

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-174612

(P2017-174612A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5H029
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z 5H050
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-58957(P2016-58957)  
 (22) 出願日 平成28年3月23日(2016.3.23)

(71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 100129838  
 弁理士 山本 典輝  
 (74) 代理人 100101203  
 弁理士 山下 昭彦  
 (74) 代理人 100104499  
 弁理士 岸本 達人  
 (72) 発明者 進藤 洋平  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 志茂 祐輔  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

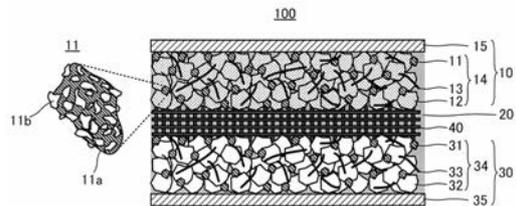
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】初期容量の高いリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】正極と非水電解液と負極とを備え、前記正極は、炭素材料からなる導電材と、前記導電材の表面に点在する酸化アルミニウムの付着物と、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が4.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)以上であるリチウム含有酸化物活物質と、を含み、前記酸化アルミニウムの付着物は、最大径が1nm以上20nm以下である、リチウムイオン電池とする。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と非水電解液と負極とを備え、  
前記正極は、炭素材料からなる導電材と、前記導電材の表面に点在する酸化アルミニウムの付着物と、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が  $4.5\text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上であるリチウム含有酸化物活物質と、を含み、  
前記酸化アルミニウムの付着物は、最大径が  $1\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下である、  
リチウムイオン電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本願はリチウムイオン電池を開示するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

特許文献 1 や非特許文献 1 には、正極活物質として  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  を用いた非水電解液リチウムイオン電池が開示されている。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  は金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が  $4.5\text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上と高電位である。このような高電位型の正極活物質を用いることで、リチウムイオン電池の作動電圧を容易に高めることができる。しかしながら、高電位型の正極活物質を用いた場合、リチウムイオン電池の初期容量が低くなるという問題がある。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 124026 号公報

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献 1】Jin Wook Kim et al. Journal of Power Sources 274(2015) 1254-1262

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

30

上記背景技術に鑑み、本願では、初期容量の高いリチウムイオン二次電池を開示する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本願は、上記課題を解決するための手段の一つとして、

正極と非水電解液と負極とを備え、前記正極は、炭素材料からなる導電材と、前記導電材の表面に点在する酸化アルミニウムの付着物と、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が  $4.5\text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上であるリチウム含有酸化物活物質と、を含み、前記酸化アルミニウムの付着物は、最大径が  $1\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下である、リチウムイオン電池  
を開示する。

40

## 【0007】

「前記導電材の表面に点在する酸化アルミニウムの付着物」とは、導電材の表面において、酸化アルミニウムの一次粒子や二次粒子、或いは、酸化アルミニウムの凝集物や堆積物等が、隙間を有して付着していることを意味する。すなわち、導電材は、酸化アルミニウムの付着物によって覆われている部分と、酸化アルミニウムの付着物によって覆われていない露出部分とを有している。

「金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が  $4.5\text{ V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上であるリチウム含有酸化物活物質」とは、リチウム含有酸化物活物質のリチウムの吸蔵及び放出の電位の一部が、金属リチウムの酸化還元電位に対して  $4.5\text{ V}$  以上となることを意味する。すなわち、リチウム含有酸化物活物質は、リチウムイオン電池の正極活物質

50

であって、 $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上に電位平坦部を有するものといえる。

「リチウム含有酸化物」とは、酸化物を構成する元素としてリチウムが含まれていることを意味する。「リチウム含有酸化物」は、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上である活物質である限り、リチウム及び酸素以外の構成元素や組成比について特に限定されるものではない。

酸化アルミニウムの付着物の「最大径」とは、付着物の一端と他端とを結んだ直線の長さのうち最大のものをいう。ただし、原子層堆積法 (ALD) によって、導電材の表面に酸化アルミニウムを付着させた場合は「成膜レート×サイクル数×2」によって算出される値を酸化アルミニウムの付着物の最大径とみなす。具体的には、図1に示すように、導電材の表面に酸化アルミニウムを、ALDにて、成膜レート1 / cycleで、10サイクル付着させた場合、酸化アルミニウムの付着物の最大径は20 (2 nm) である。

10

【発明の効果】

【0008】

本開示のリチウムイオン電池は初期容量が高い。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】原子層堆積法によって導電材の表面に酸化アルミニウムを付着させた場合における、付着物の最大径を説明するための概略図である。

【図2】リチウムイオン電池100の構成を説明するための概略図である。

【図3】リチウムイオン電池の製造方法 (S100) の流れを説明するための図である。

20

【図4】原子層堆積法によって炭素材料の表面に酸化アルミニウムを付着させた場合における、酸化アルミニウムの付着箇所を説明するための概略図である。

【図5】実施例3に係る複合体 (導電材及び酸化アルミニウム付着物) のSEM画像図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

