

(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2018-170099

(P2018-170099A)

(43) 公開日 平成30年11月1日(2018.11.1)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
 H O 1 M 4/36 (2006.01) H O 1 M 4/36 C 5 H O 5 O

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2017-64870 (P2017-64870)  
 (22) 出願日 平成29年3月29日 (2017. 3. 29)

(71) 出願人 000003067  
 T D K 株式会社  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号  
 (74) 代理人 100106909  
 弁理士 棚井 澄雄  
 (74) 代理人 100163496  
 弁理士 荒 則彦  
 (74) 代理人 100188558  
 弁理士 飯田 雅人  
 (74) 代理人 100169694  
 弁理士 荻野 彰広  
 (72) 発明者 岡野 靖久  
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株  
 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活物質、電極及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電特性を改善できる活物質を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の一態様にかかる活物質は、コア部と、前記コア部を被覆する被覆層と、を有し、前記被覆層は、L i、A l、T i及びPを含有する非晶質複合酸化物であり、前記非晶質複合酸化物におけるこれらの元素の組成比がL i : A l : T i : P = ( 1 + x + y ) : x : ( 2 - x ) : 3 … ( 1 ) (但し、0 < x < 1、0 < y < 4) の関係を満たす。

【選択図】 図3

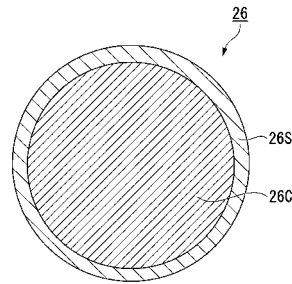


図3

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コア部と、  
前記コア部を被覆する被覆層と、を有し、  
前記被覆層は、Li、Al、Ti及びPを含有する非晶質複合酸化物であり、  
前記非晶質複合酸化物におけるこれらの元素の組成比が以下の一般式(1)の関係を満たす、活物質。

$$\text{Li} : \text{Al} : \text{Ti} : \text{P} = (1 + x + y) : x : (2 - x) : 3 \quad \dots (1)$$

(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 4$ )

## 【請求項 2】

前記一般式(1)において、 $x$ が $0 < x < 1$ の範囲である、請求項1に記載の活物質。

## 【請求項 3】

前記被覆層の膜厚が、3nm以上30nm以下である、請求項1又は2に記載の活物質。

## 【請求項 4】

請求項1～3のいずれか一項にかかる活物質を含む、電極。

## 【請求項 5】

請求項4にかかる電極と、前記電極に対向する対向電極とを備える、リチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、活物質、電極及びリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池等と比較して、軽量、高容量であり、携帯電子機器用の電源として広く用いられている。またリチウムイオン二次電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車用の電源としても有力な候補となっている。携帯電子機器の小型化、高機能化及び自動車用電源の高容量化の要望は年々高まっており、リチウムイオン電池の更なる高容量化が期待されている。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池の性能は、電極の活物質に大きく依存するため、活物質の性能を高める検討が行われている。例えば、特許文献1には、表面を固体電解質で被覆した活物質粒子が記載されている。機械的強度が高く、イオン伝導性に優れる固体電解質で表面を被覆することで、活物質粒子の膨張、収縮が抑制され、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上する。

## 【0004】

また特許文献2には、表面を酸化物ガラスで被覆した活物質粒子が記載されている。酸化物ガラスは、活物質粒子の膨張、収縮を緩和し、固体電解質と活物質粒子との間の接触面が剥離することを抑制している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2003-59492号公報

【特許文献2】特開2014-22204号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献1及び2に記載の活物質は、リチウムイオン二次電池の充放電特性を充分改善することができなかった。特に放電レートが高レートな場合における放電

10

20

30

40

50

容量の低下を十分抑制することができなかった。

【0007】

例えば、特許文献1に記載の活物質粒子は、機械的強度を高めるために結晶性の被覆層を用いている。結晶性の固体電解質と電解液とは、イオンの移動度が大きく異なる。そのため、イオンはこれらの界面を通過する際に抵抗を受け、充放電特性が低下する。特に、高レートでの放電時には、イオンの伝導経路を十分に確保できず、放電容量が低下する。

【0008】

また例えば、特許文献2に記載の活物質粒子は、膨張、収縮による体積変化を緩和するために低融点の酸化ガラスを被覆層として用いている。酸化ガラスは、溶融した酸化ガラス中に活物質を混合することで被覆している。この方法では、酸化ガラスのイオン移動度が低く、十分な充放電特性を得ることができない。

10

【0009】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、充放電特性を改善できる活物質、及び、この活物質を用いることで充放電特性に優れた電極及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは鋭意検討の結果、活物質の表面にリチウム量の多い非晶質複合酸化物を用いることで、リチウムイオン二次電池の充放電特性を高めることができることを見出した。

