

【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 21 年 5 月 21 日 (2009.5.21)

【公開番号】特開 2007-280665 (P2007-280665A)

【公開日】平成 19 年 10 月 25 日 (2007.10.25)

【年通号数】公開・登録公報 2007-041

【出願番号】特願 2006-102814 (P2006-102814)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/64 (2006.01)

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

H 0 1 M 4/70 (2006.01)

H 0 1 M 4/04 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/02 D

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/64 A

H 0 1 M 10/40 Z

H 0 1 M 4/02 C

H 0 1 M 4/70 A

H 0 1 M 4/04 A

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 4 月 2 日 (2009.4.2)

【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】

正極および負極と共に電解質を備え、

前記負極は、帯状の負極集電体と、この負極集電体の両面に設けられ、ケイ素 (S i) およびスズ (S n) の少なくとも一方を構成元素として含む負極活物質層とを有し、

前記負極集電体および前記負極活物質層には、これらを通ずるように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、前記負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して少なくとも 1 つ形成された

二次電池。

【請求項 2】

前記貫通部の延長方向は、前記負極集電体の長さ方向に対して平行であるか、または前記負極集電体の長さ方向とのなす角度が 60 度以下である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記貫通部の長さ方向成分における 1 つの長さは、前記負極活物質層の長さの 25 % 以上である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 4】

前記貫通部の長さ方向成分における 1 つの長さは、前記負極活物質層の長さの 50 % 以上である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 5】

前記貫通部の長さ方向成分における１つの長さは、前記負極活物質層の長さの７０％以上である、請求項１記載の二次電池。

【請求項６】

前記貫通部が複数設けられた、請求項１記載の二次電池。

【請求項７】

前記貫通部の幅は、０．１ｍｍ以上５ｍｍ以下である、請求項１記載の二次電池。

【請求項８】

前記負極集電体と前記負極活物質層とは、少なくとも一部において合金化している、請求項１記載の二次電池。

【請求項９】

前記負極活物質層は、気相法、溶射法、焼成法、および液相法からなる群のうちの１以上の方法により、少なくとも一部が形成された、請求項１記載の二次電池。

【請求項１０】

前記負極集電体の表面粗度Ｒａ値は、０．１μｍ以上である、請求項１記載の二次電池。

。

【請求項１１】

前記正極は、正極集電体と、この正極集電体に設けられた正極活物質層とを有し、前記正極活物質層は、前記貫通部と対向する部分の少なくとも一部に溝を有する、請求項１記載の二次電池。

【請求項１２】

前記正極、負極および電解質は、電池缶の内部に収納された、請求項１記載の二次電池。

。

【請求項１３】

帯状の負極集電体の両面に、ケイ素（Ｓｉ）およびスズ（Ｓｎ）の少なくとも一方を構成元素として含む負極活物質層が設けられ、

前記負極集電体および前記負極活物質層には、これらを通ずるように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、前記負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して少なくとも１つ形成された

二次電池用負極。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】二次電池用負極および二次電池

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００１

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００１】

本発明は、構成元素としてケイ素（Ｓｉ）およびスズ（Ｓｎ）の少なくとも一方を含む二次電池用負極およびそれを用いた二次電池に関する。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【０００５】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、膨張収縮による応力を緩

和することができる二次電池用負極およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

本発明による二次電池用負極は、帯状の負極集電体の両面に、ケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含む負極活物質層が設けられ、負極集電体および負極活物質層には、これらを通ずるように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して少なくとも1つ形成されたものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明による二次電池は、正極および負極と共に電解質を備え、負極は、帯状の負極集電体と、この負極集電体の両面に設けられ、ケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含む負極活物質層とを有し、負極集電体および負極活物質層には、これらを通ずるように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して少なくとも1つ形成されたものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明による二次電池用負極によれば、負極集電体および負極活物質層を通ずるように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部を、負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して形成するようにしたので、負極活物質層の膨張収縮により負極集電体にかかる応力を緩和し、しわの発生を抑制することができる。よって、負極活物質層の剥離および負極の厚みの増加を抑制することができる。従って、この二次電池用負極を用いた本発明による二次電池によれば、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、二次電池の膨れを抑制することができる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 9 の二次電池について、25 の条件下で充放電試験を行い、2 サイクル目に対する 31 サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、4.2 V の定電圧で電流密度が $0.05 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで行い、放電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。なお、充電を行う際には、負極 33 の容量の利用率が 85 % となるようにし、負極 33 に金属リチウムが析出しないようにした。容量維持率は、2 サイクル目の放電容量に対する 31 サイクル目の放電容量の比率、すなわち (31 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) $\times 100$ として算出した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 6】