高電位型の正極活物質を用いたリチウムイオン電池においては、以下のメカニズムにより非水電解液が分解しガスが発生するものと推定される。非水電解液が分解しガスが発生した場合、電池内にガスが滞留し、容量の低下を引き起こすと考えられる。

(1) 正極合剤において正極活物質に接触する導電材が存在する。

30

(2) 正極活物質が高電位となると、当該正極活物質と接触する導電材も高電位となる。

(3) 高電位となった導電材と非水電解液とが接触すると、導電材の表面で非水電解液が分解し、ガスが発生する。

【0011】

上記の推定メカニズムは従来において全く考慮されていなかった。本発明者らは、上記の推定メカニズムをもとに種々の研究を重ねた結果、炭素材料からなる導電材の表面に酸化アルミニウムを付着させることで、導電材の表面における非水電解液の分解を抑制し、結果としてリチウムイオン電池の容量を向上させることができた。以下、図面を参照しつつ、本開示のリチウムイオン電池の具体的な構成について説明する。

【0012】

40

1. リチウムイオン電池100

図1に開示したリチウムイオン電池100は、正極10と非水電解液20と負極30とを備え、正極10は、導電材11aと、導電材11aの表面に点在する酸化アルミニウムの付着物11bと、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上であるリチウム含有酸化物活物質12と、を含み、酸化アルミニウムの付着物11bは、最大径が1 nm以上20 nm以下である。

【0013】

1.1. 正極10

1.1.1. 導電材11a

正極10は導電材11aを含む。導電材11aとしては、気相成長炭素繊維、アセチレ

50

ンブラック ( A B )、ケッチェンブラック ( K B )、カーボンナノチューブ ( C N T )、カーボンナノファイバー ( C N F ) 等の炭素材料からなる導電材を用いることができる。導電材 1 1 a は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【 0 0 1 4 】

導電材 1 1 a は、粒子状或いは繊維状であることが好ましい。導電材 1 1 a が粒子状である場合、その 1 次粒子径が 5 n m 以上 1 0 0 n m 以下であることが好ましく、アスペクト比が 2 未満であることが好ましい。粒子状の導電材 1 1 a の 1 次粒子径は、下限がより好ましくは 1 0 n m 以上、さらに好ましくは 1 5 n m 以上であり、上限がより好ましくは 8 0 n m 以下、さらに好ましくは 6 5 n m 以下である。このような粒子状の導電材 1 1 a を用いることで、正極 1 0 の導電性を一層向上させることができるためである。導電材 1 1 a が繊維状である場合、その繊維径が 1 0 n m 以上 1 μ m 以下であることが好ましく、アスペクト比が 2 0 以上であることが好ましい。繊維状の導電材 1 1 a の繊維径は、下限が好ましくは 3 0 n m 以上、より好ましくは 5 0 n m 以上であり、上限が好ましくは 7 0 0 n m 以下、より好ましくは 5 0 0 n m 以下である。また、繊維状導電材のアスペクト比は、下限が好ましくは 3 0 以上、より好ましくは 5 0 以上である。

10

#### 【 0 0 1 5 】

正極 1 0 における導電材 1 1 a の含有量は特に限定されるものではない。例えば、導電材 1 1 a と後述のリチウム含有酸化物活物質 1 2 とバインダー 1 3 との合計を 1 0 0 質量 % として、導電材 1 1 a が好ましくは 3 質量 % 以上、より好ましくは 5 質量 % 以上、さらに好ましくは 7 質量 % 以上含まれている。上限は特に限定されるものではないが、好ましくは 2 0 質量 % 以下、より好ましくは 1 5 質量 % 以下、さらに好ましくは 1 0 質量 % 以下である。導電材 1 1 a の含有量がこのような範囲であれば、イオン伝導性及び電子伝導性に一層優れた正極 1 0 を得ることができる。

20

#### 【 0 0 1 6 】

##### 1 . 1 . 2 . 酸化アルミニウムの付着物 1 1 b

正極 1 0 は、導電材 1 1 a の表面に点在する酸化アルミニウムの付着物 1 1 b を含む。言い換えれば、正極 1 0 は導電材 1 1 a と酸化アルミニウムの付着物 1 1 b との複合体 1 1 を含む。

#### 【 0 0 1 7 】

酸化アルミニウムの付着物 1 1 b は、最大径が 1 n m 以上 2 0 n m 以下であることが重要である。「最大径」とは、付着物 1 1 b の一端と他端とを結んだ直線の長さのうち最大のものをいう。最大径がこの範囲にあると、リチウムイオン電池 1 0 0 の初期容量を高めることができる。尚、最大径が大きすぎると、導電材間又は導電材と活物質との間の電子抵抗が高くなり、正極内での電子の供給が遅れ、電池抵抗が大きく増大してしまう。リチウムイオン電池 1 0 0 の初期容量を高めるとともに初期抵抗を低減する観点からは、付着物 1 1 b の最大径の好ましい範囲は 1 n m 以上 1 0 n m 以下である。