20

すなわち、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

【0011】

(1) 第1の態様にかかる活物質は、コア部と、前記コア部を被覆する被覆層と、を有し、前記被覆層は、Li、Al、Ti及びPを含有する非晶質複合酸化物であり、前記非晶質複合酸化物におけるこれらの元素の組成比が以下の一般式(1)の関係を満たす。

$$\text{Li} : \text{Al} : \text{Ti} : \text{P} = (1 + x + y) : x : (2 - x) : 3 \quad \dots (1)$$

(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 4$ )

【0012】

(2) 上記態様にかかる活物質の前記一般式(1)において、 $x$ が $0 < x < 1$ の範囲であってもよい。

30

【0013】

(3) 上記態様にかかる活物質における被覆層の膜厚は、3nm以上30nm以下であってもよい。

【0014】

(4) 第2の態様にかかる電極は、上記態様にかかる活物質を含む。

【0015】

(5) 第3の態様にかかるリチウムイオン二次電池は、上記態様にかかる電極と、前記電極に対向する対向電極とを備える。

【発明の効果】

【0016】

上記態様に係る活物質は、リチウムイオン二次電池の充放電特性を改善できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の断面模式図である。

【図2】本実施形態にかかる正極の断面模式図である。

【図3】本実施形態にかかる正極活物質の断面模式図である。

【図4】被覆層を有さない正極活物質と電解液との界面近傍におけるリチウムイオンの移動度を模式的に示した図である。

【図5】結晶性の被覆層を有する正極活物質と電解液との界面近傍におけるリチウムイオンの移動度を模式的に示した図である。

50

【図6】本実施形態にかかる正極活物質と電解液との界面近傍におけるリチウムイオンの移動度を模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0019】

[リチウムイオン二次電池]

図1は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の断面模式図である。図1に示すリチウムイオン二次電池100は、積層体40、積層体40を密閉した状態で収容する外装体50、及び積層体40に接続された一対のリード60、62を備えている。リード60、62の端部は外装体50の外部にまで延びている。また図示されていないが、積層体40とともに電解液が、外装体50内に収容されている。

【0020】

(積層体)

積層体40は、正極20と負極30とセパレータ10とを有する。正極20と負極30とは、セパレータ10を挟んで対向配置されている。図1では、外装体50内に積層体40が一つの場合を例示したが、複数積層されていてもよい。また積層体40に変えて捲回体を用いてもよい。

【0021】

「正極」

正極20は、正極集電体22と、正極活物質層24とを有する。正極活物質層24は、積層体40の最上面又は最下面以外は、正極集電体22の両面に配設される。積層体40の最上面又は最下面に配設される正極20は対向する負極30が無い場合、正極活物質層24を設ける必要はない。

【0022】

<正極集電体>

正極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0023】

<正極活物質層>

図2は、本実施形態にかかる正極近傍の要部を拡大した断面模式図である。図2の断面は、正極20が延在する面に対して直交する任意の面である。図2に示すように、正極活物質層24は、正極活物質26と導電助剤28とバインダー(図視略)とを有する。正極活物質26と導電助剤28との間の空間Kには、電解液が含浸している。

【0024】

[正極活物質]

図3は、本実施形態にかかる正極活物質26の断面模式図である。図3では、正極活物質26の断面を簡単のため円で図示しているが、正極活物質26の形状は任意の形状をとることができる。

【0025】

図3に示すように正極活物質26は、コア部26Cと被覆層26Sとを有する。被覆層26Sは、コア部26Cの少なくとも一部を被覆していればよく、コア部26Cの全面を被覆していることが好ましい。

【0026】

コア部26Cには、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、リチウムイオンとリチウムイオンのカウンターアニオン

10

20

30

40

50

(例えば、 $PF_6^-$ )とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能な電極活物質が用いられる。

【0027】

例えば、コバルト酸リチウム ( $LiCoO_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $LiNiO_2$ )、マンガン酸リチウム ( $LiMnO_2$ )、リチウムマンガンスピネル ( $LiMn_2O_4$ )、及び、一般式： $LiNi_xCo_yMn_zM_a_2$  ( $x+y+z+a=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 ( $LiV_2O_5$ )、オリビン型  $LiMPO_4$  (ただし、Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素又はVOを示す)、チタン酸リチウム ( $Li_4Ti_5O_{12}$ )、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  ( $0.9 < x+y+z < 1.1$ )等の複合金属酸化物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどが、コア部26Cを構成する物質として挙げられる。

10

【0028】

一般に、正極活物質ではLiイオンの脱離反応が局所的に集中すると不可逆な構造相転移が発生する。この不可逆な構造相転移の発生した部分は活物質として充放電容量として寄与できなくなり、容量劣化の原因となる。 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$  ( $0.9 < x+y+z < 1.1$ 、以下「NCA」と言う)は、脱離可能なLiイオン量が他の活物質よりも多く、電解液と直接接触させた場合に、活物質の表面近傍に不可逆構造相転移が局所的に発生しやすい。そのため、コア部26CにNCAを用い、コア部26Cを被覆層26S

