

【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26年7月17日(2014.7.17)

【公開番号】特開2013-8586(P2013-8586A)

【公開日】平成25年1月10日(2013.1.10)

【年通号数】公開・登録公報2013-002

【出願番号】特願2011-141004(P2011-141004)

【国際特許分類】

H 01 M	4/485	(2010.01)
H 01 M	10/0566	(2010.01)
H 01 M	10/0525	(2010.01)
H 01 M	4/505	(2010.01)
H 01 M	4/525	(2010.01)
H 01 M	4/36	(2006.01)
H 01 M	4/62	(2006.01)
H 01 M	4/13	(2010.01)

【F I】

H 01 M	4/48	1 0 2
H 01 M	10/00	1 1 1
H 01 M	10/00	1 0 3
H 01 M	4/50	1 0 2
H 01 M	4/52	1 0 2
H 01 M	4/36	C
H 01 M	4/62	Z
H 01 M	4/02	1 0 1

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月3日(2014.6.3)

【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、SiおよびOと、Li、C、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ge、Zr、Mo、Ag、Sn、Ba、W、Ta、NaおよびKのうちの少なくとも1種の元素M1とを構成元素として含み、そのSiに対するOの原子比x(O/Si)は0.5×1.8である、

リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

SiおよびOに対するM1の割合(M1/(Si+O))は50原子%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3】

M1のうちの少なくとも一部はSiおよびOのうちの少なくとも一方と結合している、
請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記活物質はSiとOとM1との化合物を含む、

請求項 3 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

S i のうちの少なくとも一部はOのうちの少なくとも一部と化合物を形成していると共に、S i 原子のO原子に対する結合状態（価数）は0価（S i⁰⁺）、1価（S i¹⁺）、2価（S i²⁺）、3価（S i³⁺）および4価（S i⁴⁺）を含む、

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

S i 原子のO原子に対する結合状態の存在比（原子比）は、S i⁴⁺ < S i⁰⁺ + S i¹⁺ + S i²⁺ + S i³⁺、S i⁴⁺ > S i⁰⁺、S i⁴⁺ S i¹⁺ および S i⁴⁺ S i²⁺ の関係を満たすと共に、S i¹⁺ の存在比は10原子%未満である、

請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記活物質は未充電状態でL i を構成元素として含む、

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記活物質はS i とL i とOとの化合物を含む、

請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記活物質のメジアン径は0.3 μm ~ 20 μm 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】

前記負極は、前記活物質の表面のうちの少なくとも一部に設けられると共に前記活物質よりも電気抵抗が低い導電層を含む、

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

前記導電層は炭素材料を含む、

請求項 10 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 12】

前記負極は接着剤を含み、その接着剤はポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリマレイン酸、これらの共重合体、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムおよびポリビニルアルコールのうちの少なくとも1種を含む、

請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】

活物質を含み、その活物質は、S i およびOと、L i 、C 、M g 、A l 、C a 、T i 、C r 、M n 、F e 、C o 、N i 、C u 、G e 、Z r 、M o 、A g 、S n 、B a 、W 、T a 、N a およびKのうちの少なくとも1種の元素M 1とを構成元素として含み、そのS i に対するOの原子比x(O/S i)は0.5 × 1.8である、

リチウムイオン二次電池用負極。

【請求項 14】

請求項 1 ないし請求項 12 に記載したリチウムイオン二次電池と、そのリチウムイオン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リチウムイオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備えた、

電池パック。

【請求項 15】

請求項 1 ないし請求項 12 に記載したリチウムイオン二次電池と、そのリチウムイオン二次電池から電力を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、前記リチウムイオン二次電池の使用状態を制御する制御部とを備えた、

電動車両。

【請求項 16】

請求項 1ないし請求項 1 2に記載したリチウムイオン二次電池と、1または2以上の電気機器と、前記リチウムイオン二次電池から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た、

電力貯蔵システム。

【請求項 1 7】

請求項 1ないし請求項 1 2に記載したリチウムイオン二次電池と、そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される可動部とを備えた、

電動工具。

【請求項 1 8】

請求項 1ないし請求項 1 2に記載したリチウムイオン二次電池を備え、そのリチウムイオン二次電池から電力を供給される、

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】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

【図 1】本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の構成を表す断面図である。

【図 2】本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池（角型）の構成を表す断面図である。

【図 3】図 2 に示したリチウムイオン二次電池の I I I - I I I 線に沿った断面図である。

【図 4】図 3 に示した正極および負極の構成を模式的に表す平面図である。

【図 5】本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池（円筒型）の構成を表す断面図である。

【図 6】図 5 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 7】本技術の一実施形態のリチウムイオン二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す分解斜視図である。

【図 8】図 7 に示した巻回電極体の V I I I - V I I I 線に沿った断面図である。

【図 9】リチウムイオン二次電池の適用例（電池パック）の構成を表すブロック図である。

【図 10】リチウムイオン二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図 11】リチウムイオン二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図 12】リチウムイオン二次電池の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

負極活物質は、Si およびOと共に、その Si と合金を形成可能である元素M 1 を構成元素として含んでいる。この元素M 1 は、Li、C、Mg、Al、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ge、Zr、Mo、Ag、Sn、Ba、W、Ta、Na およびKのうちの少なくとも1種である。ただし、Si に対するOの原子比x (O / Si) は、0.5 × 1.8 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】**0026**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0026】**

