

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7122632号

(P7122632)

(45)発行日 令和4年8月22日(2022.8.22)

(24)登録日 令和4年8月12日(2022.8.12)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/131
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052

請求項の数 10 (全15頁)

(21)出願番号 特願2019-543434(P2019-543434)
 (86)(22)出願日 平成30年7月2日(2018.7.2)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2018/024995
 (87)国際公開番号 WO2019/058702
 (87)国際公開日 平成31年3月28日(2019.3.28)
 審査請求日 令和3年3月5日(2021.3.5)
 (31)優先権主張番号 特願2017-184131(P2017-184131)
 (32)優先日 平成29年9月25日(2017.9.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 314012076
 パナソニックIPマネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74)代理人 110002745弁理士法人河崎特許事務所
 (72)発明者 川田 浩史
 大阪府門真市大字門真1006番地 パ
 ナソニック株式会社内
 (72)発明者 福井 厚史
 大阪府門真市大字門真1006番地 パ
 ナソニック株式会社内
 審査官 藤原 敬士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池用正極および二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体と、前記正極集電体の表面に設けられた正極活物質層と、リチウムイオン透過性を有する第1の被膜と、を備え、

前記第1の被膜は、 $Li_xM^1O_y$ ($0.5 < x < 4$ 、 $1 < y < 6$)で表されるリチウムイオン透過性の酸化物Xと、フッ素を含む化合物Yとを含み、前記正極活物質層の表面の少なくとも一部を被覆するとともに前記正極集電体の表面を部分的に被覆しており、

化合物Yは、金属元素 M^2 とフッ素元素との結合を含み、

M^1 はB、Al、Si、P、S、Ti、V、Zr、Nb、Ta、およびLaよりなる群から選択される少なくとも1種であり、 M^2 はLi、Na、Al、Mg、およびCaよりなる群から選択される少なくとも1種である、二次電池用正極。

10

【請求項2】

前記酸化物Xが、 Li_xPO_y ($1 < x < 3$ 、 $3 < y < 4$)および Li_xSiO_y ($2 < x < 4$ 、 $3 < y < 4$)から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の二次電池用正極。

【請求項3】

前記化合物Yが、 LiF を含む、請求項1または2に記載の二次電池用正極。

【請求項4】

前記正極活物質層が、 $Li_aNi_bM^{31-b}O_2$ ($0 < a < 1.2$ 、 $0.85 < b < 1$)を含み、

20

M³はMn、Co、およびAlよりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

【請求項5】

前記第1の被膜が窒素を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

【請求項6】

前記正極活物質層が、正極活物質粒子、および、バインダーを含み、

前記第1の被膜が、前記バインダーの表面を部分的に被覆している、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用正極。

【請求項7】

前記正極活物質粒子と前記バインダーとの接着界面に、前記第1の被膜が介在しない領域を有する、請求項6に記載の二次電池用正極。

10

【請求項8】

前記正極活物質粒子と前記正極集電体との接触界面、または、互いに隣接する前記正極活物質粒子どうしの接触界面に、前記第1の被膜が介在しない領域を有する、請求項6または7に記載の二次電池用正極。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用正極と、負極と、リチウムイオン伝導性の電解質とを含む、二次電池。

【請求項10】

前記負極が、負極集電体と、前記負極集電体の表面に設けられた負極活物質層と、リチウムイオン透過性を有する第2の被膜と、を備え、

20

前記第2の被膜が、前記酸化物Xを含み、前記負極活物質層の表面の少なくとも一部を被覆するとともに前記負極集電体の表面を部分的に被覆している、請求項9に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用正極の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

30

リチウムイオン電池に代表される非水電解質二次電池の正極活物質の表面では、充放電に伴って、非水溶媒とリチウム塩を含む非水電解質の一部が不可逆的に反応する。特許文献1には、正極側での副反応抑制について、ゾルゲル法を用いて、リチウムイオン伝導性ガラスで正極を被覆する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2003-173770号公報

【発明の概要】

【0004】

40

近年、二次電池に対しては、副反応を抑制することにより所望の電池特性を維持し、かつ所望の電池特性を損なうことなく短絡発生時の安全性を高めることが求められている。そこで、本開示は、所望の電池特性を損なうことなく、電池の安全性を高めた二次電池を提供するための正極の提供を、主な目的とする。

【0005】

本開示の一側面は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に設けられた正極活物質層と、リチウムイオン透過性を有する第1の被膜と、を備え、

前記第1の被膜は、 $Li_xM^1O_y$ ($0.5 < x < 4$ 、 $1 < y < 6$) で表されるリチウムイオン透過性の酸化物Xと、フッ素を含む化合物Yとを含み、前記正極活物質層の表面の少なくとも一部を被覆するとともに前記正極集電体の表面を部分的に被覆しており、

50

化合物 Y は、金属元素 M² とフッ素元素との結合を含み、M¹ は B、Al、Si、P、S、Ti、V、Zr、Nb、Ta、および La よりなる群から選択される少なくとも 1 種であり、M² は Li、Na、Al、Mg、および Ca よりなる群から選択される少なくとも 1 種である、二次電池用正極に関する。