20

【0029】

被覆層26Sは、Li、Al、Ti及びPを含有する非晶質複合酸化物である。非晶質の被覆層26Sは、結晶性のコア部26Cと電解液との間の界面抵抗を下げ、充放電特性が低下することを抑制できる。

【0030】

図4は、被覆層を有さない正極活物質26'と電解液70との界面近傍におけるリチウムイオンの移動度を模式的に示した図である。図4における点線は、正極活物質26'と電解液70との界面を意味し、左側が正極活物質26'であり、右側が電解液70である。

30

【0031】

正極活物質26'において、リチウムイオンは層状構造の結晶格子の間を移動する。一方で、電解液70においてリチウムイオンは自由に移動する。そのため、電解液70中のリチウムイオンの移動度に対して正極活物質26'中のリチウムイオンの移動度は低い。

【0032】

正極活物質26'と電解液70との界面では、リチウムイオンの移動度が大幅に変動する。そのため、電解液70から正極活物質26'内にリチウムイオンが入ろうとしても、リチウムイオンが伝導できる経路が不足し、リチウムイオンが正極活物質26'内に入りきれなくなる。その結果、正極活物質26'と電解液70との界面に界面抵抗が生じ、正極活物質26'と電解液70との界面でリチウムイオンの移動度は最も低くなる(符号B1)。

40

【0033】

リチウムイオン二次電池100内に、リチウムイオンの移動度が低い部分があると、充放電特性はその移動度に律速する。すなわち、リチウムイオンの移動度の最低値B1は、リチウムイオン二次電池100の充放電特性のボトルネックとなる。

【0034】

リチウムイオンの移動度の最低値B1は、特に高レートでの放電時に低くなる。高レートの充放電時には、リチウムイオンの移動速度は早くなる。そのため、界面においてリチウ

50

ムイオンの渋滞がより大きくなる。その結果、界面抵抗は大きくなり、界面における移動度の最低値 B 1 はより低くなる。つまり、高レートでの充放電時における充放電容量は特に低下する。

【0035】

ここで、高レートとは放電レートを意味する。公称容量値の容量を持つセルを定電流放電して、1時間で放電終了となる電流値を1Cとすると、高レートな放電レートとは1Cより大きい電圧で放電させた場合を言う。

【0036】

図5は、結晶性の被覆層26S'を有する正極活物質と電解液との界面近傍におけるリチウムイオンの移動度を模式的に示した図である。図5における点線は、正極活物質の被覆層26S'と電解液70との界面を意味し、一点鎖線は正極活物質のコア部26C'と被覆層26S'の界面を意味する。

10

【0037】

図5に示すように、結晶性の被覆層26S'を設けると、界面が二つになりリチウムイオンが集中する箇所が1箇所から2箇所に分散される。その結果、図5におけるリチウムイオンの移動度の最低値B2は、図4におけるリチウムイオンの移動度の最低値B1より高くなる。

【0038】

一方で、被覆層26S'と電解液70との界面、及び、コア部26C'と被覆層26S'の界面におけるリチウムイオンの移動度の差は大きいため、界面において大きな界面抵抗が生じることは変わらない。そのため、結晶性の被覆層26S'を設けただけでは充放電特性が充分とは言えず、高レートな放電容量も充分とは言えない。

20

【0039】

これに対し図6は、本実施形態にかかる正極活物質と電解液との界面近傍におけるリチウムイオンの移動度を模式的に示した図である。図6における点線は、正極活物質26の被覆層26Sと電解液70との界面及び正極活物質26のコア部26Cと被覆層26Sとの界面を意味する。

【0040】

図6に示すように、非晶質の被覆層26Sは、結晶質のコア部26Cより隙間が多くリチウムイオンの移動度が高い。そのため、電解液70、被覆層26S、コア部26Cの順に移動度を段階的に絞っていくことができ、それぞれの界面における界面抵抗を低減できる。その結果、図6におけるリチウムイオンの移動度の最低値B3は、図4におけるリチウムイオンの移動度の最低値B1及び図5におけるリチウムイオンの移動度の最低値B2より高くなる。

30

【0041】

また本実施形態にかかる非晶質の被覆層26Sは、以下の一般式(1)の関係を満たす非晶質複合酸化膜により形成されている。

$$Li : Al : Ti : P = (1 + x + y) : x : (2 - x) : 3 \cdots (1)$$

(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 4$ )

【0042】

Li、Al、Ti及びPを含む結晶性の複合酸化物として $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}P_3O_{12}$ が知られている。結晶性の複合酸化物の場合、結晶学的にそれぞれの元素の取り得る範囲は限定される。

