

【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27年3月5日(2015.3.5)

【公開番号】特開2014-175071(P2014-175071A)

【公開日】平成26年9月22日(2014.9.22)

【年通号数】公開・登録公報2014-051

【出願番号】特願2013-44020(P2013-44020)

【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 4/485 (2010.01)

H 0 1 M 4/46 (2006.01)

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 2/10 (2006.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 4/46

H 0 1 M 4/66 A

H 0 1 M 4/134

H 0 1 M 2/10 E

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0566

【手続補正書】

【提出日】平成27年1月19日(2015.1.19)

【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】

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、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素 (S i) を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$  (x および y は  $2 \leq x \leq 6$  および  $3 \leq y \leq 9$  を満たす。) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種が検出される、

二次電池。

【請求項 2】

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$  および  $C_3 H_5$  のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D

1 と C の検出強度 D 2 との比  $D 1 / D 2$  は、1. 2 5 以上であるか、または 5 0 以上である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

$C_2 H_3$ 、 $C_2 H_5$  および  $C_3 H_5$  のそれぞれで表される正イオンの検出強度の総和 D 1 と  $C H_z$  ( $z$  は  $0 \leq z \leq 3$  を満たす。) で表される正イオンの検出強度の総和 D 3 との比  $D 1 / D 3$  は、1 よりも大きい、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記被覆部の平均厚さは、5 0 0 n m 以下であり、

前記中心部に対する前記被覆部の平均被覆率は、3 0 % 以上であり、

ラマンスペクトル法により測定される前記被覆部の G バンド強度 I G と D バンド強度 I D との比  $I G / I D$  は、0. 3 以上 3 以下である、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記被覆部の表面は、前記  $C_x H_y$  ( $2 \leq x \leq 6$  および  $3 \leq y \leq 9$ ) で表される正イオンのうちの少なくとも 1 種に起因した凹凸構造を有する、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記中心部は、酸素 (O) を構成元素として含む、

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記中心部は、 $S i O_w$  ( $w$  は  $0. 3 \leq w < 1. 9$  を満たす。) で表される酸化ケイ素を含み、

前記中心部の表面において、酸素に対するケイ素の原子割合 ( $S i / O$ ) は、7 5 原子 % 以下であるか、または 3 0 原子 % 以上 7 0 原子 % 以下である、

請求項 6 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記中心部のメジアン径 ( $D 5 0$ ) は、0. 1  $\mu m$  以上 2 0  $\mu m$  以下である、

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記中心部は、鉄 (F e)、アルミニウム (A l)、カルシウム (C a)、マンガン (M n)、クロム (C r)、マグネシウム (M g) およびニッケル (N i) 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 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 0】

前記中心部において、結晶領域 (結晶粒) は非結晶領域の中に点在しており、

ケイ素の (1 1 1) 面および (2 2 0) 面に起因する結晶粒の平均面積占有率は、3 5 % 以下であり、

前記結晶粒の平均粒径は、3 0 n m 以下である、

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 1】

未充電状態の前記中心部において、ケイ素のうちの少なくとも一部はリチウム (L i) と合金化しており、

前記中心部は、ケイ酸リチウムを含む、

請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 2】

前記負極は、集電体の上に活物質層を有し、

前記活物質層は、前記活物質を含み、

前記集電体は、銅 (C u)、炭素 (C) および硫黄 (S) を構成元素として含み、

前記集電体における炭素および硫黄のそれぞれの含有量の総和は、100ppm以下である、

請求項1 ないし請求項11のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項13】

リチウムイオン二次電池である、

請求項1 ないし請求項12のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項14】

活物質を含み、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素（Si）を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素（C）および水素（H）を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ （ $x$ および $y$ は $2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$ を満たす。）で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出される、

二次電池用電極。

【請求項15】

中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素（Si）を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素（C）および水素（H）を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ （ $x$ および $y$ は $2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$ を満たす。）で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出される、

二次電池用活物質。

【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、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素（Si）を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素（C）および水素（H）を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ （ $x$ および $y$ は $2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$ を満たす。）で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出される、

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、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、

前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、

前記中心部は、ケイ素（Si）を構成元素として含み、

前記被覆部は、炭素（C）および水素（H）を構成元素として含み、

飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$ （ $x$ および $y$ は $2 \leq x \leq 6$ および $3 \leq y \leq 9$ を満たす。）で表される正イオンのうちの少なくとも1種が検出される、

