

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/118963 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052309
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 1 日(01.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩安 紀雄(IWAYASU Norio); 〒3191292
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会
社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
株式会社 日立製作所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

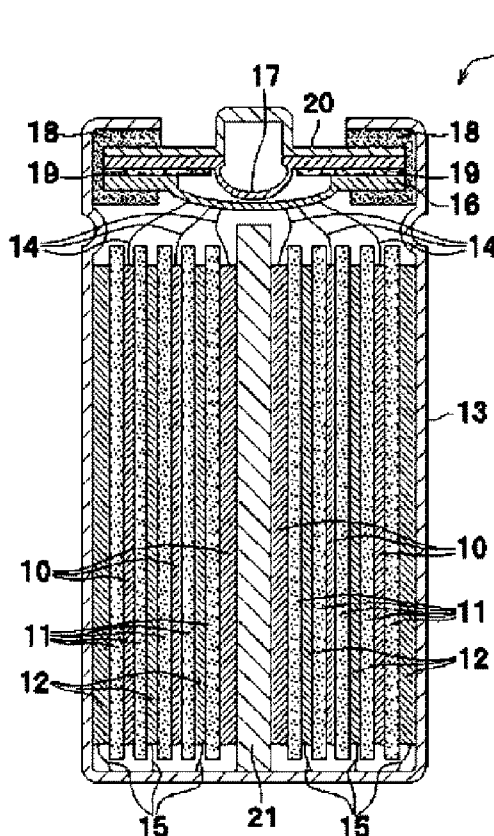
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極材料



(57) Abstract: Provided is a negative electrode material for lithium ion batteries, which has a small irreversible capacity, a low resistivity and excellent output characteristics. A negative electrode active material coating material (formula (1)) for lithium ion secondary batteries, wherein A represents a functional group having an amide group (-NHCO-) and a sulfo group (-SO₃X, wherein X represents an alkali metal or H), and B represents a functional group having a polar functional group. In formula (1), each of R1-R6 represents H or a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms. In formula (1), x and y represent the composition ratio of copolymerization, while satisfying $0 < x/(x+y) \leq 1$.

(57) 要約: 不可逆容量が小さくかつ抵抗が低く出力特性に優れたリチウムイオン電池用負極材料を提供する。リチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材 (式 1) の A はアミド基(-NHCO-)とスルホ基(-SO₃X; X: アルカリ金属、H)を有する官能基であり、B は極性官能基を有する官能基である。(式 1) の R1 から R6 は、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または、H である。(式 1) の x、y は、共重合の組成比であり、 $0 < x/(x+y) \leq 1$ である。



-
- 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池用負極材料

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池用の材料開発が盛んに進められている。リチウムイオン二次電池の負極活物質においては、電解液の還元分解に基づく不可逆容量の低減が重要な課題となっている。そのため負極活物質の表面をポリマーで被覆して、不可逆容量の低減を図る試みがされている。

[0003] 特許文献1には、電極にポリエチレンオキシド系ポリマーを添加する技術が開示されている。特許文献2には、電極にポリアニリンスルホン酸類を配合する技術が開示されている。特許文献3には、電極にスルホン酸イオン基を含む高分子を配合する技術が開示されている。特許文献4には、スルホアルキル基を有する炭素クラスターを含有する負極材料に関する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-009773号公報

特許文献2：特開2009-117322号公報

特許文献3：特開2007-042387号公報

特許文献4：特開2006-179468号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

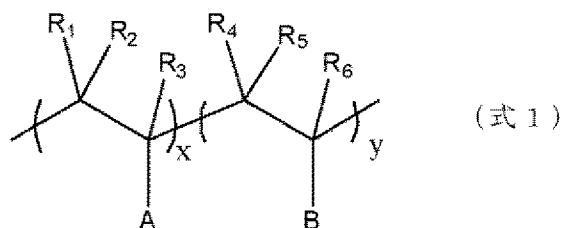
[0005] しかし、特許文献1から4のポリマーで負極活物質を被覆すると、電池の抵抗が高くなり、出力特性が低下する問題がある。特許文献1記載のポリエチレンオキシドはリチウムイオンとの配位結合性が高いため抵抗が高くなると考えられる。特許文献2から4記載のポリマーはいずれも極性官能基とし

