

(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
2022年8月11日(11.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/168994 A1

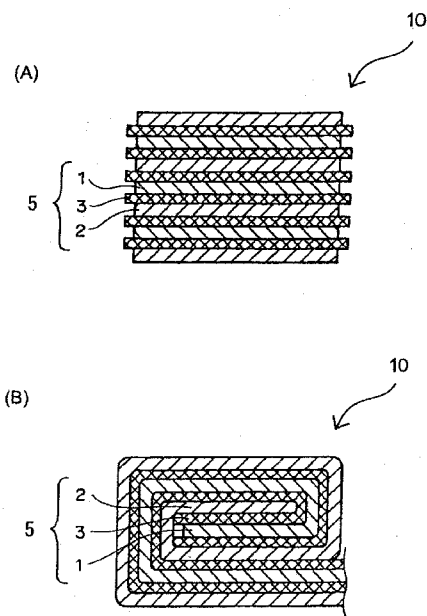
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/005527
- (22) 国際出願日: 2022年2月4日(04.02.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-017583 2021年2月5日(05.02.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 中島 拓哉 (NAKASHIMA, Takuya); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 林 剛司 (HAYASHI, Takeshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 久保田 博信 (KUBOTA, Hironobu); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池

[図1]

図1



(57) Abstract: Provided is a secondary battery including an electrode comprising an electrode active material and another electrode constituent material different from the electrode active material. In such a secondary battery, at least a part of the electrode active material is covered with a coating material, and at least a part of the other electrode constituent material is also covered with a coating material.

(57) 要約: 電極活物質と、その電極活物質以外の他の電極構成材とを含んで成る電極を含む二次電池が提供される。かかる二次電池では、電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われており、他の電極構成材の少なくとも一部も被覆材で覆われている。

[続葉有]



WO 2022/168994 A1

8 番 1 号 梅 田 阪 急 ビ ル オ フ ィ ス タ ワ ー
青 山 特 許 事 務 所 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は二次電池に関する。より具体的にはリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、いわゆる蓄電池ゆえ充電および放電の繰り返しが可能であり、様々な用途に用いられている。例えば、携帯電話、スマートフォンおよびノートパソコンなどのモバイル機器に用いられ、ハイブリッド自動車、電気自動車などの電池パックとして用いられりと広く二次電池が利用されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：国際公開（WO）2017/199891号公報
特許文献2：特開2013-137947号公報
特許文献3：特開2008-16232号公報
特許文献4：特開2008-16236号公報
特許文献5：特開2016-33854号公報
特許文献6：特開2009-152214号公報

非特許文献

- [0004] 非特許文献1：Journal of The Electrochemical Society, 162(8) A1516-A1522 (2015)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本願発明者は、従前の二次電池では克服すべき課題があることに気づき、そのための対策を取る必要性を見出した。具体的には以下の課題があることを本願発明者は見出した。

- [0006] 二次電池は、一般的に、正極、負極および正極と負極との間に配置されたセパレータ、ならびに電解液が外装体に封入された構造を有する。
- [0007] 正極および負極の電極は、電極活物質を含み、なかでも正極は電極活物質として正極活物質粒子を含む。例えば特許文献1～6および非特許文献1には、リチウムイオン二次電池において、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物などの粒子を含むことが開示されている。
- [0008] 正極活物質がリチウム遷移金属複合酸化物などの粒子を含む場合、原料由来の未反応のリチウム化合物が有機溶媒などと反応する虞があったり（特許文献1参照）、かかる原料由来の未反応のリチウム化合物が電解液と反応してガスを発生させる虞があったりする（特許文献2参照）。このような電極活物質を導電助剤などと混合すると電極活物質粒子が破断して粒子の破断面が露出して電極活物質および電解液の劣化反応がもたらされ易い（特許文献3、4参照）。
- [0009] このように電極活物質および電解液の非所望の副反応などに起因して二次電池の安定性が十分でない場合があり得るところ、従前の二次電池では、電極活物質に関連して、サイクル特性などの電池特性が十分でない場合があるといえる（特許文献5、6参照）。
- [0010] 特許文献1～6に記載の発明では、電極活物質粒子、特にその一次粒子の表面を酸化物などの化合物で被覆またはコーティングしているが、二次電池のサイクル特性などの向上の点では依然十分といえず、更なる改善の余地があることが分かった。
- [0011] より具体的には、二次電池において、電極は、通常、電極活物質とともに導電助剤などの電極活物質以外の他の電極構成材を含むことから、このような他の電極構成材も電解液などと反応し、サイクル特性が低下し得る虞があると考えられる。
- [0012] 本願発明はかかる課題に鑑みて為されたものである。即ち、本発明の主たる目的は、より向上したサイクル特性を有する二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本願発明者は、従来技術の延長線上で対応するのではなく、新たな方向で対処することによって上記課題の解決を試みた。その結果、上記主たる目的が達成された二次電池の発明に至った。
- [0014] 本願発明者の研究によって、二次電池の電極に含まれる電極活物質だけでなく、導電助剤などの他の電極構成材も電解質などと反応して、サイクル特性などの電池特性が低下し得る虞があることが分かった。
- [0015] 鋭意研究の結果、本願発明者は、二次電池の電極において、電極活物質だけでなく、電極活物質以外の他の電極構成材の表面に電極活物質と同様の被覆材を付着させるか又は他の電極構成材の表面を被覆材で覆うことで、より向上したサイクル特性が得られることを見出した。
- [0016] 本発明では、電極活物質と、電極活物質以外の他の電極構成材とを含んで成る電極を含む二次電池であって、前記電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われており、前記他の電極構成材の少なくとも一部も前記被覆材で覆われている二次電池が提供される。

発明の効果

- [0017] 本発明では、より向上したサイクル特性を有する二次電池が得られる。
- 尚、本明細書に記載された効果はあくまでも例示であって限定されるものでなく、また、付加的な効果があってもよい。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池において使用することができる電極組立体の断面を模式的に示す（A：平面積層型電極組立体、B：巻回型電極組立体）。
- [図2]図2は、実施例9で作製したコインセルに含まれる正極の正極材層における走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（STEM-EDX）によるマッピング分析（原子マッピング）の結果を示す画像である。
- [図3]図3は、比較例1で作製したコインセルに含まれる正極の正極材層における走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（STEM-EDX）によ

るマッピング分析（原子マッピング）の結果を示す画像である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下では、本発明の一実施形態に係る二次電池を例として挙げて本発明をより詳細に説明する。必要に応じて図面を参照して説明を行うものの、図面における各種の要素は、本発明の理解のために模式的かつ例示的に示したにすぎず、外観および／または寸法比などは実物と異なり得る。

[0020] 本明細書で直接的または間接的に説明される「断面視」は、二次電池を構成する電極組立体および／または電極構成単位または電極構成層の積層方向または重ねる方向に沿って二次電池を切り取った仮想的な断面に基づいている（図1参照）。同様に、本明細書で直接的または間接的に説明される“厚み”の方向は、二次電池を構成する電極材の積層方向に基づいている。例えばボタン形（又はコイン形）などの「板状に厚みを有する二次電池」でいえば、“厚み”の方向は、かかる二次電池の板厚方向に相当する。本明細書で間接的に用いる「平面」とは、かかる厚みの方向に沿って対象物を上側または下側から見た場合の見取図に基づく。

[0021] また、本明細書で直接的または間接的に用いる“上下方向”および“左右方向”は、それぞれ図中における上下方向および左右方向に相当する。特記しない限り、同じ符号または記号は、同じ部材および／または部位または同じ意味内容を示すものとする。ある好適な態様では、鉛直方向下向き（すなわち、重力が働く方向）が「下方向」に相当し、その逆向きが「上方向」に相当すると捉えることができる。

[0022] [二次電池の基本構成]

本明細書でいう「二次電池」は、充電および放電の繰り返しが可能な電池のことを指している。従って、本発明の一実施形態に係る二次電池は、その名称に過度に拘泥されるものでなく、例えば蓄電デバイスなども対象に含まれ得る。

[0023] 本発明の一実施形態に係る二次電池は、例えば、正極、負極及びセパレータを含む電極構成単位または電極構成層が積層されて成る電極組立体を有し

て成る。例えば図1 (A) および (B) には電極組立体10を例示している。図示されるように、正極1と負極2とはセパレータ3を介して積み重なって電極構成単位5 (又は電極ユニット) を成してよい。かかる電極構成単位5が少なくとも1つ以上積層して電極組立体10が構成されていてよい。

[0024] 例えば図1 (A) では、電極構成単位5が巻回されずに平面状に積層した平面積層型構造を有している。

[0025] 例えば図1 (B) では、電極構成単位5が巻回状に巻かれた巻回型積層構造を有している。つまり、図1 (B) では、正極1、負極2および正極と負極との間に配置されたセパレータ3を含む電極構成単位5 (又は電極ユニット) をロール状に巻回した巻回型構造を有してよい。尚、図1 (B) は、電極組立体の巻回型積層構造を例示するに過ぎず、図1 (B) に示す断面を「上方向」または「下方向」にして電極組立体を外装体内に配置してよい。

[0026] 電極組立体の構造として平面積層型構造または巻回型構造はあくまでも例示である。つまり、電極組立体の構造は必ずしも平面積層型構造または巻回型構造に限定されず、例えば、電極組立体は、正極、セパレータおよび負極を長いフィルム上に積層してから折りたたんだ、いわゆるスタック・アンド・フォールディング型構造など他の構造を有していてもよい。

[0027] 本開示の二次電池では、このような電極組立体が電解質 (例えば非水電解質) と共に外装体に封入されていてよい。例えば、電極組立体が液体の電解質 (例えば電解液であって、ある態様では有機溶媒などを含む電解液) と共に外装体に封入されていてよい。

[0028] 正極は、少なくとも電極材層として正極材層および必要に応じて正極集電体から構成されている。正極材層には電極活物質として正極活物質が含まれている。正極には正極集電体が存在していてよいし、存在していなくてもよい。正極に正極集電体が存在する場合、正極では正極集電体の少なくとも片面に正極材層が設けられてよい。例えば、電極組立体における複数の正極は、それぞれ、正極集電体の両面に正極材層が設けられているものでよいし、

あるいは、正極集電体の片面にのみ正極材層が設けられているものでもよい。正極集電体は、例えば箔形態を有してよい。より具体的には、金属箔から正極集電体が構成されていてよい。

[0029] 負極は、少なくとも電極材層として負極材層および必要に応じて負極集電体から構成されている。負極材層には電極活物質として負極活物質が含まれている。負極には負極集電体が存在していてよいし、存在していなくてもよい。負極に負極集電体が存在する場合、負極では負極集電体の少なくとも片面に負極材層が設けられてよい。例えば、電極組立体における複数の負極は、それぞれ、負極集電体の両面に負極材層が設けられているものでよいし、あるいは、負極集電体の片面にのみ負極材層が設けられているものでもよい。負極集電体は、例えば箔形態を有してよい。より具体的には、金属箔から負極集電体が構成されていてよい。

[0030] 正極材層および負極材層に含まれ得る電極活物質、即ち、正極活物質および負極活物質は、それぞれ、二次電池において電子の受け渡しに直接関与し得る物質であり、充放電、すなわち充電および放電などの電池反応を担う正極および負極の主物質である。

[0031] より具体的には、「正極材層に含まれ得る正極活物質」および「負極材層に含まれ得る負極活物質」に起因して電解質にイオンがもたらされ得る。かかるイオンが正極と負極との間で移動して電子の受け渡しが行われて充放電がなされ得る。

[0032] 正極材層および負極材層は特にリチウムイオンを吸蔵放出可能な層であってよい。つまり、本発明の一実施形態に係る二次電池は、例えば、非水電解質を介してリチウムイオンが正極と負極との間で移動して電池の充放電が行われ得る非水電解質二次電池となっていてよい。

[0033] 充放電にリチウムイオンが関与する場合、本発明の一実施形態に係る二次電池は、いわゆる“リチウムイオン電池”に相当し得る。リチウムイオン電池は、正極および負極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な層を有する。

[0034] 正極材層の正極活物質は、具体的には、正極活物質のより小さい粒子（以

下、「一次粒子」と称する)が集合および/または凝集して成るより大きな粒子(以下、「二次粒子」とも称する)を含むように構成されていてよい。二次粒子の平均粒径は、特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、または $3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下などであってよい。

[0035] 本開示において平均粒径の値は、例えば粒度分布計によって決定できる。また、粒径は、例えば画像解析などによっても決定することもできる。かかる場合、任意の10箇所における粒径の測定値の平均値を平均粒径の値として採用してよい。

[0036] 正極は、その正極材層にバインダーを含んでいてよい。あくまでも例示にすぎないが、正極活物質の粒子同士の接触を含む場合、そのより十分な接触および/または形状保持などのためにバインダーを正極材層は含んでいてもよい。また、正極は、その正極材層に導電助剤などの導電性材料(例えば導電性粒子、好ましくは断面視にて粒子形状を有する導電性粒子など)が含まれていてよい。例えば、電池反応を推進し得る電子の伝達をより円滑にするために導電助剤が正極材層に含まれていてよい。

[0037] 負極材層の負極活物質は、具体的には、負極活物質のより小さい粒子(一次粒子)が集合および/または凝集して成るより大きな粒子(二次粒子)を含むように構成されていてよい。かかる二次粒子の平均粒径は、特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、または $3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下などであってよい。