40

【0043】

これに対し一般式(1)の関係を満たす非晶質複合酸化膜は、y分だけリチウムを豊富に含有できる。本実施形態にかかる被覆層26Sは非晶質であり、結晶構造によりとりうるリチウムの範囲が制限されることはない。また本実施形態にかかる被覆層26Sは、Tiの価数を調整できる所定の方法で作製することで、含有できるリチウムの量が多い。Tiは遷移金属元素であることから、+2価までは安定的に還元されることが可能であり、yがとりうる値の最大値は4となる。

50

## 【0044】

被覆層26Sのリチウムの含有量が多くなると、被覆層26S内でキャリアとして機能するリチウムイオンの濃度が高まり、被覆層26S内のリチウムイオンの移動度 $m_1$ が高まる。つまり、リチウムイオン二次電池100全体のリチウムイオンの移動度が底上げされ、リチウムイオン二次電池100の充放電特性が向上する。また電解液70と被覆層26Sの界面抵抗が小さくなる。

## 【0045】

被覆層26Sに酸化数3価のアルミニウムを含むと、酸化数4価のチタンがアルミニウムに置き換えられる。そして、置き換えられた不足の価数分だけ被覆層26Sはリチウムを取り込むことができる。被覆層26Sがより多くのリチウムを含有すると、被覆層26S内でキャリアとして機能するリチウムイオンの濃度が高まり、被覆層26S内のリチウムイオンの移動度 $m_1$ が高まる。つまり、リチウムイオン二次電池100全体のリチウムイオンの移動度が底上げされ、リチウムイオン二次電池100の充放電特性が向上する。また電解液70と被覆層26Sの界面抵抗が小さくなる。

10

## 【0046】

また被覆層26Sの厚みは、3nm以上30nm以下であることが好ましい。被覆層26Sの厚みが当該範囲内であれば、被覆層26Sにより電解液70とコア部26Cとの間のリチウムイオンの移動度の違いを緩和できる。また被覆膜26Sを亀裂等の欠陥が発生することが抑制され、安定的な膜を形成できる。

## 【0047】

上述のように、本実施形態にかかる正極活物質26によれば、正極活物質26と電解液70の間の界面抵抗を低減できる。また正極活物質26を構成する被覆層26Sのリチウム含有量を多くすることができ、被覆層26S内におけるリチウムイオンの移動度を高めることができる。

20

## 【0048】

〔導電助剤（正極）〕

導電助剤は、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。これらの中でも、カーボンブラック等の炭素材料が好ましい。正極活物質のみで十分な導電性を確保できる場合は、リチウムイオン二次電池100は導電助剤を含んでいなくてもよい。

30

## 【0049】

〔バインダー（正極）〕

バインダーは、活物質同士を結合すると共に、活物質と正極集電体22とを結合する。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、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）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂が挙げられる。

40

## 【0050】

また、上記の他に、バインダーとして、例えば、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-PTFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-PTFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFMVE-PTFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ク

50

ロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF - CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。

【0051】

正極活物質層24における正極活物質の構成比率は、質量比で94.0%以上97.0%以下であることが好ましい。また正極活物質層24における導電助剤の構成比率は、質量比で1.0%以上3.0%以下であることが好ましく、正極活物質層24におけるバインダーの構成比率は、質量比で1.8%以上2.8%以下であることが好ましい。

【0052】

「負極」

負極は、負極集電体32と負極活物質層34とを有する（図1参照）。負極活物質層34は、負極活物質を有し、必要に応じて負極バインダーと導電助剤とをさらに有する。

【0053】

<負極集電体>

負極集電体32は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0054】

<負極活物質層>

〔負極活物質〕

負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウム二次電池用の負極活物質を使用できる。負極活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、カーボンナノチューブ、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、スズ等のリチウムと化合することのできる金属、 $SiO_x$ （ $0 < x < 2$ ）、二酸化スズ等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）等を含む粒子が挙げられる。

【0055】

〔導電助剤（負極）〕

導電助剤としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

【0056】

〔バインダー（負極）〕

負極に用いるバインダーは正極と同様のものを使用できる。またこの他に、バインダーとして、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、アクリル樹脂等を用いてもよい。

【0057】

また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電助剤粒子の機能も発揮するので導電助剤を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等のイオンの伝導性を有するものを使用することができ、例えば、高分子化合物（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等）のモノマーと、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。

【0058】

負極活物質層34中の負極活物質、導電材及びバインダーの含有量は特に限定されない。負極活物質層34における負極活物質の構成比率は、質量比で70%以上98%以下であることが好ましい。また負極活物質層34における導電材の構成比率は、質量比で1%

