

【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2区分  
 【発行日】令和5年11月16日(2023.11.16)

【国際公開番号】WO2022/181608  
 【出願番号】特願2023-502435(P2023-502435)

【国際特許分類】

H 0 1 G 1 1 / 2 6 ( 2 0 1 3 . 0 1 )

H 0 1 G 1 1 / 4 2 ( 2 0 1 3 . 0 1 )

H 0 1 G 1 1 / 6 2 ( 2 0 1 3 . 0 1 )

10

【F I】

H 0 1 G 1 1 / 2 6

H 0 1 G 1 1 / 4 2

H 0 1 G 1 1 / 6 2

【手続補正書】

【提出日】令和5年7月21日(2023.7.21)

【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

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極およびリチウムイオン伝導性の電解質を含み、

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体に担持された負極材料層と、を具備し、

前記負極材料層は、リチウムイオンが可逆的にドーピングされる負極活物質を含み、

前記負極活物質は、炭素材料を含み、

前記負極材料層の表層部は、被膜領域を有し、

前記被膜領域に対するX線光電子分光法で測定したO 1 sスペクトルは、束縛エネルギーが530～534 eVの範囲にピークを有し、

30

前記O 1 sスペクトルにおける前記ピークの強度は、測定位置が前記被膜領域の表層から内側に向かうに従って増加する、電気化学デバイス。

【請求項2】

前記被膜領域に対するX線光電子分光法で測定したF 1 sスペクトルは、束縛エネルギーが684.8～685.3 eVの範囲にピークを有し、

前記F 1 sスペクトルにおける前記ピークの強度は、測定位置が前記被膜領域の表層から内側に向かうに従って減少する、請求項1に記載の電気化学デバイス。

【請求項3】

前記O 1 sスペクトルにおける前記ピークの頂点におけるピーク強度Aの前記F 1 sスペクトルにおける前記ピークの頂点におけるピーク強度Bに対する比A/Bは、測定位置が前記被膜領域の表層から内側に向かうに従って増加した後減少し、

40

前記負極材料層の表層部に対するX線光電子分光法で測定したC 1 sスペクトルは、前記比A/Bが極大となる前記被膜領域の表層からの深さでは、前記炭素材料の結合に帰属するピークを実質的有さない、請求項2に記載の電気化学デバイス。

【請求項4】

前記電解質は、イミド系電解質を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気化学デバイス。

【請求項5】

前記イミド系電解質は、フッ素および硫黄を含有するアニオンを含む、請求項4に記載

50

の電気化学デバイス。

【請求項 6】

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体に担持された正極材料層と、を具備し、  
前記正極材料層は、正極活物質として炭素材料を含むとともに、分極性電極層を構成する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 7】

前記正極材料層に含まれる前記炭素材料の比表面積が  $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $2500 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、

前記正極材料層に含まれる前記炭素材料の平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下であり、

前記正極材料層に含まれる前記炭素材料の全細孔容積が  $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上  $1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以下であり、

前記正極材料層に含まれる前記炭素材料の平均細孔径が  $1 \text{ nm}$  以上  $3 \text{ nm}$  以下である、 請求項 6 に記載の電気化学デバイス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

また、 $\text{LiPF}_6$  などのフッ素を含有するリン酸塩を溶解させた電解質を用いる場合、 $\text{LiPF}_6$  は水との反応性が高く、分解され易い。分解により、フッ化水素 (HF) が生成する。生成された HF は、SEI 被膜を崩壊させる。このため、良質な SEI 被膜が形成され難く、デバイスの内部抵抗が高くなり易い。

【手続補正 3】

【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】

本発明の一側面に係る電気化学デバイスは、正極、負極およびリチウムイオン伝導性の電解質を含み、前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体に担持された負極材料層と、を具備する。前記負極材料層は、リチウムイオンが可逆的にドーブされる負極活物質を含み、前記負極活物質は、炭素材料を含み、前記負極材料層の表層部は、被膜領域を有し、前記被膜領域に対する X 線光電子分光法で測定した  $0.1 \text{ s}$  スペクトルは、束縛エネルギーが  $530 \sim 534 \text{ eV}$  の範囲にピークを有し、前記  $0.1 \text{ s}$  スペクトルにおける前記ピークの強度は、測定位置が前記被膜領域の表層から内側に向かうに従って増加する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

本発明の一実施形態に係る電気化学デバイスでは、 $0.1 \text{ s}$  スペクトルにおいて、束縛エネルギーが  $530 \sim 534 \text{ eV}$  の範囲に観測されるピークの強度は、測定位置が被膜領域の表層から内側に向かうに従って増加する。これは、被膜領域内において、炭酸リチウムは、深さ方向において被膜領域の中央部および深部（負極活物質側）に多く存在するように偏って分布しており、被膜領域の表層に存在する炭酸リチウムの量が低減されていることを意味する。これにより、炭酸リチウムを多く含む SEI 被膜が電解液と接触することが規制され、リチウムイオンの移動抵抗を低く維持しながら、SEI 被膜の崩壊が抑制される。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

これに対し、F 1 s スペクトルにおいて、束縛エネルギーが 684.8 ~ 685.3 eV の範囲に観測されるピークの強度は、O 1 s スペクトルにおける上記の炭酸リチウムの結合に帰属されるピークの強度が被膜領域の表層から内側に向かうに従って増加する深さ領域において、測定位置が被膜領域の表層から内側に向かうに従って減少し得る。すなわち、電解液と接触する被膜領域の表層には、フッ化リチウムを多く含む SEI 被膜が形成され得る。フッ化リチウムを多く含む SEI 被膜は電解液に対して安定であり、SEI 被膜は崩壊し難い。また、炭酸リチウムを多く含む SEI 被膜が内側に形成されているため、フッ化リチウムを多く含む SEI 被膜の厚みは薄くてよく、リチウムイオンの移動抵抗の増加は抑制される。

10

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

これに対し、炭酸リチウムを多く含む第 2 層の厚みは、例えば 1 nm 以上であればよく、より長期的な作用を期待する場合は 5 nm 以上とすればよく、より確実な作用を期待する場合は 10 nm 以上としてもよい。ただし、第 2 層の厚さが 50 nm を超えると、第 2 層自体が抵抗成分となり得る。よって、第 2 層の厚さは 50 nm 以下としてもよく、30 nm 以下としてもよい。例えば、1 nm ~ 50 nm である。

20

【手続補正 7】

【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】

負極材料層は、負極活物質を必須成分として含み、任意成分として、導電剤、結着剤などを含む。導電剤としては、カーボンブラック、炭素繊維などが挙げられる。結着剤としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ゴム材料、セルロース誘導体などが挙げられる。

30

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

正極材料層は、正極活物質を必須成分として含み、任意成分として、導電剤、結着剤などを含む。導電剤としては、カーボンブラック、炭素繊維などが挙げられる。結着剤としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ゴム材料、セルロース誘導体などが挙げられる。

40

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

50

## (実施例 1)

## (1) 正極の作製

厚さ 30  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔（正極集電体）を準備した。一方、正極活物質である活性炭（平均粒径 5.5  $\mu\text{m}$ ）88 質量部と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン 6 質量部と、導電剤であるアセチレンブラック 6 質量部とを、水に分散させ、正極合剤スラリーを調製した。得られた正極合剤スラリーをアルミニウム箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥し、圧延して、正極材料層を形成し、正極を得た。正極集電体の長手方向に沿う端部には、幅 10 mm の正極集電体露出部を形成した。

10

20

30

40

50