

(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2010-21075

(P2010-21075A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5H017
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/02 108	5H029
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 111	5H050
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 113	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 103	
審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-181837 (P2008-181837)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成20年7月11日 (2008.7.11)		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	110000291
			特許業務法人コスモス特許事務所
		(72) 発明者	内田 陽三
			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	寺西 正
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム(参考)	5H017 AA03 AS10 BB14 BB16 BB17 CC01 DD05 EE01 EE05 EE06 HH03
		最終頁に続く	

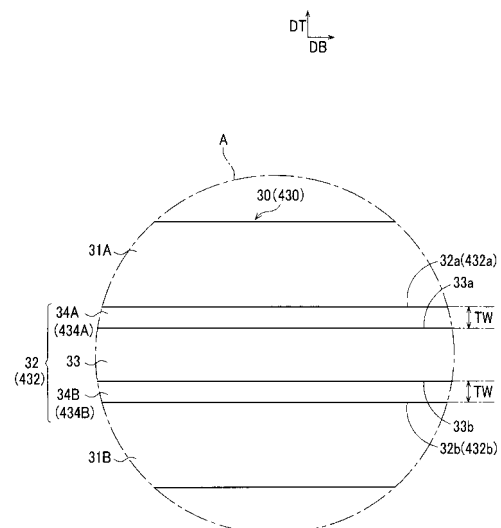
(54) 【発明の名称】 電池用電極箔、正電極板、電池、車両、電池搭載機器、電池用電極箔の製造方法、及び、正電極板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価でありながら、良好な耐蝕性及び導電性を備えた、電池の正電極板に用いる電池用電極箔を提供する。この電池用電極箔を用いた正電極板、この正電極箔を用いた電池、さらには、これを用いた車両、電池搭載機器を提供する。電池用電極箔の製造方法、及び、正電極箔の製造方法を提供する。

【解決手段】 電池用電極箔32は、金属アルミニウムが露出したアルミニウム電極箔33と、上記アルミニウム電極箔の表面33a、33b上に形成され、上記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムに直接接触してなり、タングステン炭化物からなる耐蝕層34A、34Bと、を備える。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属アルミニウムが露出した、或いは、自身の厚み方向、金属アルミニウム上に膜厚 3 nm 以下の酸化アルミニウム層を有するアルミニウム電極箔と、上記アルミニウム電極箔の表面上に形成され、上記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムに直接接触して、或いは、上記酸化アルミニウム層に接触してなり、タングステン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、モリブデン及びバナジウムから選ばれた少なくともいずれかの物質の炭化物または酸化物からなる耐蝕層と、を備える電池用電極箔。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電池用電極箔であって、
前記耐蝕層は、

前記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムに直接接触してなる電池用電極箔。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の電池用電極箔であって、
前記耐蝕層は、前記物質の炭化物からなる電池用電極箔。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 に記載の電池用電極箔であって、
前記耐蝕層は、タングステンの炭化物または酸化物からなる電池用電極箔。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電池用電極箔であって、
前記耐蝕層は、その厚みが、3 ～ 90 nm である電池用電極箔。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電池用電極箔であって、
前記耐蝕層上に、厚み 0.5 ～ 50 nm のダイヤモンドライクカーボン被膜、を備える電池用電極箔。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電池用電極箔と、
上記電池用電極箔の主面上に担持された、正極活物質を含む正極活物質層と、を備える正電極板。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の正電極板であって、
前記正極活物質は、Li 化合物を含み、
前記正極活物質層は、水を溶媒とした水系活物質ペーストを塗布して形成してなる正電極板。

【請求項 9】

請求項 7 または請求項 8 に記載の正電極板を含む発電要素を備える電池。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電池であって、
Li イオンを含む電解液を備え、
前記正極活物質層は、Li 化合物からなる前記正極活物質を含む電池。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の電池であって、
前記電解液は、LiClO₄を含んでなる

10

20

30

40

50

電池。

【請求項 1 2】

請求項 9 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の電池を搭載した車両。

【請求項 1 3】

請求項 9 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の電池を搭載した電池搭載機器。

【請求項 1 4】

金属アルミニウムが露出した、或いは、自身の厚み方向、金属アルミニウム上に膜厚 3 nm 以下の酸化アルミニウム層を有するアルミニウム電極箔と、上記アルミニウム電極箔の表面上に形成され、上記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムに直接接触して、或いは、上記酸化アルミニウム層に接触してなり、タングステン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、モリブデン及びバナジウムから選ばれた少なくともいずれかの物質の炭化物または酸化物からなる耐蝕層と、を備える

10

電池用電極箔の製造方法であって、

上記アルミニウム電極箔の上記表面上に、上記耐蝕層を形成する耐蝕層形成工程を備える

電池用電極箔の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の電池用電極箔の製造方法であって、

前記耐蝕層形成工程は、

表面に金属アルミニウムを露出させた前記アルミニウム電極箔の上記金属アルミニウム上に、前記耐蝕層を直接形成する

20

電池用電極箔の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 または請求項 1 5 に記載の電池用電極箔の製造方法であって、

前記耐蝕層として、前記物質の炭化物を形成する

電池用電極箔の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 4 または請求項 1 5 に記載の電池用電極箔の製造方法であって、

前記耐蝕層として、タングステンの炭化物または酸化物を形成する

電池用電極箔の製造方法。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 4 ~ 請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の電池用電極箔の製造方法であって、

前記耐蝕層形成工程に先立ち、表面に酸化アルミニウム層を有するアルミニウム箔における上記酸化アルミニウム層の少なくとも一部を上記アルミニウム箔の厚さ方向除去して、前記アルミニウム電極箔を形成する除去工程を備える

電池用電極箔の製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の電池用電極箔の製造方法であって、

前記除去工程は、不活性ガスのイオンによる物理的エッチングにより行う

電池用電極箔の製造方法。

40

【請求項 2 0】

請求項 1 8 または請求項 1 9 に記載の電池用電極箔の製造方法であって、

前記除去工程と前記耐蝕層形成工程とを、金属アルミニウムが実質的に酸化しない低酸素雰囲気下で、続けて行う

電池用電極箔の製造方法。

【請求項 2 1】

電池用電極箔と、

上記電池用電極箔の主面上に担持された、正極活物質を含む正極活物質層と、を備える正電極板の製造方法であって、

上記電池用電極箔は、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電池用電極箔であり

50

、

上記正極活物質層は、Li化合物からなる上記正極活物質を含み、

上記電池用電極箔の主面に、上記Li化合物からなる正極活物質を含み、水を溶媒とした水系活物質ペーストを塗布し、乾燥させて、上記正極活物質層を形成する正極活物質層形成工程を備える

正電極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の正電極板に用いる電池用電極箔、正電極板、電池、これを用いた車両、電池搭載機器、電池用電極箔の製造方法、及び、正電極板の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコン、ビデオカムコーダなどのポータブル電子機器やハイブリッド電気自動車等の車両の普及により、これらの駆動用電源に用いられる電池の需要は増大している。

このような電池の中には、アルミニウム電極箔を基材とした正電極箔を用いた電池がある。例えば、Li化合物を含む正電極活物質を、このようなアルミニウム電極箔に塗布した正電極板を用いたリチウムイオン電池が挙げられる。

20

【0003】

しかるに、アルミニウム電極箔の表面には、通常自然に、不導態としての酸化アルミニウム層が、例えば5nm程度形成されているので、このようなアルミニウム電極箔上に正電極活物質を形成しても、これらの間で導電性が低くなりがちである。しかも、このアルミニウム酸化物層では、耐蝕性が十分でなく、塗布した正極活物質ペーストや、電池中の電解液で腐食が生じる虞がある。

そこで、特許文献1では、耐蝕性と導電性を向上させるべく、アルミニウム電極箔（アルミニウム集電体）の表面に炭素膜を形成することが、また、特許文献2では、集電体の表面をエッチングした後に、炭素、白金、あるいは金からなる導電性の被膜層を形成することが開示されている。

30

【0004】

【特許文献1】特開平10-106585号公報

【特許文献2】特開平11-250900号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1、2のように、炭素膜を形成する場合、量産性の高いスパッタリングによりこれを成膜しようとすると、絶縁性のダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜が形成され、むしろ導電性が低下する虞がある。

一方、白金や金を用いるのは、コストがかかり、現実的でない。

40

【0006】

本発明は係る問題点に鑑みてなされたものであって、安価でありながら、良好な耐蝕性及び導電性を備えた、電池の正電極板に用いる電池用電極箔を提供することを目的とする。さらには、この電池用電極箔を用いた正電極板、この正電極板を用いた電池、さらには、これを用いた車両、電池搭載機器を提供すること、また、電池用電極箔の製造方法、及び、正電極板の製造方法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】

【0007】

その解決手段は、金属アルミニウムが露出した、或いは、自身の厚み方向、金属アルミニウム上に膜厚3nm以下の酸化アルミニウム層を有するアルミニウム電極箔と、上記アルミニウム電極箔の表面上に形成され、上記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウム

50

に直接接触して、或いは、上記酸化アルミニウム層に接触してなり、タングステン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、モリブデン及びバナジウムから選ばれた少なくともいずれかの物質の炭化物または酸化物からなる耐蝕層と、を備える電池用電極箔である。

【0008】

ところで発明者らは、アルミニウム電極箔上に生成された酸化アルミニウム層の一部を除去して、この酸化アルミニウム層の層厚を薄くした場合、層厚が3 nm以下とすると、アルミニウム電極箔の厚み方向に生じる抵抗値が急激に小さくなることを見出した。従って、酸化アルミニウム層を全て除去するほか、その層厚を3 nm以下としたアルミニウム電極箔を用いれば、このアルミニウム電極箔とこの上に形成する正極活物質層との間に生じる抵抗値を確実に小さくすることができる。

10

【0009】

そこで、本発明の電池用電極箔では、アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムと直接接触して、或いは、膜厚が3 nm以下の酸化アルミニウム層に接触して、耐蝕層をアルミニウム電極箔の表面上に形成してなる。このため、例えば、自然に生成されるなどにより膜厚が5 nm程度より大きい酸化アルミニウム層を有するアルミニウム箔に耐蝕層を形成した電池用電極箔よりも、アルミニウム電極箔と耐蝕層との間の導電性を良好に保つことができる。

【0010】

なお、この電池用電極箔の耐蝕層としては、タングステン炭化物としてはWC、 W_3C 等が、タングステン酸化物としては WO_3 、 W_2O_3 等が、タンタル炭化物としてはTaC等が、タンタル酸化物としては TaO_2 等が、ハフニウム炭化物としてはHfC等が、ハフニウム酸化物としては HfO_2 等が、それぞれ挙げられる。また、ニオブ炭化物としては Nb_2C 、NbC等が、ニオブ酸化物としてはNbO、 Nb_2O_5 等が、バナジウム炭化物としてはVC等が、バナジウム酸化物としてはVO、 V_2O_3 、 VO_2 等が、それぞれ挙げられる。

20

【0011】

また、上述した耐蝕層の導電率としては、例えば、炭化タングステン（化学式WC、導電率 $17 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化タンタル（TaC、 $0.31 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化ハフニウム（HfC、 $0.26 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化ニオブ（NbC、 $0.10 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化モリブデン（ Mo_2C 、 $0.09 \mu\Omega \cdot cm$ ）及び炭化バナジウム（VC、 $0.05 \mu\Omega \cdot cm$ ）である。

30

さらに、例えば、酸化タングステン（ WO_3 、 $88 \mu\Omega \cdot cm$ ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 、 $0.92 \mu\Omega \cdot cm$ ）、酸化ハフニウム（ HfO_2 、 $1.01 \mu\Omega \cdot cm$ ）、酸化ニオブ（NbO、 $0.83 \mu\Omega \cdot cm$ ）、酸化モリブデン（ MoO_3 、 $0.78 \mu\Omega \cdot cm$ ）及び酸化バナジウム（VO、 $1.11 \mu\Omega \cdot cm$ ）である。

【0012】

いずれの耐蝕層は、銀（Au、 $2.35 \mu\Omega \cdot cm$ ）、銅（Cu、 $1.67 \mu\Omega \cdot cm$ ）程ではないが、チタニウム（Ti、 $42 \mu\Omega \cdot cm$ ）よりも良好あるいは同程度の導電性を有している。

かくして、本発明の電池用電極箔では、上述のアルミニウム電極箔と耐蝕層とを備えるので、正極活物質との間に生じる抵抗が低い電池用電極箔とすることができる。

40

【0013】

しかも、耐蝕層としては、タングステン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、モリブデン及びバナジウムから選ばれた少なくともいずれかの炭化物または酸化物を用いている。これらはいずれも対Liイオンなどに高い耐蝕性を有している。このため、例えば、Liを含む電解液に触れた状態で正電位とされたり、溶媒が強アルカリとなる、Li化合物からなる正極活物質を含む水溶性ペーストを塗布して、正極活物質層を形成したとしても、容易に腐食されない耐蝕性の良好な電池用電極箔とすることができる。

【0014】

また、耐蝕層をなす炭化物または酸化物は親水性を有するので、この耐蝕層上に水系の

50

ペースト（正極活物質を含むペーストなど）を塗布した場合でも、この耐蝕層にはじかれることなく、電池用電極箔（耐蝕層）上に濡れて塗工できる。また、活物質層と電池用電極箔との間の密着性も良好にできる。

【0015】

なお、耐蝕層の製造手法としては、例えば、スパッタリングなどの気相成長法が挙げられる。

【0016】

さらに、上述の電池用電極箔であって、前記耐蝕層は、前記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムに直接接触してなる電池用電極箔とすると良い。

