

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/201265 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2024/052822

(22) 国際出願日: 2024年3月25日(25.03.2024)

(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 2023-055656 2023年3月30日(30.03.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社半導体エネルギー研究所
(SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木
市長谷398 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 山崎 舜平 (YAMAZAKI, Shunpei);
〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株式会社半

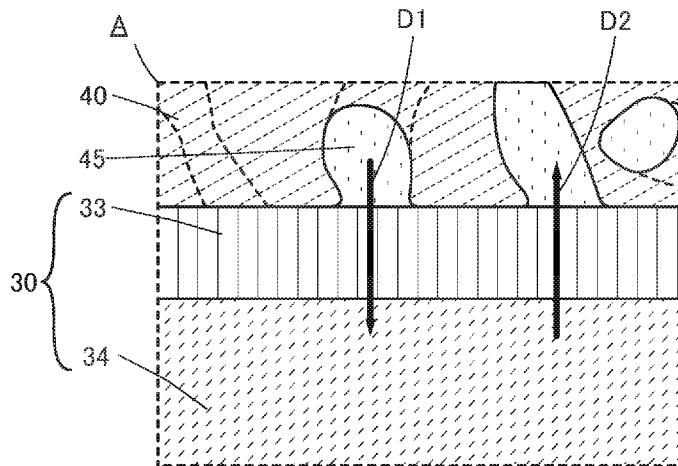
導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP). 栗城
和貴(KURIKI, Kazutaka); 〒2430036 神奈川県
厚木市長谷398株式会社半導体エネルギー研
究所内 Kanagawa (JP). 吉富修平(YOSHITOMI,
Shuhei); 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398株
式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa
(JP). 荻田香(OGITA, Kaori); 〒2430036 神奈
川県厚木市長谷398株式会社半導体エネ
ルギー研究所内 Kanagawa (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池

図1B



(57) Abstract: Provided is a novel secondary battery. Provided is a secondary battery capable of suppressing dendritic precipitation of lithium at the negative electrode during charging. This secondary battery has a negative electrode, an electrolyte, and a separator, wherein: the negative electrode has a negative electrode active material and a coating layer covering at least a portion of the negative electrode active material; the coating layer has an area in contact with the separator; the coating layer has a titanium-containing material; and the electrolyte has a fluorinated cyclic carbonate and a fluorinated chain carbonate. Metallic titanium can be used as the titanium-containing material, for example.

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))
- 一 白黒。出願原本にはカラー又はグレースケールの情報が含まれており、PATENTSCOPE からのダウンロードが可能。

(57) 要約: 新規な二次電池を提供すること。充電時に負極においてリチウムがデンドライト状に析出することを抑制できる二次電池を提供すること。負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、負極は、負極活物質と、負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、被覆層は、セパレータと接する領域を有し、被覆層は、チタンを有する材料を有し、電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池である。チタンを有する材料として例えば、金属チタンを用いることができる。

明細書

発明の名称

二次電池

技術分野

[0001]

本発明の一態様は、二次電池及びその作製方法に関する。

[0002]

本発明の一態様は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置、電子機器、車両またはそれらの製造方法に関する。

[0003]

なお、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

[0004]

なお、本明細書中において、蓄電装置とは、蓄電機能を有する素子及び装置全般を指すものであり、例えば、リチウムイオン二次電池などの蓄電装置（二次電池ともいう）、リチウムイオンキャパシタ、及び電気二重層キャパシタなどを含む。

背景技術

[0005]

近年、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、スマートフォン、もしくはノート型コンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ、医療機器、又は、ハイブリッド車（HV）、電気自動車（EV）、もしくはプラグインハイブリッド車（PHV）等の次世代クリーンエネルギー自動車など、半導体産業の発展と併せて急速にその需要が拡大し、繰り返し充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

[0006]

リチウムイオン二次電池は、正極、負極及び電解質を少なくとも有する。リチウムイオン二次電池の充電においては、正極からリチウムイオンが脱離し、負極にリチウムイオンが挿入される。また、リチウムイオン二次電池の放電においては、負極からリチウムイオンが脱離し、正極にリチウムイオンが挿入される。正極および負極は、それぞれ活物質（正極活物質、負極活物質）を有している。活物質とは、キャリアであるイオン（リチウムイオン）の挿入・脱離に関わる物質である。

[0007]

負極活物質としては、酸化還元電位が低いこと、単位体積・単位重量あたりの比容量が高いことから、金属リチウム、黒鉛、シリコン等が好ましい特性を有している。しかし、負極活物質として金属リチウムを用いる場合は、充電時に金属リチウム上にリチウムがデンドライト状（ウィスカー状）に析出する場合があります、このデンドライト状の析出は、セパレータを貫通し、正極と短絡し、リチウムイオン二次電池が発火する原因となる場合がある。なお、デンドライト状に析出したリチウムも、金属リチウムである。また、黒鉛、シリコン等を負極活物質として場合においても、低温での充電、過

大な充電電流での充電などをおこなったときに、負極活物質上にリチウムがデンドライト状に析出することがある。デンドライト状に析出したリチウムの引き起こす問題は、二次電池内部での短絡だけでなく、放電時にデンドライト状に析出したリチウムの根本（負極集電体に近い領域）において、当該リチウムが分離し負極から離れることも挙げられる（デッドリチウム化とも呼ぶ）。この場合、二次電池の正極と負極でやりとり可能なリチウムを損なうため、放電容量が低下する。

[0008]

そのため、リチウムがデンドライト状に析出することを抑制するための研究が行われている（特許文献1）。

[0009]

二次電池の研究としては、カーボンナノチューブ（CNT：Carbon nanotube）を二次電池に利用する研究なども行われている（特許文献2）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0010]

[特許文献1] WO2015/145288号

[特許文献2] 特開2020-35956号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011]

本発明の一態様は、充電時に負極においてリチウムがデンドライト状に析出することを抑制することと課題の一つとする。また、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを課題の一つとする。また、単位質量または単位体積あたりの容量の大きな二次電池を提供することを課題の一つとする。または、本発明の一態様は、新規な負極、新規な二次電池、新規な蓄電装置、新規な負極の製造方法、新規な二次電池の製造方法、または、新規な蓄電装置の製造方法を提供することを課題の一つとする。

[0012]

本発明の一態様は、負極におけるリチウムイオンの挿入と脱離を良好に行うことを課題の一つとする。また、負極における電解質の分解を抑制することを課題の一つとする。また、氷点下を含む広い温度範囲で充放電可能なリチウムイオン電池を提供することを課題の一つとする。

[0013]

なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの課題の全てを解決する必要はない。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

課題を解決するための手段

[0014]

本発明の一態様は、負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、負極は、負極活物質と、負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、被覆層は、セパレータと接する領域と、電解質と接する領域と、を有し、電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池である。

[0015]

または、本発明の一態様は、負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、負極は、負極活物質と、負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、被覆層は、セパレータと接する領域と、電解質と接する領域と、を有し、被覆層は、チタンを有する材料を有し、電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池である。

[0016]

または、本発明の一態様は、負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、負極は、負極活物質と、負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、被覆層は、セパレータと接する領域と、電解質と接する領域と、を有し、被覆層は、金属チタンを有し、電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池である。

[0017]

または、本発明の一態様は、負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、負極は、負極活物質と、負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、被覆層は、セパレータと接する領域と、電解質と接する領域と、を有し、被覆層は、酸化チタンを有し、電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池である。

[0018]

また、上記のいずれか一の二次電池において、負極活物質は、金属リチウムを有することが好ましい。

[0019]

または、上記のいずれか一の二次電池において、負極活物質は、シリコンを有することが好ましい。

[0020]

または、上記のいずれか一の二次電池において、フッ化環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネートを有し、フッ化鎖状カーボネートは、トリフルオロプロピオン酸メチルを有することが好ましい。

[0021]

または、上記のいずれか一の二次電池において、フッ化環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネートを有し、フッ化鎖状カーボネートは、トリフルオロプロピオン酸メチルを有することが好ましい。

[0022]

または、本発明の一態様は、負極及び電解質を有する二次電池において、負極は、負極集電体と、負極集電体上の負極活物質層と、負極活物質層上の被覆層と、を有し、負極活物質層は、金属リチウムを有し、被覆層は、金属チタンを有し、電解質は、フルオロエチレンカーボネートと、トリフルオロプロピオン酸メチルと、を有する、二次電池である。

[0023]

本発明の一態様は、負極及び電解質を有する二次電池において、負極は、負極集電体と、負極集電体上の負極活物質層と、負極活物質層上の被覆層と、を有し、負極活物質層は、シリコンを有し、被覆層は、金属チタンを有し、電解質は、フルオロエチレンカーボネートと、トリフルオロプロピオン酸メチルと、を有する、二次電池である。

[0024]

また、上記のいずれか一の二次電池において、被覆層の厚さは、1 nm以上50 nm以下である、

二次電池である。

発明の効果

[0025]

本発明の一態様により、充電時に負極においてリチウムがデンドライト状に析出することを抑制することができる。また、良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、単位質量及び体積あたりの容量の大きな二次電池を提供することができる。または、本発明の一態様は、新規な負極、新規な二次電池、新規な蓄電装置、新規な負極の製造方法、新規な二次電池の製造方法、または、新規な蓄電装置の製造方法を提供することができる。

[0026]

本発明の一態様により、負極におけるリチウムイオンの挿入と脱離を良好に行うことができる。また、負極における電解質の分解を抑制することができる。また、氷点下を含む広い温度範囲で充放電可能なリチウムイオン電池を提供することができる。

[0027]

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

図面の簡単な説明

[0028]

図1A及び図1Bは、二次電池の断面模式図である。

図2A乃至図2Dは、負極の断面模式図である。

図3A乃至図3Cは、負極及びセパレータの断面模式図である。

図4A乃至図4Cは、負極の断面模式図である。

図5A乃至図5Cは、正極の断面模式図である。

図6は二次電池の外観を示す図である。

図7A乃至図7Cは二次電池の作製方法を説明する図である。

図8A乃至図8Hは電子機器の一例を説明する図である。

図9A乃至図9Dは電子機器の一例を説明する図である。

図10A乃至図10Cは電子機器の一例を説明する図である。

図11A乃至図11Cは車両の一例を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0029]

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

[0030]

なお、本明細書で説明する各図において、正極、負極、活物質層、セパレータ、外装体などの各構成要素の大きさ及び厚さ等は、個々に説明の明瞭化のために誇張されている場合がある。よって、必ずしも各構成要素はその大きさに限定されず、また各構成要素間での相対的な大きさに限定されない。

[0031]

また、本明細書等において、第1、第2、第3などとして付される序数詞は、便宜上用いるものであつて工程の順番、上下の位置関係などを示すものではない。そのため、例えば、「第1の」を「第2の」又は「第3の」などと適宜置き換えて説明することができる。また、本明細書等に記載されている序数詞と、本発明の一態様を特定するために用いられる序数詞は一致しない場合がある。

[0032]

また、本明細書等で説明する本発明の一態様の構成において、同一部分又は同様の機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。また、同様の機能を有する部分を指す場合には、ハッチパターンを同じくし、特に符号を付さない場合がある。

[0033]

また、この発明を実施するための形態に記載の内容は、適宜組み合わせる用いることができる。

[0034]

(実施の形態1)

本実施の形態では、図1A乃至図7Cを用いて、本発明の一態様の二次電池の構成例について説明する。

[0035]

<二次電池>

図1Aは、本発明の一態様の二次電池10の断面の一部を説明する模式図である。図1Bは、図1Aにおいて破線で囲まれた領域Aの構成例を説明する拡大図である。また、図5B及び図5Cは、図1Aにおいて破線で囲まれた領域Bの構成例を説明する拡大図である。

[0036]

図1Aに示すように、二次電池10は、正極20、負極30、セパレータ40及び外装体50を有する。二次電池10において、正極20、負極30及びセパレータ40は、外装体50に覆われた二次電池10の内部に位置する。また、正極20と、負極30とは、セパレータ40を介して重なる領域を有する。なお、図1Aにおいて図示していないが二次電池10は、外装体50に覆われた二次電池10の内部に電解質を有する。

[0037]

図1Bを用いて、本発明の一態様の負極30及び電解質45について説明する。図1Bにおいて、負極30は、被覆層33と、負極活物質34と、を有する。また、セパレータ40は、空隙を有し、当該空隙において電解質45を有する。また、電解質はリチウムイオンを有する。図1Bに示すセパレータ40において破線で示すように、セパレータ40が有する空隙は、セパレータ40の内部で3次元的に広がっている。なお、図1B以外の図面において、セパレータ40が有する空隙等を省略して図示する。

[0038]

<負極>

本発明の一態様の負極30において、負極活物質34は、その表面に被覆層33を有し、被覆層33は、セパレータ40と接する領域と、電解質45と接する領域と、を有する。

[0039]

[被覆層]

被覆層33は、電解質45に含まれるリチウムイオンを透過する機能を有し、二次電池10の充電において、図1Bにおける矢印D1のように、セパレータ40の空隙に含まれる電解質45から、リ

チウムイオンが被覆層 33 を透過して、負極活物質 34 に移動する。また、二次電池 10 の放電において、図 1 B における矢印 D 2 のように、負極活物質 34 から、被覆層 33 を透過して、セパレータ 40 の空隙に含まれる電解質 45 へと、リチウムイオンが移動する。

[0040]

[充電]

このように、二次電池 10 の充電において、負極活物質 34 は、被覆層 33 を介してリチウムの挿入を行うことができる。このような構成においては、被覆層 33 を介して移動することで、当該リチウムの流れを分散させることができると考えられる。その結果、負極活物質 34 の表面において、局所的にリチウムが析出することを抑制することができる。また、負極において局所的にリチウムが析出することは、リチウムがデンドライト状に析出する原因と考えられている。つまり、本発明の一態様の二次電池 10 は、負極活物質 34 の表面に被覆層 33 を有することで、リチウムがデンドライト状に析出することを抑制することが可能となる。

[0041]

[放電]

また、二次電池 10 の放電において、負極活物質 34 は、被覆層 33 を介してリチウムの脱離を行うことができる。このような構成においては、被覆層 33 を介して移動することで、当該リチウムの流れを分散させることができると考えられる。

[0042]

ここで、シリコン、錫などの、リチウムと合金を形成する負極活物質は、充放電における体積変化が大きいことが知られている。そのため、放電時に負極活物質からリチウムが脱離する際に、負極活物質の表面側からリチウムが脱離するため、負極活物質は表面側から体積が縮小し、負極活物質がひび割れてしまう可能性がある。

[0043]

一方、本発明の一態様の二次電池 10 において、負極活物質 34 から脱離するリチウムは、電解質 45 へと直接脱離するのではなく、被覆層 33 を通って電解質 45 へと脱離する。そのため、被覆層 33 を有することによって、負極活物質 34 からのリチウムの脱離が分散される可能性がある。また、被覆層 33 が、負極活物質 34 の形状を維持する機能を有する可能性もある。つまり、本発明の一態様の二次電池 10 は、負極活物質 34 の表面に被覆層 33 を有することで、当該負極活物質 34 のひび割れを抑制できる可能性がある。

[0044]

以上に示したように、本発明の一態様の二次電池 10 において、負極活物質 34 は被覆層 33 を有する。被覆層 33 は、負極活物質 34 の全ての表面に設けられることが好ましいが、必ずしも負極活物質 34 の表面の全てに設ける必要はなく、負極活物質 34 の少なくとも一部を覆うとよい。例えば、被覆層 33 は、負極活物質 34 の表面の 50% 以上に設けられることが好ましく、60% 以上に設けられることがより好ましく、70% 以上に設けられることがより好ましく、80% 以上に設けられることがより好ましく、90% 以上に設けられることがより好ましく、95% 以上に設けられることがより好ましい。よって、被覆層 33 は、負極活物質 34 の表面の全体を覆うように設けてもよいし、負極活物質 34 の表面に島状に設けてもよい。また、負極活物質 34 の表面と電解質 45 が接する領域を有していてもよい。

[0045]

被覆層 33 として、導体（導電性材料ともいう）又は半導体性材料を用いることができる。被覆層 33 として例えば、チタンを有する材料を用いることができる。チタンを有する材料とは、チタン及びチタン化合物のことをいう。チタン化合物として例えば、酸化チタンが挙げられる。なお、金属であるチタンのことを明示的に金属チタンと呼ぶ場合がある。例えば、金属チタンにおいて、リチウムは金属チタンの結晶粒界を通ることができる。

[0046]

金属チタンの有無は、例えば XPS（X線高電子分光）によって分析することができ、金属チタンを有する場合は 454 eV 付近にエネルギーピークを確認することができる。

[0047]

または、被覆層 33 として例えば、ルテニウムを有する材料を用いることができる。ルテニウムを有する材料とは、ルテニウム及びルテニウム化合物のことをいう。ルテニウム化合物として例えば、酸化ルテニウムが挙げられる。

