

(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  
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003864 A1

(51) 国際特許分類:  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/021111

(22) 国際出願日: 2019年5月28日(28.05.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2018-119897 2018年6月25日(25.06.2018) JP

(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). 国立大学法  
人 東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP];

〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁  
目1番1号 Miyagi (JP).

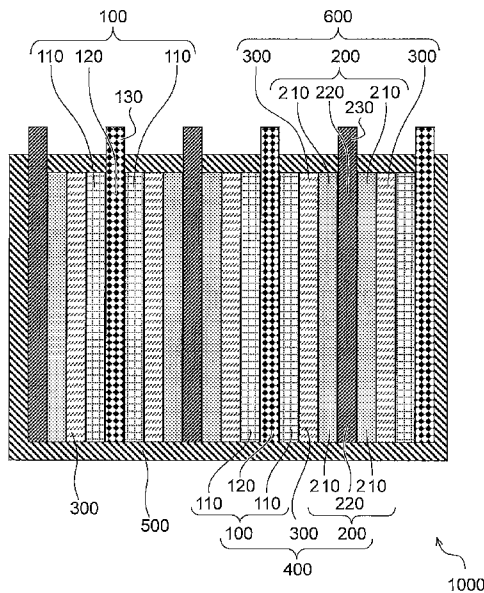
(72) 発明者: 宇根本 篤 (UNEMOTO Atsushi);  
〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6  
号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 且井 宏  
和(KATSUI Hirokazu); 〒9808577 宮城県仙台  
市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東  
北大学内 Miyagi (JP). 後藤 孝(GOTO Takashi);  
〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番  
1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商  
標事務所(ISONO INTERNATIONAL PATENT  
OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ  
門一丁目1番18号 ヒューリック  
虎ノ門ビル Tokyo (JP).

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE, BATTERY CELL SHEET, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 負極、電池セルシートおよび二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a negative electrode capable of extending the life of a secondary battery; a battery cell sheet; and a secondary battery having an extended life. The negative electrode (200) has a non-aqueous electrolyte, an inorganic oxide, and a negative electrode active material, wherein the non-aqueous electrolyte has a non-aqueous solvent, the non-aqueous solvent has an ether-based solvent, the inorganic oxide is formed on the surface of the negative electrode active material, and the product of the ratio of the mass of metal elements contained in the inorganic oxide to the mass of the negative electrode active material in the negative electrode (200) and the ratio of the mass of the non-aqueous solvent to the mass of the non-aqueous electrolyte in the negative electrode (200) is greater than 0 and at most 0.0065. In addition, when the non-aqueous solvent has a low-viscosity organic solvent, the product of the ratio of the mass of metal elements contained in the inorganic oxide to the mass of the negative electrode active material in the negative electrode (200) and the ratio of the mass of the non-aqueous solvent to the mass of the non-aqueous electrolyte in the negative electrode (200) is greater than 0 and at most 0.0123. The battery cell sheet (600) and the secondary battery (1000) have the negative electrode (200).



WO 2020/003864 A1

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : 二次電池の寿命を向上させることができる負極、電池セルシートを提供するとともに、寿命が向上した二次電池を提供する。非水電解液、無機酸化物、負極活物質を有する負極 (200) であり、非水電解液は、非水溶媒を有し、非水溶媒は、エーテル系溶媒を有し、負極活物質の表面に無機酸化物が形成され、負極 (200) 中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極 (200) 中の非水電解液の質量に対する非水溶媒の質量比の積が0より大きく0.0065以下である。また、非水溶媒が低粘度有機溶媒を有する場合、負極 (200) 中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極 (200) 中の非水電解液の質量に対する非水溶媒の質量比の積が0より大きく0.0123以下である。電池セルシート (600) および二次電池 (1000) は前記負極 (200) を有する。

## 明 細 書

**発明の名称**：負極、電池セルシートおよび二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、負極、電池セルシートおよび二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 電極活物質層に活物質粒子および結着物質として金属酸化物を含む技術として、特許文献1には以下の内容が開示されている。集電体と、前記集電体の表面の少なくとも一部に形成される電極活物質層とを備える非水電解液二次電池用電極板において、前記電極活物質層に、活物質粒子および結着物質として金属酸化物を含み、前記電極活物質層の細孔径分布の最大ピーク値を200nm以上600nm以下となるよう構成する。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-079651号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 二次電池の充放電を繰り返した場合、特定の負極活物質および金属酸化物を有する負極中の金属酸化物の含有量と負極中の特定の非水溶媒の含有量次第で二次電池の放電容量が低下する場合がある。つまり、二次電池の寿命が短い場合がある。特許文献1には金属酸化物が結着物質として作用して、高い放電容量維持率を示すことが記載されているが、前記に関する示唆は見受けられない。

[0005] 本発明は前記状況に鑑みてなされたものであり、二次電池の寿命を向上させることができる負極および電池セルシートを提供するとともに、寿命が向上した二次電池を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するための本発明の特徴は、例えば以下の通りである。

非水電解液、無機酸化物、負極活物質を有する負極であり、前記非水電解液は、非水溶媒を有し、前記負極活物質の反応電位は、前記非水溶媒の還元分解電位より低く、前記非水溶媒は、エーテル系溶媒を有し、前記負極活物質の表面に前記無機酸化物が形成され、前記負極中の前記負極活物質の質量に対する前記無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および前記負極中の前記非水電解液の質量に対する前記非水溶媒の質量比の積が0より大きく0.0065以下である負極。

[0007] 非水電解液、無機酸化物、負極活物質を有する負極であり、前記非水電解液は、非水溶媒を有し、前記負極活物質の反応電位は、前記非水溶媒の還元分解電位より低く、前記非水溶媒は、低粘度有機溶媒を有し、前記負極活物質の表面に前記無機酸化物が形成され、前記負極中の前記負極活物質の質量に対する前記無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および前記負極中の前記非水電解液の質量に対する前記非水溶媒の質量比の積が0より大きく0.0123以下である負極。

[0008] 前記した負極と、絶縁層と、を有する電池セルシート。

[0009] 前記した負極と、正極と、前記正極および前記負極の間に形成された絶縁層と、を有する二次電池。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、二次電池の寿命を向上させることができる負極および電池セルシートを提供できるとともに、寿命が向上した二次電池を提供できる。

前記した以外の課題、構成およ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

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る二次電池の構成を説明する模式断面図である。

[図2]実施例および比較例における放電容量維持率を比較したプロット図である。横軸は、負極中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属

元素の質量比および負極中の非水電解液の質量に対するエーテル系溶媒の質量比の積「X」であり、縦軸は、500サイクル放電時の放電容量維持率（％）である。

[図3]実施例および比較例における放電容量維持率を比較したプロット図である。横軸は、負極中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極中の非水電解液の質量に対する低粘度有機溶媒の質量比の積「Y」であり、縦軸は、500サイクル放電時の放電容量維持率（％）である。

[図4]実施例および比較例における放電容量維持率を比較したプロット図である。横軸は、負極中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比「Z」であり、縦軸は、500サイクルでの放電容量維持率（％）である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面などを用いて、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。

本明細書に記載される「～」は、その前後に記載される数値を下限値および上限値として有する意味で使用する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値または下限値は、他の段階的に記載されている上限値または下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載される数値範囲の上限値または下限値は、実施例中に示されている値に置き換えてもよい。

[0013] 本明細書では、二次電池としてリチウムイオン二次電池を例にして説明する。リチウムイオン二次電池とは、電解質中における電極へのリチウムイオンの吸蔵・放出により、電気エネルギーを貯蔵または利用可能とする電気化

学デバイスである。これは、リチウムイオン電池、非水電解質二次電池、非水電解液二次電池などの別の名称で呼ばれており、いずれの電池も本発明の対象である。本発明の技術的思想は、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池、亜鉛二次電池、アルミニウムイオン二次電池などに対しても適用できる。

