

(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9月15日(15.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/191297 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/010722

(22) 国際出願日: 2022年3月10日(10.03.2022)

(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 2021-040663 2021年3月12日(12.03.2021) JP

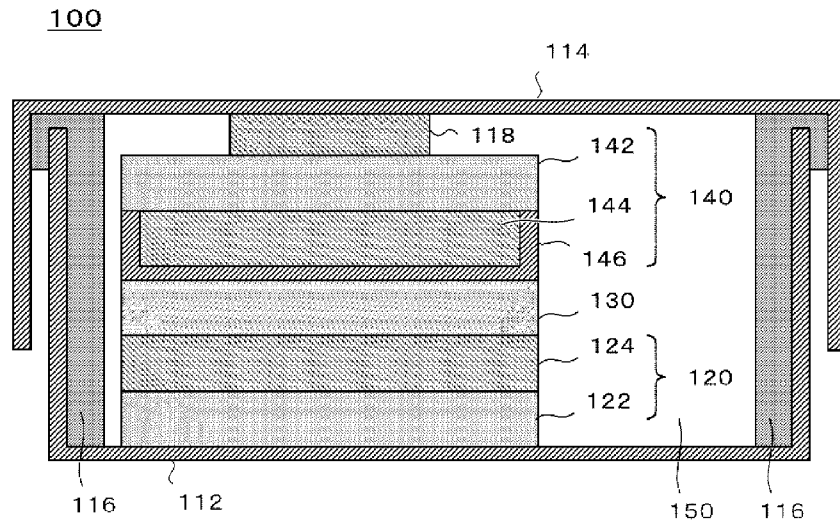
(71) 出願人: ソフトバンク株式会社(SOFTBANK CORP.) [JP/JP]; 〒1057529 東京都港区海岸一丁目7番1号 Tokyo (JP). Enpower Japan 株式会社(ENPOWER JAPAN CORP.)

[JP/JP]; 〒1086028 東京都港区港南2-15-1 品川インターシティA棟28階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高柳 良基 (TAKAYANAGI Yoshiki); 〒1057529 東京都港区海岸一丁目7番1号 ソフトバンク株式会社内 Tokyo (JP). 齊藤 貴也 (SAITO Takaya); 〒1057529 東京都港区海岸一丁目7番1号 ソフトバンク株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 絢太郎 (MIYAKAWA Shuntaro); 〒1057529 東京都港区海岸一丁目7番1号 ソフトバンク株式会社内 Tokyo (JP). チェ ヨン (CHE Yong); 〒1086028 東京都港区港南2-15-1 品川インターシティA棟28階 Enpower Japan 株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 勉 (TAKAHASHI Tsutomu); 〒1086028 東京都港区港南2-15-1 品川インターシティA棟28階 Enpower Japan 株

(54) Title: MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODES, NEGATIVE ELECTRODE, LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODES

(54) 発明の名称: 負極用材料、負極、リチウム二次電池、及び、負極用材料の製造方法



(57) Abstract: According to the present invention, a material for negative electrodes is provided with a first layer that contains lithium metal as a negative electrode active material, and a second layer that is arranged on at least one surface of the first layer, the material for negative electrodes being used for a negative electrode of a lithium secondary battery that comprises a nonaqueous electrolyte solution. The second layer is formed of a compound that is represented by general formula M_xA_y (wherein M represents one element that is selected from the group consisting of Al, In, Mg, Ag, Si and Sn; A represents one element that is selected from the group consisting of O, N, P and F; and $0.3 < x/y < 3$.) The second layer has a thickness of 100 nm or less.

式会社内 Tokyo (JP). メン ファンドン(MENG Fandong); 〒1086028 東京都港区港南 2-15-1 品川インターシティ A 棟 28 階 E n p o w e r J a p a n 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 龍華国際特許業務法人(RYUKA IP LAW FIRM); 〒1631522 東京都新宿区西新宿 1-6-1 新宿エルタワー 22 階 Tokyo (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, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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))

(57) 要約: 非水電解液を含むリチウム二次電池の負極に用いられる負極用材料が、リチウム金属を負極活物質として含む第1層と、前記第1層の少なくとも一方の面に配される第2層とを備える。前記第2層は、一般式 $M_x A_y$ (Mは、Al、In、Mg、Ag、Si 及び Sn からなる群より選択される一種の元素であり、Aは、O、N、P 及び F からなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ である。) で表される化合物からなる。前記第2層は、100nm以下の厚さを有する。

明 細 書

発明の名称：

負極用材料、負極、リチウム二次電池、及び、負極用材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、負極用材料、負極、リチウム二次電池、及び、負極用材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、リチウム金属層の表面にリチウムリン酸窒化物が形成された負極が開示されている。特許文献2には、リチウム金属層の表面に少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の厚さを有するイオン導電性材料が形成された負極が開示されている。特許文献3には、リチウム金属層の表面に硫化物系無機材料が形成された負極が開示されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[特許文献1] 米国特許第5314765号明細書

[特許文献2] 米国特許第10461372号明細書

[特許文献3] 米国特許第10833360号明細書

一般的開示

[0003] 本発明の第1の態様においては、負極用材料が提供される。上記の負極用材料は、例えば、非水電解液を含むリチウム二次電池の負極に用いられる。上記の負極用材料は、例えば、リチウム金属を負極活物質として含む第1層を備える。上記の負極用材料は、例えば、第1層の少なくとも一方の面に配される第2層を備える。上記の負極用材料において、第2層は、例えば、一般式 M_xA_y （Mは、Al、In、Mg、Ag、Si及びSnからなる群より選択される一種の元素であり、Aは、O、N、P及びFからなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ である。）で表される化合物からなる。上記の負極用材料において、第2層は、例えば、 100nm 以下

の厚さを有する。

- [0004] 上記の負極用材料において、第2層は、50nm未満の厚さを有してもよい。上記の負極用材料において、Aは、O及びNからなる群より選択される一種の元素であってよい。
- [0005] 本発明の第2の態様においては、負極が提供される。上記の負極は、例えば、上記の第1の態様に係る負極用材料を備える。上記の負極は、例えば、負極用材料を保持する負極集電体を備える。
- [0006] 上記の負極において、第2層は、負極集電体に接して配された第1層を全体的に覆うように配されてよい。上記の負極において、第2層は、第2層の一部が負極集電体に接するように配されてよい。
- [0007] 本発明の第3の態様においては、リチウム二次電池が提供される。上記のリチウム二次電池は、例えば、上記の第2の態様に係る負極を備える。上記のリチウム二次電池は、例えば、正極を備える。上記のリチウム二次電池は、例えば、非水電解液を備える。
- [0008] 上記のリチウム二次電池において、非水電解液は、フッ素原子を有する環状カーボネートを含んでよい。上記のリチウム二次電池において、非水電解液の全体に対する、フッ素原子を有する環状カーボネートの割合は、20モル%以上80モル%以下であってよい。上記のリチウム二次電池において、フッ素原子を有する環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、又は、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）を含んでよい。
- [0009] 上記のリチウム二次電池において、負極は、リチウム二次電池の充放電が少なくとも1回実施された後、リチウムと、第2層に含まれるMで表される元素との合金を含んでよい。上記のリチウム二次電池において、第2層は、Aで表される元素として窒素を含んでよい。上記のリチウム二次電池において、負極は、リチウム二次電池の充放電が少なくとも1回実施された後、窒化リチウムを含んでよい。
- [0010] 本発明の第4の態様においては、非水電解液を含むリチウム二次電池に用

いられる負極を製造する方法が提供される。上記の方法は、例えば、リチウム金属を負極活物質として含む第1層を準備する段階を有する。上記の方法は、例えば、第1層の少なくとも一方の面に第2層を形成する段階を有する。上記の方法において、第2層は、例えば、一般式 $M_x A_y$ （Mは、Al、In、Mg、Ag、Si及びSnからなる群より選択される一種の元素であり、Aは、O、N、P及びFからなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ である。）で表される化合物からなる。上記の方法において、第2層は、例えば、100nm以下の厚さを有する。

[0011] なお、上記の発明の概要は、本発明の必要な特徴の全てを列挙したものではない。また、これらの特徴群のサブコンビネーションもまた、発明となりうる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]蓄電池100の内部構造の一例を概略的に示す。