30

#### 【 0 0 1 8 】

ここで、酸化アルミニウムの付着物 1 1 b は導電材 1 1 a の表面に「点在」していることから、導電材 1 1 a の表面は、酸化アルミニウムの付着物 1 1 b が付着した部分と、当該付着物 1 1 b が付着していない露出部分とを有している。露出部分を有することで、導電材同士又は導電材と活物質とを直接接触させることができ、電池抵抗の上昇を抑えることができると考えられる。

40

#### 【 0 0 1 9 】

導電材 1 1 a の表面に酸化アルミニウムの付着物 1 1 b が点在しているか否かについては、走査透過電子顕微鏡で表面形態を観察すること等によって容易に確認することができる。酸化アルミニウムの付着物 1 1 b の最大径についても同様にして容易に特定可能である。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 1 . 1 . 3 . リチウム含有酸化物活物質 1 2

正極 1 0 は、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が 4 . 5 V ( v s . L i /

50

$\text{Li}^+$ ) 以上であるリチウム含有酸化物活物質 12 を含む。リチウム含有酸化物活物質 12 は、リチウムの吸蔵及び放出の電位の一部が、金属リチウムの酸化還元電位に対して 4.5 V 以上となる。すなわち、リチウム含有酸化物活物質 12 は、リチウムイオン電池 100 の正極活物質であって、4.5 V ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上に電位平坦部を有するものといえる。リチウム含有酸化物活物質 12 は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0021】

「リチウム含有酸化物」とは、酸化物を構成する元素としてリチウムが含まれていることを意味する。「リチウム含有酸化物」は、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が 4.5 V ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 以上である活物質である限り、その種類は特に限定されるものではない。例えば、リチウム及び酸素以外の元素として、ニッケル、マンガン及びコバルトから選ばれる 1 種以上の元素を含むリチウム含有酸化物とすることで、このような高電位型の活物質 12 を構成できる。

10

#### 【0022】

「リチウム含有酸化物」の具体例としては、スピネル型構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物、層状型構造のリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、オリビン型構造のコバルトオリビン等が挙げられる。特にスピネル型構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物が好ましい。一層電位の高い正極活物質とすることができるためである。

#### 【0023】

リチウム含有酸化物活物質 12 の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状や薄膜状とすることが好ましい。リチウム含有酸化物活物質 12 を粒子状とする場合、その一次粒子径が 1 nm 以上 100  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。下限がより好ましくは 10 nm 以上、さらに好ましくは 100 nm 以上、特に好ましくは 500 nm 以上であり、上限がより好ましくは 30  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 10  $\mu\text{m}$  以下である。尚、リチウム含有酸化物活物質 12 は 1 次粒子同士が集合して 2 次粒子を形成していてもよい。この場合、2 次粒子の粒子径は、特に限定されるものではないが、通常 3  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下である。下限が好ましくは 4  $\mu\text{m}$  以上であり、上限が好ましくは 20  $\mu\text{m}$  以下である。リチウム含有酸化物活物質 12 の粒子径がこのような範囲であれば、イオン伝導性及び電子伝導性に一層優れる正極 10 を得ることができる。

20

#### 【0024】

正極 10 におけるリチウム含有酸化物活物質 12 の含有量は特に限定されるものではない。例えば、上述の導電材 11a とリチウム含有酸化物活物質 12 と後述のバインダー 13 との合計を 100 質量%として、リチウム含有酸化物活物質 12 が好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 83 質量%以上、さらに好ましくは 87 質量%以上含まれている。上限は特に限定されるものではないが、好ましくは 100 質量%以下、より好ましくは 95 質量%以下、さらに好ましくは 92 質量%以下である。リチウム含有酸化物活物質 12 の含有量がこのような範囲であれば、イオン伝導性及び電子伝導性に一層優れる正極 10 を得ることができる。

30

#### 【0025】

尚、正極 10 は、一部にリチウム含有酸化物活物質 12 以外の正極活物質を含んでもよい。例えば、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が 4.5 V ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) 未満である正極活物質を含んでもよい。ただし、リチウムイオン電池の作動電圧をより容易に高められる観点から、正極 10 に含まれる正極活物質のうち、80 質量%以上がリチウム含有酸化物活物質 12 であることが好ましい。

40

#### 【0026】

##### 1.1.4. バインダー 13

正極 10 は任意にバインダー 13 を含む。バインダー 13 は、リチウムイオン電池において使用されるバインダーをいずれも採用可能である。例えば、スチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、アクリロニトリルブタジエンゴム (ABR)、ブタジエンゴム (BR)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラ

50

フルオロエチレン ( P T F E ) 等である。バインダー 1 3 は 1 種のみを単独で用いてもよいし、 2 種以上を混合して用いてもよい。正極 1 0 におけるバインダー 1 3 の含有量は特に限定されるものではなく、例えば、従来のリチウムイオン電池の正極に含まれるバインダーと同等量とすればよい。