[0014] 本明細書では、本明細書で記載している材料群の中から単独または複数組み合わせ合わせて使用してもよい。また、本明細書で記載した材料のみで構成されていてもよく、本発明の効果を損なわない範囲で他の材料を有していてもよい。

[0015] 図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池の構成を説明する模式断面図である。図1は積層型の二次電池を図示している。図1に示すように、二次電池1000は、正極100、負極200、外装体500および絶縁層300を有する。外装体500は、絶縁層300、正極100、負極200を収容する。外装体500の材料としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼など、非水電解液に対し耐食性のある材料から選択することができる。本発明は、捲回型の二次電池にも適用できる。

[0016] 二次電池1000内で正極100、絶縁層300、負極200で構成される電極体400が積層されている。正極100または負極200を電極と称する場合がある。正極100と、負極200または絶縁層300と、を有するものを二次電池用シートと称する場合がある。絶縁層300と、正極100または負極200と、を有し、特に一体構造になっているものを電池セルシートと称する場合がある。絶縁層300および電極を一体構造とした場合、電池セルシートを積層するだけで電極群を作製できる。本実施形態においては、絶縁層300と、負極200とを有し、これらを一体構造にした電池セルシート600を好適に用いることができる。

[0017] 正極100は、正極集電体120および正極合剤層110を有する。正極集電体120の両面に正極合剤層110が形成されている。負極200は、負極集電体220および負極合剤層210を有する。負極集電体220の両

面に負極合剤層 210 が形成されている。本実施形態に係る負極 200 は、非水電解液、無機酸化物、負極活物質を有する。正極合剤層 110 または負極合剤層 210 を電極合剤層と称し、正極集電体 120 または負極集電体 220 を電極集電体と称する場合がある。

[0018] 正極集電体 120 は正極タブ 130 を有する。負極集電体 220 は負極タブ 230 を有する。正極タブ 130 または負極タブ 230 を電極タブと称する場合がある。電極タブには電極合剤層が形成されていない。ただし、二次電池 1000 の性能に悪影響を与えない範囲で電極タブに電極合剤層を形成してもよい。正極タブ 130 および負極タブ 230 は、外装体 500 の外部に突出しており、突出した複数の正極タブ 130 同士、複数の負極タブ 230 同士が、例えば超音波接合などでそれぞれ接合されることで、二次電池 1000 内で並列接続が形成される。本発明は、二次電池 1000 中で電気的な直列接続を構成させたバイポーラ型の二次電池にも適用できる。

[0019] 正極合剤層 110 は、正極活物質、正極導電剤、正極バインダを有する。負極合剤層 210 は、負極活物質、負極導電剤、負極バインダを有する。正極活物質または負極活物質を電極活物質、正極導電剤または負極導電剤を電極導電剤、正極バインダまたは負極バインダを電極バインダと称する場合がある。

[0020] <電極導電剤>

電極導電剤は、電極合剤層の導電性を向上させる。電極導電剤としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛などが挙げられる。

[0021] <電極バインダ>

電極バインダは、電極中の電極活物質や電極導電剤などを結着させる。電極バインダとしては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ビニリデンフルオライド (VDF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) の共重合体 (P(VDF-HFP)) などが挙げられる。

## [0022] &lt;正極活物質&gt;

貴な電位を示す正極活物質は、充電過程においてリチウムイオンが脱離し、放電過程において負極合剤層 210 中の負極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。正極活物質としては、遷移金属を有するリチウム複合酸化物が望ましい。正極活物質としては、例えば、 $\text{LiMO}_2$ 、 $\text{Li}$  過剰組成の  $\text{Li}[\text{LiM}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiM}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMPO}_4$ 、 $\text{LiMVO}_x$ 、 $\text{LiMBO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ru}$ などを少なくとも1種類以上有する。 $x$ は化合物に含まれる酸素濃度であり、0以上の任意の整数を取り得る。)などが挙げられる。また、これらの材料における酸素の一部をフッ素などの他の元素に置換してもよい。さらに、本実施形態においては、正極活物質として、例えば、硫黄、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 $\text{TiSe}_2$ などのカルコゲナイドや、 $\text{V}_2\text{O}_5$ などのバナジウム系酸化物、 $\text{FeF}_3$ などのハライド、ポリアニオンを構成する  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ などの酸化物や、キノン系有機結晶なども用いることができる。元素比は前記定比組成からずれていてもよい。

## [0023] &lt;正極集電体 120&gt;

正極集電体 120 としては、例えば、厚さが  $1\sim 100\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔、厚さが  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  で孔径  $0.1\sim 10\ \text{mm}$  の孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。

## [0024] &lt;負極活物質&gt;

卑な電位を示す負極活物質は、放電過程においてリチウムイオンが脱離し、充電過程において正極合剤層 110 中の正極活物質から脱離したリチウムイオンが挿入される。負極活物質としては、例えば、炭素系材料（黒鉛、易黒鉛化炭素材料、非晶質炭素材料、有機結晶、活性炭など）、導電性高分子材料（ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレンなど）、金属リチウム、リチウムと合金化する金属（アルミニウム、シリコン

、スズなどを少なくとも1種類以上有する)やこれらの酸化物などが挙げられる。リチウム基準での負極活物質の反応電位は、対極あるいは参照極を金属リチウムとするハーフセルを作製して一定値の電流を通電して電圧を計測することで、あるいは、一定電圧掃印速度で電流値を計測することで測定できる。本発明において、負極活物質として特に黒鉛を用いることが望ましい。黒鉛は溶媒の還元分解を引き起こしやすい。また、リチウムイオンと非水溶媒が配位した状態で、黒鉛に溶媒が共挿入しやすい。

[0025] <無機酸化物>

負極活物質の表面に皮膜がない場合、負極活物質の反応電位が非水電解液に含まれる非水溶媒の還元分解電位より低いと、二次電池1000の充放電の繰り返し動作に伴って、リチウムイオンと溶媒和を構成する非水溶媒が還元分解したり、負極活物質に非水溶媒が共挿入したりする。そのため、二次電池1000の寿命の指標となる放電容量維持率(初回充放電後の二次電池1000の放電容量に対する複数回充放電後の二次電池1000の放電容量の比)が低下する可能性がある。これに対し、ビニレンカーボネート(VC)などの負極界面安定化剤を負極200に添加すると、負極活物質の表面に安定なSEI(Solid Electrolyte Interphase)皮膜が形成され、非水溶媒の還元分解や共挿入を抑制できる。しかし、負極界面安定化剤によるSEI皮膜は、非水溶媒の還元分解や共挿入を抑制するために十分に緻密な皮膜とはならない場合がある。さらに、二次電池1000の充放電の繰り返し動作に伴う負極活物質の膨張および収縮によってSEI皮膜に亀裂が進展し、SEI皮膜が形成されていない負極活物質が露出し、二次電池1000の寿命が低下する可能性がある。

[0026] それに対して、黒鉛などの皮膜がないか、またはSEI皮膜が形成された負極活物質表面にSEI皮膜より機械強度に優れる無機酸化物を部分的または全体に形成することにより、溶媒の反応活性点の濃度が低減する。そのため、二次電池1000の充放電の繰り返し動作に伴う負極活物質の膨張および収縮が起こっても、負極活物質表面に形成された皮膜に亀裂が発生しにく