てスルホ基を有する。スルホ基は、リチウムイオンの解離性を高める官能基であるが、いずれのポリマーも、スルホ基に置換する官能基の影響で解離性が低下するため、結果として電池抵抗が高くなると推定される。電池抵抗の低減には、スルホ基の解離度を高める置換基が存在する材料の開発が必要であると考えられる。そこで本発明では、不可逆容量が小さく、なおかつポリマーで被覆しても抵抗を増加させない新規な負極活物質被覆材を提供することを目的にする。

課題を解決するための手段

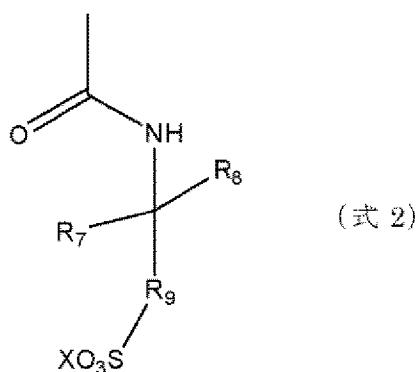
[0006] 上記課題を解決するための本発明の特徴は以下の通りである。

[0007] (式1) で表わされるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。



[0008] (式1) のAはアミド基(-NHCO-)とスルホ基(-SO₃X ; X: アルカリ金属、H)を有する官能基である。Bは極性官能基を有する官能基である。(式1)のR1からR6は、炭素数1～10の炭化水素基または、Hである。(式1)のx、yは、共重合の組成比であり、 $0 < x/(x+y) \leq 1$ である。

[0009] また、(式1) 中のAは例えば(式2)で表わされる。



[0010] (式2) のR7およびR8は、炭素数1～10のアルキル基またはHである。(式2)のR₉は、メチレン基(-(-CH₂-)_n-)であり、nは0以上10以下である。(式2)

のXは、アルカリ金属またはHである。

[0011] また、Bは、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基を含む官能基を用いることができる。

発明の効果

[0012] 本発明により、不可逆容量が小さくなおかつ抵抗が低く出力特性に優れたリチウムイオン電池用負極材料を提供できる。記した以外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る電池の内部構造を模式的に表す図

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための全図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0015] <電池構造>

図1は、本発明の一実施形態に係る電池の内部構造を模式的に表す図である。図1に示す本発明の一実施形態に係る電池1は、正極10、セパレータ11、負極12、電池容器（即ち電池缶）13、正極集電タブ14、負極集電タブ15、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、正温度係数（Positive temperature coefficient; PTC）抵抗素子19、及び電池蓋20、軸心21から構成される。電池蓋20は、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、及びPTC抵抗素子19からなる一体化部品である。また、軸心21には、正極10、セパレータ11及び負極12が捲回されている。

[0016] セパレータ11を正極10及び負極12の間に挿入し、軸心21に捲回した電極群を作製する。軸心21は、正極10、セパレータ11及び負極12を担持できるものであれば、公知の任意のものをを用いることができる。電極

群は、図 1 に示した円筒形状の他に、短冊状電極を積層したもの、又は正極 10 と負極 12 を扁平状等の任意の形状に捲回したもの等、種々の形状にすることができる。電池容器 13 の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒形、扁平長円形状、扁平楕円形状、角形等の形状を選択してもよい。

[0017] 電池容器 13 の材質は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製等、非水電解質に対し耐食性のある材料から選択される。また、電池容器 13 を正極 10 又は負極 12 に電氣的に接続する場合は、非水電解質と接触している部分において、電池容器 13 の腐食やリチウムイオンとの合金化による材料の変質が起こらないように、電池容器 13 の材料の選定を行う。

[0018] 電池容器 13 に電極群を収納し、電池容器 13 の内壁に負極集電タブ 15 を接続し、電池蓋 20 の底面に正極集電タブ 14 を接続する。電解液は、電池の密閉の前に電池容器内部 13 に注入する。電解液の注入方法は、電池蓋 20 を解放した状態にて電極群に直接添加する方法、又は電池蓋 20 に設置した注入口から添加する方法がある。

[0019] その後、電池蓋 20 を電池容器 13 に密着させ、電池全体を密閉する。電解液の注入口がある場合は、それも密封する。電池を密閉する方法には、溶接、かしめ等公知の技術がある。

[0020] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池は、例えば、下記のような負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解質を注入することによって製造することができる。本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池の構造は特に限定されないが、通常、正極及び負極とそれらを隔てるセパレータとを捲回して捲回式電極群にするか、又は正極、負極及びセパレータを積層させて積層型の電極群とすることができる。