[0048]

被覆層 33 の厚さは、1 nm 以上 10 μ m 以下とすることができ、1 nm 以上 1 μ m 以下であることが好ましく、1 nm 以上 100 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 50 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 40 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 30 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 20 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 10 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 5 nm 以下であることがより好ましく、1 nm 以上 2 nm 以下であることがより好ましい。被覆層 33 の厚さを上記の範囲にすることにより、負極活物質 34 からリチウムを好適に挿入及び脱離させることができる。

[0049]

<電解質>

本発明の一態様の電池が有する電解質 45 の一つの形態として、有機溶媒と、有機溶媒に溶解したリチウム塩と、を有する液体電解質（電解液ともいう）を用いることができる。

[0050]

本発明の一態様の電池は、上述した負極 30 と、電解質 45 を少なくとも含むことにより、負極活物質 34 におけるリチウムイオンの挿入と脱離を良好に行うことができる。または、氷点下を含む広い温度範囲で充放電可能な電池を実現することができる。本発明の一態様の電池に用いることができる、有機溶媒とリチウム塩とを有する電解質について、以下で説明する。

[0051]

[有機溶媒]

本実施の形態で説明する電解質が有する有機溶媒は、フッ化環状カーボネート（フッ素化環状カーボネートと記すこともある）、又はフッ化鎖状カーボネート（フッ素化鎖状カーボネートと記すこともある）を含むとよい。さらに上記有機溶媒は、フッ化環状カーボネート、及びフッ化鎖状カーボネートをともに含むと好ましい。フッ化環状カーボネート及びフッ化鎖状カーボネートは共に、電子求引性を示す置換基を有しており、電子求引性を示す置換基を有さない有機化合物と比べるとリチウムイオンの溶媒和エネルギーが低い。そのためフッ化環状カーボネート及びフッ化鎖状カーボネートは共に有機溶媒に好適である。本明細書等において、カーボネートとは、分子構造に炭酸エステルを少なくとも一つ有する化合物を指し、特に断りがない限り、環状カーボネート及び鎖状カーボネートが含まれる。また、鎖状とは、直鎖状または分岐鎖状の両方が含まれる。

[0052]

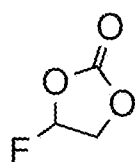
フッ化環状カーボネートとして、フルオロエチレンカーボネート（フッ化エチレンカーボネート、炭酸フルオロエチレン、FEC、F1ECとも記す）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC、F2EC）、トリフルオロエチレンカーボネート（F3EC）、またはテトラフルオロエチレンカーボネート（F4EC）等を用いることができる。なお、DFECには、シス-4, 5、トランス-4, 5等の異性体がある。いずれのフッ化環状カーボネートも電子求引性を示す置換基を有するため、リチウムイオンの溶媒和エネルギーが低いと考えられる。

[0053]

下記構造式(H10)は、FECの構造式である。FECにおいて電子求引性の置換基はF基である。

[0054]

[化1]



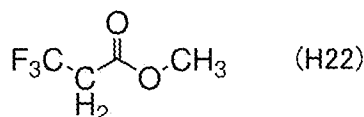
(H10)

[0055]

フッ化鎖状カーボネートとして、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチルがある。下記構造式(H22)は3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチルの構造式である。3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチルの略称は、「MTFP」である。MTFPにおいて、電子求引性の置換基はCF₃基である。

[0056]

[化2]



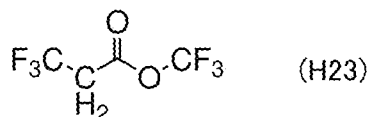
(H22)

[0057]

フッ化鎖状カーボネートとして、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸トリフルオロメチルがある。下記構造式(H23)は3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸トリフルオロメチルの構造式である。電子求引性の置換基はCF₃基である。

[0058]

[化3]



(H23)

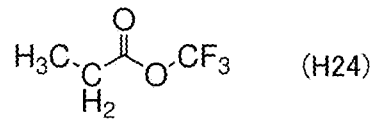
[0059]

フッ化鎖状カーボネートとして、プロピオン酸トリフルオロメチルがある。下記構造式(H24)は

プロピオン酸トリフルオロメチルの構造式である。電子求引性の置換基は CF_3 基である。

[0060]

[化4]

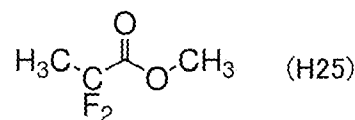


[0061]

フッ化鎖状カーボネートとして、2, 2-ジフルオロプロピオン酸メチルがある。下記構造式 (H25) は2, 2-ジフルオロプロピオン酸メチルの構造式である。電子求引性の置換基は CF_2 基である。

[0062]

[化5]



[0063]

本発明の一態様である電解質が有する有機溶媒として、上述したフッ化環状カーボネートから選ばれた一以上及びフッ化鎖状カーボネートから選ばれた一以上を含むとよい。たとえば本実施の形態で説明する有機溶媒は、FECと、MTFPとを含むとよい。その理由を説明する。

[0064]

[FEC及びMTFP]

FECは、環状カーボネートの一つであり、高い比誘電率を有するため、有機溶媒に用いると、リチウム塩の解離を促進させる効果を有する。一方でFECは電子求引性を示す置換基を有するため、エチレンカーボネート (EC) よりもリチウムイオンとの脱溶媒和が進みやすい。具体的にはFECはリチウムイオンの溶媒和エネルギーが、電子求引性を示す置換基を有さないECよりも小さい。そのため、正極活物質表面および負極活物質表面においてリチウムイオンを離しやすく、二次電池の内部抵抗を低くできる。さらにFECは最高被占有軌道 (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) 準位が深いので、酸化されにくく耐酸化性が向上する。一方で、FECは粘度が高いことが懸念される。そこで、FECのみではなく、MTFPを更に含んだ混合有機溶媒を電解液に用いるとよい。MTFPは、鎖状カーボネートの一つであり、電解液の粘度を下げる、又は低温下 (代表的には 0°C) でも室温下 (代表的には 25°C) の粘度を維持する効果を有することも可能である。さらにMTFPは、電子求引性を示す置換基を有さないプロピオン酸メチル (略称は「MP」である) よりも溶媒和エネルギーが小さいものの、電解液に用いた際にリチウムイオンとの溶媒和を生成することがあってもよい。

[0065]

上述した有機溶媒は、粒状のごみ、または有機溶媒の構成分子以外の分子 (以下、単に「不純物」とも呼び、酸素 (O_2) 又は水 (H_2O) が含まれる。) の含有量が少なく、高純度化されていることが好ましい。また適切な精製を経て、合成時の反応副生成物が抑制されていると好ましい。具体的には、

電解質の不純物が100 ppm以下、好ましくは50 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm未満とする。不純物のうち水の濃度はカールフィッシャー滴定法によって検出することができる。

[0066]

さらに上述した有機溶媒は、NMR測定等により不純物に起因するピークがほぼ確認できないことが好ましい。ほぼ確認できないとは、主成分に起因するピークの積分面積に対して不純物に起因するピークの積分面積の比（単に積分比と呼ぶ）が0.005以下、好ましくは0.002以下となることを含む。NMR測定に用いる装置は特に限定されないが、たとえばBruker社の「AVANCE III 400型」を用いることができる。また¹H-NMR測定において溶媒に用いるアセトニトリル-d₃由来のアセトニトリルの5本のピークのうち、中心のピークを1.94 ppmとすることができる。

[0067]

たとえばMTFPの場合、アセトニトリル-d₃溶媒を用いて¹H-NMRを測定したとき、 δ が3.29 ppm以上3.43 ppm以下に4本のピークが生じることが知られている。しかしこの近傍に他のピークが生じた場合、たとえば δ が3.24 ppm以上3.29 ppm以下にピークが生じた場合、当該ピークは不純物由来と考えられる。そのため3.29 ppm以上3.43 ppm以下のピーク面積に対する、3.24 ppm以上3.29 ppm以下のピーク面積の比率（積分比）が0.005以下、好ましくは0.002以下であれば、不純物に起因するピークがほぼ確認できないといえることができる。

[0068]

このような物性を有するFEC、及びMTFPを、これら2つの有機溶媒の全含有量を100 vol %として、体積比が $x : 100 - x$ （ただし、 $5 \leq x \leq 30$ 、好ましくは $10 \leq x \leq 20$ である。）となるように混合して用いるとよい。有機溶媒において、MTFPがFECよりも多くなるように混合するとよい。なお、上記の体積比は、有機溶媒の混合前に計測した体積比であってもよく、また当該有機溶媒を混合する際の外気は室温（代表的には、25℃）であってもよい。FEC、及びMTFPが混合された有機溶媒はリチウムイオン電池として動作可能な粘性を発現し、氷点下であっても適切な粘性を維持するため好ましい。

[0069]

上記ではFECを代表として説明したが、フッ化環状カーボネートとして述べたいずれの有機化合物においても、リチウム塩の解離を促進させる効果を有すること、溶媒和エネルギーが小さくリチウムイオンと溶媒和を生成しやすいこと、粘度が高くそれのみで用いると氷点下で使用が難しいといえる。また上記ではMTFPを代表として説明したが、フッ化鎖状カーボネートとして述べたいずれの有機化合物においても、本発明の一態様である電解質の粘度を下げる、又は維持する効果を有するといえる。よって、本発明の一態様である有機溶媒がフッ化環状カーボネートとフッ化鎖状カーボネートとを含むものであれば、負極活物質におけるリチウムイオンの挿入と脱離を良好に行うことができ、且つ、氷点下を含む広い温度範囲で充放電可能なリチウムイオン電池を提供することができる。

[0070]

本発明の一態様の電池に用いる電解質45が、上記に説明したフッ化環状カーボネート、及びフッ化鎖状カーボネートをともに含む場合、充電反応及び放電反応の反応抵抗を低くすることができる。これは、電解質45を用いることで、負極活物質34の表面または被覆層33の表面における、電解質の分解反応が抑制されているため、と考えることができる。

[0071]

上述した有機溶媒は、粒状のごみ、または有機溶媒の構成元素以外の元素の含有量が少なく、高純度化されていることが好ましい。具体的には、有機溶媒の重量に対する不純物の重量の比率を1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下、更に好ましくは10ppm以下とするとよい。

[0072]

[リチウム塩]

上記有機溶媒に溶解させるリチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)のうち少なくとも一を用いることができ、上述したリチウム塩を任意の組み合わせ、且つ任意の比率で用いてもよい。

[0073]

以上のとおり、本発明の一態様の電池に用いることが可能な電解質の一例について説明したが、本発明の一態様の電池に用いることが可能な電解質は、この一例に限定解釈されるものではない。

[0074]

本発明の一態様の電池は、上述した負極30と、電解質45を少なくとも含むことにより、負極活物質34におけるリチウムイオンの挿入と脱離を良好に行うことができ、且つ、氷点下を含む広い温度範囲で充放電可能な電池を実現することができる。

[0075]

図2A乃至図3Cを用いて、本発明の一態様の、被覆層33を有する負極30の構成例について説明する。

[0076]

[負極の構成例1]

負極30の構成例として、図2Aに負極30Aの断面模式図を示す。

[0077]

負極30Aは、負極活物質層32と、被覆層33と、を有する。負極30Aにおいて、負極活物質層32上に被覆層33を有する。二次電池10において、負極30Aが有する被覆層33は、セパレータ40側に位置する。

[0078]

負極活物質層32は、膜状(シート状、層状、箔状などともいう)の負極活物質34または粒子状の負極活物質34を有する。負極30Aの構成において、負極活物質層32が膜状の負極活物質34である場合、負極活物質層32は負極活物質34と同一であり、負極活物質層32のことを負極活物質34と呼ぶことができる。また、負極30Aの構成において、負極活物質層32が粒子状の負極活物質34を有する場合、負極活物質層32は複数の粒子状の負極活物質34を有し、合材層、塗布電極層などと呼ぶことができる。

[0079]

被覆層33は、前述のチタンを有する材料などを用いることができ、特に、金属チタンを用いることが好ましい。また、負極活物質34として、例えば金属リチウム、炭素材料、合金系材料などを用

いることができる。負極活物質 34 として用いることのできる、金属リチウム、炭素材料、合金系材料の詳細は、後述の「負極活物質」に示す。

[0080]

負極 30A の構成例として、負極活物質 34 として例えば、膜状の金属リチウムを用い、被覆層 33 として例えば、金属チタンを用いることができる。なお、この場合の金属リチウムは、負極活物質層 32 と呼ぶこともできる。

[0081]

ここで例えば、負極活物質 34 として、金属リチウム箔を用いて、当該金属リチウム箔上に、被覆層 33 として金属チタンを成膜により形成することができる。金属チタンの成膜には、スパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、真空蒸着法、EB (Electron Beam) 蒸着法、ALD (Atomic Layer Deposition) 法 (熱ALD、プラズマALD) などの成膜方法を用いることができる。

[0082]

金属チタンをスパッタリング法で成膜する場合は、成膜された膜中に柱状結晶が形成される成膜条件を用いることが好ましい。

[0083]

または例えば、金属チタンとして、金属チタン箔を用いて、当該金属チタン箔上に金属リチウムを成膜により形成することができる。金属リチウムの成膜には、真空蒸着法、EB 蒸着法などの成膜方法を用いることができる。

[0084]

または、負極 30A の別の構成例として、負極活物質 34 として例えば、金属リチウムを用い、被覆層 33 として例えば、酸化チタンを用いることができる。

[0085]

ここで例えば、金属リチウムとして、金属リチウム箔を用いて、当該金属リチウム箔上に酸化チタンを成膜により形成することができる。酸化チタンの成膜には、スパッタリング法、CVD 法、真空蒸着法、EB 蒸着法、ALD 法などの成膜方法を用いることができる。

[0086]

負極 30A の構成例は、上記の例に限られず、負極活物質 34 として後述の「負極活物質」に示す負極活物質材料から選択される一以上の材料を用い、上述の被覆層 33 に用いることができる材料から選択される一以上の材料を用いることができる。

[0087]

[負極の構成例 2]

負極 30 の構成例として、図 2B に負極 30B の断面模式図を示す。

[0088]

負極 30B は、負極集電体 31 と、負極活物質層 32 と、被覆層 33 と、を有する。負極 30B において、負極集電体 31 上に負極活物質層 32 を有し、負極活物質層 32 上に被覆層 33 を有する。二次電池 10 において、負極 30B が有する被覆層 33 は、セパレータ 40 側に位置する。

[0089]

負極 30A における説明と同様に、負極活物質層 32 は、膜状の負極活物質 34 または粒子状の負極活物質 34 を有する。

[0090]

負極活物質 34 として用いることのできる材料、及び被覆層 33 として用いることのできる材料は、負極 30A で説明した材料を用いることができる。また、負極集電体 31 として、チタン箔、銅箔、ステンレス箔など、後述の「負極集電体」に記載の材料を用いることができる。

[0091]

負極 30B の構成例として、負極集電体 31 として例えば、銅箔を用い、負極活物質 34 として例えば、膜状の金属リチウムを用い、被覆層 33 として例えば、金属チタンを用いることができる。なお、この場合の金属リチウムは、負極活物質層 32 と呼ぶこともできる。

[0092]

ここで例えば、銅箔上に金属リチウムを成膜により形成し、当該金属リチウム上に、金属チタンを成膜により形成することで作製することができる。金属リチウムの成膜方法及び金属チタンの成膜方法は、負極 30A で説明した成膜方法を用いることができる。

[0093]

または、負極 30B の別の構成例として、負極集電体 31 として例えば、銅箔を用い、負極活物質 34 として例えば、膜状のシリコンを用い、被覆層 33 として例えば、金属チタンを用いることができる。なお、この場合のシリコンは、負極活物質層 32 と呼ぶこともできる。

[0094]

ここで例えば、銅箔上にシリコンを成膜により形成し、当該シリコン上に、金属チタンを成膜により形成することができる。シリコンの成膜には、スパッタリング法、CVD 法、真空蒸着法、EB 蒸着法などの成膜方法を用いることができる。金属チタンの成膜方法は、負極 30A で説明した成膜方法を用いることができる。

[0095]

負極 30B の構成例は、上記の例に限られず、負極集電体 31 として後述の「負極集電体」に記載の材料から選択される一を用い、負極活物質 34 として後述の「負極活物質」に示す負極活物質材料から選択される一以上の材料を用い、上述の被覆層 33 に用いることができる材料から選択される一以上の材料を用い、これらを適宜組み合わせて用いることができる。

[0096]

[負極の構成例 3]

負極 30 の構成例として、図 2C に負極 30C の断面模式図を示す。

[0097]