【0006】

本開示の他の側面は、上記正極と、負極と、リチウムイオン伝導性の電解質を含む、二次電池に関する。

【0007】

本開示の更に他の側面は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に設けられた正極活物質層と、を備える正極前駆体を準備する工程と、リチウムイオン透過性を有する第 1 の被膜で、前記正極活物質層の表面の少なくとも一部を被覆するとともに前記正極集電体の表面を部分的に被覆する工程と、を有し、

10

前記第 1 の被膜が、前記第 1 の被膜の原料を含む 200 以下の雰囲気、前記正極前駆体を暴露することにより形成される、二次電池用正極の製造方法に関する。

【0008】

本開示の二次電池用正極によれば、所望の電池特性を損なうことなく、電池安全性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明の一実施形態に係る二次電池の一部を切り欠いた斜視図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の実施形態に係る二次電池用正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に設けられた正極活物質層と、リチウムイオン透過性を有する第 1 の被膜と、を備える。第 1 の被膜は、 $Li_xM^1O_y$ ($0.5 < x < 4$ 、 $1 < y < 6$) で表されるリチウムイオン透過性の酸化物 X と、フッ素を含む化合物 Y とを含む。第 1 の被膜は、正極活物質層の表面の少なくとも一部を被覆するとともに正極集電体の表面を部分的に被覆している。化合物 Y が、金属元素 M² とフッ素元素の結合を含み、M¹ は B、Al、Si、P、S、Ti、V、Zr、Nb、Ta、La よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。M² は Li、Na、Al、Mg、Ca よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。

30

【0011】

リチウムイオン透過性を持つ酸化物 X およびフッ素を含む化合物 Y で正極活物質層の表面を均一に被覆することにより、正極活物質層の表面の電解質の分解の起点となる部位を被覆することができる。これにより、副反応を抑制し、電池特性を損なうことなく電池安全性を高めることが可能である。

【0012】

正極活物質層の表面とは、セパレータを介して負極と対向する側の正極活物質層の表面に限られず、正極活物質層の表面には、多孔質な正極活物質層内の空隙の内壁も含まれる。正極活物質層の表面を被覆する第 1 の被膜は、正極活物質層内の空隙の内部にまで侵入し、内壁を被覆していることが好ましい。

40

【0013】

正極活物質層が形成された後に第 1 の被膜を形成する場合、第 1 の被膜は、正極集電体の表面を部分的に被覆することができる。正極集電体の表面は、微視的に見ると、完全に正極活物質やバインダーで覆われているわけではなく、微小な露出表面を有している。また、正極集電体の切断端面やリード取り付け部が露出している場合もある。そのような露出表面を第 1 の被膜で被覆することで、正極集電体の表面を起点とする電解質の分解も抑制される。

【0014】

正極活物質層が、正極活物質、バインダー（結着剤）などを含む混合物（合剤）である場合、正極活物質層の表面を被覆する第 1 の被膜は、正極活物質粒子とバインダーとが混

50

合され、正極活物質層が形成された後に、正極活物質層の表面に対して形成される。よって、正極活物質粒子に対して予め第1の被膜を形成する場合とは異なり、正極活物質粒子とバインダーとの接着界面には、第1の被膜が介在しない領域が存在し得る。同様に、正極活物質粒子と正極集電体との接触界面にも第1の被膜が介在しない領域が存在し得る。更に、互いに隣接する正極活物質粒子どうしの接触界面にも第1の被膜が介在しない領域が存在し得る。

【0015】

正極活物質層が形成された後に第1の被膜を形成する場合には、第1の被膜は、バインダーの表面を部分的に被覆することができる。正極活物質層が導電剤を含む場合、第1の被膜は、導電剤の表面を部分的に被覆することができる。これにより、バインダーや導電剤を起点とする電解質の分解も抑制される。

10

【0016】

バインダーの表面を第1の被膜で被覆するためには、バインダーの耐熱温度よりも低い温度で第1の被膜を生成させる必要がある。バインダーの耐熱温度は、バインダーの種類によって相違するが、第1の被膜を生成させる温度の目安としては、200 以下が好ましく、より好ましくは120 以下である。

【0017】

第1の被膜は、リチウムイオン透過性を有する酸化物Xと、フッ素を含む化合物Yとを含む。フッ素を含む化合物Yを含むことによって、化学的に安定な被膜を形成することができる。酸化物Xを構成する元素M¹は、B、Al、Si、P、S、Ti、V、Zr、Nb、Ta、およびLaよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。P、SiおよびBよりなる群から選択された少なくとも1種が、原料が安価である点でより好ましい。元素M¹は、少なくともPを含むことがさらに好ましい。

20

【0018】

化合物Yは、金属元素M²とフッ素元素との結合を含むものであれば特に限定されないが、M²は、Li、Na、Al、Mg、およびCaよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。中でも、M²がLiを含み、化合物YがLiFを含んでいることがより好ましい。

【0019】

組成式Li_xM¹O_yで表される酸化物Xは、イオン結合性を有するO-Li結合を含み、Oサイトを介してリチウムイオンがホッピングすることでリチウムイオン透過性を発現する。酸化物Xは、ポリオキシメタレート化合物であることが、安定性の点で好ましい。なお、xおよびyの範囲は、例えば0.5 < x < 4、1 < y < 6が好ましい。