[0038] 負極は、その負極材層にバインダーを含んでいてよい。あくまでも例示にすぎないが、負極活物質の粒子同士の接触を含む場合、そのより十分な接触および/または形状保持などのためにバインダーを負極材層は含んでいてもよい。また、負極は、その負極材層に導電助剤などの導電性材料(例えば導電性粒子、好ましくは断面視にて粒子形状を有する導電性粒子など)が含まれていてよい。例えば、電池反応を推進し得る電子の伝達をより円滑にするために導電助剤が負極材層に含まれていてよい。

- [0039] このように、複数の成分が含有されて成る形態ゆえ、正極材層および負極材層などの電極材層は、それぞれ“正極合材層”および“負極合材層”などと称することができる。
- [0040] 正極活物質は、例えば、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であってよい。かかる観点でいえば、正極活物質は、例えば、リチウム含有金属化合物またはリチウム含有酸化物（リチウム含有複合酸化物など）であってよい。より具体的には、正極活物質は、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄から成る群から選択される少なくとも1種の遷移金属とを含むリチウム金属化合物またはリチウム遷移金属複合酸化物であってよい。
- [0041] つまり、本発明の一実施形態に係る二次電池の正極材層においては、そのようなリチウム金属化合物またはリチウム遷移金属複合酸化物が正極活物質として含まれていてよい。例えば、正極活物質は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、または、それらの遷移金属の一部を別の金属で置き換えたものであってよい。
- [0042] このような正極活物質は、単独種として含まれてよいものの、二種以上が組み合わされて含まれていてもよい。
- [0043] 正極材層における正極活物質の含有量は、特に制限なく、正極材層の全重量に対して（換言すると正極材層を100重量%として）、60重量%以上100重量%未満、60重量%以上98重量%以下、70重量%以上98重量%以下、例えば85重量%以上98重量%以下などであってもよい。
- [0044] 正極材層に含まれ得るバインダーは、特に制限されない。正極材層のバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体およびポリテトラフルオロエチレンなどから成る群から選択される少なくとも1種を挙げるることができる。
- [0045] 正極材層におけるバインダーの含有量は、正極材層の全重量に対して（換言すると正極材層を100重量%として）、例えば1重量%以上20重量%以下、1重量%以上10重量%以下、1重量%以上8重量%以下、1重量%

以上5重量%以下、または1重量%以上3重量%以下などであってよい。

[0046] 正極材層に含まれ得る導電助剤は、特に制限されない。例えば、正極材層の導電助剤としては、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよび/またはアセチレンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛および/または人造黒鉛などの黒鉛、カーボンナノチューブおよび/または気相成長炭素繊維等のチューブ状・繊維状炭素、銅、ニッケル、アルミニウムおよび/または銀等の金属粉末、ならびに/または、ポリフェニレンおよび/またはポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマーを挙げることができる。

[0047] 正極材層における導電助剤の含有量は、正極材層の全重量に対して（換言すると正極材層を100重量%とすると）、例えば1重量%以上であってよい。正極材層における導電助剤の含有量は、正極材層を100重量%とすると、例えば1重量%以上20重量%以下、1重量%以上10重量%以下、1重量%以上8重量%以下または1重量%以上5重量%以下などであってよい。

[0048] 正極材層の厚みは、特に制限されない。例えば、正極材層の厚み寸法は、1 μm 以上300 μm 以下であってよく、5 μm 以上200 μm 以下であってよい。正極材層の厚み寸法は二次電池内部での厚みであり、任意の10箇所における測定値の平均値を採用してよい。

[0049] 負極活物質は、リチウムイオンの吸蔵放出に資する物質であってよい。かかる観点でいえば、負極活物質は、例えば、各種の炭素材料、酸化物、および/または、リチウム合金、金属リチウムなどであってよい。

[0050] 負極活物質の各種の炭素材料としては、黒鉛（より具体的には天然黒鉛および/もしくは人造黒鉛など）、ハードカーボン、ソフトカーボン、ならびに/またはダイヤモンド状炭素などを挙げることができる。例えば、特に黒鉛は電子伝導性が高く、負極集電体との接着性が優れる。

[0051] 負極活物質の酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛および酸化リチウムなどから成る群から選択される少なくとも1

種を挙げることができる。このような酸化物は、その構造形態としてアモルファスとなっていてよい。結晶粒界または欠陥といった不均一性に起因する劣化が引き起こされにくくなるからである。

[0052] 負極活物質のリチウム合金は、リチウムと合金形成され得る金属との合金であればよい。例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Znおよび/またはLaなどの金属とリチウムとの2元、3元またはそれ以上の合金であってよい。このような合金は、例えば、その構造形態としてアモルファスとなっていてよい。結晶粒界または欠陥といった不均一性に起因する劣化が引き起こされにくくなるからである。

[0053] 負極材層における負極活物質の含有量は、特に制限なく、負極材層の全重量に対して（換言すると負極材層を100重量%として）、60重量%以上100重量%未満、60重量%以上98重量%以下、70重量%以上98重量%以下、例えば85重量%以上98重量%以下などであってもよい。

[0054] 負極材層に含まれ得るバインダーは、特に制限されない。負極材層のバインダーとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド系樹脂およびポリアミドイミド系樹脂から成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

[0055] 負極材層におけるバインダーの含有量は、負極材層の全重量に対して（換言すると負極材層を100重量%として）、例えば1重量%以上20重量%以下、好ましくは1重量%以上10重量%以下、より好ましくは1重量%以上8重量%以下、1重量%以上5重量%以下、または1重量%以上3重量%以下などであってよい。

[0056] 負極材層に含まれ得る導電助剤は、特に制限されない。例えば、負極材層の導電助剤としては、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよび/またはアセチレンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛および/または人造黒鉛などの黒鉛、カーボンナノチューブおよび/または気相成長炭素繊維等のチューブ状・繊維状炭素、銅

、ニッケル、アルミニウムおよび／または銀等の金属粉末、ならびに／または、ポリフェニレンおよび／またはポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマーを挙げることができる。

[0057] 負極材層における導電助剤の含有量は、負極材層の全重量に対して（換言すると負極材層を100重量%とすると）、例えば1重量%以上であってよい。負極材層における導電助剤の含有量は、負極材層を100重量%とすると、例えば1重量%以上20重量%以下、1重量%以上10重量%以下、1重量%以上8重量%以下または1重量%以上5重量%以下などであってよい。

[0058] 負極材層の寸法は、特に制限されない。例えば、負極材層の寸法は、1 μ m以上300 μ m以下であってよく、5 μ m以上200 μ m以下であってよい。負極材層の厚み寸法は二次電池内部での厚みであり、任意の10箇所における測定値の平均値を採用してよい。

[0059] 正極および負極に用いられ得る正極集電体および負極集電体は、電池反応に起因して電極活物質で発生した電子を集めたり供給したりすることができる部材である。このような集電体は、シート状の金属部材であってよく、多孔または穿孔の形態を有してよい。例えば、集電体は、金属箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、および／またはプレート等であってよい。

[0060] 正極に用いられ得る正極集電体は、アルミニウム、ステンレス鋼およびニッケル等から成る群から選択される少なくとも1種を含んだ金属箔から成るものであってよい。あくまでも一例であるが、正極集電体はアルミニウム箔であってよい。

[0061] 負極に用いられ得る負極集電体は、銅、ステンレス鋼およびニッケル等から成る群から選択される少なくとも1種を含んだ金属箔から成るものであってよい。あくまでも一例であるが、負極集電体は銅箔であってよい。

[0062] 本開示において、ステンレス鋼とは、例えば、「JIS G 0203 鉄鋼用語」に規定されている通り、クロムまたはクロムとニッケルとを含有さ

せた合金鋼をいう。

- [0063] 正極集電体および負極集電体の厚みは、特に制限されない。例えば、正極集電体および負極集電体の厚み寸法は、それぞれ、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $70\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。正極集電体および負極集電体の厚み寸法は、二次電池内部における厚みであり、任意の10箇所における測定値の平均値を採用してよい。
- [0064] 正極および負極に用いられ得るセパレータは、正極と負極との接触による短絡防止および／または電解質保持などの観点から設けられ得る部材である。換言すれば、セパレータは、正極と負極との間の電子的接触を防止しつつ、イオンを通過させることができる部材であるといえる。
- [0065] 例えば、セパレータは、多孔性または微多孔性の絶縁性部材であり、その小さい厚みに起因して、膜形態を有してよい。あくまでも例示にすぎないが、ポリオレフィン製の微多孔膜がセパレータとして用いられてよい。
- [0066] セパレータとして用いられ得る微多孔膜は、例えば、ポリオレフィンとしてポリエチレン（PE）のみ又はポリプロピレン（PP）のみを含んだものであってよい。更にいえば、セパレータは、“PE製の微多孔膜”と“PP製の微多孔膜”とから構成され得る積層体であってもよい。セパレータの表面が無機粒子コート層および／または接着層等により覆われていてもよい。セパレータの表面が接着性を有していてもよい。
- [0067] セパレータの厚みは、特に制限されない。例えば、セパレータの厚み寸法は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、例えば $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。セパレータの厚み寸法は二次電池内部での厚み（特に正極と負極との間での厚み）であり、任意の10箇所における測定値の平均値を採用してよい。
- [0068] 本発明において、セパレータは、その名称によって特に拘泥されるべきでなく、同様の機能を有し得る固体電解質、ゲル状電解質、および／または、絶縁性の無機粒子などであってもよい。
- [0069] 正極は、例えば、正極活物質と、必要に応じてバインダーと、必要に応じ

て導電助剤とを分散媒（例えば有機溶媒などの媒体）に混合して調製された正極層スラリーを正極集電体に塗布し、乾燥させた後、乾燥塗膜をロールプレス機等で圧延することによって得ることができる。

負極は、例えば、負極活物質と、必要に応じてバインダーと、必要に応じて導電助剤とを分散媒（例えば有機溶媒などの媒体）に混合して調製された負極層スラリーを負極集電体に塗布し、乾燥させた後、乾燥塗膜をロールプレス機等で圧延することによって得ることができる。

[0070] 本発明の一実施形態に係る二次電池では、例えば、正極、負極およびセパレータを含む電極構成単位または電極構成層を含んで成る電極組立体が電解質と共に外装体に封入されていてよい。電解質は電極（正極および／または負極）から放出され得る金属イオンの移動を助力できる。電解質は有機電解質および／または有機溶媒などを含む“非水系”の電解質であってよい。あるいは別法にて、電解質は水を含む“水系”の電解質であってもよい。

[0071] 正極および負極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な層を有する場合、電解質は、有機電解質および／または有機溶媒などを含む“非水系”の電解質（以下、「非水電解質」と称する）であってよい。すなわち、電解質が非水電解質となっていてよい。電解質では電極（正極および／または負極）から放出され得る金属イオンが存在することになり、それゆえ、電解質は電池反応における金属イオンの移動を助力できる。

[0072] 本発明の一実施形態に係る二次電池は、電解質として、“非水系”の溶媒と、溶質とを含む“非水系”の電解質が用いられた非水電解質二次電池であってよい。電解質は液体状またはゲル状などの形態を有していてよい（なお、本開示では“液体状”の非水電解質を「非水電解質液」と称することもできる）。

[0073] 非水電解質は、非水系の溶媒と溶質とを含む電解質であってよい。具体的な非水電解質の溶媒としては、少なくともカーボネートを含んで成るものであってよい。かかるカーボネートは、環状カーボネート類および／または鎖状カーボネート類であってよい。

- [0074] 特に制限されるわけではないが、環状カーボネート類としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）およびビニレンカーボネート（VC）から成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。
- [0075] 鎖状カーボネート類としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジプロピルカーボネート（DPC）から成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。
- [0076] あくまでも例示にすぎないが、本発明の1つの好適な実施形態では、非水電解質の溶媒として、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組合せが用いられてよい。例えばエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との混合物、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との混合物などを用いてよい。
- 非水電解質の溶質としては、特に制限されないが、例えばLiPF₆および／またはLiBF₄などのLi塩などが用いられてよい。
- [0077] 本開示の二次電池においては、正極、負極、および正極と負極との間に配置され得るセパレータから電極組立体を構成できる。本開示において電極組立体はいかなる構造を有していてもよい。例えば、電極組立体は、積層型構造（例えば平面積層型構造）、巻回型構造（例えばジェリーロール構造）、またはスタック・アンド・フォールディング型構造を有してよい。
- [0078] 二次電池の外装体は、例えば、正極、負極およびセパレータを含む電極構成単位または電極構成層が積層されて成る電極組立体を収納する又は包み込むことができる部材である。
- [0079] 外装体は、特に限定されず、例えば、フレキシブルパウチ（軟質袋体）であってよいし、またはハードケース（硬質筐体）であってよい。
- [0080] 外装体がフレキシブルパウチである場合、フレキシブルパウチは、通常、ラミネートフィルムから形成され得る。例えば、周縁部をヒートシールすることによって封止が達成され得る。ラミネートフィルムは、金属箔と、ポリ

マーフィルムとを積層した多層フィルム構造を有するものであってよい。具体的には、外層ポリマーフィルム／金属箔／内層ポリマーフィルムからなる3層構造のものが例示される。外層ポリマーフィルムは水分等の透過および／または接触等による金属箔の損傷を防止に資するものであり、ポリアミドおよび／またはポリエステル等のポリマーが好適に使用できる。金属箔は水分および／またはガスの透過防止に資するためのものである。銅、アルミニウムおよび／またはステンレス鋼等から成る箔が好適に使用できる。内層ポリマーフィルムは、内部に収納する電解質から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に熔融封口させるのに資するものである。ポリオレフィン（例えばポリプロピレン）または酸変性ポリオレフィンなどが好適に使用できる。フレキシブルパウチにおいてラミネートフィルムの厚さは特に限定されず、例えば1 μm 以上1 mm以下の寸法であってよい。

