

【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 1 月 22 日 (2015.1.22)

【公開番号】特開 2013-131324 (P2013-131324A)

【公開日】平成 25 年 7 月 4 日 (2013.7.4)

【年通号数】公開・登録公報 2013-035

【出願番号】特願 2011-278526 (P2011-278526)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/0566 (2010.01)

C 0 1 B 33/113 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/48 1 0 1

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/36 A

H 0 1 M 4/02 1 0 1

H 0 1 M 4/66 A

H 0 1 M 10/00 1 0 2

H 0 1 M 10/00 1 1 1

C 0 1 B 33/113 A

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 12 月 2 日 (2014.12.2)

【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、
前記活物質はリチウムイオンを吸蔵放出可能であると共に S i および O を構成元素として含み、

S i および O に対する S i の原子割合 ($S i / (S i + O)$) は前記活物質の表面において 30 原子% ~ 75 原子%である、

二次電池。

【請求項 2】

前記活物質のうちの少なくとも表面近傍部分において、前記原子割合は前記活物質の表面から中心に向かって減少するか、または、一定である、

請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記活物質のうちの少なくとも表面近傍部分は非結晶性であるか、または、結晶領域 (結晶粒) が非結晶領域の中に点在する低結晶性である、

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記活物質の低結晶性部分において、 Si の (111) 面および (220) 面に起因する前記結晶粒の平均面積占有率は35%以下であると共に、その結晶粒の平均粒径は50nm以下である、

請求項3記載の二次電池。

【請求項5】

前記活物質の Si に対する O の原子比 z (O/Si)は $0.5 < z < 1.8$ を満たし、前記原子割合は、前記活物質の表面とその表面から中心に向かって300nmの位置との間において、その中心に向かって次第に減少し、

前記活物質の表面から中心に向かって300nmの位置における前記原子割合は35原子%～60原子%である、

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】

前記活物質は、コア部と、そのコア部の表面のうちの少なくとも一部に設けられた被覆部とを含み、

前記コア部の Si に対する O の原子比 x (O/Si)は $0 < x < 0.5$ を満たし、

前記被覆部の Si に対する O の原子比 y (O/Si)は $0.5 < y < 1.8$ を満たし、

前記原子割合は、前記活物質の表面から前記コア部と前記被覆部との界面に向かって次第に減少し、その界面における前記原子割合は35原子%～60原子%である、

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7】

前記コア部のメジアン径 (D_{50})は $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であり、

前記被覆部の平均厚さは $1\text{nm} \sim 3000\text{nm}$ であり、

前記コア部に対する前記被覆部の平均被覆率は30%以上である、

請求項6記載の二次電池。

【請求項8】

前記被覆部の結晶性は前記コア部の結晶性よりも低いと共に、前記被覆部は低結晶性であり、

前記被覆部を厚さ方向において二等分したとき、 Si の (111) 面および (220) 面に起因する前記結晶粒の内側部分における平均面積占有率および平均粒径は、外側部分における平均面積占有率および平均粒径と同じであるか、それよりも大きく、

前記被覆部において、 Si の (111) 面および (220) 面に起因する前記結晶粒の平均面積占有率は35%以下であると共に、その結晶粒の平均粒径は50nm以下であり、

請求項6または請求項7に記載の二次電池。

【請求項9】

前記被覆部は多層であると共に層間に空隙を有し、その空隙のうちの少なくとも一部に C を構成元素として含む導電性材料が設けられている、

請求項6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10】

前記活物質の表面のうちの少なくとも一部に導電層が設けられており、

前記導電層は C を構成元素として含み、

ラマンスペクトル法により測定される前記導電層の G バンドピーク強度 I_G と D バンドピーク強度 I_D との比 I_G/I_D は $0.3 \sim 3.2$ 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11】