10

20

30

40

50



以上20%以下であることが好ましく、負極活物質層34におけるバインダーの構成比率は、質量比で1%以上10%以下であることが好ましい。

【0059】

負極活物質とバインダーの含有量を上記範囲とすることにより、得られた負極活物質層34において、バインダーの量が少なすぎて強固な負極活物質層を形成できなくなる傾向を抑制できる。また、電気容量に寄与しないバインダーの量が多くなり、十分な体積エネルギー密度を得ることが困難となる傾向も抑制できる。

【0060】

「セパレータ」

セパレータ10は、電気絶縁性の多孔質構造から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いはセルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

10

【0061】

「電解液」

電解液には、リチウム塩を含む電解質溶液（電解質水溶液、有機溶媒を使用する電解質溶液）を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いため、充電時の耐用電圧が低く制限される。そのため、有機溶媒を使用する電解質溶液（非水電解質溶液）であることが好ましい。

【0062】

非水電解質溶液は、非水溶媒に電解質が溶解されており、非水溶媒として環状カーボネートと、鎖状カーボネートと、を含有してもよい。

20

【0063】

環状カーボネートとしては、電解質を溶媒和することができるものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートなどを用いることができる。

【0064】

鎖状カーボネートは、環状カーボネートの粘性を低下させることができる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどを混合して使用してもよい。

30

【0065】

非水溶媒中の環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は体積にして1:9~1:1にすることが好ましい。

【0066】

電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 $\text{LiBOB}$ 等のリチウム塩が使用できる。なお、これらのリチウム塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に、電離度の観点から、 $\text{LiPF}_6$ を含むことが好ましい。

40

【0067】

$\text{LiPF}_6$ を非水溶媒に溶解する際は、非水電解質溶液中の電解質の濃度を、0.5~2.0mol/Lに調整することが好ましい。電解質の濃度が0.5mol/L以上であると、非水電解液のリチウムイオン濃度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすい。また、電解質の濃度が2.0mol/L以内に抑えることで、非水電解液の粘度上昇を抑え、リチウムイオンの移動度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすくなる。

【0068】

50

LiPF<sub>6</sub>をその他の電解質と混合する場合にも、非水電解質溶液中のリチウムイオン濃度が0.5~2.0mol/Lに調整することが好ましく、LiPF<sub>6</sub>からのリチウムイオン濃度がその50mol%以上含まれることがさらに好ましい。

【0069】

「外装体」

外装体50は、その内部に積層体40及び電解液を密封する。外装体50は、電解液の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止する。

【0070】

例えば、外装体50として、図1に示すように、金属箔52を高分子膜54で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔52としては例えばアルミ箔を、高分子膜54としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜54の材料としては融点の高い高分子、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド等が好ましく、内側の高分子膜54の材料としてはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等が好ましい。

10

【0071】

「リード」

リード60、62は、アルミ等の導電材料から形成されている。そして、公知の方法により、リード60、62を正極集電体22、負極集電体32にそれぞれ溶接し、正極20の正極活物質層24と負極30の負極活物質層34との間にセパレータ10を挟んだ状態で、電解液と共に外装体50内に挿入し、外装体50の入り口をシールする。

20

【0072】

上述のように、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池は、所定の正極活物質を含むため、正極における正極活物質と電解液間のリチウムイオンの伝導性が高い。すなわち、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池は、充放電特性に優れ、特に高レートの放電特性に優れる。

【0073】

〔リチウムイオン二次電池の製造方法〕

まず正極活物質26を作製する(図3参照)。正極活物質26のコア部26Cは、固相反応法等の公知の方法で作製できる。次いで、コア部26Cの表面を被覆層26Sで被覆する。

30

【0074】

被覆層26Sは、粉体スパッタ法(バレルスパッタリング法とも言う)等の乾式の製造方法を用いて行う。粉体スパッタ法では、バレルの中央にターゲットを設置し、バレルの内周面にコア部26Cを構成するリチウム複合化合物粒子を設置する。そして、バレルを回転させながら、真空中でスパッタリングすることで、コア部26Cの表面に被覆層26Sが形成され、本実施形態にかかる正極活物質26が得られる。

【0075】

形成される被覆膜26Sの厚み、膜質等は、到達圧力、印加電圧、ガス流量及びターゲット-バレル間距離を変えることで自由に設計できる。

40

【0076】

粉体スパッタ法をはじめとする乾式の製造方法を用いると、Li量が豊富な非晶質の被覆膜を形成することができる。セラミックス材料は非常に融点が高く、液体急冷法を用いて非晶質化をするのは困難である。このため、非晶質の被覆膜を形成するにはスパッタリング法やCVD法といった乾式法の製造方法を用いることが好ましい。

【0077】

また乾式の製造方法では、真空環境で原料となるすべての元素を一度イオン化する。そのため、原料内の電子を分離してプラズマを発生し、そのプラズマ電子との再結合することで、被覆膜が得られる。そのため、複数の価数をとるTiの場合、原料と異なる酸化数を取りやすくなり、Liイオンを多く含んだ被覆膜を形成しやすい。

