

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】 第 7 部門第 1 区分
【発行日】 令和 6 年 8 月 28 日 (2024.8.28)

【国際公開番号】 WO2023/176099
【出願番号】 特願 2024-507525 (P2024-507525)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/62(2006.01)

H 0 1 M 4/36(2006.01)

H 0 1 M 4/525(2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/36 C

H 0 1 M 4/525

10

【手続補正書】

【提出日】 令和 6 年 6 月 14 日 (2024.6.14)

【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】

電極活物質および導電性材料を含む電極を備え、

前記導電性材料の少なくとも一部が被覆材で覆われており、

前記導電性材料における前記被覆材の被覆量は 0.0008 mmol/m^2 以上 0.06 mmol/m^2 以下であり、

前記電極活物質は少なくとも一部が前記被覆材で覆われているか、または覆われておらず、

30

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場合、前記電極活物質における前記被覆材の被覆量は 0.0025 mmol/m^2 以上 0.22 mmol/m^2 以下である、二次電池。

【請求項 2】

前記被覆材は、以下の材料 X、Y またはそれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の二次電池：

(材料 X) 金属原子-炭素原子結合を 1 分子中、1 つも含まない第 1 金属アルコキシドおよび金属原子-炭素原子結合を 1 分子中、1 つ以上含む第 2 金属アルコキシドを少なくとも含む反応物材料；

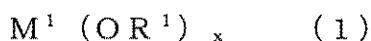
(材料 Y) Li (リチウム) と、第 2 族元素、遷移金属元素、希土類元素、第 13 族元素、第 14 族元素および第 15 族元素からなる群から選択される 1 種以上の元素と、を含むリチウム含有複合酸化物。

40

【請求項 3】

前記第 1 金属アルコキシドは以下の一般式 (1) で表される化合物である、請求項 2 に記載の二次電池：

【化 1】



(式 (1) 中、 M^1 は、Si、Ti、Al または Zr である；

x は M^1 の価数であって、3 または 4 の整数である；

50

R^1 は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基または $-C(R^2)=CH-CO-R^3$ (式中、 R^2 は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、 R^3 は炭素原子数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 30 のアルキルオキシ基または炭素原子数 1 ～ 30 のアルケニルオキシ基である) である； R^1 のうち、隣接する 2 つの R^1 は、前記アルキル基のとき、互いに結合して、前記 2 つの R^1 が結合する酸素原子および前記酸素原子が結合する M^1 原子とともに、1 つの環を形成してもよい。)。

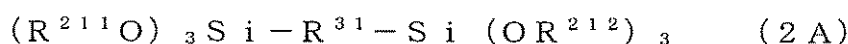
【請求項 4】

前記第 2 金属アルコキシドは、Si 原子－炭素原子結合を 1 分子中、2 つ以上有する化合物である、請求項 2 または 3 に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記第 2 金属アルコキシドは、以下の一般式 (2A)、(2B)、(2C)、(2D)、(2E) もしくは (2F) で表される化合物、またはこれらの混合物である、請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の二次電池：

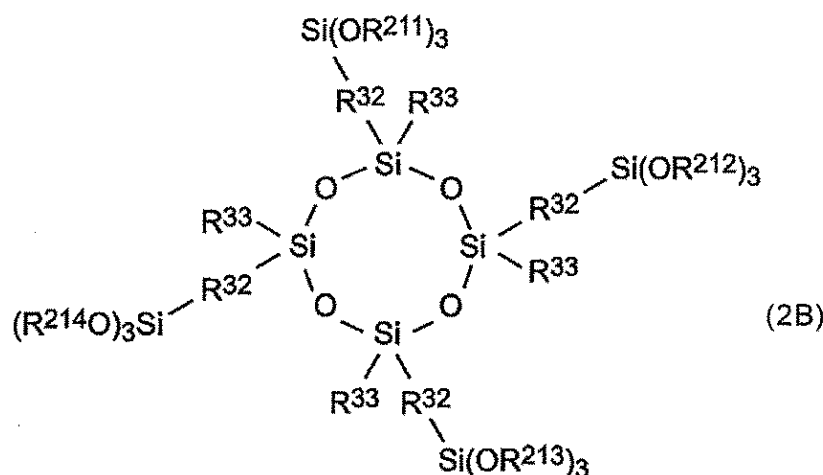
【化 2】



(式 (2A) 中、 R^{211} および R^{212} 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；