い負極200を作製できる。

[0027] 無機酸化物として、非水溶媒の還元分解を抑制する点で、負極200よりも非水溶媒の還元分解活性が低い材料であることが望ましい。また、無機酸化物として、負極活物質の表面に形成された皮膜の破壊を抑制する点で、破壊靱性値が高い材料であることが望ましい。無機酸化物としては、例えば、チタン酸化物、シリコン酸化物、スズ酸化物、ニッケル酸化物、鉄酸化物（例えば、 $Fe_3O_4$ や $Fe_2O_3$ など）、コバルト酸化物などが挙げられ、本実施形態ではこれらの群から選択されるいずれか一種以上を有することが好ましい。また、これらの酸化物は還元雰囲気さらされることによってリチウムと反応し、電子伝導性を持つ無機酸化物であっても、負極活物質の表面で反応活性点と非水溶媒の直接接触を防げるため、二次電池1000の寿命を向上できる。なお、負極活物質の表面で一部無機酸化物が形成されていない箇所や、二次電池1000の充放電の繰り返し動作初期での負極活物質の膨張・収縮により形成される亀裂など、負極活物質の表面に非水電解液の還元分解反応活性点が残存する可能性がある。このため、非水電解液に負極界面安定化剤を添加することにより、二次電池1000の寿命をより向上できる。

[0028] 負極活物質に対する無機酸化物の質量が大きいほど、負極活物質の表面における非水溶媒の還元分解反応活性点の濃度を下げることができるため、二次電池1000の寿命を向上できる。一方、負極活物質に対する無機酸化物の質量が大きくなりすぎると、負極200内の抵抗上昇を誘発するため、二次電池1000の寿命向上を阻害する可能性がある。また、非水溶媒の還元分解や共挿入の起こりやすさのパラメータとして、非水電解液に対する非水溶媒の濃度が挙げられる。非水電解液に対する非水溶媒の濃度を大きくすることにより、非水溶媒の還元分解反応や共挿入が起こりやすくなる。

[0029] 以上より、非水溶媒がエーテル系溶媒を有する場合、負極200中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極200中の非水電解液の質量に対するエーテル系溶媒の質量比の積は、0より

大きく0.0065以下とする。本実施形態においては、非水溶媒がエーテル系溶媒を有する場合における前記積が0.0005~0.0059であることが望ましく、0.0009~0.0055であることがより望ましい。非水溶媒が低粘度有機溶媒を有する場合、負極200中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極200中の非水電解液の質量に対する低粘度有機溶媒の質量比の積は、0より大きく0.0123以下とする。本実施形態においては、非水溶媒が低粘度有機溶媒を有する場合における前記積が0.0011~0.0111であることが望ましく、0.0018~0.0104であることがより望ましい。無機酸化物に含まれる金属元素の質量比は蛍光X線分析で計測できる。非水電解液の質量に対するエーテル系溶媒の質量比および非水電解液の質量に対する低粘度有機溶媒の質量比はNMRで計測できる。低粘度有機溶媒の定義および例示物質については後述する。

[0030] 非水溶媒がエーテル系溶媒および低粘度有機溶媒の両方を有する場合、二次電池1000の寿命を向上するには、前記で挙げた数値範囲のどちらかを満たせばよく、両方の数値範囲を満たすことがより望ましい。

[0031] 非水溶媒の種類に限らず、負極200中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比を制御しても、負極活物質の表面に無機酸化物を形成することによる放電容量維持率の低下抑制効果を期待できる。この場合、負極200中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比は、0より大きく0.0290以下であることが望ましく、0.0028~0.0262であることがより望ましく、0.0044~0.0246であることがさらに望ましい。

[0032] 無機酸化物を負極活物質の表面に形成する方法として、例えば、負極活物質に無機酸化物を機械的に混合する方法と、負極活物質に化学処理する方法がある。いずれの方法についても、負極活物質の表面の構造破壊を抑制するような方法であることが望ましい。特に、化学処理の場合、無機酸化物の結晶性が負極活物質の表面で成長する際、または、加熱により負極活物質の表

面に皮膜を形成する際、負極活物質の表面構造の破壊を抑制するような方法であることが望ましい。換言すれば、無機酸化物として、比較的低い温度で負極活物質の表面に皮膜を形成できるような材料であることが望ましい。このような無機酸化物としては、例えば、チタン酸化物、シリコン酸化物、スズ酸化物などが挙げられる。

[0033] <負極集電体 220>

負極集電体 220 として、厚さが 1~100  $\mu\text{m}$  の銅箔、厚さが 1~100  $\mu\text{m}$  で孔径 0.1~1.0 mm の銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板、ステンレス鋼箔、チタン箔、ニッケル箔などが挙げられる。

[0034] <電極>

電極活物質、電極導電剤、電極バインダおよび溶剤を混合した電極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの塗工方法によって電極集電体へ付着させることで電極合剤層が作製される。溶剤として、N-メチルピロリドン (NMP)、水などが挙げられるが、これらに限られない。その後、溶剤を除去するために電極合剤層を乾燥し、ロールプレスによって電極合剤層を加圧成形することにより電極が作製される。

[0035] 電極合剤層に非水電解液が含まれている場合、電極合剤層中の非水電解液の含有量は 20~40 vol% であることが望ましい。電極合剤層中の非水電解液の含有量がこの範囲であると、電極合剤層内部でのイオン伝導経路が十分に形成され、良好なレート特性が得られる。また、電極合剤層中の非水電解液の含有量がこの範囲であると、電極合剤層から非水電解液が漏れ出すこともなく、電極活物質を十分確保でき、高いエネルギー密度が得られる。

[0036] 電極が半固体電解質を有する場合、外装体 500 の空いている一辺や注液孔から二次電池 1000 に非水電解液を注入し、電極合剤層の細孔に非水電解液を充填させてもよい。これにより、半固体電解質に含まれる担持粒子を要せず、電極合剤層中の電極活物質や電極導電剤などの粒子が担持粒子として機能して、それらの粒子が非水電解液を保持する。電極合剤層の細孔に非水電解液を充填する別の方法として、非水電解液、電極活物質、電極導電剤

、電極バインダを混合したスラリーを調製し、調製したスラリーを電極集電体上に一緒に塗布する方法などがある。

[0037] 電極合剤層の厚さは、電極活物質の平均粒径以上とすることが望ましい。電極合剤層の厚さをこのようにすると、隣接する電極活物質間の電子伝導性を良好なものとできる。電極活物質粉末中に電極合剤層の厚さ以上の平均粒径を有する粗粒がある場合、ふるい分級、風流分級などにより粗粒を予め除去し、電極合剤層の厚さ以下の粒子とすることが望ましい。

[0038] <絶縁層300>

絶縁層300は、正極100と負極200の間にイオンを伝達させる媒体となる。絶縁層300は電子の絶縁体としても働き、正極100と負極200の短絡を防止する。絶縁層300は、セパレータまたは半固体電解質層を有する。絶縁層300として、セパレータと半固体電解質層を併用してもよい。

[0039] <セパレータ>

セパレータとして、多孔質シートを用いることができる。多孔質シートの材料としては、例えば、セルロース、セルロースの変成体（カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）など）、ポリオレフィン（ポリプロピレン（PP）、プロピレンの共重合体など）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）など）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂、ガラスなどが挙げられる。セパレータを正極100または負極200より大面積にすることで、正極100と負極200の短絡を防止できる。

[0040] セパレータ粒子、セパレータバインダおよび溶剤を有するセパレータ形成用混合物を電極合剤層に塗布することにより、セパレータを形成してもよい。また、セパレータ形成用混合物を前記の多孔質シートに塗布してセパレータを形成してもよい。

セパレータ粒子としては、後述する担持粒子中の酸化物無機粒子などが挙げられる。セパレータ粒子の平均粒子径は、セパレータの厚さの $1/100 \sim 1/2$ とすることが望ましい。

セパレータバインダとしては、例えば、ポリエチレン（PE）、PP、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、PVDF、P(VdF-HFP)、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアルギン酸、ポリアクリル酸などが挙げられる。

[0041] 絶縁層300としてセパレータを用いる場合、外装体500の空いている一辺や注液孔から二次電池1000に非水電解液を注入することで、セパレータ中に非水電解液が充填される。

