

【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2009-110845(P2009-110845A)

【公開日】平成21年5月21日 (2009.5.21)

【年通号数】公開・登録公報2009-020

【出願番号】特願2007-283080(P2007-283080)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/139 (2010.01)

H 0 1 M 4/1395 (2010.01)

H 0 1 M 4/62 (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)

【F I】

H 0 1 M 4/02 1 0 1

H 0 1 M 4/02 1 0 5

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/02 1 0 8

H 0 1 M 4/02 1 1 2

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/36 A

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

【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】

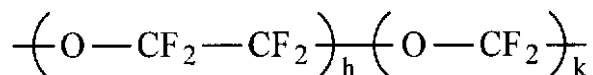
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セパレータを介して対向された正極および負極と、電解液とを備え、

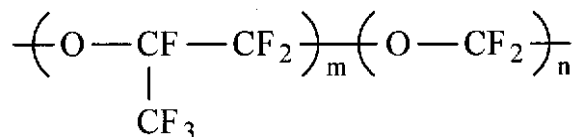
前記正極、前記負極、前記セパレータおよび前記電解液のうちの少なくとも 1 つは、化
1 あるいは化 2 で表される構造を有するフッ素樹脂のうちの少なくとも 1 種を含有する、
二次電池。

【化 1】



(h および k は比率を表し、h + k = 1 である。)

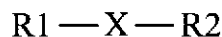
【化 2】

(m および n は比率を表し、 $m + n = 1$ である。)

【請求項 2】

前記フッ素樹脂は、化 3 で表される構造を有する、請求項 1 記載の二次電池。

【化 3】



(X は化 1 あるいは化 2 に示した構造であり、R 1 および R 2 のうちの少なくとも一方は負極の表面に定着することが可能な基である。)

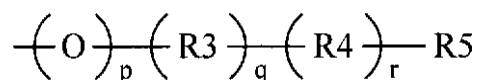
【請求項 3】

前記化 3 に示した R 1 および R 2 のうちの少なくとも一方は、水酸基、エステル基、シラン基、アルコキシシラン基、リン酸基、アミノ基、アミド基、シアノ基あるいはイソシアネート基である、請求項 2 記載の二次電池。

【請求項 4】

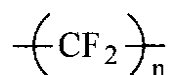
前記化 3 に示した R 1 および R 2 のうちの少なくとも一方は、化 4 で表される構造を有する、請求項 2 記載の二次電池。

【化 4】



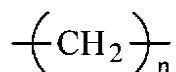
(p、q および r は 0 あるいは 1 である。R 3 は化 5 で表される 2 価の連結基であり、R 4 は化 6 あるいは化 7 で表される 2 価の連結基であり、R 5 は化 8 ~ 化 17 で表される 1 価の基である。)

【化 5】



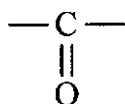
(n は 1 以上の整数である。)

【化 6】

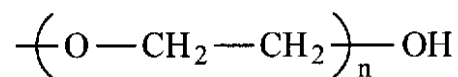


(n は 1 以上の整数である。)

【化 7】

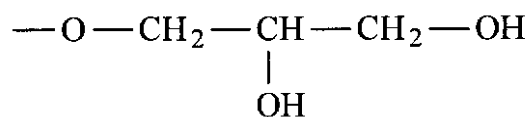


【化 8】

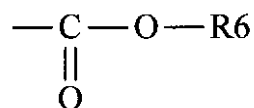


(n は 0 以上 10 以下の整数である。)

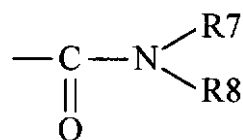
【化 9】



【化 10】

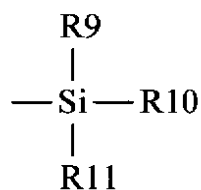
(R 6 は水素基、炭素数 10 以下のアルキル基あるいは - C H₂ - C N である)

