

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/078043

発行日 令和2年10月1日(2020.10.1)

(43) 国際公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5HO21
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO29
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5HO40
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5HO50
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

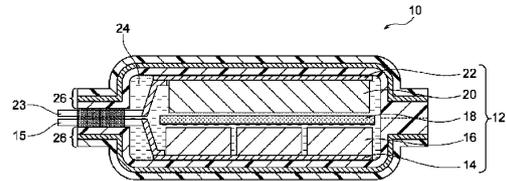
出願番号 特願2019-549212 (P2019-549212)	(71) 出願人 000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/037431	(74) 代理人 100113365 弁理士 高村 雅晴
(22) 国際出願日 平成30年10月5日(2018.10.5)	(74) 代理人 100131842 弁理士 加島 広基
(31) 優先権主張番号 特願2017-201105 (P2017-201105)	(74) 代理人 100209336 弁理士 長谷川 悠
(32) 優先日 平成29年10月17日(2017.10.17)	(72) 発明者 藤田 雄樹 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 鈴木 千織 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池、及び電池内蔵デバイスの製造方法

(57) 【要約】

耐熱性に優れたリチウム二次電池が提供される。このリチウム二次電池は、リチウム複合酸化物焼結体板である正極板と、カーボン及びスチレンブタジエンゴム(SBR)を含む負極と、 γ -ブチロラクトン(GBL)からなる、又は γ -ブチロラクトン(GBL)及びエチレンカーボネート(EC)からなる非水溶媒中にホウフッ化リチウム(LiBF₄)を含む電解液とを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム複合酸化物焼結体板である正極板と、
 カーボン及びスチレンブタジエンゴム（SBR）を含む負極と、
 - ブチロラクトン（GBL）からなる、又は - ブチロラクトン（GBL）及びエチレンカーボネート（EC）からなる非水溶媒中にホウフッ化リチウム（LiBF₄）を含む電解液と、
 を備えた、リチウム二次電池。

【請求項 2】

ポリイミド、ポリエステル又はセルロース製のセパレータをさらに備えた、請求項 1 に記載のリチウム二次電池。 10

【請求項 3】

前記セパレータがポリイミド製である、請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記電解液がビニレンカーボネート（VC）及びノ又はフルオロエチレンカーボネート（FEC）及びノ又はビニルエチレンカーボネート（VEC）をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記非水溶媒における EC : GBL の体積比が 0 : 1 ~ 1 : 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。 20

【請求項 6】

前記電解液における LiBF₄ 濃度が 0.5 ~ 2 mol/L である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】

前記リチウム二次電池の厚さが 0.45 mm 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】

前記リチウム複合酸化物がコバルト酸リチウムである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】

リチウム複合酸化物焼結体板が、前記リチウム複合酸化物で構成される複数の一次粒子を含み、前記複数の一次粒子が前記正極板の板面に対して 0°超 30°以下の平均配向角度で配向している、配向正極板である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。 30

【請求項 10】

前記リチウム二次電池は、110 以上 260 未満の加熱を伴うプロセスにより基板に実装されることが予定されている、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】

前記加熱を伴うプロセスがホットラミネート加工又はリフローはんだ付けプロセスである、請求項 10 に記載のリチウム二次電池。 40

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池を用意する工程と、
 前記リチウム二次電池を 110 以上 260 未満の加熱を伴うプロセスを経て基板に実装する工程と、
 を含む、電池内蔵デバイスの製造方法。

【請求項 13】

前記加熱を伴うプロセスがホットラミネート加工又はリフローはんだ付けプロセスである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記加熱を伴うプロセスがホットラミネート加工であり、前記電池内蔵デバイスが電池内蔵スマートカードである、請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池、及び電池内蔵デバイスの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電池内蔵スマートカードが実用化されつつある。一次電池を内蔵したスマートカードの例としては、ワンタイムパスワード表示機能付きクレジットカードが挙げられる。二次電池を内蔵したスマートカードの例としては、無線通信IC、指紋解析用ASIC及び指紋センサを備えた、指紋認証・無線通信機能付きカードが挙げられる。スマートカード用電池には、厚さが0.45mm未満であること、高容量かつ低抵抗であること、耐曲げ性を有すること、プロセス温度に耐えうることといった特性が一般的に求められる。

10

【0003】

かかる用途向けの液系薄型リチウム電池が提案されている。例えば、特許文献1（特開2013-97931号公報）及び特許文献2（特開2012-209124号公報）には、正極集電体、正極、セパレータ、負極、及び負極集電体を含む電極積層体がラミネートフィルム製の容器内に収容され且つ封止されたフィルム外装電池が開示されている。特許文献1及び2に開示されるフィルム外装電池は、いずれもリチウム一次電池である。

20

【0004】

ところで、リチウム二次電池（リチウムイオン二次電池とも称される）用の正極活物質層として、リチウム複合酸化物（典型的にはリチウム遷移金属酸化物）の粉末とバインダーや導電剤等の添加物とを混練及び成形して得られた、粉末分散型の正極が広く知られている。かかる粉末分散型の正極は、容量に寄与しないバインダーを比較的多量に（例えば10重量%程度）含んでいるため、正極活物質としてのリチウム複合酸化物の充填密度が低くなる。このため、粉末分散型の正極は、容量や充放電効率の面で改善の余地が大きかった。そこで、正極ないし正極活物質層をリチウム複合酸化物焼結体板で構成することにより、容量や充放電効率を改善しようとする試みがなされている。この場合、正極又は正極活物質層にはバインダーが含まれないため、リチウム複合酸化物の充填密度が高くなることで、高容量や良好な充放電効率を得られることが期待される。例えば、特許文献3（特許第5587052号公報）には、正極集電体と、導電性接合層を介して正極集電体と接合された正極活物質層とを備えた、リチウム二次電池の正極が開示されている。この正極活物質層は、厚さが30μm以上であり、空隙率が3～30%であり、開気孔比率が70%以上であるリチウム複合酸化物焼結体板からなるとされている。

30

【0005】

また、特許文献4（特開平10-312825号公報）には、低温放電特性を改善するために、電解液の非水溶媒として、エチレンカーボネート10～40体積%及びγ-ブチロラクトン60～90体積%からなる混合溶媒を用いたリチウム二次電池が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-97931号公報

【特許文献2】特開2012-209124号公報

【特許文献3】特許第5587052号公報

【特許文献4】特開平10-312825号公報

【発明の概要】

【0007】

カード製造において、ホットラミネート加工が行われることがある。ホットラミネート

50

加工によるカード製造は、例えば、カード基材と樹脂フィルムとを110以上の温度（例えば120～150）でプレスして貼り合わせることにより行われている。そこで、スマートカード等の薄型デバイスに薄型リチウム電池を内蔵させる手法として、ホットラミネート加工を利用できれば好都合である。この場合、カード基材上に薄型リチウム電池及び保護フィルムを順に積層し、110以上の高温でプレスすることが考えられる。しかしながら、従来の液系薄型リチウム電池は耐熱性が不十分であり、110以上に加熱にされると、電池の膨張及び破損、並びに電池抵抗の増加を招く。一方で、プリント配線板に薄型リチウム電池を実装する手法として、リフローはんだ付けプロセスが考えられるが、これもまた高温への加熱を伴うことになるため、上記同様の問題が起こりうる。

【0008】

本発明者らは、今般、リチウム複合酸化物焼結体板である正極板と、カーボン及びスチレンブタジエンゴム（SBR）を含む負極と、 γ -ブチロラクトン（GBL）及び所望によりエチレンカーボネート（EC）からなる非水溶媒中にホウフッ化リチウム（LiBF₄）を含む電解液とを選択的に組み合わせることにより、耐熱性に優れたリチウム二次電池を提供できるとの知見を得た。