30

【0020】

ポリオキシメタレート化合物としては、Li₃PO₄、Li₄SiO₄、Li₂Si₂O₅、Li₂SiO₃、Li₃BO₃、Li₃VO₄、Li₃NbO₄、LiZr₂(PO₄)、LiTaO₃、Li₄Ti₅O₁₂、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li₅La₃Ta₂O₁₂、Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃、Li₉SiAlO₈、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃などを、1種または任意の組み合わせで用いることができる。酸化物Xの組成としては、少なくともLi₃PO₄を含むことがより好ましく、質量比で80%以上95%以下のLi₃PO₄と5%以上20%以下のリチウムシリケートを含むことも好ましい。リチウムシリケートとしては、Li₄SiO₄、Li₂Si₂O₅、Li₂SiO₃を挙げることができる。酸化物Xにリチウムシリケートを含むことにより、第1の被膜の緻密性を向上し得る。

40

【0021】

なお、これらのポリオキシメタレート化合物において、リチウムおよび酸素の組成比は化学量論組成と一致する必要はない。むしろ、酸化物Xの酸素組成比は化学量論組成より小さいほうが、酸素欠陥の存在によりリチウムイオン透過性が発現しやすい。具体的に、酸化物Xがリン酸リチウムの場合、Li_xPO_y (1 < x < 3、3 < y < 4) がより好ましく、酸化物Xがケイ酸リチウムの場合、Li_xSiO_y (2 < x < 4、3 < y < 4) がより好ましい。

50

【 0 0 2 2 】

第1の被膜による被膜形成は、例えば、原子層堆積（ALD）法を用いて行うことができる。ALD法では、酸化物Xの原料ガスを反応室に供給して酸化物Xの成膜を行い、化合物Yの原料ガスを反応室に供給して化合物Yの成膜を行う。このとき、酸化物Xの原料ガスと化合物Yの原料ガスとを同時に反応室に供給することで、同一の原子層内で酸化物Xと化合物Yとが混在した第1の被膜を形成することも可能である。あるいは、酸化物Xの原料ガスと化合物Yの原料ガスとを順次反応室に供給して、酸化物Xの膜の上に化合物Yの膜を成膜し、第1の被膜を形成しても構わない。第1の被膜の膜厚は、0.5 nm程度以上であれば、副反応抑制効果を得ることができる。

【 0 0 2 3 】

10

なお、酸化物XをALD法で成膜する場合、リチウムイオン供給源に窒素原子が含まれることにより、第1の被膜が窒素原子を含むことがあり得る。第1の被膜は、酸化物X中に窒素を含むことによって伝導度が高くなり、第1の被膜が厚くなってもリチウムイオン透過性を維持でき、電池特性が低下しにくい。

【 0 0 2 4 】

以下、捲回型電極群または積層型電極群を構成するシート状正極の一例について更に説明する。

【 0 0 2 5 】

（正極）

シート状正極は、シート状の正極集電体と、正極集電体の表面に設けられた正極活物質層と、正極活物質層の表面に形成された第1の被膜とを具備する。正極活物質層は、正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

20

【 0 0 2 6 】

（正極集電体）

正極集電体としては、金属箔、金属シートなどが例示できる。正極集電体の材料には、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどを用いることができる。正極集電体の厚さは、例えば3～50 μmの範囲から選択できる。

【 0 0 2 7 】

（正極活物質層）

正極活物質層が、正極活物質粒子を含む混合物（合剤）である場合について説明する。正極活物質層は、必須成分として正極活物質およびバインダーを含み、任意成分として導電剤を含んでもよい。正極活物質層に含まれるバインダー量は、正極活物質100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。正極活物質層の厚さは、例えば10～100 μmである。

30

【 0 0 2 8 】

正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。遷移金属元素としては、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Crなどを挙げることができる。中でも、Mn、Co、Niなどが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、LiとNiと他の金属とを含むリチウムニッケル複合酸化物であることがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

40

リチウムニッケル複合酸化物は、例えば、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}^3_{1-b}\text{O}_2$ （ M^3 は、Mn、CoおよびAlよりなる群から選択された少なくとも1種であり、 $0 < a \leq 1.2$ であり、 $0.3 \leq b \leq 1$ である。）が挙げられる。高容量化の観点から、 $0.85 \leq b \leq 1$ を満たすことがより好ましい。結晶構造の安定性の観点からは、 M^3 としてCoおよびAlを含む $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ （ $0 < a \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.15$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b + c + d = 1$ ）がさらに好ましい。

【 0 0 3 0 】

リチウムニッケル複合酸化物の具体例としては、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 等）、リチウム - ニッケル - マン

50

ガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等)、リチウム - ニッケル - コバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等)、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) 等が挙げられる。

【0031】

正極活物質層への正極活物質の充填性を高める観点から、正極活物質粒子の平均粒径 (D_{50}) は、正極活物質層の厚さに対して、十分に小さいことが望ましい。正極活物質粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、平均粒径 (D_{50}) とは、体積基準の粒度分布における累積体積が 50% となるメジアン径を意味する。平均粒径は、例えばレーザ回折 / 散乱式の粒度分布測定装置を用いて測定される。

10

【0032】

バインダー (結着剤) としては、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 (HFPE) などのフッ素樹脂; ポリアクリル酸メチル、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体などのアクリル樹脂; スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、アクリルゴムなどのゴム状材料、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子などを例示できる。