【0017】

本発明の電池用電極箔では、金属アルミニウムと直接接触する耐蝕層を備えている。このため、アルミニウム電極箔の表面に絶縁性を有する酸化アルミニウム層が形成されている場合に比して、この電池用電極箔の主面に正極活物質層を形成した場合に、これらの間の導電性を良好に保つことができる。

従って、本発明の電池用電極箔では、正極活物質層との間に生じる抵抗が低い電池用電極箔とすることができる。

【0018】

または、前述の電池用電極箔であって、前記耐蝕層は、膜厚が3nm以下の酸化アルミニウム層に接触して、前記アルミニウム電極箔の表面上に形成してなる電池用電極箔とすると良い。

本発明の電池用電極箔では、前述したとおり、膜厚が3nmよりも大きい、例えば、自然厚み（5nm程度）の酸化アルミニウム層を有するアルミニウム箔を用いるよりも、アルミニウム電極箔の厚み方向の抵抗値を大幅に小さくできる。従って、耐蝕層とアルミニウム電極箔との間の導電性を良好に保つことができる。

【0019】

さらに、上述のいずれかの電池用電極箔であって、前記耐蝕層は、前記物質の炭化物からなる電池用電極箔とすると良い。

【0020】

本発明の電池用電極箔において、耐蝕層を、導電性を有する前述の物質の炭化物で構成しているので、正極活物質との間に生じる抵抗が低い電池用電極箔とすることができる。

【0021】

または、前述のいずれかの電池用電極箔であって、前記耐蝕層は、タングステンの炭化物または酸化物からなる電池用電極箔とすると良い。

【0022】

本発明の電池用電極箔において、耐蝕層を、導電性を有するタングステン炭化物またはタングステン酸化物で構成しているので、正極活物質との間に生じる抵抗が低い電池用電極箔とすることができる。

【0023】

また、上述のいずれかの電池用電極箔であって、前記耐蝕層は、その厚みが、3～90nmである電池用電極箔とすると良い。

【0024】

アルミニウム電極箔の表面に、直接タングステン炭化物あるいはタングステン酸化物からなる耐蝕層を形成した電極箔同士を接触させて、これらの間に生じる抵抗値を測定すると、耐蝕層の厚みが薄い場合に高く、厚みの増加と共に抵抗値が減少することが判ってきた。その減少の程度から、耐蝕層の厚みが3nm以上であれば、電極箔（金属アルミニウム）と耐蝕層との間に生じる抵抗が十分低くできることが判ってきた。

一方、耐蝕層を100nmよりも厚くしすぎた場合には、耐蝕層を形成する際に生じる応力で、アルミニウム電極箔にしわが生じ、平坦な電池用電極箔を形成し難くなる。

従って、上述の範囲とするのが好ましい。

【0025】

10

20

30

40

50

なお、さらに、 $3 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲とするのが好ましい。耐蝕層を厚くするには、時間やコストが掛かるため、できるだけ薄くしたい。従って、上述の範囲とするのがさらに好ましい。

【0026】

また、上述のいずれかの電池用電極箔であって、前記耐蝕層上に、厚み $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ のダイヤモンドライクカーボン被膜、を備える電池用電極箔とすると良い。

【0027】

本発明の電池用電極箔では、耐蝕層上に、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)被膜を有しているので、さらに耐蝕性を良好にできる。

また、DLC被膜を、厚み $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲で形成しているので、形成容易で、DLC被膜を形成したことによる応力の影響(しわの発生)も無く、安価な電池用電極箔とすることができる。

さらに、金属アルミニウム上に、DLC被膜を直接形成しようとすると、密着性が低くなり、形成困難であるが、タングステン炭化物などからなる耐蝕層を介することで、金属アルミニウムに強固に密着したDLC被膜を形成でき、耐蝕性を確実に維持できる電池用電極箔とすることができる。

【0028】

なお、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)被膜とは、炭素または炭化水素からなる、SP², SP³結合を有する硬質被膜をいう。

【0029】

他の解決手段は、上述のいずれか1項に記載の電池用電極箔と、上記電池用電極箔の主面上に担持された、正極活物質を含む正極活物質層と、を備える正電極板である。

【0030】

本発明の正電極板では、電池用電極箔に前述の耐蝕層あるいは耐蝕層とDLC被膜を備えているので、耐蝕性が高い。しかも、電池用電極箔と正極活物質層との導電性も良好にできる。

さらに、耐蝕層が、低抵抗でアルミニウム電極箔に接触しているので、電池用電極箔の主面上に担持された正極活物質層中の正極活物質が、アルミニウム電極箔と低抵抗で、電子のやりとりをすることができる。即ち、低抵抗の正電極板とすることができ、内部抵抗の低い電池を実現できる。

【0031】

正極活物質層を担持させる段階において、正極活物質層となるペーストを塗布した場合でも、電池用電極箔の主面が腐食されない利点もある。このため、正極活物質層が電池用電極箔から脱落することなく、安定に正極活物質層を担持した正電極板とすることができる。また、電池に使用した段階でも、電解液に接しても、電池用電極箔の主面が腐食されない。このため、電池内において、腐食により、正極活物質層が電池用電極箔から脱落することなく、また、電解液が分解するなどの不具合を生じることなく、安定して正電極板を使用することができる。

【0032】

なお、正極活物質としては、実現する電池系における適宜の正極活物質を用いることができる。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有層状酸化物や、 LiFePO_4 等のオリビン系酸化物が挙げられる。

【0033】

さらに、上述の正電極板であって、前記正極活物質は、Li化合物を含み、前記正極活物質層は、水を溶媒とした水系活物質ペーストを塗布して形成してなる正電極板とすると良い。

【0034】

Li化合物を含む正極活物質を、水を溶媒としたペーストとした場合には、強アルカリとなる。このため、正極活物質層を形成するに当たり、電池用電極箔に強アルカリのペー

10

20

30

40

50

スト塗布することになる。

しかし、本発明の正電極板では、前述の電池用電極箔を用いているので、ペーストでアルミニウムが腐蝕され、水素ガスを発生して、正極活物質層に多数の気泡を含むことがない。このため、緻密な正極活物質層を形成することができる。

【0035】

さらに他の解決手段は、上述の正電極板を含む発電要素を備える電池である。

【0036】

本発明の電池では、発電要素に前述の正電極板を含んでいる。このため、電池内で、正電極板が電解液に接しても、電池用電極箔の主面が腐蝕されない。従って、電池内において、腐蝕による、正極活物質層が電池用電極箔からの脱落や、電解液の分解などの不具合発生を防止した電池となる。

10

さらに、耐蝕層が、低抵抗でアルミニウム電極箔に接触しているので、電池用電極箔の主面上に担持された正極活物質層中の正極活物質が、アルミニウム電極箔と低抵抗で、電子のやりとりをすることができる。即ち、低抵抗の正電極板とすることができ、内部抵抗が低く、大電流を流しうる電池を実現できる。

【0037】

さらに、上述の電池であって、 Li イオンを含む電解液を備え、前記正極活物質層は、 Li 化合物からなる前記正極活物質を含む電池とすると良い。

【0038】

Li イオン電池では、正極の電位（対 Li イオン）が、 4.0V 近くにまで上がる場合もあり、正電極の電池用電極箔が酸化されやすい状態となる。

20

しかるに、本発明の電池では、 Li イオン電池でありながら、前述の電池用電極箔を用いているので、この電池の使用中に電池用電極箔が酸化されることが無く、電池を安定して使用することができる。

【0039】

なお、電解液としては、例えば、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの有機溶媒、あるいはこれらの混合有機溶媒に、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等の溶質を溶解させた電解液が挙げられる。このうち、例えば、上述のいずれかの有機溶媒（混合有機溶媒）に LiClO_4 等の塩素系の溶質を含む電解液は、これを有する電池において高出力を実現することができる。

30

【0040】

さらに、上述の電池であって、前記電解液は、 LiClO_4 を含んでなる電池とすると良い。

【0041】

電解液に LiClO_4 を用いると、電池の出力を大きくできる利点があるが、アルミニウム電極箔はその表面にアルミニウム酸化物層が形成されていても、 LiClO_4 を含む電解液により腐食される。

これに対し、本件発明の電池では、電解液に LiClO_4 を含んでなるが、前述した耐蝕層を備えた電池用電極箔を備えた正電極板を用いているので、 LiClO_4 を含む電解液に腐食されることなく使用することができ、この LiClO_4 の使用により、高出力の電池を実現することができる。

40

【0042】

さらに、上述のいずれか1項に記載の電池を搭載した車両とすると良い。

【0043】

本発明の車両では、前述のいずれかに記載の電池を搭載しているので、良好な走行特性、安定した性能の車両とすることができる。

【0044】

なお、車両としては、その動力源の全部あるいは一部に電池による電気エネルギーを使用している車両であれば良く、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイ

50

ブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、フォークリフト、電気車いす、電動アシスト自転車、電動スクータが挙げられる。

【0045】

あるいは、上述のいずれか1項に記載の電池を搭載した電池搭載機器とすると良い。

【0046】

本発明の電池搭載機器では、前述のいずれかに記載の電池を搭載しているので、良好な使用特性、安定した性能の電池搭載機器とすることができる。

【0047】

なお、電池搭載機器としては、電池を搭載しこれをエネルギー源の少なくとも1つとして利用する機器であれば良く、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話、電池駆動の電動工具、無停電電源装置など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器が挙げられる。

10

【0048】

さらに、他の解決手段は、金属アルミニウムが露出した、或いは、金属アルミニウム上に膜厚3nm以下の酸化アルミニウム層を有するアルミニウム電極箔と、上記アルミニウム電極箔の表面上に形成され、上記アルミニウム電極箔をなす金属アルミニウムに直接接触して、或いは、上記酸化アルミニウム層に接触してなり、タングステン、タンタル、ハフニウム、ニオブ、モリブデン及びバナジウムから選ばれた少なくともいずれかの物質の炭化物または酸化物からなる耐蝕層と、を備える電池用電極箔の製造方法であって、上記アルミニウム電極箔の上記表面上に、上記耐蝕層を形成する耐蝕層形成工程を備える電池用電極箔の製造方法である。

20

【0049】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、表面に金属アルミニウムを露出させた、或いは、膜厚が3nm以下の酸化アルミニウム層を有するアルミニウム電極箔を用いて、その表面上に耐蝕層を形成する。従って、アルミニウム電極箔と耐蝕層との間の導電性を良好に保ち、また、耐蝕性の良好な電池用電極箔を確実に製造することができる。

【0050】

なお、耐蝕層形成工程としては、例えば、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティングなどの物理蒸着(PVD)法や、CVD等の化学蒸着法(気相成長法)が挙げられる。特に、成膜速度も速くとれるので、スパッタリングが好ましい。

30

【0051】

さらに、上述の電池用電極箔の製造方法であって、前記耐蝕層形成工程は、表面に金属アルミニウムを露出させた前記アルミニウム電極箔の上記金属アルミニウム上に、前記耐蝕層を直接形成する電池用電極箔の製造方法とすると良い。

【0052】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、アルミニウム電極箔の金属アルミニウム上に、耐蝕層を直接形成する。これにより、アルミニウム電極箔と耐蝕層との間で直接通電できて、酸化アルミニウム層を介在するよりも導電性を良好に保つことができる電池用電極箔を製造することができる。

【0053】

40

または、前述の電池用電極箔の製造方法であって、前記耐蝕層形成工程は、表面に膜厚が3nm以下の酸化アルミニウム層を有する前記アルミニウム電極箔の上記表面上に、前記耐蝕層を形成する電池用電極箔の製造方法とすると良い。

本発明の電池用電極箔の製造方法では、前述したように、酸化アルミニウム層の膜厚が3nmよりも大きいアルミニウム箔を用いた場合よりも厚み方向の抵抗値を十分に小さくできる。従って、耐蝕層とアルミニウム電極箔との間の導電性を良好に保った電池用電極箔を製造できる。

【0054】

さらに、上述のいずれかの電池用電極箔の製造方法であって、前記耐蝕層として、前記物質の炭化物を形成する電池用電極箔の製造方法とすると良い。

50

【 0 0 5 5 】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、耐蝕層を、導電性を有する炭化物で構成しているので、抵抗が低い電池用電極箔を製造することができる。

【 0 0 5 6 】

または、前述の電池用電極箔の製造方法であって、前記耐蝕層として、タングステンの炭化物または酸化物を形成する電池用電極箔の製造方法とすると良い。

【 0 0 5 7 】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、耐蝕層を、導電性を有するタングステン炭化物またはタングステン酸化物で構成しているので、抵抗が低い電池用電極箔を製造することができる。

10

【 0 0 5 8 】

さらに、上述のいずれかの電池用電極箔の製造方法であって、前記耐蝕層形成工程に先立ち、表面に酸化アルミニウム層を有するアルミニウム箔における上記酸化アルミニウム層の少なくとも一部を上記アルミニウム箔の厚さ方向に除去して、前記アルミニウム電極箔を形成する除去工程を備える電池用電極箔の製造方法とすると良い。

【 0 0 5 9 】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、耐蝕層形成工程に先立ち、アルミニウム箔における酸化アルミニウム層の少なくとも一部を除去して、アルミニウム電極箔を形成する除去工程を備える。これにより、例えば、既に 5 nm 以上の厚みの酸化アルミニウム層が自然に形成されたアルミニウム箔など、通常入手しうるアルミニウム箔を用いながらも、耐蝕層形成工程に用いる前述のアルミニウム電極箔を確実に得て、電池用電極箔を製造することができる。