【0009】

したがって、本発明の目的は、耐熱性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0010】

本発明の一態様によれば、
リチウム複合酸化物焼結体板である正極板と、
カーボン及びスチレンブタジエンゴム（SBR）を含む負極と、
 γ -ブチロラクトン（GBL）からなる、又は γ -ブチロラクトン（GBL）及びエチレンカーボネート（EC）からなる非水溶媒中にホウフッ化リチウム（LiBF₄）を含む電解液と、
を備えた、リチウム二次電池が提供される。

【0011】

本発明の他の一態様によれば、
前記リチウム二次電池を用意する工程と、
前記リチウム二次電池を110以上260未満の加熱を伴うプロセスを経て基板に実装する工程と、
を含む、電池内蔵デバイスの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例の模式断面図である。
【図2A】リチウム二次電池の製造工程の一例の前半を示す図である。
【図2B】リチウム二次電池の製造工程の一例の後半であって、図2Aに示される工程に続く工程を示す図である。図2Bの右端にはフィルム外装電池の写真が含まれる。
【図3】配向正極板の板面に垂直な断面の一例を示すSEM像である。
【図4】図3に示される配向正極板の断面におけるEBSD像である。
【図5】図4のEBSD像における一次粒子の配向角度の分布を面積基準で示すヒストグラムである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図1に本発明のリチウム二次電池の一例を模式的に示す。図1に示されるリチウム二次電池10は、正極板16と、負極20と、電解液24とを備える。正極板16は、リチウム複合酸化物焼結体板である。負極20は、カーボン及びスチレンブタジエンゴム（SBR）を含む。電解液24は、 γ -ブチロラクトン（GBL）及び所望によりエチレンカーボネート（EC）からなる非水溶媒中にホウフッ化リチウム（LiBF₄）を含むものである。このように、リチウム複合酸化物焼結体板である正極板16と、カーボン及びスチ

10

20

30

40

50

レンブタジエンゴム (SBR) を含む負極 20 と、 γ -ブチロラクトン (GBL) 及び所望によりエチレンカーボネート (EC) からなる非水溶媒中にホウフッ化リチウム (LiBF_4) を含む電解液 24 とを選択的に組み合わせることにより、耐熱性に優れたリチウム二次電池を提供することが可能となる。なお、図 1 では、複数のチップ状の正極板 16 が示されているが、本発明はこれに限定されず、チップ状に分割されていない 1 枚の正極板 16 を用いてもよい。

【0014】

前述のとおり、スマートカード等の薄型デバイスに薄型リチウム電池を内蔵させる手法として、ホットラミネート加工が考えられる。また、プリント配線板に薄型リチウム電池を実装する手法として、リフローはんだ付けプロセスが考えられる。これらの手法はいずれも 110 以上の高温への加熱を伴うことになるが、従来の液系薄型リチウム電池は耐熱性が不十分であり、110 以上に加熱されると、電池の膨張及び破損、並びに電池抵抗の増加を招く。これに対し、本発明のリチウム二次電池 10 は、110 以上に加熱にされても、電池の膨張や破損が生じず、しかも電池抵抗の増加もみられないといった、優れた耐熱性を有する。かかる優れた耐熱性は、正極板 16、負極 20 及び電解液 24 の各構成要素として上述したものを選択的に採用して組み合わせることによってもたらされるものである。

【0015】

したがって、リチウム二次電池 10 は、110 以上の加熱を伴うプロセスにより基板に実装されることが予定されているのが好ましく、より好ましくは上記加熱を伴うプロセスがホットラミネート加工又はリフローはんだ付けプロセスである。換言すれば、本発明の別の好ましい態様によれば、リチウム二次電池を用意する工程と、リチウム二次電池を 110 以上の加熱を伴うプロセスを経て基板に実装する工程とを含む、電池内蔵デバイスの製造方法が提供され、より好ましくは上記加熱を伴うプロセスがホットラミネート加工又はリフローはんだ付けプロセスである。この場合、加熱を伴うプロセスがホットラミネート加工であり、電池内蔵デバイスが電池内蔵スマートカードであるのが特に好ましい。いずれの態様においても、好ましい加熱温度は 110 以上 260 未満であり、より好ましくは 110 以上 240 未満、さらに好ましくは 110 以上 220 未満、特に好ましくは 110 以上 200 未満、最も好ましくは 110 以上 150 未満である。

【0016】

正極板 16 は、リチウム複合酸化物焼結体板である。正極板 16 は焼結体板であることは、正極板 16 がバインダーを含んでいないことを意味する。これは、グリーンシートにバインダーが含まれていたとしても、焼成時にバインダーが消失又は焼失するからである。そして、正極板 16 がバインダーを含まないことで、電解液による正極の劣化を回避できるとの利点がある。例えば、特許文献 1、2 及び 4 にも開示されるように、従来のリチウム電池の正極にはポリフッ化ビニリデン (PVDF) というバインダーが広く用いられているが、この PVDF は本発明の電解液に用いる γ -ブチロラクトン (GBL) に極めて溶解しやすく、バインダーとしての機能を劣化させてしまう。この点、本発明に用いる正極板 16 はそのようなバインダーを含まない焼結体であるため、上記のような問題が生じない。なお、焼結体板を構成するリチウム複合酸化物は、コバルト酸リチウム (典型的には LiCoO_2 (以下、LCO と略称することがある)) であるのが特に好ましい。様々なリチウム複合酸化物焼結体板ないし LCO 焼結体板が知られており、例えば特許文献 3 (特許第 5587052 号公報) に開示されるものを使用することができる。

【0017】

本発明の好ましい態様によれば、正極板 16、すなわちリチウム複合酸化物焼結体板は、リチウム複合酸化物で構成される複数の一次粒子を含み、複数の一次粒子が正極板の板面に対して 0° 超 30° 以下の平均配向角度で配向している、配向正極板である。図 3 に配向正極板 16 の板面に垂直な断面 SEM 像の一例を示す一方、図 4 に配向正極板 16 の板面に垂直な断面における電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Back

10

20

30

40

50

scatter Diffraction) 像を示す。また、図5に、図4のEBSD像における一次粒子11の配向角度の分布を面積基準で示すヒストグラムを示す。図4に示されるEBSD像では、結晶方位の不連続性を観測することができる。図4では、各一次粒子11の配向角度が色の濃淡で示されており、色が濃いほど配向角度が小さいことを示している。配向角度とは、各一次粒子11の(003)面が板面方向に対して成す傾斜角度である。なお、図3及び4において、配向正極板16の内部で黒表示されている箇所は気孔である。

【0018】

配向正極板16は、互いに結合された複数の一次粒子11で構成された配向焼結体である。各一次粒子11は、主に板状であるが、直方体状、立方体状及び球状などに形成されたものが含まれていてもよい。各一次粒子11の断面形状は特に制限されるものではなく、矩形、矩形以外の多角形、円形、楕円形、或いはこれら以外の複雑形状であってもよい。

10

【0019】

各一次粒子11はリチウム複合酸化物で構成される。リチウム複合酸化物とは、 Li_xMO_2 ($0.05 < x < 1.10$ であり、Mは少なくとも1種類の遷移金属であり、Mは典型的にはCo、Ni及びMnの1種以上を含む)で表される酸化物である。リチウム複合酸化物は層状岩塩構造を有する。層状岩塩構造とは、リチウム層とリチウム以外の遷移金属層とが酸素の層を挟んで交互に積層された結晶構造、すなわち酸化物イオンを介して遷移金属イオン層とリチウム単独層とが交互に積層した結晶構造(典型的には $-NaFeO_2$ 型構造、すなわち立方晶岩塩型構造の[111]軸方向に遷移金属とリチウムとが規則配列した構造)をいう。リチウム複合酸化物の例としては、 Li_xCoO_2 (コバルト酸リチウム)、 Li_xNiO_2 (ニッケル酸リチウム)、 Li_xMnO_2 (マンガン酸リチウム)、 Li_xNiMnO_2 (ニッケル・マンガン酸リチウム)、 Li_xNiCoO_2 (ニッケル・コバルト酸リチウム)、 $Li_xCoNiMnO_2$ (コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム)、 Li_xCoMnO_2 (コバルト・マンガン酸リチウム)等が挙げられ、特に好ましくは Li_xCoO_2 (コバルト酸リチウム、典型的には $LiCoO_2$)である。リチウム複合酸化物には、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Bi、及びWから選択される1種以上の元素が含まれていてもよい。

