

【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5月13日(2010.5.13)

【公開番号】特開2009-266473(P2009-266473A)

【公開日】平成21年11月12日(2009.11.12)

【年通号数】公開・登録公報2009-045

【出願番号】特願2008-112661(P2008-112661)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/70 (2006.01)

H 0 1 M 10/0569 (2010.01)

H 0 1 M 10/0568 (2010.01)

H 0 1 M 10/0567 (2010.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/02 1 0 5

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/70 A

H 0 1 M 10/00 1 1 4

H 0 1 M 10/00 1 1 3

H 0 1 M 10/00 1 1 2

H 0 1 M 10/00 1 0 2

H 0 1 M 4/02 1 0 1

【手続補正書】

【提出日】平成22年3月18日(2010.3.18)

【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、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素(Si)を構成元素として有する複数の負極活物質粒子とを含む、

リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記複数の金属繊維は、少なくとも一部同士が連結されることにより、3次元の網目構造を形成している、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記複数の負極活物質粒子の少なくとも一部は、前記複数の金属繊維による3次元の網目構造の内部に収容されている、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記金属繊維は、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ステンレス、銅(Cu)、アルミニウ

ム (A l)、亜鉛 (Z n)、銀 (A g)、コバルト (C o)、ニッケル (N i) およびクロム (C r) のうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記金属繊維の径 D は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記金属繊維の平均断面径 A と平均長さ B との比 B/A は、2 以上である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記複数の金属繊維はシート状であり、その厚さは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、空隙率は 20 % 以上 95 % 以下、引っ張り強さは 0.1 N/mm 以上である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記負極は、一方向に延在する構造を有し、

前記負極の延在方向に沿った断面において、前記金属繊維を前記延在方向の成分と前記延在方向に直交する方向の成分とに分けたとき、前記延在方向の成分の寸法 X と前記延在方向に直交する方向の成分の寸法 Y との比 Y/X は、1 以下である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記負極活物質粒子は、ケイ素の単体、化合物および合金のうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質粒子のメジアン径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

前記負極は、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドのうちの少なくとも 1 種の樹脂を含有する負極結着剤を含む、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

前記樹脂のうちの少なくとも一部は、炭化している、請求項 11 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】

前記負極は、炭素材料を含有する負極導電剤を含む、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 14】

前記負極は、前記複数の金属繊維および前記複数の負極活物質粒子を支持する負極集電体を含み、その負極集電体の表面の算術平均粗さ R_a は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 15】

前記負極の満充電状態における単位面積当たりの電極反応物質の吸蔵量を V_1 とし、前記負極の単位面積当たりにおける電気化学的に吸蔵可能な電極反応物質の吸蔵量を V_2 としたとき、前記負極の利用率 $C (= (V_1/V_2) \times 100 : \%)$ は、20 % 以上 80 % 以下である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 16】

3 次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を構成元素として有する複数の負極活物質粒子とを含む、リチウムイオン二次電池用負極。

【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】リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池

【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、複数の負極活物質粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極およびそれを備えたリチウムイオン二次電池に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

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、サイクル特性を向上させることが可能なリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン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】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含むものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、負極が、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含むものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極によれば、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含んでいるので、複数の金属繊維によって複数の負極活物質粒子間に十分な導電パスが得られる。このため、金属箔などからなる集電体上に活物質層が設けられた一般的な負極と比較して、集電性が向上する。これにより、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を備えたリチウムイオン二次電池によれば、サイクル特性を向上させることができる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

金属繊維2の径Dは、0.5 μm 以上50 μm 以下であるのが好ましい。径Dが0.5 μm よりも小さいと、金属繊維2の強度が低くなるため、負極が外力を受けた場合に金属繊維2が断線する可能性があるからである。また、径Dが50 μm よりも大きいと、負極の集電性がほとんど変わらなくなるにもかかわらず、負極の厚さだけが増してしまう可能性があるからである。特に、十分な強度を得つつ負極の厚さを薄くするためには、径Dは、1 μm 以上15 μm 以下であるのがより好ましく、2 μm 以上10 μm 以下であるのがさらに好ましい。なお、径Dが金属繊維2の延在方向における位置によって異なる場合には、その最小径部分について上記した下限（0.5 μm 以上）が適用され、最大径部分について上記した上限（50 μm 以下）が適用されるものとする。同様に、金属繊維2の断面形状が真円でない場合には、その最小径部分について上記した下限（0.5 μm 以上）が適用され、最大径部分について上記した上限（50 μm 以下）が適用されるものとする。

。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

吸蔵量V1については、例えば、以下の手順によって求めることができる。最初に、満充電状態となるまで二次電池を充電したのち、その二次電池を解体して、負極22のうちの正極21とセパレータ23を介して対向している部分を検査負極として切り出す。続いて、検査負極を用いて、金属リチウムを対極とした評価電池を組み立てる。最後に、評価電池を放電させて放電容量を調べたのち、その放電容量を検査負極の面積で割って吸蔵量V1を算出する。この場合の「放電」とは、検査負極からリチウムイオンが放出される方向へ通電することを意味する。すなわち、吸蔵量V1は、負極22と対向する正極21からのリチウムの引き抜き量によって決定される値である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

化2に示したハロゲンを含む環状炭酸エステルとしては、例えば、化3および化4で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化3に示した(1)の4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(2)の4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(3)の4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(4)のテトラフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(5)の4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(6)の4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(7)のテトラクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(8)の4,5-ビストリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(9)の4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(10)の4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(11)の4,4-ジフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(12)の4-エチル-5,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。また、化4に示した(1)の4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(2)の4-メチル-5-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(3)の4-フルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(4)の5-(1,1-ジフルオロエチル)-4,

4-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(5)の4, 5-ジクロロ-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(6)の4-エチル-5-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(7)の4-エチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(8)の4-エチル-4, 5, 5-トリフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(9)の4-フルオロ-4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オンなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0305

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0305】

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12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0306

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0306】

また、上記した実施の形態および実施例では、リチウムイオン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。本発明のリチウムイオン二次電池は、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。この場合には、負極活物質としてリチウムを吸蔵および放出することが可能な材料が用いられ、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料における充電可能な容量が正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0307

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0307】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が角型、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、本発明のリチウムイオン二次電池は、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14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0308

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0309

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0309】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明のリチウムイオン二次電池用負極あるいはリチウムイオン二次電池に関し、金属繊維の構造パラメータ（径 D 、比 B/A 、比 Y/X ）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、構造パラメータ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、構造パラメータが上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、上記した構造パラメータに限らず、複数の金属繊維がシートを構成する場合の厚さ、空隙率あるいは引っ張り強さや、負極活物質粒子のメジアン径や、負極集電体の表面の算術平均粗さ R_a などについても同様である。