【 0 0 2 7 】

正極 1 0 は、上述の導電材 1 1 a、層状のニオブ含有酸化物 1 1 b 及びリチウム含有酸化物活物質 1 2 を含む正極合剤層 1 4 を備える。正極合剤層 1 4 の厚さは特に限定されるものではなく、例えば 0 . 1  $\mu$  m 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 1  $\mu$  m 以上 1 0 0  $\mu$  m 以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

1 . 1 . 5 . 正極集電体 1 5

上述の正極合剤層 1 4 は正極集電体 1 5 と接続されており、これにより、正極集電体 1 5 から端子等 ( 不図示 ) を介して外部に電気エネルギーを取り出すことができる。正極集電体 1 5 は、例えば、 C u、 N i、 A l、 V、 A u、 P t、 M g、 F e、 T i、 C o、 C r、 Z n、 G e、 I n からなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料からなる。正極集電体 1 5 の形状は特に限定されるものではなく、箔状、メッシュ状等、種々の形状とすることができる。

【 0 0 2 9 】

1 . 2 . 非水電解液 2 0

リチウムイオン電池 1 0 0 は非水電解液 2 0 を備える。非水電解液リチウムイオン電池においては、通常、正極の内部、負極の内部、及び、正極と負極との間に非水電解液が存在しており、これにより、正極と負極との間のリチウムイオン伝導性が確保される。

【 0 0 3 0 】

非水電解液 2 0 は、通常、リチウム塩を含有する。リチウム塩としては、例えば L i P F <sub>6</sub>、 L i B F <sub>4</sub>、 L i C l O <sub>4</sub>、及び、 L i A s F <sub>6</sub> 等の無機リチウム塩や、 L i C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub>、 L i N ( C F <sub>3</sub> S O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>、 L i N ( C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> S O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>、及び、 L i C ( C F <sub>3</sub> S O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。リチウム塩は 1 種のみを単独で用いてもよいし、 2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 1 】

非水電解液 2 0 は、通常、上述したリチウム塩を溶解する非水溶媒を含有する。非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート ( E C )、プロピレンカーボネート ( P C )、ブチレンカーボネート ( B C ) 等の環状エステル ( 環状カーボネート ) ; - ブチロラクトン ; スルホラン ; N - メチルピロリドン ( N M P ) ; 1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン ( D M I ) ; ジメチルカーボネート ( D M C )、ジエチルカーボネート ( D E C )、エチルメチルカーボネート ( E M C ) 等の鎖状エステル ( 鎖状カーボネート ) ; メチルアセテート、エチルアセテート等のアセテート類 ; 2 - メチルテトラヒドロフラン等のエーテル ; 等を挙げることができる。非水溶媒は、 1 種のみを単独で用いてもよいし、 2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

非水電解液 2 0 におけるリチウム塩の濃度は、例えば 0 . 3 m o l / L 以上 5 . 0 m o l / L 以下の範囲内であることが好ましく、 0 . 8 m o l / L 以上 1 . 5 m o l / L 以下の範囲内であることがより好ましい。リチウム塩の濃度が低すぎると、ハイレート時の容量が低下する可能性がある。リチウム塩の濃度が高すぎると、粘性が高くなり低温での容量が低下する可能性がある。なお、非水電解液 2 0 として、例えばイオン性液体等の低揮発性液体を用いても良い。

【 0 0 3 3 】

1 . 3 . 負極 3 0

負極 3 0 は従来のリチウムイオン電池の負極と同様の構成とすればよい。例えば、負極 3 0 は、導電材 3 1、負極活物質 3 2 及びバインダー 3 3 を含む。負極 3 0 において、負極活物質 3 2 は必須であるが、導電材 3 1 及びバインダー 3 3 は任意である。負極 3 0 に