[図2]蓄電池100の製造方法の一例を概略的に示す。

[図3]実施例1の対称セルのサイクル特性試験の結果を示す。

[図4]比較例1の対称セルのサイクル特性試験の結果を示す。

[図5]実施例2の対称セルのサイクル特性試験の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 本実施形態においては、非水電解液を含むリチウム二次電池の負極に用いられる負極用材料が、少なくとも第1層及び第2層を備える場合を例として、負極用材料、負極、リチウム二次電池、及び、負極用材料の製造方法の詳細が説明される。本実施形態において、上記の第1層は、リチウム金属を負極活物質として含む。上記の第2層は、第1層の少なくとも一方の面に配される。上記の第2層は、一般式 $M_x A_y$ （Mは、Al、In、Mg、Ag、Si及びSnからなる群より選択される一種の元素であり、Aは、O、N、P及びFからなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ である。）で表される化合物からなる。また、上記の第2層は、100nm以下の厚さを有する。

[0014] 本実施形態によれば、第2層が特定の組成及び厚さを有する無機材料からなるので、導電性又はイオン伝導性に優れた第2層が得られる。これにより、充放電時におけるリチウム二次電圧の過電圧が抑制される。また、本実施形態によれば、第1層の表面に第2層が配されるので、第1層のリチウム金属と、非水電解液との直接的な接触が抑制される。これにより、リチウム金属による非水電解液の還元が抑制される。その結果、リチウム二次電池の充放電時におけるデンドライト状のリチウム（Liデンドライトと称される場合がある。）の発生が抑制される。また、Liデンドライトの発生が抑制されることにより、リチウム二次電池のサイクル特性が向上する。例えば、リチウム二次電池のサイクル寿命が増加する。

[0015] 以上のとおり、本実施形態によれば、電池の性能低下が抑制され、電池駆動時の安定性が向上する。特に、非水電解液がフッ素原子を有する環状カーボネートを含む場合、電池の性能低下が大きく抑制され、電池駆動時の安定性が大きく向上する。

[0016] 以下、発明の実施の形態を通じて本発明を説明するが、以下の実施形態は請求の範囲にかかる発明を限定するものではない。また、実施形態の中で説明されている特徴の組み合わせの全てが発明の解決手段に必須であるとは限らない。

[0017] 本明細書において、数値範囲が「A～B」と表記される場合、当該表記はA以上B以下を意味する。また、「置換又は非置換」とは、「任意の置換基で置換されている、又は、置換基で置換されていない」ことを意味する。上記の置換基の種類は、明細書中で言及されない限り、特に制限されない。また、上記の置換基の個数は、明細書中で言及されない限り、特に制限されない。

[0018] 図1は、蓄電池100の内部構造の一例を概略的に示す。図1は、蓄電池100の断面図の一例であってよい。本実施形態においては、蓄電池100がコイン型の非水二次電池である場合を例として、蓄電池100の詳細が説明される。

[0019] [蓄電池１００の概要]

本実施形態において、蓄電池１００は、電気エネルギーを蓄積する。また、蓄電池１００は、蓄積された電気エネルギーを外部に供給する。複数の蓄電池１００が直列及び／又は並列に接続されることにより、電源が作製され得る。

[0020] 本実施形態において、蓄電池１００は、リチウム二次電池である。蓄電池１００は、電解質として、非水電解液を含む。また、蓄電池１００は、負極活物質として、リチウム金属（金属リチウムと称される場合もある）、リチウム金属及び他の金属の合金、並びに、リチウム金属及び他の金属との金属間化合物の少なくとも１つ（これらの総称として、リチウム金属等という用語が用いられる場合がある。）を含む。

[0021] リチウム金属等は、電位が非常に低く、かつ理論容量が非常に大きいことから、リチウム金属等を負極活物質として用いることで、優れた二次電池が得られる。特に、リチウム金属を負極活物質として用いることで、非常に優れた二次電池が得られる。

[0022] しかしながら、負極活物質として、例えばリチウム金属が用いられた場合、充放電時にデンドライト状のリチウムが発生する場合がある。デンドライトが成長すると、電池の短絡が発生する可能性もある。また、電解液として用いられる有機溶媒が、例えばリチウム金属により還元されると、負極に還元分解物が堆積する可能性がある。負極に還元分解物が堆積すると、電池の内部抵抗が増加する。

[0023] 蓄電池１００の一実施形態によれば、蓄電池１００の負極の構造により、デンドライトの発生及び／又は成長が抑制される。これにより、負極の安定化が実現される。蓄電池１００の他の実施形態によれば、非水電解液の組成により、負極の安定化が実現される。蓄電池１００のさらに他の実施形態によれば、蓄電池１００の負極の構造及び非水電解液の組成により、負極の安定化が実現される。

[0024] [蓄電池１００の構造]

本実施形態において、蓄電池１００は、正極ケース１１２と、負極ケース１１４と、スペーサ１１６と、金属バネ１１８とを備える。また、蓄電池１００は、正極１２０と、セパレータ１３０と、負極１４０と、非水電解液１５０とを備える。本実施形態において、正極１２０は、正極集電体１２２と、正極活物質層１２４とを有する。本実施形態において、負極１４０は、負極集電体１４２と、負極活物質層１４４と、コーティング層１４６とを有する。

[0025] 本実施形態において、正極ケース１１２及び負極ケース１１４は、例えば、円盤状の薄板形状を有する導電性の材料により構成される。本実施形態において、正極ケース１１２及び負極ケース１１４を組み立てることで、正極ケース１１２及び負極ケース１１４の内部に空間が形成される。正極ケース１１２及び負極ケース１１４により形成された空間の内部には、金属バネ１１８、正極１２０、セパレータ１３０、負極１４０及び非水電解液１５０が収容される。正極１２０、セパレータ１３０及び負極１４０は、金属バネ１１８の反発力により、正極ケース１１２及び負極ケース１１４の内部に固定される。

[0026] 本実施形態において、スペーサ１１６は、例えば、正極１２０、セパレータ１３０及び負極１４０の積層体を、正極ケース１１２及び負極ケース１１４により形成される空間の内部に保持する。スペーサ１１６は、正極１２０、セパレータ１３０及び負極１４０の積層体の位置決めに用いられてもよい。スペーサ１１６は、正極ケース１１２及び負極ケース１１４の間に形成される隙間を封止してよい。スペーサ１１６は、絶縁性材料を含んでよい。本実施形態において、スペーサ１１６は、正極ケース１１２及び負極ケース１１４を絶縁する。

[0027] なお、図１においては、作図及び説明を容易にすることを目的として、スペーサ１１６と、正極１２０、セパレータ１３０及び負極１４０の積層体との間に、比較的大きな空間が形成されている。しかしながら、本願明細書の記載に接した当業者であれば、スペーサ１１６と、正極１２０、セパレータ

130及び負極140の積層体との間の空間の大きさが適宜調整され得ることを理解することができる。また、スペーサ116と、正極120、セパレータ130及び負極140の積層体とが接することで、スペーサ116が当該積層体を固定してもよい。

[0028] 本実施形態において、金属バネ118の材料は、導電性を有する物質であればよく、その種類は特に限定されない。金属バネ118の形状及び大きさは、特に限定されない。金属バネ118は、ワッシャーであってもよい。

[0029] [正極]

本実施形態において、正極集電体122は、正極活物質層124を保持する。正極集電体122の材料は、蓄電池100において化学的に安定な電子伝導体であればよく、その種類は特に限定されない。正極集電体122の材料としては、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン又はこれらの合金などが例示される。正極集電体122の形状としては、箔、メッシュ、パンチドメタル、エキスパンドメタル等が例示される。正極集電体122の厚さは、特に限定されるものではないが、5～200 μm であることが好ましい。正極集電体122の厚さは、6～20 μm であってもよい。

[0030] 本実施形態において、正極活物質層124は、正極集電体122の少なくとも一方の面に形成される。正極活物質層124の厚さは、正極集電体122の片面あたり、1～300 μm であってもよく、2～200 μm であってもよい。正極活物質層124は、例えば、正極活物質、結着剤（バインダーと称される場合がある。）を含む。正極活物質層124は、導電助剤を含んでもよい。

[0031] 一実施形態において、正極活物質層124は、正極集電体122の少なくとも一方の面の上に、正極活物質層124を構成する材料及び有機溶媒を含むペーストを塗布し、当該ペーストを乾燥させることで形成される。上記の有機溶媒の種類は特に限定されるものではないが、上記の有機溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）などが例示される。他の実施形態において、正極活物質層124は、正極活物質層124を構成する材料を混合して