20

30

【0020】

図4及び5に示されるように、各一次粒子11の配向角度の平均値、すなわち平均配向角度は 0° 超 30° 以下である。これにより、以下の様々な利点をもたらされる。第一に、各一次粒子11が厚み方向に対して傾斜した向きに寝た状態になるため、各一次粒子同士の密着性を向上させることができる。その結果、ある一次粒子11と当該一次粒子11の長手方向両側に隣接する他の一次粒子11との間におけるリチウムイオン伝導性を向上させることができるため、レート特性を向上させることができる。第二に、レート特性をより向上させることができる。これは、上述のとおり、リチウムイオンの出入りに際して、配向正極板16では、板面方向よりも厚み方向における膨張収縮が優勢となるため、配向正極板16の膨張収縮がスムーズになるところ、それに伴ってリチウムイオンの出入りもスムーズになるからである。

40

【0021】

一次粒子11の平均配向角度は、以下の手法によって得られる。まず、図4に示されるような、 $95\mu m \times 125\mu m$ の矩形領域を1000倍の倍率で観察したEBSD像において、配向正極板16を厚み方向に四等分する3本の横線と、配向正極板16を板面方向に四等分する3本の縦線とを引く。次に、3本の横線と3本の縦線のうち少なくとも1本の線と交差する一次粒子11すべての配向角度を算術平均することによって、一次粒子11の平均配向角度を得る。一次粒子11の平均配向角度は、レート特性の更なる向上の観点から、 30° 以下が好ましく、より好ましくは 25° 以下である。一次粒子11の平均配向角度は、レート特性の更なる向上の観点から、 2° 以上が好ましく、より好ましくは

50

5°以上である。

【0022】

図5に示されるように、各一次粒子11の配向角度は、0°から90°まで広く分布していてもよいが、その大部分は0°超30°以下の領域に分布していることが好ましい。すなわち、配向正極板16を構成する配向焼結体は、その断面をEBSDにより解析した場合に、解析された断面に含まれる一次粒子11のうち配向正極板16の板面に対する配向角度が0°超30°以下である一次粒子11（以下、低角一次粒子という）の合計面積が、断面に含まれる一次粒子11（具体的には平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11）の総面積に対して70%以上であるのが好ましく、より好ましくは80%以上である。これにより、相互密着性の高い一次粒子11の割合を増加させることができるため、レート特性をより向上させることができる。また、低角一次粒子のうち配向角度が20°以下であるものの合計面積は、平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11の総面積に対して50%以上であることがより好ましい。さらに、低角一次粒子のうち配向角度が10°以下であるものの合計面積は、平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11の総面積に対して15%以上であることがより好ましい。

10

【0023】

各一次粒子11は、主に板状であるため、図3及び4に示されるように、各一次粒子11の断面はそれぞれ所定方向に延びており、典型的には略矩形形状となる。すなわち、配向焼結体は、その断面をEBSDにより解析した場合に、解析された断面に含まれる一次粒子11のうちアスペクト比が4以上である一次粒子11の合計面積が、断面に含まれる一次粒子11（具体的には平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11）の総面積に対して70%以上であるのが好ましく、より好ましくは80%以上である。具体的には、図4に示されるようなEBSD像において、これにより、一次粒子11同士の相互密着性をより向上させることができ、その結果、レート特性をより向上させることができる。一次粒子11のアスペクト比は、一次粒子11の最大フェレー径を最小フェレー径で除した値である。最大フェレー径は、断面観察した際のEBSD像上において、一次粒子11を平行な2本の直線で挟んだ場合における当該直線間の最大距離である。最小フェレー径は、EBSD像上において、一次粒子11を平行な2本の直線で挟んだ場合における当該直線間の最小距離である。

20

【0024】

配向焼結体を構成する複数の一次粒子の平均粒径が5μm以上であるのが好ましい。具体的には、平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11の平均粒径が、5μm以上であることが好ましく、より好ましくは7μm以上、さらに好ましくは12μm以上である。これにより、リチウムイオンが伝導する方向における一次粒子11同士の粒界数が少なくなるとしてのリチウムイオン伝導性が向上するため、レート特性をより向上させることができる。一次粒子11の平均粒径は、各一次粒子11の円相当径を算術平均した値である。円相当径とは、EBSD像上において、各一次粒子11と同じ面積を有する円の直径のことである。

30

【0025】

配向正極板16を構成する配向焼結体の緻密度は70%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。これにより、一次粒子11同士の相互密着性をより向上させるため、レート特性をより向上させることができる。配向焼結体の緻密度は、正極板の断面をCP（クロスセクションポリッシャ）研磨にて研磨した後、1000倍率でSEM観察して、得られたSEM画像を2値化することで算出される。配向焼結体の内部に形成される各気孔の平均円相当径は特に制限されないが、好ましくは8μm以下である。各気孔の平均円相当径が小さいほど、一次粒子11同士の相互密着性をさらに向上させることができ、その結果、レート特性をさらに向上させることができる。気孔の平均円相当径は、EBSD像上の10個の気孔の円相当径を算術平均した値である。円相当径とは、EBSD像上において、各気孔と同じ面積を有する円の直径のことである。配向焼結体の内部に形成される各気孔は、配向正極板16の外部につながる

40

50

開気孔であってもよいが、配向正極板 16 を貫通していないことが好ましい。なお、各気孔は閉気孔であってもよい。

【0026】

配向正極板 16 の厚さは、単位面積当りの活物質容量を高めてリチウム二次電池 10 のエネルギー密度を向上する観点から、好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $55\ \mu\text{m}$ 以上である。厚さの上限値は特に限定されないが、充放電の繰り返しに伴う電池特性の劣化（特に抵抗値の上昇）を抑制する観点から、配向正極板 16 の厚さは $200\ \mu\text{m}$ 未満が好ましく、より好ましくは $150\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $120\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $90\ \mu\text{m}$ 以下、 $80\ \mu\text{m}$ 以下又は $70\ \mu\text{m}$ 以下である。また、配向正極板のサイズは、好ましくは $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ 平方以上、より好ましくは $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \sim 200\ \text{mm} \times 200\ \text{mm}$ 平方であり、さらに好ましくは $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \sim 100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ 平方であり、別の表現をすれば、好ましくは $25\ \text{mm}^2$ 以上、より好ましくは $100 \sim 40000\ \text{mm}^2$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 10000\ \text{mm}^2$ である。

10

【0027】

負極 20 は、カーボン及びスチレンブタジエンゴム（SBR）を含む。すなわち、カーボンが負極活物質であり、SBR がバインダーである。カーボンの例としては、黒鉛（グラファイト）、熱分解炭素、コークス、樹脂焼成体、メソフェーズ小球体、メソフェーズ系ピッチ等が挙げられ、好ましくは黒鉛である。黒鉛は、天然黒鉛及び人造黒鉛のいずれであってもよい。負極 20 はバインダーとしてスチレンブタジエンゴム（SBR）を含むことで、電解液による負極の劣化を回避できるとの利点がある。例えば、特許文献 4 にも開示されるように、従来のリチウム電池の負極においてポリフッ化ビニリデン（PVDF）というバインダーが広く用いられているが、この PVDF は本発明の電解液に用いる - ブチロラクトン（GBL）に極めて溶解しやすく、バインダーとしての機能を劣化させてしまう。この点、本発明に用いる負極 20 は GBL に溶解しにくいスチレンブタジエンゴム（SBR）を選択的に用いるため、上記のような問題が生じない。したがって、負極 20 は SBR 以外のバインダー（例えば PVDF）を含まないのが好ましい。