[0042] <半固体電解質層>

半固体電解質層は、半固体電解質バインダおよび半固体電解質を有する。半固体電解質は、担持粒子および非水電解液を有する。半固体電解質は、担持粒子の集合体によって形成される細孔を有し、その中に非水電解液が保持されている。半固体電解質中に非水電解液が保持されることによって、半固体電解質はリチウムイオンを透過させる。絶縁層300として半固体電解質層を用い、電極合剤層に非水電解液が充填される場合、二次電池1000への非水電解液の注入は不要になる。絶縁層300がセパレータを有する場合など、外装体500の空いている一辺や注液孔から二次電池1000へ非水電解液を注入してもよい。

[0043] 半固体電解質層の作製方法として、半固体電解質の粉末を成型ダイスなどでペレット状に圧縮成型する方法や、半固体電解質バインダを半固体電解質の粉末に添加・混合し、シート化する方法などがある。半固体電解質に半固体電解質バインダの粉末を添加・混合することにより、柔軟性の高いシート状の半固体電解質層を作製できる。また、半固体電解質に、分散溶媒に半固体電解質バインダを溶解させた結着剤の溶液を添加・混合し、電極などの基材上に混合物を塗布し、乾燥により分散溶媒を留去することで、半固体電解質層を作製してもよい。

## [0044] &lt;担持粒子&gt;

担持粒子としては、電気化学的安定性の観点から、絶縁性粒子であり非水電解液に不溶であることが好ましい。担持粒子として、例えば、 $\text{SiO}_2$ 粒子、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子、セリア ( $\text{CeO}_2$ ) 粒子、 $\text{ZrO}_2$ 粒子などの酸化物無機粒子を好ましく用いることができる。担持粒子として酸化物無機粒子を用いることにより、半固体電解質層内で非水電解液を高濃度で保持できる。また、酸化物無機粒子からガスが発生することがないため、大気中のロールトロールプロセスで半固体電解質層を作製できる。担持粒子として固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えば、 $\text{Li-La-Zr-O}$ などの酸化物系固体電解質や $\text{Li}_{10}\text{Ge}_2\text{P}_{12}\text{S}_{12}$ などの硫化物系固体電解質といった無機系固体電解質の粒子が挙げられる。

[0045] 非水電解液の保持量は担持粒子の比表面積に比例すると考えられるため、担持粒子の一次粒子の平均粒径は、 $1\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましい。担持粒子の一次粒子の平均粒径がこの範囲にあると、担持粒子が十分な量の非水電解液を適切に保持できるので、半固体電解質の形成が容易となる。また、担持粒子の一次粒子の平均粒径がこの範囲にあると、担持粒子間の表面間力が適切に得られ担持粒子同士が凝集しにくくなるので、半固体電解質の形成が容易となる。担持粒子の一次粒子の平均粒径は、 $1 \sim 50\text{ nm}$ がより好ましく、 $1 \sim 10\text{ nm}$ がさらに好ましい。担持粒子の一次粒子の平均粒径は、TEMを用いて測定できる。

## [0046] &lt;非水電解液&gt;

非水電解液は、非水溶媒を有する。非水溶媒は、低粘度有機溶媒、イオン液体またはイオン液体に類似の性質を示すエーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物（錯体）を有する。低粘度有機溶媒、イオン液体またはエーテル系溶媒を主溶媒と称する場合がある。非水電解液は、これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。イオン液体とは、常温でカチオンとアニオンに解離する化合物であって、液体の状態を保持するものである。イオン液体は、イオン性液体、低融点溶融塩あるいは常温溶融塩と称される

ことがある。非水溶媒は、大気中での安定性や二次電池内での耐熱性の観点から、低揮発性、具体的には室温における蒸気圧が150Pa以下であるものが望ましいが、これに限られない。非水電解液にイオン液体またはイオン液体に類似の性質を示すエーテル系溶媒等の難揮発性の溶媒を用いることで、半固体電解質層からの非水電解液の揮発を抑制できる。

[0047] 非水溶媒の還元分解電位は、対極を活物質として黒鉛を有する負極や金、白金、ステンレスまたはニッケルなどの金属を有する電極とし、参照極を金属リチウムとするハーフセルを作製して一定電流を通電して電圧値を計測するか、または、一定電圧の掃印速度で電流値を計測することで測定できる。

[0048] 半固体電解質層中の非水電解液の含有量は特には限定されないが、40～90vol%であることが望ましい。非水電解液の含有量がこの範囲であると、電極と半固体電解質層との界面抵抗が増加しにくい。また、非水電解液の含有量がこの範囲であると、半固体電解質層から非水電解液が漏れ出しにくい。半固体電解質層がシート状に形成されている場合、半固体電解質層中の非水電解液の含有量は50～80vol%であることが望ましく、60～80vol%であることがより望ましい。さらに、半固体電解質と分散溶媒に半固体電解質バインダを溶解させた溶液との混合物を電極上に塗布することにより半固体電解質層を形成する場合、半固体電解質層中の非水電解液の含有量は40～60vol%であることが望ましい。

[0049] 非水電解液における主溶媒の質量比率は特には限定されないが、電池安定性および高速充放電の観点から非水電解液中の溶媒の総和に占める主溶媒の質量比率は30～70質量%であることが望ましく、40～60質量%であることがより望ましく、45～55質量%であることがさらに望ましい。

[0050] <低粘度有機溶媒>

低粘度有機溶媒は、非水電解液の粘度を下げ、イオン伝導率を向上させる。非水電解液の内部抵抗が大きい場合、低粘度有機溶媒を添加して非水電解液のイオン伝導率を上げることにより、非水電解液の内部抵抗を下げるができる。低粘度有機溶媒は、例えば、エーテル系溶媒および溶媒和電解質

塩の混合物と共に用いられる場合、エーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物の25℃における粘度140 Pa・sより粘度の小さい溶媒であることが望ましいが、これに限られない。

低粘度有機溶媒として、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などの炭酸エステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、リン酸トリメチル（TMP）、リン酸トリエチル（TEP）、亜リン酸トリス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）（TFP）、メチルホスホン酸ジメチル（DMMP）などが挙げられる。低粘度有機溶媒にブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などの炭酸エステルが含まれていてもよい。

[0051] <イオン液体>

イオン液体はカチオンおよびアニオンで構成される。イオン液体は、カチオン種に応じ、イミダゾリウム系、アンモニウム系、ピロリジニウム系、ピペリジニウム系、ピリジニウム系、モルホリニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系などに分類される。イミダゾリウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、1-butyl-3-methylimidazolium（BMI）などのアルキルイミダゾリウムカチオンなどがある。アンモニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、tetraamylammoniumなどのほかに、N,N,N-trimethyl-N-propylammoniumなどのアルキルアンモニウムカチオンがある。ピロリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、N-methyl-N-propylpyrrolidinium（Py13）や1-butyl-1-methylpyrrolidiniumなどのアルキルピロリジニウムカチオンなどがある。ピペリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、N-methyl-N-propylpiperidinium（PP13）や1-butyl-1-methylpiperidiniumなどのアルキルピペリジニウムカチオンなどがある。ピリジニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、1-butylpyridiniumや1-butyl-4-methylpyridiniumなどのアルキルピリジニウムカチオンなどがある。モルホリニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例

例えば、4-ethyl-4-methylmorpholiniumなどのアルキルモルホリニウムなどがある。ホスホニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、tetrabutylphosphoniumやtributylmethylphosphoniumなどのアルキルホスホニウムカチオンなどがある。スルホニウム系イオン液体を構成するカチオンには、例えば、trimethylsulfoniumやtributylsulfoniumなどのアルキルスルホニウムカチオンなどがある。これらのカチオンと対になるアニオンとしては、例えば、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)、bis(fluorosulfonyl)imide、tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub>)、hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub>)、bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide (BETI)、trifluoromethanesulfonate (トリフラート)、acetate、dimethyl phosphate、dicyanamide、trifluoro(trifluoromethyl)borateなどが挙げられる。