10

20

30

40

50

おいては、これら負極活物質 3 2 等によって負極合剤層 3 4 が形成され、当該負極合剤層 3 4 が負極集電体 3 5 に接続され、当該集電体から端子等（不図示）を介して外部に電気エネルギーを取り出すことが可能とされる。負極活物質 3 2 は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能なものであればよい。例えば、炭素材料からなる活物質、酸化物からなる活物質、及び、金属からなる活物質等を挙げることができる。炭素材料としては、例えば、グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。酸化物としては、例えば、 $Nb_2O_5$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$  及びシリカ等を挙げることができる。金属としては、例えば、Li、In、Al、Si、Sn 及びこれらの合金等を挙げることができる。負極活物質 3 2 の形状は、例えば、粒子状又は薄膜状とすることができる。負極活物質 3 2 が粒子状である場合、その一次粒子径は 1 nm 以上 100  $\mu m$  以下であることが好ましい。下限がより好ましくは 10 nm 以上、さらに好ましくは 100 nm 以上、特に好ましくは 500 nm 以上であり、上限がより好ましくは 30  $\mu m$  以下、さらに好ましくは 10  $\mu m$  以下である。尚、負極活物質 3 2 は 1 次粒子同士が集合して 2 次粒子を形成していてもよい。この場合、2 次粒子の粒子径は、特に限定されるものではないが、通常 3  $\mu m$  以上 50  $\mu m$  以下である。下限が好ましくは 4  $\mu m$  以上であり、上限が好ましくは 20  $\mu m$  以下である。負極合剤層 3 4 における負極活物質 3 2 の含有量は、例えば、40 質量% 以上 99 質量% 以下とすることができる。導電材 3 1 やバインダー 3 3 については、正極 1 0 の導電材 1 1 a やバインダー 1 3 として例示したものを、適宜選択して用いればよい。導電材 3 1 と導電材 1 1 a とは互いに異なる材料からなるものであってもよい。バインダー 3 3 とバインダー 1 3 についても同様である。負極合剤層 3 4 における導電材 3 1 及びバインダー 3 3 の含有量は特に限定されるものではない。負極集電体 3 5 は、例えば、Cu、Ni、Al、V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、Co、Cr、Zn、Ge、In からなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料からなる。負極集電体 3 5 の形状は特に限定されるものではなく、箔状、メッシュ状等、種々の形状とすることができる。

#### 【0034】

##### 1.4. セパレータ 4 0

リチウムイオン電池 1 0 0 は、正極 1 0 と負極 3 0 との間にセパレータ 4 0 を備えていてもよい。リチウムイオン電池 1 0 0 において、当該セパレータ 4 0 と正極 1 0 と負極 3 0 とは、ともに非水電解液 2 0 に浸漬されている。セパレータ 4 0 は従来の非水電解液リチウムイオン電池において使用されるセパレータをいずれも採用可能である。セパレータ 4 0 は、例えば、多孔質膜であればよい。セパレータ 4 0 は、有機材料からなるものであってもよく、無機材料からなるものであってもよい。セパレータ 4 0 の具体例としては、ポリプロピレン（PP）又はポリエチレン（PE）の単層型の有機多孔質膜、PP/PE/PP の積層型の有機多孔質膜等を挙げることができる。セパレータ 4 0 の厚みは特に限定されるものではないが、好ましくは 0.1  $\mu m$  以上 1000  $\mu m$  以下、より好ましくは 0.1  $\mu m$  以上 300  $\mu m$  以下である。

#### 【0035】

以上の正極 1 0、非水電解液 2 0 及び負極 3 0 によって発電要素が構成され、リチウムイオン電池 1 0 0 とされる。リチウムイオン電池 1 0 0 は、正極 1 0 が導電材 1 1 a の表面に点在する酸化アルミニウムの付着物 1 1 b を含んでいるため、当該付着物 1 1 b を含まない場合と比較して、初期容量が高い。既に説明した通り、導電材 1 1 a の表面における非水電解液 2 0 の分解を抑制できるためと考えられる。

#### 【0036】

##### 2. リチウムイオン電池 1 0 0 の製造方法

リチウムイオン電池 1 0 0 は、例えば、図 3 に開示する方法によって製造可能である。図 3 に開示する製造方法（S100）は、導電材 1 1 a の表面に点在するように酸化アルミニウムの付着物 1 1 b を設けて複合体 1 1 とする、第 1 工程（S1）、複合体 1 1 と、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が 4.5 V（vs. Li/Li<sup>+</sup>）以上で

10

20

30

40

50

あるリチウム含有酸化物活物質 1 2 と、を混合して正極合剤を得る、第 2 工程 ( S 2 )、正極合剤を用いて正極 1 0 を作製する、第 3 工程 ( S 3 )、及び、正極 1 0 と非水電解液 2 0 と負極 3 0 とを用いて発電要素を作製する、第 4 工程 ( S 4 ) を備え、第 1 工程において付着物 1 1 b の最大径を 1 n m 以上 2 0 n m 以下とする。

【 0 0 3 7 】

2 . 1 . 第 1 工程 ( S 1 )

S 1 では、導電材 1 1 a の表面に点在するように酸化アルミニウムの付着物 1 1 b を設けて複合体 1 1 とする。ここで、S 1 において付着物 1 1 b の最大径を 1 n m 以上 2 0 n m 以下とすることが重要である。S 1 は種々の方法により実施できる。例えば、原子層堆積法 ( A L D )、化学的気相成長法 ( C V D )、スパッタ法等によって、導電材 1 1 a の表面に酸化アルミニウムを付着させる方法、導電材 1 1 a の表面に酸化アルミニウムの前駆体溶液を噴き付けたのち乾燥させる方法等が挙げられる。中でも A L D が好ましい。前駆体の供給とパージとのサイクル数を増減させることで、酸化アルミニウムの付着物 1 1 b の最大径を容易に制御することができるためである。