[0081] 外装体がハードケースである場合、ハードケースは、通常、金属板から形成され得る。例えば、周縁部をレーザー照射することによって、封止が達成され得る。金属板は、アルミニウム、ニッケル、鉄、銅および／またはステンレス鋼等の金属材料を含んで成るものであってよい。金属板の厚さは特に限定されず、例えば1 μm 以上1 mm以下であってよい。外装体がハードケースである場合、外装体は、例えば第1外装体と第2外装体の2パーツ構成を有してよい。

[0082] ある好適な態様では、外装体は、非ラミネート構成の金属板から成る金属外装体となっていてよい。

[0083] 本発明において、上記で説明した二次電池の基本構成は、必要に応じて適宜変更または改変されてよい。

[0084] [本開示の二次電池の特徴]

本開示の二次電池は、電極活物質と、電極活物質以外の他の電極構成材とを含んで成る電極（以下、「本開示の電極」と称す場合もある）を有する二次電池に関する。本開示に係る電極では、電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われていると共に、他の電極構成材の少なくとも一部も被覆材で覆

われている。

- [0085] 本開示において「電極活物質」は、電極材層に含まれているところ、電極構成材に相当する。かかる電極活物質は、正極活物質であっても、負極活物質であってもよい。二次電池の電極組立体の正極は、その電極構成材として、正極活物質を含んでいる（例えば、正極材層には正極活物質粒子が含まれている）。二次電池の電極組立体の負極は、その電極構成材として、負極活物質を含んでいる（例えば、負極材層には負極活物質粒子が含まれている）。具体的な正極活物質および負極活物質については、それぞれ上記で説明した正極活物質および負極活物質を特に制限なく使用され得る。
- [0086] 電極活物質は、上記の通り、例えばリチウムイオン電池などの二次電池の電極組立体の電極に含まれ得る物質である。電極組立体は、少なくとも正極、負極及びセパレータを含む電極構成単位または電極構成層が少なくとも1つ以上積層されて成る構造を有する。電極組立体は、例えば面積層型電極組立体（図1（A）参照）および巻回型電極組立体（図1（B）参照）のいずれであってもよい。
- [0087] 正極活物質粒子および負極活物質粒子の各々の平均一次粒径は特に限定されず、例えば、リチウムイオン二次電池に含まれる電極活物質粒子の平均一次粒径と同じ又は同様であってよい。例示しておくとして、正極活物質粒子および負極活物質粒子の各々の平均一次粒径は、それぞれ、例えば0.1 μm 以上1 μm 以下であってよい。
- [0088] 本開示において「電極活物質以外の他の電極構成材」とは、電極（より具体的には電極材層）に含まれ得る物質または材料のうち、電極活物質を除いた物質または材料を意味する（以下、単に「他の電極構成材」と称す場合もある）。本開示における他の電極構成材としては、1またはそれよりも多くの種類の物質または材料が電極（特に電極材層）に含まれていてよい。
- [0089] 他の電極構成材は、例えば導電助剤である。導電助剤は、上述の通り、電池反応を推進できる電子の伝達をより円滑にすべく電極に含まれ得る電極構成材に相当する。ここで、電極材層に電極活物質と共に含まれる導電助剤は

、例えば電解液および／または有機溶媒などと反応してガスを発生する虞があり、サイクル特性を低下させ得る虞があることを本願発明者は見出している。特定の理論に拘束されるわけではないが、本開示においては、そのような導電助剤が電極活物質と共に被覆材で覆われることで二次電池にて望ましくない副反応（特にガス発生）が抑制され得、サイクル特性などの電池特性がより向上し得る。

[0090] 導電助剤は、その形態に特に制限はない。例えば、導電助剤は、電極材層の断面視において、複数個の形態を有して電極材層に含まれてよい。また、電極材層の断面視において、粒子状および／または繊維状を成すように導電助剤が含まれていてもよい。これにつき、導電助剤は、その原料として粉末形態で用いられるものであってもよい。電極材層において電極活物質と共に含まれる導電助剤は、カーボンブラック、黒鉛、チューブ状・繊維状炭素、金属粒子、および導電性ポリマーから成る群から選択される少なくとも1種であってよい。より具体的には、カーボンブラックは、例えば、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラックおよびアセチレンブラックから成る群から選択される少なくとも1種であってよい。黒鉛は、天然黒鉛および人造黒鉛から成る群から選択される少なくとも1種であってよい。金属粒子は、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀から成る群から選択される少なくとも1種の金属を含んで成る粒子であってよい。導電性ポリマーは、ポリフェニレンおよびポリフェニレン誘導体などから選択される少なくとも1種のポリマーであってよい。

[0091] ある好適な態様において、電極の導電助剤（すなわち電極材層に含まれる導電性材料）はカーボンブラックである。つまり、電極において、他の電極構成材としてカーボンブラックが含まれ、電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われていると共に、カーボンブラックの少なくとも一部も被覆材で覆われていてよい。より具体的な例でいうと、例えば正極において、他の電極構成材としてカーボンブラック粒子が含まれ、正極活物質粒子の少なくとも一部が被覆材で覆われると共に、カーボンブラック粒子の少なくとも一部

も被覆材で覆われていてよい。電極材層において、2種の互いに異なる粒子が同一の被覆材で覆われていてよいといえる。

[0092] ある好適な態様において、導電性材料は、粒状の形態（特に断面視において粒子状の形態）を有していてよい。かかる場合、導電性材料の平均一次粒径は特に限定されず、例えば0.01 μm 以上0.1 μm 以下程度であってよい。

[0093] 「電極活物質」および「他の電極構成材」に関する平均粒径（即ち、上述の平均一次粒径および後述する二次粒子に関する平均粒径）は、例えば、画像に基づいて判断されてよい。例えば電極組立体の断面視を光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡で観察し、無作為に選んだ10個の粒子を測長して算出される平均値を用いてよい。そのような顕微鏡画像において、各粒子の一方の端部から他方の端部に線を引き、最大長さとなる2点間の距離を粒径としてよい。

[0094] 「被覆材」は、電極活物質の少なくとも一部、特に電極活物質粒子（一次粒子）の表面の少なくとも一部を覆う又はそのような電極活物質の少なくとも一部に化学的および／または物理的に付着する材料または層などのことを少なくとも意味している（以下、それらを総括的に「被覆層」と称す場合もある）。被覆材は、電極活物質とは異なる物質または材質を全体として有して成る。

[0095] 本開示では、「被覆材」は、電極活物質だけでなく、他の電極構成材の少なくとも一部を覆う（特に他の電極構成材の粒子の表面の少なくとも一部を覆う）又はそのような他の電極構成材の少なくとも一部に化学的および／または物理的に付着する材料または層のことも意味している。被覆材は、他の電極構成材とは異なる物質または材質を全体として有して成る。つまり、本開示において、被覆材は、電極活物質のみならず他の電極構成材とも異なる物質または材質を好ましく有している。

[0096] 電極活物質の少なくとも一部および他の電極構成材の少なくとも一部を被覆材で「覆う」とは、被覆材によって電極活物質および他の電極構成材の双

方が部分的または全体的にコーティングされていること、ならびに／または、電極活物質および他の電極構成材に被覆材が部分的または全体的に付着していること等の態様を含む。さらにいえば、ある態様において、被覆材は、必ずしも電極活物質および／または他の電極構成材の外部にのみ存在するものではない。例えば、製法などの何某らの要因に起因して、被覆材またはその成分などが電極活物質および／または他の電極構成材の内部にも付加的または代替的に存在するような態様であってもよい（例えば、そのような“内部”は、電極活物質が二次粒子の形態を有する場合、当該二次粒子の内側の領域とみなしてよい）。

[0097] 本開示では、電極活物質および他の電極構成材の両方が被覆材で覆われることによって、相乗的な効果として、二次電池においてサイクル特性などの電池特性を向上させることができたり、および／または、二次電池の化学的安定性の向上を図ることができたりする。例えば、電極活物質および他の電極構成材の両方が被覆材で覆われることで、非所望の副反応を抑制することができ（好ましくは、電池使用に際して不都合なガスの発生を抑制して）、サイクル特性などの電池特性を効率的におよび／または所望に向上させることができる。

[0098] このように、本開示の電極は、上述の有利な効果が奏されることになるように、電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われ、なおかつ他の電極構成材の少なくとも一部も被覆材で覆われている点で特徴を有する。ある1つの態様では、例えば電極材層の断面視にて、被覆材が電極活物質および他の電極構成材の双方に跨るように設けられていてよい。

[0099] 本開示の電極では、電極活物質を覆う被覆材と他の電極構成材を覆う被覆材とが実質的に同じであってよい。換言すれば、電極活物質を覆う被覆材と他の電極構成材を覆う被覆材とが実質的に互いに同じ材質を有していてよい。このように同じ又は実質的に同じであると、サイクル特性などの電池特性を向上させる効果もたらされ易くなる。本開示において被覆材が「実質的に同じ」とは、電極活物質を覆う被覆材と、他の電極構成材を覆う被覆材と

が、同じ被覆原料に由来する同じ元素を少なくとも1つ含むことを意味する。例えば、STEM-EDX（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）-エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer）によって、電極活物質を覆う被覆材と、他の電極構成材を覆う被覆材とが互いに同じ又は実質的に同じ材質を有していることを確認できる。

[0100] 本開示において被覆材は、層形態を有してよい。つまり、被覆材が電極活物質および/または他の電極構成材上で膜形態を成すものであってよい。ここで、本開示の被覆材を構成する元素は、層形態または膜形態に資するものであってよい。例えば、被覆材は、金属原子と酸素原子との結合を含んだ化合物または酸化物から成る層・膜の形成に関係し得る元素を含んでいてよい。

つまり、電極材層に含まれる被覆材は、例えば、金属原子と酸素原子との互いの結合を含む化合物（以下では「金属-酸素結合を含む化合物」とも称する）または金属酸化物を形成できる元素を含んで成っていてよい。端的に言えば、ある好適な態様において、被覆材は、金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物を含んで成っている。

[0101] 金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物を含んで成る被覆材は、電極活物質および他の電極構成材の両方を部分的または全体的に覆い易くなる。また、金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物は、電極において、非所望の副反応を抑制し易い。例えば、金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物は、電極において、望ましくないガスの発生を抑制し易く、サイクル特性などの電池特性の向上に寄与し易い。そして、被覆材の金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物は、サイクル特性のなかでも以下にて詳説するサイクル抵抗劣化率の増加の抑制効果とサイクル維持率の向上効果とをより首尾よく両立させ易い。

[0102] 尚、本開示において、「金属-酸素結合を含む化合物」と「金属酸化物」とは、互いに互換的に使用され得るものである。よって、ある態様では、「

金属-酸素結合を含む化合物」は金属酸化物に相当し得、あるいは、金属酸化物が「金属-酸素結合を含む化合物」に相当し得る。

[0103] 本開示において被覆材は、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si) およびタングステン (W) から成る群から選択される少なくとも1種を含んでいてよい。これらの元素は、電極における電池反応に関するイオンの移動を不都合に阻害しない元素として作用し易い。また、被覆材がこれらの元素を含むことでサイクル抵抗劣化率の増加の抑制効果とサイクル維持率の向上効果とがより両立し易くなる。

[0104] ある好適な態様では、被覆材が少なくともホウ素を含んで成る。つまり、被覆材の材質が、ホウ素元素を少なくとも含んで成る材質となっていてよい。かかる場合、電池特性の向上効果がより好適なものとなり得る。特に、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上とを両立できる効果が顕在化し易くなる。

[0105] また、ある好適な態様では、被覆材が少なくともケイ素を含んで成る。つまり、被覆材の材質がケイ素元素を少なくとも含んで成る材質となっていてよい。かかる場合、電池特性の向上効果がより好適なものとなり得る。特に、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上とを両立できる効果が顕在化し易くなる。

[0106] ホウ素 (B)、ケイ素 (Si) およびタングステン (W) から成る群から選択される元素は、酸素 (O) 元素とともに被覆材の金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物に関与するものであってよい。例えば、被覆材において、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si) およびタングステン (W) から成る群から選択される元素は酸素 (O) 元素とともに金属-酸素結合又は酸化物を構成していてよい。尚、本開示において、酸素 (O) 元素を含む物質または化合物 (特に、「金属-酸素結合を含む化合物」) を酸化物と称してよく、それらを同義に捉えてよい)。本開示では、ホウ素 (B) やケイ素 (Si) を金属とみなす場合がある。従って、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si) およびタングステン (W) から成る群から選択される元素は、酸素 (O) 元素とと