20

【0028】

電解液 24 は、非水溶媒中にホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）を含むものである。非水溶媒は、- ブチロラクトン（GBL）からなる単独溶媒であってもよいし、- ブチロラクトン（GBL）及びエチレンカーボネート（EC）からなる混合溶媒であってもよい。非水溶媒は - ブチロラクトン（GBL）を含むことで沸点が上昇し、耐熱性の大幅な向上をもたらす。かかる観点から、非水溶媒における EC : GBL の体積比は $0 : 1 \sim 1 : 1$ （GBL 比率 $50 \sim 100$ 体積%）であるのが好ましく、より好ましくは $0 : 1 \sim 1 : 1.5$ （GBL 比率 $60 \sim 100$ 体積%）、さらに好ましくは $0 : 1 \sim 1 : 2$ （GBL 比率 $66.6 \sim 100$ 体積%）、特に好ましくは $0 : 1 \sim 1 : 3$ （GBL 比率 $75 \sim 100$ 体積%）である。非水溶媒中に溶解されるホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）は分解温度の高い電解質であり、これもまた耐熱性の大幅な向上をもたらす。電解液 24 における LiBF_4 濃度は $0.5 \sim 2\ \text{mol/L}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.6 \sim 1.9\ \text{mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.7 \sim 1.7\ \text{mol/L}$ 、特に好ましくは $0.8 \sim 1.5\ \text{mol/L}$ である。

30

40

【0029】

電解液 24 は添加剤としてビニレンカーボネート（VC）及び / 又はフルオロエチレンカーボネート（ FEC ）及び / 又はビニルエチレンカーボネート（VEC）をさらに含むのが好ましい。VC 及び FEC はいずれも耐熱性に優れる。したがって、かかる添加剤を電解液 24 が含むことで、耐熱性に優れた SEI 膜を負極 20 表面に形成させることができ、それによりリチウム二次電池 10 の耐熱性をより一層向上することができる。

【0030】

リチウム二次電池 10 は、セパレータ 18 をさらに備えるのが好ましい。セパレータ 1

50

8はポリイミド、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート（PET））又はセルロース製のセパレータが好ましく、より好ましくはポリイミド製のセパレータである。ポリイミド、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート（PET））又はセルロース製のセパレータは、広く用いられている、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等の耐熱性に劣るポリオレフィン製セパレータとは異なり、それ自体の耐熱性に優れるだけでなく、 γ -ブチロラクトン（GBL）に対する濡れ性にも優れる。したがって、GBLを含む電解液24をセパレータ18に（弾かせることなく）十分に浸透させることができる。その結果、リチウム二次電池10の耐熱性をより一層向上させることができる。特に好ましいセパレータはポリイミド製セパレータである。ポリイミド製セパレータは市販されているが、極めて複雑な微細構造を有するため、過充電時に析出するリチウムデンドライトの伸展及びそれに起因する短絡をより効果的に阻止又は遅延できるとの利点がある。一方、セルロース製セパレータはポリイミド製セパレータよりも安価であるとの利点がある。

10

【0031】

リチウム二次電池10の厚さは0.45mm以下であるのが好ましく、より好ましくは0.1~0.45mm、さらに好ましくは0.2~0.45mm、特に好ましくは0.3~0.40mmである。このような範囲内の厚さであると、スマートカード等の薄型デバイスに内蔵させるのに適した薄型リチウム電池とすることができる。

【0032】

図1に示されるように、リチウム二次電池10の中身である、電池要素12及び電解液24は、外装フィルム26で包装され且つ封止されているのが好ましい。すなわち、リチウム二次電池10はいわゆるフィルム外装電池の形態とされるのが好ましい。ここで、電池要素12とは、正極板16、セパレータ18及び負極20を含むものとして定義され、典型的には正極集電体14及び負極集電体22をさらに含む。正極集電体14及び負極集電体22は特に限定されないが、好ましくは銅箔である。正極集電体14には正極端子15が正極集電体14から延出する形で設けられるのが好ましく、負極集電体22には負極端子23が負極集電体22から延出する形で設けられるのが好ましい。なお、図1においてリチウム二次電池10は電解液24の存在を分かりやすく示すため積層構造及び封止構造に空間的余裕を持たせて描かれているが、実際にはそのような空間的余裕は最小化されることが望まれる。リチウム二次電池10の外縁は外装フィルム26同士が熱融着されることで封止される。熱融着による封止はヒートシール用途で一般的に使用される、ヒートバー（加熱バーとも称される）を用いて行うのが好ましい。

20

30

【0033】

外装フィルム26は、市販の外装フィルムを使用すればよい。外装フィルム26の厚さは20~160 μ mが好ましく、より好ましくは40~120 μ m、さらに好ましくは40~65 μ mである。好ましい外装フィルム26は、樹脂フィルムと金属箔とを含むラミネートフィルムであり、より好ましくは樹脂フィルムとアルミニウム箔とを含むアルミラミネートフィルムである。ラミネートフィルムはアルミニウム箔等の金属箔の両面に樹脂フィルムが設けられているのが好ましい。この場合、金属箔の一方の側の樹脂フィルム（以下、表面保護膜という）がナイロン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン等の補強性に優れた材料で構成され、金属箔の他方の側の樹脂フィルム（以下、封止樹脂膜という）がポリプロピレン等のヒートシール材料で構成されるのが好ましい。このような表面保護膜/アルミニウム箔/封止樹脂膜の層構成のアルミラミネートフィルムがリチウム電池用に市販されているが、市販のアルミラミネートフィルムの封止樹脂膜はポリプロピレン系樹脂の2層構成であることが多く、この2層構成は、軟化点150~160の主層と、その外側に存在する軟化点130~140の接着層とからなるのが一般的である。しかし、軟化点130~140の接着層は、主層よりも軟化点が低いため、加熱により軟化又は流動化しやすく、それ故耐熱性に劣るといえる。そこで、リチウム二次電池10の耐熱性を向上する観点から、ポリプロピレン系樹脂2層構成の封止樹脂膜に対して、以下のi)

40

50

又は i i) の改良を施すのが好ましい。

i) 接着層を無くし、主層のみの 1 層構成の封止樹脂膜とする。こうすることで、軟化点 130 ~ 140 の接着層が無くなるので、耐熱性が向上する。この場合、軟化点 150 ~ 160 の主層が接着層の役割を兼ねることとなる。

i i) 接着層を無くし、かつ、主層として軟化温度の高い耐熱ポリプロピレン膜を用いる。軟化温度が 160 ~ 170 と高い耐熱ポリプロピレン膜が知られており、封止樹脂膜にかかる耐熱ポリプロピレン膜の単層構造とすることで、ポリプロピレン系で最高レベルの耐熱性を確保することができる。

【 0034 】

なお、ホットラミネート加工等の加熱プレスにおける外装フィルム 26 の破れを防止するために、正極集電体 14、正極端子 15、負極集電体 22 及び負極端子 23 の少なくともいずれか 1 つの端部に保護テープを貼り付けてもよい。こうすることで、部材端部に形成されることがあるバリに起因する外装フィルム 26 の破れを効果的に防ぐことができる。保護テープの好ましい例としては耐熱性に優れる点からポリイミドテープが挙げられる。

10

【 0035 】

コバルト酸リチウム配向焼結板の製造方法

本発明のリチウム二次電池に好ましく用いられる配向正極板ないし配向焼結板は、いかなる製法によって製造されてもよいが、好ましくは、以下に例示されるように、(1) LiCoO_2 テンプレート粒子の作製、(2) マトリックス粒子の作製、(3) グリーンシートの作製、及び(4) 配向焼結板の作製を経て製造される。