【0033】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックが好ましい。

20

【0034】

正極活物質層は、正極活物質粒子、バインダーなどを分散媒とともに混合して正極スラリーを調製し、正極スラリーを正極集電体の表面に塗布し、乾燥後、圧延することにより形成することができる。分散媒としては、水、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフランなどのエーテル、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) などが用いられる。分散媒として水を用いる場合には、バインダーとして、ゴム状材料と水溶性高分子とを併用することが好ましい。

【0035】

(リチウムイオン透過性を有する第1の被膜)

第1の被膜は、必要十分量で正極活物質層の表面を被覆する均質な層を形成していることが望ましい。第1の被膜の厚さは、正極活物質の粒子の平均粒径よりも小さいことが望ましく、例えば $0.1 \mu\text{m}$ (100 nm) 以下が好ましく、 $0.03 \mu\text{m}$ (30 nm) 以下がより好ましい。ただし、第1の被膜の厚さが過度に小さくなると、例えばトンネル効果によるキャリア (電子または正孔) の移動が進行し、電解質の酸化分解が進行する場合がある。キャリア移動を抑制するとともにリチウムイオンをスムーズに移動させる観点からは、第1の被膜の厚さは 0.5 nm 以上が好ましい。

30

【0036】

第1の被膜は、正極活物質層の形成後に生成するものである。よって、正極活物質粒子どうしの接触界面、正極活物質粒子とバインダーとの接着界面などには、第1の被膜が形成されない領域が存在し得る。

40

【0037】

第1の被膜は、例えば $1.0 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$ 以上のリチウムイオン伝導率を有する材料であればよい。一方、電解質の酸化分解を極力抑制する観点から、第1の被膜の導電性は小さいことが望ましく、伝導率が $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ より小さいことが望ましい。

【0038】

正極の容量を確保する観点からは、正極に占める第1の被膜の含有割合をできるだけ小さくすることが望ましい。正極に含まれる第1の被膜の量は、正極活物質層 100 質量部

50

に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.05～5質量部がより好ましい。

【0039】

本開示の実施形態に係る二次電池用正極の製造方法は、(i)正極集電体と、正極集電体の表面に設けられた正極活物質層と、を備える正極前駆体を準備する工程と、(ii)リチウムイオン透過性を有する第1の被膜で、正極活物質層の表面の少なくとも一部を被覆するとともに正極集電体の表面を部分的に被覆する工程と、を有する。

【0040】

工程(ii)においては、第1の被膜の原料を含む雰囲気、正極前駆体を暴露することにより、第1の被膜を形成する。このとき、第1の被膜の原料を含む雰囲気は、200以下が好ましく、120以下の雰囲気がより好ましい。第1の被膜は、液相法や気相法で形成することが好ましい。

10

【0041】

液相法としては、析出法、ゾルゲル法などが好ましい。析出法とは、第1の被膜の原料が溶解している200よりも十分に低温の溶液中に、正極前駆体を浸漬し、正極活物質層や正極集電体の表面に第1の被膜の構成材料を析出させる方法などをいう。また、ゾルゲル法とは、第1の被膜の原料を含む200よりも十分に低温の液体に、正極前駆体を浸漬し、その後、正極活物質層や正極集電体の表面に第1の被膜の中間体粒子を沈着させ、ゲル化させる方法などをいう。

【0042】

気相法としては、例えば物理蒸着(PVD)法、化学蒸着(CVD)法、原子層堆積(ALD)法などが挙げられる。PVD法やCVD法は、通常、200を超える高温下で行われる。ALD法によれば、第1の被膜の原料を含む200以下、更には120以下の雰囲気、第1の被膜を形成することができる。

20

【0043】

ALD法では、第1の被膜の原料として、蒸気圧の高い有機化合物が用いられる。このような原料を気化させることで、分子状の原料を正極活物質層や正極集電体の表面と相互作用させることができる。分子状の原料は、正極活物質層の内部の空隙にまで到達させやすく、空隙の内壁にも均質な第1の被膜を形成しやすい。

【0044】

ALD法では、例えば、以下の手順により、正極活物質層や正極集電体を被覆する第1の被膜が形成される。

30

【0045】

酸化物XをALD法にて成膜する場合、まず、正極前駆体が収容されている反応室に、気体の第1原料を導入する。その後、正極前駆体の表面が第1原料の単分子層で覆われると、第1原料が有する有機基による自己停止機構が働き、それ以上の第1原料は正極前駆体の表面に吸着しなくなる。余分な第1原料は不活性ガスなどでパージされ、反応室から除去される。

【0046】

次に、正極前駆体が収容されている反応室に、気体の第2原料を導入する。第1原料の単分子層と第2原料との反応が終了すると、それ以上の第2原料は正極前駆体の表面に吸着しなくなる。余分な第2原料は不活性ガスなどでパージされ、反応室から除去される。

40

【0047】

上記のように、第1原料の導入、パージ、第2原料の導入、パージからなる一連の操作を所定回数繰り返すことにより、元素M¹およびリチウムを含むリチウム酸化物Xの被膜が形成される。

【0048】

第1原料および第2原料として使用する材料は、特に限定されず、所望の酸化物Xに応じて、適切な化合物を選択すればよい。例えば、第1原料としては、元素M¹としてリンを含む材料(リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン、トリメチルホスフィンなど)、元素M¹としてケイ素を含む材料(オルトケイ酸テトラ