シート状に成型し、当該シート状の混合物を正極集電体 122 の少なくとも一方の面に圧着することで形成される。

[0032] 正極活物質は、リチウムイオンを挿入脱離することができ、負極活物質である金属リチウム負極よりも電位が高い物質であればよく、例えば、リチウム層状酸化物系、オリビン系、スピネル系などのインサージョン型の遷移金属酸化物が用いられる。正極活物質としては、(i) LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ などの層状酸化物、(ii) Li_2MnO_3 – LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 – LiCoO_2 、 Li_2MnO_3 – $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{O}_2$ などの固溶体、(iii) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{SiO}_4$ などのケイ酸塩、(iv) LiMnBO_3 、 LiNiBO_3 、 LiCoBO_3 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{BO}_3$ などのホウ酸塩、(v) V_2O_5 、(vi) LiV_3O_6 、(vii) MnO などが例示される。上記式において、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ である。これらの正極活物質は単独で用いられてもよく、2 種以上の正極活物質が組み合わされてもよい。

[0033] 正極活物質として、コンバージョン型の高容量の正極活物質が用いられてもよい。コンバージョン型の高容量の正極活物質としては、硫黄、硫黄化合物、フッ化鉄、遷移金属酸化物などが例示される。コンバージョン型の正極活物質は、初期状態でリチウムを含有していない。そのため、コンバージョン型の正極活物質を含む正極と、負極活物質としてリチウム金属を含む負極とを組み合わせることで、非水電解質二次電池のエネルギー密度が大きく向上する。

[0034] 本実施形態において、結着剤は、正極活物質層 124 を構成する材料（例えば、正極活物質、導電助剤などである。）を結着し、正極 120 の電極形

状を保持する。結着剤は、蓄電池 100 において化学的に安定であればよく、その種類は特に限定されない。結着剤として、熱可塑性樹脂が用いられてもよく、熱硬化性樹脂が用いられてもよい。結着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴムなどが例示される。

[0035] 本実施形態において、導電助剤は、正極 120 の抵抗を低減させる。導電助剤は、蓄電池 100 において化学的に安定であり、所望の電子伝導性を有するものであればよく、その種類は特に限定されない。導電助剤として、無機材料が用いられてもよく、有機材料が用いられてもよい。導電助剤としては、炭素材料が例示される。炭素材料としては、黒鉛、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどである）、コークス、非晶質炭素、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェンなどが例示される。これらの導電助剤は単独で用いられてもよく、2 種以上の導電助剤が組み合わせられてもよい。

[0036] [セパレータ]

本実施形態において、セパレータ 130 は、正極 120 及び負極 140 を隔離する。セパレータ 130 は、例えば、電解液を保持することにより、正極 120 及び負極 140 の間のイオン伝導性を確保する。セパレータ 130 の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ガラス又はこれらの複合体が例示される。セパレータ 130 の形状としては、微多孔フィルム、不織布、フィルターなどが例示される。セパレータ 130 は、これらのフィルムなどの積層体であってもよい。セパレータ 130 の厚さは、特に限定されるものではないが、10～50 μm であることが好ましい。セパレータ 130 の開口率は、特に限定されるものではないが、30～70%であることが好ましい。

[0037] [負極]

本実施形態において、負極集電体 142 は、負極活物質層 144 を保持す

る。負極集電体 142 には、リチウムと反応しない材料が用いられる。負極集電体 142 の材料としては、銅、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン又はこれらの合金などが例示される。負極集電体 142 は、樹脂の支持層と、支持層の表面に配された金属層とを備えてもよい。上記の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミドなどが例示される。上記の金属層は、銅、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン又はこれらの合金からなる層であってよい。上記の金属層は、銅、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン又はこれらの合金からなる層を含んでよい。金属層は、箔であってよく、メッキ層であってよい。

[0038] 負極集電体 142 の形状としては、箔、メッシュ、パンチドメタル、エキスパンドメタル等が例示される。負極集電体 142 の厚さは、特に限定されるものではないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であってよい。負極集電体 142 の厚さは、 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0039] 本実施形態において、負極活物質層 144 は、負極集電体 142 の少なくとも一方の面に形成される。負極活物質層 144 は、シート状、フィルム状又は箔状の負極集電体 142 の一方の面のみに形成されてもよく、上記の負極集電体 142 の両方の面に形成されてもよい。負極活物質層 144 の厚さは、負極集電体 142 の片面あたり、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であってよく、 $4 \sim 100 \mu\text{m}$ であってよい。

[0040] 本実施形態において、負極活物質層 144 は、負極活物質として、リチウム金属（金属リチウムと称される場合もある）、リチウム金属及び他の金属の合金、並びに、リチウム金属及び他の金属との金属間化合物の少なくとも 1 つを含む。負極活物質層 144 は、上記のリチウム等からなる層であってよい。負極活物質層 144 は、負極活物質として、リチウム金属を含んでもよい。負極活物質層 144 は、リチウム金属からなる層であってよい。

[0041] 負極活物質層 144 は、リチウム金属箔であってよい。リチウム金属箔の厚さは、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であってよく、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ であってよく

、4～50 μm であることが好ましい。リチウム金属箔の厚さ及び／又は質量は、正極活物質層124における正極活物質の含有量に応じて決定されてよい。

[0042] 一実施形態において、負極活物質層144は、負極集電体142の少なくとも一方の面の表面に、負極活物質層144を構成するシート状、フィルム状又は箔状の材料を圧着することで形成される。他の実施形態において、負極活物質層144は、(i)スパッタリング、蒸着、イオンプレーティングなどの物理気相蒸着法(PVD法)、(ii)化学気相蒸着法(CVD法)、(iii)原子層堆積法(ALD法)などにより、負極集電体142の少なくとも一方の面の表面に、負極活物質層144を構成する材料を堆積させることで形成される。

[0043] 本実施形態において、コーティング層146は、負極活物質層144の少なくとも一方の面に配される。一実施形態において、コーティング層146は、シート状、フィルム状又は箔状の負極活物質層144の2つの面のうち、負極集電体142に接する面とは反対側の面に配される。シート状、フィルム状又は箔状の負極活物質層144の2つの面のうち、負極集電体142に接する面には、コーティング層146が配されなくてもよい。

[0044] この場合において、コーティング層146は、負極集電体142に接して配された負極活物質層144を全体的に覆うように配されてよい。例えば、図1に示されるとおり、コーティング層146は、コーティング層146の一部が負極集電体142に接するように配される。コーティング層146の大きさは、負極活物質層144の大きさよりも大きくてよい。これにより、コーティング層146は、負極集電体142に接して配された負極活物質層144を全体的に覆うことができる。

[0045] 他の実施形態において、コーティング層146は、シート状、フィルム状又は箔状の負極活物質層144の2つの主面の両方に配される。この場合、負極集電体142及び負極活物質層144の間に、コーティング層146が介在する。これにより、コーティング層146は、負極集電体142の上に

配された負極活物質層 144 を全体的に覆うことができる。

[0046] 本実施形態において、コーティング層 146 は、一般式 $M_x A_y$ (M は、 Al 、 In 、 Mg 、 Ag 、 Si 及び Sn からなる群より選択される一種の元素であり、 A は、 O 、 N 、 P 及び F からなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ である。) で表される化合物からなる。コーティング層 146 が上記の一般式 $M_x A_y$ で表させる化合物からなることにより、導電性又はイオン伝導性に優れたコーティング層 146 が得られる。

[0047] 本実施形態によれば、コーティング層 146 が Al 、 In 、 Mg 、 Ag 、 Si 又は Sn を含むことにより、 Li デンドライトの発生及び／又は成長が抑制される。また、後述されるとおり、非水電解液 150 は、液体の有機溶媒として、フッ素原子を有する有機化合物を含む場合がある。この場合、上記の一般式 $M_x A_y$ で表させる化合物に含まれる Al 、 In 、 Mg 、 Ag 、 Si 又は Sn と、非水電解液 150 の有機溶媒として用いられる有機化合物に含まれるフッ素原子との相互作用により、 Li デンドライトの発生及び／又は成長がより効果的に抑制される。そのメカニズムは定かではないが、一般式 $M_x A_y$ で表させる化合物と、フッ素原子を有する有機化合物との相互作用により、 Li デンドライトの発生及び／又は成長の抑制に有効な被膜が、良好に形成されることによるものと推測される。