[0021] <正極>

正極 10 は、正極活物質、導電剤、バインダ、及び集電体から構成される。正極活物質を例示すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、及び LiMn_2O_4 が代表例である。他に、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、 Ti か

らなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種)、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (ただし、 $A = \text{Mg}, \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ca}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.1$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ga}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 LiFeO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、 $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ca}, \text{Mg}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種、 $x = 0.01 \sim 0.2$)、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 LiFePO_4 、及び LiMnPO_4 等を列挙することができる。

[0022] 正極活物質の粒径は、正極活物質、導電剤、及びバインダから形成される合剤層の厚さ以下になるように通常は規定される。正極活物質の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

[0023] また、正極活物質は、一般に酸化物系であるために電気抵抗が高いため、電気伝導性を補うための炭素粉末からなる導電剤を利用する。正極活物質及び導電剤はともに通常は粉末であるので、粉末にバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に集電体へ接着させることができる。

[0024] 正極10の集電体には、厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔、厚さが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で孔径が $0.1 \sim 10 \text{mm}$ のアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、又は発泡金属板等が用いられる。アルミニウムの他に、ステンレスやチタン等の材質も適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

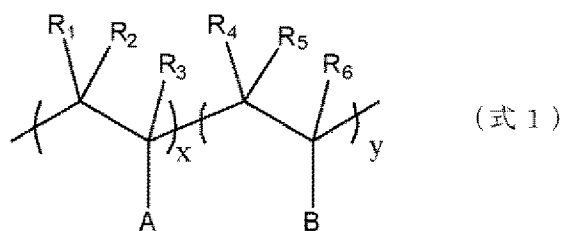
[0025] 正極活物質、導電剤、バインダ、及び有機溶媒を混合した正極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、又はスプレー法等によって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥させ、ロールプレスによって加圧成形することにより、正極10を作製することができる。また、塗布から乾燥までを

複数回行うことにより、複数の合剤層を集電体に積層化させることも可能である。

[0026] <負極>

負極は、負極活物質とバインダおよび集電体からなる。負極活物質としては、天然黒鉛、石油コークスや石炭ピッチコークス等から得られる易黒鉛化材料を2500℃以上の高温で熱処理したもの、メソフェーズカーボン或いは非晶質炭素、炭素繊維、リチウムと合金化する金属、あるいは炭素粒子表面に金属を担持した材料が用いられる。例えばリチウム、銀、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウムより選ばれた金属あるいは合金である。また、該金属または該金属の酸化物を負極活物質として利用できる。さらに、チタン酸リチウムを用いることもできる。

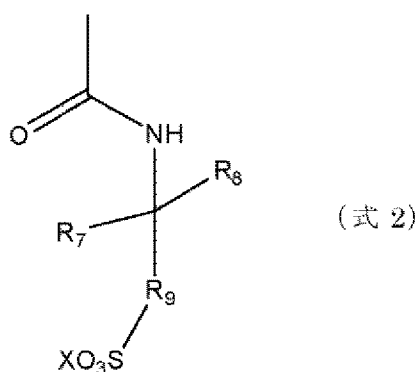
[0027] 負極活物質は(式1)で表わされる化合物により被覆される。(式1)のAはアミド基(-NHCO-)とスルホ基(-SO₃X; X:アルカリ金属、H)を有する官能基である。Bは極性官能基を有する官能基である。(式1)のR1からR6は、炭素数1~10の炭化水素基または、Hである。(式1)のx、yは、共重合の組成比である。



[0028] Aがスルホ基を有することで、リチウムイオンの解離性を高めることができる。その結果として電池の抵抗を低下させる効果が得られる。-SO₃X中のXはアルカリ金属であり、例えばLi、Na、K、Rb、Cs、Fr等を用いることができる。電池性能の観点からは、Li、Na、Kを用いることが好ましい。