もに金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物を形成し得る。

- [0107] 本開示において被覆材は、リチウム (Li) を含んでいてよい。リチウムは、電極での電池反応に関するイオンの移動、特にリチウムイオンの移動を不都合に阻害しない元素として作用し易い。また、被覆材がリチウムを含むことでサイクル抵抗劣化率の増加の抑制効果とサイクル維持率の向上効果とをより両立させ易くなる。
- [0108] リチウム (Li) 元素は、酸素 (O) 元素とともに被覆材の金属-酸素結合を含む化合物または酸化物に関与するものであってよい。例えば、被覆材において、リチウム (Li) 元素は酸素 (O) 元素とともに金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物を構成してよい。本開示において、リチウム (Li) 元素は、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si) およびタングステン (W) から成る群から選択される少なくとも1種の元素および酸素元素 (O) とともに金属-酸素結合を含む化合物または酸化物を形成してよい。
- [0109] 尚、被覆材に含まれ得るリチウム (Li) は、以下にて詳説する被覆原料に由来するものであってよく、および/または、電極活物質やその不純物や未反応物などに由来するものであってもよい。
- [0110] 本開示に係る発明では、被覆材は上記以外の元素を含んでいてもよい。例えば、炭素 (C) および/または水素 (H) などの元素を被覆材が含んでいてもよい。
- [0111] 本開示において「被覆材」を形成できる原料物質または原材料を「被覆原料」と称する。「被覆原料」は、上記の元素、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si)、タングステン (W)、リチウム (Li)、酸素 (O)、炭素 (C) および水素 (H) からなる群から選択される元素を少なくとも1つ含んでいてよい。
- [0112] 本開示の電極において、電極活物質は、複数の一次粒子が集合および/または凝集した二次粒子から構成されていてよい。電極活物質が二次粒子の形態を含む場合、電極活物質 (二次粒子) の内部または内側にも被覆材を配置し易くなる。つまり、本開示に係る正極および/または負極 (特に、正極材

層および／または負極材層)において、二次粒子の形態を有する電極活物質の内部または内側に被覆材が存在していてよい。このように被覆材が電極活物質の内部・内側に存在すると、電池特性がより向上し易くなる。特に、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上とを両立できる効果がより顕在化し易くなる。

[0113] より具体的にいえば、電極活物質（二次粒子）の空隙および／または一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子同士の粒界の少なくとも一部に被覆材が存在していてよい。本開示において「空隙」は、二次粒子においてその外輪郭よりも内側に存在し得る隙間または間隙などと捉えることもできる（例えば、ある態様では、一次粒子同士の間が存在する領域を“空隙”とみなしてもよい）。

[0114] 特に二次粒子の形態を有する電極活物質の空隙において露出している一次粒子の表面の少なくとも一部および一次粒子同士の粒界の少なくとも一部に被覆材が存在していてよい。例えば、断面視にて、被覆材を介して、隣接する電極活物質の粒子同士が互い連続的に配置されていてよい。

[0115] 電極活物質（二次粒子）の空隙および／または一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子同士の粒界の少なくとも一部に被覆材が存在すると、二次電池のサイクル特性が向上し易くなる。つまり、ガス発生などの望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上との双方がもたらされ易くなる。

[0116] 電極活物質は細孔を有するものであってもよい。これにつき、電極活物質の一次粒子および／または二次粒子が細孔を有していてよい。例えば、二次粒子の形態を有する電極活物質の空隙が細孔形態となっていてよい。電極活物質の細孔は、いわゆるミクロ孔（またはマイクロ孔）、メソ孔およびマクロ孔の少なくとも1つの範疇に入る孔形態を有していてよい。例えば、電極活物質が例えばメソ孔（例えば2 nm～50 nmの孔サイズ）を有し、そのようなメソ孔を有する電極活物質に被覆材が設けられていてよい。ある好適な態様では、二次粒子の形態を有する電極活物質がメソ孔（例えば2 nm～

50 nm)などの細孔を有してよく、その場合、二次粒子の形態を有する電極活物質の内部または内側に被覆材が配置され易くなる。例えば、電極活物質（二次粒子）の内部または内側の空隙および／または一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子同士の粒界の少なくとも一部に被覆材が配置され易くなる。かかるメソ孔などの細孔は、例えば吸脱着等温線によって確認できる。

[0117] 本開示の電極において、他の電極構成材は、複数の一次粒子が集合および／または凝集した二次粒子から構成されていてよい。他の電極構成材が二次粒子の形態を含む場合、他の電極構成材（二次粒子）の内部または内側にも被覆材が配置され易くなる。

[0118] より具体的には、他の電極構成材（二次粒子）の空隙および／または一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子同士の粒界の少なくとも一部においても被覆材を存在させることができる。

[0119] 他の電極構成材の内部または内側に被覆材が存在すると、二次電池の電池特性が向上し易くなる。例えば、二次粒子の形態を有する他の電極構成材の内部または内側に被覆材が存在する場合、ガス発生などの望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上との双方がもたらされ易くなる。

[0120] 他の電極構成材は細孔形態を有するものであってもよい。これにつき、他の電極構成材の一次粒子および／または二次粒子が細孔を有してよい。例えば、二次粒子の形態を有する他の電極構成材の空隙が細孔形態となっていてよい。他の電極構成材の細孔は、いわゆるミクロ孔（またはマイクロ孔）、メソ孔およびマクロ孔の少なくとも1つの範疇に入る孔形態を有してよい。例えば、他の電極構成材が例えばメソ孔を有し、そのようなメソ孔を有する他の電極構成材に被覆材が設けられていてよい。ある好適な態様では、二次粒子の形態を有する他の電極構成材が、メソ孔（例えば2 nm～50 nm）など細孔を有してよい。かかる場合、二次粒子の形態を有する他の電極構成材の内部または内側に被覆材が配置され易くなる。例えば、他

の電極構成材（二次粒子）の内部または内側に空隙および／または一次粒子の表面の少なくとも一部および／または一次粒子同士の粒界の少なくとも一部に被覆材が配置され易くなる。このような他の電極構成材におけるメソ孔などの細孔は、上記と同様に吸脱着等温線によって確認できる。

[0121] 被覆材は、電極の電極材層100重量%に対して（換言すると電極材層の全重量に対して）、例えば0.01重量%以上であってよい。電極材層における被覆材の含有量は、例えば、0.01重量%以上5.0重量%以下、0.05重量%以上5.0重量%以下、0.05重量%以上2.0重量%以下、0.05重量%以上1.5重量%以下、0.05重量%以上1.2重量%以下、0.05重量%以上1.0重量%以下、0.05重量%以上0.5重量%以下、0.1重量%以上1.2重量%以下、0.1重量%以上1.0重量%以下、または0.1重量%以上0.5重量%以下であってよい（電極材層の全重量基準）。また、ある態様では、電極材層における被覆材の含有量は、例えば、0.3重量%以上1.2重量%以下、0.3重量%以上1.1重量%以下、0.3重量%以上1.0重量%以下、0.4重量%以上1.2重量%以下、0.4重量%以上1.1重量%以下、0.4重量%以上1.0重量%以下、0.5重量%以上1.2重量%以下、0.5重量%以上1.1重量%以下、0.5重量%以上1.0重量%以下であってもよい（電極材層の全重量基準）。つまり、そのような付着量もしくは被覆量となるように電極材層に被覆材が含まれていてよい。

[0122] 本開示において「電極材層」とは、電極活物質および他の電極構成材を含んで成る電極の層のことを少なくとも意味し、より具体的には正極材層および負極材層をそれぞれ意味する。電極組立体に正極材層が複数設けられている場合、その少なくとも1つの層について正極活物質および他の電極構成材（例えば正極導電性粒子などの正極導電助剤）の双方が被覆材で覆われていてよい。ある1つの好適な態様において、少なくとも1つの正極材層は、正極活物質が全体的に又は全て被覆材で覆われると共に、他の電極構成材もまた全体的に又

は全て被覆材で覆われる箇所または領域を有してよい。同様に、電極組立体に負極材層が複数設けられている場合、その少なくとも1つの層について負極活物質および他の電極構成材（例えば負極導電性粒子などの負極導電助剤）の双方が被覆材で覆われていてよい。ある1つの好適な態様において、少なくとも1つの負極材層は、負極活物質が全体的に又は全て被覆材で覆われると共に、他の電極構成材もまた全体的に又は全て被覆材で覆われる箇所または領域を有してよい。

[0123] 電極材層における被覆材の割合または付着量もしくは被覆量（換言すると電極活物質および他の電極構成材への被覆材の付着量もしくは被覆量）は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy）などの測定方法を用いて定量化できる。

[0124] また、電極活物質および他の電極構成材への被覆材の付着は、例えば、STEM-EDX（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）-エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer））によって確認できる。

[0125] これらにつき、より具体的に説明しておく。まず、STEM-EDXでは、前処理として、FIB（収束イオンビーム）法によって、電極材層の薄片を削り出す。かかる削り出しは、当業者に知られるいずれの手法を用いてよい。次いで、取り出した薄片に対してSTEM-EDX測定を用いてマッピング分析を行うことによって、「電極活物質の少なくとも一部および他の電極構成材の少なくとも一部が被覆材で覆われている」ことを確認できる。

また、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法を用いた被覆材の定量化は、まず前処理として、電極材層を溶解処理に付す。かかる溶解処理は、当業者に知られるいずれの手法を用いることができる。次いで、溶解処理で得られた極材サンプルをICP発光分光分析法に付すことによって被覆材の定量化できる。

[0126] 上記の範囲内の付着量または被覆量で被覆材が含まれていると、サイクル

特性などの電池特性が向上し易くなる。例えば、ガス発生などの望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上との双方がもたらされ易くなる。

[0127] 電極材層における他の電極構成材の含有量は、特に制限はなく、電極材層の全重量に対して（換言すると電極材層を100重量%として）、例えば2重量%以上40重量%以下、2重量%以上30重量%以下、または2重量%以上15重量%以下などであってよい。

[0128] 電極材層が導電助剤などの他の電極構成材を含む場合、導電助剤を含む他の電極構成材の割合は、特に制限なく、電極材層の全重量に対して（換言すると電極材層を100重量%として）、例えば1重量%以上32重量%以下、1重量%以上30重量%以下、1重量%以上20重量%以下、1重量%以上10重量%以下、1重量%以上7重量%以下、または1重量%以上5重量%以下などであってよい。例えば、電極材層における導電助剤自体の含有量が、上記の重量%の範囲となっていてよい。

[0129] 本開示の二次電池は、リチウムイオン電池であってよい。つまり、ある好適な態様では、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極および負極が電極として設けられている。

[0130] リチウムイオン電池では、負極として金属リチウムおよび／または黒鉛などが使用されてよいところ、上述の被覆材で覆われた電極活物質および他の電極構成材を含む電極が正極となっていてよい。つまり、ある好適な態様では、被覆材が設けられている電極が正極に相当し、正極活物質の少なくとも一部が当該被覆材で覆われていると共に、当該正極における他の電極構成材の少なくとも一部も被覆材で覆われている。正極で望ましくない副反応が生じ易いので（電池使用時に望ましくないガス発生が正極で生じ易いので）、サイクル特性などの電池特性を向上させ易くなる効果が顕在化し易くなる。なお、正極は電極活物質（正極活物質）としてリチウム含有金属化合物またはリチウム遷移金属複合酸化物を含むことが好ましい。サイクル特性などの電池特性を向上させ易くなる効果が同様に顕在化し易くなるからである。

[0131] (被覆材の形成)

被覆材の形成に資する「被覆原料」について詳説する。被覆原料は、電極活物質および他の電極構成材の双方に接触させることで、これら電極活物質および他の電極構成材の双方に被覆材・被覆層を形成できる材料である。

[0132] 被覆原料は、例えば、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si)、タングステン (W)、リチウム (Li)、酸素 (O)、炭素 (C) および水素 (H) からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含んでよい。ある好適な態様では、被覆原料は、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si)、タングステン (W) およびリチウム (Li) からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含み、好ましくはホウ素 (B)、ケイ素 (Si) およびタングステン (W) からなる群から選択される少なくとも1種の元素、ならびに/または、リチウム (Li) 元素を含んでいる。このような元素を含む被覆原料は電極活物質および他の電極構成材の両方とより首尾よく接触し易い。例えば、上記元素を含むことで、金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物などを含んだ材質を有する被覆材が電極活物質および他の電極構成材の双方に跨るように好適に形成され易くなる。

[0133] 被覆原料は、少なくともホウ素 (B) を含む被覆原料 (以下、「ホウ素系被覆原料」とも称する) であってよい。ホウ素系被覆原料は、金属-酸素結合を含む化合物または酸化物 (すなわち、元素としてホウ素 (B) とともに酸素 (O) および水素 (H) を含む化合物、または、元素としてホウ素 (B) とともに酸素 (O) を含む化合物) などであってよい。具体的なホウ素系被覆原料としては、ホウ酸、例えばメタホウ酸 (HBO_2)、オルトホウ酸 (H_3BO_3)、四ホウ酸 (塩) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてホウ素 (B) とともに酸素 (O) および水素 (H) を含む化合物、ならびに/または、酸化ホウ素 (B_2O_3) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてホウ素 (B) とともに酸素 (O) を含む化合物を挙げることができる。このようなホウ素系被覆原料は市販のものを用いることができる。ただし、ホウ素系被覆原料は、必ずしも上記に限定されるものでは

ない。

溶媒への溶解性が高く、プロセスの簡便性の点などをより重要視するならば、ホウ酸、例えばオルトホウ酸 (H_3BO_3) を被覆原料として使用することが好ましい。

ホウ素系被覆原料は、主にホウ素 (B) を含む被覆材または被覆層を形成できる。例えば、ホウ素系被覆原料は、電極活物質および他の電極構成材の表面において、電極活物質に由来するリチウムや未反応のリチウム金属やリチウム化合物 (LiOH など) などと反応してホウ素 (B) を含む被覆材または被覆層を形成できる。より具体的には、リチウム (Li) およびホウ素 (B) を含むリチウムホウ素化合物、例えばリチウムホウ素酸化物 (LiBO_2 、 Li_3BO_3 など) が形成され得る。