【化 11】



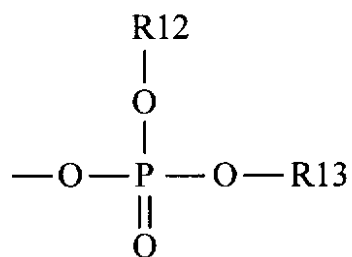
(R 7 および R 8 は水素基あるいは炭素数 20 以下のアルキル基である。)

【化 12】



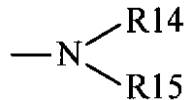
(R 9 ~ R 11 は水素基、ハロゲン基、炭素数 10 以下のアルキル基、炭素数 10 以下のアルキレン基あるいは炭素数 10 以下のアルコキシル基である。)

【化 13】



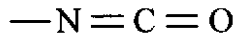
(R 12 および R 13 は水素基、水酸基、ハロゲン基あるいは炭素数 10 以下のアルキル基である。)

【化 1 4】

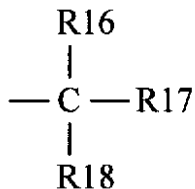


(R 1 4 および R 1 5 は水素基あるいは炭素数 1 0 以下のアルキル基である。)

【化 1 5】

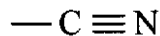


【化 1 6】



(R 1 6 ~ R 1 8 は水素基あるいはハロゲン基である。)

【化 1 7】



【請求項 5】

前記負極は、負極集電体に設けられた負極活物質層上に被膜を有し、前記被膜は、前記フッ素樹脂を含有する、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記被膜の表面に、電極反応物質のフッ化物を有する、請求項 5 記載の二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質層は、ケイ素 (S i) の単体、合金および化合物、ならびにスズ (S n) の単体、合金および化合物のうちの少なくとも 1 種を含有する負極活物質を含む、請求 5 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記負極活物質は、酸素 (O) を含有し、前記負極活物質中における酸素の含有量は、3 原子数 % 以上 4 0 原子数 % 以下である、請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 9】

前記負極活物質は、その厚さ方向において、高酸素含有領域および低酸素含有領域を有する、請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 1 0】

前記負極活物質は、鉄 (F e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、クロム (C r)、チタン (T i) およびモリブデン (M o) のうちの少なくとも 1 種の金属元素を有する、請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 1 1】

前記負極活物質は、複数の粒子状である、請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 1 2】

前記粒子状の負極活物質は、多層構造を有する、請求項 1 1 記載の二次電池。

【請求項 1 3】

前記負極活物質は、気相法によって形成され、前記負極集電体に連結されている、請求項 1 1 記載の二次電池。

【請求項 1 4】

前記負極活物質層は、前記負極活物質の粒子間の隙間、前記負極活物質の粒子の露出面、および前記負極活物質の粒子の隙間に、電極反応物質と合金化しない金属材料を有する、請求項 1 2 記載の二次電池。

【請求項 1 5】

前記金属材料は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛 (Zn) および銅 (Cu) のうちの少なくとも 1 種の金属元素を有する、請求項 1 4 記載の二次電池。

【請求項 1 6】

前記金属材料は、液相法によって形成されている、請求項 1 4 記載の二次電池。

【請求項 1 7】

前記負極活物質の単位面積当たりのモル数 M 1 と前記金属材料の単位面積当たりのモル数 M 2 とのモル比 M 2 / M 1 は、1 / 15 以上 7 / 1 以下である、請求項 1 4 記載の二次電池。

【請求項 1 8】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さ R z は、1 . 5 μ m 以上 6 . 5 μ m 以下である、請求項 5 記載の二次電池。