50

## 【0078】

さらに、粉体スパッタリング法を用いた場合、ガス条件や電力といった製造条件を変更することで、軽量のLiイオンを選択的に成膜することが可能である。例えば、ターゲット-パレル間の距離を大きくすると、軽量のLiの組成比率を高めることができる。一方で、ターゲット-パレル間の距離を大きくしすぎると、成膜速度が低下し、生産性が落ちる。被覆膜26S内のLi組成比率を高めつつ、成膜速度を確保するためには、ターゲット-パレル間の距離を30cm程度にすることが好ましい。

## 【0079】

上述のように、一般式(1)に示す+y分のLiを被覆膜内に含有した非晶質の被覆膜を形成するためには、粉体スパッタリング法を用いることが好ましい。

10

## 【0080】

次いで作製した正極活物質26を用いて正極20を作製する。正極活物質26、バインダー及び溶媒を混合して塗料を作製する。必要に応じ導電助剤を更に加えても良い。溶媒としては例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等を用いることができる。正極活物質、導電助剤、バインダーの構成比率は、質量比で80wt%~90wt%:0.1wt%~10wt%:0.1wt%~10wt%であることが好ましい。これらの質量比は、全体で100wt%となるように調整される。

## 【0081】

塗料を構成するこれらの成分の混合方法は特に制限されず、混合順序もまた特に制限されない。上記塗料を、正極集電体に塗布する。塗布方法としては、特に制限はなく、通常電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。

20

## 【0082】

続いて、正極集電体及び負極集電体上に塗布された塗料中の溶媒を除去する。除去方法は特に限定されない。例えば、塗料が塗布された正極集電体及び負極集電体を、80~150の雰囲気下で乾燥させればよい。正極20と負極30とは、活物質となる物質が異なるだけであり、負極30も同様の製造方法で作製できる。

## 【0083】

正極20、負極30及びセパレータ10を、セパレータ10が正極20と負極30の間となるように積層し、積層体40を形成する。

30

## 【0084】

最後に、積層体40を外装体50に封入する。非水電解質溶液は外装体50内に注入してもよいし、積層体40を非水電解質溶液に含浸させてもよい。そして外装体50に熱等を加えて、ラミネートすることで封止して、非水電解質二次電池100を作製する。

## 【0085】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

## 【実施例】

## 【0086】

40

## 「実施例1」

まず正極活物質を作製した。正極活物質のコア部として $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ を50g準備した。

## 【0087】

そして準備したコア部の表面に粉体スパッタ法を用いて被覆膜を形成した。ターゲットには、 $Li_{1.0}Ti_{2.0}(PO_4)_3$ を用いた。そして到達圧力 $3.0 \times 10^{-4}$  Pa、Arガス流量50sccm、RF、400W、ターゲット-パレル間距離30cmの条件で、パレルを回転させながら4時間成膜を行った。

## 【0088】

また正極活物質の製造直後に、同スパッタ条件(ただしローラーは停止状態)でSiウエ

50

ハー上に成膜を行った。このSiウェハー上に成膜されたものを用いて、被覆膜の組成及び膜厚を同定した。膜厚は段差計を用いて測定し、組成はXPS分析によって測定した。その結果を、表1に示す。

【0089】

次いで、作製した正極活物質とアセチレンブラックとを混合し、さらにn-メチルピロリドン(NMP)に溶解したポリビニリデンフロライド(PVDF)をバインダーとして添加し、スラリーを作製した。正極活物質とアセチレンブラックとPVDFとの混合割合は、97.5:1.0:1.5(重量比)とした。このスラリーをAl集電体に塗布し、乾燥後、プレスすることにより正極を作製した。

【0090】

次いで、この正極を作用極としてハーフセルのリチウムイオン二次電池を作製した。作用極に対向する対極は、厚み16 $\mu$ mの銅箔上にLi箔を貼り付けた。セパレータはポリエチレン製の微多孔質膜を用いた。外部引き出し端子はアルミニウムリード(幅4mm、長さ40mm、厚み100 $\mu$ m)と、ニッケルリード(幅4mm、長さ40mm、厚み100 $\mu$ m)とを用いた。電解液は、エチレンカーボネート(EC)およびジメチルカーボネート(DMC)を体積比率3:7で混合した混合溶媒と、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を濃度1mol/Lで含んだ電解液を用いた。そしてこれらを外装体内に真空密封して、実施例1のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0091】

そして作製したリチウムイオン二次電池の電気特性を測定した。25 $^{\circ}$ Cの恒温槽内で、電流密度として3Cに相当する電流値で4.3Vまで定電流で充電した後、4.3Vで定電圧充電を行った。定電圧充電は電流密度が0.05Cに相当する値に低下するまで続けた。その後、3Cの電流密度で3.0Vまで定電流放電し、これを10サイクル繰り返した。実施例1の放電容量は30.9mAh/gであった。その結果を表1に示す。