20

【 0 0 6 0 】

さらに、上述の電池用電極箔の製造方法であって、前記除去工程は、不活性ガスのイオンによる物理的エッチングにより行う電池用電極箔の製造方法とすると良い。

【 0 0 6 1 】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、不活性ガスのイオンによる物理的エッチング、つまり、乾式のエッチングにより、アルミニウム箔の酸化アルミニウム層の少なくとも一部を厚さ方向に除去するので、容易に耐蝕層形成工程に移行して、耐蝕層を形成することができる。

30

【 0 0 6 2 】

不活性ガスのイオンによる物理的エッチングとしては、プラズマエッチング、スパッタイオンビームエッチングが挙げられる。このうち、スパッタイオンビームエッチングとしては、イオンに不活性ガスを用いて、スパッタによる物理的エッチングを行う手法が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

さらに上述のいずれかの電池用電極箔の製造方法であって、前記除去工程と前記耐蝕層形成工程とを、金属アルミニウムが実質的に酸化しない低酸素雰囲気下で、続けて行う電池用電極箔の製造方法とすると良い。

【 0 0 6 4 】

本発明の電池用電極箔の製造方法では、除去工程と耐蝕層形成工程とを、低酸素雰囲気下で続けて行うので、一旦露出させた金属アルミニウムを酸化させたり、一旦薄くして酸化アルミニウム層を厚くしたりすることなく、この上に、耐蝕層を確実に形成することができる。

40

【 0 0 6 5 】

なお、金属アルミニウムが、実質的に酸化しない低酸素雰囲気としては、例えば、 1.0×10^{-1} Pa 以下の真空中が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

さらに、他の解決手段は、電池用電極箔と、上記電池用電極箔の主面上に担持された、正極活物質を含む正極活物質層と、を備える正電極板の製造方法であって、上記電池用電

50

極箔は、前述のいずれか１項に記載の電池用電極箔であり、上記正極活物質層は、Ｌｉ化合物からなる上記正極活物質を含み、上記電池用電極箔の主面に、上記Ｌｉ化合物からなる正極活物質を含み、水を溶媒とした水系活物質ペーストを塗布し、乾燥させて、上記正極活物質層を形成する正極活物質層形成工程を備える正電極板の製造方法である。

【００６７】

Ｌｉ化合物を含む水系活物質ペーストを用いた場合には、このＬｉ化合物によりペースト自身が強アルカリとなるため、これを電池用電極箔に塗布すると、この電池用電極箔をなすアルミニウムが腐食されて、水素ガスを発生し、内部に空隙を多数含んだ正極活物質層ができやすい。

これに対し、本件発明の正電極板の製造方法では、電池用電極箔として、前述の電池用電極箔、つまり、耐蝕層、あるいはこの上にダイヤモンドライクカーボン被膜を備えるものを用いたので、上述の水系活物質ペーストを用いても、電池用電極箔が腐食せず、空隙の発生を抑制した緻密な正極活物質層を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００６８】

（実施形態１）

次に、本発明の実施形態１について、図面を参照しつつ説明する。

まず、本実施形態１にかかる電池１について説明する。図１に電池１の斜視図を、図２に電池１の部分破断断面図を示す。

本実施形態１にかかる電池１は、発電要素２０及び電解液６０を備える捲回形のリチウムイオン二次電池である。この電池１は、発電要素２０及び電解液６０を矩形箱状の電池ケース１０に収容している。この電池ケース１０は、共にアルミニウム製の電池ケース本体１１及び封口蓋１２を有する。このうち電池ケース本体１１は有底矩形箱形であり、内側全面に樹脂からなる絶縁フィルム（図示しない）を貼付している。

【００６９】

また、封口蓋１２は矩形板状であり、電池ケース本体１１の開口部１１Ａを閉塞して、この電池ケース本体１１に溶接されている。この封口蓋１２には、後述する発電要素２０と接続している正極集電部材７１及び負極集電部材７２のうち、それぞれ先端に位置する正極端子部７１Ａ及び負極端子部７２Ａが貫通して、上面１２ａから突出している。これら正極端子部７１Ａ及び負極端子部７２Ａと封口蓋１２との間には、それぞれ樹脂製の絶縁部材７５が介在して、互いを絶縁している。さらに、この封口蓋１２には矩形板状の安全弁７７も封着されている。

【００７０】

また、図示しない電解液６０は、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを、体積比でＥＣ：ＥＭＣ＝３：７に調整した混合有機溶媒に、溶質としてＬｉＣｌＯ_４を添加し、リチウムイオンを１ｍｏｌ／ｌの濃度とした有機電解液である。なお、一般的に、リチウムイオン二次電池では、電解液にＬｉＣｌＯ_４のような塩素系の溶質を用いれば、ＬｉＰＦ_６のようなフッ素系の溶質を用いるよりも、高い出力が可能である。このため、本実施形態１の電池１では、高出力の電池を実現することができる。

【００７１】

また、発電要素２０は、帯状の正電極板３０及び負電極板４０が、ポリエチレンからなる帯状のセパレータ５０を介して扁平形状に捲回されてなる（図１参照）。なお、この発電要素２０の正電極板３０及び負電極板４０はそれぞれ、クランク状に屈曲した板状の正極集電部材７１または負極集電部材７２と接合されている。

【００７２】

発電要素２０のうち負電極板４０は、図３に示すように、長手方向ＤＡに帯状に延び、銅からなる負極箔４２と、この負極箔４２の第１箔主面４２ａ及び第２箔主面４２ｂ上にそれぞれ積層配置している、第１負極活物質層４１Ａ及び第２負極活物質層４１Ｂとを有している。この負極活物質層４１Ａ、４３Ｂには、それぞれ図示しないグラファイト及び

結着剤が含まれる。

【0073】

次いで、上述の発電要素20を構成する正電極板30について説明する。この正電極板30は、図4に示すように、長手方向DAに帯状に延びる正極箔32と、この正極箔32の主面(第1箔主面32a, 第2箔主面32b)上にそれぞれ担持された、第1正極活物質層31A及び第2正極活物質層31Bとを有している。なお、これら第1正極活物質層31A及び第2正極活物質層31Bは、その内部に多数の気泡を含まない緻密な正極活物質層である。

【0074】

このうち、第1正極活物質層31A及び第2正極活物質層31Bはいずれも、LiNiO₂からなる正極活物質31X、アセチレンブラック(AB、図示しない)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE、図示しない)及びカルボキシシルメチルセルローズ(CMC、図示しない)を含む。なお、第1, 第2正極活物質層31A, 31B内における、これらの重量比は、いずれも正極活物質31X:AB:PTFE:CMC=100:10:3:1とした。なお、第1正極活物質層31A及び第2正極活物質層31Bは、後に詳述するが、上述の各物質をイオン交換水AQ中に分散させた活物質ペースト31Pを、正極箔32の第1箔主面32a及び第2箔主面32bにそれぞれ塗工して乾燥させてなる。

【0075】

また、正極箔32は、長手方向DAに帯状に延びる金属アルミニウムからなるアルミニウム電極箔(以下、単にアルミ箔と言う)33と、このアルミ箔33の第1箔表面33a及び第2箔表面33b上にそれぞれ担持された、第1耐蝕層34A及び第2耐蝕層34Bとを有している(図5参照)。この第1耐蝕層34A及び第2耐蝕層34Bは、いずれも炭化タングステンWCからなり、厚さ方向DTの層厚TWはいずれも5nmである。

【0076】

なお、このうちのアルミ箔33は、これをなす金属アルミニウムが第1耐蝕層34Aと第2耐蝕層34Bとに直接接触して、これを担持している。

金属アルミニウムは、その特性上、大気中で表面にごく薄い(5nm程度の)の不動態膜(酸化アルミニウム層)が形成される。しかし、本実施形態1の正極箔32は、後述する製造方法(露出工程)により、アルミ箔33の第1箔表面33a及び第2箔表面33b上に形成された不動態膜を除去して、金属アルミニウムを露出させてある。そして、露出後に、箔表面33a, 33b上に耐蝕層34A, 34Bが形成してある。このため、本実施形態1の正極箔32は、酸化アルミニウム層が介在せず、金属アルミニウムの箔表面33a, 33bに耐蝕層34A, 34Bが直接接触している。

【0077】

ところで、発明者らは、上述の正極箔32の特性を把握するため、この正極箔を有する電池を試作して、各放電電流における電池の容量密度について検証した。

具体的には、金属アルミニウムが露出したアルミ箔の第1箔表面上に第1耐蝕層を直接形成した正極箔を正電極板に用いた2032型のコイン型電池(以下、電池Aとも言う)を製作した。一方、電池Aの比較例として、アルミ箔の第1箔表面に膜厚が5nmである酸化アルミニウム(Al₂O₃)層が生じている正極箔を用いた電池(以下、電池Bとも言う)を製作した。なお、電池Aでは第1耐蝕層側に、電池Bでは酸化アルミニウム層側に正極活物質層を同体積担持させて正電極板とした。また、正電極板の材質以外については全て同様に製作した(例えば、負極(対極)に金属リチウムを用いている)。

【0078】

製作した各電池について、定電流放電試験を実施した。具体的には、25の温度環境下で、満充電から放電終了電圧(=3.0V)まで定電流で放電させて、各時点での電池電圧と電池容量との関係を得た。なお、1C, 30C, 50C, 100Cの放電電流について各電池で評価した。このときの電池A及び電池Bの結果を、それぞれ図6及び図7に示す。

【0079】

10

20

30

40

50

図 6 及び図 7 のグラフはいずれも、各放電電流における、電池電圧と放電された容量密度の推移を示す。試験中、時間の経過とともに電池電圧は、満充電時の電池電圧 (= 4 . 1 V) から放電終了電圧 (= 3 . 0 V) に向けて減少するのに対し、電池の容量密度は増大していく。

放電電流を 1 C とした場合には、電池 A , B とともに、図 6 及び図 7 に示すように、電池電圧が直線的に徐々に低下し、容量密度が 1 1 0 m A h / g 付近を超えると、電池電圧が急激に減少する。そして、電池電圧が 3 . 0 V となった時点での容量密度もほぼ同じであることが判る。

【 0 0 8 0 】

しかし、放電電流を 3 0 C とした場合には、これらのグラフに相違が見られる。まず、いずれについても放電開始直後に大きな電圧の低下が現れる。但し、電池 A (図 6) の方が、電池 B (図 7) よりも、電池電圧の低下量が少ない。電池 A (図 6) では、放電開始直後に 3 . 9 5 V 付近まで電池電圧が急減して、その後直線的に徐々に減少している。これに対して、図 7 の電池 B では、放電開始直後に 3 . 9 0 V 付近まで電池電圧が急減している。この差 (0 . 0 5 V) は、電池 A におけるアルミ箔 (金属アルミニウム) - 正極活物質層間に介在する耐蝕層に生じる抵抗が、電池 B におけるアルミ箔 - 正極活物質層間に介在する、膜厚 = 5 n m の酸化アルミニウム層に生じる抵抗よりも小さいためであると考えられる。

【 0 0 8 1 】

さらに、放電電流をより大きな 5 0 C や 1 0 0 C とした場合、電池 A 及び電池 B の放電開始直後の電池電圧の低下に顕著な差が生じている。即ち、放電電流を 5 0 C とした場合、電池 A は放電開始直後に 3 . 9 0 V 付近まで電池電圧が低下するのに対し、電池 B では 3 . 7 5 V 付近にまで電池電圧が低下する。また、放電電流を 1 0 0 C とした場合には、電池 A は放電開始直後に 3 . 7 0 V 付近まで電池電圧が低下するのに対し、電池 B では 3 . 4 4 V 付近にまで電池電圧が大きく低下する。

このように電池 A では、電池 B に比して放電開始直後の電池電圧の低下が少ない。このため、電池電圧が 3 . 0 V (放電終了電圧) となった時点で容量密度を、電池 B よりも大きくできる。具体的には、放電電流が 5 0 C における、電池電圧が 3 . 0 V での電池 B の容量密度が、約 7 0 m A h / g であるのに対し、電池 A の容量密度は、約 8 3 m A h / g である。また、放電電流が 1 0 0 C における、電池電圧が 3 . 0 V での電池 B の容量密度が、わずか約 1 5 m A h / g であるのに対し、電池 A の容量密度は、約 7 2 m A h / g である。

以上より、電池 A は、特に大電流を放電する際、電池 B よりも大きな容量密度を有することが判る。

【 0 0 8 2 】

次いで、発明者らは、上述の第 1 耐蝕層 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 3 4 B をなす炭化タングステン W C の特性を把握するため、サイクリックボルタンメトリーによる評価を行った。

具体的には、参照極、対極にそれぞれ金属リチウムを用い、作用極に炭化タングステン W C を用いた。また、電解液には、エチレンカーボネート (E C) 、ジメチルカーボネート (D M C) 及びエチルメチルカーボネート (E M C) を体積比で、E C : D M C : E M C = 1 : 1 : 1 に調整した混合有機溶媒に、溶質として L i P F ₆ を添加し、リチウムイオンを 1 m o l / l の濃度としたものを用いて測定を行った (なお、この評価では、実施形態 1 にかかる電解液 6 0 の溶質 (L i C l O ₄) ではなく、リチウムイオンを解離する一般的な溶質の L i P F ₆ を用いた) 。なお、測定中は、電解液の温度を 5 0 ° C に保ち、参照極に対し作用極の電位を 3 . 0 V から掃引し始めて、3 . 0 V から 4 . 5 V までの範囲を連続的に 1 往復させる。また、電位を掃引する操作速度を 1 0 m V / 秒とする。このサイクリックボルタンメトリーによる測定を実験例 1 とする。

