

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6923747号
(P6923747)

(45) 発行日 令和3年8月25日(2021.8.25)

(24) 登録日 令和3年8月2日(2021.8.2)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133
HO 1 M 4/64 (2006.01)	HO 1 M 4/64 A
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525

請求項の数 12 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-510467 (P2020-510467)	(73) 特許権者	000004064
(86) (22) 出願日	平成31年2月27日 (2019.2.27)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/007462		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02019/187915	(74) 代理人	100113365
(87) 国際公開日	令和1年10月3日 (2019.10.3)		弁理士 高村 雅晴
審査請求日	令和2年6月12日 (2020.6.12)	(74) 代理人	100131842
(31) 優先権主張番号	特願2018-63173 (P2018-63173)		弁理士 加島 広基
(32) 優先日	平成30年3月28日 (2018.3.28)	(74) 代理人	100209336
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 長谷川 悠
		(74) 代理人	100218800
			弁理士 河内 亮
		(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カード

(57) 【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、
 前記正極板のサイズよりも大きいサイズを有する、カーボンを含む負極層と、
 前記正極板と前記負極層との間に介在され、前記正極板及び前記負極層のサイズよりも大きいサイズのセパレータと、
 前記正極板の前記セパレータから離れた側の面に接着される正極集電箔と、
 前記負極層の前記セパレータから離れた側の面に接着される負極集電箔と、
 前記正極板、前記負極層、及び前記セパレータが含浸される電解液と、
 外周縁が互いに封止されて内部空間を成し、該内部空間に前記正極板、前記正極集電箔、前記負極層、前記負極集電箔、前記セパレータ、及び前記電解液を収容する、1対の外装フィルムと、
 前記正極集電箔に接続し、前記1対の外装フィルムの封止部分から外側に延出する正極タブ端子と、
 前記負極集電箔に接続し、前記1対の外装フィルムの封止部分から外側に延出する負極タブ端子と、
 を備えた、リチウム二次電池であって、
 前記セパレータの外周部分が少なくとも前記正極板側の外装フィルムの前記外周縁又はその近傍の周囲領域と密着して、前記正極板を収容する区画と前記負極層を収容する区画とを隔離しており、

前記正極タブ端子及び前記負極タブ端子が、前記外装フィルムの封止部分の共通の1辺の異なる位置又は異なる辺から延出しており、

前記正極タブ端子が封止される辺に関して、前記外装フィルムの前記封止部分の内周縁と前記正極板の外周縁との離間距離 W_p が $2.0 \sim 4.0$ mmであり、

前記電解液の容量が、前記正極板、前記セパレータ及び前記負極層の合計空隙容量の $1.05 \sim 1.25$ 倍である、リチウム二次電池。

【請求項2】

カードに内蔵可能な薄型二次電池である、請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記正極集電箔と前記外装フィルム的一方が接着されており、かつ、前記負極集電箔と前記外装フィルムの他方が接着されている、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

10

【請求項4】

交流インピーダンス法により決定される1 Hzでの抵抗が $25 \cdot \text{cm}^2$ 未満である、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】

前記リチウム二次電池の厚さが $350 \sim 500 \mu\text{m}$ 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。

【請求項6】

前記正極板の厚さが $70 \sim 120 \mu\text{m}$ 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。

20

【請求項7】

前記外装フィルムの厚さが1枚当たり $50 \sim 80 \mu\text{m}$ 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】

前記外装フィルムが、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】

前記セパレータが、ポリオレフィン、片面にセラミックが塗布されたポリオレフィン、セルロース、又はポリイミド製である、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】

前記リチウム複合酸化物がコバルト酸リチウムである、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】

前記リチウム複合酸化物焼結体板が、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1～10のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】

樹脂基材と、該樹脂基材内に埋設された請求項1～11のいずれか一項に記載のリチウム二次電池とを備えた、電池内蔵カード。

40

【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カードに関する。

【背景技術】

【0002】

50

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。

【0003】

かかる用途向けの二次電池ないし二次電池搭載カードが提案されている。例えば、特許文献1（特開2017-79192号公報）には、カード等の板部材に内蔵される二次電池であって、板部材が曲げ変形を生じた場合でも十分な強度を有する二次電池が開示されている。この二次電池は、正極及び負極を含む電極体と、電極体を覆った状態で外周側が溶着されるシート状のラミネートフィルム外装体と、一端側が前記電極体に接続され、他端側がラミネートフィルム外装体から外方に延出する正極接続端子及び負極接続端子とを備えたとされている。また、特許文献2（特開2006-331838号公報）には、表面に大きなシワが生じにくく、耐屈曲性に優れた薄型電池が開示されている。この薄型電池は、正極集電体と負極集電体との間にセパレータ、正極層及び負極層を収容する電池本体部と、この電池本体部の周囲を密封する樹脂製の枠部材を含むシール部とを備え、シール部の厚さをD1、電池中央部の最大厚さをD2としたとき、 $100\mu\text{m} < D1 < 320\mu\text{m}$ 、かつ、 $D1/D2 > 0.85$ を満たすものとされている。これらの特許文献1及び2に開示される二次電池では、正極活物質、導電助剤、バインダー等を含む正極合剤を塗布及び乾燥させて作製された、粉末分散型の正極が採用されている。