[0029] Aがアミド基を有することで、極性官能基の解離性をさらに高めることができるため、電池の抵抗を低下させる効果が得られる。

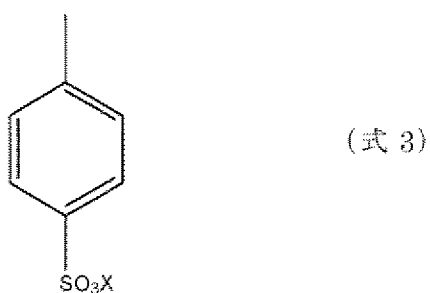
[0030] (式1)のAとして例えば(式2)であらわされる。



[0031] (式2)の R_7 および R_8 は、アルキル基またはHである。アルキル基としては、電気化学的安定性の観点から、メチル基が好適に用いられる。(式2)の R_9 は、メチレン基 $(-\text{CH}_2-)_n$ であり、 n は0以上10以下である。イオン伝導性の観点から、 n は1以上5以下が好ましい。(式2)の X は、アルカリ金属またはHである。

[0032] (式1)は、Aを含むモノマーと、Bを含むモノマーを共重合させて作製することができる。(式1)のBは、極性官能基であり、例えば水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基を含む官能基を用いることができる。特にカルボキシル基およびスルホ基を含む官能基が好適に用いられる。また、これらのエステルやアルカリ金属塩も用いることができる。なかでも、カルボキシル基やスルホ基のアルカリ金属塩は、活性水素を含まないため、本発明の効果が高くなる。また、前記官能基を選択することで、負極上で起こる電解液の還元分解を抑制し、不可逆容量の低減が図れる。モノマーAのみで合成したポリマーは、抵抗値が低いという点で優れている。しかし、モノマーBを加えることで不可逆容量の低減という点で優れる被膜となる。

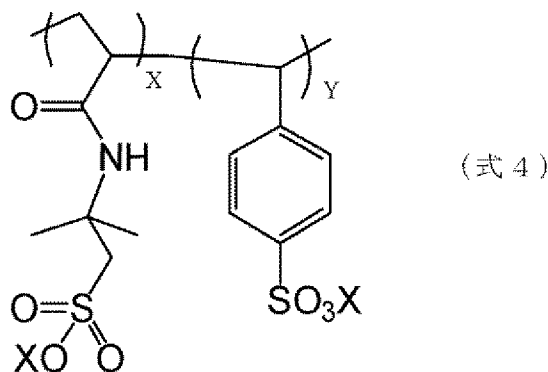
[0033] Bとして例えば、(式3)で示す構造が挙げられる。(式3)において、スルホ基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基とすることもできる。



[0034] Aを含むモノマーの重合および、Aを含むモノマーと、Bを含むモノマーとの共重合は、従来から知られているバルク重合、溶液重合、乳化重合のいずれによっても良い。また、重合方法は特に限定はされないが、ラジカル重合が好適に用いられる。重合に際しては重合開始剤を用いても用いなくとも良く、取り扱いの容易さの点からはラジカル重合開始剤を用いるのが好ましい。ラジカル重合開始剤を用いた重合方法は、通常行われている温度範囲および重合時間で行うことができる。本発明における開始剤配合量は、重合性化合物に対し0.1wt%から20wt%であり、好ましくは0.3wt%以上5wt%である。

[0035] 本発明において、(式1)共重合の組成比は、本発明の効果をj得る上で重要である。 $x/(x+y)$ は、 $0 < x/(x+y) \leq 1$ であり、好ましくは $0.4 \leq x/(x+y) \leq 1$ である。 $x/(x+y)$ を制御することにより、ポリマーのイオンの移動度が高くなり、出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が提供できる。

[0036] モノマーAと、モノマーBを共重合させたポリマーとしては、例えば式4が挙げられる。



[0037] 本発明の負極被覆材において、負極活物質に前記被覆材を被覆する方法は負極活物質にポリマーが被覆されれば特に問わないが、ポリマーを溶媒に溶解させその溶液中に負極活物質を加え攪拌後、溶媒を乾燥させ被覆することが、コストの観点からも好ましい。溶媒としては、ポリマーが溶解すれば特に問わないが、水、エタノールなどのプロトン性溶媒、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒、トルエン、ヘキサンなどの非極性溶媒などが好適に用いられる。

[0038] 被覆量は本願能効果をj得るために重要な値である。被覆量は、負極活物質

に対し0.01 wt%以上10 wt%以下であり、好ましくは0.1 wt%以上1 %以下であり、特に好ましくは0.3 wt%以上0.9 wt%以下である。

[0039] <セパレータ>

上記の方法で作製した正極10及び負極12の間にセパレータ11を挿入し、正極10及び負極12の短絡を防止する。セパレータ11には、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなるポリオレフィン系高分子シート、又はポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた2層構造等を使用することが可能である。電池温度が高くなったときにセパレータ11が収縮しないように、セパレータ11の表面にセラミックス及びバインダの混合物を薄層状に形成してもよい。これらのセパレータ11は、電池の充放電時にリチウムイオンを透過させる必要があるため、一般に細孔径が0.01~10 μm 、気孔率が20~90%であれば、リチウムイオン電池に使用可能である。