また、比較例として、作用極に金属タングステンを用いて、その他は上述の実験例 1 と同様に行うサイクリックボルタンメトリーによる測定を実験例 2 とする。

これら実験例 1 及び実験例 2 の測定をいずれも 1 0 0 回まで繰り返し行い、各測定時の

10

20

30

40

50

実験例 1 及び実験例 2 の結果を、それぞれ図 8 及び図 9 に示す。

【0083】

図 8 及び図 9 のグラフはいずれも、作用極の電位に対する電流密度（単位面積当たりの電流）の推移を示す。

図 9 のグラフから、金属タングステンからなる作用極の電位が約 4.0 V より大きくなると、電流密度が急増しているのが判る。しかも、測定を繰り返しても同様にこの現象が生じている。これは、参照極に対する作用極の電位が約 4.0 V を超えると、タングステンが電解液に溶解して電子が発生し、その結果、作用極と対極との間に電流が流れるためであると考えられる。この結果から、金属タングステンをアルミニウム電極箔の耐蝕層に用いても、正電極板の電位が負電極板に対し約 4.0 V を超えると、金属タングステン自身は電解液に溶解してしまうことが判る。

10

【0084】

これに対し、図 8 のグラフによれば、作用極に炭化タングステン WC を用いた場合、1 回目の測定では、炭化タングステン WC の電位が約 4.0 V を超えると、上述の金属タングステンに似て、電流密度が増大している。しかし、2 回目以降の測定では、炭化タングステン WC の電位が約 4.0 V を超えても、1 回目と違って、電流密度はほとんど変化しないで $0 \text{ A} / \text{cm}^2$ に近い値を保つ。これは、炭化タングステン WC からなる作用極は、充放電を繰り返しても電解液に溶解しないことを示している。つまり、炭化タングステン WC は、対 Li イオンなどに高い耐蝕性を有していることを示している。従って、この炭化タングステン WC をアルミニウム電極箔の耐蝕層に用いた正極箔 32 は、正電極板 30 の電位が負電極板 40 に対して、4.0 V を超えても、電解液 60 に溶解しないことが判る。

20

【0085】

以上から判るように、本実施形態 1 にかかる正極箔 32 は、上述の炭化タングステン WC からなる耐蝕層 34A, 34B を有している。このため、この正極箔 32 が、Li を含む電解液 60 が触れた状態で、正電位とされても、容易に腐食されない耐蝕性の良好な電極箔となる。

【0086】

しかも、本実施形態 1 の正極箔 32 は、金属アルミニウムと耐蝕層 34A, 34B とが直接接触している。このため、アルミ箔表面に酸化アルミニウム層が形成されている場合に比して、この正極箔 32 の箔主面 32a, 32b（耐蝕層 34A, 34B 上）に正極活物質層 31A, 31B を形成した場合に、これらの間の導電性を良好に保つことができる。即ち、耐蝕層 34A, 34B をなす炭化タングステン WC は導電性を有しており（導電率 $17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）、しかも、この耐蝕層 34A, 34B は、アルミ箔 33 をなす金属アルミニウムと直接接触してなる。

30

従って、本実施形態 1 の正極箔 32 では、正極活物質層 31A, 31B との間に生じる抵抗が低い正極箔 32 とすることができる。

【0087】

加えて、耐蝕層 34A, 34B により、アルミ箔 32 の腐食が防止されるので、この正極箔 32 に、例えば、溶媒が強アルカリとなる、Li 化合物からなる正極活物質を含む水系の活物質ペースト 31P（後述）を塗布して、正極活物質層 31A, 31B を形成したとしても、腐食することなく形成することができる。

40

また、炭化タングステン WC は親水性であるので、この耐蝕層 34A, 34B 上に水系の活物質ペースト 31P を塗布した場合でも、はじかれることなく、正極箔 32（耐蝕層 34A, 34B）上に濡れて塗工できる。また、正極活物質層 31A, 31B と正極箔 32 との間の密着性を良好にできる。

【0088】

また、発明者らは、アルミ箔 33 の箔表面 33a, 33b に、直接炭化タングステン WC からなる耐蝕層 34A, 34B を形成した正極箔 32 同士を接触させた場合に、電極箔同士の間に生じる抵抗値を測定した。

50

具体的には、図10(a)に示すように、幅を2.0cmに切断したりボン状の正極箔32に導線LFを接合してなる試料A(耐蝕層の層厚:10nm)を2つ用意し、互いが2.0cm×2.0cmからなる接触面で接触するように、2つの試料A同士を重ね合わせる(図10(b)参照)。さらに、接触面を挟圧可能な2つの平面を有する挟圧装置により、重ね合わせ方向DPに沿って試料A同士を押圧する。なお挟圧装置は、10MPa/cm²の挟圧力で接触面を挟圧する。そして、挟圧装置で挟圧したまま、試料Aのそれぞれの導線LF, LFに1.0Aの電流を流す。そのときの電圧から、試料A同士の間に生じる抵抗値を算出したところ、0.06mΩ・cm²であった。

また、比較例として、表面に酸化アルミニウム層(層厚:5nm)を有するアルミニウム箔に導線を接合してなる試料Bについても、上述の試料Aと同様に行って、試料B同士の間に生じる抵抗値を算出したところ、8.44mΩ・cm²であった。

【0089】

この結果から、試料A同士の間の抵抗値の方が、試料B同士の間よりも、はるかに低い抵抗値であることが判る。つまり、試料Aをなす正極箔32のアルミ箔33と耐蝕層34A, 34Bとの間に生じる抵抗は、試料Bをなすアルミニウム箔と層厚が5nmの酸化アルミニウム層との間に生じる抵抗よりも低いことが判る。

かくして、本実施形態1の正電極板20は、正極箔32の箔主面32a, 32b上に担持された正極活物質層31A, 31B中の正極活物質31Xが、アルミ箔33と低抵抗で、電子のやりとりをすることができる。即ち、低抵抗の正電極板30とすることができ、内部抵抗の低い電池1を実現できる。

【0090】

さらに発明者らは、アルミ箔33の箔表面33a, 33bに直接形成させる炭化タングステンWCからなる耐蝕層34A, 34Bの層厚を0.5, 1.0, 5.0, 10nmとした試料Aについても、上述と同様に測定を行った。

その結果、層厚が0.5nmでの試料A同士の間の抵抗値は22.3mΩ・cm²、1.0nmでは8.87mΩ・cm²、5.0nmでは0.39mΩ・cm²、及び10nmでは0.06mΩ・cm²であった。これらの抵抗値をもとに、図11に、耐蝕層の層厚と試料A同士の間の抵抗値との関係を表すグラフを示す。

なお、発明者らは、さらに、層厚を10nmとした耐蝕層を用いた試料同士の間の抵抗値を、耐蝕層の物質を変えて測定した。炭化タンタルからなる耐蝕層では抵抗値が0.31mΩ・cm²、炭化ハフニウムHfCからなる耐蝕層では0.26mΩ・cm²、炭化ニオブNbCからなる耐蝕層では0.10mΩ・cm²、炭化モリブデンMo₂Cからなる耐蝕層では0.09mΩ・cm²、及び、炭化バナジウムVCからなる耐蝕層では0.08mΩ・cm²であった。

【0091】

アルミ箔33の箔表面に直接形成させる耐蝕層34A, 34Bの層厚が薄い場合に、試料A同士の間の抵抗値は高く、耐蝕層の層厚の増加と共にその抵抗値が減少することが判る。図11に示すグラフから、耐蝕層の層厚が3nm以上であれば、試料A同士の間の抵抗値は十分に低く、つまり、正極箔32のアルミ箔33と耐蝕層34A, 34Bとの間に生じる抵抗が十分低くなることが判る。

一方、耐蝕層を100nm以上にまで厚くしすぎた場合には、耐蝕層を形成する際に生じる応力で、アルミニウム電極箔にしわが生じ、平坦な電池用電極箔を形成し難くなる。従って、層厚を3~90nmとするのが良い。

さらに、耐蝕層を厚くするには製造上、時間やコストが掛かるため、例えば、3~20nmの範囲とするのが好ましい。

【0092】

また、正極箔32に正極活物質層31A, 31Bを担持させる段階において、正極活物質層31A, 31Bとなる活物質ペースト31Pを塗布した場合でも、正極箔32の箔主面32a, 32bが腐食されない利点もある。このため、正極活物質層31A, 31Bが正極箔32から脱落することなく、安定に正極活物質層31A, 31Bを担持した正電極

10

20

30

40

50

板 3 0 とすることができる。また、電池 1 に使用した段階でも、電解液 6 0 に接しても、正極箔 3 2 の箔主面 3 2 a , 3 2 b が腐食されない。このため、電池 1 内において、腐食により、正極活物質層 3 1 A , 3 1 B が正極箔 3 2 から脱落することなく、また、電解液 6 0 が分解するなどの不具合を生じることなく、安定して正電極板 3 0 を使用することができる。

【 0 0 9 3 】

本実施形態 1 のように L i 化合物 (L i N i O ₂) を含む正極活物質 3 1 X を、イオン交換水 A Q を溶媒とした活物質ペースト 3 1 P とした場合には、自身が強アルカリとなる。このため、正極活物質層 3 1 A , 3 1 B を形成するに当たり、正極箔 3 2 に強アルカリの活物質ペースト 3 1 P を塗布することになる。

10

しかし、本実施形態 1 の正電極板 3 0 では、正極箔 3 2 を用いているので、活物質ペースト 3 1 P でアルミ箔 3 3 をなす金属アルミニウムが腐食され、水素ガスを発生して、正極活物質層 3 1 A , 3 1 B に多数の気泡を含むことがない。このため、緻密な正極活物質層 3 1 A , 3 1 B を形成することができる。

【 0 0 9 4 】

また、本実施形態 1 の電池 1 では、発電要素 2 0 に正電極板 3 0 を含んでいる。このため、電池 1 内で、正電極板 3 0 が電解液 6 0 に接しても、正極箔 3 2 の第 1 , 第 2 箔主面 3 2 a , 3 2 b が腐食されない。従って、電池 1 内において、腐食による、正極活物質層 3 1 A , 3 1 B が正極箔 3 2 からの脱落や、電解液 6 0 が分解するなどの不具合発生を防止した電池 1 となる。

20

さらに、耐蝕層 3 4 A , 3 4 B が、低抵抗でアルミ箔 3 3 に接触しているので、正極箔 3 2 の箔主面 3 2 a , 3 2 b 上に担持された正極活物質層 3 1 A , 3 1 B 中の正極活物質 3 1 X が、アルミ箔 3 3 と低抵抗で、電子のやりとりをすることができる。即ち、低抵抗の正電極板 3 0 とすることができ、内部抵抗が低く、大電流を流しうる電池 1 を実現できる。

【 0 0 9 5 】

また実施形態 1 の電池 1 は、リチウムイオン二次電池であるので、正電極板 3 0 の電位 (対 L i イオン) が、 4 . 0 V 近くにまで上がる場合もあり、正電極板 3 0 の正極箔 3 2 が酸化されやすい状態となる。

しかるに、本実施形態 1 の電池 1 では、リチウムイオン二次電池でありながら、正極箔 3 2 を用いているので、この電池 1 の使用中に正極箔 3 2 が酸化されることが無く、電池 1 を安定して使用することができる。

30

【 0 0 9 6 】

また、正電極板 3 0 の耐蝕層 3 4 A , 3 4 B には炭化タングステン W C を用いているので、アルミ箔 3 3 が L i C l O ₄ を含む電解液 6 0 に腐食されることなく使用することができる。

【 0 0 9 7 】

次に、本実施形態にかかる電池 1 の製造方法について、図面を参照しつつ説明する。

まず図 1 2 に、電池 1 の製造方法のうち、正極箔 3 2 の除去工程及び耐蝕層形成工程を担う装置 1 0 0 の概略図を示す。この装置 1 0 0 は、自然厚み (約 5 n m) の膜厚の酸化アルミニウム層を除去していないアルミニウム箔 (以下、除去前アルミ箔とも言う) 3 3 H を用いて、減圧下でプラズマエッチングにより酸化アルミニウム層を除去し、箔表面 3 3 a , 3 3 b に金属アルミニウムを露出させた前述のアルミ箔 3 3 を形成後、引き続きスパッタリングで耐蝕層を形成する装置である。

40

【 0 0 9 8 】

この装置 1 0 0 は、図 1 2 に示すように隣接する第 1 減圧室 1 1 1、エッチング室 1 1 2、第 2 減圧室 1 1 3、スパッタリング室 1 1 4 及び第 3 減圧室 1 1 5 のほか、アルミ箔 3 3 の巻出し部 1 0 1、巻取り部 1 0 2、複数の補助ローラ 1 4 0、及び導通補助ローラ 1 4 0 N を備えている。なお、巻出し部 1 0 1 に捲回された除去前アルミ箔 3 3 H には、約 5 n m の膜厚の酸化アルミニウム層を有する。また、いずれの減圧室 1 1 1 , 1 1 3 ,

50

115、エッチング室112及びスパッタリング室114のアルミ箔33用の入口は、各室内の減圧あるいは真空圧を保持可能な形態を有している。

【0099】

このうち、第1減圧室111、第2減圧室113及び第3減圧室115は、それらの外部に配置された真空ポンプ（図示しない）によって、室内を 10^{-1} Pa程度まで減圧する。これにより、これらと隣接する次述のエッチング室112及びスパッタリング室114を大気圧から切り離すことができるので、エッチング室112及びスパッタリング室114をより減圧することができる。

また、これら第1減圧室111、第2減圧室113及び第3減圧室115の室内にはアルゴンガスを少量充填し、工程中（特に、除去工程と耐蝕層形成工程の間）におけるアルミ箔33の酸化反応（酸化アルミニウム層の形成）を抑制する。