負極 30C は、負極集電体 31 上の下地層 37 と、下地層 37 上の負極活物質層 32 と、負極活物質層 32 上の被覆層 33 と、を有する。二次電池 10 において、負極 30C が有する被覆層 33 は、セパレータ 40 側に位置する。

[0098]

負極 30A における説明と同様に、負極活物質層 32 は、膜状の負極活物質 34 または粒子状の負極活物質 34 を有する。

[0099]

負極活物質 34 として用いることのできる材料、及び被覆層 33 として用いることのできる材料は、負極 30A で説明した材料を用いることができる。また、負極集電体 31 として用いることのできる材料は、負極 30B で説明した材料を用いることができる。

[0100]

負極30Cの構成例として例えば、負極集電体31としてチタン箔を用い、下地層37として金属チタンを用い、負極活物質34として膜状の金属リチウムを用い、被覆層33として金属チタンを用いることができる。なお、この場合の金属リチウムは、負極活物質層32と呼ぶこともできる。

[0101]

ここで例えば、チタン箔上に金属リチウムを成膜により形成し、当該金属リチウム上に、金属チタンを成膜により形成することができる。金属リチウム及び金属チタンの成膜には、負極30Aで説明した成膜方法を用いることができる。

[0102]

上記の例のように、膜状の金属リチウムの成膜を行う際に、下地層37として成膜された金属チタンを有する場合、当該金属リチウムの平坦性が良好になることが期待できる。

[0103]

負極30Cの構成例は、上記の例に限られず、負極集電体31として後述の[負極集電体]に記載の材料から選択される一を用い、負極活物質34として後述の[負極活物質]に示す負極活物質材料から選択される一以上の材料を用い、上述の被覆層33に用いることができる材料から選択される一以上の材料を用いることができる。

[0104]

[負極の構成例4]

負極30の構成例として、図2Dに負極30Dの断面模式図を示す。

[0105]

負極30Dは、負極集電体31上の触媒層38と、触媒層38上の負極活物質層32と、負極活物質層32上の被覆層33と、を有する。二次電池10において、負極30Dが有する被覆層33は、セパレータ40側に位置する。

[0106]

負極30Dが有する負極活物質層32は、膜状の負極活物質34を有し、当該負極活物質34はCNT、黒鉛などの炭素材料を有する。

[0107]

触媒層38は、CVD法を用いてCNTを形成する際に、CNTの形成を促す材料を有する層のことをいう。触媒層38としては、塩化鉄(FeCl_2)を用いることができる。被覆層33として用いることのできる材料は、負極30Aで説明した材料を用いることができる。また、負極集電体31として用いることのできる材料は、負極30Bで説明した材料を用いることができる。

[0108]

負極30Cの構成例として例えば、負極集電体31としてチタン箔を用い、触媒層38として粉末状の塩化鉄(FeCl_2)を用い、負極活物質34として膜状のCNTを用い、被覆層33として金属チタンを用いることができる。なお、この場合のCNTは、負極活物質層32と呼ぶこともできる。

[0109]

ここで例えば、チタン箔上に粉末状の塩化鉄(FeCl_2)を分散して設け、その後、CNTをCVD法により形成し、当該CNT上に金属チタンを成膜により形成することができる。金属チタンの成膜には、負極30Aで説明した成膜方法を用いることができる。CNTの成膜は、例えばCVD装置を用いて、500Pa以上2000Pa以下、800℃以上900℃以下の環境下で、アセチレン

ガスを用いて行うことができる。

[0110]

上記の例のように、CNTの成膜を行う際に、負極集電体31上に触媒層38を設けることで、CNTを良好に形成することが可能となる。また、上記の条件を用いてCNTを形成することで、CNTの成長方向を負極集電体31の上面に対して略垂直に揃えることができる。なお略垂直とは、具体的には、表面とのなす角が 80° 以上 100° 以下の角度をいう。

[0111]

負極30Dの構成例は、上記の例に限られず、負極集電体31として後述の[負極集電体]に記載の材料から選択される一を用い、上述の被覆層33に用いることができる材料から選択される一以上の材料を用いることができる。

[0112]

[負極の構成例5]

負極30の構成例として、図3Aに負極30E及びセパレータ40の断面模式図を示す。

[0113]

負極30Eは、負極集電体31と、負極活物質層32と、を有する。二次電池10において、負極30Eが有する負極活物質層32は、セパレータ40側に位置する。

[0114]

図2A乃至図2Dで説明した負極30A乃至負極30Dにおいて、被覆層33が、セパレータ40と接する位置に設けられる例を示したが、被覆層33の設けられる位置は、上記の例に限られない。例えば、負極活物質層32が粒子状の負極活物質34を有する場合は、当該粒子状の負極活物質34の表面に被覆層33を設けることが好ましい。

[0115]

負極活物質層32が有する負極活物質34の表面に被覆層33を設ける例を、図3B及び図3Cに示す。図3B及び図3Cは、それぞれ図3Aにおいて破線で囲まれた領域Cの構成例を説明する拡大図である。

[0116]

図3Bは、負極30の作製工程において被覆層33を設ける例を示す図である。

[0117]

図3A及び図3Bに示す構成例において、負極30Eは負極集電体31上の負極活物質層32を有し、負極活物質層32は、負極活物質34と、被覆層33と、導電材36と、を有する。負極活物質層32の空隙には、電解質45を有していてもよい。

[0118]

図3Bに示す構成例は、負極活物質34を有するスラリー（負極活物質34と、導電材36と、分散媒とを混合した溶液）を、負極集電体31上に塗布し、乾燥させた後、被覆層33を設けることで作製することができる。なお、図示しないが、負極活物質層32同士、及び負極活物質34と負極集電体31とを固定するためにバインダを有していてもよい。

[0119]

当該構成例における被覆層33の成膜方法として、CVD法、スパッタリング法、蒸着法を用いると、負極活物質層32の内側の表面から遠い部分の負極活物質34に、被覆層33を形成することが難しい。そのため、当該構成例では、ALD法、チタンアルコキシドなどの液体を用いるゾルゲル法

によって、被覆層 3 3 を形成することが好ましい。ALD 法、ゾルゲル法などによって被覆層 3 3 を形成することで、負極活物質層 3 2 が有する負極活物質 3 4 の粒子の、全体の表面に被覆層 3 3 を設けることが可能となる。

[0120]

なお、被覆層 3 3 が金属チタンなどの導体である場合は、負極活物質層 3 2 に、導電材 3 6 などの導電性を補助する材料（導電助剤ともいう）を有さなくてもよい。一方で、被覆層 3 3 が酸化チタンなどの、導体よりも導電性の低い半導体である場合は、負極活物質層 3 2 は、導電材 3 6 を有することが好ましい。負極活物質層 3 2 が有することができる導電材 3 6 としては、後述の「導電材」に記載の材料から選択される一以上の材料を用いることができる。

[0121]

被覆層 3 3 が酸化チタンなどの、導体よりも導電性の低い半導体である場合は、当該被覆層 3 3 を還元処理することで、被覆層 3 3 の導電性を高めるとよい。例えば、被覆層 3 3 として酸化チタンを用いた場合は、還元剤として水素、水素化ホウ素ナトリウム、などを用いて、酸化チタンを還元することができる。その結果、被覆層の導電率を向上させることができる。

[0122]

次に、図 3 B とは異なる負極 3 0 E の構成例を、図 3 C で説明する。図 3 C は、負極活物質 3 4 の作製工程において被覆層 3 3 を設ける例を示す図である。

[0123]

図 3 A 及び図 3 C に示す構成例において、負極 3 0 E は負極集電体 3 1 上の負極活物質層 3 2 を有し、負極活物質層 3 2 は、負極活物質 3 4 と、被覆層 3 3 と、バインダ 3 5 と、導電材 3 6 と、を有する。負極活物質層 3 2 の空隙には、電解質 4 5 を有していてもよい。

[0124]

図 3 C に示す構成例は、負極活物質 3 4 に対して被覆層 3 3 を設ける処理を行い、その後、当該負極活物質 3 4 を有するスラリー（負極活物質 3 4 と分散媒とバインダ 3 5 と導電材 3 6 とを混合した溶液）を、負極集電体 3 1 上に塗布し、乾燥させることで作製することができる。

[0125]

負極活物質 3 4 に対して被覆層 3 3 を設ける処理としては、ALD 法、チタンアルコキシドなどの液体を用いるゾルゲル法、バレルスパッタ法（粒子状の粉末を攪拌しながら成膜するスパッタ法の一）などを用いることができる。

[0126]

上記の負極の構成例 1 乃至負極の構成例 5 の説明で用いた、図 2 A 乃至図 3 C に記載の被覆層 3 3 は、膜状の負極活物質 3 4 の表面、又は粒子状の負極活物質 3 4 の表面を隙間なく均一に覆うように図示しているが、被覆層 3 3 は、図 4 A に示すようにクラック CR、空洞 CA、被覆層 3 3 が設けられていない隙間 GA などを有していてもよい。例えば、図 4 A に示す隙間 GA においては、負極活物質 3 4 と電解質とが接する場合がある。

[0127]

また、上記の負極の構成例 1 乃至負極の構成例 5 の説明で用いた、図 2 A 乃至図 3 C に記載の被覆層 3 3 は、膜状の負極活物質 3 4 の表面、又は粒子状の負極活物質 3 4 の表面と、被覆層 3 3 との境界を明瞭に図示しているが、図 4 B に示すように、負極活物質 3 4 と被覆層 3 3 との間に、界面層 3 9 を有していてもよい。界面層 3 9 は、負極活物質 3 4 が有する元素と、被覆層 3 3 が有する元素と、

の少なくとも一部が混合した領域であってもよい。

[0128]

なお、上記の負極の構成例2乃至負極の構成例5の説明で用いた、図2A乃至図3Cに記載の負極30（負極30B乃至負極30E）は、負極集電体31の片方の面に負極活物質層32及び被覆層33を有する例を示したが、本発明の一態様の負極はこのような片面負極に限られず、図4Cに示すように負極集電体31の両面の面に負極活物質層32及び被覆層33を有する両面負極（負極30F）であってもよい。図4Cに示す負極30Fは、両面負極の構成例であり、図2Bで示した負極30Bを両面負極にした場合を示している。負極30Fは、負極集電体31の一方の面上及び他方の面上にそれぞれ負極活物質層32を有し、それぞれの負極活物質層32上に被覆層33を有する。図2B及び図4Cで示した例のように、負極30C乃至負極30Eについても、両面負極の構成としてもよい。

[0129]

[セパレータに被覆層を設ける例]

上記の負極の構成例1乃至負極の構成例5において、被覆層33を負極30に設ける例を説明している。本発明の一態様として、被覆層33を有するセパレータ40と、被覆層33を有さない負極と、を有する二次電池10としてもよい。この場合、セパレータ40は、セパレータ40の少なくとも一方の面に被覆層33を有し、当該被覆層33を有する面が、上記の被覆層を有さない負極側に向くように設けるとよい。被覆層33に用いることのできる材料、被覆層33の形成方法などは、上記のいずれかの方法を用いるとよい。

[0130]

[バインダ]

バインダとしては、例えば、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーイソプレネースチレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレレンジエン共重合体、ブチルゴム、エチレンープロピレンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、及びウレタンゴム内のいずれか以上のゴム材料を用いることが好ましい。上記のゴム材料を分散媒に分散し、用いることができる。分散媒として例えば、水、N-メチルピロリドン（NMP）、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）及びジメチルスルホキシド（DMSO）のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。

[0131]

また、バインダとしては、例えば水溶性の高分子を用いることもできる。水溶性の高分子としては、例えば多糖類などを用いることができる。多糖類としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体、または澱粉などを用いることができる。

[0132]

または、バインダとしては、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル（ポリメチルメタクリレート、PMMA）、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、エチレンプロピレレンジエンポリマー、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース等の材料を用いてもよい。

[0133]

バインダは上記のうち複数を組み合わせて使用してもよい。

[0134]

例えば粘度調整効果の特に優れた材料と、他の材料とを組み合わせて使用してもよい。例えばゴム材料等は接着力及び弾性力に優れる反面、溶媒に混合した場合に粘度調整が難しい場合がある。このような場合には例えば、粘度調整効果の特に優れた材料と混合することが好ましい。粘度調整効果の特に優れた材料としては、例えば水溶性高分子を用いるとよい。また、粘度調整効果に特に優れた水溶性高分子としては、前述の多糖類、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びジアセチルセルロース、再生セルロースなどのセルロース誘導体、または澱粉を用いることができる。

[0135]

なお、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、例えばカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩またはアンモニウム塩などの塩とすることにより溶解度が上がり、粘度調整剤としての効果を発揮しやすくなる。溶解度が高くなることにより電極のスラリーを作製する際に活物質または他の構成要素との分散性を高めることもできる。本明細書等においては、電極のバインダとして使用するセルロース及びセルロース誘導体としては、それらの塩も含むものとする。

[0136]

水溶性高分子は水に溶解することにより粘度を安定化させ、活物質及びバインダとして組み合わせる他の材料、例えばスチレンブタジエンゴムを水溶液中に安定して分散させることができる。また、官能基を有するために活物質表面に安定に吸着しやすいことが期待される。また、例えばカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体は、水酸基またはカルボキシル基などの官能基を有する材料が多く、官能基を有するために高分子同士が相互作用し、活物質表面を広く覆って存在することが期待される。

[0137]

活物質表面を覆う、または表面に接するバインダが膜を形成する場合には、不動態膜としての役割を果たして電解液の分解を抑える効果も期待される。ここで、「不動態膜」とは、電子の伝導性のない膜、または電子伝導性の極めて低い膜であり、例えば活物質の表面に不動態膜が形成された場合には、電池反応電位において、電解液の分解を抑制することができる。また、不動態膜は、電子の伝導性を抑えるとともに、リチウムイオンは伝導できるとさらに望ましい。

[0138]

[負極活物質]

負極活物質として、例えば金属リチウム、炭素材料、合金系材料などを用いることができる。

[0139]

負極活物質として、金属リチウムを用いる場合は、箔上の金属リチウムを用いることができる。また、集電体などの基材上に、金属リチウムを蒸着して用いてもよい。

[0140]

炭素材料として、例えば黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、炭素繊維（カーボンナノチューブ）、グラフェン、カーボンブラック等を用いることができる。

[0141]

黒鉛としては、人造黒鉛または天然黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては例えば、メソカーボン

マイクロビーズ (MCMB)、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等が挙げられる。ここで人造黒鉛として、球状の形状を有する球状黒鉛を用いることができる。例えば、MCMBは球状の形状を有する場合があり、好ましい。また、MCMBはその表面積を小さくすることが比較的容易であり、好ましい場合がある。天然黒鉛としては、例えば、鱗片状黒鉛、球状化天然黒鉛等が挙げられる。

[0142]

黒鉛は、リチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき (リチウム-黒鉛層間化合物の状態であるとき) に金属リチウムと同程度に低い電位を示す (0.05 V 以上 0.5 V 以下 vs. Li/Li^+)。これにより、黒鉛を用いたリチウムイオン電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が比較的小さい、安価である、金属リチウムに比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

[0143]

難黒鉛化性炭素は、例えばフェノール樹脂などの合成樹脂、植物由来の有機物を焼成することで得られる。本発明の一態様のリチウムイオン電池の負極活物質が有する難黒鉛化性炭素は、X線回折 (XRD) によって測定される (002) 面の面間隔が 0.34 nm 以上 0.50 nm 以下であることが好ましく、 0.35 nm 以上 0.42 nm 以下であることがより好ましい。

[0144]

また、負極活物質は、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素を用いることができる。例えば、シリコン、スズ、ガリウム、アルミニウム、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、銀、亜鉛、カドミウム、インジウム等のうち少なくとも一つを含む材料を用いることができる。このような元素は炭素と比べて容量が大きく、負極活物質に用いることが好ましい。また、これらの元素を有する化合物を用いてもよい。例えば、 SiO 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、 SnO 、 SnO_2 、 Mg_2Sn 、 SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等がある。ここで、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な元素、及び該元素を有する化合物等を合金系材料と呼ぶ場合がある。

[0145]

本明細書等において、「 SiO 」は例えば一酸化シリコンを指す。あるいは SiO は、 SiO_x と表すこともできる。ここで x は1または1近傍の値を有することが好ましい。例えば x は、 0.2 以上 1.5 以下が好ましく、 0.3 以上 1.2 以下がより好ましい。また、シリコンと酸素とが均一な組成で存在する化合物だけでなく、シリコンと二酸化シリコンとの混合物も SiO と呼ぶことがある。

[0146]

なお、上記に示した負極活物質の中から一種類の負極活物質を用いることができるが、複数種類を組み合わせることもできる。例えば、炭素材料とシリコンとの組み合わせ、炭素材料と SiO との組み合わせ、とすることができる。

[0147]

[負極集電体]