[0134] 被覆原料は、少なくともケイ素 (Si) を含む被覆原料 (以下、「ケイ素系被覆原料」とも称する) であってもよい。ケイ素系被覆原料は、金属-酸素結合を含む化合物または酸化物 (すなわち、元素としてケイ素 (Si) とともに酸素 (O) および水素 (H) を含む化合物、または、元素としてケイ素 (Si) とともに酸素 (O) を含む化合物) などであってもよい。具体的なケイ素系被覆原料としては、例えば、二酸化ケイ素 (SiO_2) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてケイ素 (Si) とともに酸素 (O) を含む化合物、ならびに/または、ケイ酸、例えばオルトケイ酸 (H_4SiO_4)、メタケイ酸 (H_2SiO_3)、メタニケイ酸 ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてケイ素 (Si) とともに酸素 (O) および水素 (H) を含む化合物などを挙げることができる。このような二酸化ケイ素、オルトケイ酸、メタケイ酸およびメタニケイ酸などは市販のものを用いることができる。なお、ケイ素系被覆原料は、必ずしもこれらに限定されるものではない。

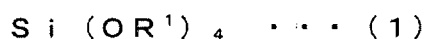
ケイ素系被覆原料は、例えばシリコンコーティングまたはシリカ膜などのケイ素 (Si) を含む被覆材または被覆層を好適に形成できる。

[0135] なお、本開示に係るケイ素系被覆原料として、例えば、1分子中にケイ素

(Si) -炭素(C)の結合を全く含まないケイ素化合物(以下、「第1ケイ素化合物」と称する)、および/または、1分子中にケイ素(Si) -炭素(C)の結合を1以上含むケイ素化合物(以下、「第2ケイ素化合物」と称する)をそれぞれ独立に又は組み合わせて使用してもよい。

[0136] Si-C結合を含まない「第1ケイ素化合物」は、例えば、以下の一般式(1)で表される化合物またはそれらの混合物であってよい。

[0137] [化1]



[0138] 式(1)中、4つのR¹は、それぞれ独立して、炭素原子数1~15のアルキル基であってよい。サイクル特性のさらなる向上の観点から、4つのR¹は、それぞれ独立して、炭素原子数1~10のアルキル基であることが好ましく、例えば、炭素原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3、または1~2のアルキル基であってよい。このようなアルキル基を、より具体的に例示しておく、メチル基、エチル基、n-プロピル、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。

[0139] このようなSi-C結合を含まない「第1ケイ素化合物」が用いられる場合、本開示に係る電極では「Si-C結合を含まない第1ケイ素」を含んだ被覆材がもたらされる。Si-C結合を含まない「第1ケイ素化合物」としては、例えば、テトラメトキシシラン(TMOS)および/またはテトラエトキシシラン(TEOS)などを挙げるができる。一般式(1)で表される化合物は、市販品として入手することができるし、または公知の方法により製造することもできる。例えば、TMOSおよびTEOSは市販品として東京化成工業社製のものを入手できる。

本開示において、このようなケイ素系被覆原料(第1ケイ素化合物)は、「第1ケイ素アルコキシド」と称することもできる。また、Si-C結合を含まないことから「無機系ケイ素アルコキシド」と称することもできる。

なお、上述の「Si-C結合を含まない第1ケイ素」を含んで成る被覆材は、好ましくは、上記の一般式(1)で表される分子構造または分子部位を少なくとも有して成る。

[0140] 一方、Si-C結合を含む「第2ケイ素化合物」は、例えば、以下の一般式(2A)で表される化合物、またはこれらの混合物であってよい。

[0141] [化2A]



[0142] 式(2A)中、3つの R^{21} および3つの R^{22} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~15のアルキル基であってよい。サイクル特性のさらなる向上の観点から、3つの R^{21} および3つの R^{22} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~10のアルキル基であることが好ましく、例えば、炭素原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3、または1~2のアルキル基であってよい。このようなアルキル基を、より具体的に例示しておく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。3つの R^{21} および3つの R^{22} は、それぞれ独立して、相互に異なる基であってよいし、あるいは、同じ基であってよい。式(2A)中、 R^2 は、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基であってよく、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは炭素原子数1~10の2価の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数2~8の2価の炭化水素基である。 R^2 としての2価の炭化水素基は、2価飽和脂肪族炭化水素基(例えばアルキレン基)であってよいし、または2価不飽和脂肪族炭化水素基(例えばアルケニレン基)であってよい。 R^2 としての2価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点から、好ましくは2価飽和脂肪族炭化水素基(特にアルキレン基)である。 R^2 としての2価の飽和脂肪族炭化水素基(特にアルキレン基)としては、例えば、 $-(CH_2)_p-$ (式中、 p は1~10であることが好ましく、例えば2~8、2~7、または2~6の整数である)で

表される炭化水素基を挙げることができる。

[0143] このようなSi-C結合を含む「第2ケイ素化合物」として、例えば、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン(BTMSE)、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTESE)、および/または1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(BTMSH)などを挙げることができる。一般式(2A)で表される化合物は、市販品として入手することができるし、または公知の方法により製造することもできる。例えば、BTMSE、BTESEおよびBTMSHなどは市販品として東京化成工業社製のものを入手できる。

[0144] また、Si-C結合を含む「第2ケイ素化合物」は、例えば、以下の一般式(2B)で表される化合物、またはこれらの混合物であってもよい。

[0145] [化2B]



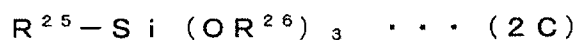
[0146] 式(2B)中、2つの R^{23} および2つの R^{24} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~15のアルキル基であってよい。サイクル特性のさらなる向上の観点から、2つの R^{23} および2つの R^{24} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~10のアルキル基であることが好ましく、例えば、炭素原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3、または1~2のアルキル基であってよい。このようなアルキル基を、より具体的に例示しておく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。2つの R^{23} および2つの R^{24} は、それぞれ独立して、相互に異なる基であってよいし、あるいは、同じ基であってもよい。

[0147] このようなSi-C結合を含む「第2ケイ素化合物」としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン(DMDMS)を挙げることができる。一般式(2B)で表される化合物は、市販品として入手することができるし、または公知の方法により製造することもできる。例えば、DMDMSは市販品とし

て東京化成工業社製のものを入手できる。

[0148] また、Si-C結合を含む「第2ケイ素化合物」は、例えば、以下の一般式(2C)で表される化合物、またはこれらの混合物であってもよい。

[0149] [化2C]



[0150] 式(2C)中、 R^{26} は、炭素原子数1~15のアルキル基であってよい。サイクル特性のさらなる向上の観点から、 R^{26} は、炭素原子数1~10のアルキル基であることが好ましく、例えば、炭素原子数1~8、1~7、1~6、1~5、1~4、1~3、または1~2のアルキル基であってよい。このようなアルキル基を、より具体的に例示しておく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。3つの R^{26} の全ては、それぞれ独立して、上記アルキル基から選択され、互いに全てが異なる又はそのうちの2つが異なってもよい。あるいは、全ての R^{26} は、上記アルキル基から選択された相互に同じ基であってもよい。式(2C)中、 R^{25} は、炭素原子数5~30の1価の炭化水素基であってよい。サイクル特性のさらなる向上の観点から、 R^{25} は、炭素原子数5~24の1価の炭化水素基であることが好ましく、例えば、炭素原子数5~20、炭素原子数5~15、炭素原子数5~10、炭素原子数5~9、炭素原子数5~8、炭素原子数5~7、または炭素原子数5~6の1価の炭化水素基である。 R^{25} としての1価の炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基(例えばアルキル基)であってもよいし、または不飽和脂肪族炭化水素基(例えばアルケニル基)であってもよい。 R^{25} としての1価の炭化水素基は、サイクル特性のさらなる向上の観点をより重視すると、好ましくは飽和脂肪族炭化水素基(特にアルキル基)である。 R^{25} としての1価の飽和脂肪族炭化水素基(特にアルキル基)を、より具体的に例示しておく、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ

ル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。

[0151] このようなSi-C結合を含む「第2ケイ素化合物」としては、例えば、ヘキシルトリメトキシシラン（HTMS）を挙げることができる。一般式（2C）で表される化合物は、市販品として入手することができるし、または公知の方法により製造することもできる。例えば、HTMSは市販品として東京化成工業社製のものを入手できる。

[0152] 上記のようなSi-C結合を含む「第2ケイ素化合物」の場合、本開示に係る電極では「Si-C結合を含む第2ケイ素」を含んだ被覆材がもたらされる。なお、Si-C結合を含む「第2ケイ素化合物」は、「第2ケイ素アルコキシド」と称することもできる。また、Si-C結合を含むことから「有機系ケイ素アルコキシド」と称することもできる。

なお、上述の「Si-C結合を含む第2ケイ素」を含んで成る被覆材は、好ましくは、上記の一般式（2A）～（2C）で表される分子構造または分子部位の少なくとも1種を有して成る。

[0153] ケイ素系被覆原料として、第1ケイ素化合物と第2ケイ素化合物とが組み合わせられて使用されてもよい。つまり、ある好適な態様では、被覆材が「Si-C結合を含まない第1ケイ素」と「Si-C結合を含む第2ケイ素」とを含んで成っている。本開示において、被覆材は、無機系ケイ素アルコキシドと有機系ケイ素アルコキシドとが好適に組み合わせられた無機有機ハイブリッドケイ素系の被覆材となっていてよいといえる。このような無機有機ハイブリッドケイ素系の被覆材の場合、二次電池としてサイクル特性などの電池特性がより向上し易くなる。例えば、被覆材が第1ケイ素と第2ケイ素とを含んで成る二次電池では、ガス発生などの望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上とがもたらされ易くなる。また付加的又は別法にて、被覆材が第1ケイ素と第2ケイ素とを含むと、電極活物質および／または他の電極構成材の二次粒

子の内部にも被覆材または被覆層がより首尾よく配置され易くなる場合があり、上記の有利な効果がより顕在化し易くなる。

なお、「Si-C結合を含まない第1ケイ素」と「Si-C結合を含む第2ケイ素」とを含んで成る被覆材は、好ましくは、上記の一般式(1)で表される分子構造または分子部位と、上記の一般式(2A)~(2C)で表される分子構造または分子部位の少なくとも1種とを有して成る。別の切り口で表現すれば、「Si-C結合を含まない第1ケイ素」と「Si-C結合を含む第2ケイ素」とを含んで成る被覆材は、ある好適な態様において、Si-C結合部位とSi-O結合部位とが含まれた(好ましくはそれらがランダムに配置されるように含まれた)被覆材となっていてよい。なお、このような被覆材(例えば、「Si-C結合を含まない第1ケイ素」と「Si-C結合を含む第2ケイ素」とを含んで成る被覆材)は、上記の仕込み原料から把握または確認できる他、本開示の内容を特に限定するわけではないものの核磁気共鳴(NMR)分光法および/またはTOF-SIMSによる構成材料の組成特定などによっても確認できる。

[0154] 第1ケイ素化合物と第2ケイ素化合物との組合せとしては、少なくとも第1ケイ素化合物がテトラエトキシシラン(TEOS)となる組合せが好ましい。つまり、第1ケイ素および第2ケイ素を含む被覆材は、少なくともTEOSに基づくものが好ましい。二次電池において、サイクル特性の向上効果が顕在化し易くなるからである。

例えば、第1ケイ素化合物と第2ケイ素化合物との組合せとしては、テトラエトキシシラン(TEOS)と1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTESE)との組合せ、テトラエトキシシラン(TEOS)とジメチルジメトキシシラン(DMDMS)との組合せ、テトラエトキシシラン(TEOS)とヘキシルトリメトキシシラン(HTMS)との組合せ、テトラエトキシシラン(TEOS)と1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(BTMSH)との組合せ、および/または、テトラエトキシシラン(TEOS)と1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン(BTMSE)との組合せ

を挙げることができる。

[0155] 第1ケイ素化合物と第2ケイ素化合物とを組み合わせ使用する場合、その配合比に特に制限はない。第1ケイ素化合物／第2ケイ素化合物の重量比は、例えば、1／99～99／1の範囲内であればよい。

[0156] 被覆原料は、少なくともタングステン (W) を含む被覆原料（以下、「タングステン系被覆原料」とも称する）であってもよい。タングステン系被覆原料は、金属-酸素結合を含む化合物または酸化物（すなわち、元素としてタングステン (W) とともに酸素 (O) および水素 (H) を含む化合物、または、元素としてタングステン (W) とともに酸素 (O) を含む化合物）などであってもよい。具体的なタングステン系被覆原料としては、例えば、三酸化タングステン (WO_3) および／またはタングステン酸 (H_2WO_4) などを挙げることができる（ただし、タングステン系被覆原料は、必ずしもこれに限定されるものではない）。このようなタングステン系被覆原料が使用されると、電極活物質および他の電極構成材に関して、サイクル特性などの電池特性の向上がもたらされ易い。例えば、被覆材にタングステンが含まれる場合、二次電池において、ガスの発生などの望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上とがもたらされ易くなる。

[0157] 被覆原料は、リチウム (Li) を含む被覆原料（以下、「リチウム系被覆原料」とも称する）であってもよい。リチウム系被覆原料は、金属-酸素結合を含む化合物または酸化物（すなわち、元素としてリチウム (Li) とともに酸素 (O) および水素 (H) を含む化合物、または、元素としてリチウム (Li) とともに酸素 (O) を含む化合物）などであってもよい。具体的なリチウム系被覆原料としては、リチウム含有ホウ素化合物、例えば、メタホウ酸リチウム ($BLiO_2$)、四ホウ酸リチウム ($Li_2B_4O_7$)、三ホウ酸リチウム (LiB_3O_5) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてリチウム (Li) とともにホウ素 (B) および酸素 (O) を含む化合物や、リチウム含有ケイ素化合物、例えば、ポリケイ酸リチウム (Li_2Si_5

