

【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22年1月21日(2010.1.21)

【公開番号】特開2009-16245(P2009-16245A)

【公開日】平成21年1月22日(2009.1.22)

【年通号数】公開・登録公報2009-003

【出願番号】特願2007-178365(P2007-178365)

【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 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

【 F I 】

H 0 1 M 4/58 1 0 3

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/48 1 0 1

H 0 1 M 4/02 1 0 1

H 0 1 M 4/02 1 0 4

H 0 1 M 4/02 1 0 5

H 0 1 M 10/00 1 1 1

【手続補正書】

【提出日】平成21年11月26日(2009.11.26)

【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液を備え、前記負極は、負極集電体上に負極活物質層を有し、前記負極活物質層は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面に複数の被覆粒子を有する負極材料を含み、前記複数の被覆粒子は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも 1 種を含む、二次電池。

【請求項 2】

前記複数の被覆粒子は、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を膜状に覆っている、請求項 1 記載の 二次電池。

【請求項 3】

前記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも 1 種は、塩化物塩、炭酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 記載の 二次電池。

【請求項 4】

前記アルカリ金属塩は、塩化リチウム (LiCl)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) および炭酸カリウム (K_2CO_3) のうちの少なくとも 1 種であり、前記アルカリ土類金属塩は、炭酸マグネシウム (MgCO_3) および炭酸カルシウム (CaCO_3) のうちの少なくとも 1 種である、請求項 3 記載の 二次電池。

【請求項 5】

前記負極活物質に対する前記複数の被覆粒子の割合は、0.1重量%以上10重量%以下である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 6】

前記負極材料は、前記複数の被覆粒子を覆うと共に前記負極と前記電解液との間に電極反応物質イオンの伝導性はあるが電子の伝導性はない安定界面を形成する被膜を有する、請求項1記載の二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質は、炭素材料を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項 8】

前記炭素材料は、天然黒鉛である、請求項7記載の二次電池。

【請求項 9】

前記負極活物質層の厚さは、60 μm 以上120 μm 以下である、請求項7記載の二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質は、ケイ素の単体、合金および化合物、ならびにスズの単体、合金および化合物のうちの少なくとも1種を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項 11】

前記負極活物質は、第1の構成元素であるスズと、第2の構成元素であるコバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、ビスマスおよびケイ素のうちの少なくとも1種と、第3の構成元素であるホウ素、炭素、アルミニウムおよびリンのうちの少なくとも1種とを含有する材料を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項 12】

電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面に複数の被覆粒子を有し、前記複数の被覆粒子は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも1種を含む、二次電池用負極材料。

【請求項 13】

前記複数の被覆粒子は、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を膜状に覆っている、請求項12記載の二次電池用負極材料。

【請求項 14】

前記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも1種は、塩化物塩、炭酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも1種である、請求項12記載の二次電池用負極材料。

【請求項 15】

前記アルカリ金属塩は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムのうちの少なくとも1種であり、前記アルカリ土類金属塩は、炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムのうちの少なくとも1種である、請求項14記載の二次電池用負極材料。

【請求項 16】

負極集電体上に負極活物質層を有し、前記負極活物質層は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面に複数の被覆粒子を有する負極材料を含み、前記複数の被覆粒子は、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも1種を含む、二次電池用負極。

【請求項 17】

前記複数の被覆粒子は、前記負極活物質の表面の少なくとも一部を膜状に覆っている、請求項16記載の二次電池用負極。

【請求項 18】

前記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも1種は、塩化物塩、

炭酸塩および硫酸塩のうちの少なくとも１種である、請求項 1 6 記載の二次電池用負極。

【請求項 1 9】

前記アルカリ金属塩は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムのうちの少なくとも１種であり、前記アルカリ土類金属塩は、炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムのうちの少なくとも１種である、請求項 1 8 記載の二次電池用負極。

【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】二次電池用負極材料、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】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

本発明は、負極活物質を有する二次電池用負極材料、ならびにそれを用いた二次電池用負極および二次電池に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

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、入出力特性を確保しつつサイクル特性を向上させることが可能な二次電池用負極材料、二次電池用負極および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】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 2】

本発明の二次電池用負極材料は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面に複数の被覆粒子を有し、複数の被覆粒子がアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも１種を含むものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 3】