10

【 0 0 3 8 】

尚、A L D では、導電材 1 1 a の表面の官能基部分に優先的に核が形成されると考えられる。例えば、導電材 1 1 a が炭素材料からなる場合、図 4 に示すように、導電材 1 1 a の表面に存在するエッジ部分 ( グラフェン構造の末端部分 ) 及びベイサル面のうち、エッジ部分において優先的に核の形成及び核の成長が生じるものと考えられる。例えば、炭素材料からなる導電材の表面には、通常、エッジ部分とベイサル面とが点在しているところ、当該アセチレンブラックの表面に A L D によって酸化アルミニウムを堆積させた場合、酸化アルミニウムの付着物 1 1 b が導電材の表面に点在したような状態となり、付着物 1 1 b 同士の間隙が形成される。当該隙間部分が主に導電材のベイサル面に相当し、付着物 1 1 b の付着部分が主に導電材のエッジ部分に相当するものと言える。以上に鑑み、本願では、A L D によって導電材 1 1 a の表面に酸化アルミニウムを付着させる場合、「成膜レート × サイクル数 × 2 」によって算出される値を酸化アルミニウムの付着物の最大径とみなす ( 図 1 参照 ) 。

20

【 0 0 3 9 】

2 . 2 . 第 2 工程 ( S 2 )

S 2 では、複合体 1 1 と、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が 4 . 5 V ( v s . L i / L i + ) 以上であるリチウム含有酸化物活物質 1 2 と、を混合して正極合剤を得る。尚、複合体 1 1 及び活物質 1 2 に加えてバインダー 1 3 を混合してもよい。また、さらに溶媒を加えてスラリー状としてもよい。複合体 1 1、活物質 1 2 及びバインダー 1 3 の混合比は上述した通りである。S 2 は種々の混合手段により実施できる。例えば、混合手段としては、乳鉢を用いた手動による混合のほか、振とう機、超音波分散機、攪拌装置等を用いて機械的に混合することもできる。ただし、S 2 における混合エネルギーをあまりに大きくすると、複合体 1 1 が破碎され、複合体 1 1 からニオブ含有酸化物 1 1 b が剥がれ落ちてしまう。複合体 1 1 に付与されるエネルギーを考慮しつつ混合手段を選定するとよい。

30

【 0 0 4 0 】

2 . 3 . 第 3 工程 ( S 3 )

S 3 では、正極合剤を用いて正極 1 0 を作製する。正極合剤が溶媒を含むスラリー状である場合、当該スラリーを正極集電体 1 5 の表面にドクターブレード等を用いて塗工したうえで、乾燥させることで、正極集電体 1 5 の表面に正極合剤層 1 4 を備えた正極 1 0 を容易に作製できる。一方、正極合剤が溶媒を含まない場合、例えば、粉体状である場合、粉体を正極集電体 1 5 とともに、任意に加熱しつつプレス成形することで正極集電体 1 5 の表面に正極合剤層 1 4 を備えた正極 1 0 を容易に作製できる。

40

【 0 0 4 1 】

2 . 4 . 第 4 工程 ( S 4 )

S 4 では、正極 1 0 と非水電解液 2 0 と負極 3 0 とを用いて発電要素を作製する。例え

50

ば、正極 10 と負極 30 とを電池ケースの所定箇所に收容する。ここで、正極 10 と負極 30 とでセパレータ 40 を挟み積層体とし、当該積層体を電池ケースの所定箇所に收容してもよい。そして、ケース内に非水電解液 20 を充填して正極 10 及び負極 30 を非水電解液 20 に浸漬することで、発電要素を作製することができる。その後、電池ケースを密封する等して、リチウムイオン電池 100 が得られる。

#### 【0042】

尚、非水電解液 20 や負極 30 の作製方法については従来と同様である。例えば、特許文献 1 に開示されたような方法を参考にできる。ここでは詳細な説明は省略する。

#### 【実施例】

#### 【0043】

10

##### 1. 予備実験

A L D 装置 ( P I C O S U N 社製 ) により、酸化アルミニウムをシリコンウェハ上に成膜した。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウムを、酸素源として水を用いた。成膜時、トリメチルアルミニウムの温度を 200℃、水の温度を 200℃、反応層の温度を 200℃とした。トリメチルアルミニウムの投入、パージ、水の投入、及び、パージを 1 サイクルとし、これを 100、300、500 cycle 繰り返した。エリプソメータで膜厚を測定し、成膜レート ( nm / cycle ) を特定したところ、1 nm / cycle であった。

#### 【0044】

##### 2. リチウムイオン電池の作製

以下のようにして、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3 に係るリチウムイオン電池を作製した。

20

#### 【0045】

##### < 実施例 1 >

##### ( 導電材の被覆 )

A L D 装置により、導電材 ( アセチレンブラック、デンカ社製、粒子状：粒子径約 50 nm ) の表面に酸化アルミニウムを付着させ、複合体を得た。アルミニウム源としてトリメチルアルミニウムを、酸素源として水を用いた。成膜時、トリメチルアルミニウムの温度を 200℃、水の温度を 200℃、反応槽の温度を 200℃とした。トリメチルアルミニウムの投入、パージ、水の投入、及び、パージを 1 cycle ( 成膜レート：1 nm / cycle ) とし、これを 5 cycle 繰り返した。複合体における酸化アルミニウムの付着物の最大径は、約 1 nm であった。