[0040] <電解質>

本発明の一実施形態で使用可能な電解液の代表例として、エチレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、又はエチルメチルカーボネート等を混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、又はホウフッ化リチウム (LiBF_4) を溶解させた溶液がある。本発明は、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されることなく、他の電解液も利用可能である。

[0041] なお、電解液に使用可能な非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、

1、2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、又はクロルプロピレンカーボネート等の非水溶媒がある。本発明の電池に内蔵される正極10又は負極12上で分解しなければ、これ以外の溶媒を用いてもよい。

[0042] また、電解質の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、又はリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩等、多種類のリチウム塩がある。これらの塩を、上記の溶媒に溶解してできた非水電解液を電池用電解液として使用することができる。本実施形態に係る電池が有する正極10及び負極12上で分解しなければ、これ以外の電解質を用いてもよい。

[0043] 固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いる場合には、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサライド等のイオン伝導性ポリマーを電解質に用いることができる。これらの固体高分子電解質を用いた場合、セパレータ11を省略することができる利点がある。

[0044] さらに、イオン性液体を用いることができる。例えば、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄)、リチウム塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) とトリグライムとテトラグライムとの混合錯体、環状四級アンモニウム系陽イオン (N-methyl-N-propylpyrrolidinium が例示される。) 、及びイミド系陰イオン (bis(fluorosulfonyl)imide が例示される。) より、正極10及び負極12にて分解しない組み合わせを選択して、本実施形態に係る電池に用いることができる。

実施例

[0045] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例の結果を表1にまとめた。

<ポリマーの合成方法>

反応容器にモノマーと、反応溶媒として水を加えた。さらに、その溶液に重合開始剤としてAIBNを加えた。重合開始剤の濃度はモノマーの総量に対し4 wt %になるように加えた。その後、反応溶液を60℃、3 h加熱することでポリマーを合成した。

<正極の作製方法>

正極活物質、導電剤（SP270：日本黒鉛社製黒鉛）、ポリフッ化ビニリデンバインダーを八五：10：10重量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリジンに投入混合して、スラリー状の溶液を策製した。該スラリーを厚さ20 μm のアルミニウム箔にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、200 g / m^2 であった。その後、プレスして正極を作製した。

<負極の作製方法>

グラファイトにポリフッ化ビニリデンを95:5の重量%の比率で混合し、更にN-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。該スラリーを厚さ10 μm の銅箔にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤かさ密度が1.5 g / cm^3 になるようにプレスして負極を作製した。

<負極単極の評価方法>

作製した負極を、直径15 mmの円形に打ち抜いて電極を準備した。評価セルは、負極と対極としてLi金属を用い、負極とLi金属の間にセパレータを挿入して、そこに電解液を加えることで構成した。評価セルの充電は、予め設定した下限電圧まで電流密度0.72 mA / cm^2 で充電した。放電は、予め設定した上限電圧まで、電流密度0.72 mA / cm^2 で放電した。下限電圧は0.01 V、上限電圧は1.5 Vであった。不可逆容量は、充電容量と放電容量の差分から求めた。

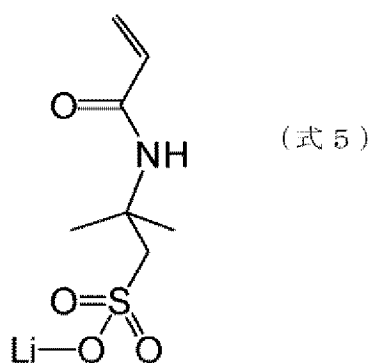
<直流抵抗の評価方法>

正極および負極を直径15 mmの円形に打ち抜いて電極を準備した。小型電池は、正極および負極間にセパレータを挿入して、そこに電解液を加えることで構成した。小型電池の充電は、予め設定した上限電圧まで電流密度0.72 mA / cm^2 で充電した。放電は、予め設定した下限電圧まで、電流密度0.72 mA / cm^2 で放電した。上限電圧は4.2 V、下限電圧は3.0 Vであった。1サイクル目に