50

メチル、オルトケイ酸テトラエチルなど)、元素M¹とリチウムの両方を含む材料(リチウム(ピストリメチルシリル)アミドなど)、リチウムの供給源となる材料(リチウムターシャルブトキシド、リチウムシクロペンタジエニルなど)が挙げられる。

【0049】

第1原料として元素M¹を含む材料を用いたときは、第2原料としてリチウムの供給源となる材料(または元素M¹とリチウムの両方を含む材料)が用いられる。第1原料としてリチウムの供給源となる材料を用いたときは、第2原料として元素M¹を含む材料(または元素M¹とリチウムの両方を含む材料)が用いられる。第1原料として元素M¹とリチウムの両方を含む材料を用いたときは、第2原料として酸化剤(酸素、オゾンなど)を用いてもよい。

10

【0050】

酸化物Xの成膜後、フッ素を含む化合物YをALD法にて成膜する場合、第1原料および第2原料を変更し、酸化物Xの成膜と同様の処理を行えばよい。第1原料および第2原料として使用する材料は、特に限定されず、所望の化合物Yに応じて、適切な化合物を選択すればよい。例えば、金属元素M²としてリチウムを含む場合、上述の材料を利用できる。また、他の金属元素M²(ナトリウム、アルミニウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム)の供給源となる材料としては、例えばこれらの金属元素のターシャルブトキシド(tert-butoxide)を例示できる。

【0051】

フッ素供給源となる材料としては、例えばフッ素ガス、HFガス、NH₄Fなどが挙げられる。金属元素M²とフッ素の両方を含む材料としては、LiFなどが挙げられる。

20

【0052】

酸化物Xの成膜と化合物Yの成膜を順次行い、第1の被膜の成膜を行うことができる。第1の被膜は、酸化物Xの膜の上に化合物Yの膜を成膜した2層構造であってもよいし、酸化物Xの膜と化合物Yの膜を交互に堆積した多層膜であってもよい。

【0053】

第1原料および第2原料として、酸化物Xを成膜するための原料ガスと化合物Yを成膜するための原料ガスを同時に反応室に供給し、酸化物Xの成膜と化合物Yの成膜を同時に行うことも可能である。この場合、第1の被膜表面上において、酸化物Xと化合物Yとが同一の原子層内に混在した状態で存在している。この場合、第1の被膜表面上の化合物Yによって化学的安定性の高い被膜が形成されていることから、高い副反応抑制効果が得られる。さらに、第1の被膜表面上の化合物Yによってリチウムイオンの透過が妨げられることなく、第1の被膜表面上に存在する酸化物Xを介してリチウムイオンを正極活物質に(正極活物質から)透過させることができる。

30

【0054】

酸化物Xの成膜と化合物Yの成膜のいずれにおいても、各原料の反応を促進するために、酸化剤を任意のタイミングで反応室に導入して、酸化剤を他の原料と併用してもよい。酸化剤の導入は、一連の操作の繰り返しにおいて、いずれのタイミングで行ってもよく、毎回行ってもよい。

【0055】

また、3種以上の原料を用いてもよい。すなわち、第1原料および第2原料の他に、更に1種以上の原料を用いてもよい。例えば、第1原料の導入、パージ、第2原料の導入、パージ、第1原料とも第2原料とも異なる第3原料の導入、パージからなる一連の操作を繰り返してもよい。

40

【0056】

バインダーが例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)のようなフッ素化合物を含む場合、バインダー中のフッ素化合物の一部を反応室内で昇華させてもよい。昇華したフッ素化合物は、ALD法におけるフッ素供給源として働く。したがって、バインダーとしてフッ素化合物を用いる場合には、第1原料および第2原料として酸化物Xの成膜に必要な材料のみを選択すればよい。バインダーがフッ素を供給する結果、酸化物Xと、リチウム -

50

フッ素結合 (LiF) を有する化合物 Y とが同一原子層内で混在した第 1 の被膜が形成され得る。

【0057】

酸化物 X と化合物 Y の成膜方法は、同一のものが好ましいが、互いに異なる方法であってもよい。例えば、酸化物 X と化合物 Y の一方の成膜を液相法で行い、他方の成膜を気相法で行ってもよい。

【0058】

以下、角型の捲回型電池を例にとって、正極以外の各構成要素について、詳細に説明する。ただし、二次電池のタイプ、形状等は、特に限定されない。

【0059】

図 1 は、本発明の一実施形態に係る角型の二次電池を模式的に示す斜視図である。図 1 では、二次電池 1 の要部の構成を示すために、その一部を切り欠いて示している。角型電池ケース 11 内には、扁平状の捲回型電極群 10 および電解質 (図示せず) が収容されている。

【0060】

電極群 10 に含まれる正極の正極集電体には、正極リード 14 の一端部が接続されている。正極リード 14 の他端部は、正極端子として機能する封口板 12 と接続されている。負極集電体には、負極リード 15 の一端部が接続され、負極リード 15 の他端部は、封口板 12 の概ね中央に設けられた負極端子 13 と接続されている。封口板 12 と負極端子 13 との間には、ガスケット 16 が配置され、両者を絶縁している。封口板 12 と電極群 10 との間には、絶縁性材料で形成された枠体 18 が配置され、負極リード 15 と封口板 12 とを絶縁している。封口板 12 は、角型電池ケース 11 の開口端に接合され、角型電池ケース 11 を封口している。封口板 12 には、注液孔 17a が形成されており、注液孔 17a から電解質が角型電池ケース 11 内に注液される。その後、注液孔 17a は封栓 17 により塞がれる。