R^{31} は、炭素原子数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基である)

【化 3】

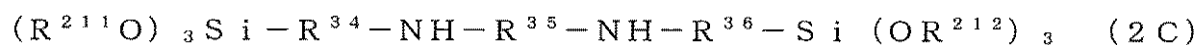


(式 (2B) 中、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} および R^{214} は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である；

R^{32} は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 20 の 2 価の炭化水素基である；

R^{33} は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基である)

【化 4】



(式 (2C) 中、 R^{211} および R^{212} 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；

R^{34} 、 R^{35} 、および R^{36} は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基である)

10

20

30

40

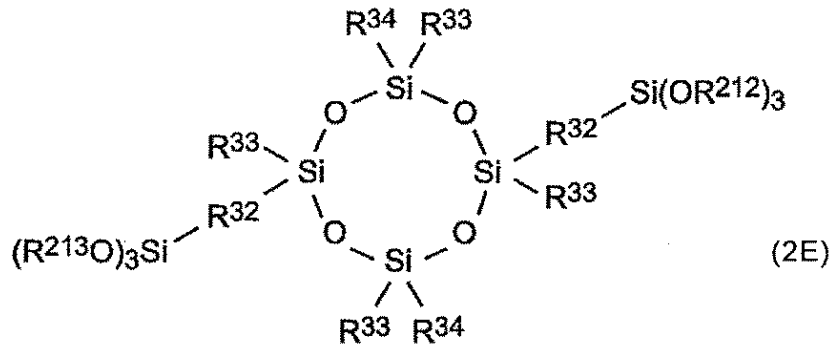
50

【化 5】



(式(2D)中、 R^{211} および R^{212} 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)

【化 6】



10

(式(2E)中、 R^{212} および R^{213} 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；

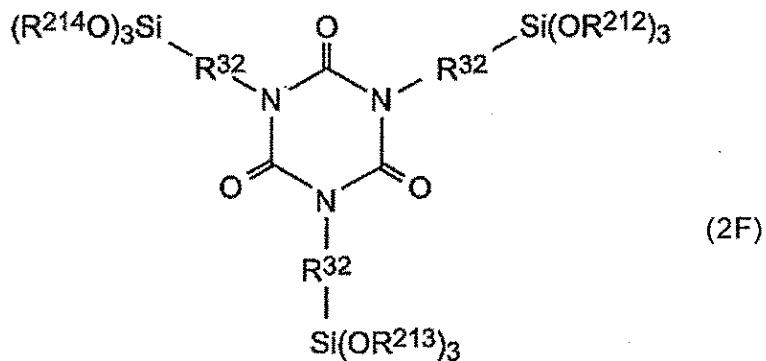
20

R^{32} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基である；

R^{33} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～10の1価の炭化水素基である；

R^{34} は、それぞれ独立して、炭素原子数8～30の1価の炭化水素基である)

【化 7】



30

(式(2F)中、 R^{212} 、 R^{213} および R^{214} 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；

R^{32} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基である)。

【請求項 6】

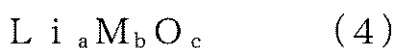
40

前記材料Xは、その全重量に対して、前記第1金属アルコキシドを1重量%以上99重量%以下、および前記第2金属アルコキシドを1重量%以上99重量%以下を含む、請求項2～5のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 7】

前記材料Yは、一般式(4)で表される化合物である、請求項2～6のいずれかに記載の二次電池：

【化 8】



50

(式中(4)、Mは、第2族元素、遷移金属元素、希土類元素、第13族元素、第14族元素および第15族元素からなる群から選択される1種以上の元素である；

aは1以上4以下の整数である；

bは1以上5以下の整数である；

cは2以上8以下の整数である)。

【請求項8】

前記Mは、W(タングステン)、B(ホウ素)、Si(ケイ素)およびP(リン)からなる群から選択される1種以上の元素を含む、請求項7に記載の二次電池。

【請求項9】

前記導電性材料は、カーボンブラックおよび炭素繊維からなる群から選択される1種以上であり、

前記カーボンブラックは、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アセチレンブラックからなる群から選択される1種以上であり、