30

#### 【0046】

##### ( 正極合剤の作製 )

乳鉢を用いて、複合体と、リチウム含有酸化物活物質 (  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  ) とを混合し、さらに n - メチルピロリドン ( N M P ) に溶解したポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) バインダー ( クレハ社製 ) を添加し、攪拌機を用いて混合・分散させて、正極合剤スラリーを作製した。正極合剤スラリーにおいて、リチウム含有酸化物活物質と複合体とバインダーとの質量比は、85 : 10 : 5 とした。

#### 【0047】

##### ( 正極の作製 )

ドクターブレードを用いて正極合剤スラリーを正極集電体 ( アルミニウム箔、厚み 15  $\mu m$  ) の表面に塗工し、空気中で約 80℃ で乾燥して N M P を除去した後、120℃ で 10 時間、真空乾燥した。その後、正極合剤層と正極集電体とをプレスして互いに圧着し、正極を得た。正極合剤層の厚みは約 30  $\mu m$  であった。

40

#### 【0048】

##### ( リチウムイオン電池の作製 )

正極と、負極 ( グラファイト ) と、非水電解液 ( E C 及び E M C を体積比 3 : 7 で混合した混合溶媒にリチウム塩として六フッ化リン酸リチウム (  $LiPF_6$  ) を濃度 1 mol / L で溶解したもの ) とを、それぞれラミネートパック内に封入してリチウムイオン電池を作製した。

50

## 【0049】

## &lt;実施例2～5&gt;

A L Dにおけるサイクル数を10 cyc、30 cyc、50 cyc、100 cycと変化させたこと以外は、実施例1と同様にして複合体を作製し、実施例1と同様にして正極合剤、正極、及び、リチウムイオン電池を作製した。実施例2～5において、複合体における酸化アルミニウムの付着物の最大径は、それぞれ、約2 nm、約6 nm、約10 nm、約20 nmであった。

## 【0050】

## &lt;比較例1&gt;

導電材に対して酸化アルミニウムの付着を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして正極合剤、正極、及び、リチウムイオン電池を作製した。

10

## 【0051】

## &lt;比較例2、3&gt;

A L Dにおけるサイクル数を150 cyc、200 cycと変化させたこと以外は、実施例1と同様にして複合体を作製し、実施例1と同様にして正極合剤、正極、及び、リチウムイオン電池を作製した。実施例2～5において、複合体における酸化アルミニウムの付着物の最大径は、それぞれ、約30 nm、約40 nmであった。

## 【0052】

## 2. リチウムイオン電池の評価

作製したリチウムイオン電池について、以下の方法にて評価を行った。

20

## 【0053】

## &lt;複合体の表面状態の観察&gt;

実施例3にて用いた複合体について、走査透過電子顕微鏡（日本電子社製）を用いて表面観察を行った。結果を図5に示す。

## 【0054】

図5においては、白色で示される部分に酸化アルミニウムが付着している。図5から明らかのように、A L Dによって導電材の表面に酸化アルミニウムの付着物を、点在させることができた。その他の実施例に係る複合体についても同様であり、導電材の表面に酸化アルミニウムの付着物を点在させることができた。図4に示すように、導電材の表面のエッジ部分に優先的に酸化アルミニウムを付着できたものと考えられる。

30

## 【0055】

## &lt;充放電試験&gt;

正極からリチウムイオンを脱離（放出）させる過程を「充電」、正極にリチウムイオンを挿入（吸蔵）させる過程を「放電」とし、充放電試験装置（北斗電工社製、HJ-1001 SM 8A）を使用して、充放電試験を行った。電流値を1/3 Cとし、温度25℃で、3.5 Vから4.9 Vの範囲で充電及び放電を繰り返し、3サイクル目の放電容量を初期容量とした。その後、SOCを60%に調整後、5 Cレートで10秒間放電し、その時のドロップ電圧差から電池抵抗を計算した。結果を下記表1に示す。

## 【0056】

また、温度60℃、電流値2 Cで、3.5 Vから4.9 Vの範囲で充電及び放電を100サイクル行った後、初期と同様に、電流値1/3 C、温度25℃で、3.5 Vから4.9 Vの範囲で充電及び放電を行い、100サイクル後放電容量をサイクル後容量とした。初期容量に対するサイクル後容量の比を容量維持率とした。結果を下記表1に示す。