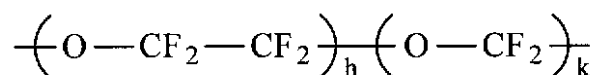
【請求項 1 9】

リチウムイオン二次電池である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 2 0】

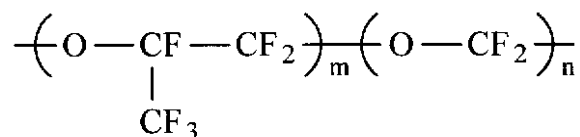
負極集電体に設けられた負極活物質層上に被膜を有し、
前記被膜は、化 1 あるいは化 2 で表される構造を有するフッ素樹脂の少なくとも 1 種を含有する、
二次電池用負極。

【化 1】



(h および k は比率を表し、h + k = 1 である。)

【化 2】



(m および n は比率を表し、m + n = 1 である。)

【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、負極集電体上に負極活物質層を有する二次電池用負極、およびそれを備えた二次電池に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

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】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明の二次電池用負極は、負極集電体に設けられた負極活物質層上に被膜を有し、被膜が化1あるいは化2で表される構造を有するフッ素樹脂脂のうちの少なくとも1種を含有するものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明の二次電池は、セパレータを介して対向された正極および負極と電解液とを備え、正極、負極、セパレータおよび電解液のうちの少なくとも1つが上記した化1あるいは化2に示した構造を有するフッ素樹脂脂のうちの少なくとも1種を含有するものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明の二次電池用負極によれば、負極活物質層上に設けられた被膜が化1あるいは化2に示した構造を有するフッ素樹脂脂のうちの少なくとも1種を含有しているので、電気化学的安定性が向上する。このことは、本発明の二次電池において、正極、負極、セパレータおよび電解液のうちの少なくとも1つが化1あるいは化2に示した構造を有するフッ素樹脂脂のうちの少なくとも1種を含有する場合においても、同様である。これにより、本発明の二次電池によれば、充放電を繰り返しても電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性を向上させることができる。

【手続補正 10】

【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】

(実施例1-12～1-16)

R1, R2が化22(1)に示した構造に代えて、化24(1)(実施例1-12)、化24(2)(実施例1-13)、化24(3)(実施例1-14)、化24(4)(実施例1-15)、あるいは化24(5)(実施例1-16)に示した構造を有するフッ素樹脂を用いたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0246

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0246】

(実施例8-1～8-3)

負極活物質としてケイ素に代えて、炭素材料を用いて負極活物質層54Bを形成したことを除き、実施例1-1, 1-5, 1-6と同様の手順を経た。この負極活物質層54Bを形成する場合には、負極活物質としてMCMB(メソフェーズ炭素マイクロビーズ: 平均粒径=25 μ m)87質量部および黒鉛3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、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54Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させてからロールプレス機で塗膜を圧縮成型した。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0285

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0285】

表15に示したように、電解液が他の溶媒(FEC等)、他の電解質塩(四フッ化ホウ酸リチウム)、あるいは酸無水物(SBAH)を含有する実施例15-1～15-5では、それらを含有しない実施例4-1よりも放電容量維持率が高くなった。この場合には、溶媒がDFECを含有する場合においてFECを含有する場合よりも放電容量維持率が高くなる傾向を示した。これらのことから、本発明の二次電池では、溶媒の組成や電解質塩の種類を変更した場合においてもサイクル特性が向上すると共に、電解液に他の溶媒および電解質塩や酸無水物を加えれば特性がより向上することが確認された。また、溶媒に化26に示したハロゲンを含む環状炭酸エステルを含有させれば特性が向上すると共に、ハロゲンの数が多いほど特性がより向上することも確認された。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0304

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0304】

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。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材

料の充電容量を正極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り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 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 0 5】

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 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 0 6】

また、上記した実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他の 1 A 族元素や、マグネシウム (Mg) あるいはカルシウム (Ca) などの 2 A 族元素や、アルミニウムなどの他の軽金属を用いてもよい。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 0 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 0 7】

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あるいは二次電池に関し、負極活物質中における酸素含有量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、酸素含有量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、酸素含有量が上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、上記した酸素含有量に限らず、モル比 $M2 / M1$ などについても同様である。