10分～24時間熱処理する請求項15～17の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

【請求項 21】

請求項1～14の何れかに記載の負極を用いた非水電解液二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、検討の結果、集電体の表面にスズ等のリチウムの吸蔵が可能な元素を含む第1被覆層に空孔が形成された負極により、上記目的が達成し得ることを知見した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、集電体表面に、スズ、スズ合金、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む第1被覆層が形成され、該第1被覆層に、1mm以下の間隔で2mm以下の空孔が存在していることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明における多層被覆層は、上記のように第1被覆層及び第2被覆層からなる2層構造をしている。第1被覆層上に第2被覆層を形成することで、第1被覆層の作用によって放電容量が高まると同時に、第1被覆層の剥離や脱落が効果的に防止され、電極の長寿命

化を図ることができる。本発明の別の実施形態においては、負極は、第2被覆層上に更に第1被覆層が形成されてなる3層構造であってもよい。この3層構造の実施形態によれば、集電体の表面に形成された第1被覆層の剥離や脱落が一層効果的に防止され、電極の一層の長寿命化が図れる。本発明の更に別の実施形態においては、上記の3層構造の上に、第2被覆層及び第1被覆層をこの順で1組とした1組以上の被覆層が更に形成されていてもよい。すなわち、3層構造のみならず、5層構造、7層構造等としてもよい。これら多層被覆層を構成する2以上の第1被覆層及び第2被覆層は、それぞれ同種の材料から構成されていてもよく、或いは異なる材料から構成されていてもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

【実施例】

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。なお以下の実施例1～24のうち、実施例9～24は参考例であり、本発明の範囲外のものである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

実施例1～24及び比較例1で得られた負極を用いて下記の通り非水電解液二次電池を作成した。そして、下記に準拠して、不可逆容量(%)、初期容量(mAh/g)、10～20及び100～200の劣化率(%)を評価した。結果を表1及び表2に示す。充放電条件は、電流密度0.05mA/cm<sup>2</sup>、電圧範囲0～1.5Vである。尚、実施例9～16の負極について、充放電の後にSEMによる組成像観察を行った結果、第2被覆層が断続的に形成されていたことが確認された。