40

## 【0057】

【表 1】

	ALD サイクル数	付着物の 最大径 (nm)	付着物の種類	初期 容量 (mAh/g)	電池 抵抗 ( $\Omega$ )	容量 維持率 (%)
比較例 1	0	0	-	104.6	16.5	68.2
実施例 1	5	1	酸化アルミニウム	107.9	16.1	72.2
実施例 2	10	2	酸化アルミニウム	108.7	16.0	72.1
実施例 3	30	6	酸化アルミニウム	108.7	17.7	70.9
実施例 4	50	10	酸化アルミニウム	109.2	19.2	70.3
実施例 5	100	20	酸化アルミニウム	108.5	22.1	71.1
比較例 2	150	30	酸化アルミニウム	105.1	35.4	72.4
比較例 3	200	40	酸化アルミニウム	102.3	65.1	71.6

10

## 【0058】

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 5 に係るリチウムイオン電池は、比較例 1 に係るリチウムイオン電池と比較して、初期容量が高く、100 サイクル後の容量維持率も 70 % 以上と大きな値となった。導電材の表面に酸化アルミニウムを付着させることで、非水電解液の分解を抑制し、電池内におけるガスの発生及びガスの滞留を抑制できたためと考えられる。また、実施例 1 ~ 5 に係るリチウムイオン電池は、比較例 2、3 に係るリチウムイオン電池と比較して、電池抵抗が小さかった。比較例 2、3 に係るリチウムイオン電池は、導電材の表面に酸化アルミニウムが過剰に存在することにより、導電材間又は導電材と活物質との間の電子抵抗が高くなり、正極内での電子の供給が遅れ、電池抵抗が大きく増大したものと考えられる。

20

## 【0059】

以上の通り、導電材と、前記導電材の表面に点在する最大径が 1 ~ 20 nm の酸化アルミニウムの付着物と、金属リチウムの酸化還元電位に対する上限電位が 4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 以上であるリチウム含有酸化物活物質と、を含む正極を用いてリチウムイオン電池を構成することで、初期容量の高いリチウムイオン電池とすることができた。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0060】

本発明に係るリチウムイオン電池は、一次電池や二次電池として、種々の電源に使用できる。例えば、車搭載用の電源として適用可能である。

## 【符号の説明】

## 【0061】

100 リチウムイオン電池

10 正極

14 正極合剤層

11 複合体

11a 導電材

11b 酸化アルミニウムの付着物

12 リチウム含有酸化物活物質

13 バインダー

15 正極集電体

20 非水電解液

30 負極

34 負極合剤層

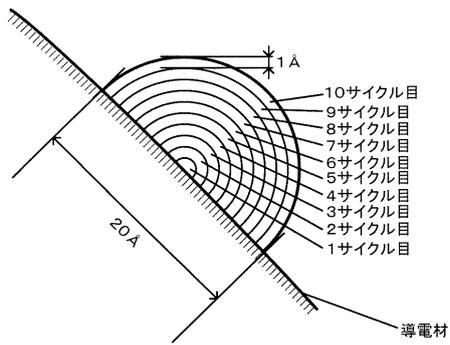
31 導電材

40

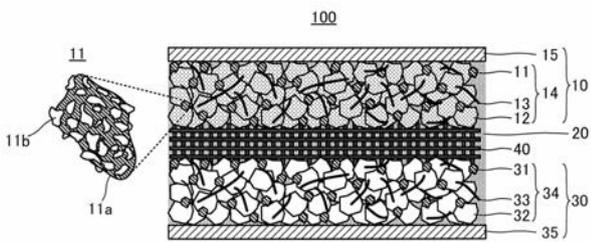
50

- 3 2 負極活物質
- 3 3 バインダー
- 3 5 負極集電体
- 4 0 セパレータ

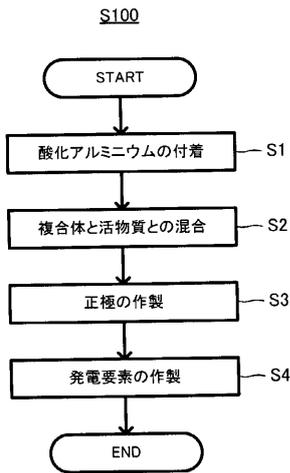
【 図 1 】



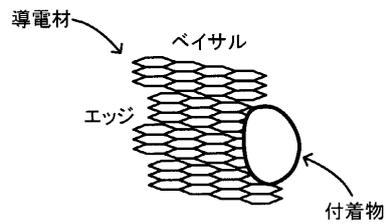
【 図 2 】



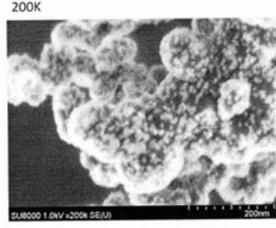
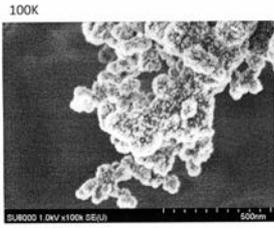
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 DJ08 DJ16 EJ04 EJ05 HJ05 HJ18  
5H050 AA08 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08  
CB11 CB12 DA10 EA08 EA10 EA12 EA24 FA17 FA18 HA05  
HA18