【表 1】

	負極活 物質層	負極形 成方法	貫通部				容量 維持率 (%)	厚み 増加率 (%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 1-1	Si (両面)	蒸着	切り込み	5	0	40	68	49
実施例 1-2				10		20	69	45
実施例 1-3				20		10	70	41
実施例 1-4				25		1	79	23
実施例 1-5						5	82	20
実施例 1-6						10	84	10
実施例 1-7						15	86	8
実施例 1-8						30	89	7
実施例 1-9				30		1	81	20
実施例 1-10						5	84	17
実施例 1-11						10	87	7
実施例 1-12						15	88	7
実施例 1-13						30	90	6
実施例 1-14				50		1	83	17
実施例 1-15						5	88	10
実施例 1-16						10	92	6
実施例 1-17						1	84	14
実施例 1-18						2	86	10
実施例 1-19				70		3	88	8
実施例 1-20						4	90	6
実施例 1-21						5	94	5
実施例 1-22						1	85	13
実施例 1-23						2	87	8
実施例 1-24				90		3	89	7
実施例 1-25	25	1	80		21			
実施例 1-26		5	84		18.2			
実施例 1-27		10	85		9.4			
実施例 1-28		15	85.5		7.5			
実施例 1-29		30	90.2	6.1				
実施例 1-30	Si (両面)	蒸着	切り抜き	50	0.5	1	85	14
実施例 1-31				2		88	8	
実施例 1-32				4		92	5.2	
実施例 1-33				1		85.2	14	
実施例 1-34				2		87.1	10	
実施例 1-35	70	3	89.5	8				
実施例 1-36		4	92.1	6				
実施例 1-37		5	95.1	5				
比較例 1-1	Si(両面)	蒸着	—	—	—	—	64	55
比較例 1-2	Si(片面)		—	—	—	—	90	3
比較例 1-3			切り込み	70	0	2	90	3
比較例 1-4	人造黒鉛 (両面)	塗布	—	—	—	—	91	1
比較例 1-5			切り込み	70	0	2	92	1
比較例 1-6			切り抜き	70	0.5	1	91	1

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

すなわち、負極集電体の両面に構成元素としてケイ素を含む負極活物質層が設けられた負極において、負極集電体33Aおよび負極活物質層33Bを貫通する貫通部を負極集電体33Aの長さ方向成分を含むように延長して形成するようにすれば、応力の集中を緩和して、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、電池の膨れも抑制することができることが分かった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

また、実施例1-1～1-37の結果をみると、貫通部の長さを長くすると、または、貫通部の数を多くするほど特性は向上する傾向がみられた。すなわち、貫通部は複数設けるようにした方が好ましく、また、貫通部の長さ方向成分における1つの長さは、負極活物質層33Bの長さの25%以上とすることが好ましく、50%以上とすればより好ましく、70%以上とすれば更に好ましいことが分かった。

【手続補正12】

【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】

【0072】

(実施例6-1～6-4)

負極集電体33Aの表面粗度Ra値を0.1μm～0.5μmの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして二次電池を組み立てた。貫通部は負極集電体33Aの長さ方向に対して平行とし、形状は切り込み状、長さは1つについて負極活物質層33Bの長さの70%、数は2とした。作製した実施例6-1～6-4の二次電池についても、実施例1-1～1-37と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を表7示す。

【手続補正13】

【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】

(実施例7-1～7-7, 8-1, 8-2, 9-1, 9-2, 10-1, 10-2, 11-1～11-8)

負極33の構成を変えたことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして二次電池を組み立てた。実施例7-1～7-7では、ケイ素粉末90質量部と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン10質量部とを、分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに加えて混合し、実施例1-1～1-37と同様の負極集電体の両面に塗布して乾燥させ、プレスしたのち、真空雰囲気中において220℃で12時間熱処理を行なうことにより作製した。その際、貫通部を長さ方向と平行に形成し、貫通部の長さ、幅および数は表8に示したように変化させた。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

実施例8-1, 8-2では、スパッタによりケイ素よりなる負極活物質層33Bを形成したことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして負極33を作製した。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表9に示したように変化した。

【手続補正15】

【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9-1, 9-2では、CVD法によりケイ素よりなる負極活物質層33Bを形成したことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして負極33を作製した。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表10に示したように変化した。

【手続補正16】

【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】

実施例10-1, 10-2では、溶射法によりケイ素よりなる負極活物質層33Bを形成したことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして負極33を作製した。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表11に示したように変化した。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

作製した実施例7-1~7-7, 8-1, 8-2, 9-1, 9-2, 10-1, 10-2, 11-1~11-8および比較例7-1, 8-1, 9-1, 10-1, 11-1についても、実施例1-1~1-37と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を表8~12に示す。