[0052] <電解質塩>

非水溶媒が低粘度有機溶媒またはイオン液体を有する場合、非水電解液は電解質塩を有する。電解質塩として、主溶媒に均一に分散できるものが望ましい。電解質塩としては、リチウムカチオンと、前記アニオンと、からなるリチウム塩を使用することができる。電解質塩としては、例えば、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンズルホニル)イミド(LiBETI)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF<sub>4</sub>)、リチウムヘキサフルオロホスファート(LiPF<sub>6</sub>)、リチウムトリフラートなどが挙げられる。

[0053] <エーテル系溶媒>

エーテル系溶媒は、溶媒和電解質塩と溶媒和イオン液体を構成する。エーテル系溶媒として、イオン液体に類似の性質を示す公知のグライム(R-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R' (R、R'は飽和炭化水素、nは整数)で表される対称グリコールジエーテルの総称)を利用できる。イオン伝導性の観点から、テトラグライム(テトラエチレンジメチルグリコール、G4)、トリグライム(トリエチレンジメチルエーテル、G3)、ペンタグライ

ム（ペンタエチレングリコールジメチルエーテル、G5）、ヘキサグライム（ヘキサエチレングリコールジメチルエーテル、G6）を好ましく用いることができる。また、エーテル系溶媒として、クラウンエーテル（ $(-CH_2-CH_2-O)_n$ （ $n$ は整数）で表される大環状エーテルの総称）を利用できる。具体的には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6などを好ましく用いることができる。溶媒和電解質塩と錯体構造を形成できる点で、テトラグライム、トリグライムを用いることが好ましい。

[0054] 溶媒和電解質塩としては、LiFSI、LiTFSI、LiBETI、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>などのリチウム塩を利用できる。非水溶媒として、エーテル系溶媒および溶媒和電解質塩の混合物を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0055] <負極界面安定化剤>

非水電解液は負極界面安定化剤を有していてもよい。非水電解液が負極界面安定化剤を有することにより、二次電池のレート特性の向上や電池寿命を向上できる。負極界面安定化剤の添加量は、非水電解液の質量に対して30質量%以下、特に10質量%以下が好ましい。このようにすると、イオン伝導率を阻害したり、電極と反応して抵抗が上昇したりするのを防ぐことができる。負極界面安定化剤として、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などが挙げられる。

[0056] <腐食防止剤>

非水電解液は腐食防止剤を有していてもよい。腐食防止剤により、正極集電体120が高い電気化学電位にさらされても金属が溶出しにくい皮膜が形成される。腐食防止剤としては、PF<sub>6</sub>やBF<sub>4</sub>といったアニオン種を有することが望ましい。また、腐食防止剤としては、水分を含んだ大気で安定な化合物を形成するための強い化学結合を有するカチオン種を含んだ材料を用いることが望ましい。

大気で安定な化合物であることを示す一指標としては、水に対する溶解度

や加水分解の有無を挙げるができる。腐食防止剤が固体の場合、水に対する溶解度が1%未満であることが望ましい。また、加水分解の有無は、水と混合後の試料の分子構造解析で評価できる。ここで、加水分解しない、とは、腐食防止剤が吸湿あるいは水と混和した後、100℃以上で加熱し水分を除去した後の残留物の95%が添加剤と同じ分子構造を示していることを意味する。

[0057] 腐食防止剤は  $(M-R) + A n^-$  で表される。 $(M-R) + A n^-$  のカチオンは、 $(M-R) +$  であり、Mは窒素(N)、ホウ素(B)、リン(P)、硫黄(S)のいずれかからなり、Rは炭化水素基から構成される。また、 $(M-R) + A n^-$  のアニオンは  $A n^-$  であり、 $BF_4^-$  や  $PF_6^-$  が好適に用いられる。腐食防止剤のアニオンを  $BF_4^-$  や  $PF_6^-$  にすることで、正極集電体120の溶出を効率的に抑制できる。これは、 $BF_4^-$  や  $PF_6^-$  のFアニオンが電極集電体のSUSやアルミニウムと反応し、不動態皮膜を形成することが影響すると考えられる。

[0058] 腐食防止剤の例として、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート ( $NBu_4PF_6$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート ( $NBu_4BF_4$ ) の4級アンモニウム塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ( $EMI-BF_4$ )、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ( $EMI-PF_6$ )、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ( $BMI-BF_4$ )、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート ( $BMI-PF_6$ ) などのイミダゾリウム塩が挙げられる。特に、アニオンが  $PF_6^-$  であれば、正極集電体120の溶出を抑制できる。これらの材料を単独または複数組み合わせ使用してもよい。

[0059] 腐食防止剤の含有量は、非水電解液の総質量に対して、0.5~20質量%であることが望ましく、1~10質量%であることがより望ましい。腐食防止剤の含有量がこの範囲であると、電極集電体の溶出を抑制できるので、充放電に伴う電池容量の低下が生じにくい。また、腐食防止剤の含有量がこ

の範囲であると、リチウムイオン伝導度が低下しにくく、さらに、腐食防止剤を分解させるために蓄電エネルギーが消費されるということもないことから、電池容量が低下しにくい。

[0060] <半固体電解質バイнда>

半固体電解質バイндаは、フッ素系の樹脂が好適に用いられる。フッ素系の樹脂としては、例えば、PTFE、PVDF、P(VdF-HFP)などが挙げられる。PVDFやP(VdF-HFP)を用いることで、絶縁層300と電極集電体の密着性が向上するため、電池性能が向上する。

[0061] <半固体電解質>

非水電解液が担持粒子に担持または保持されることにより半固体電解質が構成される。半固体電解質の作製方法としては、例えば、非水電解液と担持粒子とを特定の体積比率で混合し、メタノールなどの低粘度有機溶媒を添加して混合し、半固体電解質のスラリーを調合した後、スラリーをシャーレに広げ、低粘度有機溶媒を留去して半固体電解質の粉末を得ることなどが挙げられる。

## 実施例

[0062] 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。

[0063] <実施例1>

<半固体電解質の作製>

溶媒和電解質塩としてLiTFSI、エーテル系溶媒としてG4、低粘度有機溶媒としてPC、負極界面安定化剤としてVC、腐食防止剤としてNBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>を混合し、非水電解液を調製した。この混合溶媒と、粒子径7nmのヒュームドシリカナノ粒子が体積比80:20となるよう秤量して混合し、粉末状の半固体電解質を得た。

[0064] <半固体電解質層の作製>

半固体電解質とPTFEが、質量比95:5となるよう、それぞれ秤量して乳鉢に投入し、均一混合した。この混合物を、PTFEシートを介して油

圧プレス機にセットし、 $39.2\text{MPa}$  ( $400\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) でプレスした。さらに、ロールプレス機で圧延して厚みを  $200\mu\text{m}$  とし、VCの質量が、リチウムグライム錯体 ( $\text{Li}(\text{G4})\text{TFSI}$ ) とPCの質量の和に対して3質量%、 $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ の質量が、リチウムグライム錯体とPCの質量の和に対して2.5質量%のシート状の半固体電解質層を得た。半固体電解質層に含まれる $\text{LiTFSI}$ は31.3質量%、G4は24.2質量%、PCは44.5質量%であった。これを直径16mmで打ち抜き、半固体電解質層として使用した。半固体電解質層に含まれる液体成分の質量比は、NMRなどの化学分析で評価した。