[0048] コーティング層 146 は、 Al 及び／又は In を含むことが好ましい。つまり、一般式中の M は、 Al 及び In からなる群より選択される一種の元素であることが好ましい。コーティング層 146 が Al 及び／又は In を含むことにより、デンドライト状のリチウムの発生及び／又は成長が効果的に抑制される。

[0049] コーティング層 146 は、酸化物又は窒化物を含むことが好ましい。つまり、一般式中の A は、 O 及び N からなる群より選択される一種の元素であることが好ましい。一般式 $M_x A_y$ で表される化合物が酸化物である場合、強度に優れたコーティング層 146 が得られる。その結果、コーティング層 146 の厚さを小さくすることができるので、導電性又はイオン伝導性に優れた

コーティング層 146 が得られるまた、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物が窒化物である場合、リチウムイオンの伝導性に優れたコーティング層 146 が得られる。

[0050] コーティング層 146 は、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 AlN 及び InN の少なくとも 1 つを含むことが好ましい。コーティング層 146 は、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 AlN 又は InN からなる層であることが好ましい。これにより、導電性又はイオン伝導性に優れ、デンドライト状のリチウムの発生及び／又は成長を効果的に抑制することのできるコーティング層 146 が得られる。

[0051] 本実施形態において、コーティング層 146 は、100 nm 以下の厚さを有する。コーティング層 146 の厚さは、50 nm 未満であってもよく、30 nm 以下であってもよく、20 nm 以下であってもよく、10 nm 以下であってもよい。これにより、導電性又はイオン伝導性に優れたコーティング層 146 が得られる。

[0052] コーティング層 146 は、例えば、(i) スパッタリング、蒸着、イオンプレーティングなどの物理気相蒸着法 (PVD 法)、(ii) 化学気相蒸着法 (CVD 法)、(iii) 原子層堆積法 (ALD 法) などにより、負極活物質層 144 の少なくとも一方の面の表面に、コーティング層 146 を構成する材料を堆積させることで形成される。なお、上述された厚さを有するコーティング層 146 が形成されるのであれば、コーティング層 146 の作製方法は特に限定されない。

[0053] コーティング層 146 の導電性又はイオン伝導性が小さい場合、コーティング層 146 自体が抵抗層として作用し、充放電時に大きな過電圧が生じる。その結果、蓄電池 100 の性能が低下する。本実施形態によれば、コーティング層 146 が特定の組成及び厚さを有し、コーティング層 146 が優れた導電性又はイオン伝導性を有する。その結果、蓄電池 100 の充放電時に大きな過電圧が生じることが防止される。

[0054] コーティング層 146 に含まれる一般式 $M_x A_y$ で表される化合物を構成する元素は、蓄電池 100 の充放電過程において、蓄電池 100 に含まれるリ

チウムと反応してよい。その結果、負極 140 は、リチウムと、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物を構成する元素との反応生成物を含み得る。コーティング層 146 が、リチウムと、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物を構成する元素との反応生成物を含んでもよい。上記の反応生成物は、被膜を形成してもよい。上記の反応生成物は、例えば、コーティング層 146 の表面に被膜を形成する。

[0055] 一実施形態において、蓄電池 100 の充放電過程において、蓄電池 100 に含まれるリチウムと、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物を構成する元素との合金が生成され得る。なお、合金は、固溶体であってもよく、金属間化合物であってもよい。上記の合金は、リチウムと、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物に含まれる M で表される元素との合金であってもよい。この場合、例えば、蓄電池 100 の充放電が少なくとも 1 回実施された後、負極 140 は、リチウムと、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物に含まれる M で表される元素との合金を含み得る。コーティング層 146 が、リチウムと、一般式 $M_x A_y$ で表される化合物に含まれる M で表される元素との合金を含んでもよい。上記の合金は、被膜を形成してもよい。

[0056] 他の実施形態において、コーティング層 146 の一般式 $M_x A_y$ で表される化合物が、A で表される元素として窒素を含む場合、蓄電池 100 の充放電過程において、窒化リチウムが生成され得る。この場合、例えば、蓄電池 100 の充放電が少なくとも 1 回実施された後、負極 140 は、窒化リチウムを含み得る。コーティング層 146 が、窒化リチウムを含んでもよい。上記の窒化リチウムは、被膜を形成してもよい。

[0057] [電解質]

本実施形態において、非水電解液 150 は、非水電解液 150 に含まれる電解質を介して、正極活物質と、負極活物質との間のイオン電導を実現する。非水電解液 150 としては、公知の有機電解液が使用され得る。非水電解液 150 は、例えば、電解質としてのリチウム塩又はナトリウム塩と、極性溶媒とを含む。極性溶媒は、有機溶媒であってもよい。

- [0058] 上記のリチウム塩は、溶媒中で解離してリチウムイオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであればよく、その種類は特に限定されない。リチウム塩としては、(i) LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、(ii) LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (n は、2以上の整数である)、 $\text{LiN}(\text{R}_f\text{OSO}_2)_2$ (R_f は、置換又は非置換のフルオロアルキル基である。)などの有機リチウム塩などが例示される。 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ は、 LiFSI と称される場合がある。 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は、 LiTFSI と称される場合がある。
- [0059] 上記のリチウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上のリチウム塩が組み合わせられてもよい。リチウム塩として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、リチウムビスフルオロスルホニルイミド (LiFSI)、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (LiTFSI)、 LiBF_4 (ホウフッ化リチウム) の1種又は2種以上が用いられることが好ましい。
- [0060] 上記の有機溶媒は、上述されたりチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであればよく、その種類は特に限定されない。有機溶媒としては、(i) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート、(ii) ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、(iii) プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル、(iv) γ -ブチロラクトンなどの環状エステル、(v) ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどの鎖状エーテル、(vi) ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、(vii) アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類、(viii) エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類などが例示される。

- [0061] 上記の有機溶媒は、単独で用いられてもよく、2種以上のリチウム塩が組み合わせられてもよい。有機溶媒として、カーボネート化合物及びエーテル化合物の1種又は2種以上が用いられることが好ましい。上記のカーボネート化合物としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、フルオロエチレンメチルカーボネート（FEMC）などが例示される。上記のエーテル化合物としては、1，2-ジメトキシエタン（DME）などが例示される。
- [0062] 上記のカーボネート化合物及び／又はエーテル化合物は、他の有機溶媒と比較して、負極活物質層144のリチウム金属により還元分解されやすい。本実施形態に係る負極140は、負極活物質層144のリチウム金属がコーティング層146により覆われているので、非水電解液150が上記のカーボネート化合物及びエーテル化合物を含む場合であっても、リチウム金属による非水電解液150の還元分解が抑制される。
- [0063] 上記の有機溶媒は、フッ素原子を有する有機化合物を含んでもよい。上記の有機溶媒は、フッ素原子を有する環状カーボネートを含むことが好ましい。上記の有機溶媒は、上述された各種の有機溶媒の1種又は2種以上と、フッ素原子を有する環状カーボネートとを有することが好ましい。フッ素原子を有する環状カーボネートとしては、フッ化エチレンカーボネートが例示される。フッ化エチレンカーボネートとしては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、フルオロエチレンメチルカーボネート（FEMC）などが例示される。フッ素原子を有する有機化合物の他の例としては、フッ化エーテル、フッ化グライムなどがあげられる。上記の有機溶媒は、上述された各種の有機溶媒の1種又は2種以上と、フッ化エチレンカーボネートとを含むことが好ましい。
- [0064] 非水電解液150に含まれる有機溶媒の全体に対するフッ素原子を有する環状カーボネートの割合は、20モル%以上であることが好ましい。非水電

解液 150 に用いられる有機溶媒の全体に対するフッ素原子を有する環状カーボネートの割合は、20モル%以上80%以下であってもよく、25モル%以上70モル%以下であってもよく、30モル%以上60モル%以下であってもよい。