【0061】

(負極)

シート状負極は、シート状の負極集電体と、負極集電体の表面に設けられた負極活物質層とを具備する。負極活物質層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。

【0062】

(負極集電体)

負極集電体としては、金属箔、金属シート、メッシュ体、パンチングシート、エキスパンドメタルなどが例示できる。負極集電体の材料には、ステンレス鋼、ニッケル、銅、銅合金などを用いることができる。負極集電体の厚さは、例えば 3 ~ 50 μm の範囲から選択できる。

【0063】

(負極活物質層)

負極活物質層は、負極活物質、バインダー (結着剤) および分散媒を含む負極スラリーを用いて、正極活物質層の製造に準じた方法で形成できる。負極活物質層は、必要に応じて、導電剤などの任意成分を含んでもよい。負極活物質層に含まれるバインダー量は、負極活物質 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部が好ましく、1 ~ 5 質量部がより好ましい。負極活物質層の厚さは、例えば 10 ~ 100 μm である。

【0064】

負極活物質は、非炭素系材料でもよく、炭素材料でもよく、これらの組み合わせでもよい。炭素材料は、通常、金属リチウムに対して 1 V 以下の電位でリチウムイオンを吸蔵または放出する。この電位領域では、炭素材料の表面で電解質の構成要素の還元分解が進行しやすく、固体電解質界面 (SEI) が生成し易い。しかしながら、後述するように、負極活物質層の表面をリチウムイオン透過性の第 2 の被膜で被覆することによって、炭素材料と電解質との接触が抑制され、SEI の生成が抑制される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

負極活物質として用いる炭素材料は、特に限定されないが、例えば、黒鉛およびハードカーボンよりなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。中でも、黒鉛は、高容量で不可逆容量が小さく、有望である。また、黒鉛は、電解質の還元分解に対する活性が高いため、負極活物質層の表面を第２の被膜で被覆することによる効果も顕著となる。

【 0 0 6 6 】

黒鉛とは、黒鉛構造を有する炭素材料の総称であり、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子などが含まれる。天然黒鉛としては、鱗片状黒鉛、土状黒鉛などが例示できる。通常、X線回折スペクトルから計算される黒鉛構造の 0 0 2 面の面間隔 d_{002} が $3.35 \sim 3.44$ オングストロームである炭素材料は黒鉛に分類される。一方、ハードカーボンは、微小な黒鉛の結晶がランダム方向に配置され、それ以上の黒鉛化がほとんど進行しない炭素材料であり、0 0 2 面の面間隔 d_{002} は 3.44 オングストロームより大きい。

10

【 0 0 6 7 】

負極活物質として用いる非炭素系材料としては合金系材料が好ましい。合金系材料は、ケイ素や錫を含むことが好ましく、中でもケイ素単体やケイ素化合物が好ましい。ケイ素化合物には、ケイ素酸化物やケイ素合金が包含される。

【 0 0 6 8 】

負極活物質層の表面の少なくとも一部は、リチウムイオン透過性を有する第２の被膜で覆われていてもよい。第２の被膜は、例えば、負極活物質層が形成された後に形成される。この場合、第２の被膜は、負極活物質層の表面とともに、負極集電体の表面を部分的に被覆し得る。

20

【 0 0 6 9 】

第２の被膜を構成する材料としては、第１の被膜を構成する酸化物 X と同様の材料が挙げられる。すなわち、第２の被膜は、例えば、組成式 $Li_x M^1 O_y$ ($0.5 < x < 4$ 、 $1 < y < 6$) で表されるリチウムイオン透過性の酸化物であり、 M^1 は B 、 Al 、 Si 、 P 、 S 、 Ti 、 V 、 Zr 、 Nb 、 Ta 、 La よりなる群から選択される少なくとも１種であり得る。ただし、第２の被膜を構成する酸化物 X に含まれる元素 M^1 は、第１の被膜に含まれる元素 M^1 と同じであってもよいし、異なる元素が含まれていてもよい。第２の被膜を形成する方法としては、第１の被膜と同様の方法が挙げられる。

30

【 0 0 7 0 】

(セパレータ)

セパレータとしては、樹脂製の微多孔フィルム、不織布、織布などが用いられる。樹脂には、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィン、ポリアミド、ポリアミドイミドなどが用いられる。

【 0 0 7 1 】

(電解質)

電解質は、溶媒と、溶媒に溶解する溶質とを含む。溶質には様々なリチウム塩が用いられる。電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ である。

【 0 0 7 2 】

溶媒としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) などの環状炭酸エステル；ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC) などの鎖状炭酸エステル； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどの環状カルボン酸エステルなどの非水溶媒や水が例示できる。溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 0 7 3 】

リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ などが挙げられる。リチウム塩は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 7 4 】

50

〔実施例〕

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0075】

《実施例1》

下記の手順により、二次電池を作製した。

【0076】

(1) 正極の作製

Li、Ni、CoおよびAlを含有する正極活物質としてのリチウム含有遷移金属酸化物($\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (NCA))と、導電材としてのアセチレンブラック(AB)と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、NCA:AB:PVdF=100:1:0.9の質量比で混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量加えて攪拌して、正極スラリーを調製した。次に、得られた正極スラリーをアルミニウム箔(正極集電体)の両面に塗布した後、乾燥して、ローラーを用いて正極合材の塗膜を圧延し、正極前駆体を作製した。