本発明の二次電池用負極は、負極集電体上に負極活物質層を有し、負極活物質層が電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面に複数の被覆粒子を有する負極材料を含み、複数の被覆粒子がアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも１種を含むものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 4 】

本発明の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、負極が負極集電体上に負極活物質層を有し、負極活物質層が電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面に複数の被覆粒子を有する負極材料を含み、複数の被覆粒子がアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも１種を含むものである。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 5 】

本発明の二次電池用負極材料によれば、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極活物質の表面にアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のうちの少なくとも１種を含む複数の被覆粒子を形成しているので、負極活物質において電極反応物質のインターカレーションおよびデインターカレーションが起きやすくなると共に、その負極活物質の化学的安定性が向上する。これにより、本発明の二次電池用負極材料を用いた二次電池用負極あるいは二次電池によれば、電極反応時に電極反応物質が円滑に吸蔵および放出されると共に、電解液の分解反応が抑制されるため、入出力特性を確保しつつサイクル特性を向上させることができる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 5 】

続いて、負極材料 2 2 0 を 9 0 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 1 0 質量部とを混合して負極合剤としたのち、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。最後に、帯状の電解銅箔（厚さ = 1 5 μm ）からなる負極集電体 2 2 A の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層 2 2 B を形成した。この際、負極活物質層 2 2 B について、負極集電体 2 2 A の片面側における厚さを 9 0 μm とし、体積密度を 1 . 8 g / cm^3 とした。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 3 5 】

表 1 に示したように、複数の被覆粒子 2 2 2 を形成した実施例 1 - 1 ~ 1 - 8 では、それを形成しなかった比較例 1 と比較して、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の種類に関係なく、初回充放電効率および放電容量維持率が高くなった。なお、表 1 では、アルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩とを混合させた実施例を開示していない。しかしながら、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を個別に用いた場合に上記した結果が得られることは表 1 の結果から確かであり、アルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩とを混合させた場合に初回充放電効率や放電容量維持率が低下する特別な理由も考えられないことから、両者を混合させた場合においても同様の結果が得られることは明らかである。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0169

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0169】

負極22を作製する場合には、負極活物質221としてSnCoC含有材料を有する負極材料220を80質量部と、導電剤としてグラファイト（ロンザ株式会社製 KS-15）11質量部およびアセチレンブラック1質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン8質量部とを混合して負極合剤としたのち、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。こののち、帯状の電解銅箔（厚さ＝10 μ m）からなる負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層22Bを形成した。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

（実施例9-1，9-2）

負極活物質221であるSnCoC含有材料の組成（質量比）を56：33：9.9（実施例9-1）あるいは43.7：25.6：29.7（実施例9-2）としたことを除き、実施例6-6と同様の手順を経た。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0195

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0195】

表10に示したように、複数の被覆粒子222を形成した実施例10-1～10-8では、それを形成しなかった比較例10と比較して、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の種類に関係なく、初回充放電効率および放電容量維持率が高くなった。このことから、本発明の二次電池では、負極活物質としてケイ素を用いた場合においても、入出力特性が確保されると共にサイクル特性が向上することが確認された。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0196】

（実施例11-1，11-2）

電子ビーム蒸着法に代えて、スパッタ法（実施例11-1）あるいは焼結法（実施例11-2）によって負極活物質221を形成したことを除き、実施例10-6と同様の手順を経た。焼結法によって負極活物質221を形成する場合には、負極活物質221としてケイ素粉末（平均粒径＝1 μ m）90質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して負極合剤とし、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとしたのち、負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布し、焼成した。

【手続補正15】

【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】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記した実施の形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。_____

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0212

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0212】

例えば、上記した実施の形態および実施例では、二次電池の種類として、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表される場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。本発明の二次電池は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極活物質の充電容量を正極活物質の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に伴う容量とリチウムの析出および溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和によって表される場合についても同様に適用可能である。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0213

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0213】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が円筒型およびラミネートフィルム型である場合、ならびに電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、本発明の二次電池は、角型、コイン型あるいはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても同様に適用可能である。_____

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0215

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0215】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明の二次電池用負極材料、二次電池用負極あるいは二次電池における負極活物質に対する複数の被覆粒子の割合について、実施例の結果から導き出された数値範囲を適正範囲として説明しているが、その説明は、割合が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果をj得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、割合が上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、上記した割合に限らず、負極活物質層の厚さや体積密度などについても同様である。