[0065] 非水電解液 150 の全体に対するフッ素原子を有する環状カーボネートの割合は、20モル%以上であってもよい。例えば、非水電解液 150 に含まれる電解質及び有機溶媒のモル数の合計値に対する、フッ素原子を有する環状カーボネートのモル数の値の割合が、20モル%以上である。上記の割合は、20モル%以上80%以下であってもよく、25モル%以上70モル%以下であってもよく、30モル%以上60モル%以下であってもよい。非水電解液 150 が複数の種類のフッ素原子を有する環状カーボネートを含む場合、非水電解液 150 に用いられる電解質及び有機溶媒のモル数の合計値に対する、複数の種類のフッ素原子を有する環状カーボネートのモル数の合計値の割合が、20モル%以上であってもよい。上記の割合は、20モル%以上80%以下であってもよく、25モル%以上70モル%以下であってもよく、30モル%以上60モル%以下であってもよい。

[0066] 非水電解液 150 が、主要な有機溶媒の少なくとも一部として、フッ素原子を有する環状カーボネートを含むことにより、有機溶媒に含まれる上記のカーボネート化合物及びエーテル化合物の還元分解が抑制される。特に、フッ化エチレンカーボネートは、電気陰性度の高いフッ素原子を含む。そのため、有機溶媒がフッ化エチレンカーボネートを含むことにより、有機溶媒に含まれる上記のカーボネート化合物及びエーテル化合物の還元分解が大きく抑制される。

[0067] 非水電解液 150 の一実施形態において、電解質として LiPF_6 が用いられ、極性溶媒としてエチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒が用いられる。上記の混合溶媒に、さらにフッ素原子を有する環状カーボネートが添加されてよい。例えば、上記の混合溶媒に、フッ化エチレンカーボネートが添加される。

- [0068] 非水電解液 150 の他の実施形態において、電解質として LiTFSI が用いられ、極性溶媒としてエチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒が用いられる。上記の混合溶媒に、さらにフッ素原子を有する環状カーボネートが添加されてよい。例えば、上記の混合溶媒に、フッ化エチレンカーボネートが添加される。
- [0069] 非水電解液 150 のさらに他の実施形態において、電解質として LiBF_4 が用いられ、極性溶媒としてプロピレンカーボネート (PC) 及びエチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒が用いられる。上記の混合溶媒に、さらにフッ素原子を有する環状カーボネートが添加されてよい。例えば、上記の混合溶媒に、フッ化エチレンカーボネートが添加される。
- [0070] 非水電解液 150 におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ の範囲内であってよい。リチウム塩の濃度は、 $0.5 \sim 4.0 \text{ mol/L}$ の範囲内であってもよく、 $0.7 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ の範囲内であってもよい。
- [0071] 上述されたとおり、本実施形態によれば、負極 140 が、リチウム金属を含む負極活物質層 144 と、一般式 M_xA_y で表される化合物からなるコーティング層 146 との積層体を含む。これにより、リチウム金属による非水電解液の還元が抑制される。また、リチウム二次電池の充放電時におけるデンドライト状のリチウムの発生が抑制される。特に、非水電解液 150 がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC)、フルオロエチレンメチルカーボネート (FEMC)、又は、1,2-ジメトキシエタン (DME) を含む場合、負極 140 が負極活物質層 144 及びコーティング層 146 の積層体を含むことによる効果が顕著に表れる。
- [0072] (a) 負極 140 が負極活物質層 144 及びコーティング層 146 の積層体を含み、且つ、(b) 非水電解液 150 が、(i) プロピレンカーボネー

ト、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、フルオロエチレンメチルカーボネート（FEMC）、及び、1, 2-ジメトキシエタン（DME）からなる群から選択される1種又は2種以上の化合物と、（ii）フッ素原子を有する環状カーボネートとの混合溶媒である場合、リチウム金属による非水電解液の還元が効果的に抑制される。また、リチウム二次電池の充放電時におけるデンドライト状のリチウムの発生が効果的に抑制される。

[0073] 蓄電池100は、リチウム二次電池の一例であってよい。負極活物質層144は、第1層の一例であってよい。コーティング層146は、第2層の一例であってよい。第1層及び第2層の積層体は、負極材料の一例であってよい。

[0074] [別実施形態の一例]

本実施形態においては、蓄電池100がコイン型二次電池である場合を例として、蓄電池100の詳細が説明された。しかしながら、蓄電池100の種類、構造などは、本実施形態に限定されない。他の実施形態において、蓄電池100は、正極、セパレータ及び負極が渦巻状に巻回した巻回電極体を備える円筒型電池であってもよい。さらに他の実施形態において、蓄電池100は、正極及び負極がセパレータを挟んで交互に積層した積層電極体が、ラミネートで封止されたラミネート型電池であってもよい。

[0075] 本実施形態においては、負極140が、負極集電体142及び負極活物質層144を有する場合を例として、蓄電池100の詳細が説明された。しかしながら、蓄電池100の負極は、本実施形態に限定されない。他の実施形態において、負極活物質層144として、例えばリチウム金属箔が用いられる場合、蓄電池100は、負極集電体142を備えなくてもよい。

[0076] 本実施形態においては、蓄電池100の電解質として非水電解液150が用いられる場合を例として、蓄電池100の一例が説明された。しかしなが

ら、蓄電池１００の電解質は、本実施形態に限定されない。他の実施形態において、蓄電池１００の電解質として、ゲル電解質が使用されてよい。ゲル電解質は、例えば、上述された非水電解液１５０に、公知のゲル化剤を添加することで得られる。さらに他の実施形態において、蓄電池１００の電解質として、公知のイオン液体が使用されてよい。

[0077] [蓄電池１００の製造方法]

図２は、蓄電池１００の製造方法の一例を概略的に示す。本実施形態によれば、まず、ステップ２１２（ステップがＳと略記される場合がある。）において、例えば、シート状の負極集電体１４２と、負極活物質層１４４としてのリチウム金属箔とが準備される。次に、Ｓ２１４において、負極集電体１４２と、リチウム金属箔とを積層する。例えば、負極集電体１４２の少なくとも一方の面の表面に、リチウム金属箔を圧着する。

[0078] 次に、Ｓ２１６において、負極集電体１４２に圧着されたリチウム金属箔の負極集電体１４２に接する面とは反対側の面の表面の少なくとも一部に、１００ｎｍ以下の厚さを有するコーティング層１４６を積層する。コーティング層１４６は、例えば、物理気相蒸着法（ＰＶＤ法）、化学気相蒸着法（ＣＶＤ法）又は原子層堆積法（ＡＬＤ法）により形成される。このとき、コーティング層１４６は、コーティング層１４６がリチウム金属箔の表面を全体的に覆うように形成される。

[0079] 次に、Ｓ２１８において、蓄電池１００が組み立てられる。具体的には、まず、正極ケース１１２及び負極ケース１１４の内部に、正極１２０、セパレータ１３０、負極１４０、スペーサ１１６及び金属バネ１１８が配置される。また、正極ケース１１２及び負極ケース１１４の内部に、非水電解液１５０が注入される。その後、正極ケース１１２及び負極ケース１１４が封入され、蓄電池１００が得られる。

[0080] [別実施形態の一例]

本実施形態においては、リチウム金属箔が負極集電体１４２に圧着された後、リチウム金属箔の表面にコーティング層１４６が形成された。しかしな

がら、負極 1 4 0 の作製手順は、本実施形態に限定されない。他の実施形態によれば、リチウム金属箔の少なくとも一方の面の表面にコーティング層 1 4 6 が形成された後、コーティング層 1 4 6 の形成されたリチウム金属箔が、負極集電体 1 4 2 に圧着される。

実施例

[0081] 蓄電池 1 0 0 をさらに具体的に説明することを目的として、下記の実施例により蓄電池 1 0 0 の詳細が説明される。下記の実施例においては、「対称セル」を用いて負極の性能が評価される。対称セルにおいては、材料、質量及び厚さの等しい 2 枚の等価な電極がセル内で対称に配置される。しかしながら、下記の実施例に対して多様な変更または改良が加えられてよく、蓄電池 1 0 0 は下記の実施例に限定されるものではない。

[0082] [実施例 1]

まず、下記の手順により負極を作製した。負極集電体 1 4 2 として、厚さが $10\ \mu\text{m}$ の Cu 箔を準備した。また、負極活物質層 1 4 4 として、厚さが $20\ \mu\text{m}$ リチウム金属箔を準備した。次に、Cu 箔の一方の面の表面にリチウム金属箔を圧着した。その後、PVD 法により、リチウム金属箔の表面に Al_2O_3 を堆積させて、コーティング層 1 4 6 としての Al_2O_3 層を形成した。 Al_2O_3 層の厚さは $10\ \text{nm}$ であった。これにより、Cu 集電体、Li 層及び Al_2O_3 層がこの順に積層した負極が得られた。