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、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、  
前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、  
前記中心部は、ケイ素 (Si) を構成元素として含み、  
前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、  
飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$   
( $x$  および  $y$  は  $2 \leq x \leq 6$  および  $3 \leq y \leq 9$  を満たす。) で表される正イオンのうちの少  
なくとも 1 種が検出される、  
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、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、  
前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、  
前記中心部は、ケイ素 (Si) を構成元素として含み、  
前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、  
飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$   
( $x$  および  $y$  は  $2 \leq x \leq 6$  および  $3 \leq y \leq 9$  を満たす。) で表される正イオンのうちの少  
なくとも 1 種が検出される、  
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、正極と、活物質を含む負極と、電解液とを備え、  
前記活物質は、中心部と、その中心部の表面に設けられた被覆部とを含み、  
前記中心部は、ケイ素 (Si) を構成元素として含み、  
前記被覆部は、炭素 (C) および水素 (H) を構成元素として含み、  
飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた前記被覆部の正イオン分析により、 $C_x H_y$   
( $x$  および  $y$  は  $2 \leq x \leq 6$  および  $3 \leq y \leq 9$  を満たす。) で表される正イオンのうちの少  
なくとも 1 種が検出される、  
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】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

被覆部 3 の平均厚さは、特に限定されないが、中でも、できるだけ薄いことが好ましく、  
具体的には 500 nm 以下であることが好ましい。中心部 2 において電極反応物質が吸  
蔵放出されやすくなるからである。ただし、被覆部 3 の平均厚さは、20 nm 以上である  
ことが好ましい。被覆部 3 が薄すぎると、充放電時において活物質 1 が割れやすくなるか  
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】0069

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0069】

## 〔活物質の作用および効果〕

この活物質1によれば、ケイ素を構成元素として含む中心部2の表面に、炭素および水素を構成元素として含む被覆部3が設けられている。また、TOF-SIMSを用いた被覆部3の正イオン分析により特定イオンが検出される。この場合には、上記したように、活物質1全体の電気抵抗が低下する。また、被覆部3の表面における反応性が低減するため、電解液の分解反応が抑制されると共に、電極反応物質の吸蔵放出を阻害する不可逆反応（副反応）も抑制される。よって、活物質1を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。

## 【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】

負極集電体22Aが銅を構成元素として含んでいる場合には、その負極集電体22Aは、さらに炭素（C）および硫黄（S）を構成元素として含んでいることが好ましい。負極集電体22Aの物理的強度（耐久性）が向上するため、充放電時において負極活物質層22Bが膨張収縮しても負極集電体22Aが変形または破損（破断など）しにくくなるからである。具体的には、負極集電体22Aは、例えば、炭素およびイオンがドーブされた銅箔などである。負極集電体22Aにおける炭素および硫黄のそれぞれの含有量の総和は、特に限定されないが、中でも、100ppm以下であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0136】

## 〔二次電池の作用および効果〕

この角型の二次電池によれば、負極22の負極活物質層22Bが負極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいる。よって、負極活物質の電気抵抗が低下すると共に、電解液の分解反応などが抑制されるため、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の効果は、二次電池用活物質と同様である。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0137】

## &lt;2-2. 円筒型&gt;

図7および図8は、円筒型の二次電池の断面構成を表しており、図8では、図7に示した巻回電極体40の一部を拡大している。以下では、既に説明した角型の二次電池の構成要素を随時引用する。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0145】

[二次電池の作用および効果]

この円筒型の二次電池によれば、負極42の負極活物質層42Bが負極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいるので、角型の二次電池と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、角型の場合と同様である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0155】

電解液の組成は、例えば、角型の場合と同様である。ただし、ゲル状の電解質である電解質層56において電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有する材料まで含む広い概念である。よって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0163

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0163】

[二次電池の作用および効果]

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極54の負極活物質層54Bが負極活物質として上記した二次電池用活物質を含んでいるので、角型の場合と同様の理由により、優れた電池特性を得ることができる。これ以外の作用および効果は、角型の場合と同様である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0189

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0189】

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、独立電源である自家発電機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の指示に応じて電気機器94および電動車両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11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0211

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0211】

(実験例2-1～2-11)

表2に示したように、比D1/D2および比D1/D3を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、熱分解CVD法を用いた被覆部の形成工程において、メタンガスとアセチレンガスとの配合比、加熱温度、および補助ガスの種類などの条件を変更することで、比D1/D2および比D1

／D 3を調整した。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0238

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0238】

(実験例11-1～11-9)

表11に示したように、負極結着剤の種類を変更したことを除き、実験例1-1と同様の手順により二次電池を作製して諸特性を調べた。この場合には、負極結着剤として、ポリアミドイミド(PAI)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアミド(PA)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリル酸リチウム(PAAL<sub>i</sub>)、炭化ポリイミド(炭化PI)、ポリエチレン(PE)、ポリマレイン酸(PMA)およびアラミド(AR)を用いた。なお、PAAおよびPAALを用いる場合には、それらを純水に溶解させた17体積%の水溶液(ポリエチレン粒子1.5重量%含む)を用いて負極合剤スラリーを準備すると共に、熱プレスしてから焼成せずに負極活物質層54Bを形成した。