20

【 0036 】

(1) LiCoO_2 テンプレート粒子の作製

Co_3O_4 原料粉末と Li_2CO_3 原料粉末とを混合する。得られた混合粉末を 500 ~ 900 で 1 ~ 20 時間焼成して、 LiCoO_2 粉末を合成する。得られた LiCoO_2 粉末をポットミルにて体積基準 D50 粒径 0.1 ~ 10 μm に粉砕して、板面と平行にリチウムイオンを伝導可能な板状の LiCoO_2 粒子を得る。得られた LiCoO_2 粒子は、劈開面に沿って劈開しやすい状態となっている。 LiCoO_2 粒子を解砕によって劈開させることで、 LiCoO_2 テンプレート粒子を作製する。このような LiCoO_2 粒子は、 LiCoO_2 粉末スラリーを用いたグリーンシートを粒成長させた後に解砕する手法や、フラックス法や水熱合成、融液を用いた単結晶育成、ゾルゲル法など板状結晶を合成する手法によっても得ることができる。

30

【 0037 】

本工程では、以下のとおり、配向正極板 16 を構成する一次粒子 11 のプロファイルを制御することができる。

LiCoO_2 テンプレート粒子のアスペクト比及び粒径の少なくとも一方を調整することによって、配向角度が 0° 超 30° 以下である低角一次粒子の合計面積割合を制御することができる。具体的には、 LiCoO_2 テンプレート粒子のアスペクト比を大きくするほど、また、 LiCoO_2 テンプレート粒子の粒径を大きくするほど、低角一次粒子の合計面積割合を高めることができる。 LiCoO_2 テンプレート粒子のアスペクト比と粒径は、それぞれ、 Co_3O_4 原料粉末及び Li_2CO_3 原料粉末の粒径、粉砕時の粉砕条件(粉砕時間、粉砕エネルギー、粉砕手法等)、並びに粉砕後の分級のうち少なくとも 1 つを調整することによって制御することができる。

40

LiCoO_2 テンプレート粒子のアスペクト比を調整することによって、アスペクト比が 4 以上である一次粒子 11 の合計面積割合を制御することができる。具体的には、 LiCoO_2 テンプレート粒子のアスペクト比を大きくするほど、アスペクト比が 4 以上である一次粒子 11 の合計面積割合を高めることができる。 LiCoO_2 テンプレート粒子のアスペクト比の調整手法は上述のとおりである。

LiCoO_2 テンプレート粒子の粒径を調整することによって、一次粒子 11 の平均粒径を制御することができる。

50

LiCoO₂テンプレート粒子の粒径を調整することによって、配向正極板16の緻密度を制御することができる。具体的には、LiCoO₂テンプレート粒子の粒径を小さくするほど、配向正極板16の緻密度を高めることができる。

【0038】

(2)マトリックス粒子の作製

Co₃O₄原料粉末をマトリックス粒子として用いる。Co₃O₄原料粉末の体積基準D50粒径は特に制限されず、例えば0.1~1.0μmとすることができるが、LiCoO₂テンプレート粒子の体積基準D50粒径より小さいことが好ましい。このマトリックス粒子は、Co(OH)₂原料を500~800で1~10時間熱処理を行なうことによっても得ることができる。また、マトリックス粒子には、Co₃O₄の他、Co(OH)₂粒子を用いてもよいし、LiCoO₂粒子を用いてもよい。

10

【0039】

本工程では、以下のとおり、配向正極板16を構成する一次粒子11のプロファイルを制御することができる。

LiCoO₂テンプレート粒子の粒径に対するマトリックス粒子の粒径の比(以下、「マトリックス/テンプレート粒径比」という。)を調整することによって、配向角度が0°超30°以下である低角一次粒子の合計面積割合を制御することができる。具体的には、マトリックス/テンプレート粒径比を小さくするほど、すなわちマトリックス粒子の粒径が小さいほど、後述する焼成工程においてマトリックス粒子がLiCoO₂テンプレート粒子に取り込まれやすくなるため、低角一次粒子の合計面積割合を高めることができる。

20

マトリックス/テンプレート粒径比を調整することによって、アスペクト比が4以上である一次粒子11の合計面積割合を制御することができる。具体的には、マトリックス/テンプレート粒径比を小さくするほど、すなわちマトリックス粒子の粒径が小さいほど、アスペクト比が4以上である一次粒子11の合計面積割合を高めることができる。

マトリックス/テンプレート粒径比を調整することによって、配向正極板16の緻密度を制御することができる。具体的には、マトリックス/テンプレート粒径比を小さくするほど、すなわち、マトリックス粒子の粒径が小さいほど、配向正極板16の緻密度を高めることができる。

30

【0040】

(3)グリーンシートの作製

LiCoO₂テンプレート粒子とマトリックス粒子を100:3~3:97に混合して混合粉末を得る。この混合粉末、分散媒、バインダー、可塑剤及び分散剤を混合しながら、減圧下で攪拌して脱泡し且つ所望の粘度に調整してスラリーとする。次に、LiCoO₂テンプレート粒子にせん断力を印加可能な成形手法を用いて、調製したスラリーを成形することによって成形体を形成する。こうして、各一次粒子11の平均配向角度を0°超30°以下とすることができる。LiCoO₂テンプレート粒子にせん断力を印加可能な成形手法としては、ドクターブレード法が好適である。ドクターブレード法を用いる場合には、調製したスラリーをPETフィルムの上に成形することによって、成形体としてのグリーンシートが形成される。

40

【0041】

本工程では、以下のとおり、配向正極板16を構成する一次粒子11のプロファイルを制御することができる。

成形速度を調整することによって、配向角度が0°超30°以下である低角一次粒子の合計面積割合を制御することができる。具体的には、成形速度が速いほど、低角一次粒子の合計面積割合を高めることができる。

成形体の密度を調整することによって、一次粒子11の平均粒径を制御することができる。具体的には、成形体の密度を大きくするほど、一次粒子11の平均粒径を大きくすることができる。

LiCoO₂テンプレート粒子とマトリックス粒子との混合比を調整することによ

50

ても、配向正極板 16 の緻密度を制御することができる。具体的には、 LiCoO_2 テンプレート粒子を多くするほど、配向正極板 16 の緻密度を下げるができる。

【0042】

(4) 配向焼結板の作製

スラリーの成形体をジルコニア製セッターに載置し、500～900 で1～10時間で加熱処理（一次焼成）して、中間体としての焼結板を得る。この焼結板をリチウムシート（例えば Li_2CO_3 含有シート）で上下挟み込んだ状態でジルコニアセッター上に載置して二次焼成することで、 LiCoO_2 焼結板を得る。具体的には、リチウムシートで挟み込まれた焼結板が載置されたセッターをアルミナ鞘に入れ、大気中にて700～850 で1～20時間焼成した後、この焼結板をさらにリチウムシートで上下挟み込んで750～900 で1～40時間焼成して、 LiCoO_2 焼結板を得る。この焼成工程は、2度に分けて行ってもよいし、1度に行なってもよい。2度に分けて焼成する場合には、1度目の焼成温度が2度目の焼成温度より低いことが好ましい。なお、二次焼成におけるリチウムシートの総使用量はグリーンシート中のCo量に対する、グリーンシート及びリチウムシート中のLi量のモル比であるLi/Co比が1.0になるようにすればよい。

10

【0043】

本工程では、以下のとおり、配向正極板 16 を構成する一次粒子 11 のプロファイルを制御することができる。

焼成時の昇温速度を調整することによって、配向角度が0°超30°以下である低角一次粒子の合計面積割合を制御することができる。具体的には、昇温速度を速くするほど、マトリックス粒子同士の焼結が抑えられて、低角一次粒子の合計面積割合を高めることができる。

20

中間体の加熱処理温度を調整することによっても、配向角度が0°超30°以下である低角一次粒子の合計面積割合を制御することができる。具体的には、中間体の加熱処理温度を低くするほど、マトリックス粒子同士の焼結が抑えられて、低角一次粒子の合計面積割合を高めることができる。

焼成時の昇温速度及び中間体の加熱処理温度の少なくとも一方を調整することによって、一次粒子 11 の平均粒径を制御することができる。具体的には、昇温速度を速くするほど、また、中間体の加熱処理温度を低くするほど、一次粒子 11 の平均粒径を大きくすることができる。