[0065] <正極100の作製>

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、正極導電剤としてアセチレンブラック、正極バインダとしてN-メチルピロリドンへ溶解させたPVDfの質量比が84:7:9となるよう秤量して混合し、正極スラリーとした。これを正極集電体120であるアルミニウム箔上へ塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で2時間乾燥してN-メチルピロリドンを除去し、正極シートを得た。正極シートを、直径13mmで打ち抜き、一軸プレスすることにより、両面塗工量 $37.5\text{g}/\text{cm}^2$ 、密度 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ とする正極100を得た。

[0066] <負極活物質への無機酸化物の被覆>

被覆方法として、回転CVD (Chemical Vapor Deposition; 化学気相蒸着) 法を選定した。まず、出発原料であるチタンテトライソプロポキシドの温度を $50^\circ\text{C}$ に調整した。次に、 $20\text{ccm}$  (Cubic Centimetre per Minute) のアルゴンと、 $10\text{ccm}$ の酸素との混合ガス気流中で、負極活物質である黒鉛を含み、温度 $380^\circ\text{C}$ 、圧力 $500\text{Pa}$ に保たれたチャンバに、出発原料の蒸気を導入した。出発原料の導入中、チャンバを $10\text{rpm}$ で回転することにより、負極活物質の表面にチタン酸化物を均一に形成した。負極活物質の表面へのチタン酸化物の成膜時間は2hとした。蛍光X線分析で計測したところ、負極活物質に対する、チタン酸化物(無機酸化物)に含まれるチタン金属元素の質量比は2.00質量%であった(後記する表1の被覆材1

質量比および合計質量比参照)。

[0067] <負極200の作製>

負極活物質として前記の無機酸化物が被覆された黒鉛を使用した。負極導電剤と負極バインダは正極100と同様である。これらを質量比が88:2:10となるよう秤量して混合し、負極スラリーとした。これを負極集電体220である銅箔上へ塗布し、100℃で2時間乾燥してN-メチルピロリドンを除去し、負極シートを得た。負極シートを、直径13mmで打ち抜き、一軸プレスすることにより、両面塗工量18g/cm<sup>2</sup>、密度1.6g/cm<sup>3</sup>とする負極200を得た。

[0068] <二次電池1000の作製>

正極100、負極200、半固体電解質層を積層し、2032型コインセルに封入して実施例1~6に係る二次電池1000と比較例1に係る二次電池を作製した。

[0069] <放電容量維持率の評価方法>

初回充電は0.05Cにて定電流モード4.2Vまで充電し、電圧が4.2Vに到達した後、電流値が0.005Cとなるまで定電位で保持した。初回放電は0.05Cで行い、放電容量を計測して初回放電容量とした。2サイクル目から49サイクル目までは、4.2Vまで0.3Cでの定電流と0.03Cまでの定電圧充電、0.3Cでの定電流放電を行った。50サイクル目は再び、4.2Vまで0.05Cで定電流充電と0.005Cまでの定電圧充電、0.05Cでの定電流放電を行った。これを、500サイクル繰り返した。初回放電容量に対する、500サイクルでの放電容量を百分率で表現し、放電容量維持率とした。

[0070] <実施例2~6>

無機酸化物などを下記表1のようにした以外は実施例1と同様にした。

<比較例1>

無機酸化物などを下記表1のようにした以外は実施例1と同様にした。

[0071]

[表1]

	被覆材1		被覆材2		合計 質量比 (質量%)	出発 原料	出発原 料温度 (°C)	チャンバ 温度 (°C)	チャンバ 圧力 (Pa)	成膜 時間 (h)	X	Y	Z	500サイ クル放 電容量 維持率 (%)
	組成 質量比 (質量%)	組成 質量比 (質量%)	組成 質量比 (質量%)	組成 質量比 (質量%)										
実施例1	Ti	2.00	-	-	2.00	チタンテ トライソ プロポ キシド	50	380	500	2	0.00459	0.00844	0.02	86
実施例2	Ti	1.25	-	-	1.25	↑	↑	250	1000	↑	0.00287	0.00527	0.0125	82
実施例3	Sn	0.13	Ti	0.18	0.31	アセチ ルアセト ナト、 すず	60	↑	↑	1	0.00284	0.00523	0.0124	67
実施例4	Sn	0.68	-	-	0.68	↑	80	280	↑	3	0.0008	0.00148	0.0035	68
実施例5	Si	0.43	Ti	0.81	1.24	オルトケ イ酸テト ラエチ ル (TEOS)	50	300	↑	2	0.00071	0.00131	0.0031	91
実施例6	Si	0.35	-	-	0.35	↑	↑	340	↑	↑	0.00156	0.00287	0.0068	82
比較例1	なし	-	なし	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	60

[0072] なお、表1中、被覆材1、2の組成に関する「-」は用いていないことを示しており、質量比および合計の質量比に関する「-」は該当する被覆材が用いられていないため含んでいないことを示している。出発原料、出発原料温度、チャンバ温度、チャンバ圧力、成膜時間に関する「-」は該当する出発原料が用いられていないことや、成膜のための操作をしていないことなどを示している。「↑」は、該当欄の上欄と同様であることを示している。

[0073] <結果と考察>

表1に実施例および比較例の結果を示す。表1に示した500サイクル放電時の放電容量維持率を、負極200中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極200中の非水電解液の質量に対するエーテル系溶媒(G4)の質量比の積(以下、Xとする)に対してプロットし、図2に示す。図2は、実施例および比較例における放電容量維持率(%)の比較である。また、このようにして求めた積Xを表1に示す。

[0074] 表1に示すように、実施例1~6に係る二次電池1000の放電容量維持率は比較例1に係る二次電池の放電容量維持率よりも高くなった。図2に示すように、実施例1~6に係る二次電池1000は、 $X=0.0032$ 付近まではXの増加に伴い放電容量維持率は単調に増加した後、減少に転じた。このように、 $X \leq 0.0032$ の領域において、Xの増加に伴って放電容量維持率が単調に増加した理由は、負極に用いた黒鉛の表面に無機酸化物が形成されたことにより、エーテル系溶媒の還元分解反応や共挿入反応が効果的に抑制されたからであると考えられる。一方、 $X > 0.0032$ の領域では、黒鉛の表面に無機酸化物が形成されたことにより、黒鉛の表面に無機酸化物が形成されていない比較例1の二次電池よりも放電容量維持率は高いものの、無機酸化物の含有量が大きいため、二次電池1000の抵抗が上昇したと考えられる。図2に示した実施例1~6に係る二次電池1000および比較例1に係る二次電池のプロットから、(式1)が導かれる。なお、yは放電容量維持率を表す。

$$y = -2887600 \times X^2 + 18499 \times X + 60 \quad \dots (式1)$$

[0075] この(式1)は、無機酸化物の組成に依存しないことが分かった。すなわち、この(式1)より、 $X$ の範囲が $0 < X \leq 0.0065$ の場合、黒鉛の表面に無機酸化物が形成されていない比較例1に係る二次電池よりも放電容量維持率が高くなることが分かった。さらに、 $0.0005 \leq X \leq 0.0059$ では、放電容量維持率が70%以上となり、 $0.0009 \leq X \leq 0.0055$ では、放電容量維持率が75%以上となることが分かった。