[0083] 次に、負極と同様の手順により、正極を作製した。これにより、Cu 集電体、Li 層及び Al_2O_3 層がこの順に積層した正極が得られた。

[0084] また、セパレータ 1 3 0 として、厚さが $16\ \mu\text{m}$ のポリエチレンを準備した。また、エチルメチルカーボネート及びフッ化エチレンカーボネートの混合溶媒と、六フッ化リン酸リチウムとを含む非水電解液を準備した。六フッ化リン酸リチウム：フッ化エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネートは、 $12.6 : 18.0 : 69.4$ （体積％）であった。混合溶媒全体に対するフッ化エチレンカーボネートのモル％は、 20 モル％以上であった。上述された正極、負極、セパレータ及び非水電解液を用いて、コイン型電池

を作製した。これにより、評価用対称セルが作製された。

[0085] [実施例 2]

非水電解液における六フッ化リン酸リチウム：フッ化エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネートの混合比が、12.8 : 22.1 : 65.1（体積％）である点を除いて、実施例 1 と同様の手順により、コイン型電池を作製した。これにより、評価用対称セルが作製された。

[0086] [比較例 1]

まず、下記の手順により負極を作製した。負極集電体 142 として、厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ の Cu 箔を準備した。また、負極活物質層 144 として、厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ リチウム金属箔を準備した。これにより、Cu 集電体及び Li 層がこの順に積層した負極が得られた。

[0087] 次に、負極と同様の手順により、正極を作製した。これにより、Cu 集電体及び Li 層がこの順に積層した正極が得られた。また、実施例 1 と同様のセパレータ及び非電解液を準備した。実施例 1 と同様にして、コイン型電池を作製した。これにより、評価用対称セルが作製された。

[0088] [試験例 1]

実施例 1 において作製された評価用対称セルを用いて、当該対称セルのサイクル特性を評価した。具体的には、定電流での充電及び放電を 250 サイクル繰り返し、充放電時の電圧値を記録した。1 サイクル当たりの充電時間は 1 時間であり、1 サイクル当たりの放電時間は 1 時間であった。充電時の条件は、温度が $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、電流密度が $1\text{ [mA/cm}^2\text{]}$ であり、電流値が 0.2 [mA] であった。放電時の条件は、温度が $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、電流密度が $1\text{ [mA/cm}^2\text{]}$ であり、電流値が 0.2 [mA] であった。

[0089] 試験例 1 の結果を図 3 に示す。実施例 1 においては、正極及び負極として、材料、質量及び厚さの等しい 2 枚の等価な電極が用いられている。そのため、作動電圧は 0 V であり、電極が正常な範囲においては充放電曲線も略対称な形状を有する。試験例 1 においては、500 時間が経過した後であっても、過電圧が抑制されており、負極が安定していることがわかる。

[0090] [試験例 2]

比較例 1 において作製された評価用対称セルを用いて、当該対称セルのサイクル特性を評価した。具体的には、定電流での充電及び放電を 250 サイクル繰り返し、充放電時の電圧値を記録した。1 サイクル当たりの充電時間は 1 時間であり、1 サイクル当たりの放電時間は 1 時間であった。充電時の条件、及び、放電時の条件は、試験例 1 と同様であった。

[0091] 試験例 2 の結果を図 4 に示す。試験例 2 においては、500 時間が経過した時点において、過電圧が発生していることがわかる。

[0092] [試験例 3]

実施例 2 において作製された評価用対称セルを用いて、当該対称セルのサイクル特性を評価した。具体的には、定電流での充電及び放電を 50 サイクル繰り返し、充放電時の電圧値を記録した。1 サイクル当たりの充電時間は 1 時間であり、1 サイクル当たりの放電時間は 1 時間であった。充電時の条件、及び、放電時の条件は、試験例 1 と同様であった。

[0093] サイクル特性試験の結果を図 5 に示す。試験例 3 においては、100 時間が経過した後であっても、過電圧が抑制されており、負極が安定していることがわかる。

[0094] 以上のとおり、リチウム金属層の表面に 10 nm の Al_2O_3 層を形成することで、負極の安定化が実現された。上述されたとおり、In、Mg、Ag、Si 及び Sn も、Al と同様に、デンドライト状のリチウムの発生及び／又は成長を抑制し得る。また、これらの金属の酸化物、窒化物、フッ化物及びリン化合物は、 Al_2O_3 層と同様に、導電性又はイオン伝導性に優れたコーティング層を形成し得る。したがって、本開示によれば、負極が、一般式 M_xA_y で表される化合物からなる層を備えることにより、リチウム二次電池の性能の低下が抑制され、電池駆動時の安定性が向上することが実証された。

[0095] 以上、本発明を実施の形態を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は上記実施の形態に記載の範囲には限定されない。上記実施の形態に、多様な変更または改良を加えることが可能であることが当業者に明らかである。その

様な変更または改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、請求の範囲の記載から明らかである。

[0096] 請求の範囲、明細書、および図面中において示した装置、システム、プログラム、および方法における動作、手順、ステップ、および段階などの各処理の実行順序は、特段「より前に」、「先立って」などと明示しておらず、また、前の処理の出力を後の処理で用いるのでない限り、任意の順序で実現しうることに留意すべきである。請求の範囲、明細書、および図面中の動作フローに関して、便宜上「まず、」、「次に、」などを用いて説明したとしても、この順で実施することが必須であることを意味するものではない。

符号の説明

[0097] 100 蓄電池、112 正極ケース、114 負極ケース、116 ス
ペーサ、118 金属バネ、120 正極、122 正極集電体、124
正極活物質層、130 セパレータ、140 負極、142 負極集電体、
144 負極活物質層、146 コーティング層、150 非水電解液

請求の範囲

- [請求項1] 非水電解液を含むリチウム二次電池の負極に用いられる負極用材料であって、
- リチウム金属を負極活物質として含む第1層と、
- 前記第1層の少なくとも一方の面に配される第2層と、
- を備え、
- 前記第2層は、
- 一般式 $M_x A_y$ （Mは、Al、In、Mg、Ag、Si及びSnからなる群より選択される一種の元素であり、Aは、O、N、P及びFからなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ である。）で表される化合物からなり、
- 100nm以下の厚さを有する、
- 負極用材料。
- [請求項2] 前記第2層は、10nm以下の厚さを有する、
- 請求項1に記載の負極用材料。
- [請求項3] Aは、O及びNからなる群より選択される一種の元素である、
- 請求項1又は請求項2に記載の負極用材料。
- [請求項4] 請求項1から請求項3までの何れか一項に記載の負極用材料と、
- 前記負極用材料を保持する負極集電体と、
- を備える、負極。
- [請求項5] 前記第2層は、前記負極集電体に接して配された前記第1層を全体的に覆うように配される、
- 請求項4に記載の負極。
- [請求項6] 前記第2層は、前記第2層の一部が前記負極集電体に接するように配される、
- 請求項4又は請求項5に記載の負極。
- [請求項7] 請求項4から請求項6までの何れか一項に記載の負極と、
- 正極と、

非水電解液と、

を備える、リチウム二次電池。

[請求項8] 前記非水電解液は、フッ素原子を有する環状カーボネートを含む、請求項7に記載のリチウム二次電池。

[請求項9] 前記非水電解液の全体に対する、前記フッ素原子を有する環状カーボネートの割合は、20モル%以上80モル%以下である、請求項8に記載のリチウム二次電池。

[請求項10] 前記フッ素原子を有する環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、又は、ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)を含む、