原子比 x が上記した範囲内であるのは、その範囲外である場合 ($x < 0.5$ または $x > 1.8$) と比較して、充放電を繰り返した場合における負極活物質の劣化が抑制されるからである。これにより、負極活物質におけるリチウムイオンの出入りが確保される。

【手続補正5】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0032**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0032】**

中でも、M1は、C、Al、Fe、Co、NiおよびSnのうちの少なくとも1種であることが好ましいと共に、原子比 x は、0.7 \leq $x \leq$ 1.3であることが好ましく、 $x = 1.2$ であることがより好ましい。より高い効果が得られるからである。

【手続補正6】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0044**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0044】**

この導電層の平均被覆率および平均厚さは、任意である。平均厚さは、例えば、以下の手順により算出される。まず、SEMにより1個の負極活物質を観察する。この観察時の倍率は、導電層の厚さを測定するために、負極活物質と導電層との境界を目視で確認（決定）できるような倍率であることが好ましい。続いて、任意の10点で導電層の厚さを測定したのち、その平均値（1個当たりの平均厚さ）を算出する。この場合には、できるだけ特定の場所周辺に集中せずに広く分散されるように測定位置を設定することが好ましい。続いて、SEMによる観察個数の総数が100個になるまで、上記した平均値の算出作業を繰り返す。最後に、100個の負極活物質について算出された平均値（1個当たりの平均厚さ）の平均値（平均厚さの平均値）を算出して、平均厚さとする。

【手続補正7】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0056**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0056】**

蒸着法を用いる場合には、例えば、負極活物質の表面に蒸気を直接吹き付けて導電層を形成する。スパッタ法を用いる場合には、例えば、Arガスを導入しながら粉体スパッタ法を用いて導電層を形成する。CVD法を用いる場合には、例えば、金属塩化物を昇華させたガスとH₂およびN₂などの混合ガスとを、金属塩化物のモル比が0.03～0.3となるように混合したのち、1000以上に加熱して負極活物質の表面に導電層を形成する。湿式コート法を用いる場合には、例えば、負極活物質を含むスラリーに含金属溶液を添加しながらアルカリ溶液を添加して金属水酸化物を形成したのち、450度で水素による還元処理を行って負極活物質の表面に導電層を形成する。なお、導電層の形成材料として炭素材料を用いる場合には、負極活物質をチャンバ内に投入し、そのチャンバ内に有機ガスを導入したのち、10000Paおよび1000以上の条件で加熱処理を5時間行って負極活物質の表面に導電層を形成する。この有機ガスの種類は、加熱分解により炭

素を生じさせるものであれば特に限定されないが、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレンまたはプロパンなどである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

[本実施形態の作用および効果]

この負極によれば、負極活物質がSiおよびOと共にLi等の元素Mを構成元素として含んでおり、そのSiに対するOの原子比 $\frac{x}{x}$ が0.5~1.8である。これにより、負極活物質がリチウムイオンを円滑に吸蔵放出しやすくなる。また、負極活物質中にSi-M-Oが形成されやすいため、不可逆容量の発生が抑制されると共に、負極活物質の電気抵抗が低下する。よって、負極を用いたリチウムイオン二次電池の性能向上、具体的にはサイクル特性、初回充放電特性および負荷特性などの向上に寄与できる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0110】

正極41は、例えば、正極集電体41Aの両面に正極活物質層41Bを有している。負極42は、上記したリチウムイオン二次電池用負極と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体42Aの両面に負極活物質層42Bを有している。正極集電体41A、正極活物質層41B、負極集電体42A、負極活物質層42Bおよびセパレータ43の構成は、それぞれ正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23の構成と同様である。また、セパレータ43に含浸されている電解液の組成は、角型の二次電池における電解液の組成と同様である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

高分子化合物は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。である。中でも、ポリフッ化ビニリデン、またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。電気化学的に安定だからである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0141】

スイッチ制御部67は、電流測定部64および電圧測定部66から入力される信号に応

じて、スイッチ部 6 3 の動作を制御するものである。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 2】

このスイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3（充電制御スイッチ）を切斷して、電源 6 2 の電流経路に充電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 3】

また、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 6 3（放電制御スイッチ）を切斷して、電源 6 2 の電流経路に放電電流が流れないように制御するようになっている。これにより、電源 6 2 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 6 7 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 5】

メモリ 6 8 は、例えば、不揮発性メモリである E E P R O M などである。このメモリ 6 8 には、例えば、制御部 6 1 により演算された数値や、製造工程段階で測定されたリチウムイオン二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）が記憶されている。なお、メモリ 6 8 にリチウムイオン二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 6 1 が残容量などの情報を把握できる。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 6】

温度検出素子 6 9 は、電源 6 2 の温度を測定して、その測定結果を制御部 6 1 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。_____

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 5 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 7】

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 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源

である自家発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて、必要に応じて電気機器 9 4 または電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になるとと共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 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 1 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 3】

負荷特性を調べる場合には、最初に、電池状態を安定化するために 1 サイクル充放電した。続いて、2 サイクル目の充電および放電を行って放電容量を測定したのち、3 サイクル目の充電および放電を行って放電容量を測定した。最後に、負荷維持率(%) = (3 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) × 100 を算出した。2 サイクル目の放電時の電流密度を 0.2 mA/cm² とし、3 サイクル目の放電時の電流密度を 1 mA/cm² に変更したことを除き、雰囲気温度および充放電条件はサイクル特性を調べた場合と同様にした。