[0076] 図3に、500サイクル放電時の放電容量維持率を、負極200中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および負極200中の非水電解液の質量に対する低粘度有機溶媒(PC)の質量比の積(以下、 $Y$ とする)に対してプロットした。図3に示すように、放電容量維持率は $Y = 0.0061$ 付近(約 $0.0065$ まで)で最も高くなり、図2と同様の挙動を示した。 $Y \leq 0.0061$ の領域では、 $Y$ の増加に伴って放電容量維持率が高くなり、 $Y > 0.0061$ の領域では $Y$ の増加に伴い、放電容量維持率は減少に転じた。 $Y \leq 0.0061$ の領域において、 $Y$ の増加に伴って放電容量維持率が単調に増加した理由は、黒鉛の表面に無機酸化物が形成されたことにより、低粘度溶媒であるPCの還元分解反応や共挿入反応が効果的に抑制されたからであると考えられる。一方、 $Y > 0.0061$ の領域では、無機酸化物の含有量が大きいために、二次電池1000の抵抗が上昇したと考えられる。図3に示した実施例1~6に係る二次電池1000および比較例1に係る二次電池のプロットから、(式2)が導かれる。なお、 $y$ は放電容量維持率を表す。

$$y = -775439 \times Y^2 + 9472.9 \times Y + 60 \quad \dots \quad (式2)$$

[0077] この(式2)は、無機酸化物の組成に依存しないことが分かった。すなわち、この(式2)より、 $Y$ の範囲が $0 < Y \leq 0.0123$ の場合、黒鉛の表面に無機酸化物が形成されていない比較例1に係る二次電池よりも放電容量維持率が高くなることが分かった。さらに、 $0.0011 \leq Y \leq 0.0111$ では、放電容量維持率が70%以上となり、 $0.0018 \leq Y \leq 0.0104$ では、放電容量維持率が75%以上となることが分かった。

[0078] また、表 1 に示した 500 サイクルでの放電容量維持率を、負極 200 中の負極活物質の質量に対する無機酸化物に含まれる金属元素の質量比（以下、 $Z$  とする）でプロットし、図 4 に示す。図 4 は、実施例 1～6 に係る二次電池 1000 および比較例 1 に係る二次電池における放電容量維持率の比較である。図 4 より、（式 3）が導かれる。なお、 $y$  は放電容量維持率を表す。

$$y = -137963 \times Z^2 + 3995.7 \times Z + 60 \quad \dots \text{（式 3）}$$

[0079] この（式 3）より、 $Z$  の範囲が  $0 < Z \leq 0.0290$  の場合、黒鉛の表面に無機酸化物が形成されていない比較例 1 に係る二次電池よりも放電容量維持率が高くなることが分かった。さらに、 $0.0028 \leq Z \leq 0.0262$  では、放電容量維持率が 70% 以上となり、 $0.0044 \leq Z \leq 0.0246$  では、放電容量維持率が 75% 以上となることが分かった。

### 符号の説明

- [0080] 1000 二次電池  
 100 正極  
 110 正極合剤層  
 120 正極集電体  
 130 正極タブ  
 200 負極  
 210 負極合剤層  
 220 負極集電体  
 230 負極タブ  
 300 絶縁層  
 400 電極体  
 500 外装体  
 600 電池セルシート

## 請求の範囲

- [請求項1] 非水電解液、無機酸化物、負極活物質を有する負極であり、  
前記非水電解液は、非水溶媒を有し、  
前記負極活物質の反応電位は、前記非水溶媒の還元分解電位より低く、  
前記非水溶媒は、エーテル系溶媒を有し、  
前記負極活物質の表面に前記無機酸化物が形成され、  
前記負極中の前記負極活物質の質量に対する前記無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および前記負極中の前記非水電解液の質量に対する前記非水溶媒の質量比の積が0より大きく0.0065以下である負極。
- [請求項2] 非水電解液、無機酸化物、負極活物質を有する負極であり、  
前記非水電解液は、非水溶媒を有し、  
前記負極活物質の反応電位は、前記非水溶媒の還元分解電位より低く、  
前記非水溶媒は、低粘度有機溶媒を有し、  
前記負極活物質の表面に前記無機酸化物が形成され、  
前記負極中の前記負極活物質の質量に対する前記無機酸化物に含まれる金属元素の質量比および前記負極中の前記非水電解液の質量に対する前記非水溶媒の質量比の積が0より大きく0.0123以下である負極。
- [請求項3] 請求項1において、  
前記負極中の前記負極活物質の質量に対する前記無機酸化物に含まれる金属元素の質量比は0より大きく0.0290以下である負極。
- [請求項4] 請求項1において、  
前記負極活物質は黒鉛を有する負極。
- [請求項5] 請求項1において、  
前記無機酸化物はチタン酸化物、シリコン酸化物およびスズ酸化物

の群から選択されるいずれか一種以上を有する負極。

[請求項6]

請求項 1 において、

前記非水電解液は負極界面安定化剤を有する負極。

[請求項7]

請求項 1 に記載の負極と、絶縁層と、を有する電池セルシート。

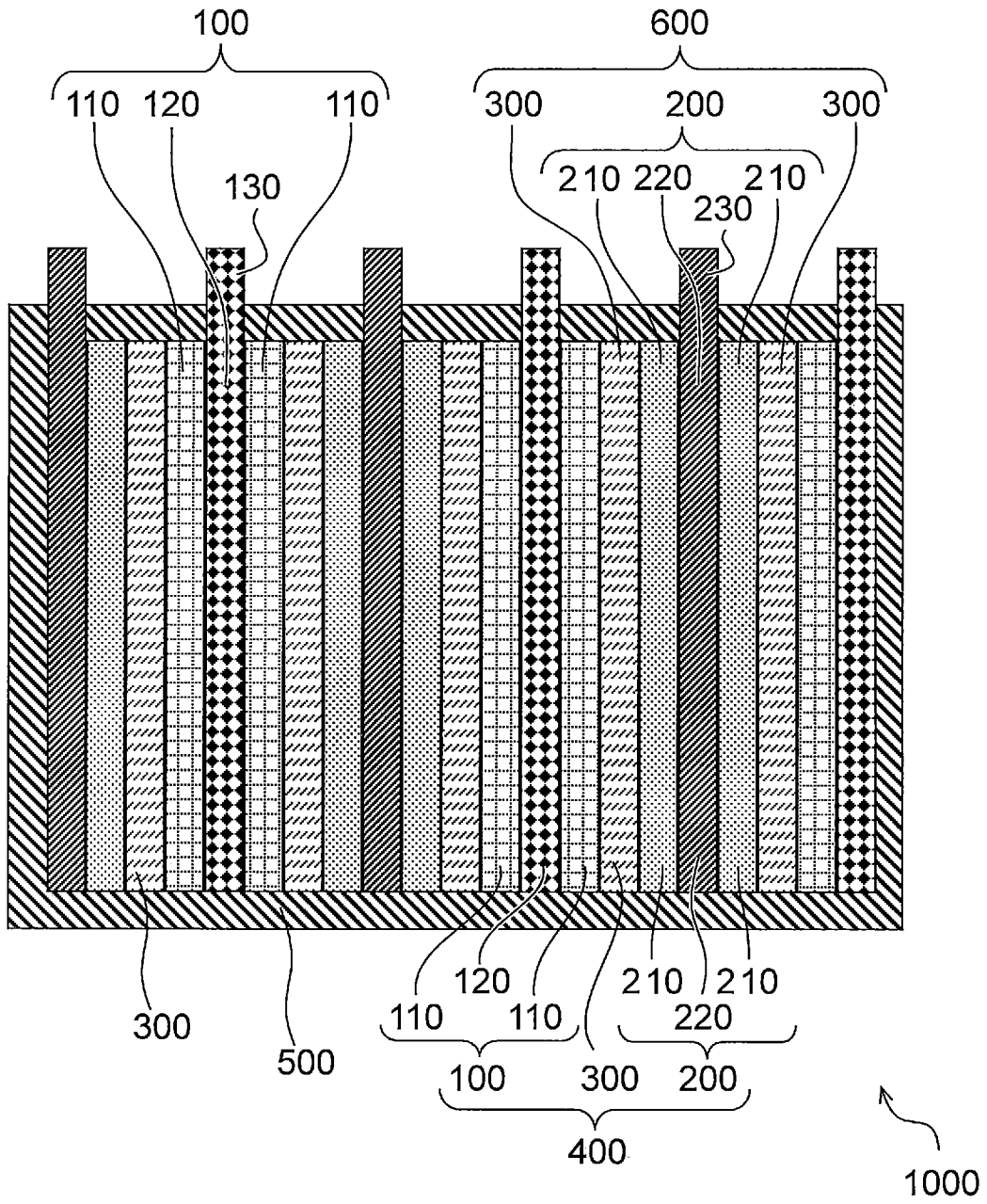
[請求項8]