O₁₁)、メタケイ酸リチウム (Li₂SiO₃)、オルトケイ酸リチウム (Li₄SiO₄) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてリチウム (Li) とともにケイ素 (Si) および酸素 (O) を含む化合物、ならびに/または、リチウム含有タングステン化合物、例えば、タングステン酸リチウム (Li₂WO₄) などの金属-酸素結合を含む化合物もしくは元素としてリチウム (Li) とともにタングステン (W) および酸素 (O) を含む化合物などを挙げるができる (ただし、リチウム系被覆原料は、必ずしもこれらに限定されるものではない)。

- [0158] リチウム系被覆原料のうちリチウム含有ホウ素化合物は、リチウム (Li) およびホウ素 (B) を含むリチウムホウ素化合物、例えばリチウムホウ素酸化物 (LiBO₂ および/または Li₃BO₃ など) を含む被覆材を形成できる。
- [0159] リチウム系被覆原料のうちリチウム含有ケイ素化合物は、リチウム (Li) を含むケイ素膜として被覆材を形成できる。
- [0160] リチウム含有タングステン化合物は、リチウムタングステン酸化物などを含む被覆材を形成できる。
- [0161] このようなリチウム系被覆原料が使用されると、電極活物質および他の電極構成材の被覆がより好適になり得、サイクル特性などの電池特性の向上がもたらされ易い。例えば、被覆材にリチウムが含まれる場合、二次電池において、ガス発生などの望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上とがもたらされ易くなる。
- [0162] 尚、上記の「ホウ素系被覆原料」、「ケイ素系被覆原料」および「タングステン系被覆原料」が元素としてリチウム (Li) を含む場合もあるが、そのような化合物はいずれも「リチウム系被覆原料」に分類されるものとして規定され得る。このような事項についていえば、本開示にて、被覆材または被覆原料などに関連する“ホウ素系”、“ケイ素系”、“タングステン系”および“リチウム系”などは、それらのうちの一方が他方にも該当するなど

、互いにオーバーラップするものとして解釈してもよい。

[0163] 本開示において、被覆原料は、電極の電極材層100重量%に対して（換言すると電極材層の全重量に対して）、例えば、0.05重量%以上5.0重量%以下、0.05重量%以上2.0重量%以下、0.05重量%以上1.5重量%以下、0.05重量%以上1.2重量%以下、0.05重量%以上1.0重量%以下、0.05重量%以上0.5重量%以下、0.1重量%以上1.2重量%以下、0.1重量%以上1.0重量%以下、または0.1重量%以上0.5重量%以下などの割合となるように使用することができる。上記の範囲内であると、電極活物質および他の電極構成材の両方を被覆する被覆材が首尾よく形成され易くなる。また、電極活物質および／または他の電極構成材の二次粒子の内部または内側に被覆材または被覆層が形成され易くもなる。本開示では被覆材または被覆層の一部が被覆原料から構成されていてもよい。つまり、本開示においては被覆材または被覆層の少なくとも一部が被覆原料から成るものであってよい。

[0164] 本開示において、被覆原料は、あくまでも例示であり、上記で例示したものに必ずしも本発明が限定されるものではない。

[0165] （電極活物質および他の電極構成材の被覆処理）

電極活物質および他の電極構成材を被覆材で覆う方法に特に制限はない。ある好適な態様では、上記の被覆原料と、電極活物質および他の電極構成材とを接触させることで電極活物質および他の電極構成材の双方に対して被覆材または被覆層を形成できる。

[0166] 被覆原料と、電極活物質および他の電極構成材とを接触させるに際しては次の（1）～（3）を行ってよい。

例えば、（1）必要に応じて被覆原料を溶媒に溶解させて被覆溶液を調製し、（2）この被覆溶液に電極活物質および他の電極構成材を添加および混合して攪拌し、（3）必要に応じて加熱乾燥によって溶媒を除去する。これにより、電極活物質の少なくとも一部および他の電極構成材の少なくとも一部を被覆材で覆うことができる。

つまり、このような接触処理を通じて電極活物質および他の電極構成材が共に被覆材で覆われた電極材層を得ることができる。

[0167] (1) 被覆原料を溶媒に溶解させて被覆溶液を調製する工程

被覆溶液を調製するための溶媒は、上記の被覆原料を溶解することができるれば特に制限はない。添加の順序、温度および／または攪拌時間などにも特に制限はない。また、被覆溶液における被覆原料の濃度にも特に制限はない。

尚、この工程(1)の被覆溶液の調製工程は任意の工程であり省略してもよい。例えば、被覆原料が電極活物質および他の電極構成材と直接接触させることができるのであれば溶媒を使用する必要がないので工程(1)を省略してよい。

[0168] (2) 被覆溶液に電極活物質および他の電極構成材を添加および混合して攪拌する工程

上記工程(1)で調製した被覆溶液に電極活物質および他の電極構成材を添加して混合して攪拌する。添加の順序、温度および／または攪拌時間などに特に制限はない。

電極活物質および他の電極構成材は、それぞれ粒状体、すなわち一次粒子の粉末の形態を有するものであってよい。

電極活物質の一次粒子の粒径(平均一次粒径)に特に制限はないが、例えば0.1 μm以上1 μm以下である。

他の電極構成材の一次粒子の粒径(平均一次粒径)に特に制限はないが、例えば0.01 μm以上0.1 μm以下である。

尚、このような一次粒子の粒径(平均一次粒径)は、電子顕微鏡(SEM、TEM、STEMなど)の写真から確認できる。

[0169] (3) 加熱乾燥により溶媒を除去する工程

上記工程(2)で調製した混合液を加熱して溶媒を除去することで乾燥させ、被覆原料から形成された被覆材によって被覆された電極活物質および他の電極構成材の二次粒子の粉末を得ることができる。加熱温度および／また

は加熱時間などに特に制限はない。尚、この工程（3）の乾燥工程は任意の工程であり省略してもよい。

[0170] 上記の被覆処理では、電極活物質と他の電極構成材とを同時に被覆処理しているが、電極活物質および他の電極構成材はそれぞれ独立して別々に被覆処理してもよい。

[0171] （二次電池の製造方法）

本開示の二次電池は被覆材で被覆された電極活物質および他の電極構成材を使用することを除いて従来公知の製造方法に基づいて製造できる。

より具体的には、電極の電極材層を形成するためのスラリーにおいて、被覆材で被覆された電極活物質および他の電極構成材を利用することで従来と同様に電極を作製することができる。

被覆材で被覆された電極活物質および他の電極構成材は、正極および負極のいずれに対しても使用できる。本開示の効果がより顕在化する点でいえば、被覆材で被覆された電極活物質および他の電極構成材は、正極に対して適用されることが好ましい。換言すれば、正極（より具体的にはその正極材層）が被覆材で被覆された電極活物質および他の電極構成材を有する二次電池では、サイクル特性などの電池特性を向上させ易くなる効果が顕在化し易い。例えばリチウムイオン電池の場合では、正極において望ましくない副反応が生じ易く（特に電池使用時においてガスが相対的に発生し易いといえ）、サイクル特性などの電池特性が低下する傾向にあるからである。

[0172] （電池特性）

本開示の二次電池は、特に、少なくとも一部が被覆材で被覆された電極活物質および他の電極構成材が含まれており、所望の特性がもたらされ得る。例えばサイクル特性などの電池特性が向上し得る。より具体的には、電極での望ましくない副反応が抑制され易くなり、ひいては、サイクル抵抗劣化率の増加抑制とサイクル維持率の向上との双方がもたらされ易い。

[0173] 充電および放電を繰り返すことができる二次電池のサイクル特性としては、特に制限はなく、例えば、「サイクル維持率」および「サイクル抵抗劣化

率」を挙げることができる。つまり、ある好適な態様において、本開示でいうサイクル特性は、少なくとも「サイクル維持率」および／または「サイクル抵抗劣化率」に相当する電池特性のことを指している。

[0174] (サイクル維持率)

本開示において「サイクル維持率」とは、二次電池の放電容量の維持率を示すものである。二次電池の充放電サイクル試験において、例えばn回サイクル（例えば、 $n=100$ 、すなわち100サイクル）の充放電試験での「1サイクル後の放電容量」に対する「nサイクル後の放電容量」の比を百分率（%）で示したものがサイクル維持率と定義される。「サイクル維持率（%）」の値が100%に近いほど二次電池として性能が高いことを示す。

本開示の二次電池では80%以上のサイクル維持率を好ましくは有し、90%以上のサイクル維持率をより好ましくは有する。

[0175] (サイクル抵抗劣化率)

本開示において「サイクル抵抗劣化率」とは、電極抵抗の増加率、すなわち電極の劣化率を示す。例えば、充放電サイクル試験前の電極抵抗に対する充放電サイクル試験後に増加した電極抵抗（「充放電サイクル試験後の電極抵抗」－「充放電サイクル試験前の電極抵抗」）の比を百分率（%）で示したものがサイクル抵抗劣化率と定義される。

「サイクル抵抗劣化率（%）」の値が小さいほど二次電池としての性能が高いことを示す。

本開示の二次電池では550%未満のサイクル抵抗劣化率を好ましくは有し、500%未満のサイクル抵抗劣化率をより好ましくは有する。

[0176] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定して解釈されるべきではない。

実施例

[0177] 実施例1：二次電池の製造

工程A：電極活物質および導電助剤の被覆処理

以下の工程（1）～（3）に従って、正極活物質および導電助剤を共に被

覆処理した。

(1) 被覆原料を溶媒に溶解させて被覆溶液を調製する工程

0.250 gのホウ酸(被覆原料)および62.50 gのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)(溶媒)をそれぞれ秤量して混合した。

ホウ酸が溶媒(NMP)に完全に溶解するまで10分間にわたって攪拌することで被覆溶液を調製した。

(2) 被覆溶液に正極活物質および導電助剤を添加および混合して攪拌する工程

上記工程(1)で調製した被覆溶液に所定量のニッケル酸リチウム(NCA)(正極活物質)の粉末(粒子)およびカーボンブラック(導電助剤)の粉末(粒子)を添加して混合し、室温で30分間にわたって攪拌した。

正極活物質(NCA)と導電助剤(カーボンブラック)との混合比率は、正極活物質:100重量%に対して、導電助剤:3.2重量%であった。

(3) 加熱乾燥により溶媒を除去する工程

上記工程(2)で調製した混合液を100℃で10時間にわたって加熱して溶媒を除去することで乾燥させ、被覆原料(ホウ酸)から形成された被覆材で被覆された正極活物質および導電助剤の粉末を得た。

[0178] 工程B:正極シートの作製

工程Aで被覆処理した正極活物質(NCA)および導電助剤(カーボンブラック)と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとを混合した。得られた混合物をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて正極層スラリーを作製した(被覆処理された正極活物質:95重量%、被覆処理された導電助剤:3重量%、ポリフッ化ビニリデン:2重量%)。

次いで、厚さ15μmの帯状アルミニウム箔(正極集電体)にこの正極層スラリーを均一に塗布して、アルミ箔上に正極層スラリーの塗膜を形成した。

続いて、塗膜を温風乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成型することで、正極層スラリーから形成された正極材層を有するシートを作製した(正極シ

ート)。

上記で作製した正極シートを円形に打抜き ($\phi 16.5\text{ mm}$)、真空乾燥機を用いて 120°C で 10 時間にわたる真空乾燥を行うことで 2016 型コインセル (コイン形の二次電池) に適合した寸法を有する正極シートを準備した。

[0179] 工程 C : コインセルセルの作製

打ち抜き加工によって金属リチウム (Li) の円盤 (厚さ 0.24 mm , $\phi 17\text{ mm}$) を準備した。打ち抜いた金属リチウム (Li) の円盤を負極材層としてステンレス (SUS) 製のプレート (厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$) に積層した。このプレートを金属リチウムの負極材層を上側にしてステンレス製のアノードカップ内に配置した。

その後、打ち抜き加工によってポリオレフィン製のセパレータを円盤状に打ち抜き (厚み $15\text{ }\mu\text{m}$, $\phi 17.5\text{ mm}$)、リチウム負極材層上にセパレータを積層した。

セパレータに $150\text{ }\mu\text{L}$ の電解液を含浸させ、負極の空隙にも電解液を侵入させた。

電解液として、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを質量比が $\text{EC} : \text{EMC} = 3 : 7$ となるようにして混合した混合溶媒に、溶質 (電解質塩) として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/L となるように溶解させて調製した液体の電解質 (非水電解質) を使用した。

上記工程 B で作製した正極シートを正極材層を下側にしてセパレータ上に積層した。次いで、正極シートのアルミニウム箔 (正極集電体) の上にアルミニウム製のプレートを積層した。

最後に、このアルミニウム製のプレート上にステンレス製のカソードカップを積層した。

アノードカップの周縁部とカソードカップの周縁部との間にガスケット (絶縁材) を配置した状態でカシメ機によってアノードカップとカソードカッ

ブとを封止して外装体を形成することでコインセル（2016型）を作製した。

[0180] 正極活物質および導電助剤が被覆材で覆われていることは、STEM-EDX（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）-エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer））によって確認した。より具体的には、前処理としてFIB（収束イオンビーム）法によって正極材層の薄片を削り出し、次いで、削り出した薄片に対してSTEM-EDX測定を用いてマッピング分析を行うことによって、「正極活物質の少なくとも一部および導電助剤の少なくとも一部が被覆材で覆われている」ことを確認できた。