30

焼成時のLi（例えば、 Li_2CO_3 ）量及び焼結助剤（例えば、ホウ酸や酸化ビスマス）量の少なくとも一方を調整することによっても、一次粒子 11 の平均粒径を制御することができる。具体的には、Li量多くするほど、また、焼結助剤量を多くするほど、一次粒子 11 の平均粒径を大きくすることができる。

焼成時のプロファイルを調整することによって、配向正極板 16 の緻密度を制御することができる。具体的には、焼成温度を遅くするほど、また、焼成時間を長くするほど、配向正極板 16 の緻密度を高めることができる。

【実施例】

【0044】

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

40

【0045】

例 A 1

(1) リチウム二次電池の作製

図1に模式的に示されるようなフィルム外装電池の形態のリチウム二次電池 10 を図2 A 及び 2 B に示されるような手順で作製した。具体的には以下のとおりである。

【0046】

まず、厚さ90 μm の LiCoO_2 焼結体板（以下、LCO焼結体板という）を用意した。このLCO焼結体板は前述したリチウム複合酸化物焼結体板の製造方法に従って製造されたものであり、前述したリチウム複合酸化物焼結体板の好ましい諸条件を満たすものである。この焼結体板を、レーザー加工機で10mm×10mm角の正方形に切断して、

50

複数のチップ状の正極板 16 を得た。

【0047】

外装フィルム 26 として、アルミラミネートフィルム（昭和電工パッケージング製、厚さ $61\ \mu\text{m}$ 、ポリプロピレンフィルム / アルミニウム箔 / ナイロンフィルムの 3 層構造）を 2 枚用意した。図 2 A に示されるように、1 枚の外装フィルム 26 に正極集電体 14（厚さ $9\ \mu\text{m}$ の銅箔）を介して複数個のチップ状正極板 16 を積層して、正極組立品 17 とした。このとき、正極集電体 14 が外装フィルム 26 に接着剤で固定された。なお、正極集電体 14 には、正極端子 15 が溶接により正極集電体 14 から延出する形で固定されている。一方、もう 1 枚の外装フィルム 26 に、負極集電体 22（厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔）を介して、負極 20（厚さ $130\ \mu\text{m}$ のカーボン層）を積層して、負極組立品 19 とした。このとき、負極集電体 22 が外装フィルム 26 に接着剤で固定された。なお、負極集電体 22 には、負極端子 23 が溶接により負極集電体 22 から延出する形で固定されている。また、負極 20 としてのカーボン層は、表 1 に示されるように、活物質としてのグラファイトと、バインダーとしてのスチレンブタジエンゴム（SBR）との混合物を含む塗工膜とした。

10

【0048】

セパレータ 18 として、多孔質ポリイミド膜（東京応化工業株式会社製、厚さ $23\ \mu\text{m}$ 、気孔率 80%）を用意した。図 2 A に示されるように、正極組立品 17、セパレータ 18 及び負極組立品 19 を、正極板 16 及び負極 20 がセパレータ 18 と向かい合うように順に積層して、両面が外装フィルム 26 で覆われ且つ外装フィルム 26 の外周部分が電池要素 12 の外縁からはみ出した積層体 28 を得た。こうして積層体 28 内に構築された電池要素 12（正極集電体 14、正極板 16、セパレータ 18、負極 20 及び負極集電体 22）の厚さは $0.33\ \text{mm}$ であり、その形状及びサイズは $2.3\ \text{cm} \times 3.2\ \text{cm}$ の四角形であった。

20

【0049】

図 2 A に示されるように、得られた積層体 28 の 3 辺 A の封止を行った。この封止は積層体 28 の外周部分を 200 、 $1.5\ \text{MPa}$ で 10 秒間加熱プレスして、外周部分で外装フィルム 26（アルミラミネートフィルム）同士を熱融着させることにより行った。3 辺 A の封止後、積層体 28 を真空乾燥器 34 に入れ、水分を除去するとともに接着剤を乾燥させた。

30

【0050】

図 2 B に示されるように、グローブボックス 38 内において、外縁 3 辺 A が封止された積層体 28 の未封止の残り 1 辺 B において 1 対の外装フィルム 26 間の隙間を形成し、その隙間に注入器具 36 を挿入して電解液 24 を注入し、絶対圧 $5\ \text{kPa}$ の減圧雰囲気下にて簡易シーラーを用いて辺 B を仮封止した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）及び γ -ブチロラクトン（GBL）を 1 : 3（体積比）で含む混合溶媒に、 LiBF_4 を $1.5\ \text{mol/L}$ の濃度となるように溶解させたものを用いた。こうして辺 B が仮封止された積層体に初期充電を施し、7 日間のエージングを行った。最後に封止した残り 1 辺 B の外周部分（電池要素を含まない末端部分）を切除して、ガス抜きを行った。

40

【0051】

図 2 B に示されるように、グローブボックス 38 内において、絶対圧 $5\ \text{kPa}$ の減圧雰囲気下、仮封止の切除により生じた辺 B' の封止を行った。この封止もまた積層体 28 の外周部分を 200 、 $1.5\ \text{MPa}$ で 10 秒間加熱プレスして、外周部分で外装フィルム 26（アルミラミネートフィルム）同士を熱融着させることにより行った。こうして辺 B' を 1 対の外装フィルム 26 で封止して、フィルム外装電池の形態のリチウム二次電池 10 とした。リチウム二次電池 10 をグローブボックス 38 から取り出し、外装フィルム 26 の外周の余分な箇所を切除して、リチウム二次電池 10 の形状を整えた。こうして、電池要素 12 の外縁 4 辺が 1 対の外装フィルム 26 で封止され、かつ、電解液 24 が注入された、リチウム二次電池 10 を得た。得られたリチウム二次電池 10 はサイズ $38\ \text{mm} \times 27\ \text{mm}$ の長方形であり、厚さ $0.45\ \text{mm}$ 以下、容量 $30\ \text{mAh}$ であった。

50

【0052】

(2) 評価

作製されたリチウム二次電池に、ホットプレス装置において、表1に示される各種温度(20、100、110、120、又は150)での30分間の加熱及び圧力0.7MPaでの加圧を施した後、以下の評価を行った。

【0053】

<電池外観>

上記加熱が施されたリチウム二次電池を目視にて観察することにより、電池外観の変化の有無を観察した。結果は表1Aに示されるとおり、いずれの加熱温度においても電池の外観変化は見られなかった。

10

【0054】

<電池抵抗>

上記加熱が施されたリチウム二次電池の電池抵抗を、バイオロジック社製電気化学測定システムSP-150を用いて交流インピーダンス法にて測定した。測定された電池抵抗を、20で加熱された電池の電池抵抗を1とした場合における相対値として算出した。結果は表1Aに示されるとおりであり、いずれの加熱温度においても、加熱温度20の電池との比較において、電池抵抗の変化は見られなかった。

【0055】

例A2(比較)

i) 正極としてLCO焼結体板の代わりに、LiCoO₂粉末及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)の混合物の塗工膜(以下、LCO塗工電極という)を用いたこと、ii) 電解液として、エチレンカーボネート(EC)及びエチルメチルカーボネート(EMC)を3:7(体積比)で含む混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解させたものを用いたこと、iii) 負極バインダーとしてSBRの代わりにポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いたこと以外は、例A1と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表1Aに示されるとおりであった。

20

【0056】

例A3(比較)

電解液として、エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)を3:7(体積比)で含む混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解させたものを用いたこと以外は、例A2と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表1Aに示されるとおりであった。

30

【0057】

例A4(比較)

i) 電解液として、エチレンカーボネート(EC)及びエチルメチルカーボネート(EMC)を3:7(体積比)で含む混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解させたものを用いたこと、及びii) 負極バインダーとしてSBRの代わりにポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いたこと以外は、例A1と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表1Aに示されるとおりであった。

40

【0058】

例A5(比較)