10

【0100】

また、エッチング室112には、室内に平板状の第1電極121と、この第1電極121と平行な平板状の第2電極122とを有する平行平板型プラズマエッチング装置が設置されている。なお、この室内には、アルゴンガスが 10^{-1} Pa程度充填されている。

また、スパッタリング室114には、室内に炭化タンゲステンWCからなるターゲット133Fを担持する第3電極（負極）131と、平板状の第4電極（正極）132とを有するスパッタリング装置が設置されている。なお、この室内には、アルゴンガスが 10^{-1} Pa程度充填されている。このスパッタリング室114で、アルミ箔33の箔表面33a、33bに向けて耐蝕層を形成する。

20

【0101】

まず除去前アルミ箔33Hは、巻出し部101から巻き出され、複数の補助ローラ140により長手方向DAに移動する。そして、アルゴン雰囲気中で減圧された第1減圧室111を通過後、エッチング室112において除去工程を行う。

具体的には、室内を 10^{-1} Paにして、アルゴンガス雰囲気中で、酸化アルミニウム層を有する除去前アルミ箔33Hを第2電極122に接触させて、Arエッチングを行う。なお、このときの第1電極121の出力を200Wとする。

すると、除去前アルミ箔33Hのうち、第1電極121に向く酸化アルミニウム層が除去されて、金属アルミニウムが露出したアルミ箔33が形成される。

【0102】

30

金属アルミニウムが露出してなるアルミ箔33は、エッチング室112から、アルゴン雰囲気中で減圧された第2減圧室113を通過してスパッタリング室114に移動する。このスパッタリング室114でそのアルミ箔33に対し耐蝕層形成工程を行う。

具体的には、室内を 3×10^{-3} Paにして、室内にアルゴンガスを11.5sccm（sccm：1.013Pa、25において単位分あたりに流れる流量（cc））の流量で流しアルゴン雰囲気とする。アルミ箔33を第4電極132に接触させて、第3電極131と第4電極132との間に直流電力を与え（200W）、ターゲット133Fから炭化タンゲステンWCを放出させる。かくして、炭化タンゲステンWCからなる第1耐蝕層34Aをアルミ箔33の第1箔表面33aに形成させる。

【0103】

40

上述の耐蝕層形成工程後、アルミ箔33は、第3減圧室115を通過して巻取り部102で巻き取られる。

次に、この装置100を再度用いて、同様の工程を繰り返し、アルミ箔33の第1箔表面33aに第1耐蝕層34Aを、第2箔表面33bに第2耐蝕層34Bをそれぞれ形成した正極箔32が作製される。

【0104】

本実施形態1の電池1の製造方法では、第1箔表面33a及び第2箔表面33bに金属アルミニウムを露出させたアルミ箔33を用いて、その第1箔表面33a上に第1耐蝕層34Aを、及び、第2箔表面33b上に第2耐蝕層34Bそれぞれ直接形成する。これにより、アルミ箔33と第1耐蝕層34A、第2耐蝕層34Bとの間で直接通電できるので

50

、酸化アルミニウム層を介在するよりも、これらの間の導電性を良好に保った正極箔 3 2 を製造できる。また、耐蝕性の良好な正極箔 3 2 を確実に製造することができる。

また、第 1 耐蝕層 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 3 4 B を、いずれも炭化タングステン W C で構成しているので、第 1 正極活物質層 3 1 A , 第 2 正極活物質層 3 1 B との間に生じる抵抗が低い正極箔 3 2 を製造することができる。

【 0 1 0 5 】

また、本実施形態 1 の電池 1 の製造方法では、耐蝕層形成工程に先立ち、エッチング室 1 1 2 の除去工程で、除去前アルミ箔 3 3 H における酸化アルミニウム層を除去し、金属アルミニウムの露出したアルミ箔 3 3 を形成する。これにより、例えば、既に 5 n m 以上の層厚の酸化アルミニウム層が自然に形成されたアルミニウム箔など、通常入手しうるアルミニウム箔を用いながらも、耐蝕層形成工程に用いる前述のアルミ箔 3 3 を確実に得て、正極箔 3 2 を製造することができる。

10

【 0 1 0 6 】

また、エッチング室 1 1 2 では、不活性ガスであるアルゴンガスのイオンによるエッチング、つまり、乾式のエッチングにより、除去前アルミ箔 3 3 H の酸化アルミニウム層を厚さ方向 D T に除去するので、容易に耐蝕層形成工程に移行して、アルミ箔 3 3 に耐蝕層 3 4 A , 3 4 B を形成することができる。

【 0 1 0 7 】

また、上述の製造方法では、エッチング室 1 1 2 における除去工程と、スパッタリング室 1 1 4 における耐蝕層形成工程とを、アルゴン雰囲気中で減圧された第 2 減圧室 1 1 3 を通過して連続的に行う。即ち、いずれも低酸素雰囲気下である、エッチング室 1 1 2 、第 2 減圧室 1 1 3 及びスパッタリング室 1 1 4 を通じて、除去工程と耐蝕層形成工程とを続けて行うので、アルミ箔 3 3 に一旦露出させた金属アルミニウムを酸化させることなく、この上に、耐蝕層 3 4 A , 3 4 B を確実に形成することができる。

20

【 0 1 0 8 】

次いで、電池 1 の正極活物質形成工程のうち、塗工装置 2 0 0 を用いた担持工程について説明する。

この塗工装置 2 0 0 は、図 1 3 に示すように、巻出し部 2 0 1 、ダイ 2 1 0 、乾燥炉 2 2 0 、巻取り部 2 0 2 、及び複数の補助ローラ 2 4 0 を備えている。

このうち、ダイ 2 1 0 は、活物質ペースト 3 1 P を内部に保持してなる金属製のペースト保持部 2 1 1 と、このペースト保持部 2 1 1 に保持した活物質ペースト 3 1 P を正極箔 3 2 の第 1 箔主面 3 2 a あるいは第 2 箔主面 3 2 b に向かって活物質ペースト 3 1 P を連続的に吐出する吐出口 2 1 2 とを有する。

30

この吐出口 2 1 2 はスリット状で、長手方向 D A に移動する正極箔 2 0 の第 1 箔主面 3 2 a あるいは第 2 箔主面 3 2 b) 上に、帯状に活物質ペースト 3 1 P を吐出するよう、正極箔 3 2 の幅方向 (図 1 3 中、奥行き方向) に平行に開口している。

【 0 1 0 9 】

なお、ダイ 2 1 0 が保持する活物質ペースト 3 1 P は、 $LiNiO_2$ からなる正極活物質 3 1 X のほか、アセチレンブラック (A B 、図示しない) 、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E 、図示しない) およびカルボキシシルメチルセルローズ (C M C 、図示しない) をイオン交換水 A Q に分散させて混練してなる流動体である。また、この活物質ペースト 3 1 P に含まれる、正極活物質 3 1 X 、 A B 、 P T F E および C M C の重量比は、前述の通り、正極活物質 3 1 X : A B : P T F E : C M C = 1 0 0 : 1 0 : 3 : 1 である。なお、この活物質ペースト 3 1 P は、 $LiNiO_2$ からなる正極活物質 3 1 X を含むため、強いアルカリ性を示す。

40

【 0 1 1 0 】

また、乾燥炉 2 2 0 では、正極箔 3 2 に塗布された活物質ペースト 3 1 P に向けて、熱風を送ることができる。これにより、正極箔 3 2 に塗布された活物質ペースト 3 1 P は、この乾燥炉 2 2 0 内を移動している間に、徐々に乾燥が進み、乾燥炉 2 2 0 を通過時には、活物質ペースト 3 1 P は全乾燥、即ち、活物質ペースト 3 1 P 内の水分 (イオン交換水

50

A Q) は全て蒸発する。

また、帯状の正極箔 3 2 は、複数の補助ローラ 2 4 0 により、その長手方向 D A に移動する。

【 0 1 1 1 】

この塗工装置 2 0 0 では、まず、巻出し部 2 0 1 に捲回した帯状の正極箔 3 2 を長手方向 D A に移動させ、その正極箔 3 2 の第 1 箔主面 3 2 a に、ダイ 2 1 0 により活物質ペースト 3 1 P を塗布する。その後は、乾燥炉 2 2 0 で正極箔 3 2 と共に活物質ペースト 3 1 P を乾燥させて、第 1 箔主面 3 2 a に未圧縮正極活物質層 (図示しない) を担持させた片面担持電極箔 3 2 K を、巻取り部 2 0 2 に一旦巻き取る。

【 0 1 1 2 】

次に、この塗工装置 2 0 0 を再度用いて、上述の片面担持電極箔 3 2 K において、正極箔 3 2 の第 2 箔主面 3 2 b にも活物質ペースト 3 1 P を塗布する。そして、この活物質ペースト 3 1 P を乾燥炉 2 2 0 で全乾燥させる。かくして、正極箔 3 2 の両箔主面 3 2 a , 3 2 b に未圧縮正極活物質層 (図示しない) を積層配置した、プレス前の正電極板 3 0 B が作製される。

【 0 1 1 3 】

なお、上述したように、水系活物質ペースト 3 1 P 自身が強アルカリとなるため、これを、例えば、アルミ箔に塗布すると、このアルミ箔をなす金属アルミニウムが腐食されて、水素ガスを発生し、内部に空隙を多数含んだ正極活物質層がしやすい。

これに対し、本実施形態 1 の電池 1 の製造方法では、正極箔 3 2 として、炭化タングステン W C からなる耐蝕層 3 4 A , 3 4 B を備えるものを用いたので、上述の水系活物質ペースト 3 1 P を用いても、正極箔 3 2 が腐食せず、空隙の発生を抑制した緻密な正極活物質層 3 1 A , 3 1 B を形成することができる。

【 0 1 1 4 】

次いで、図 1 4 に、電池 1 の正極活物質形成工程のうち、プレス装置 3 0 0 を用いたプレス切断工程を示す。

プレス装置 3 0 0 は、巻出し部 3 0 1 、プレスローラ 3 1 0 、巻取り部 3 0 2 、切断刃 3 3 0 および複数の補助ローラ 3 2 0 を備えている。そして、このプレス装置 3 0 0 では、巻出し部 3 0 1 から上述のプレス前正電極板 3 0 B を、2 つのプレスローラ 3 1 0 の間に通すことで、厚み方向に圧縮された上述の正電極板 3 0 を得ることができる。その後、切断刃 3 3 0 で中央を切断して 2 つに分けた後、2 つの巻取り部 3 0 2 で正電極板 3 0 を巻き取る。

【 0 1 1 5 】

上述のプレス切断工程の後には、作製した正電極板 3 0 を、別途用意した負電極板 4 0 と共にセパレータ 5 0 を介して捲回して発電要素 2 0 とする。さらに、この発電要素 2 0 に正極集電部材 7 1 および負極集電部材 7 2 を溶接し、電池ケース本体 1 1 に挿入し、電解液 6 0 を注入後、封口蓋 1 2 で電池ケース本体 1 1 を溶接で封口する。かくして、電池 1 が完成する (図 1 参照) 。

【 0 1 1 6 】

(変形形態 1)

次に、本発明の変形形態 1 にかかる電池 4 0 1 について、図面を参照しつつ説明する。

本変形形態 1 の電池 4 0 1 では、アルミニウム電極箔の第 1 箔表面及び第 2 箔表面にそれぞれ、三酸化タングステンからなる第 1 耐蝕層及び第 2 耐蝕層を形成している点が前述の実施形態 1 と異なり、それ以外は同様である。

そこで、実施形態 1 と異なる点を中心に説明し、同様の部分の説明は省略または簡略化する。なお、同様の部分については同様の作用効果を生じる。また、同内容のものには同番号を付して説明する。

【 0 1 1 7 】

本変形形態 1 にかかる電池 4 0 1 は、発電要素 4 2 0 及び電解液 6 0 を備える捲回形のリチウムイオン二次電池である。このうち、発電要素 4 2 0 は、帯状の正電極板 4 3 0 及

10

20

30

40

50

び実施形態 1 と同様の負電極板 4 0 が、ポリエチレンからなる帯状のセパレータ 5 0 を介して扁平形状に捲回されてなる（図 1 参照）。

【 0 1 1 8 】

このうち、正電極板 4 3 0 は、図 4 に示すように、長手方向 D A に帯状に延びる正極箔 4 3 2 と、この正極箔 4 3 2 の主面（第 1 箔主面 4 3 2 a , 第 2 箔主面 4 3 2 b ）上にそれぞれ担持された、実施形態 1 と同様の第 1 正極活物質層 3 1 A 及び第 2 正極活物質層 3 1 B とを有している。

【 0 1 1 9 】

正極箔 4 3 2 は、長手方向 D A に帯状に延びる金属アルミニウムからなるアルミ箔 3 3 と、このアルミ箔 3 3 の第 1 箔表面 3 3 a 及び第 2 箔表面 3 3 b 上にそれぞれ担持された、第 1 耐蝕層 4 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 4 3 4 B とを有している（図 5 参照）。この第 1 耐蝕層 4 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 4 3 4 B は、いずれも三酸化タングステン $W O_3$ からなり、厚さ方向 D T の層厚 T W はいずれも 5 n m である。

【 0 1 2 0 】

なお、本変形形態 1 の正極箔 4 3 2 は、前述の実施形態 1 の製造方法と同様にして、除去前アルミ箔 3 3 H の酸化アルミニウム層を除去して、箔表面 3 3 a , 3 3 b に金属アルミニウムを露出したアルミ箔 3 3 を形成し、その箔表面 3 3 a , 3 3 b 上に耐蝕層 3 4 A , 3 4 B が形成してある。このため、正極箔 4 3 2 は、酸化アルミニウム層が介在せず、金属アルミニウムの箔表面 3 3 a , 3 3 b に耐蝕層 4 3 4 A , 4 3 4 B が直接接触している。