【0004】

ところで、一般的に、粉末分散型の正極は、容量に寄与しない成分（バインダーや導電助剤）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や導電助剤が含まれないため、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30 μm 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。また、特許文献4（国際公開第2017/146088号）には、固体電解質を備えるリチウム二次電池の正極として、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）等の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、配向焼結体板を用いることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-79192号公報

【特許文献2】特開2006-331838号公報

【特許文献3】特許第5587052号公報

【特許文献4】国際公開第2017/146088号

【発明の概要】

【0006】

しかしながら、特許文献3や4に開示されるようなリチウム複合酸化物焼結体板（正極板）を備えたフィルム外装電池を内蔵したカードは、JIS規格（日本工業規格）で求められる何百回にもわたる繰り返し曲げ試験を行った場合に、カード表面の正極タブ端子の

10

20

30

40

50

存在する辺のあたりでシワが発生しやすいという問題があった。

【0007】

本発明者らは、今般、正極焼結体板を備えたフィルム外装電池の形態のリチウム二次電池において、外装フィルムの封止部分の内周縁と正極板の外周縁との離間距離、及び電解液の量が所定の条件を満たすことで、繰り返し曲げられても正極タブ端子近傍にシワが生じにくくなるとの知見を得た。特に、上記条件を満たすフィルム外装リチウム二次電池を電池内蔵カードの形態でJIS規格で求められる何百回にもわたる繰り返し曲げ試験を行った場合であっても正極タブ端子近傍にシワが発生しにくいとの知見を得た。

【0008】

したがって、本発明の目的は、正極板としてリチウム複合酸化物焼結体板を備えながらも、（特に電池内蔵カードの形態で）繰り返し曲げられても正極板端部近傍にシワが発生しにくい、フィルム外装形態のリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

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、
 前記正極板のサイズよりも大きいサイズを有する、カーボンを含む負極層と、
 前記正極板と前記負極層との間に介在され、前記正極板及び前記負極層のサイズよりも大きいサイズのセパレータと、
 前記正極板の前記セパレータから離れた側の面に接着される正極集電箔と、
 前記負極層の前記セパレータから離れた側の面に接着される負極集電箔と、
 前記正極板、前記負極層、及び前記セパレータが含浸される電解液と、
 外周縁が互いに封止されて内部空間を成し、該内部空間に前記正極板、前記正極集電箔、前記負極層、前記負極集電箔、前記セパレータ、及び前記電解液を収容する、1対の外装フィルムと、
 前記正極集電箔に接続し、前記1対の外装フィルムの封止部分から外側に延出する正極タブ端子と、
 前記負極集電箔に接続し、前記1対の外装フィルムの封止部分から外側に延出する負極タブ端子と、
 を備えた、リチウム二次電池であって、
 前記セパレータの外周部分が少なくとも前記正極板側の外装フィルムの前記外周縁又はその近傍の周囲領域と密着して、前記正極板を収容する区画と前記負極層を収容する区画とを隔離しており、
 前記正極タブ端子及び前記負極タブ端子が、前記外装フィルムの封止部分の共通の1辺の異なる位置又は異なる辺から延出しており、
 前記正極タブ端子が封止される辺に関して、前記外装フィルムの前記封止部分の内周縁と前記正極板の外周縁との離間距離 W_p が2.0～4.0mmであり、
 前記電解液の容量が、前記正極板、前記セパレータ及び前記負極層の合計空隙容量の1.05～1.25倍である、リチウム二次電池が提供される。

【0010】

本発明の他の一態様によれば、樹脂基材と、該樹脂基材内に埋設された前記リチウム二次電池とを備えた、電池内蔵カードが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【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

10

20

30

40

50

ラムである。

【図6】例1で作製したリチウム二次電池について、断面を撮影したレーザー顕微鏡画像である。

【図7】繰り返し曲げ試験によりカード表面に発生した凸状部の高さHを説明するための、表面プロファイルの模式図である。

【図8】例1で作製したリチウム二次電池に対して、電池電圧3.8Vにおいて交流インピーダンス法により測定されたCole-Coleプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