電解液として、エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)を3:7(体積比)で含む混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解させたものを用いたこと以外は、例A4と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表1Aに示されるとおりであった。

【0059】

例A6(比較)

電解液として、エチレンカーボネート(EC)及びエチルメチルカーボネート(EMC)を3:7(体積比)で含む混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解させたものを用いたこと以外は、例A1と同様にして電池の作製及び評価を行った。

50

結果は表 1 A に示されるとおりであった。

【 0 0 6 0 】

例 A 7 (比較)

電解液として、エチレンカーボネート (E C) 及びジエチルカーボネート (D E C) を 3 : 7 (体積比) で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol / L の濃度となるように溶解させたものを用いたこと以外は、例 A 1 と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表 1 A に示されるとおりであった。

【 0 0 6 1 】

例 A 8 (比較)

i) 正極として L C O 焼結体板の代わりに、 LiCoO_2 粉末及びポリフッ化ビニリデン (P V D F) の混合物の塗工膜 (すなわち L C O 塗工電極) を用いたこと、及び ii) 負極バインダーとして S B R の代わりにポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いたこと以外は、例 A 1 と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表 1 B に示されるとおりであった。

10

【 0 0 6 2 】

例 A 9 (比較)

正極として L C O 焼結体板の代わりに、 LiCoO_2 粉末及びポリフッ化ビニリデン (P V D F) の混合物の塗工膜 (すなわち L C O 塗工電極) を用いたこと以外は、例 A 1 と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表 1 B に示されるとおりであった。

【 0 0 6 3 】

例 A 1 0 (比較)

負極バインダーとして S B R の代わりにポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いたこと以外は、例 A 1 と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表 1 B に示されるとおりであった。

20

【 0 0 6 4 】

例 A 1 1 (比較)

電解液として、プロピレンカーボネート (P C) 及び γ -ブチロラクトン (G B L) を 1 : 3 (体積比) で含む混合溶媒に、 LiBF_4 を 1.5 mol / L の濃度となるように溶解させたものを用いたこと以外は、例 A 1 0 と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表 1 B に示されるとおりであった。

30

【 0 0 6 5 】

例 A 1 2 (比較)

電解液として、プロピレンカーボネート (P C) 及び γ -ブチロラクトン (G B L) を 1 : 3 (体積比) で含む混合溶媒に、 LiBF_4 を 1.5 mol / L の濃度となるように溶解させたものを用いたこと以外は、例 A 1 と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表 1 B に示されるとおりであった。

【 0 0 6 6 】

【表 1 A】

表 1 A

	正極		電解液	負極		加熱温度	電池外觀	電池抵抗	
	活物質	ハインター		活物質	ハインター			抵抗変化	20℃との比較
例 A1	LCO 焼結体板	なし	EC+GBL(1:3) 1.5M LiBF ₄	グラファイト	SBR	20℃ 100℃ 110℃ 120℃ 150℃	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	1 1 1 1 1
例 A2 (比較)	LCO 塗工電極	PVDF	EC+EMC(3:7) 1M LiPF ₆	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃	変化なし 変化なし 電池が膨張し破損	変化なし 増加 —	1 1.2 —
例 A3 (比較)	LCO 塗工電極	PVDF	EC+DEC(3:7) 1M LiPF ₆	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃ 120℃	変化なし 変化なし 変化なし 電池が膨張し破損	変化なし 増加 増加 —	1 1.2 1.5 —
例 A4 (比較)	LCO 焼結体板	なし	EC+EMC(3:7) 1M LiPF ₆	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃	変化なし 変化なし 電池が膨張し破損	変化なし 増加 —	1 1.2 —
例 A5 (比較)	LCO 焼結体板	なし	EC+DEC(3:7) 1M LiPF ₆	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃ 120℃	変化なし 変化なし 変化なし 電池が膨張し破損	変化なし 増加 増加 —	1 1.2 1.5 —
例 A6 (比較)	LCO 焼結体板	なし	EC+EMC(3:7) 1M LiPF ₆	グラファイト	SBR	20℃ 100℃ 110℃	変化なし 変化なし 電池が膨張し破損	変化なし 増加 —	1 1.2 —
例 A7 (比較)	LCO 焼結体板	なし	EC+DEC(3:7) 1M LiPF ₆	グラファイト	SBR	20℃ 100℃ 110℃ 120℃	変化なし 変化なし 変化なし 電池が膨張し破損	変化なし 増加 増加 —	1 1.2 1.5 —

【 0 0 6 7 】

【表 1 B】

表 1B

	正極		電解液	負極		加熱温度	電池外觀	電池抵抗	
	活物質	ハインター-		活物質	ハインター-			抵抗変化	20℃との比較
例 A8 (比較)	LCO 塗工電極	PVDF	EC+GBL(1:3) 1.5M LiBF ₄	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃ 120℃ 150℃	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 増加 増加 増加 増加	1 4 7 35 3000
例 A9 (比較)	LCO 塗工電極	PVDF	EC+GBL(1:3) 1.5M LiBF ₄	グラファイト	SBR	20℃ 100℃ 110℃ 120℃ 150℃	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 増加 増加 増加 増加	1 2 5 20 1000
例 A10 (比較)	LCO 焼結体板	なし	EC+GBL(1:3) 1.5M LiBF ₄	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃ 120℃ 150℃	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 増加 増加 増加 増加	1 1.5 3 10 500
例 A11 (比較)	LCO 焼結体板	なし	PC+GBL(1:3) 1.5M LiBF ₄	グラファイト	PVDF	20℃ 100℃ 110℃ 120℃ 150℃	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 増加 増加 増加 増加	1 1.5 3 10 500
例 A12 (比較)	LCO 焼結体板	なし	PC+GBL(1:3) 1.5M LiBF ₄	グラファイト	SBR	20℃ 100℃ 110℃ 120℃ 150℃	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし 変化なし	変化なし 増加 増加 増加 増加	1 1.2 1.5 2 5