【 0 1 2 1 】

ところで、発明者らは、上述の第 1 耐蝕層 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 3 4 B をなす三酸化タングステン $W O_3$ の特性を把握するため、実施形態 1 と同様にしてサイクリックボルタノメトリーによる評価を行った。

具体的には、参照極、対極にそれぞれ金属リチウムを用い、作用極に三酸化タングステン $W O_3$ を用いた。他の条件は実施形態 1 と同様にして行った、このサイクリックボルタノメトリーによる測定を実験例 3 とする。この実験例 3 の測定を 1 0 0 回まで繰り返すを行い、各測定時の実験例 3 の結果を図 1 5 に示す。

【 0 1 2 2 】

前述の実施形態 1 で詳述したが、作用極に金属タングステンを用いた実験例 2 では（図 9 参照）、作用極の電位が約 4 . 0 V より大きくなると、電流密度が急増している。

これに対し、図 1 5 のグラフによれば、作用極に三酸化タングステン $W O_3$ を用いた場合、1 回目及び 2 回目以降の測定では、三酸化タングステン $W O_3$ の電位が約 4 . 0 V を超えても、電流密度はほとんど変化しないで 0 A / c m² に近い値を保つ。これは、三酸化タングステン $W O_3$ からなる作用極は、充放電を繰り返しても電解液に溶解しないことを示している。つまり、三酸化タングステン $W O_3$ は、対 L i イオンなどに高い耐蝕性を有していることを示している。

従って、この三酸化タングステン $W O_3$ をアルミニウム電極箔の耐蝕層に用いた正極箔 4 3 2 は、正電極板 4 3 0 の電位が負電極板 4 0 に対して、4 . 0 V を超えても、電解液 6 0 に溶解しないことが判る。

【 0 1 2 3 】

以上から判るように、本変形形態 1 にかかる正極箔 4 3 2 は、上述の三酸化タングステン $W O_3$ からなる耐蝕層 4 3 4 A , 4 3 4 B を有している。このため、この正極箔 4 3 2 が、L i を含む電解液 6 0 に触れた状態で、正電位とされても、容易に腐食されない耐蝕性の良好な電極箔となる。

【 0 1 2 4 】

しかも、本変形形態 1 の正極箔 4 3 2 は、金属アルミニウムと耐蝕層 4 3 4 A , 4 3 4 B とが直接接触している。このため、アルミ箔表面に酸化アルミニウム層のようなアルミニウム酸化物層が形成されている場合に比して、この正極箔 4 3 2 の箔主面 4 3 2 a , 4 3 2 b （耐蝕層 4 3 4 A , 4 3 4 B 上）に正極活物質層 3 1 A , 3 1 B を形成した場合に

10

20

30

40

50

、これらの間の導電性を良好に保つことができる。即ち、耐蝕層 434A, 434B をなす三酸化タングステン WO_3 は導電性を有しており (導電率 $88 \mu\Omega \cdot cm$)、しかも、この耐蝕層 434A, 434B は、アルミ箔 33 をなす金属アルミニウムと直接接触してなる。

従って、本変形形態 1 の正極箔 432 では、正極活物質層 31A, 31B との間に生じる抵抗が低い正極箔 432 とすることができる。

【0125】

加えて、耐蝕層 434A, 434B により、アルミ箔 32 の腐食が防止されるので、この正極箔 432 に、例えば、溶媒が強アルカリとなる、Li 化合物からなる正極活物質を含む水系の活物質ペースト 31P を塗布して、正極活物質層 31A, 31B を形成したとしても、腐食することなく形成することができる。

また、三酸化タングステン WO_3 は親水性であるので、この耐蝕層 434A, 434B 上に水系の活物質ペースト 31P を塗布した場合でも、はじかれることなく、正極箔 432 (耐蝕層 434A, 434B) 上に濡れて塗工できる。また、正極活物質層 31A, 31B と正極箔 432 との間の密着性を良好にできる。

【0126】

次に、本変形形態 1 にかかる電池 401 の製造方法について、図 12 ~ 14 を参照しつつ説明する。

図 12 に、電池 401 の製造方法のうち、正極箔 32 の除去工程及び耐蝕層形成工程を担う装置 100 の概略図を示す。この装置 100 は、実施形態 1 と同様である。但し、スパッタリング室 114 で用いるターゲットに三酸化タングステン WO_3 を用いる点で実施形態 1 と異なる。

【0127】

即ち、スパッタリング室 114 の室内を $3 \times 10^{-3} Pa$ にして、この室内にアルゴンガスを $11.5 sccm$ ($sccm: 1.013 Pa$ 、25 において単位分あたりに流れる流量 (cc)) の流量で流しアルゴン雰囲気とする。アルミ箔 33 を第 4 電極 132 に接触させて、第 3 電極 131 と第 4 電極 132 との間に直流電力を与え ($200 W$)、ターゲット 133S から三酸化タングステン WO_3 を放出させる。かくして、三酸化タングステン WO_3 からなる第 1 耐蝕層 434A をアルミ箔 33 の第 1 箔表面 33a に形成させる。

この後、この装置 100 を再度用いて、同様の工程を繰り返して本変形形態 1 の正極箔 432 を作製する。そして、この耐蝕層形成工程後は、実施形態 1 と同様にして (図 13, 14 参照)、本変形形態 1 の電池 401 が完成する (図 1 参照)。

【0128】

(変形形態 2)

次に、本発明の変形形態 2 にかかる電池 501 について、図面を参照しつつ説明する。

なお、本変形形態 2 の電池 501 では、正電極板の正極活物質層上にダイヤモンドライクカーボン被膜を形成されている点が前述の実施形態 1 と異なり、それ以外は同様である。

そこで、実施形態 1 と異なる点を中心に説明し、同様の部分の説明は省略または簡略化する。なお、同様の部分については同様の作用効果を生じる。また、同内容のものには同番号を付して説明する。

【0129】

本変形形態 2 にかかる電池 501 は、発電要素 520 及び電解液 60 を備える捲回形のリチウムイオン二次電池である。このうち、発電要素 520 は、帯状の正電極板 530 及び負電極板 40 が、ポリエチレンからなる帯状のセパレータ 50 を介して扁平形状に捲回されてなる (図 1 参照)。

【0130】

このうち、正電極板 530 は、図 4 に示すように、長手方向 DA に帯状に延びる DLC 被覆正極箔 532 と、この DLC 被覆正極箔 532 の箔主面 532a, 532b 上にそれ

10

20

30

40

50

ぞれ形成された、実施形態 1 と同様の第 1 正極活物質層 3 1 A 及び第 2 正極活物質層 3 1 B とを有している。

【0131】

DLC 被覆正極箔 5 3 2 は、実施形態 1 と同様の、アルミ箔 3 3、第 1 耐蝕層 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 3 4 B の他に、これら第 1 耐蝕層 3 4 A 及び第 2 耐蝕層 3 4 B 上を被覆する、ダイヤモンドライクカーボンからなる第 1 DLC 被膜 5 3 5 A 及び第 2 DLC 被膜 5 3 5 B を有している（図 5 参照）。

この第 1 DLC 被膜 5 3 5 A 及び第 2 DLC 被膜 5 3 5 B は、厚さ方向 DT の膜厚 TD はいずれも 50 nm 以下、具体的には 1 nm である。なお、この DLC 被膜 5 3 5 A、5 3 5 B をなすダイヤモンドライクカーボンは、後述する DLC 形成工程により形成される、主として炭素からなる SP2、SP3 結合を有する硬質被膜であり、高い耐蝕性を有している。

10

【0132】

このため、本変形形態 2 の DLC 被覆正極箔 5 3 2 は、そのアルミ箔 3 3 が、実施形態 1 の正極箔 3 2 よりも、電解液 6 0 あるいは活物質ペースト 3 1 P に腐食されるのを確実に抑制できる。

ところで、アルミ箔 3 3 をなす金属アルミニウム上に、酸化アルミニウム層を介さずに DLC 被膜を直接形成するのは、密着性が低くなるために形成困難である。これに対し、本変形形態 2 では、炭化タングステン WC からなる耐蝕層 3 4 A、3 4 B を介することで、アルミ箔 3 3 に強固に被着した DLC 被膜 5 3 5 A、5 3 5 B を形成でき、耐蝕性を確実に維持できる DLC 被覆正極箔 5 3 2 とすることができる。

20

従って、この DLC 被膜正極箔 5 3 2 を用いた正電極板 5 3 0 では、正極活物質層 3 1 A、3 1 B が DLC 被膜正極箔 5 3 2 から脱落することなく、安定に正極活物質層 3 1 A、3 1 B を担持した正電極板とすることができる。

さらに、本変形形態 2 の DLC 被覆正極箔 5 3 2 は、層厚が 0.5 ~ 50 nm の範囲内の 1 nm で形成しているので、形成容易で、この DLC 被膜 5 3 5 A、5 3 5 B を形成したことによる応力の影響（例えば、しわの発生等）も無く、安価な電池用電極箔とすることができる。

【0133】

次に、本変形形態 2 にかかる電池 5 0 1 の製造方法について、図 1 2 ~ 1 4 及び図 1 7 を参照しつつ説明する。

30

まず、前述の実施形態 1 と同様にして、除去前アルミ箔 3 3 H の酸化アルミニウム層を、プラズマエッチングにより除去し、箔表面 3 3 a、3 3 b に金属アルミニウムを露出したアルミ箔 3 3 を形成し、引き続きスパッタリングによりそのアルミ箔 3 3 に耐蝕層 3 4 A、3 4 B を形成する（図 1 2 参照）。これにより、アルミ箔 3 3 の箔表面 3 3 a、3 3 b に耐蝕層 3 4 A、3 4 B を担持してなる正極箔 3 2 ができあがる。

【0134】

次いで、正極箔 3 2 に DLC 被膜 5 3 5 A、5 3 5 B を形成する DLC 形成工程について説明する。この DLC 形成工程では、図 1 7 に示す二極スパッタ装置 6 0 0 を用いる。この二極スパッタ装置 6 0 0 は、真空容器 6 2 0 内に、正極箔 3 2 の巻出し部 6 0 1、巻取り部 6 0 2、ターゲット 6 1 0、陽極端子 6 3 1、陰極端子 6 3 2、電源装置 6 5 0、複数の補助ローラ 6 4 0、及び導通補助ローラ 6 4 0 N を備えている。

40

【0135】

このうち、真空容器 6 2 0 は、図示しない真空ポンプにより容器内を空気を排気することができる。その後、この真空容器 6 2 0 内にはアルゴンガスを少量充填する。

また、正極箔 3 2 は、真空装置 6 2 0 内で巻出し部 6 0 1 から巻き出され、複数の補助ローラ 6 4 0 及び導通補助ローラ 6 4 0 N により長手方向 DA に移動し、巻取り部 6 0 2 で巻き取られる。このうち、導通補助ローラ 6 4 0 N は金属からなり、正極箔 3 2 と導通可能とされている。この導通補助ローラ 6 4 0 N には、電源装置 6 5 0 の正極端子 6 3 1 が電氣的に接続してあるため、電源装置 6 5 0 を用いて電圧を印加すれば、正極箔 3 2 全

50

体が正電位となる。

【0136】

この二極スパッタ装置600において、電源装置650を用いて電圧を印加する。すると、正極箔32は正電荷に、黒鉛からなるターゲット610は負電荷にそれぞれ帯電し、正極箔32の第1箔主面32a（あるいは第2箔主面32b）上には、炭素原子CAが堆積して、第1DLC被膜535A（あるいは第2DLC被膜535B）が形成される。

【0137】

正極箔32の第1箔表面32a（あるいは第2箔主面32b）に第1DLC被膜535A（あるいは第2DLC被膜535B）が形成された後、正極箔32の第2箔主面32bにも同様に第2DLC被膜535Bを形成する。かくして、正極箔32の両箔表面32a、32bに第1DLC被膜535A、535Bを積層配置した、DLC被覆正極箔532ができてあがる。

このDLC形成工程後は、前述の実施形態1と同様にして（図13、14参照）、本変形形態2の電池501が完成する（図1参照）。

なお、本変形形態2では、正極箔32を形成した後に、第1、第2DLC被膜535A、535Bを別途形成した。しかし、アルミ箔33の第1箔表面33aに第1耐蝕層34Aを形成した後、引き続き減圧を保ったまま、上述の二極スパッタ装置600と同様の装置で、第1DLC被膜535Aを形成し、その後、アルミ箔33の第2箔表面33bに第2耐蝕層34Bを形成した後、これに続いて減圧したまま、第2DLC被膜535Bを形成しても良い。

【0138】

（実施形態2）

本実施形態2にかかる車両700は、前述した電池1、401、501を複数含むバッテリーパック710を搭載したものである。具体的には、図18に示すように、車両700は、エンジン740、フロントモータ720およびリアモータ730を併用して駆動するハイブリッド自動車である。この車両700は、車体790、エンジン740、これに取り付けられたフロントモータ720、リアモータ730、ケーブル750、インバータ760、及び、矩形箱形状のバッテリーパック710を有している。このうちバッテリーパック710は、前述した電池1、401、501を複数、矩形箱形状のバッテリーケース711の内部に収容してなる。