負極に用いる集電体としては、ステンレス、金、白金、銅、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。また負極集電体に用いる材料は、負極の電位で Li と合金を形成しないことが好ましい。集電体は、箔状、板状、シート状、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以

下のものを用いるとよい。なお、前述のように、リチウム箔上にTiを有する層を負極として用いる場合は、リチウム箔が負極集電体の機能を兼ねることができるため、負極集電体を設けなくてもよい。または、被覆層33が、負極集電体としての機能を有する場合においても、負極集電体を設けなくてもよい。

[0148]

[導電材]

導電材は、導電付与剤、導電助剤とも呼ばれ、炭素材料が用いられる。複数の活物質の間に導電材を付着させることで複数の活物質同士が電氣的に接続され、導電性が高まる。なお、「付着」とは、活物質と導電材が物理的に密着していることのみを指しているのではなく、共有結合が生じる場合、ファンデルワールス力により結合する場合、活物質の表面の一部を導電材が覆う場合、活物質の表面凹凸に導電材がはまりこむ場合、互いに接していなくとも電氣的に接続される場合などを含む概念とする。

[0149]

正極活物質層、負極活物質層、等の活物質層は、導電材を有することが好ましい。

[0150]

導電材としては、例えば、アセチレンブラック、およびファーネスブラックなどのカーボンブラック、人造黒鉛、および天然黒鉛などの黒鉛、カーボンナノファイバー、およびカーボンナノチューブなどの炭素繊維、ならびにグラフェン化合物、のいずれか一種又は二種以上を用いることができる。

[0151]

炭素繊維としては、例えばメソフェーズピッチ系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維を用いることができる。また炭素繊維として、カーボンナノファイバーまたはカーボンナノチューブなどを用いることができる。カーボンナノチューブは、例えば気相成長法などで作製することができる。

[0152]

本明細書等においてグラフェン化合物とは、グラフェン、多層グラフェン、マルチグラフェン、酸化グラフェン、多層酸化グラフェン、マルチ酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、還元された多層酸化グラフェン、還元されたマルチ酸化グラフェン、グラフェン量子ドット等を含む。グラフェン化合物とは、炭素を有し、平板状、シート状等の形状を有し、炭素6員環で形成された二次元的構造を有するものをいう。該炭素6員環で形成された二次元的構造は炭素シートといってもよい。グラフェン化合物は官能基を有してもよい。またグラフェン化合物は屈曲した形状を有することが好ましい。またグラフェン化合物は丸まってカーボンナノファイバーのようになっていてもよい。

[0153]

また活物質層は導電材として銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金などの金属粉末または金属繊維、導電性セラミックス材料等を有してもよい。

[0154]

活物質層の総量に対する導電材の含有量は、1wt%以上10wt%以下が好ましく、1wt%以上5wt%以下がより好ましい。

[0155]

活物質と点接触するカーボンブラック等の粒状の導電材と異なり、グラフェン化合物は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、通常の導電材よりも少量で粒状の活物質とグラフェン化合

物との電気伝導性を向上させることができる。よって、活物質の活物質層における比率を増加させることができる。これにより、電池の放電容量を増加させることができる。

[0156]

カーボンブラック、黒鉛、等の粒子状の炭素含有化合物または、カーボンナノチューブ等の繊維状の炭素含有化合物は微小な空間に入りやすい。微小な空間とは例えば、複数の活物質の間の領域等を指す。微小な空間に入りやすい炭素含有化合物と、複数の粒子にわたって導電性を付与できるグラフェンなどのシート状の炭素含有化合物と、を組み合わせる使用することにより、電極の密度を高め、優れた導電パスを形成することができる。本発明の一態様の作製方法で得られる電池は、高容量密度を有し、かつ安定性を備えることができ、車載用の電池として有効である。

[0157]

<正極>

正極は、正極活物質層及び正極集電体を有する。正極活物質層は正極活物質を有し、さらに導電材及びバインダの少なくとも一を有していてもよい。なお、導電材、及びバインダは、<負極>で説明したものをを用いることができる。

[0158]

正極は、集電体上にスラリーを塗布して乾燥させることによって形成することができる。なお、乾燥後にプレスを加えてもよい。正極は、集電体上に活物質層を形成したものである。

[0159]

スラリーとは、集電体上に活物質層を形成するために用いる材料液であり、活物質とバインダと溶媒を含有し、好ましくはさらに導電材を混合させたものを指している。なお、スラリーは、電極用スラリーまたは活物質スラリーと呼ばれることもあり、正極活物質層を形成する場合には正極用スラリーと呼ばれることもある。

[0160]

図5Aに示すように、正極20は、正極集電体21と、正極集電体21上の正極活物質層22と、を有する。

[0161]

正極20は、負極30で説明した被覆層33のように被覆層を有していてもよく、この場合、正極活物質24は被覆層23を有する。被覆層23として用いることのできる材料は、<負極>で説明したものをを用いることができる。

[0162]

正極活物質24の表面に被覆層23を設ける例を、図5B及び図5Cに示す。図5B及び図5Cは、それぞれ図1Aにおいて破線で囲まれた領域Bの構成例を説明する拡大図である。

[0163]

図5Bは、正極20の作製工程において被覆層23を設ける例を示す図である。

[0164]

図5A及び図5Bに示す構成例において、正極20は正極集電体21上の正極活物質層22を有し、正極活物質層22は、正極活物質24と、被覆層23と、を有する。正極活物質層22の空隙には、電解質45を有していてもよい。

[0165]

図5Bに示す構成例は、正極活物質24を有するスラリー（正極活物質24と分散媒を混合した溶

液)を、正極集電体21上に塗布し、乾燥させた後、被覆層23を設けることで作製することができる。なお、図示しないが、正極活物質層22同士、及び正極活物質24と正極集電体21とを固定するためにバインダを有していてもよい。

[0166]

当該構成例における被覆層23の成膜方法として、CVD法、スパッタリング法、蒸着法を用いると、正極活物質層22の内側の表面から遠い部分の正極活物質24に、被覆層23を形成することが難しい。そのため、当該構成例では、ALD法、チタンアルコキシドなどの液体を用いるゾルゲル法によって、被覆層23を形成することが好ましい。ALD法、ゾルゲル法などによって被覆層23を形成することで、正極活物質層22が有する正極活物質24の粒子の、全体の表面に被覆層23を設けることが可能となる。

[0167]

なお、被覆層23が金属チタンなどの導体である場合は、図5Bに示すように、正極活物質層22に、導電材などの導電性を補助する材料を有さなくてもよい。一方で、被覆層23が酸化チタンなどの、導体よりも導電性の低い半導体である場合は、正極活物質層22は、導電材を有することが好ましい。

[0168]

被覆層23が酸化チタンなどの、導体よりも導電性の低い半導体である場合は、当該被覆層23を還元処理することで、被覆層23の導電性を高めるとよい。例えば、被覆層23として酸化チタンを用いた場合は、還元剤として水素、水素化ホウ素ナトリウム、などを用いて、酸化チタンを還元することができる。その結果、被覆層の導電率を向上させることができる。

[0169]

次に、図5Bとは異なる正極20の構成例を、図5Cで説明する。図5Cは、正極活物質24の作製工程において被覆層23を設ける例を示す図である。

[0170]

図5A及び図5Cに示す構成例において、正極20は正極集電体21上の正極活物質層22を有し、正極活物質層22は、正極活物質24と、被覆層23と、バインダ25と、導電材26と、を有する。正極活物質層22の空隙には、電解質45を有していてもよい。正極活物質層22が有することができる導電材26としては、前述の[導電材]に記載の材料から選択される一以上の材料を用いることができる。

[0171]

図5Cに示す構成例は、正極活物質24に対して被覆層23を設ける処理を行い、その後、当該正極活物質24を有するスラリー(正極活物質24と分散媒とバインダ25と導電材26とを混合した溶液)を、正極集電体21上に塗布し、乾燥させることで作製することができる。

[0172]

正極活物質24に対して被覆層23を設ける処理としては、ALD法、チタンアルコキシドなどの液体を用いるゾルゲル法、バレルスパッタ法などを用いることができる。

[0173]

[正極活物質]

正極活物質として、層状岩塩型構造の複合酸化物、オリビン型構造の複合酸化物、およびスピネル型構造の複合酸化物の何れか一以上を用いることができる。

[0174]

層状岩塩型構造の複合酸化物として、コバルト酸リチウム、ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム、およびニッケル-マンガン-アルミニウム酸リチウムのうちのいずれか一または複数を用いることができる。なお、組成式として LiM_1O_2 (M_1 はニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウムから選ばれる一以上) と示すことができるが、組成式の係数は整数に限られない。

[0175]

コバルト酸リチウムとして例えば、マグネシウム及びフッ素が添加されたコバルト酸リチウムを用いることができる。または、マグネシウム、フッ素、アルミニウム及びニッケルが添加されたコバルト酸リチウムを用いることができる。または、マグネシウム、フッ素、アルミニウム、ニッケル及びチタンが添加されたコバルト酸リチウムを用いることができる。

[0176]

ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウムとして例えば、ニッケル:コバルト:マンガン=1:1:1、ニッケル:コバルト:マンガン=6:2:2、ニッケル:コバルト:マンガン=8:1:1、およびニッケル:コバルト:マンガン=9:0.5:0.5等の比率のニッケル-コバルト-マンガン酸リチウムを用いることができる。また、上記のニッケル-コバルト-マンガン酸リチウムとして例えば、アルミニウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ガリウムの何れか一又は複数が添加されたニッケル-コバルト-マンガン酸リチウムを用いることが好ましい。

[0177]

オリビン型構造の複合酸化物として、リン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、リン酸コバルトリチウム、およびリン酸鉄マンガンリチウムのうちのいずれか一または複数を用いることができる。なお、組成式として LiM_2PO_4 (M_2 は、鉄、マンガン、コバルトから選ばれる一以上) と示すことができるが、組成式の係数は整数に限られない。

[0178]

または、 $LiMn_2O_4$ 等のスピネル型構造の複合酸化物として用いることができる。

[0179]

[正極集電体]

正極集電体としては、ステンレス、金、白金、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高い材料を用いることができる。また正極集電体に用いる材料は、正極の電位で溶出ししないことが好ましい。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。集電体は、箔状、板状、シート状、網状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。集電体は、厚みが $5\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下のものを用いるとよい。

[0180]

[ゲル電解質]

電解質45として、ゲル電解質を用いてもよい。ゲル電解質として、ポリマーを電解液で膨潤させたポリマーゲルを用いてもよい。ポリマーゲル電解質を用いることで、半固体電解質層を提供することができ、漏液性等に対する安全性が高まる。また、二次電池の薄型化及び軽量化が可能である。

[0181]

ゲル化されるポリマーとして、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチ

レンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等を用いることができる。

[0182]

ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー、PVDF、及びポリアクリロニトリル等、及びそれらを含む共重合体等を用いることができる。例えばPVDFとヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体であるPVDF-HFPを用いることができる。また、形成されるポリマーは、多孔質形状を有してもよい。

[0183]

[固体電解質]

電解質45として、硫化物系又は酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質、PEO系等の高分子材料を有する固体電解質等を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータ及び／又はスペーサの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

[0184]

<セパレータ>

また二次電池は、セパレータを有することが好ましい。セパレータとしては、例えば、紙、不織布、ガラス繊維、セラミックス、或いはナイロン（ポリアミド）、ビニロン（ポリビニルアルコール系繊維）、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン、ポリウレタンを用いた合成繊維等で形成されたものを用いることができる。セパレータはエンベロープ状に加工し、正極または負極のいずれか一方を包むように配置することが好ましい。

[0185]

セパレータは多層構造であってもよい。例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の有機材料フィルムに、セラミックス系材料、フッ素系材料、ポリアミド系材料、またはこれらを混合したもの等をコートすることができる。セラミックス系材料としては、例えば酸化アルミニウム粒子、酸化シリコン粒子等を用いることができる。フッ素系材料としては、例えばPVDF、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。ポリアミド系材料としては、例えばナイロン、アラミド（メタ系アラミド、パラ系アラミド）等を用いることができる。

[0186]

セラミックス系材料をコートすると耐酸化性が向上するため、高電圧充電の際のセパレータの劣化を抑制し、二次電池の信頼性を向上させることができる。またフッ素系材料をコートするとセパレータと電極が密着しやすくなり、出力特性を向上させることができる。ポリアミド系材料、特にアラミドをコートすると、耐熱性が向上するため、二次電池の安全性を向上させることができる。

[0187]

例えばポリプロピレンのフィルムの両面に酸化アルミニウムとアラミドの混合材料をコートしてもよい。また、ポリプロピレンのフィルムの、正極と接する面に酸化アルミニウムとアラミドの混合材料をコートし、負極と接する面にフッ素系材料をコートしてもよい。

[0188]

多層構造のセパレータを用いると、セパレータ全体の厚さが薄くても二次電池の安全性を保つことができるため、二次電池の体積あたりの放電容量を大きくすることができる。

[0189]

<外装体>

電池が有する外装体としては、例えばアルミニウム、ステンレス、チタンなどの金属材料または樹脂材料を用いることができる。また、フィルム状の外装体を用いることもできる。フィルムとしては、例えばアルミニウム、ステンレス、チタン、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜又は金属箔の一方の面に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜を有し、他方の面に、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を有する三層構造のフィルムを用いることができる。このような多層構造のフィルムをラミネートフィルムと呼ぶことができる。このときラミネートフィルムが有する金属層の材料名を用いて、アルミ（アルミニウム）ラミネートフィルム、ステンレスラミネートフィルム、チタンラミネートフィルム、銅ラミネートフィルム、ニッケルラミネートフィルム等と呼ぶことがある。

[0190]

<ラミネート型二次電池とその作製方法>

ラミネート型の二次電池500の外観図の一例を図6及び図7に示す。図6及び図7は、正極503、負極506、セパレータ507、外装体509、正極リード電極510及び負極リード電極511を有する。ラミネート型の二次電池は、可撓性を有する構成とすれば、可撓性を有する部位を少なくとも一部有する電子機器に実装すれば、電子機器の変形に合わせて二次電池も曲げることもできる。該ラミネート型二次電池の作製方法の一例について、図7A乃至図7Cを用いて説明する。

[0191]

まず、負極506、セパレータ507及び正極503を積層する。図7Bに積層された負極506、セパレータ507及び正極503を示す。ここでは負極を5組、正極を4組使用する例を示す。次に、正極503のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極510の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極506のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極511の接合を行う。図1Aにおいては、負極、正極およびセパレータが、それぞれ1枚の電池構成を示しているが、図7Bに示すように、複数枚の負極、正極およびセパレータを用いることができる。

[0192]

次に外装体509上に、負極506、セパレータ507及び正極503を配置する。

[0193]

次に、図7Cに示すように、外装体509を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体509の外周部を接合する。接合には例えば熱圧着等を用いればよい。この時、後に電解液を入れることができるように、外装体509の一部（または一辺）に接合されない領域（以下、導入口という）を設ける。

[0194]

次に、外装体509に設けられた導入口から、電解液（図示しない。）を外装体509の内側へ導入する。電解液の導入は、減圧雰囲気下、或いは不活性雰囲気下で行うことが好ましい。そして最後に、導入口を接合する。このようにして、ラミネート型の二次電池500を作製することができる。

[0195]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

[0196]

（実施の形態2）

本実施の形態では、本発明の一態様である二次電池を電子機器に実装する例について図 8 A 乃至図 10 C を用いて説明する。

[0197]

先の実施の形態で説明した二次電池を電子機器に実装する例を、図 8 A 乃至図 8 G に示す。二次電池を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。

[0198]

また、フレキシブルな形状を備える二次電池を、家屋、ビル等の内壁または外壁、自動車の内装または外装の曲面に沿って組み込むことも可能である。

[0199]

図 8 A は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機 7400 は、筐体 7401 に組み込まれた表示部 7402 の他、操作ボタン 7403、外部接続ポート 7404、スピーカ 7405、マイク 7406などを備えている。なお、携帯電話機 7400 は、二次電池 7407 を有している。上記の二次電池 7407 に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯電話機を提供できる。

[0200]

図 8 B は、携帯電話機 7400 を湾曲させた状態を示している。携帯電話機 7400 を外部の力により変形させて全体を湾曲させると、その内部に設けられている二次電池 7407 も湾曲される。また、その時、曲げられた二次電池 7407 の状態を図 8 C に示す。二次電池 7407 は薄型の蓄電池である。二次電池 7407 は曲げられた状態で固定されている。なお、二次電池 7407 は集電体と電氣的に接続されたリード電極を有している。

[0201]