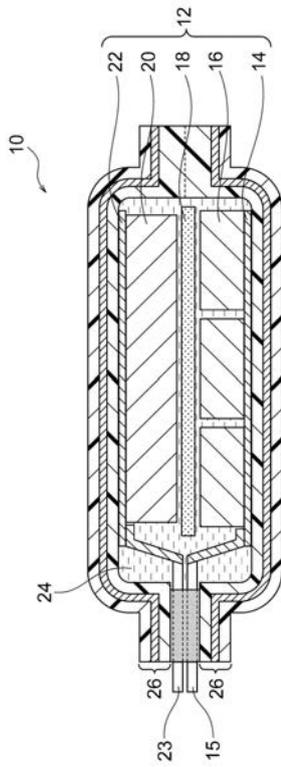
10

20

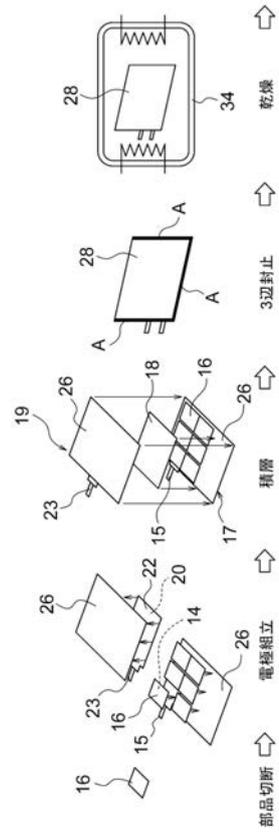
30

40

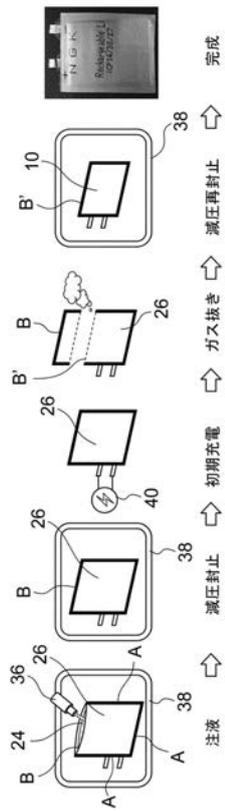
【 図 1 】



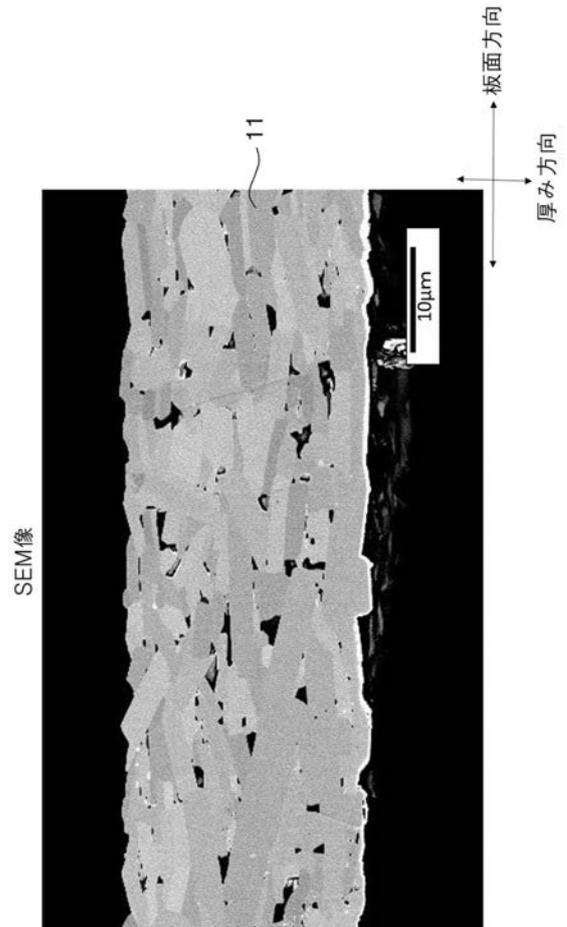
【 図 2 A 】



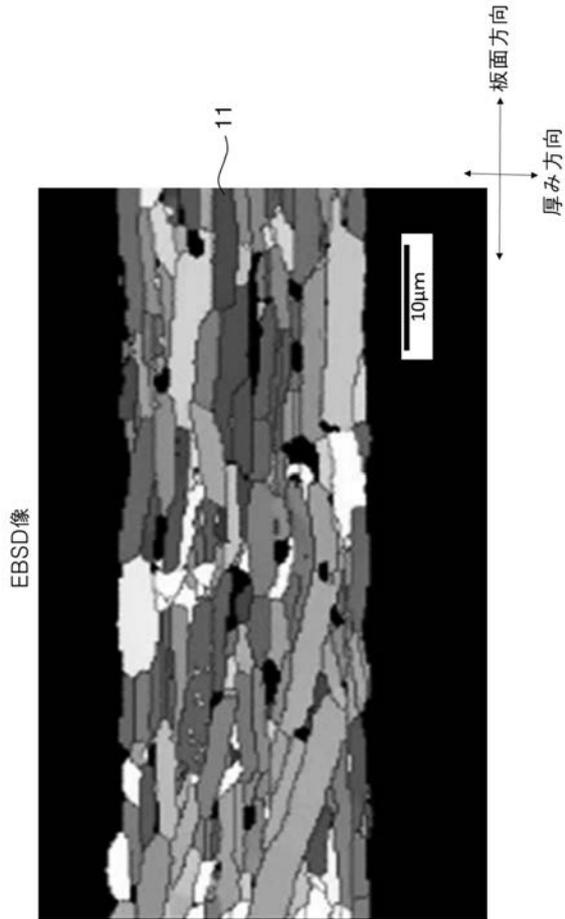
【 図 2 B 】



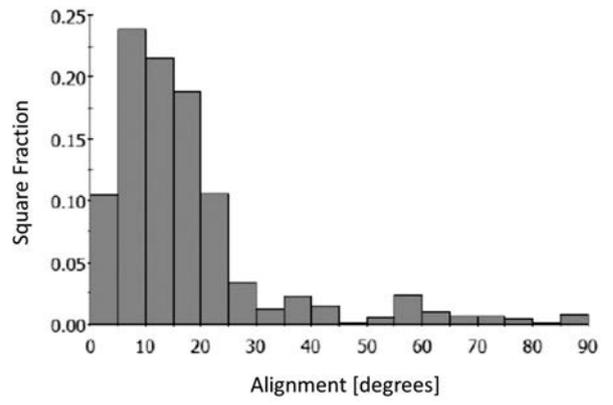
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/037431
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. H01M10/0568 (2010.01) i, H01M2/10 (2006.01) i, H01M2/16 (2006.01) i, H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0525 (2010.01) i, H01M10/0567 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. H01M10/0568, H01M2/10, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/62, H01M10/0525, H01M10/0567, H01M10/0569		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-31525 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 02 February 1999, claims, paragraphs [0022]-[0030], example 1 (Family: none)	1-14
Y	WO 2017/146088 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 31 August 2017, paragraphs [0042], [0063]-[0068] & US 2018/0233744 A1, paragraphs [0048], [0070]-[0076] & EP 3352254 A1 & CN 108701814 A	1-14
Y	JP 2013-84521 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 May 2013, paragraphs [0056]-[0057], [0064] (Family: none)	2-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 December 2018 (20.12.2018)		Date of mailing of the international search report 08 January 2019 (08.01.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/037431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-230789 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 21 December 2015, paragraph [0036] & US 2015/0357678 A1, paragraph [0045] & CN 105186029 A & KR 10-2015-0139780 A	4
Y	JP 8-250153 A (YUASA CORPORATION) 27 September 1996, paragraphs [0003]-[0004] (Family: none)	12-14
Y	JP 2002-100408 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 05 April 2002, paragraphs [0008]-[0009], [0043] (Family: none)	12-14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 7 4 3 1	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0568, H01M2/10, H01M2/16, H01M4/131, H01M4/62, H01M10/0525, H01M10/0567, H01M10/0569			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	JP 11-31525 A (株式会社豊田中央研究所) 1999.02.02 特許請求の範囲、段落0022-0030、実施例1 (ファミリーなし)	1-14	
Y	WO 2017/146088 A1 (日本碍子株式会社) 2017.08.31 段落0042、0063-0068 & US 2018/0233744 A1, Paragraphs0048, 0070-0076 & EP 3352254 A1 & CN 108701814 A	1-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.12.2018		国際調査報告の発送日 08.01.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松村 駿一	4X 7878
		電話番号 03-3581-1101	内線 3477

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 7 4 3 1
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-84521 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013.05.09 段落0056-0057、0064 (ファミリーなし)	2-3
Y	JP 2015-230789 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.12.21 段落0036 & US 2015/0357678 A1, Paragraph0045 & CN 105186029 A & KR 10-2015-0139780 A	4
Y	JP 8-250153 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1996.09.27 段落0003-0004 (ファミリーなし)	12-14
Y	JP 2002-100408 A (東芝電池株式会社) 2002.04.05 段落0008-0009、0043 (ファミリーなし)	12-14

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 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	P
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/058	
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 2/10 (2006.01)	H 0 1 M 2/10	B
H 0 1 M 10/0567 (2010.01)	H 0 1 M 2/10	E
H 0 1 M 4/587 (2010.01)	H 0 1 M 10/0567	
H 0 1 M 4/133 (2010.01)	H 0 1 M 2/16	N
	H 0 1 M 4/587	
	H 0 1 M 4/133	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 5H021 EE07 EE08 EE11
 5H029 AJ00 AK03 AL06 AL07 AL08 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ04
 DJ08 DJ13 EJ04 EJ14 HJ04 HJ07 HJ10 HJ14
 5H040 AA03 AS17 AT04 DD07 NN01
 5H050 AA00 BA16 BA17 CA08 CB07 CB08 CB09 DA10 DA11 EA08
 EA28 FA14 HA00 HA04 HA07 HA10 HA14

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。