被覆材の付着量または被覆量を正極材層の総重量に対する重量として百分率（%）で以下の表1に示す（つまり正極材層の総重量を100重量%とする）。かかる被覆材の量はICP発光分光分析法を用いて定量化した。具体的には、前処理として、正極材層を溶解処理に付して、ICP発光分光分析法を用いて測定することによって被覆材の含有量（すなわち、被覆量）を求めた。なお、ICP発光分光分析法によって、ホウ酸（被覆原料）に由来するホウ素（B）元素が被覆材に含まれていることを確認した。

[0181] 実施例2～4

表1に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製した。

[0182] 実施例5～9

被覆原料としてテトラエトキシシラン（TEOS）（第1ケイ素アルコキシド）と、1,2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（BTSE）（第2ケイ素アルコキシド）との組み合わせを使用して表1に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP発光分光分析法によって、被覆原料に由来するケイ素（Si）元素が被覆材に含まれていることを確認した。

[0183] 代表的な例として図2に画像を示す。図2は実施例9に関するが、実施例

9で作製したコインセルの正極材層における被覆材の存在をSTEM-EDX（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）-エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer））によって確認した（図2参照）。図2に示す原子マッピングにおいて正極活物質の表面と導電助剤の表面が同時に被覆材（同じ材質を有する被覆材）で被覆されていることが実証された。

[0184] 図2（A）は、正極活物質（NCA）の表面と導電助剤（カーボンブラック）の表面とが共に被覆材（TEOS/BTESE）で被覆されていることを示す。

図2（B）は、被覆材（TEOS/BTESE）に由来するケイ素（Si）原子の分布を示す。正極活物質（NCA）および導電助剤（カーボンブラック）の両方にケイ素（Si）原子が存在することが確認できた。

図2（C）は、正極活物質（NCA）に由来するニッケル（Ni）原子の分布を示す。

図2（D）は、導電助剤（カーボンブラック）に由来する炭素（C）原子の分布を示す。

[0185] 実施例10

正極活物質の内部から被覆材が検出されたものを使用したこと以外は実施例8と同様にしてコインセルを作製した。正極活物質の内部の被覆材の存在は、正極活物質粒子の断面のSTEM-EDX（走査透過型電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）-エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectrometer））によって確認した。また、実施例10で使用した正極活物質については、メソ孔（2nm～50nm）の細孔を有することを吸脱着等温線によって確認できた。より具体的には、細孔分布測定器で測定し、BJH（Barrett、JoynerおよびHalenda）法で解析することによって、正極活物質におけるメソ孔の存在を確認した。

[0186] 実施例11

被覆原料としてテトラエトキシシラン (TEOS) (第1ケイ素アルコキシド) と、ヘキシルトリメトキシシラン (HTMS) (第2ケイ素アルコキシド) との組み合わせを使用して表1に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP発光分光分析法によって、被覆原料に由来するケイ素 (Si) 元素が被覆材に含まれていることを確認した。

[0187] 実施例12

被覆原料としてテトラエトキシシラン (TEOS) (第1ケイ素アルコキシド) と、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン (BTMSH) (第2ケイ素アルコキシド) との組み合わせを使用して表1に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP発光分光分析法によって、被覆原料に由来するケイ素 (Si) 元素が被覆材に含まれていることを確認した。

[0188] 実施例13~15

被覆原料としてテトラエトキシシラン (TEOS) (第1ケイ素アルコキシド) と、ジメチルジメトキシシラン (DMDMS) (第2ケイ素アルコキシド) との組み合わせを使用して表1に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP発光分光分析法によって、被覆原料に由来するケイ素 (Si) 元素が被覆材に含まれていることを確認した。

[0189] 実施例16

被覆原料としてテトラエトキシシラン (TEOS) (第1ケイ素アルコキシド) と、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン (BTMSE) (第2ケイ素アルコキシド) との組み合わせを使用して表1に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP発光分光分析法によって、被覆原料に由来するケイ素 (Si) 元素が被覆材に含まれていることを確認した。

[0190] 実施例17

被覆原料としてメタホウ酸リチウムを使用して表 1 に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP 発光分光分析法によって、被覆原料に由来するホウ素 (B) およびリチウム (Li) が元素として被覆材に含まれていることを確認した。

[0191] 実施例 18

被覆原料としてポリケイ酸リチウムを使用して表 1 に示す被覆量で被覆したこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを作製した。

なお、ICP 発光分光分析法によって、被覆原料に由来するケイ素 (Si) およびリチウム (Li) が元素として被覆材に含まれていることを確認した。

[0192] 比較例 1

被覆処理を行っていない正極活物質および導電助剤を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを作製した。

[0193] 比較例 1 で作製したコインセルの正極材層を実施例 9 と同様に STEM-EDX で確認した (図 3 参照)。

[0194] 図 3 (A) は、正極活物質 (NCA) および導電助剤 (カーボンブラック) がいずれも被覆材で被覆されていないことを示す。

図 3 (B) は、ケイ素 (Si) 原子の分布を示す。図 3 (B) の画像から比較例 1 の正極材層には被覆材が存在しないことがわかった。尚、図 3 (B) で示されるドットは、ノイズあるいはコンタミネーションレベルを示すものであり、比較例 1 の正極材層には被覆材は実質的に存在していない。ここで、「被覆材は実質的に存在していない」とは、ノイズあるいはコンタミネーションレベルの被覆材の存在は許容することを意味する。

図 3 (C) は、正極活物質 (NCA) に由来するニッケル (Ni) 原子の分布を示す。

図 3 (D) は、導電助剤 (カーボンブラック) に由来する炭素 (C) 原子の分布を示す。

[0195] 比較例 2

導電助剤は被覆処理せず、正極活物質のみを表 1 に示す被覆量で被覆処理したこと以外は実施例 1 と同様にしてコインセルを作製した。

[0196] 【初期充放電の確認】

実施例および比較例で作製した各コインセルについて、市販の充放電特性評価装置を用いて、初期充放電試験を行った。

初期充放電試験は、まず、25℃の恒温槽内で、実施例および比較例で作製した各コインセルを0.1C電流で上限電圧4.25V/下限電流0.005Cまで定電流定電圧充電を行った。

充電後、10分間の休止を行い、0.1C電流で下限電圧2.0Vまで放電した。

実施例および比較例で作製したコインセルは、いずれも初期充放電を確認でき、二次電池として機能することが分かった。

[0197] 実施例および比較例で作製した各コインセルについて、以下にて説明する手順に従って、電池特性として「サイクル維持率」および「サイクル抵抗劣化率」を決定した。結果を以下の表 1 に示す。

[0198]

[表1]

表1

	活物質被覆	導電助剤被覆	活物質内部の被覆	被覆原料	被覆量	電池特性	
						サイクル維持率	サイクル抵抗劣化率
実施例1	○	○	×	ホウ酸	0.05重量%	○	○
実施例2	○	○	×	ホウ酸	0.1重量%	◎	◎
実施例3	○	○	×	ホウ酸	0.5重量%	○	◎
実施例4	○	○	×	ホウ酸	1.0重量%	○	○
実施例5	○	○	×	TEOS/BTESE	0.05重量%	○	○
実施例6	○	○	×	TEOS/BTESE	0.1重量%	○	○
実施例7	○	○	×	TEOS/BTESE	0.2重量%	○	○
実施例8	○	○	×	TEOS/BTESE	0.5重量%	◎	◎
実施例9	○	○	×	TEOS/BTESE	1.0重量%	○	◎
実施例10	○	○	○	TEOS/BTESE	0.5重量%	◎	◎
実施例11	○	○	×	TEOS/HTMS	0.9重量%	○	○
実施例12	○	○	×	TEOS/BTMSH	1.2重量%	○	○
実施例13	○	○	×	TEOS/DMDMS	0.2重量%	○	○
実施例14	○	○	×	TEOS/DMDMS	0.5重量%	◎	◎
実施例15	○	○	×	TEOS/DMDMS	1.0重量%	○	◎
実施例16	○	○	×	TEOS/BTMSE	1.0重量%	○	△
実施例17	○	○	×	メタホウ酸リチウム	0.5重量%	○	○
実施例18	○	○	×	ポリケイ酸リチウム	0.5重量%	○	○
比較例1	×	×	×	—	—	○	×
比較例2	○	×	×	ホウ酸	0.5重量%	○	△

TEOS: テトラエトキシシラン

BTESE: 1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン

HTMS: ヘキシルトリメトキシシラン

BTMSH: 1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン

DMDMS: ジメチルジメトキシシラン

BTMSE: 1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン

[0199] 表中の「活物質被覆」の欄において、○は「被覆あり」を示し、×は「被覆なし」を示す。つまり、「活物質被覆」に関して、“○”は活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われていることを示し、“×”は活物質が被覆材で覆われていなかったことを示す。

表中の「導電助剤被覆」の欄において、○は「被覆あり」を示し、×は「被覆なし」を示す。つまり、「導電助剤被覆」に関して、“○”は導電助剤の少なくとも一部が被覆材で覆われていることを示し、“×”は導電助剤が被覆材で覆われていなかったことを示す。

また、表中の「活物質内部の被覆」の欄において、○は「被覆あり」を示し、×は「被覆なし」を示す。つまり、「活物質内部の被覆」に関して、“○”は二次粒子の形態を有する電極活物質の内側領域に被覆材が存在するように活物質が被覆材で覆われていたことを示し、“×”は、そのような電極活物質の内側領域に被覆材が存在する活物質の被覆形態がみられなかったことを示す。

[0200] [充放電サイクル試験]

60℃の恒温槽内で以下の手順(1)～(4)に従って、充放電サイクル試験を行った。

(1) 実施例および比較例で製造したコインセルをそれぞれ1.0C電流で上限電圧4.25V/下限電流0.01Cまで定電流定電圧充電を行った。尚、実施例および比較例で製造した各コインセルは、予め3時間休止を行った後のものを使用した。

(2) 充電後、1分間の休止を行った。

(3) 5.0C電流で下限電圧2.5Vまで放電を行った。

(4) 放電後、5分間休止を行った。

この充放電試験を100サイクル行った。

各充放電サイクル試験後に実施例および比較例で製造したコインセルの放電容量を決定した。

[0201] [サイクル維持率]

「サイクル維持率」を以下の式に従って放電容量の比として算出した。

$$\text{サイクル維持率 (\%)} = (100 \text{ サイクル後の放電容量}) / (1 \text{ サイクル後の放電容量}) \times 100$$

[0202] 「サイクル維持率」の評価基準は、以下の通りであった。結果を上記の表 1 に示す。

- ◎ (非常に良い) : 90%以上
- (良い) : 80%以上90%未満
- × (非常に悪い) : 80%未満

[0203] [サイクル抵抗劣化率]

「サイクル抵抗劣化率」を以下の式に従って正極抵抗の比として算出した。

$$\text{サイクル抵抗劣化率 (\%)} = (\text{充放電サイクル試験後の正極抵抗} - \text{充放電サイクル試験前の正極抵抗}) / (\text{充放電サイクル試験前の正極抵抗}) \times 100$$

[0204] 式中、「充放電サイクル試験前の正極抵抗」および「充放電サイクル試験後の正極抵抗」は、以下のようにEIS測定により決定した。

[0205] (充放電サイクル試験前の正極抵抗)

充放電サイクル試験前に25℃の恒温槽内で実施例および比較例で作製した各コインセルを充電電流0.1Cで上限電圧4.25V/下限電流0.005Cまで定電流定電圧充電を行い、充電状態 (state of charge) 100%に準備した。周波数を1MHzから0.1Hzまで変化させて、電圧振幅10mVでEIS測定を実施した。EIS測定の結果から、500Hzから1Hzの半円成分を正極抵抗として、正極抵抗の値を測定した。

[0206] (充放電サイクル試験後の正極抵抗)

充放電サイクル試験後(100サイクル終了後)に上記と同様にEIS測定を行うことで充放電サイクル試験後の正極抵抗の値を測定した。

[0207] 「サイクル抵抗劣化率」の評価基準は、以下の通りであった。結果を上記の表 1 に示す。

◎（非常に良い）：500%未満

○（良い）：500%以上550%未満

△（悪い）：550%以上600%未満

×（非常に悪い）：600%以上

[0208] 比較例1で作製したコインセルでは、正極活物質および導電助剤の両方が被覆材で覆われていない。そのため、正極活物質および導電助剤の両方が電解液や有機溶媒などと副反応を引き起こす等の要因でサイクル抵抗劣化率の電池特性が著しく低下することがわかった。より具体的には、比較例1のコインセルにおいて、サイクル抵抗劣化率は600%以上であり、評価は「非常に悪い（×）」であった。

[0209] 比較例2で作製したコインセルでは正極活物質のみが被覆材で覆われている。導電助剤は被覆材で覆われていない。そのため、比較例1のコインセルと比べて、サイクル抵抗劣化率は、550%以上600%未満まで向上したが、評価は「悪い（△）」であった。

[0210] 対して、本発明の実施例1～18で作製したコインセルは、いずれも正極活物質および導電助剤が被覆材で覆われている。より具体的には、被覆原料に由来する元素（ホウ素（B）、ケイ素（Si）および／またはリチウム（Li）など）を含む被覆材で覆われている。そのため、正極活物質および導電助剤と、電解液や有機溶媒との副反応などを有意に抑制することができ、サイクル維持率およびサイクル抵抗劣化率の双方の電池特性をより向上させることができた。