図 8 D は、バングル型の表示装置の一例を示している。携帯表示装置 7100 は、筐体 7101、表示部 7102、操作ボタン 7103、及び二次電池 7104 を備える。また、図 8 E に曲げられた二次電池 7104 の状態を示す。二次電池 7104 は曲げられた状態で使用者の腕への装着時に、筐体に変形して二次電池 7104 の一部または全部の曲率が変化する。なお、曲線の任意の点における曲がり具合を相当する円の半径の値で表したものを曲率半径と呼び、曲率半径の逆数を曲率と呼ぶ。具体的には、曲率半径が 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲内で筐体または二次電池 7104 の主表面の一部または全部が変化する。二次電池 7104 の主表面における曲率半径が 40 mm 以上 150 mm 以下の範囲であれば、高い信頼性を維持できる。上記の二次電池 7104 に本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯表示装置を提供できる。

[0202]

図 8 F は、腕時計型の携帯情報端末の一例を示している。携帯情報端末 7200 は、筐体 7201、表示部 7202、バンド 7203、バックル 7204、操作ボタン 7205、入出力端子 7206などを備える。

[0203]

携帯情報端末 7200 は、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲームなどの種々のアプリケーションを実行することができる。

[0204]

表示部7202はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示部7202はタッチセンサを備え、指またはスタイラスなどで画面に触れることで操作することができる。例えば、表示部7202に表示されたアイコン7207に触れることで、アプリケーションを起動することができる。

[0205]

操作ボタン7205は、時刻設定のほか、電源のオン、オフ動作、無線通信のオン、オフ動作、マナーモードの実行及び解除、省電力モードの実行及び解除など、様々な機能を持たせることができる。例えば、携帯情報端末7200に組み込まれたオペレーティングシステムにより、操作ボタン7205の機能を自由に設定することもできる。

[0206]

また、携帯情報端末7200は、通信規格された近距離無線通信を実行することが可能である。例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信することによって、ハンズフリーで通話することもできる。

[0207]

また、携帯情報端末7200は入出力端子7206を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子7206を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子7206を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0208]

携帯情報端末7200の表示部7202には、本発明の一態様の二次電池を有している。本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な携帯情報端末を提供できる。例えば、図8Eに示した二次電池7104を、筐体7201の内部に湾曲した状態で、またはバンド7203の内部に湾曲可能な状態で組み込むことができる。

[0209]

携帯情報端末7200はセンサを有することが好ましい。センサとして例えば、指紋センサ、脈拍センサ、体温センサ等の人体センサ、タッチセンサ、加圧センサ、加速度センサ、等が搭載されることが好ましい。

[0210]

図8Gは、腕章型の表示装置の一例を示している。表示装置7300は、表示部7304を有し、本発明の一態様の二次電池を有している。また、表示装置7300は、表示部7304にタッチセンサを備えることもでき、また、携帯情報端末として機能させることもできる。

[0211]

表示部7304はその表示面が湾曲しており、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、表示装置7300は、通信規格された近距離無線通信などにより、表示状況を変更することができる。

[0212]

また、表示装置7300は入出力端子を備え、他の情報端末とコネクタを介して直接データのやりとりを行うことができる。また入出力端子を介して充電を行うこともできる。なお、充電動作は入出力端子を介さずに無線給電により行ってもよい。

[0213]

表示装置 7300 が有する二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な表示装置を提供できる。

[0214]

また、先の実施の形態で示したサイクル特性のよい二次電池を電子機器に実装する例を図 8H 乃至図 10C を用いて説明する。

[0215]

日用電子機器に二次電池として本発明の一態様の二次電池を用いることで、軽量で長寿命な製品を提供できる。例えば、日用電子機器として、電動歯ブラシ、電気シェーバー、電動美容機器などが挙げられ、それらの製品の二次電池としては、使用者の持ちやすさを考え、形状をスティック状とし、小型、軽量、且つ、放電容量の大きな二次電池が望まれている。

[0216]

図 8H はタバコ収容喫煙装置（電子タバコ）とも呼ばれる装置の斜視図である。図 8H において電子タバコ 7500 は、加熱素子を含むアトマイザ 7501 と、アトマイザに電力を供給する二次電池 7504 と、液体供給ボトルおよびセンサなどを含むカートリッジ 7502 で構成されている。安全性を高めるため、二次電池 7504 の過充電および／または過放電を防ぐ保護回路を二次電池 7504 に電氣的に接続してもよい。図 8H に示した二次電池 7504 は、充電機器と接続できるように外部端子を有している。二次電池 7504 は持った場合に先端部分となるため、トータルの長さが短く、且つ、重量が軽いことが望ましい。本発明の一態様の二次電池は放電容量が高く、良好なサイクル特性を有するため、長期間に渡って長時間の使用ができる小型であり、且つ、軽量の電子タバコ 7500 を提供できる。

[0217]

図 9A は、ウェアラブルデバイスの例を示している。ウェアラブルデバイスは、電源として二次電池を用いる。また、使用者が生活または屋外で使用する場合において、防沫性能、耐水性能または防塵性能を高めるため、接続するコネクタ部分が露出している有線による充電だけでなく、無線充電も行えるウェアラブルデバイスが望まれている。

[0218]

例えば、図 9A に示すような眼鏡型デバイス 4000 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。眼鏡型デバイス 4000 は、フレーム 4000a と、表示部 4000b を有する。湾曲を有するフレーム 4000a のテンプル部に二次電池を搭載することで、軽量であり、且つ、重量バランスがよく継続使用時間の長い眼鏡型デバイス 4000 とすることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0219]

また、ヘッドセット型デバイス 4001 に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ヘッドセット型デバイス 4001 は、少なくともマイク部 4001a と、フレキシブルパイプ 4001b と、イヤフォン部 4001c を有する。フレキシブルパイプ 4001b 内および／またはイヤフォン部 4001c 内に二次電池を設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0220]

また、身体に直接取り付け可能なデバイス 4002 に本発明の一態様である二次電池を搭載するこ

とができる。デバイス4002の薄型の筐体4002aの中に、二次電池4002bを設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0221]

また、衣服に取り付け可能なデバイス4003に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。デバイス4003の薄型の筐体4003aの中に、二次電池4003bを設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0222]

また、ベルト型デバイス4006に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。ベルト型デバイス4006は、ベルト部4006aおよびワイヤレス給電受電部4006bを有し、ベルト部4006aの内部に、二次電池を搭載することができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0223]

また、腕時計型デバイス4005に本発明の一態様である二次電池を搭載することができる。腕時計型デバイス4005は表示部4005aおよびベルト部4005bを有し、表示部4005aまたはベルト部4005bに、二次電池を設けることができる。本発明の一態様である二次電池を備えることで、筐体の小型化に伴う省スペース化に対応できる構成を実現することができる。

[0224]

表示部4005aには、時刻だけでなく、メールおよび電話の着信等、様々な情報を表示することができる。

[0225]

また、腕時計型デバイス4005は、腕に直接巻きつけるタイプのウェアラブルデバイスであるため、使用者の脈拍、血圧等を測定するセンサを搭載してもよい。使用者の運動量および健康に関するデータを蓄積し、健康を管理することができる。

[0226]

図9Bに腕から取り外した腕時計型デバイス4005の斜視図を示す。

[0227]

また、側面図を図9Cに示す。図9Cには、内部に二次電池913を内蔵している様子を示している。二次電池913は実施の形態2に示した二次電池である。二次電池913は表示部4005aと重なる位置に設けられており、小型、且つ、軽量である。

[0228]

図9Dはワイヤレスイヤホンの例を示している。ここでは一対の本体4100aおよび本体4100bを有するワイヤレスイヤホンを図示するが、必ずしも一対でなくてもよい。

[0229]

本体4100aおよび4100bは、ドライバユニット4101、アンテナ4102、二次電池4103を有する。表示部4104を有していてもよい。また無線用IC等の回路が載った基板、充電用端子等を有することが好ましい。またマイクを有していてもよい。

[0230]

ケース4110は、二次電池4111を有する。また無線用IC、充電制御IC等の回路が載った

基板、充電用端子を有することが好ましい。また表示部、ボタン等を有していてもよい。

[0231]

本体4100aおよび4100bは、スマートフォン等の他の電子機器と無線で通信することができる。これにより他の電子機器から送られた音データ等を本体4100aおよび4100bで再生することができる。また本体4100aおよび4100bがマイクを有すれば、マイクで取得した音を他の電子機器に送り、該電子機器により処理をした後の音データを再び本体4100aおよび4100bに送って再生することができる。これにより、たとえば翻訳機として用いることもできる。

[0232]

またケース4110が有する二次電池4111から、本体4100aが有する二次電池4103に充電を行うことができる。二次電池4111および二次電池4103としては先の実施の形態のコイン型二次電池、円筒形二次電池等を用いることができる。

[0233]

図10Aは、掃除ロボットの一例を示している。掃除ロボット6300は、筐体6301上面に配置された表示部6302、側面に配置された複数のカメラ6303、ブラシ6304、操作ボタン6305、二次電池6306、各種センサなどを有する。図示されていないが、掃除ロボット6300には、タイヤ、吸い込み口等が備えられている。掃除ロボット6300は自走し、ゴミ6310を検知し、下面に設けられた吸い込み口からゴミを吸引することができる。

[0234]

例えば、掃除ロボット6300は、カメラ6303が撮影した画像を解析し、壁、家具または段差などの障害物の有無を判断することができる。また、画像解析により、配線などブラシ6304に絡まりそうな物体を検知した場合は、ブラシ6304の回転を止めることができる。掃除ロボット6300は、その内部に本発明の一態様に係る二次電池6306と、半導体装置または電子部品を備える。本発明の一態様に係る二次電池6306を掃除ロボット6300に用いることで、掃除ロボット6300を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

[0235]

図10Bは、ロボットの一例を示している。図10Bに示すロボット6400は、二次電池6409、照度センサ6401、マイクロフォン6402、上部カメラ6403、スピーカ6404、表示部6405、下部カメラ6406および障害物センサ6407、移動機構6408、演算装置等を備える。

[0236]

マイクロフォン6402は、使用者の話し声及び環境音等を検知する機能を有する。また、スピーカ6404は、音声を発する機能を有する。ロボット6400は、マイクロフォン6402およびスピーカ6404を用いて、使用者とコミュニケーションをとることが可能である。

[0237]

表示部6405は、種々の情報の表示を行う機能を有する。ロボット6400は、使用者の望みの情報を表示部6405に表示することが可能である。表示部6405は、タッチパネルを搭載していてもよい。また、表示部6405は取り外しのできる情報端末であっても良く、ロボット6400の定位置に設置することで、充電およびデータの受け渡しを可能とする。

[0238]

上部カメラ6403および下部カメラ6406は、ロボット6400の周囲を撮像する機能を有す

る。また、障害物センサ 6 4 0 7 は、移動機構 6 4 0 8 を用いてロボット 6 4 0 0 が前進する際の進行方向における障害物の有無を察知することができる。ロボット 6 4 0 0 は、上部カメラ 6 4 0 3、下部カメラ 6 4 0 6 および障害物センサ 6 4 0 7 を用いて、周囲の環境を認識し、安全に移動することが可能である。

[0 2 3 9]

ロボット 6 4 0 0 は、その内部に本発明の一態様に係る二次電池 6 4 0 9 と、半導体装置または電子部品を備える。本発明の一態様に係る二次電池をロボット 6 4 0 0 に用いることで、ロボット 6 4 0 0 を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

[0 2 4 0]

図 1 0 C は、飛行体の一例を示している。図 1 0 C に示す飛行体 6 5 0 0 は、プロペラ 6 5 0 1、カメラ 6 5 0 2、および二次電池 6 5 0 3 などをも有し、自律して飛行する機能を有する。

[0 2 4 1]

例えば、カメラ 6 5 0 2 で撮影した画像データは、電子部品 6 5 0 4 に記憶される。電子部品 6 5 0 4 は、画像データを解析し、移動する際の障害物の有無などを察知することができる。また、電子部品 6 5 0 4 によって二次電池 6 5 0 3 の蓄電容量の変化から、バッテリー残量を推定することができる。飛行体 6 5 0 0 は、その内部に本発明の一態様に係る二次電池 6 5 0 3 を備える。本発明の一態様に係る二次電池を飛行体 6 5 0 0 に用いることで、飛行体 6 5 0 0 を稼働時間が長く信頼性の高い電子機器とすることができる。

[0 2 4 2]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[0 2 4 3]

(実施の形態 3)

本実施の形態では、車両に本発明の一態様の二次電池を搭載する例を示す。

[0 2 4 4]

二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車 (HV)、電気自動車 (EV)、又はプラグインハイブリッド車 (PHV) 等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

[0 2 4 5]

図 1 1 において、本発明の一態様である二次電池を用いた車両を例示する。図 1 1 A に示す自動車 8 4 0 0 は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。本発明の一態様を用いることで、航続距離の長い車両を実現することができる。また、自動車 8 4 0 0 は二次電池を有する。たとえば車内の床部分に二次電池のモジュールを並べて使用することができる。二次電池は電気モーター 8 4 0 6 を駆動するだけでなく、ヘッドライト 8 4 0 1 およびルームライト (図示せず) などの発光装置に電力を供給することができる。

[0 2 4 6]

また、二次電池は、自動車 8 4 0 0 が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、二次電池は、自動車 8 4 0 0 が有するナビゲーションシステムなどの半導体装置に電力を供給することができる。

[0 2 4 7]

図 1 1 B に示す自動車 8 5 0 0 は、自動車 8 5 0 0 が有する二次電池にプラグイン方式および／ま

たは非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図 1 1 B に、地上設置型の充電装置 8 0 2 1 から自動車 8 5 0 0 に搭載された二次電池 8 0 2 4 に、ケーブル 8 0 2 2 を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法およびコネクタの規格等は CHAdeMO（登録商標）またはコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置 8 0 2 1 は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であつてもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車 8 5 0 0 に搭載された二次電池 8 0 2 4 を充電することができる。充電は、ACDC コンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。

[0 2 4 8]

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路および／または外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、車両同士で電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時および／または走行時に二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式および／または磁界共鳴方式を用いることができる。

[0 2 4 9]

また、図 1 1 C は、本発明の一態様の二次電池を用いた二輪車の一例である。図 1 1 C に示すスクータ 8 6 0 0 は、二次電池 8 6 0 2、サイドミラー 8 6 0 1、方向指示灯 8 6 0 3 を備える。二次電池 8 6 0 2 は、方向指示灯 8 6 0 3 に電気を供給することができる。

[0 2 5 0]

また、図 1 1 C に示すスクータ 8 6 0 0 は、座席下収納 8 6 0 4 に、二次電池 8 6 0 2 を収納することができる。二次電池 8 6 0 2 は、座席下収納 8 6 0 4 が小型であつても、座席下収納 8 6 0 4 に収納することができる。二次電池 8 6 0 2 は、取り外し可能となっており、充電時には二次電池 8 6 0 2 を屋内に持って運び、充電し、走行する前に収納すればよい。

[0 2 5 1]

本発明の一態様によれば、二次電池のサイクル特性が良好となり、二次電池の放電容量を大きくすることができる。よって、二次電池自体を小型軽量化することができる。二次電池自体を小型軽量化できれば、車両の軽量化に寄与するため、航続距離を向上させることができる。また、車両に搭載した二次電池を車両以外の電力供給源として用いることもできる。この場合、例えば電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避することができる。電力需要のピーク時に商用電源を用いることを回避できれば、省エネルギー、および二酸化炭素の排出の削減に寄与することができる。また、サイクル特性が良好であれば二次電池を長期に渡って使用できるため、コバルトをはじめとする希少金属の使用量を減らすことができる。

[0 2 5 2]

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

[符号の説明]

[0 2 5 3]

1 0 : 二次電池、2 0 : 正極、2 1 : 正極集電体、2 2 : 正極活物質層、2 3 : 被覆層、2 4 : 正極活物質、2 5 : バインダ、2 6 : 導電材、3 0 : 負極、3 1 : 負極集電体、3 2 : 負極活物質層、3 3 : 被覆層、3 4 : 負極活物質、3 5 : バインダ、3 6 : 導電材、3 7 : 下地層、3 8 : 触媒層、3

9 : 界面層、40 : セパレータ、45 : 電解質、50 : 外装体

請求の範囲

[請求項 1]

負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、
前記負極は、負極活物質と、前記負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、
前記被覆層は、前記セパレータと接する領域と、前記電解質と接する領域と、を有し、
前記電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池。

[請求項 2]

負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、
前記負極は、負極活物質と、前記負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、
前記被覆層は、前記セパレータと接する領域と、前記電解質と接する領域と、を有し、
前記被覆層は、チタンを有する材料を有し、
前記電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池。

[請求項 3]

負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、
前記負極は、負極活物質と、前記負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、
前記被覆層は、前記セパレータと接する領域と、前記電解質と接する領域と、を有し、
前記被覆層は、金属チタンを有し、
前記電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池。

[請求項 4]