【0139】

このため、本実施形態2にかかる車両700では、前述の電池1、401、501を搭載しているので、良好な走行特性、安定した性能の車両とすることができる。

【0140】

（実施形態3）

また、本実施形態3のハンマードリル800は、前述した電池1、401、501を含むバッテリーパック810を搭載したものであり、図19に示すように、バッテリーパック810、本体820を有する電池搭載機器である。なお、バッテリーパック810はハンマードリル800の本体820のうち底部821に可能に収容されている。

【0141】

このため、本実施形態3にかかるハンマードリル800では、前述の電池1、401、501を搭載しているので、良好な使用特性、安定した性能の電池搭載機器とすることができる。

【0142】

以上において、本発明を実施形態1、2、3及び変形形態1、2に即して説明したが、本発明は上記した実施形態等に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。

例えば、実施形態1等では、電池の電池ケースを矩形形状の収容容器としたが、例えば、円筒形状や、ラミネート形状の収容容器としても良い。また、実施形態1及び変形形態1では、電池用電極箔の耐蝕層を炭化タングステンWCあるいは三酸化タングステンWO

10

20

30

40

50

からなるものとした。しかし、例えば、タングステン炭化物として WC のほか W_3C 等のタングステン炭化物、 TaC 等のタンタル炭化物、 HfC 等のハフニウム炭化物、 Nb_2C 、 NbC 等のニオブ炭化物、或いは、 VC 等のバナジウム炭化物からなるものとしても良い。また、例えば、 WO_3 のほか W_2O_3 等のタングステン酸化物、 TaO_2 等のタンタル酸化物、 HfO_2 等のハフニウム酸化物、 NbO 、 Nb_2O_5 等のニオブ酸化物、或いは、 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 等のバナジウム酸化物からなるものとしても良い。

【0143】

また、実施形態1等では、電池用電極箔の作製において、プラズマエッチングによって除去前アルミ箔33Hの酸化アルミニウム層を除去したが、例えば、スパッタイオンビームエッチングを用いて酸化アルミニウム層を除去しても良い。なお、この場合、イオンに不活性ガスを用いて、スパッタによる物理的エッチングを行う手法が挙げられる。

また、電池用電極箔の作製において、スパッタリングによって耐蝕層を形成したが、例えば、スパッタリングの他の、真空蒸着、イオンプレーティングなどの物理蒸着(PVD)法や、CVD等の化学蒸着法(気相成長法)としても良い。

【0144】

また、実施形態1等では、 $LiNiO_2$ を有する正極活物質31Xとしたが、例えば、 $LiNiO_2$ 以外の、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物としても良い。

さらに、実施形態1等では、電解液60の溶質に $LiClO_4$ を用いたが、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 等でも良い。

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図1】実施形態1，変形形態1，変形形態2にかかる電池の斜視図である。

【図2】実施形態1，変形形態1，変形形態2にかかる電池の断面図である。

【図3】実施形態1の負電極板の斜視図である。

【図4】実施形態1，変形形態1，変形形態2の正電極板の斜視図である。

【図5】実施形態1，変形形態1の正電極板の拡大端面図(図4のA部)である。

【図6】容量密度と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図7】容量密度と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図8】サイクリックボルタンメトリーによる、電位と電流密度を示すグラフである。

【図9】サイクリックボルタンメトリーによる、電位と電流密度を示すグラフである。

【図10】正極箔同士の間抵抗値測定を示す説明図である。

【図11】正極箔同士の間抵抗値測定による、耐蝕層の層厚と正極箔同士の間抵抗値との関係を示すグラフである。

【図12】実施形態1，変形形態1，変形形態2の除去工程及び耐蝕層形成工程の説明図である。

【図13】実施形態1，変形形態1，変形形態2の正極活物質形成工程の説明図である。

【図14】実施形態1，変形形態1，変形形態2の正極活物質形成工程の説明図である。

【図15】サイクリックボルタンメトリーによる、電位と電流密度を示すグラフである。

【図16】変形形態2の正電極板の拡大端面図(図4のA部)である。

【図17】変形形態2の正極活物質形成工程の説明図である。

【図18】実施形態2にかかる車両の説明図である。

【図19】実施形態3にかかるハンマードリルの説明図である。

【符号の説明】

【0146】

1，401，501 電池

20，420，520 発電要素

30，430，530 正電極板

31A 第1正極活物質層(正極活物質層)

31B 第2正極活物質層(正極活物質層)

10

20

30

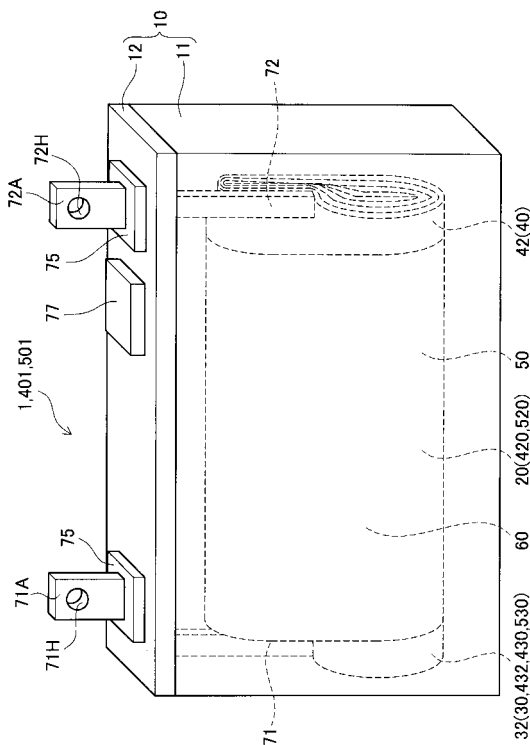
40

50

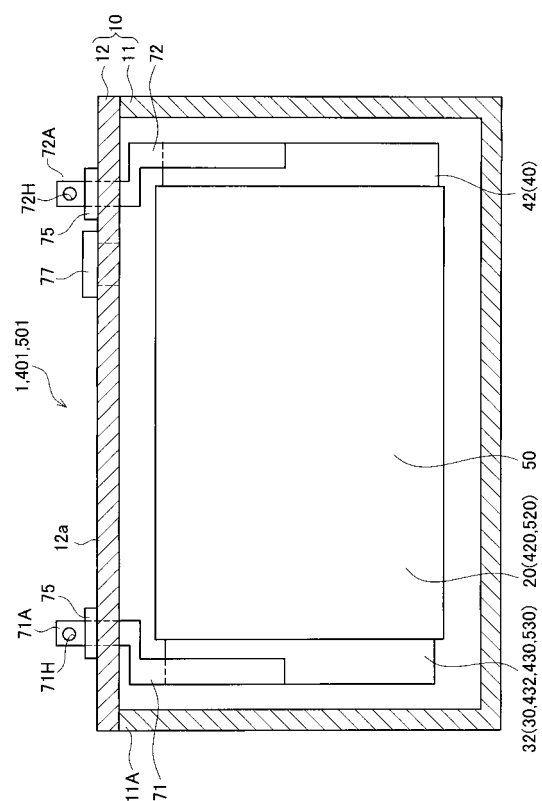
- 3 1 P 活物質ペースト（水系活物質ペースト）
 3 1 X 正極活物質
 3 2 , 4 3 2 , 5 3 2 正極箔（電池用電極箔）
 3 3 アルミ箔（アルミニウム電極箔）
 3 3 a 第 1 箔表面（（アルミニウム電極箔の）表面）
 3 3 b 第 2 箔表面（（アルミニウム電極箔の）表面）
 3 3 H 除去前アルミ箔（アルミニウム箔）
 3 4 A , 4 3 4 A 第 1 耐蝕層（耐蝕層）
 3 4 B , 4 3 4 B 第 2 耐蝕層（耐蝕層）
 6 0 電解液
 5 3 2 D L C 被覆正極箔（電池用電極箔）
 5 3 5 A 第 1 D L C 被膜（ダイヤモンドライクカーボン被膜）
 5 3 5 B 第 2 D L C 被膜（ダイヤモンドライクカーボン被膜）
 7 0 0 車両
 8 0 0 ハンマードリル（電池搭載機器）
 A Q イオン交換水（水）
 T D 膜厚（（ダイヤモンドライクカーボン被膜の）厚み）
 T W 層厚（（耐蝕層の）厚み）