より具体的には、サイクル維持率およびサイクル抵抗劣化率の評価の双方とも、「非常に良い（◎）」または「良い（○）」であった。

[0211] さらに、本発明の実施例10で作製したコインセルでは、二次粒子の形態を有する電極活物質の内部または内側に被覆材が存在するところ、正極活物質（二次粒子）に含まれる一次粒子の表面の少なくとも一部および正極活物質（二次粒子）の内部の一次粒子の空隙や一次粒子同士の粒界に被覆材が存在することから、サイクル維持率およびサイクル抵抗劣化率などの電池特性

をさらに向上させることができることが分かった。

より具体的には、実施例10で作製したコインセルは、サイクル維持率およびサイクル抵抗劣化率の双方の評価が「非常に良い(◎)」であった。

[0212] 以上の如く、本発明の実施例1～18の二次電池は、電極活物質および他の電極構成材が被覆材で覆われていることから、化学的な安定性により優れ（例えば不都合な副反応をより抑制できること等の要因によって化学的な安定性により優れ）、より向上したサイクル特性を有することが分かった。

[0213] 以上、実施例を挙げて本発明の実施形態を詳しく説明したが、あくまで典型例を示したに過ぎない。従って、本発明はこれら実施形態に限定されず、種々の態様が考えられることを当業者は容易に理解されよう。

[0214] 例えば、上記説明では、被覆材に関して金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物に言及したが、被覆材は、必ずしも金属-酸素結合を含む化合物または金属酸化物を含む材質のみに限定されない。二次電池として機能が不都合に損なわれないのであれば、電極材層において電極活物質と他の電極構成材との双方を被覆できる適当な材質から被覆材が構成されていてもよい。

[0215] また、上記説明では、第1ケイ素化合物および第2ケイ素化合物に言及したが、第1ケイ素化合物および第2ケイ素化合物の各々は、ケイ素膜を形成することができるシランカップリング剤としても知られている化合物であってもよい。かかる場合、本開示の電極において、他のシランカップリング剤をケイ素系被覆原料として使用してもよい。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明の一実施形態に係る二次電池は、電池使用または蓄電が想定され得る様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明の一実施形態に係る二次電池は、電気・電子機器などが使用され得る電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、ノートパソコンおよびデジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、ウェアラブルデバイス、RFIDタグ、カード型電子マネー、スマートウォッチ

チなどの小型電子機などを含む電気・電子機器分野あるいはモバイル機器分野)、家庭・小型産業用途(例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野)、大型産業用途(例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野)、交通システム分野(例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車などの分野)、電力システム用途(例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システムなどの分野)、医療用途(イヤホン補聴器などの医療用機器分野)、医薬用途(服用管理システムなどの分野)、ならびに、IoT分野、宇宙・深海用途(例えば、宇宙探査機、潜水調査船などの分野)などに利用することができる。

符号の説明

[0217]	1	正極
	2	負極
	3	セパレータ
	5	電極構成単位
	10	電極組立体

請求の範囲

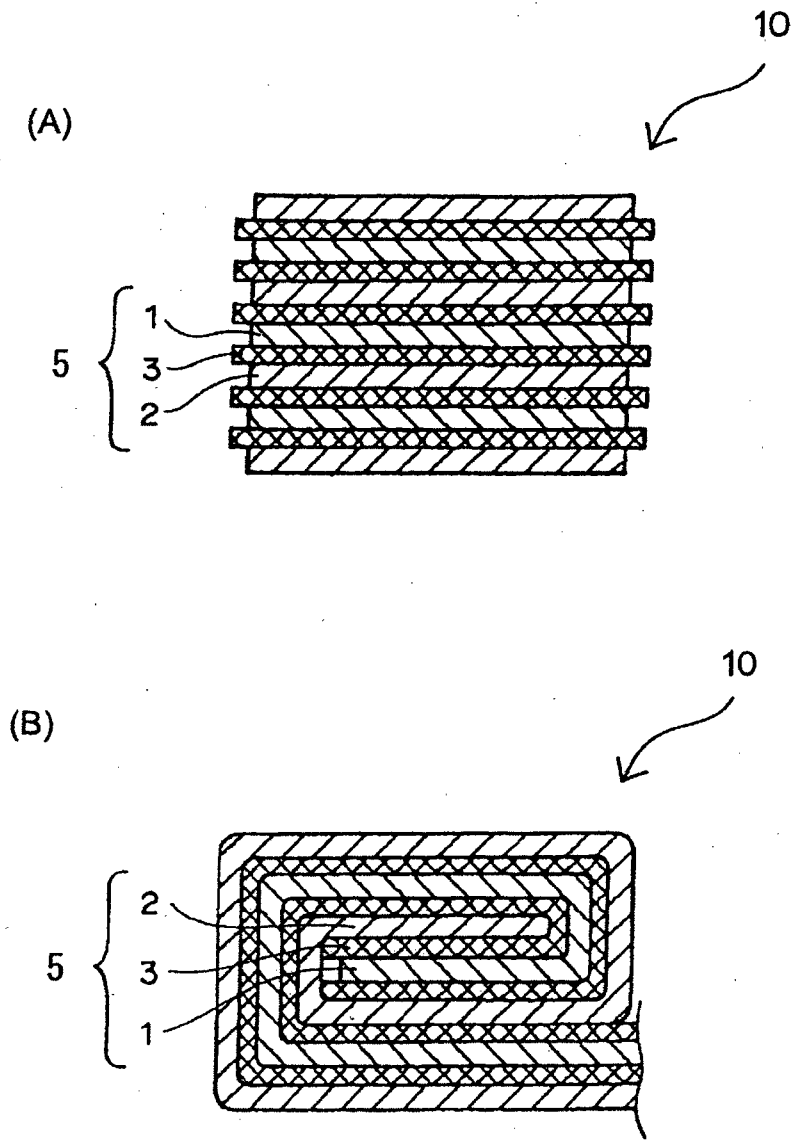
- [請求項1] 電極活物質と、前記電極活物質以外の他の電極構成材とを含んで成る電極を含み、
前記電極活物質の少なくとも一部が被覆材で覆われており、前記他の電極構成材の少なくとも一部も前記被覆材で覆われている、二次電池。
- [請求項2] 前記他の電極構成材が導電助剤である、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記被覆材が金属酸化物を含んで成る、請求項1または2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記被覆材が、ホウ素、ケイ素およびタングステンから成る群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項5] 前記被覆材が少なくともケイ素を含んで成る、請求項1～4のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項6] 前記被覆材が、 $Si-C$ 結合を含まない第1ケイ素と $Si-C$ 結合を含む第2ケイ素とを含んで成る、請求項1～5のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項7] 前記被覆材がリチウムを含む、請求項1～6のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項8] 複数の一次粒子が集合した二次粒子から前記電極活物質が構成されている、請求項1～7のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項9] 前記二次粒子の形態を有する前記電極活物質の内部または内側に前記被覆材が存在する、請求項8に記載の二次電池。
- [請求項10] 前記二次粒子の空隙および／または前記一次粒子の表面の少なくとも一部および／または前記一次粒子同士の粒界の少なくとも一部に前記被覆材が存在する、請求項8または9に記載の二次電池。
- [請求項11] 前記被覆材は、前記電極の電極材層100重量%に対して、0.05重量%以上5.0重量%以下の割合で含まれる、請求項1～10のい

ずれかに記載の二次電池。

- [請求項12] 前記他の電極構成材がカーボンブラックであり、前記電極活物質の少なくとも一部が前記被覆材で覆われていると共に、前記カーボンブラックの少なくとも一部も前記被覆材で覆われている、請求項1～11のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項13] 前記電極が正極であって、正極活物質の少なくとも一部が前記被覆材で覆われていると共に、前記他の電極構成材の少なくとも一部も前記被覆材で覆われている、請求項1～12のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項14] 前記正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を含む、請求項13に記載の二次電池。
- [請求項15] 前記電極活物質を覆う前記被覆材と前記他の電極構成材を覆う前記被覆材とが実質的に同じ材質である、請求項1～14のいずれかに記載の二次電池。
- [請求項16] 前記電極がリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極および負極である、請求項1～15のいずれかに記載の二次電池。

[図1]

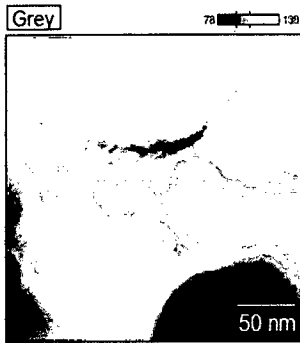
図1



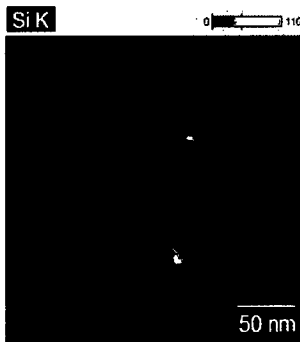
[2]

2

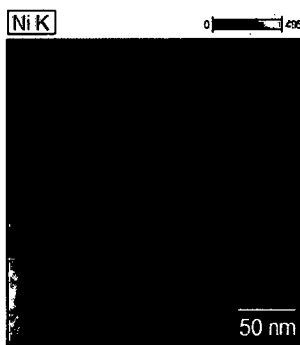
(A)



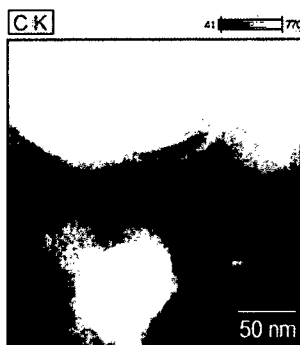
(B)



(C)



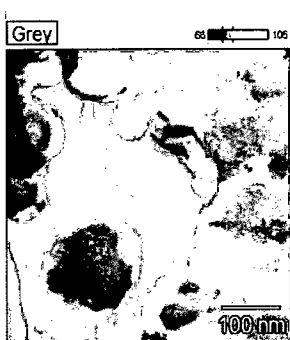
(D)



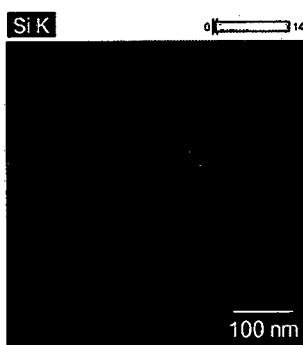
[3]

3

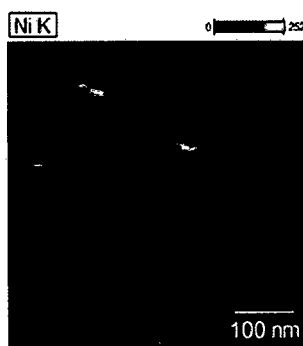
(A)



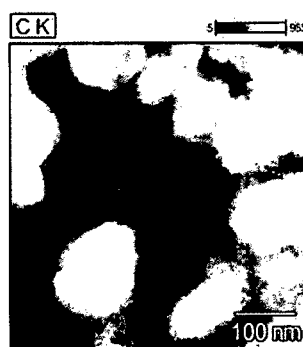
(B)



(C)



(D)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/005527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/36 C; H01M4/62 Z		
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) H01M4/13; H01M4/36; H01M4/62		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2012/157046 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 22 November 2012 (2012-11-22) claim 1, examples	1-3, 7-16
A		4-6
A	JP 2016-100071 A (OSAKA SODA CO., LTD.) 30 May 2016 (2016-05-30)	1-16
A	JP 2017-91657 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 25 May 2017 (2017-05-25)	1-16
A	JP 2002-367610 A (HITACHI MAXELL LTD.) 20 December 2002 (2002-12-20)	1-16
A	WO 2016/136211 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 01 September 2016 (2016-09-01)	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 04 April 2022		Date of mailing of the international search report 19 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/005527

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2012/157046	A1	22 November 2012	US 2014/0057180 A1 claim 1, examples CN 103503202 A	
JP	2016-100071	A	30 May 2016	(Family: none)	
JP	2017-91657	A	25 May 2017	US 2017/0125840 A1 EP 3166165 A1 KR 10-2017-0052478 A CN 106654168 A	
JP	2002-367610	A	20 December 2002	(Family: none)	
WO	2016/136211	A1	01 September 2016	US 2018/0040885 A1 CN 107251306 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/36 C; H01M4/62 Z		
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（IPC）） H01M4/13; 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2012/157046 A1（トヨタ自動車株式会社）22.11.2012（2012-11-22） 請求項1、実施例	1-3,7-16
A		4-6
A	JP 2016-100071 A（株式会社大阪ソーダ）30.05.2016（2016-05-30）	1-16
A	JP 2017-91657 A（トヨタ自動車株式会社）25.05.2017（2017-05-25）	1-16
A	JP 2002-367610 A（日立マクセル株式会社）20.12.2002（2002-12-20）	1-16
A	WO 2016/136211 A1（三洋電機株式会社）01.09.2016（2016-09-01）	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 04.04.2022	国際調査報告の発送日 19.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 結城 佐織 4X 3132 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/005527

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/157046	A1	22.11.2012	US	2014/0057180	A1	
					請求項1、実施例		
				CN	103503202	A	

JP	2016-100071	A	30.05.2016	(ファミリーなし)			

JP	2017-91657	A	25.05.2017	US	2017/0125840	A1	
				EP	3166165	A1	
				KR	10-2017-0052478	A	
				CN	106654168	A	

JP	2002-367610	A	20.12.2002	(ファミリーなし)			

WO	2016/136211	A1	01.09.2016	US	2018/0040885	A1	
				CN	107251306	A	