請求項8又は請求項9に記載のリチウム二次電池。

[請求項11] 前記負極は、
前記リチウム二次電池の充放電が少なくとも1回実施された後、
リチウムと、前記第2層に含まれるMで表される元素との合金を含む、

請求項7から請求項10までの何れか一項に記載のリチウム二次電池。

[請求項12] 前記第2層は、Aで表される元素として窒素を含み
前記負極は、前記リチウム二次電池の充放電が少なくとも1回実施された後、窒化リチウムを含む、

請求項11に記載のリチウム二次電池。

[請求項13] 非水電解液を含むリチウム二次電池に用いられる負極を製造する方法であって、

リチウム金属を負極活物質として含む第1層を準備する段階と、
前記第1層の少なくとも一方の面に第2層を形成する段階と、
を有し、

前記第2層は、

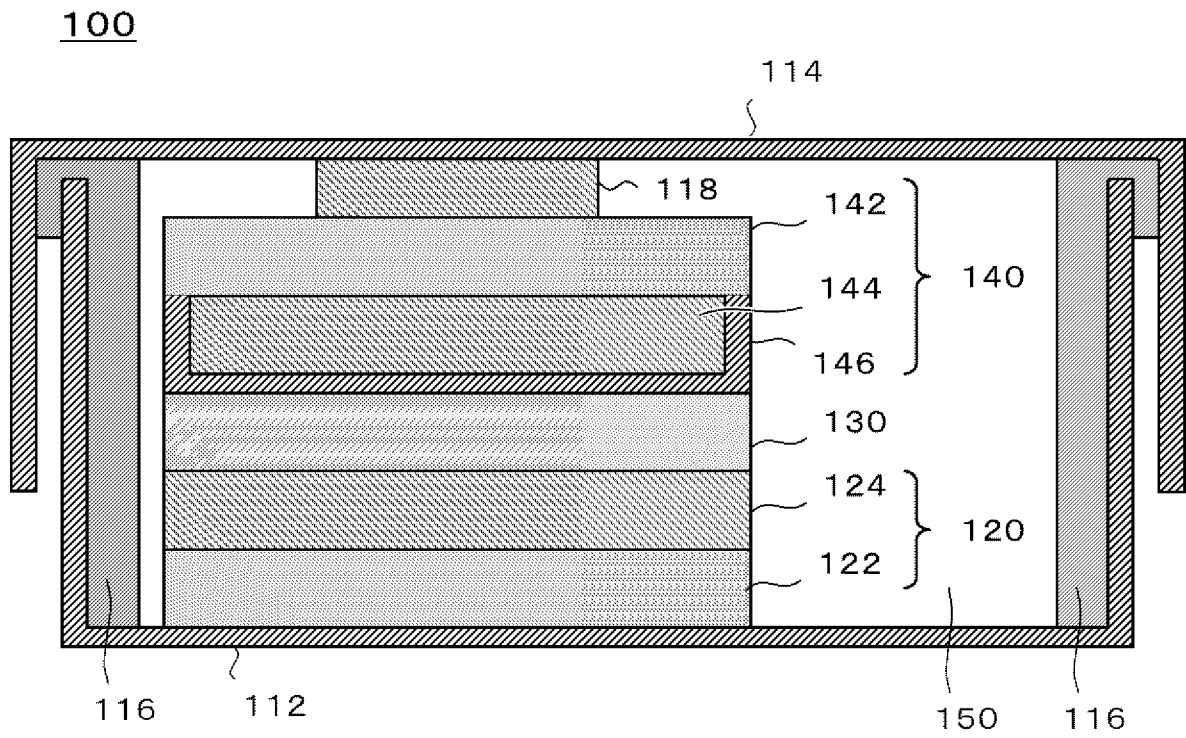
一般式 M_xA_y (Mは、Al、In、Mg、Ag、Si及びSnか

らなる群より選択される一種の元素であり、Aは、O、N、P及びF
からなる群より選択される一種の元素であり、 $0.3 < x/y < 3$ で
ある。)で表される化合物からなり、

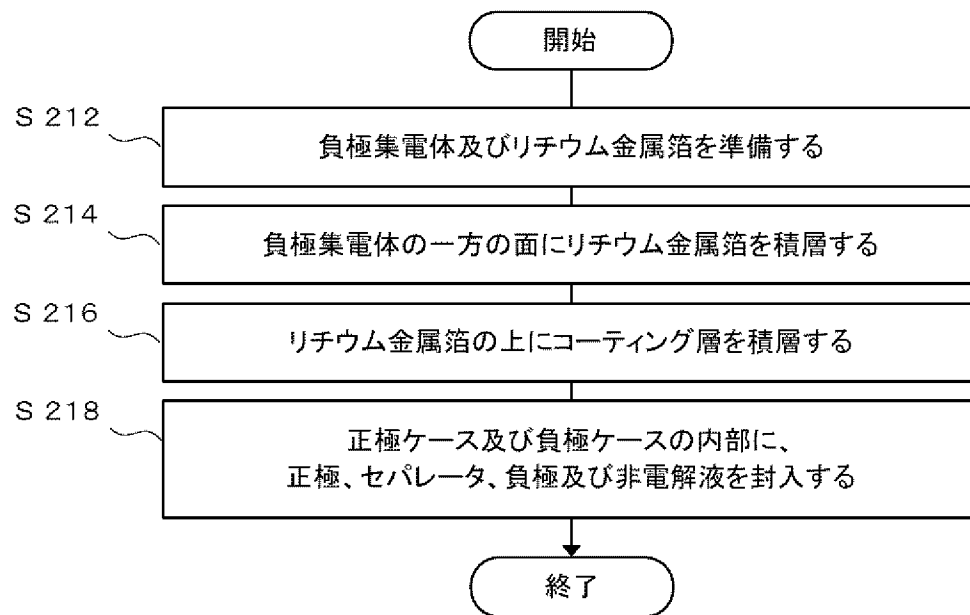
100 nm以下の厚さを有する、

方法。

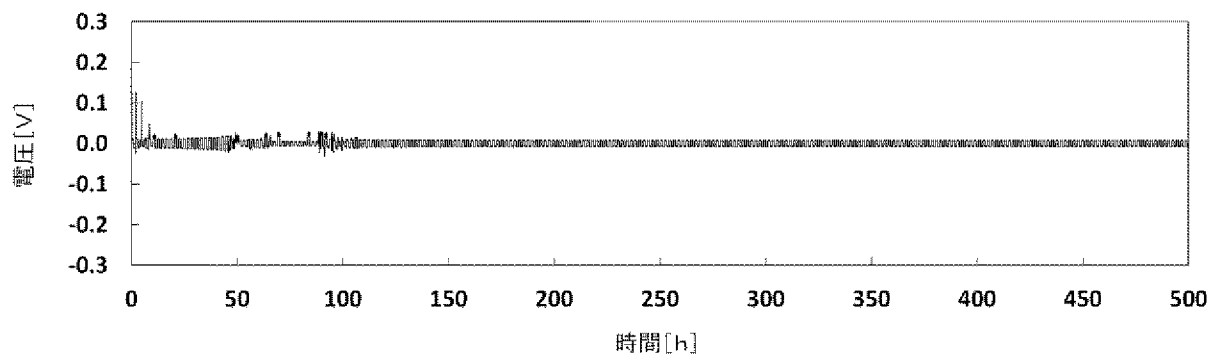
[図1]



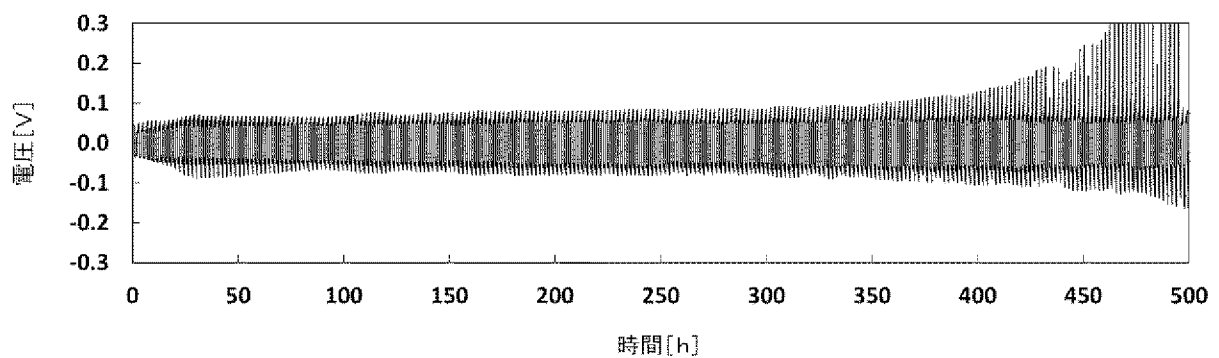
[図2]