前記炭素繊維は、黒鉛、カーボンナノチューブおよび気相成長炭素繊維からなる群から選択される1種以上である、請求項1～8のいずれかに記載の二次電池。

【請求項10】

前記導電性材料は一次粒子および／または複数の一次粒子が集合した二次粒子から構成されており、

前記導電性材料の前記被覆材は、前記導電性材料における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間の空隙の少なくとも一部に存在する、請求項1～9のいずれかに記載の二次電池。

【請求項11】

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、請求項1～10のいずれかに記載の二次電池。

【請求項12】

前記電極活物質の前記被覆材は、前記導電性材料の前記被覆材と実質的に同じ材料である、請求項11に記載の二次電池。

【請求項13】

前記導電性材料における前記被覆材の被覆量Mおよび前記電極活物質における前記被覆材の被覆量Nは以下の関係式を満たす、請求項11または12に記載の二次電池：

$$M/N = 0.1/99.9 \text{ 以上 } 40/60 \text{ 以下。}$$

【請求項14】

前記電極活物質は一次粒子および／または複数の一次粒子が集合した二次粒子から構成されており、

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場合、前記電極活物質の前記被覆材は、前記電極活物質における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間の空隙の少なくとも一部に存在する、請求項1～13のいずれかに記載の二次電池。

【請求項15】

前記電極は正極である、請求項1～14のいずれかに記載の二次電池。

【請求項16】

前記二次電池はリチウムイオン二次電池である、請求項1～15のいずれかに記載の二次電池。

【請求項17】

前記電極、セパレータおよび電解質が外装体に封入されている、請求項1～16のいずれかに記載の二次電池。

【請求項18】

前記電解質は非水電解質である、請求項17に記載の二次電池。

【請求項19】

10

20

30

40

50

前記電極はリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極である、請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 2 0】

請求項 1 ～ 1 9 のいずれかに記載の二次電池を製造する、二次電池の製造方法であって、前記導電性材料を、以下の材料 X、Y またはそれらの混合物の被覆材原料を含む溶液とともに、攪拌した後、溶媒を除去することを含み、

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場合、前記電極活物質を、以下の材料 X、Y またはそれらの混合物の被覆材原料を含む溶液とともに、攪拌した後、溶媒を除去することをさらに含む、二次電池の製造方法：

（材料 X）金属原子－炭素原子結合を 1 分子中、1 つも含まない第 1 金属アルコキシドおよび金属原子－炭素原子結合を 1 分子中、1 つ以上含む第 2 金属アルコキシドを少なくとも含む反応物材料；

（材料 Y）Li（リチウム）と、第 2 族元素、遷移金属元素、希土類元素、第 1 3 族元素、第 1 4 族元素および第 1 5 族元素からなる群から選択される 1 種以上の元素と、を含むリチウム含有複合酸化物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 5】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

	被覆原料 (質量比率)	導電性材料 被覆量 [mmol/m ²]	正極活物質 被覆量 [mmol/m ²]	被覆材量比率 導電性材料 /正極活物質	電池特性		総合評価
					サイクル 維持率	サイクル 抵抗劣化率	
実施例 1**	TEOS/BTESE (40/60)	0.02	0.002	91/9	△ 79	○ 510	△
実施例 2**	TEOS/BTESE (40/60)	0.03	0.24	11/89	△ 78	△ 560	△
実施例 3	TEOS/BTESE (40/60)	0.040	*	—	○ 87	○ 510	○
実施例 4	TEOS/BTESE (40/60)	0.002	*	—	○ 86	○ 515	○
実施例 5	TEOS/BTESE (5/95)	0.02	0.02	50/50	○ 87	◎ 460	◎
実施例 6	TEOS/BTESE (50/50)	0.03	0.015	67/33	○ 86	◎ 450	◎
実施例 7	TEOS/BTESE (50/50)	0.01	0.04	20/80	◎ 91	◎ 430	◎◎
実施例 8	TEOS/BTESH (50/50)	0.001	0.20	0.5/99.5	◎ 90	◎ 460	◎◎
実施例 9	TMOS/BTESE (5/95)	0.01	0.003	77/23	◎ 90	○ 520	◎
実施例 10	LBO (ホウ酸リチウム)	0.04	0.04	5/5	◎ 91	○ 530	◎
比較例 1	TEOS/BTESE (30/70)	0.0005	*	—	× 74	× 610	×
比較例 2	TEOS/BTESE (50/50)	0.080	*	—	× 74	× 620	×

*被覆処理を行わなかった。 **参考例

10

20

30

40

50