【0092】

(比較例1)

比較例1では、正極活物質に被覆層を設けなかった点が実施例1と異なる。その他の条件は、実施例1と同じとしてリチウムイオン二次電池の電気特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0093】

(比較例2)

比較例2では、正極活物質の被覆層を結晶性の物質に変えた点が実施例1と異なる。具体的には、ホソカワミクロン株式会社製NOB MINIを用いて、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>(粒径20 $\mu$ m、500g)に、Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を3wt%の割合で加え複合化による被覆を行った。回転数1800rpmで20分の複合化処理を行うことで、表面被覆された正極活物質材料を得た。

【0094】

また比較例2の正極活物質のX線回折(XRD)パターンを測定し、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>に帰属できる回折パターンと、Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>に帰属できる回折パターンを確認した。すなわち、被覆層は結晶性のLi<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>である。また正極活物質の被覆層の厚みは、走査型電子顕微鏡(SEM)で確認し、平均100nmであった。

【0095】

そして、その他の条件は実施例1と同じとして、リチウムイオン二次電池の電気特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0096】

(比較例3及び4)

比較例3及び4は、被覆層の組成を変えた点が比較例2と異なる。比較例3では、Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>に変えてLi<sub>1.0</sub>Ti<sub>2.0</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を用い、比較例4では、Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>に変えてLi<sub>2.0</sub>

10

20

30

40

50

$Al_{1.0}Ti_{1.0}(PO_4)_3$ を用いた。その他の条件は、実施例1と同じとしてリチウムイオン二次電池の電気特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0097】

(実施例2~5)

実施例2~5では、被覆層の組成及び膜厚を変更した点の実施例1と異なる。被覆層の組成は、成膜条件を、膜厚は製膜時間を変更することで変えた。

【0098】

実施例2~5ではArガス流量60sccm、印加電圧を450W、ターゲットを $Li_{2.0}Al_{1.0}Ti_{1.0}(PO_4)_3$ とし、成膜時間をそれぞれ、8時間、6時間、4時間、3.5時間とした。

【0099】

そして、その他の条件は実施例1と同じとして、リチウムイオン二次電池の電気特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0100】

(実施例6~7及び比較例5~8)

実施例6~7及び比較例5~8では、被覆層の組成を変更した点の実施例1と異なる。被覆層の組成は、成膜条件を変更することで変えた。

【0101】

実施例6ではターゲットを $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ とし、実施例7ではターゲットを $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ とした。

【0102】

また比較例5~7では、Arガス流量30sccm、印加電圧を350W、成膜時間を5時間とした。比較例5では、ターゲットを $Li_{1.0}Ti_{2.0}(PO_4)_3$ とし、比較例6では、ターゲットを $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ とし、比較例7ではターゲットを $Li_{2.0}Al_{1.0}Ti_{1.0}(PO_4)_3$ とした。

【0103】

その他の条件は、実施例1と同じとして、それぞれのリチウムイオン二次電池の電気特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0104】

10

20

【表 1】

	被覆層						3C容量	
	Li	Al	Ti	P	結晶状態	膜厚	放電容量 (mAh/g)	
実施例1	1.3	0.0	2.0	3.0	非晶質	20	30.9	
実施例2	3.0	1.0	1.0	3.0	非晶質	40	31.1	
実施例3	3.0	1.0	1.0	3.0	非晶質	30	35.2	
実施例4	3.0	1.0	1.0	3.0	非晶質	3	33.1	
実施例5	3.0	1.0	1.0	3.0	非晶質	20	39.7	
実施例6	2.2	0.3	1.7	3.0	非晶質	20	37.4	
実施例7	2.4	0.5	1.5	3.0	非晶質	20	38.4	
比較例1	被覆層無						0	27.0
比較例2	1.3	0.3	1.7	3.0	結晶	100	27.8	
比較例3	1.0	0.0	2.0	3.0	結晶	100	27.0	
比較例4	2.0	1.0	1.0	3.0	結晶	100	27.5	
比較例5	1.0	0.0	2.0	3.0	非晶質	20	27.6	
比較例6	1.3	0.3	1.7	3.0	非晶質	20	28.0	
比較例7	2.0	1.0	1.0	3.0	非晶質	20	29.2	

## 【0105】

表1に示すように、被覆層が非晶質の実施例1～7は、被覆層を有さない比較例1及び結晶性の被覆層を有する比較例2～4と比較して高レートでの充放電特性が優れていた。また被覆層の組成が所定の範囲になく、Liの含有量が少ない比較例5～7も高レートでの充放電特性が充分とは言えなかった。