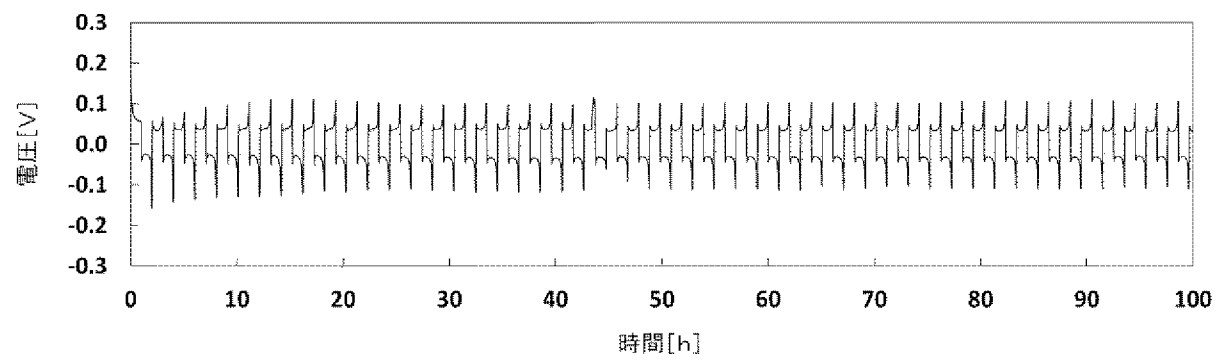
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/134 (2010.01)i; H01M 4/1395 (2010.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)i; H01M 10/058 (2010.01)i FI: H01M4/134; H01M10/0569; H01M10/052; H01M10/058; H01M4/1395 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) H01M4/134; H01M4/1395; H01M10/052; H01M10/0569; H01M10/058 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-531279 A (LG CHEMICAL LTD) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, paragraphs [0039], [0062]-[0066], [0115], fig. 3</td> <td>1-5, 7, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6, 8-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>11-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-063731 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 10 March 2005 (2005-03-10) claims, paragraph [0039], example 1</td> <td>1-5, 7-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6, 8-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-502011 A (CYMBET CORPORATION) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraph [0078], fig. 9</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-153539 A (SANYO ELECTRIC CO) 12 September 2019 (2019-09-12) examples</td> <td>8-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-528893 A (LG CHEMICAL LTD) 28 September 2017 (2017-09-28) entire text, all drawings</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2017-531279 A (LG CHEMICAL LTD) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, paragraphs [0039], [0062]-[0066], [0115], fig. 3	1-5, 7, 13	Y		6, 8-10	A		11-12	X	JP 2005-063731 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 10 March 2005 (2005-03-10) claims, paragraph [0039], example 1	1-5, 7-9, 13	Y		6, 8-10	A		11-12	Y	JP 2009-502011 A (CYMBET CORPORATION) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraph [0078], fig. 9	6	Y	JP 2019-153539 A (SANYO ELECTRIC CO) 12 September 2019 (2019-09-12) examples	8-10	A	JP 2017-528893 A (LG CHEMICAL LTD) 28 September 2017 (2017-09-28) entire text, all drawings	1-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																														
X	JP 2017-531279 A (LG CHEMICAL LTD) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, paragraphs [0039], [0062]-[0066], [0115], fig. 3	1-5, 7, 13																														
Y		6, 8-10																														
A		11-12																														
X	JP 2005-063731 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 10 March 2005 (2005-03-10) claims, paragraph [0039], example 1	1-5, 7-9, 13																														
Y		6, 8-10																														
A		11-12																														
Y	JP 2009-502011 A (CYMBET CORPORATION) 22 January 2009 (2009-01-22) paragraph [0078], fig. 9	6																														
Y	JP 2019-153539 A (SANYO ELECTRIC CO) 12 September 2019 (2019-09-12) examples	8-10																														
A	JP 2017-528893 A (LG CHEMICAL LTD) 28 September 2017 (2017-09-28) entire text, all drawings	1-13																														
☒ 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 “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 09 May 2022		Date of mailing of the international search report 24 May 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

International application No.

PCT/JP2022/010722**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/072524 A1 (QUANTUMSCAPE BATTERY, INC.) 09 April 2020 (2020-04-09) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2018-502416 A (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK) 25 January 2018 (2018-01-25) entire text, all drawings	1-13
A	WO 2020/179669 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 10 September 2020 (2020-09-10) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2018-004336 A (NEC CORP) 11 January 2018 (2018-01-11) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2020-030937 A (TOYOTA IND CORP) 27 February 2020 (2020-02-27) entire text, all drawings	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/010722

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-531279	A	19 October 2017	US 2017/0214053 A1 claims, paragraphs [0047], [0070]-[0074], [0120], fig. 3 WO 2016/036121 A1 EP 3190648 A1	
JP	2005-063731	A	10 March 2005	(Family: none)	
JP	2009-502011	A	22 January 2009	WO 2007/011900 A1 paragraph [0092], fig. 9 EP 1911118 A US 2007/0012244 A1	
JP	2019-153539	A	12 September 2019	(Family: none)	
JP	2017-528893	A	28 September 2017	US 2017/0279163 A1 entire text, all drawings WO 2016/052932 A1 EP 3203548 A1	
WO	2020/072524	A1	09 April 2020	US 2021/0344082 A1 entire text, all drawings	
JP	2018-502416	A	25 January 2018	US 2017/0338522 A1 entire text, all drawings WO 2016/069749 A1	
WO	2020/179669	A1	10 September 2020	(Family: none)	
JP	2018-004336	A	11 January 2018	(Family: none)	
JP	2020-030937	A	27 February 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i FI: H01M4/134; H01M10/0569; H01M10/052; H01M10/058; H01M4/1395		
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）） H01M4/134; H01M4/1395; H01M10/052; H01M10/0569; H01M10/058		
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		
国際調査で利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 2017-531279 A (エルジー・ケム・リミテッド) 19.10.2017 (2017-10-19) 特許請求の範囲, 段落0039, 0062-0066, 0115, 図3	1-5, 7, 13
Y		6, 8-10
A		11-12
X	JP 2005-063731 A (日本電池株式会社) 10.03.2005 (2005-03-10) 特許請求の範囲, 段落0039, 実施例1	1-5, 7-9, 13
Y		6, 8-10
A		11-12
Y	JP 2009-502011 A (シンベット・コーポレイション) 22.01.2009 (2009-01-22) 段落0078, 図9	6
Y	JP 2019-153539 A (三洋電機株式会社) 12.09.2019 (2019-09-12) 実施例	8-10
A	JP 2017-528893 A (エルジー・ケム・リミテッド) 28.09.2017 (2017-09-28) 全文全文	1-13
☒ 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 09.05.2022		国際調査報告の発送日 24.05.2022
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） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
A	WO 2020/072524 A1 (QUANTUMSCAPE BATTERY, INC.) 09.04.2020 (2020 - 04 - 09) 全文全図	1-13
A	JP 2018-502416 A (ユニバーシティー オブ メリーランド, カレッジ パーク) 25.01.2018 (2018 - 01 - 25) 全文全図	1-13
A	WO 2020/179669 A1 (積水化学工業株式会社) 10.09.2020 (2020 - 09 - 10) 全文全図	1-13
A	JP 2018-004336 A (日本電気株式会社) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11) 全文全図	1-13
A	JP 2020-030937 A (株式会社豊田自動織機) 27.02.2020 (2020 - 02 - 27) 全文全図	1-13

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/JP2022/010722

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-531279	A	19.10.2017	US 2017/0214053 A1 特許請求の範囲, 段落 0047, 0070-0074, 0120, 図 3 WO 2016/036121 A1 EP 3190648 A1	
JP	2005-063731	A	10.03.2005	(ファミリーなし)	
JP	2009-502011	A	22.01.2009	WO 2007/011900 A1 段落0092, 図9 EP 1911118 A US 2007/0012244 A1	
JP	2019-153539	A	12.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-528893	A	28.09.2017	US 2017/0279163 A1 全文全図 WO 2016/052932 A1 EP 3203548 A1	
WO	2020/072524	A1	09.04.2020	US 2021/0344082 A1 全文全図	
JP	2018-502416	A	25.01.2018	US 2017/0338522 A1 全文全図 WO 2016/069749 A1	
WO	2020/179669	A1	10.09.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-004336	A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-030937	A	27.02.2020	(ファミリーなし)	