得られた放電容量を、電池の初期容量とした。その後、初期容量の50%まで充電して直流抵抗を測定した。

(実施例1)

モノマーAとして、(式5)のモノマーを使用してポリマーを合成した。また、前記ポリマーを使用して、負極活物質を被覆した。負極活物質には、グラファイトを用いた。



[0046] 負極単極を作製して不可逆容量を測定した。不可逆容量は23 mAhg⁻¹であった。次に小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は11.0 Ωであった。

(実施例2)

実施例1において、ポリマー量を0.1 wt%にする以外は実施例1と同様に評価した。不可逆容量は24 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は11.2 Ωであった。

(実施例3)

実施例1において、ポリマー量を1.0 wt%にする以外は実施例1と同様に評価した。不可逆容量は23 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は11.5 Ωであった。

(実施例4)

モノマーAとして(式3)のモノマーを、モノマーBとしてスチレンスルホン酸ナトリウムを使用しポリマーを使用してポリマーを合成した。モノマーAとモノマーBのmol比は75:25とした。実施例1と同様に負極活物質を被覆して特性評価をした。不可逆容量は21 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は11.1 Ωであった。

(実施例5)

実施例4において、モノマーのmol比を50:50にすること以外は実施例4と同

様にした。不可逆容量は23 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は11.1 Ωであった。

(実施例6)

実施例4において、モノマーのmol比を25:75にすること以外は実施例4と同様にした。不可逆容量は23 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は12.0 Ωであった。

(比較例1)

実施例1において、被覆材を加えないこと以外は実施例1と同様に検討した。不可逆容量は25 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は11.5 Ωであった。

(比較例2)

実施例4において、モノマーのmol比を0:100にすること以外は実施例4と同様にした。不可逆容量は22 mAhg⁻¹であり、直流抵抗は13.1 Ωであった。

[0047] 比較例1と実施例1～6との比較から、負極活物質を重合体A, B, C, Dで被覆することにより、不可逆容量の低減が可能であることが確認できた。これは、負極活物質を被覆することで電解液の還元分解を防止したことによるものと考えられる。

[0048] また、モノマーAを重合させた重合体AはモノマーBを含んだ重合体B、C、Dと比較して、抵抗値が低いことを確認した。また、モノマーBを含む重合体は、不可逆容量の低減という点において優れていることが確認できた。モノマーBのみから成る重合体EはモノマーAを含む重合体と比較して直流抵抗値が高いことを確認した。これらの結果から、モノマーA、モノマーBの比率 x 、 y は、 $0 < x/(x+y) \leq 1$ 、好ましくは、 $0.25 < x/(x+y) \leq 1$ 、さらに好ましくは $0.4 < x/(x+y) \leq 1$ であることを確認した。

[0049]

[表1]

実施例	重合体名	モノマー組成		mol%		被覆量 / wt%	負極単極評価	電池評価
		a	b	a	b		不可逆容量 / mAhg ⁻¹	直流抵抗 / Ω
1	A	モノマーA	—	100	0	0.5	23	11.0
2	A	モノマーA	—	100	0	0.1	24	11.2
3	A	モノマーA	—	100	0	1.0	23	11.5
4	B	モノマーA	モノマーB	75	25	0.5	21	11.2
5	C	モノマーA	モノマーB	50	50	0.5	23	11.1
6	D	モノマーA	モノマーB	25	75	0.5	23	12.0

比較例	重合体名	モノマー組成		mol%		被覆量 / wt%	負極単極評価	電池評価
		a	b	a	b		不可逆容量 / mAhg ⁻¹	直流抵抗 / Ω
1	—	被覆無し		—	—	—	25	11.5
2	E	—	モノマーB	0	100	0.5	22	13.1