10

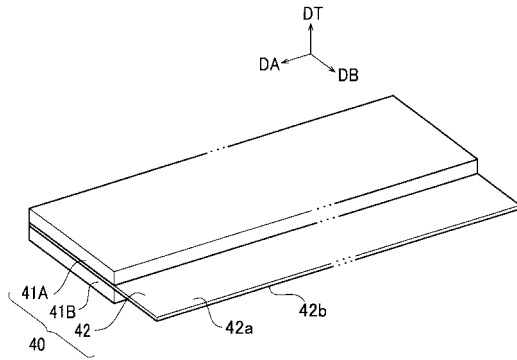
【図 1】



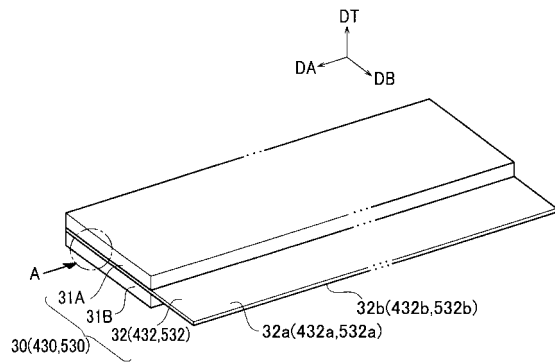
【図 2】



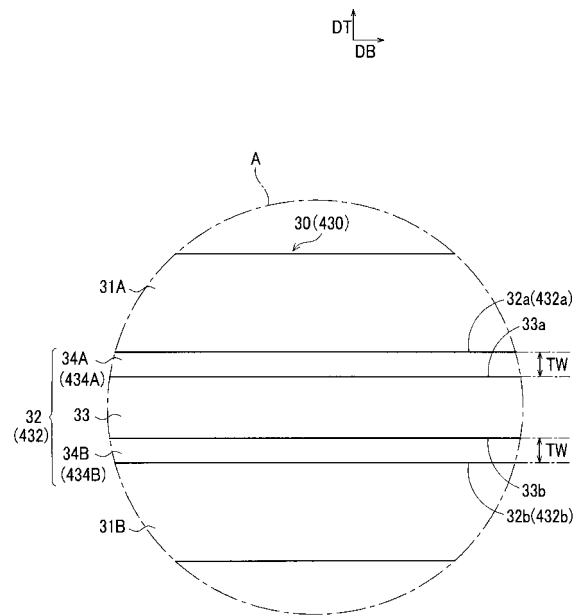
【図 3】



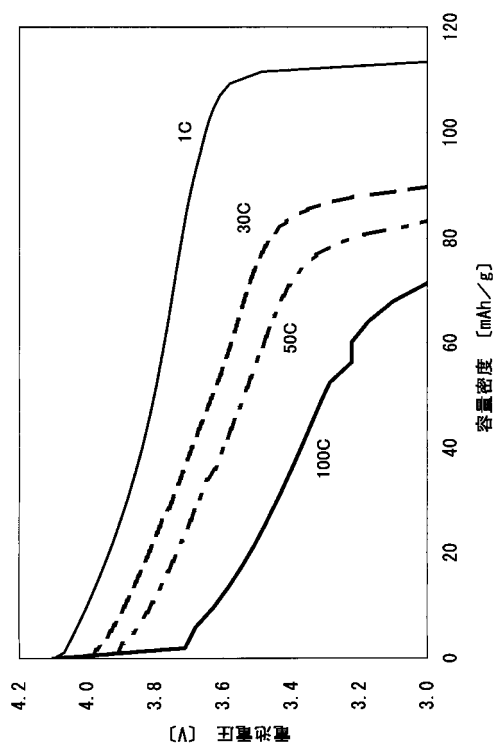
【図 4】



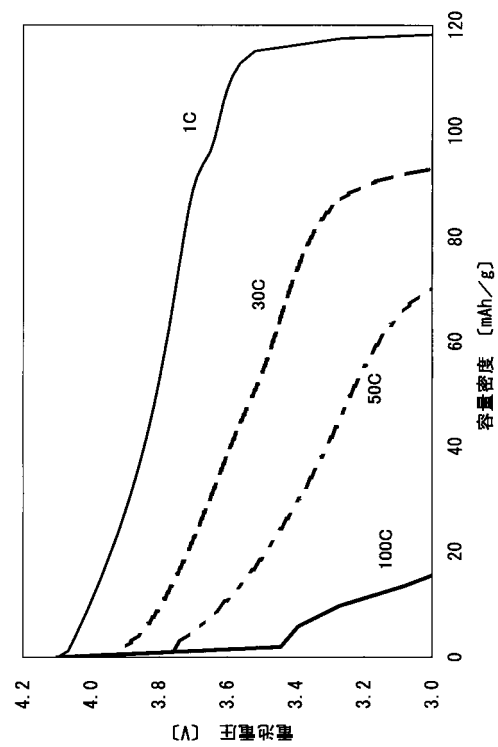
【図 5】



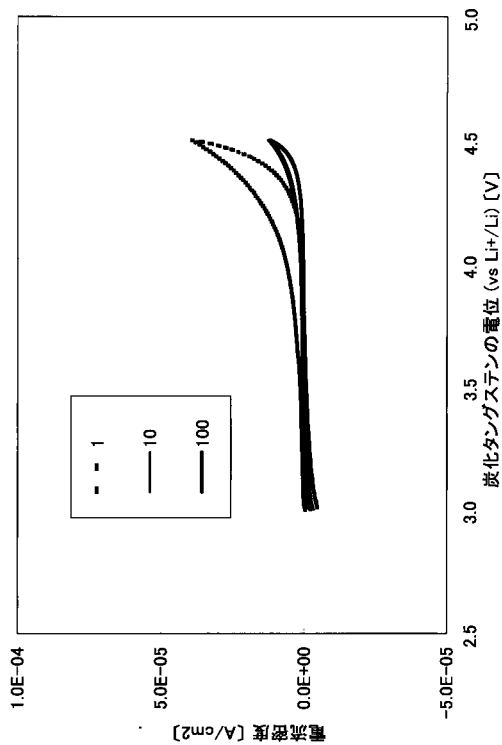
【図 6】



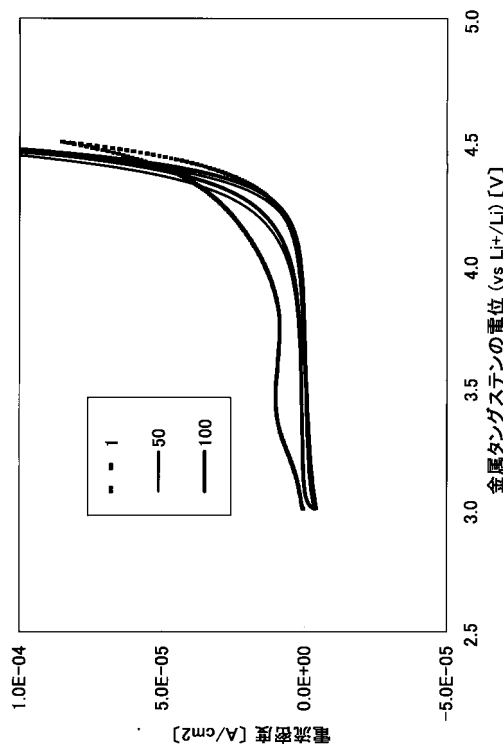
【図 7】



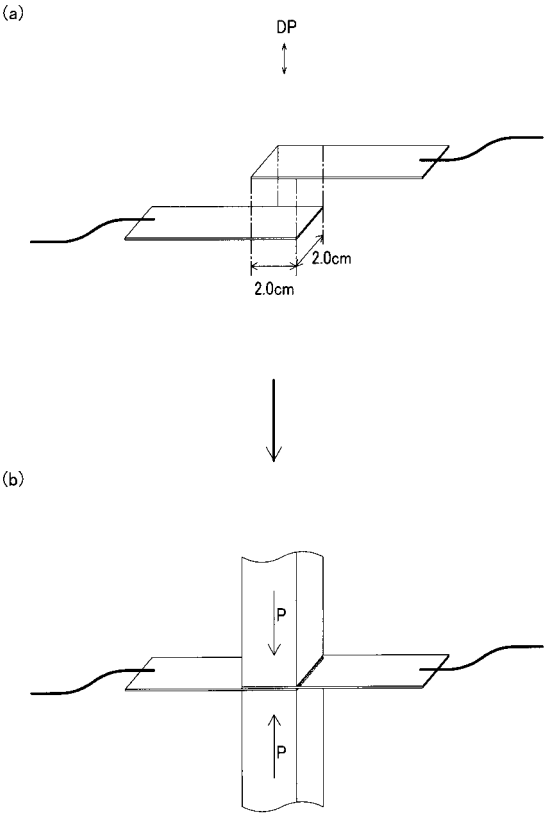
【 図 8 】



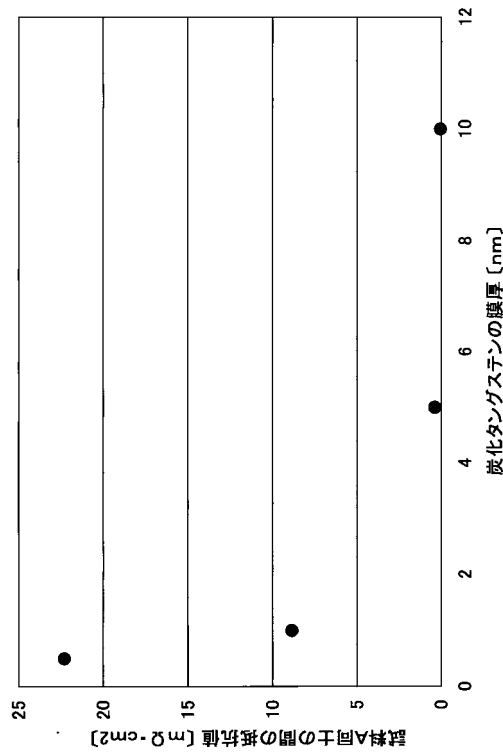
【 図 9 】



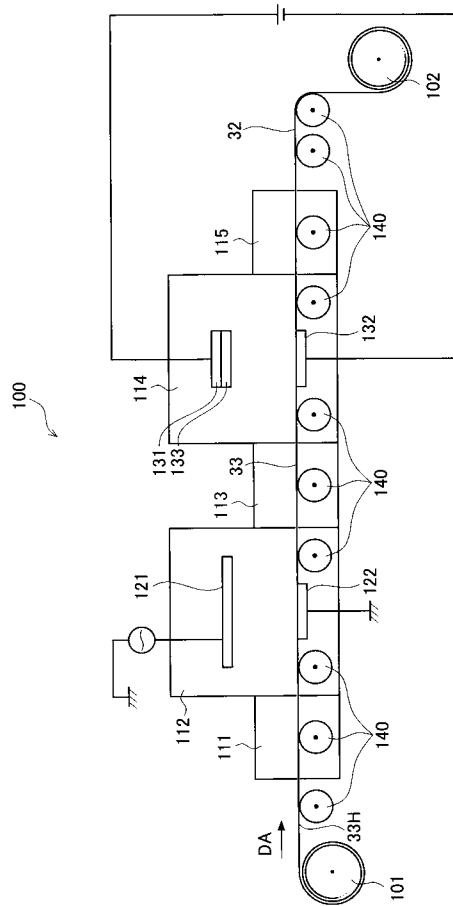
【 図 1 0 】



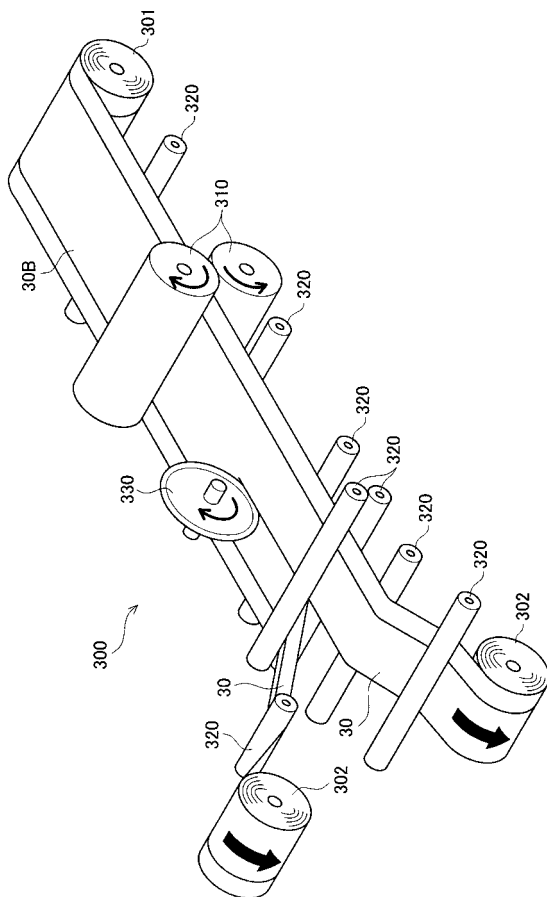
【 図 1 1 】



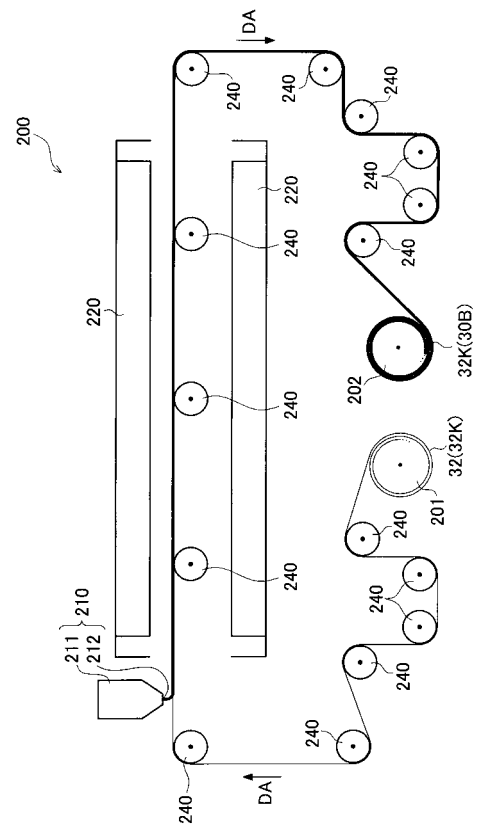
【図 1 2】



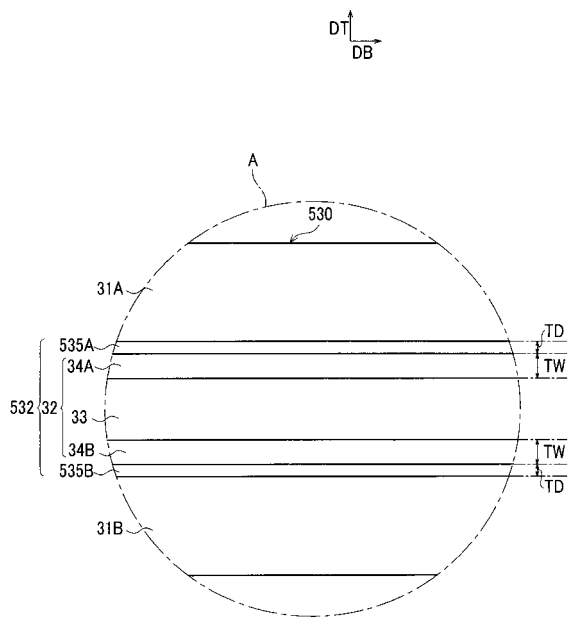
【図 1 4】



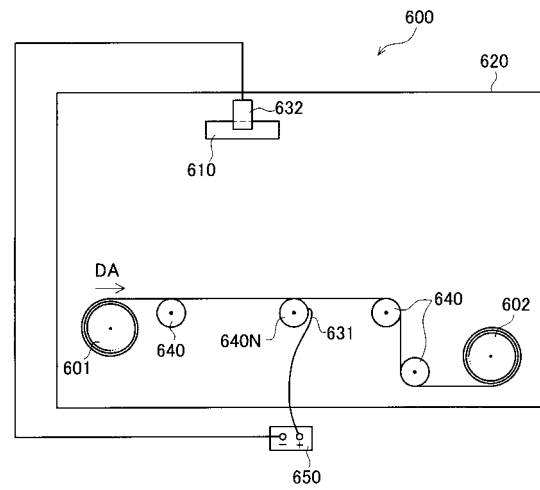
【図 1 3】



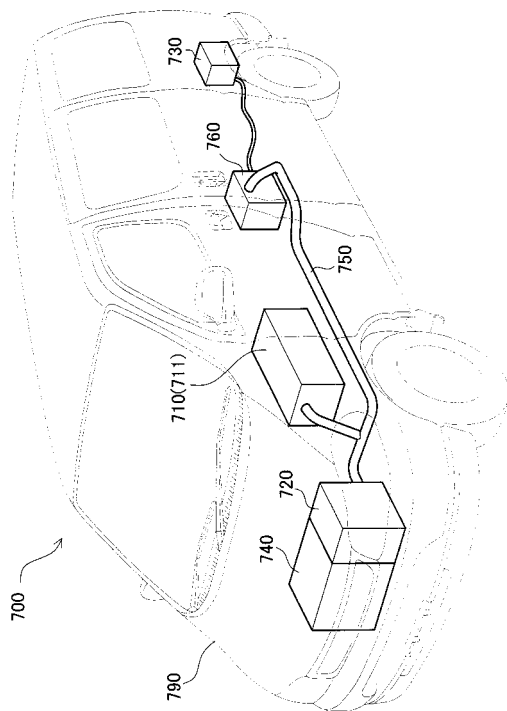
【図 16】



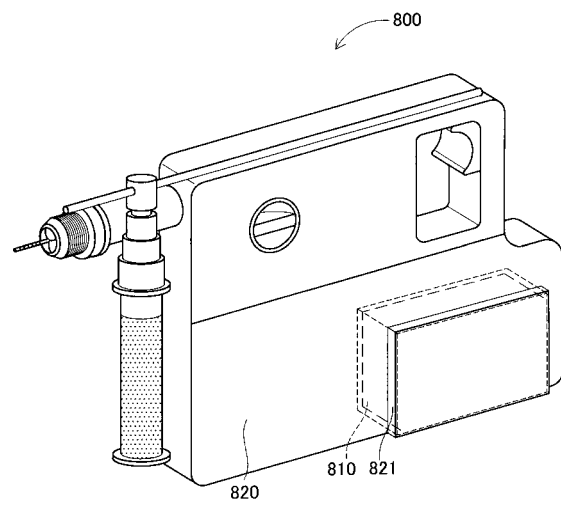
【図 17】



【図 18】



【図 19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/64 (2006.01) H 0 1 M 4/64 A

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07
BJ02 BJ14 CJ12 CJ24 CJ28 DJ07 EJ01 EJ03 EJ04 EJ05
HJ04 HJ12
5H050 AA07 AA12 AA19 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB08 DA02
DA08 DA09 EA01 EA08 EA12 FA05 FA18 GA12 GA24 GA27
HA04 HA12