10

【0077】

正極前駆体を所定の反応室に收容し、下記手順により、リチウムイオン透過性の第1の被膜を正極前駆体の表面に形成した。

【0078】

(i) 正極前駆体が收容されている反応室に、元素M¹(リン:P)と酸素(O)の供給源となる第1原料(リン酸トリメチル)を気化させて導入した。第1原料を含む雰囲気温度は120℃、圧力は260Paに制御した。30秒後、正極前駆体の表面が第1原料の単分子層で覆われたものとして、余分な第1原料を窒素ガスでパージした。

20

【0079】

(ii) 次に、正極前駆体が收容されている反応室に、リチウムの供給源となる第2原料(リチウム(ビストリメチルシリル)アミド)を気化させて導入した。第2原料を含む雰囲気温度は120℃、圧力は260Paに制御した。30秒後、第1原料の単分子層が第2原料と反応したものとして、余分な第2原料を窒素ガスでパージした。

【0080】

(iii) 第1原料の導入、パージ、第2原料の導入、パージからなる一連の操作を100回繰り返すことにより酸化物Xと化合物Yを含む第1の被膜を形成した。

30

【0081】

第1の被膜の組成をXPS、ICP等で分析したところ、リン酸リチウムが形成されていることを確認した。

【0082】

また、XPSスペクトルを分析したところ、685eV(±1eV)にLi-Fに起因したフッ素1sスペクトルのピークを確認した。また、688eV(±2eV)にPVdFに起因したフッ素1sスペクトルのピークを確認した。これより、正極前駆体に含まれるフッ素が、第1の被膜中にリチウムと結合した状態で存在していることが確認された。

【0083】

40

第1の被膜を形成する前の正極前駆体の質量、第1の被膜を形成した後の正極の質量、正極活物質層の組成と各材料の比重から、正極活物質層の全質量に対する第1の被膜の質量を求めると、正極活物質層100質量部に対して0.1質量部であった。

【0084】

第1の被膜の厚さは、ALDにおける一連の操作の回数から、10nm~25nmの範囲内であると推測される。

【0085】

第1の被膜が形成された正極前駆体を所定の電極サイズに切断し、正極集電体の両面に正極合材層を備える正極を作製した。

【0086】

50

(2) 負極の作製

負極活物質である天然黒鉛粒子（平均粒径（ D_{50} ） $50\mu\text{m}$ ）とバインダーとを、適量の水と混合して、負極スラリーを調製した。バインダーとしては、SBRとCMCとを併用した。天然黒鉛粒子100質量部に対し、SBRは1質量部、CMCは1質量部を配合した。次に、得られた負極スラリーを、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔（負極集電体）の両面に塗布した後、乾燥させて、ローラーを用いて負極合材の塗膜を圧延した。最後に、得られた負極集電体と負極合材との積層体を所定の電極サイズに切断し、負極集電体の両面に負極合材層を備える負極前駆体を作製した。

【0087】

(3) 電解質の調製

ECとEMCとを質量比1：3で含む混合液100質量部に、ビニレンカーボネート1質量部を添加し、非水溶媒を得た。非水溶媒に濃度 1.0mol/L でLiPF₆を溶解させて、非水電解質を調製した。

【0088】

(4) 電池の作製

上記で得られた正極に、Al製の正極リードを取り付けた。上記で得られた負極に、Ni製の負極リードを取り付けた。正極と負極とを、厚み 0.015mm のPPおよびPEを含むセパレータを介して渦巻状に捲回し、捲回型電極群を作製した。

【0089】

得られた捲回型電極群を、ニッケルめっき鉄板で形成された開口部を有する有底円筒形の電池ケースに挿入した。負極リードの他端部を電池ケースの内側壁に接続し、正極リードの他端部を封口板の底面に接続した。封口板の周縁部には、リング状の絶縁性ガスケットを装着した。電池ケース内に、非水電解質を所定量注液した。ニッケルめっきを施した鉄製の封口板を、電池ケースの開口部に配し、ガスケットが介在した状態で、電池ケースの開口端部を封口板の周縁部に対してかしめて、封口した。このようにして、非水電解質二次電池A1（直径 18mm 、高さ 65mm ）を得た。

【0090】

[評価1：極板抵抗測定]

作製した正極を2枚、 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ の正方形に打ち抜き、互いに対向させた状態で 2MPa の圧力を印加した。このときの2枚の極板の芯材間の抵抗を極板抵抗とした。

【0091】

[評価2：放電容量測定]

電池の閉路電圧が 4.2V に達するまで 0.02C の定電流で充電した後、電池の閉路電圧が 2.5V に達するまで、 0.02C の定電流で放電を行い、放電容量を求めた。充放電は 25°C の環境で行った。

【0092】

[評価3：発熱速度測定]

電池の閉路電圧が 4.2V に達するまで 0.02C の定電流で充電した後、 $0.9\text{mm}\phi$ の釘を 1mm/秒 の速度で非水電解質二次電池に突き刺し、強制的に短絡させた。このときの電池の表面温度上昇率より、発熱速度 $[\text{W}]$ を算出した。