符号の説明

[0050] 1 電池

1 0 正極

1 1 セパレータ

1 2 負極

1 3 電池容器

1 4 正極集電タブ

1 5 負極集電タブ

1 6 内蓋

1 7 内圧開放弁

1 8 ガスケット

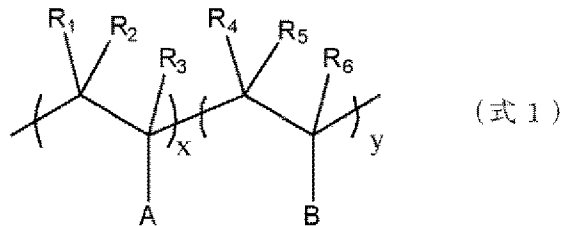
1 9 正温度係数抵抗素子

2 0 電池蓋

2 1 軸心

請求の範囲

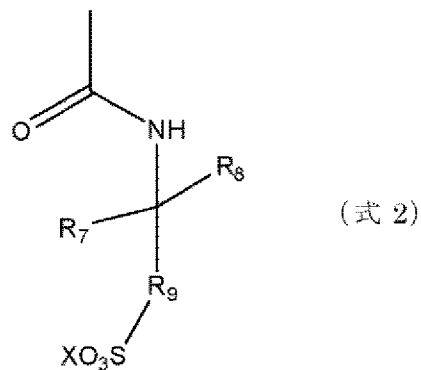
[請求項1] (式1) で表わされるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。



((式1) のAはアミド基(-NHCO-)とスルホ基(-SO₃X ; X: アルカリ金属、H)を有する官能基である。Bは極性官能基を有する官能基である。(式1)のR1からR6は、炭素数1～10の炭化水素基または、Hである。(式1)のx、yは、共重合の組成比であり、 $0 < x/(x+y) \leq 1$ である。)

[請求項2] 請求項1において、

(式1) 中のAは(式2)で表わされるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。



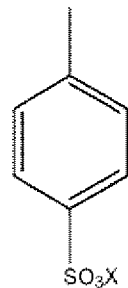
((式2) のR7およびR8は、炭素数1～10のアルキル基またはHである。(式2)のR9は、メチレン基 $(-\text{CH}_2-)_n$ であり、nは0以上10以下である。(式2)のXは、アルカリ金属またはHである。)

[請求項3] 請求項1または請求項2において、

前記共重合の組成比が $0.4 \leq x/(x+y) \leq 1$ であるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[請求項4] 請求項1 ないし請求項3 のいずれかにおいて、
 (式1) 中のBは、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基を
 含む官能基であるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[請求項5] 請求項1 ないし請求項4 のいずれかにおいて、
 (式1) 中のBは、(式3) で表わされるリチウムイオン二次電池用
 負極活物質被覆材。



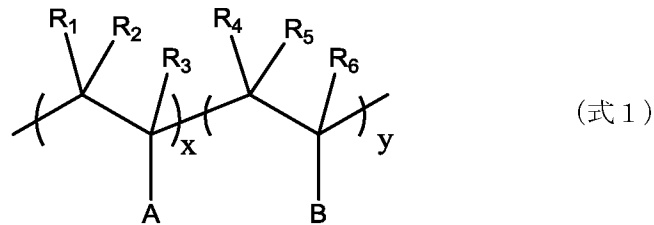
(式3)

[請求項6] 負極活物質の表面に請求項1 ないし請求項5 に記載のリチウムイオン
 二次電池用負極活物質被覆材を有するリチウムイオン電池用負極材
 料

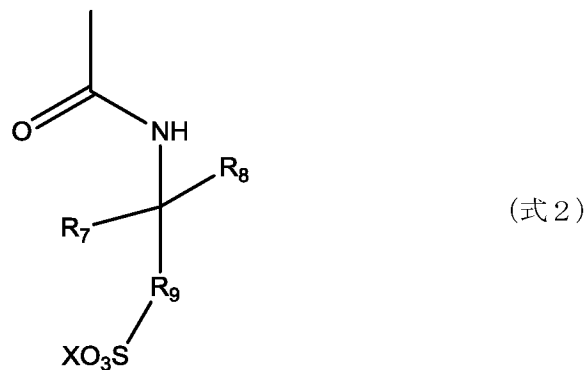
[請求項7] 請求項6 に記載の負極活物質を有するリチウムイオン二次電池。

補正された請求の範囲
[2014年5月8日(08.05.2014)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) (式1) で表わされ、(式1) 中のAは(式2) で表わされるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。



((式1) のAはアミド基(-NHCO-) とスルホ基(-SO₃X ; X:アルカリ金属、H) を有する官能基である。Bは極性官能基を有する官能基である。(式1) のR₁からR₆は、炭素数1～10の炭化水素基または、Hである。(式1) のx、yは、共重合の組成比であり、 $0 < x/(x+y) \leq 1$ である。)



((式2) のR₇およびR₈は、炭素数1～10のアルキル基またはHである。(式2) のR₉は、メチレン基 (-(-CH₂-)_n-) であり、nは0以上10以下である。(式2) のXは、アルカリ金属またはHである。)