負極、電解質及びセパレータを有する二次電池において、
前記負極は、負極活物質と、前記負極活物質の少なくとも一部を覆う被覆層と、を有し、
前記被覆層は、前記セパレータと接する領域と、前記電解質と接する領域と、を有し、
前記被覆層は、酸化チタンを有し、
前記電解質は、フッ化環状カーボネートと、フッ化鎖状カーボネートと、を有する、二次電池。

[請求項 5]

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の二次電池において、
前記負極活物質は、金属リチウムを有する、二次電池。

[請求項 6]

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の二次電池において、
前記負極活物質は、シリコンを有する、二次電池。

[請求項 7]

請求項 5 に記載の二次電池において、
前記フッ化環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネートを有し、
前記フッ化鎖状カーボネートは、トリフルオロプロピオン酸メチルを有する、二次電池。

[請求項 8]

請求項 6 に記載の二次電池において、
前記フッ化環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネートを有し、
前記フッ化鎖状カーボネートは、トリフルオロプロピオン酸メチルを有する、二次電池。

[請求項 9]

負極及び電解質を有する二次電池において、

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上の負極活物質層と、前記負極活物質層上の被覆層と、を有し、

前記負極活物質層は、金属リチウムを有し、

前記被覆層は、金属チタンを有し、

前記電解質は、フルオロエチレンカーボネートと、トリフルオロプロピオン酸メチルと、を有する、二次電池。

[請求項 10]

負極及び電解質を有する二次電池において、

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体上の負極活物質層と、前記負極活物質層上の被覆層と、を有し、

前記負極活物質層は、シリコンを有し、

前記被覆層は、金属チタンを有し、

前記電解質は、フルオロエチレンカーボネートと、トリフルオロプロピオン酸メチルと、を有する、二次電池。

[請求項 11]