## 【符号の説明】

## 【0106】

10...セパレータ、20...正極、22...正極集電体、24...正極活物質層、26, 26'...正極活物質、26C, 26C'...コア部、26S, 26S'...被覆膜、28...導電助剤、30...負極、32...負極集電体、34...負極活物質層、40...積層体、50...外装体、52...金属層、54...高分子膜、60, 62...リード、100...リチウムイオン二次電池

10

20

30

【 図 1 】

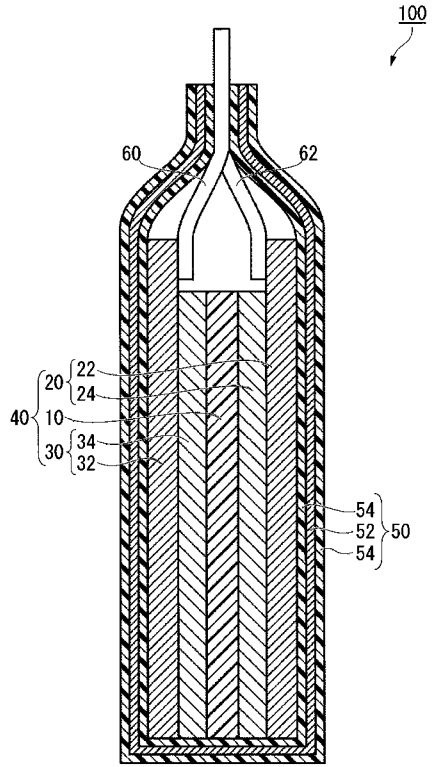


図 1

【 図 2 】

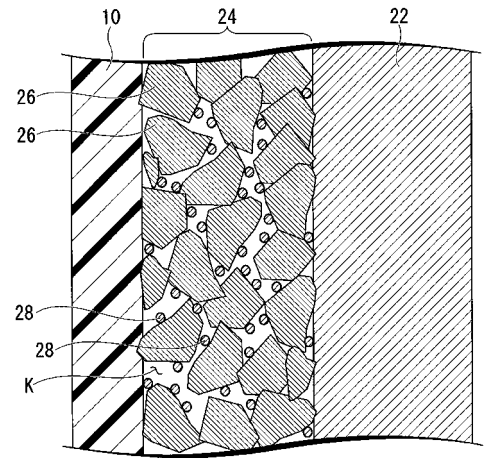


図 2

【 図 3 】

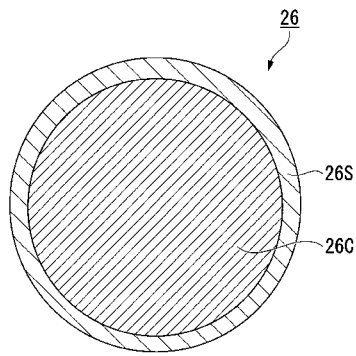


図 3

【 図 5 】

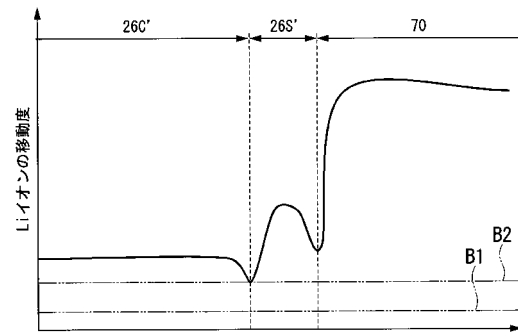


図 5

【 図 4 】

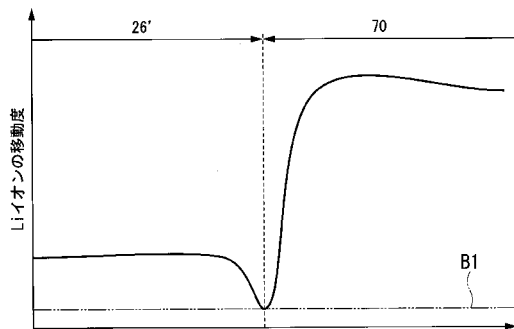


図 4

【 図 6 】

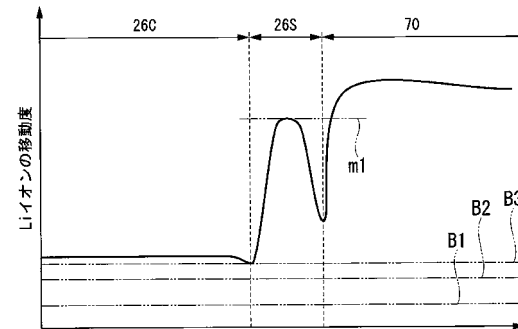


図 6

---

フロントページの続き

(72)発明者 田辺 順志  
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

(72)発明者 苅宿 洋  
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

(72)発明者 石田 未来  
東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA02 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CA20 CB02 CB03  
CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 FA18 HA02 HA04