請求項 1 に記載の負極と、

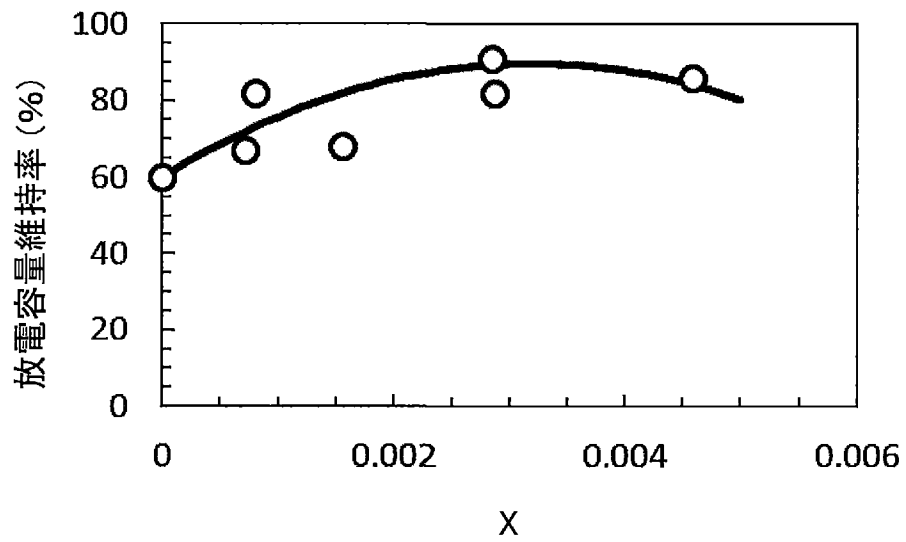
正極と、

前記正極および前記負極の間に形成された絶縁層と、を有する二次電池。

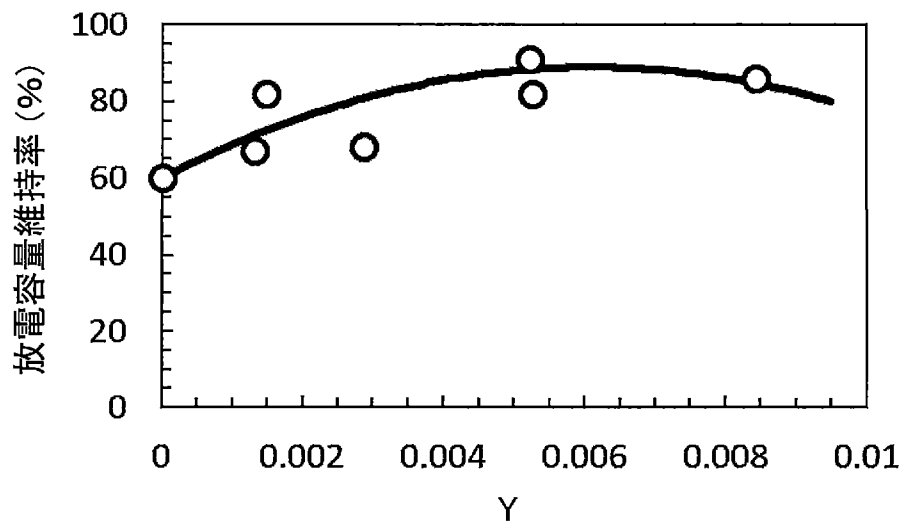
[図1]



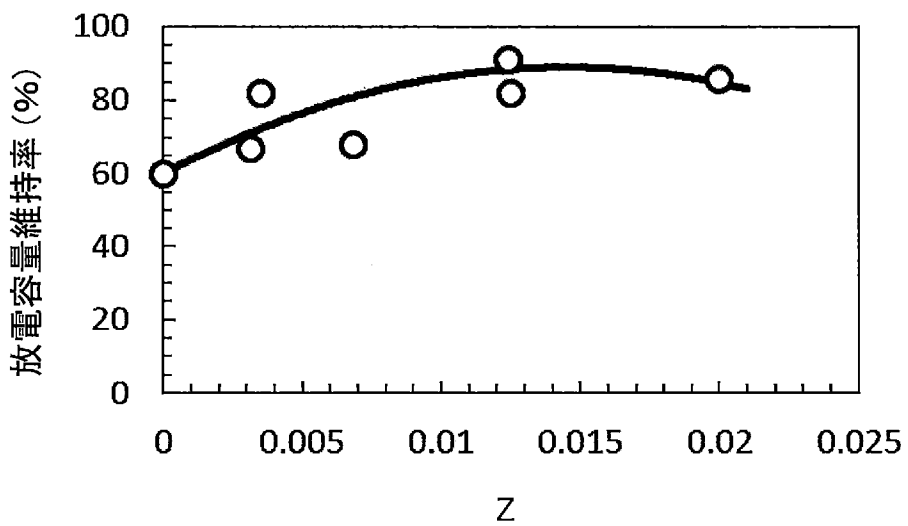
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/021111

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M10/052, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/587, H01M10/0567, H01M10/0569 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-157339 A (JFE CHEMICAL CORPORATION) 15 August 2013, claims, paragraphs [0018], [0021], [0028], [0046]-[0048], [0051], [0060] (Family: none)	1-5, 7-8 6
Y	WO 2017/110661 A1 (HITACHI, LTD.) 29 June 2017, paragraph [0050] (Family: none)	6
Y	WO 2015/163356 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 29 October 2015, paragraph [0159] (Family: none)	6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 22 August 2019 (22.08.2019)		Date of mailing of the international search report 03 September 2019 (03.09.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01M10/052, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/587, H01M10/0567, H01M10/0569</p>															
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2019年														
日本国実用新案登録公報	1996-2019年														
日本国登録実用新案公報	1994-2019年														
<p>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)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2013-157339 A (JFEケミカル株式会社) 2013.08.15, 特許請求の範囲, 段落0018, 0021, 0028, 0046-0048, 0051, 0060 (ファミリーなし)</td> <td>1-5, 7-8 6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2017/110661 A1 (株式会社日立製作所) 2017.06.29, 段落0050 (ファミリーなし)</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2015/163356 A1 (三菱化学株式会社) 2015.10.29, 段落0159 (ファミリーなし)</td> <td>6</td> </tr> </tbody> </table>				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 Y	JP 2013-157339 A (JFEケミカル株式会社) 2013.08.15, 特許請求の範囲, 段落0018, 0021, 0028, 0046-0048, 0051, 0060 (ファミリーなし)	1-5, 7-8 6	Y	WO 2017/110661 A1 (株式会社日立製作所) 2017.06.29, 段落0050 (ファミリーなし)	6	Y	WO 2015/163356 A1 (三菱化学株式会社) 2015.10.29, 段落0159 (ファミリーなし)	6
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 Y	JP 2013-157339 A (JFEケミカル株式会社) 2013.08.15, 特許請求の範囲, 段落0018, 0021, 0028, 0046-0048, 0051, 0060 (ファミリーなし)	1-5, 7-8 6													
Y	WO 2017/110661 A1 (株式会社日立製作所) 2017.06.29, 段落0050 (ファミリーなし)	6													
Y	WO 2015/163356 A1 (三菱化学株式会社) 2015.10.29, 段落0159 (ファミリーなし)	6													
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">22.08.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">03.09.2019</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:60%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 X</td> <td style="width:30%; text-align: center;">3 6 4 1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">渡部 朋也</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3 4 7 7</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	3 6 4 1	渡部 朋也			電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 7				
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	3 6 4 1													
渡部 朋也															
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 7 7														