請求項 9 又は請求項 10 に記載の二次電池において、

前記被覆層の厚さは、1 nm 以上 50 nm 以下である、二次電池。

図1A₁₀

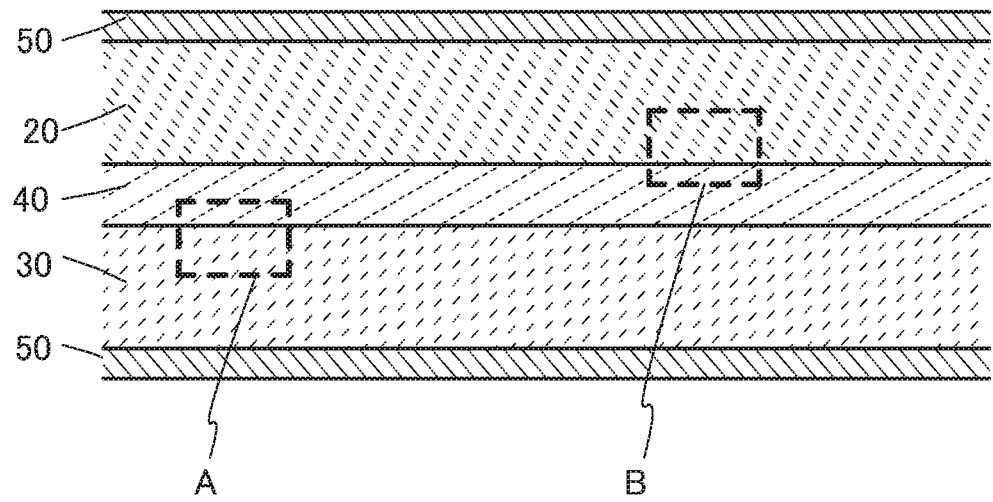


図1B

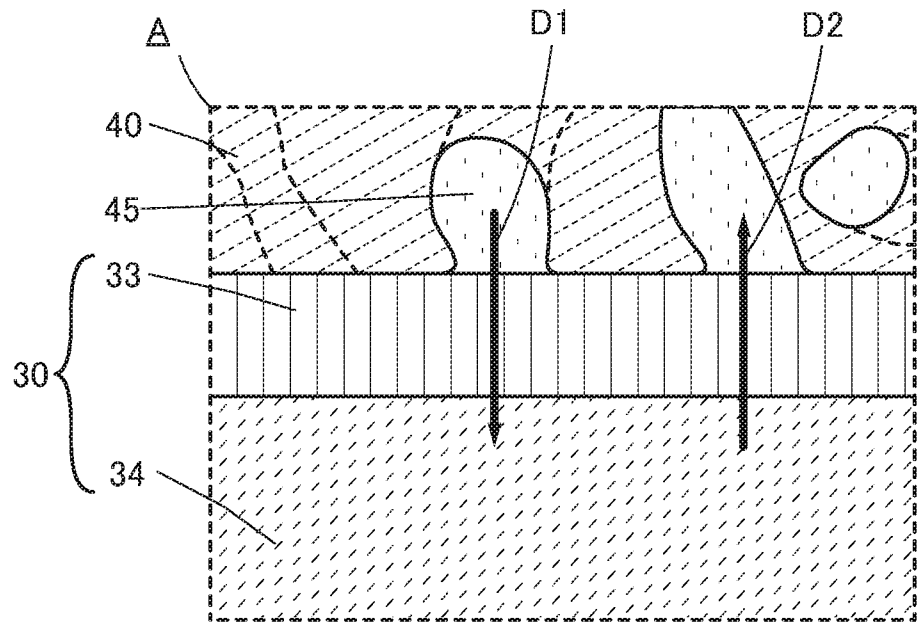


図2A

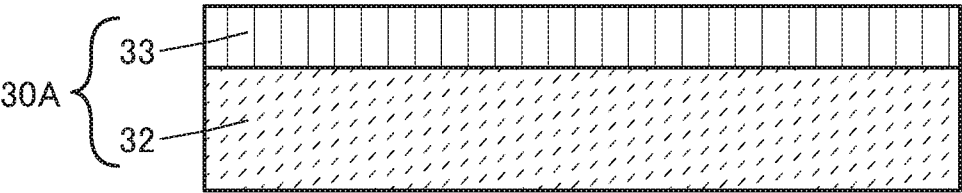


図2B

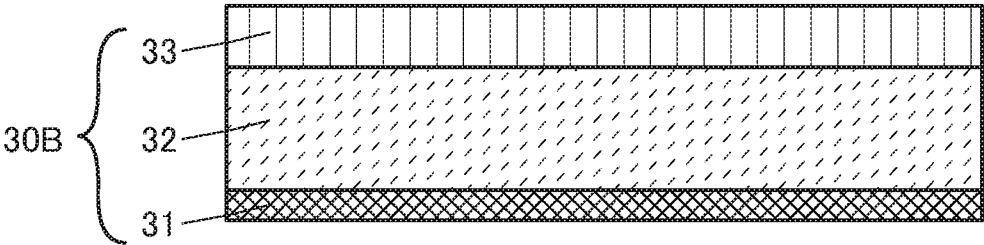


図2C

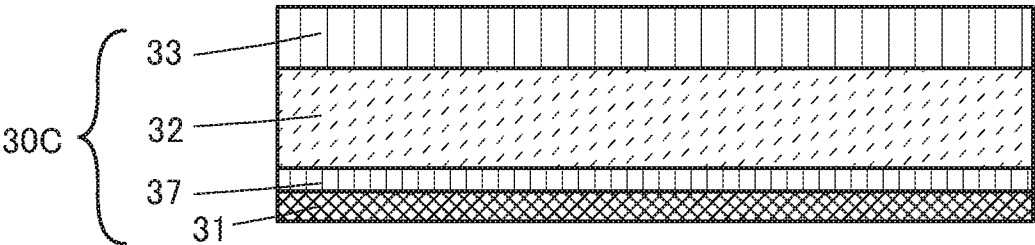


図2D

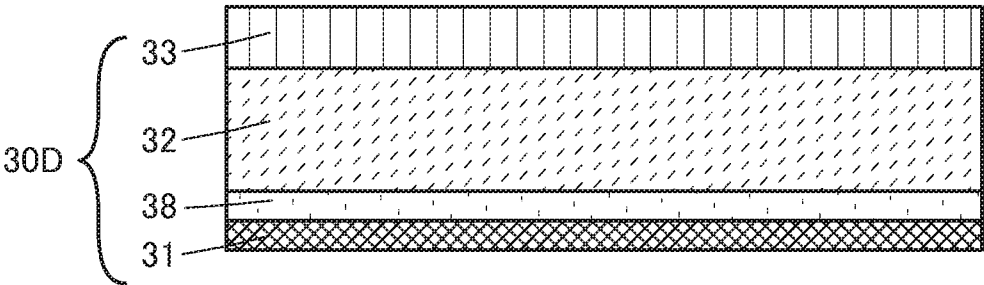


図3A

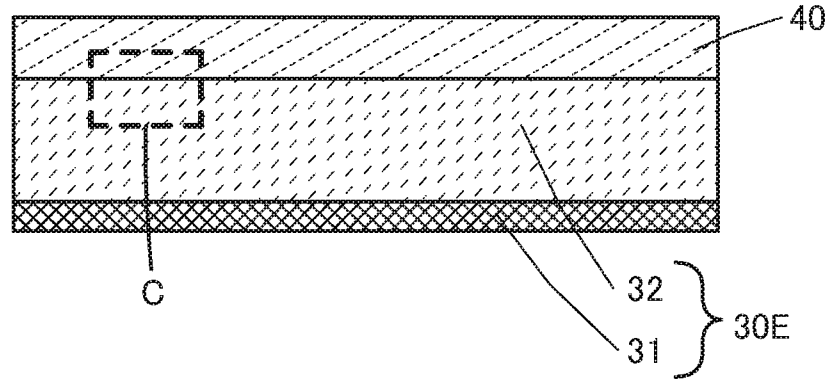


図3B

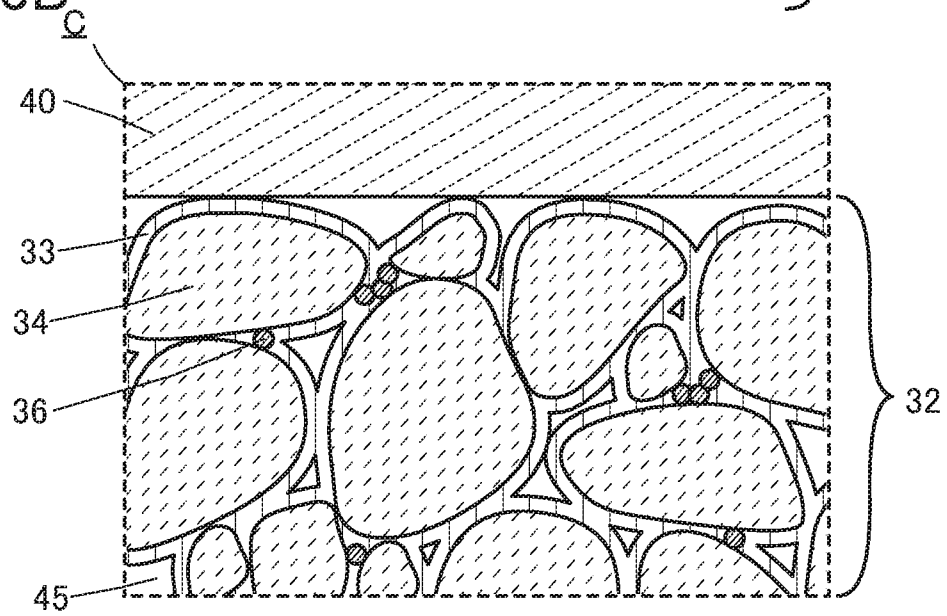


図3C

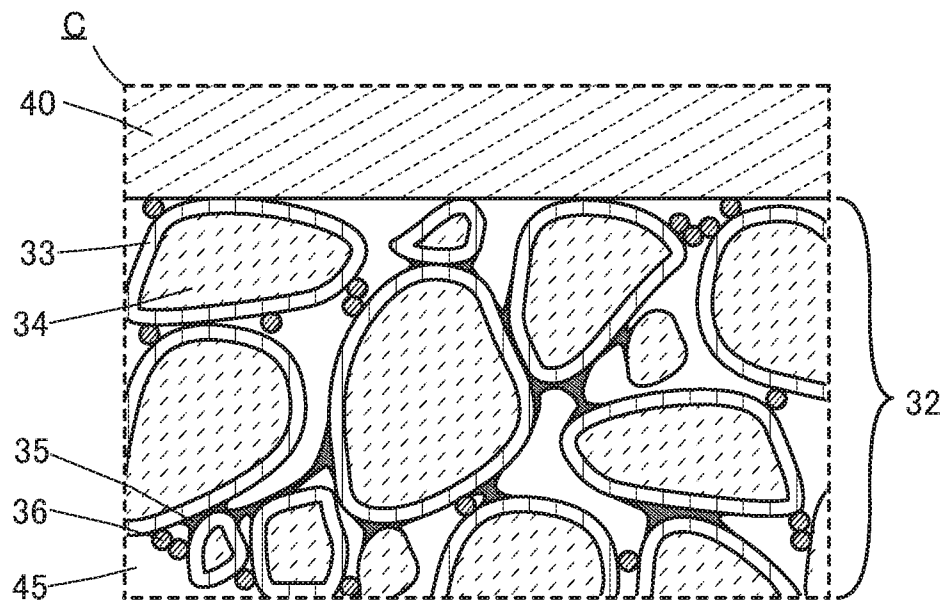


図4A

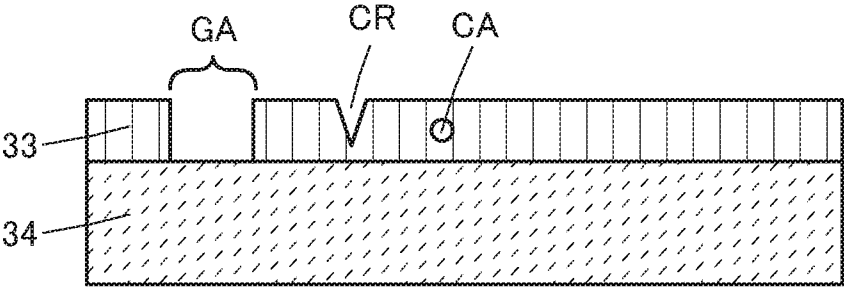


図4B

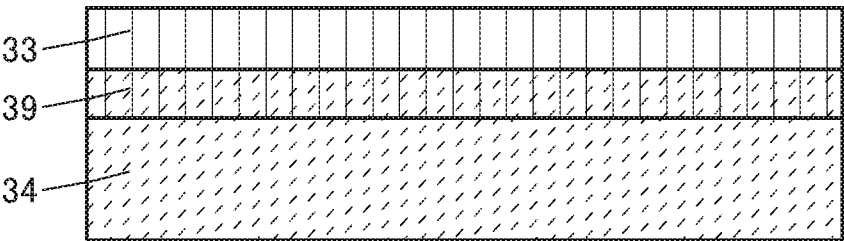


図4C

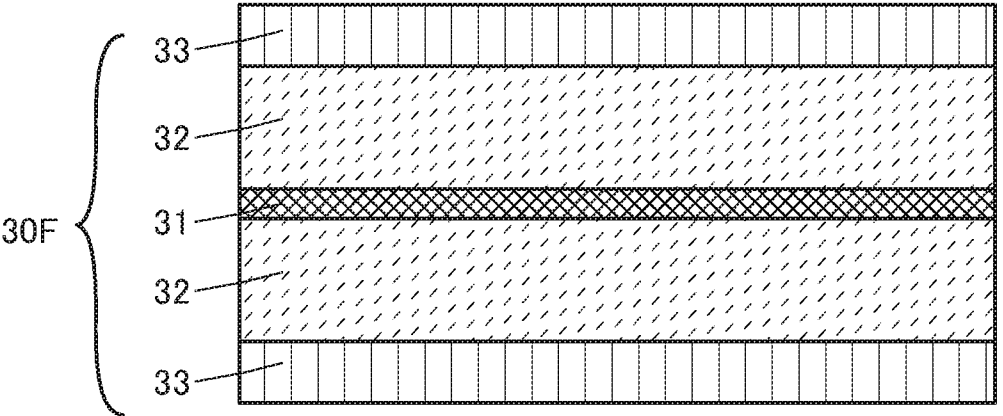


図5A

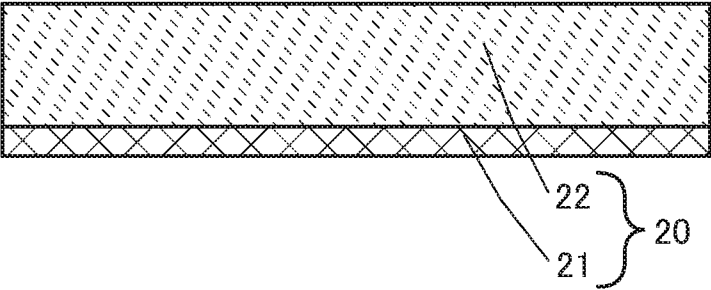


図5B

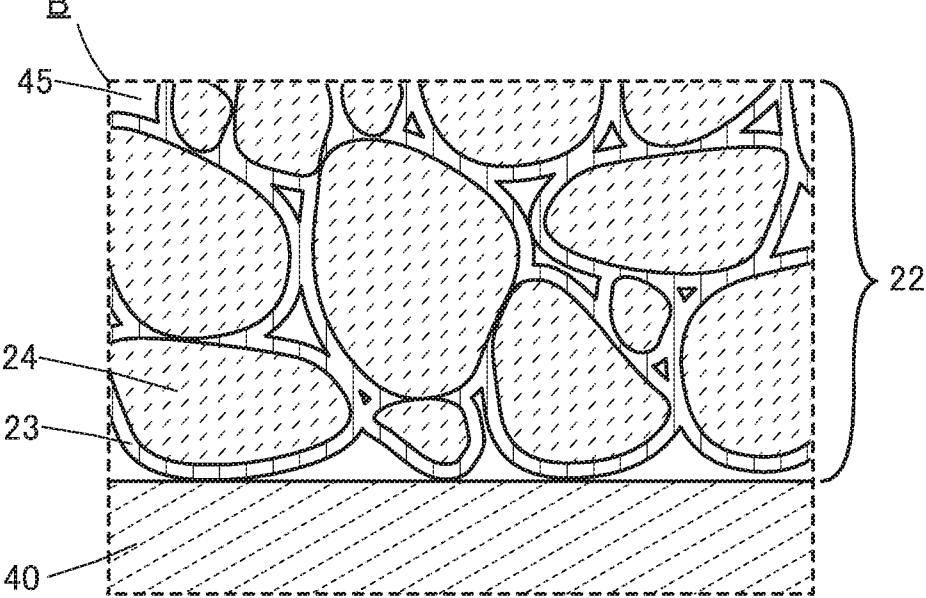
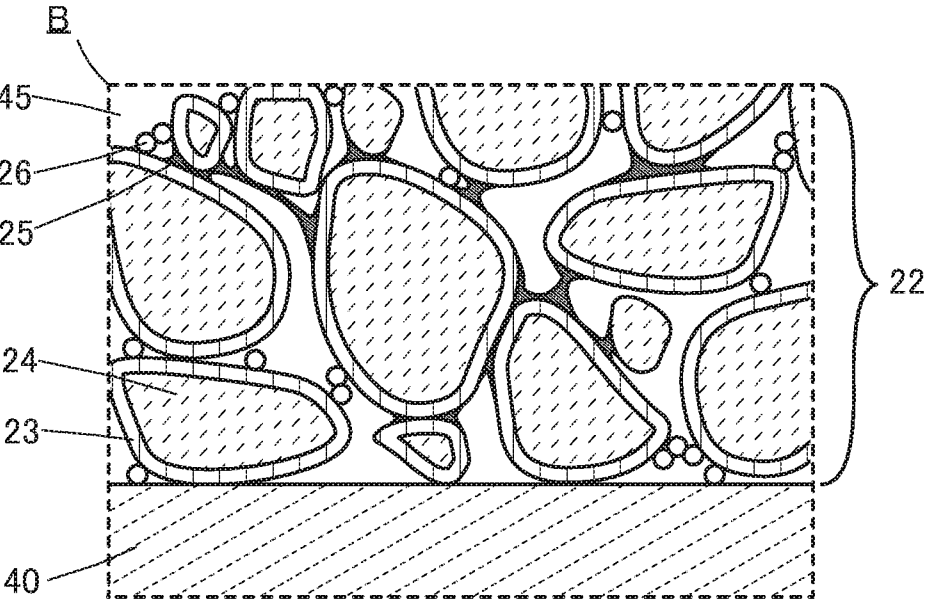