【0093】

《比較例1》

正極前駆体の表面にリチウムイオン透過性の第1の被膜を形成する工程を行わなかったことを除いて、実施例1と同様の方法で正極を作製した。作製した正極を用いて、非水電解質二次電池B1を作製し、実施例1と同様に評価した。

【0094】

《比較例2》

正極活物質を、実施例1と同様、アセチレンブラック（AB）、および、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）と混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて攪拌して、正極スラリーを調製した。このとき、正極活物質100質量部に対して5

10

20

30

40

50

質量部の Li_3PO_4 を添加し、正極スラリーを得た。得られた正極スラリーをアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗布した後、乾燥して、ローラーを用いて正極合材の塗膜を圧延し、正極を作製した。作製した正極を用いて、非水電解質二次電池 B 2 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。

【0095】

実施例 1 および比較例 1、2 の評価結果を表 1 に示す。表 1 において、放電容量と極板抵抗は、比較例 1 の非水二次電池 B 1 の結果を 100 とした相対値で示す。

【0096】

【表 1】

セル	放電容量	極板抵抗	発熱速度[W]
A1	100	262	48
B1	100	100	56
B2	95	135	53

10

【0097】

表 1 に示すように、実施例 1 の非水電解質二次電池 A 1 は、比較例 1、2 の非水電解質二次電池 B 1、B 2 と比べて、第 1 の被膜で正極活物質層および正極集電体を覆うことにより、容量が低下することなく、短絡発生時の発熱速度が大幅に減少している。

20

【0098】

実施例 1 の非水電解質二次電池 A 1 では、第 1 の被膜が抵抗として働くため、短絡時の極板抵抗が上昇している。極板抵抗の上昇によって、セルを流れる電流が減少するため、非水電解質二次電池 A 1 では、短絡発生時の発熱速度が低下したものと考えられる。また、非水電解質二次電池 A 1 に含まれる第 1 の被膜の占める割合（質量比）が正極活物質層に対して十分に小さいため、非水電解質二次電池 A 1 は、第 1 の被膜を有していない非水電解質二次電池 B 1 と同等の容量を維持することができたと考えられる。

【0099】

非水電解質二次電池 B 2 は、 Li_3PO_4 を添加した正極スラリーを用いて正極活物質層を形成したものである。非水電解質二次電池 B 2 においても、非水電解質二次電池 B 1 と比較して、極板抵抗の上昇と、発熱速度の低下が認められる。しかしながら、非水電解質二次電池 B 2 は、非水電解質二次電池 A 1 および B 1 と比較して、容量が低下している。つまり、非水電解質二次電池 B 2 は、非水電解質二次電池 A 1 のような電池容量の維持と電池の安全性という効果を両立することはできなかった。したがって、第 1 の被膜で正極活物質層等の表面が被覆することにより、所望の電池特性を維持した上で、電池安全性を高めることが可能となる。

30

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明に係る正極は、パーソナルコンピュータ、携帯電話、モバイル機器、携帯情報端末（PDA）、携帯用ゲーム機器、ビデオカメラなどの駆動用電源、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車、プラグインHEVなどにおける電気モータ駆動用の主電源または補助電源、電動工具、掃除機、ロボットなどの駆動用電源などに用いる二次電池の正極として有用である。

40

【符号の説明】

【0101】

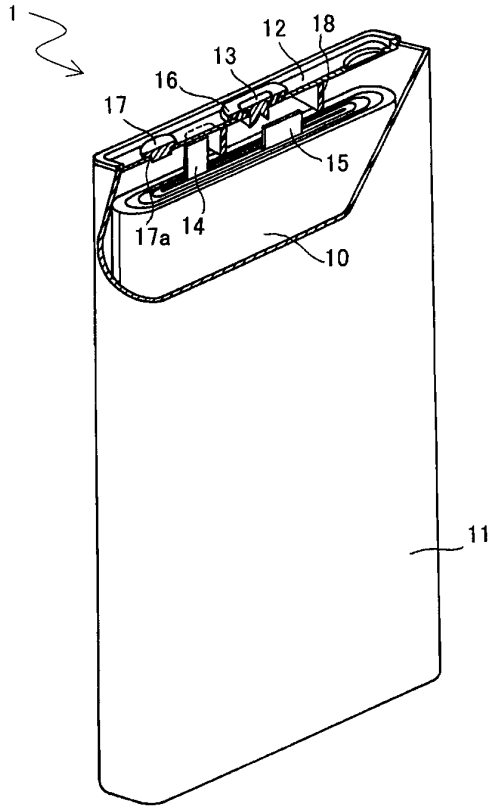
- 1 二次電池
- 10 捲回型電極群
- 11 角型電池ケース
- 12 封口板

50

- 1 3 負極端子
- 1 4 正極リード
- 1 5 負極リード
- 1 6 ガスケット
- 1 7 封栓
- 1 7 a 注液孔
- 1 8 枠体

【図面】

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 0 9 7 9 9 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 3 7 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 3 6 5 0 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- | | | | |
|---------|-------------|---|-----------|
| H 0 1 M | 4 / 1 3 | - | 4 / 1 3 1 |
| H 0 1 M | 4 / 1 3 9 1 | | |
| H 0 1 M | 4 / 5 0 5 | | |
| H 0 1 M | 4 / 5 2 5 | | |
| H 0 1 M | 4 / 6 2 | | |
| H 0 1 M | 4 / 6 6 | | |
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 2 | | |