前記導電層の平均厚さは200nm以下であり、

前記活物質に対する前記導電層の平均被覆率は30%以上である、

請求項10記載の二次電池。

【請求項12】

前記負極は集電体の上に活物質層を有し、その活物質層は前記活物質を含み、

前記集電体はCおよびSを構成元素として含むと共にそれらの含有量は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】

未充電状態において前記活物質中のSiのうちの少なくとも一部はLiと合金化している、

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】

リチウムイオンを吸蔵放出可能であると共にSiおよびOを構成元素として含み、

SiおよびOに対するSiの原子割合($Si / (Si + O)$)は表面において30原子%～75原子%である、

二次電池用活物質。

【請求項15】

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、

前記活物質はリチウムイオンを吸蔵放出可能であると共にSiおよびOを構成元素として含み、

SiおよびOに対するSiの原子割合($Si / (Si + O)$)は前記活物質の表面において30原子%～75原子%である、

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】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

原子割合は、上記したように、負極活物質100の表面から中心に向かって次第に減少していることが好ましい。負極活物質100の中心側ではSiの存在量がOの存在量に対して相対的に大きくなると共に、表面側ではSiの存在量がOの存在量に対して相対的に小さくなるため、上記した利点を得られるからである。この場合において、負極活物質100の内部の原子割合は、特に限定されないが、中でも、負極活物質100の表面から中心に向かって300nmの位置において、35原子%～60原子%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3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

負極活物質100, 200を得たのち、必要に応じて、気相成長法または湿式コート法などを用いて負極活物質100, 200の表面に導電層210を形成してもよい。この気相成長法は、例えば、蒸着法、スパッタ法、熱分解CVD法、電子ビーム蒸着法または糖炭化法などである。中でも、熱分解CVD法が好ましい。導電層210が均一な厚さとなるように形成されやすいからである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

また、負極活物質がコア部 2 0 1 (原子比 x は $0 < x < 0.5$) および被覆部 2 0 2 (原子比 y は $0.5 < y < 1.8$) を含む場合には、原子割合が負極活物質の表面からコア部 2 0 1 と被覆部 2 0 2 との界面に向かって次第に減少しており、その界面における原子割合が 3 0 原子 % ~ 6 0 原子 % であれば、より高い効果を得ることができる。この場合には、コア部 2 0 1 のメジアン径 (D_{50}) や、被覆部 2 0 2 の平均厚さまたは平均被覆率や、被覆部 2 0 2 を厚さ方向において二等分したときの内側部分と外側部分とにおける平均面積占有率および平均粒径の大小関係や、被覆部 2 0 2 における結晶粒の平均面積占有率または平均粒径が適正範囲内であれば、より高い効果を得ることができる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 0】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するからである。酸無水物は、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物またはカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸または無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸または無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸または無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5 重量 % ~ 5 重量 % 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】0 1 4 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 9】

なお、負極 2 2 にリチウムイオンをブレドープする場合には、例えば、正極活物質などと共に Li 金属粉末とを混合したのち、不活性ガス (例えば Ar ガスなど) の雰囲気中で加熱 (例えば 5 0 0) する。または、例えば、負極 2 2 を作製したのち、蒸着法などを用いて負極活物質層 2 2 B に Li 金属を堆積させてもよい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 0】

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。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 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0189】

スイッチ制御部67は、電流測定部64および電圧検出部66から入力される信号に応じて、スイッチ部63の動作を制御するものである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0190

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0190】

このスイッチ制御部67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63（充電制御スイッチ）を切断して、電源62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62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67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10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0191】

また、スイッチ制御部67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63（放電制御スイッチ）を切断して、電源62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62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67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11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0193

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0193】

メモリ68は、例えば、不揮発性メモリであるEEPROMなどである。このメモリ68には、例えば、制御部61により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（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68に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部61が残容量などの情報を把握できる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0209

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0209】

制御部99は、電動工具全体の動作（電源100の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源100は、1または2以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部99は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源100からドリル部101に電力を供給して可動させるようになっている。

。