図5C



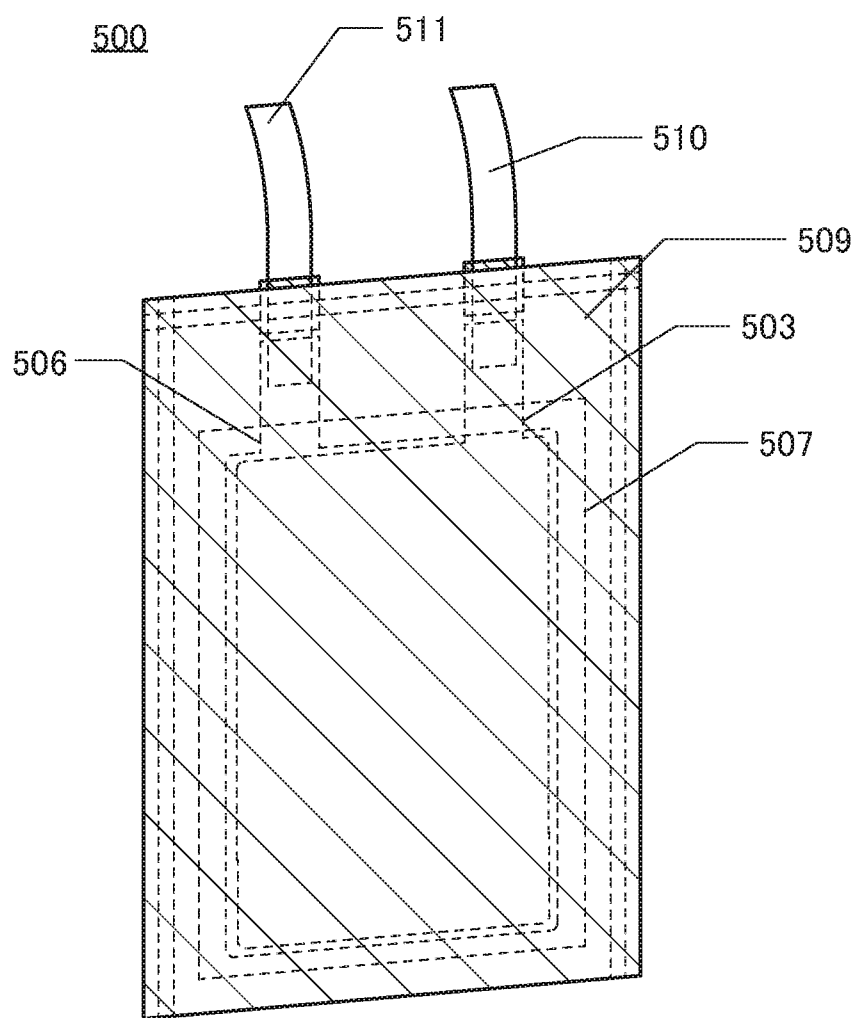


図7A

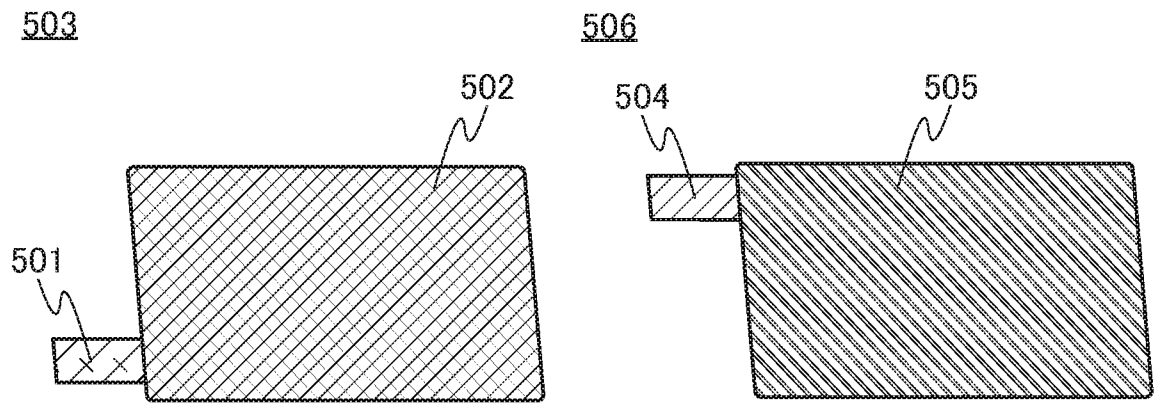


図7B

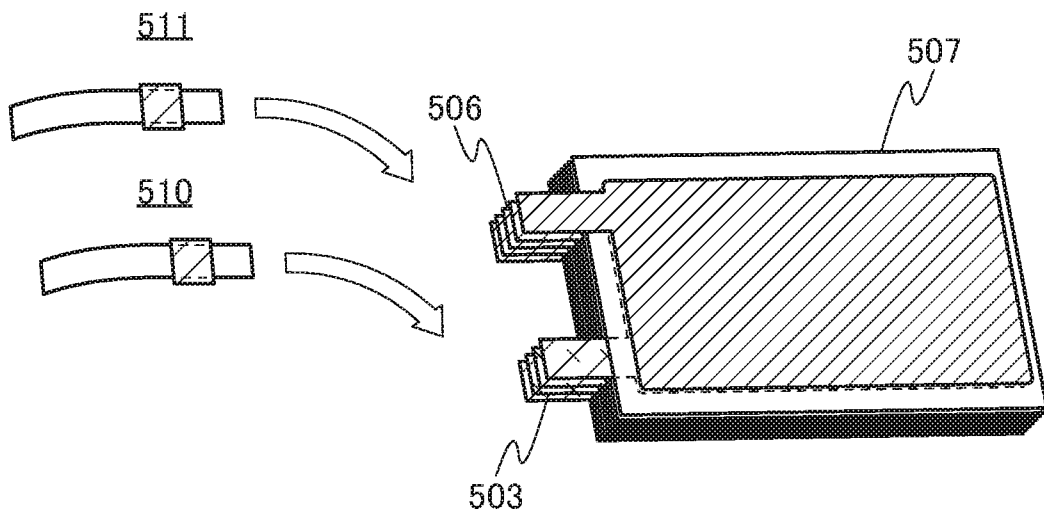


図7C

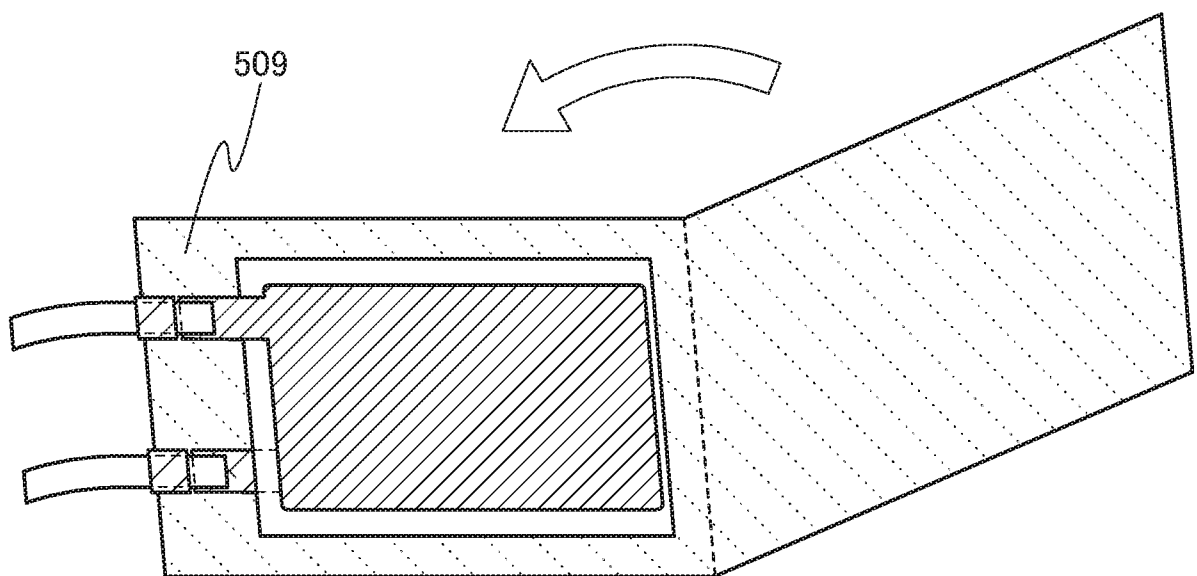


图8A

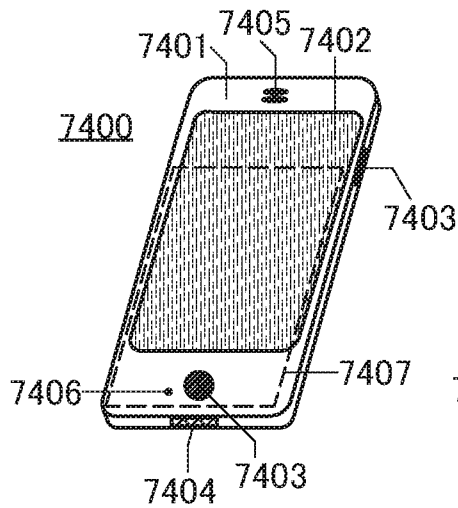


图8B

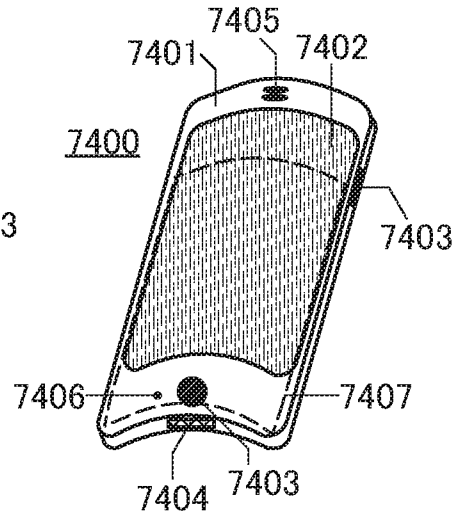


图8C

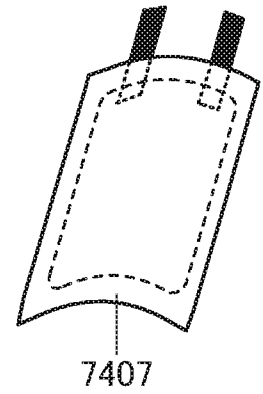


图8D

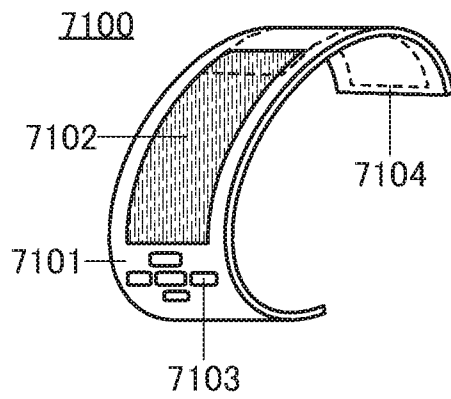


图8E

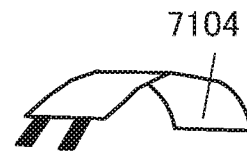


图8F

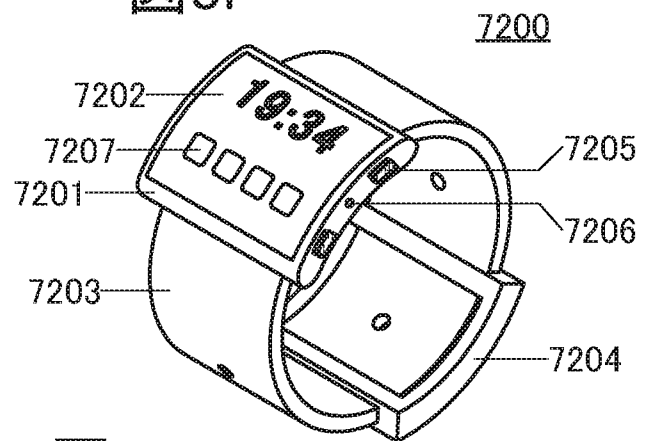


图8G

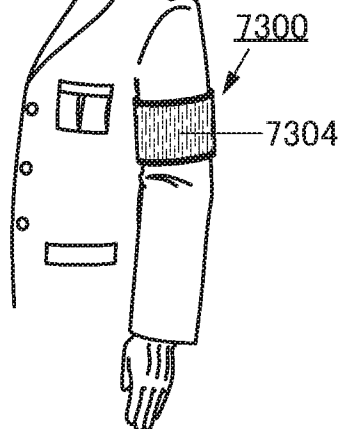


图8H

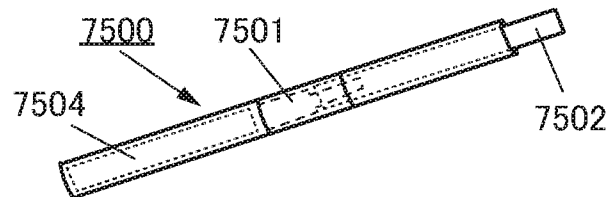


図9A

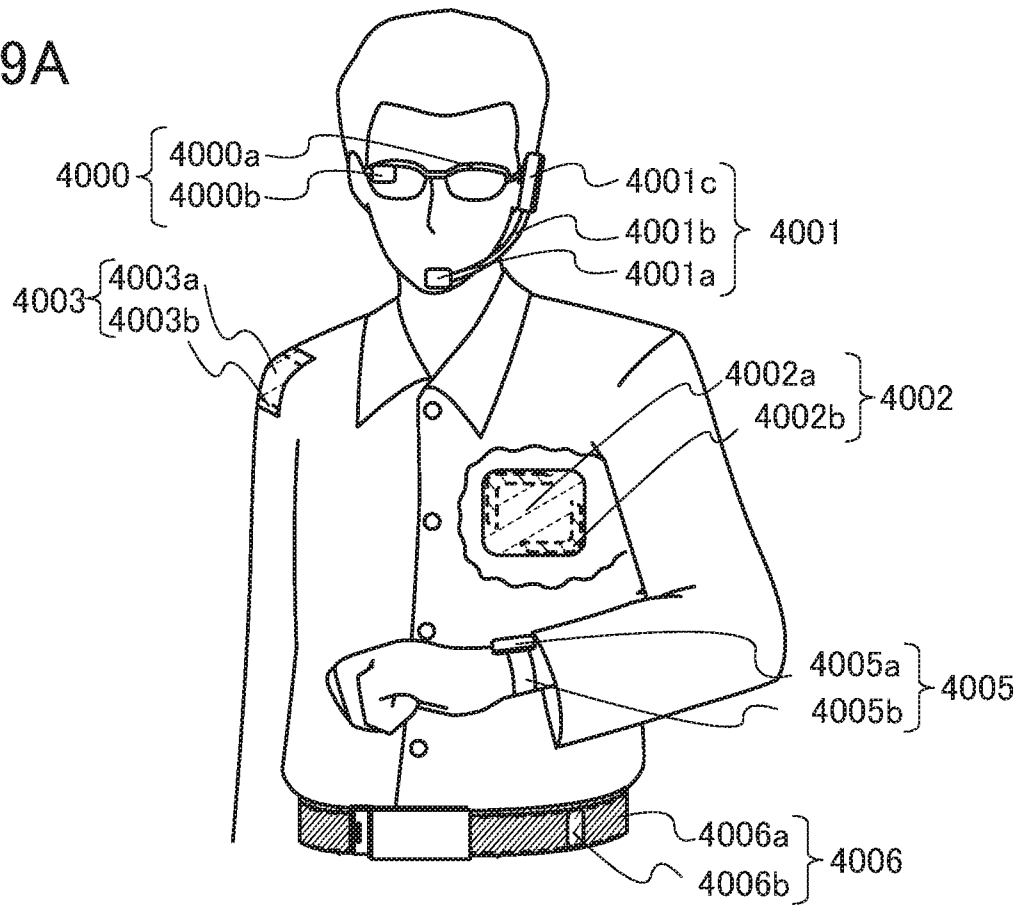


図9B

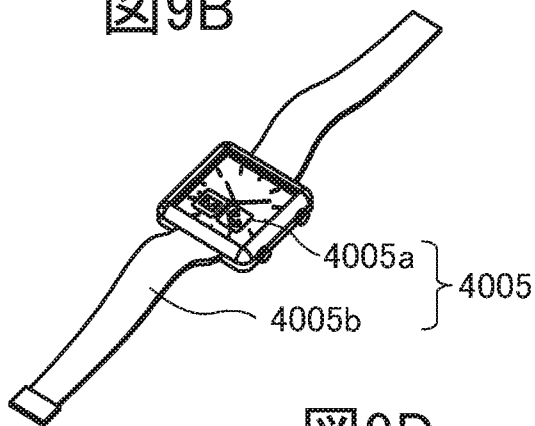


図9C

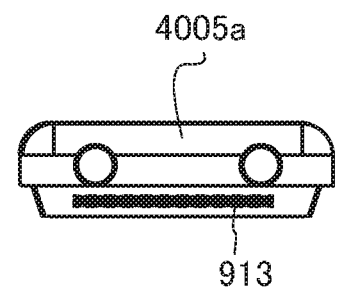
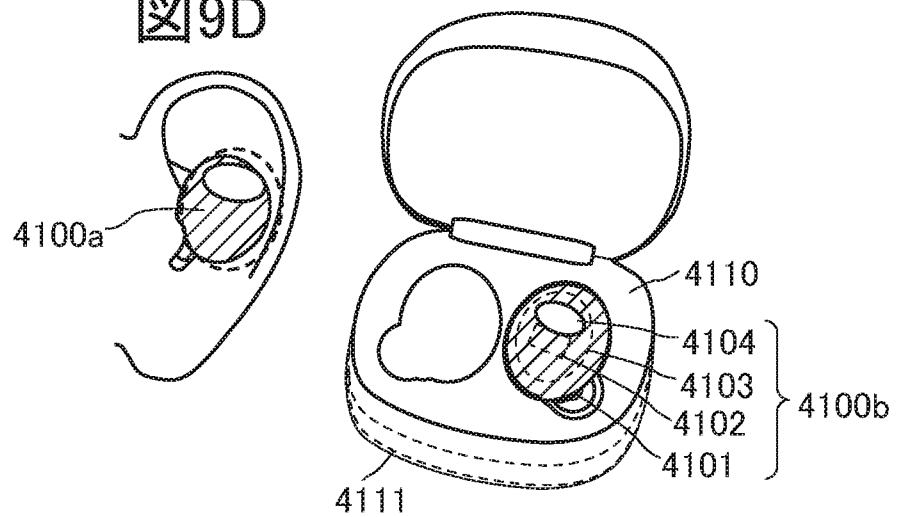


図9D



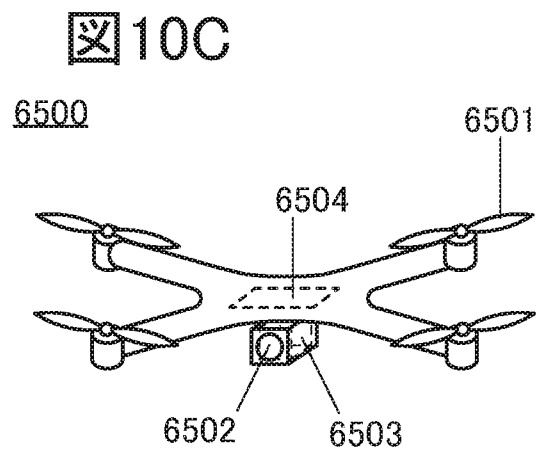
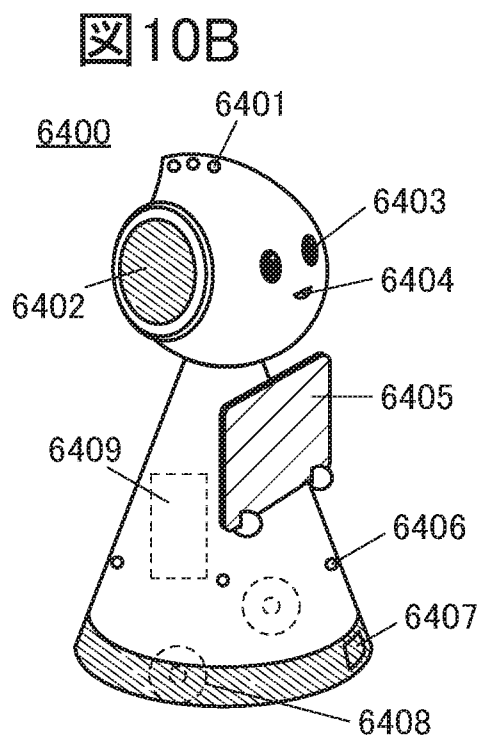
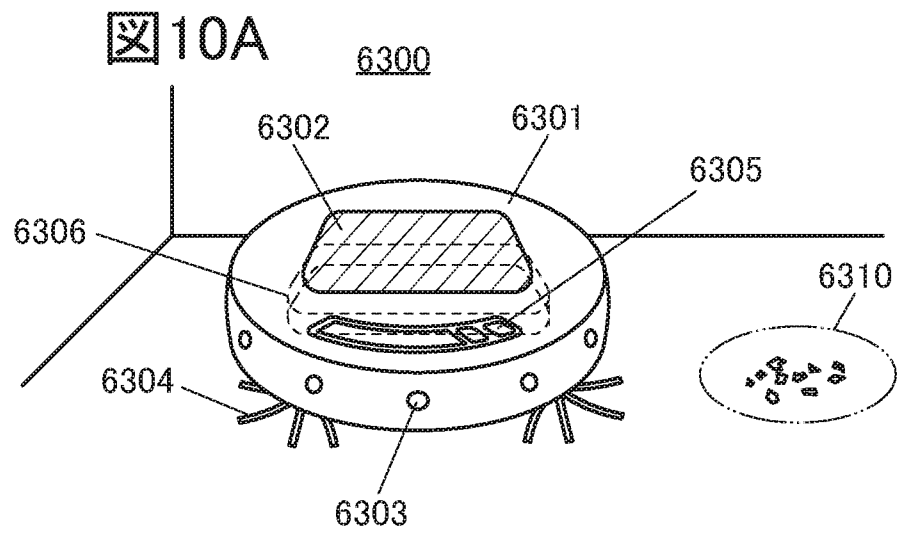


図11A

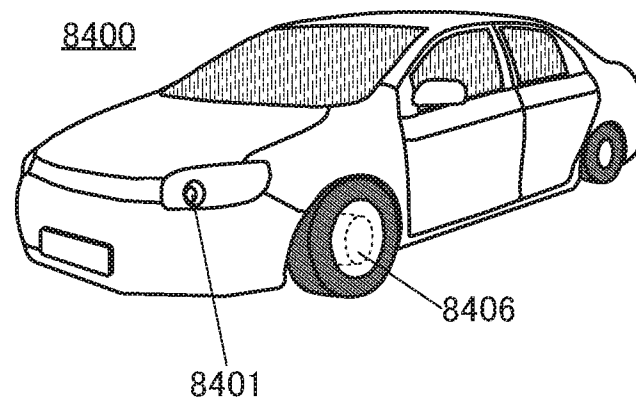


図11B

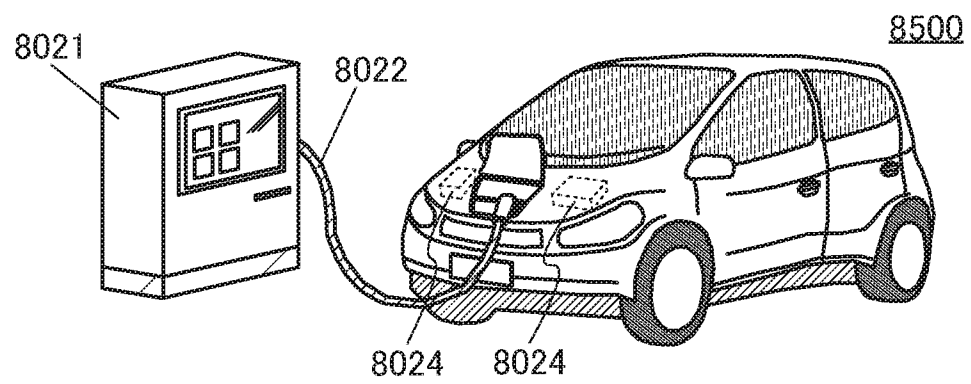
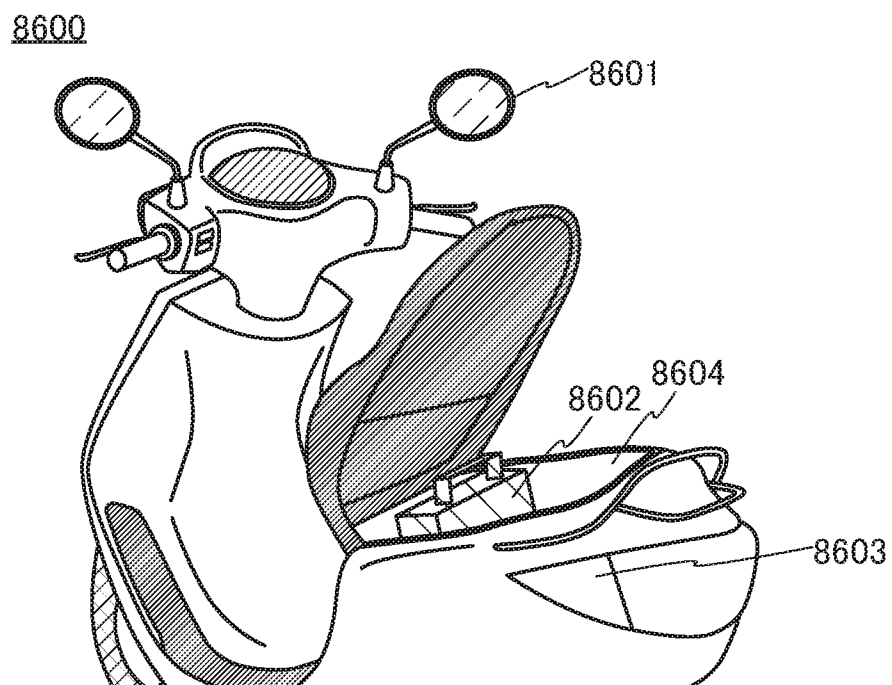


図11C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2024/052822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/134 (2010.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)i FI: H01M10/052; H01M4/13; H01M4/134; H01M10/0569 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) H01M4/00-4/62, 10/05-10/0587, 10/36-10/39, 50/40-50/497 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 Y A	JP 2022-180183 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06) claim 1, paragraphs [0039]-[0117]	1-2, 4-5 3, 5, 7, 9, 11 6, 8, 10
X Y	WO 2018/123238 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claim 1, paragraphs [0011]-[0128]	1-2, 6, 8 1-11
X Y	JP 2017-208246 A (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 24 November 2017 (2017-11-24) claim 4, paragraphs [0017]-[0065]	1, 5-8 1-11
Y	JP 6-168737 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 14 June 1994 (1994-06-14) claims 1-7, paragraphs [0016]-[0132]	1-11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 06 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 2024
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

International application No.

PCT/IB2024/052822

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2021-22421 A (TDK CORPORATION) 18 February 2021 (2021-02-18) paragraphs [0023]-[0088]	6, 8, 10-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2024/052822

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-180183	A	06 December 2022	(Family: none)	
WO	2018/123238	A1	05 July 2018	US 2019/0312268 A1 claim 1, paragraphs [0014]-[0148] CN 109997271 A	
JP	2017-208246	A	24 November 2017	(Family: none)	
JP	6-168737	A	14 June 1994	US 2007/0180688 A1 paragraphs [0058]-[0884] EP 600718 A2 US 2002/0031701 A1 US 6207326 B1 US 6391492 B1 US 6395423 B1	
JP	2021-22421	A	18 February 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i

FI: H01M10/052; H01M4/13; H01M4/134; H01M10/0569

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））

H01M4/00-4/62, 10/05-10/0587, 10/36-10/39, 50/40-50/497

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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	JP 2022-180183 A（株式会社GSユアサ）06.12.2022（2022-12-06） 請求項1、[0039]–[0117]	1-2, 4-5
Y		3, 5, 7, 9, 11
A		6, 8, 10
X	WO 2018/123238 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 請求項1、[0011]–[0128]	1-2, 6, 8
Y		1-11
X	JP 2017-208246 A（株式会社GSユアサ）24.11.2017（2017-11-24） 請求項4、[0017]–[0065]	1, 5-8
Y		1-11
Y	JP 6-168737 A（キヤノン株式会社）14.06.1994（1994-06-14） 請求項1-7、[0016]–[0132]	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

06.06.2024

国際調査報告の発送日

18.06.2024

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）

片山 真紀 4M 4505

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 2021-22421 A (TDK株式会社) 18.02.2021 (2021 - 02 - 18) [0 0 2 3] - [0 0 8 8]	6, 8, 10-11

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/IB2024/052822

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-180183	A	06.12.2022	(ファミリーなし)	
WO	2018/123238	A1	05.07.2018	US 2019/0312268 A1	
				請求項1、[0014]－[0148]	
				CN 109997271 A	
JP	2017-208246	A	24.11.2017	(ファミリーなし)	
JP	6-168737	A	14.06.1994	US 2007/0180688 A1	
				[0058]－[0884]	
				EP 600718 A2	
				US 2002/0031701 A1	
				US 6207326 B1	
				US 6391492 B1	
				US 6395423 B1	
JP	2021-22421	A	18.02.2021	(ファミリーなし)	