[請求項2] (削除)

[請求項3] 請求項1 または請求項2 において、
前記共重合の組成比が $0.4 \leq x/(x+y) \leq 1$ であるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

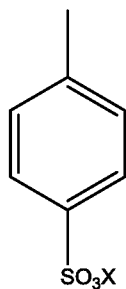
[請求項4] 請求項1 ないし請求項3 のいずれかにおいて、
(式1) 中のBは、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基を

含む官能基であるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[請求項5]

請求項1ないし請求項4のいずれかにおいて、

(式1)中のBは、(式3)で表わされるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。



(式3)

[請求項6]

(補正後) 負極活物質の表面に請求項1ないし請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材を有するリチウムイオン電池用負極材料。

[請求項7]

請求項6に記載の負極活物質を有するリチウムイオン二次電池。

条約第 19 条（1）に基づく説明書

1. 補正の内容

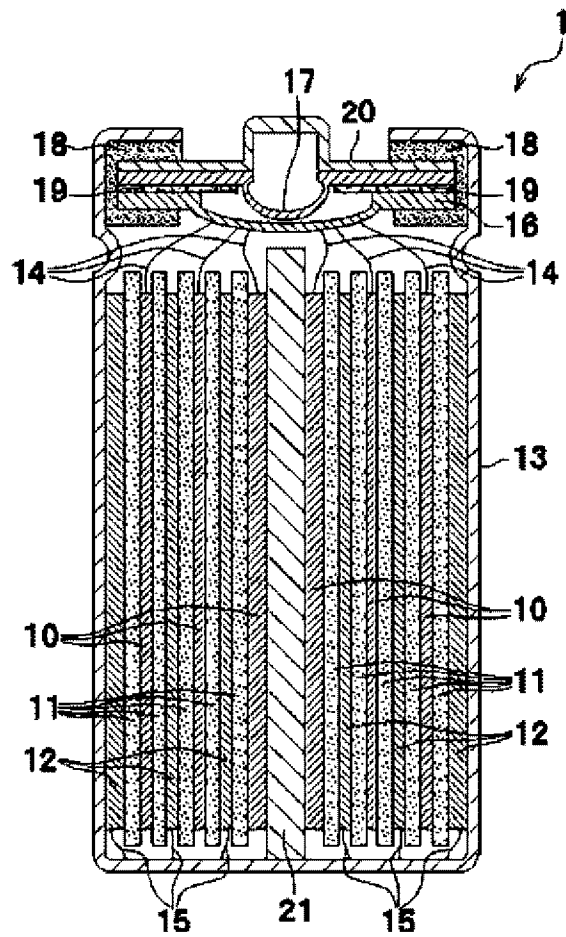
請求項 1 に、請求項 2 を追加する補正を行いました。
請求項 6 の誤記を修正しました。

2. 説明

文献 1、文献 2 には、本願請求項 1 に規定した（式 1）の内、A が（式 2）で表わされるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材に関する具体的な記載はありません。

以上

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/36, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/072948 A1 (JSR Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), claim 4; paragraphs [0033] to [0044] & US 2009/0280409 A1 & CN 101379651 A & KR 10-2008-0075032 A	1-7
X	WO 2011/024789 A1 (JSR Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 5, 7; paragraphs [0087] to [0107] (Family: none)	1-7
A	JP 2013-12357 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 February, 2013 (27.02.13)

Date of mailing of the international search report
12 March, 2013 (12.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/088979 A1 (JSR Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text & US 2009/0239147 A1 & US 2010/0173196 A1 & CN 101379131 A & KR 10-2008-0097425 A	1-7
A	JP 2012-204303 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/36, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/072948 A1（J S R株式会社）2007.06.28, 請求項4, 段落0033-0044 & US 2009/0280409 A1 & CN 101379651 A & KR 10-2008-0075032 A	1-7
X	WO 2011/024789 A1（J S R株式会社）2011.03.03, 請求項5, 7, 段落0087-0107（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-12357 A（日本ゼオン株式会社）2013.01.17, 全文（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/088979 A1 (J S R 株式会社) 2007. 08. 09, 全文 & US 2009/0239147 A1 & US 2010/0173196 A1 & CN 101379131 A & KR 10-2008-0097425 A	1-7
A	JP 2012-204303 A (日本ゼオン株式会社) 2012. 10. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-7