リチウム二次電池

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、セパレータ18、負極層20、正極集電箔14、負極集電箔22、電解液24、正極タブ端子15、負極タブ端子(図示せず)、及び1対の外装フィルム26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。負極層20はカーボンを含み、正極板16のサイズよりも大きいサイズを有する。セパレータ18は、正極板16と負極層20との間に介在され、正極板16及び負極層20のサイズよりも大きいサイズを有する。正極集電箔14は、正極板16のセパレータ18から離れた側の面に接着される一方、負極集電箔22は、負極層のセパレータ18から離れた側の面に接着される。電解液24は、正極板16、負極層20、及びセパレータ18に含浸される。1対の外装フィルム26は、それらの外周縁が互いに封止されて内部空間を成し、この内部空間に正極板16、正極集電箔14、負極層20、負極集電箔22、セパレータ18、及び電解液24を収容する。セパレータ18の外周部分は少なくとも正極板16側の外装フィルム26の外周縁又はその近傍の周囲領域と密着して、正極板16を収容する区画と負極層20を収容する区画とを隔離している。正極タブ端子15は、正極集電箔14に接続し、1対の外装フィルム26の封止部分から外側に延出する一方、負極タブ端子は、負極集電箔22に接続し、1対の外装フィルム26の封止部分から外側に延出する。また、正極タブ端子15及び負極タブ端子は、外装フィルム26の封止部分の共通の1辺の異なる位置又は異なる辺(後者の場合には必然的に異なる位置となる)から延出している。なお、図1において負極タブ端子(及びその負極集電箔22との接続)が描かれていないが、これは負極タブ端子が正極タブ端子15の紙面垂直方向裏側の隠れて見えない位置に存在しているためである(図2Aに示される負極タブ端子23を参照)。そして、正極タブ端子15が封止される辺に関して、外装フィルム26の封止部分の内周縁と正極板16の外周縁との離間距離 W_p が2.0~4.0mmである。また、電解液24の容量が、正極板16、セパレータ18及び負極層20の合計空隙容量の1.05~1.25倍である。このように、正極焼結体板を備えたフィルム外装電池の形態のリチウム二次電池10において、外装フィルム26の封止部分の内周縁と正極板16の外周縁との離間距離、及び電解液24の量が所定の条件を満たすことで、繰り返し曲げられても正極タブ端子15近傍にシワが生じにくくなる。特に、上記条件を満たすフィルム外装リチウム二次電池10を電池内蔵カードの形態でJIS規格で求められる何百回にもわたる繰り返し曲げ試験を行った場合であっても正極タブ端子15近傍にシワが発生しにくくなる。

【0013】

すなわち、前述のとおり、特許文献3や4に開示されるようなリチウム複合酸化物焼結体板(正極板)を備えたフィルム外装電池を内蔵したカードは、JIS規格で求められる何百回にもわたる繰り返し曲げ試験を行った場合に、カード表面の正極タブ端子の存在する辺のあたりでシワが発生しやすいという問題があった。この点、本発明のリチウム二次電池によれば、これらのシワを効果的に抑制することができる。その理由は定かではないが、以下のようなものと推察される。すなわち、正極焼結体板の採用に伴って正極タブ端子の存在する辺のあたりで電解液が滞留する余剰空間が生じやすく、それがシワの主な発生原因となっていたと考えられるところ、本発明の上記条件を満たすことで、そのような余剰空間ないしその中に滞留する余剰電解液を(内部抵抗を過度に上昇させない程度に)

10

20

30

40

50

好都合に低減してシワの発生を効果的に抑制できるものと考えられる。したがって、本発明のリチウム二次電池 10 は、カードに内蔵可能な薄型二次電池であるのが好ましく、より好ましくは樹脂基材に埋設されてカード化されるための薄型二次電池である。すなわち、本発明の別の好ましい態様によれば、樹脂基材と、該樹脂基材に埋設されたリチウム二次電池とを備えた、電池内蔵カードが提供される。かかる電池内蔵カードは、1対の樹脂フィルムと、該1対の樹脂フィルムに挟み込まれたリチウム二次電池とを備えるのが典型的であり、加熱プレスで樹脂フィルム同士が熱融着されているのが好ましい。

【0014】

リチウム二次電池 10 は内部抵抗が低いのが好ましい。特に、本発明のリチウム二次電池 10 においては、電解液 24 の量が上述した所定の条件を満たすことで、所望の低い内部抵抗の確保に寄与する。例えば、リチウム二次電池 10 は、交流インピーダンス法により決定される 1 Hz での抵抗が好ましくは $25 \text{ } \cdot \text{ cm}^2$ 未満であり、より好ましくは $21 \text{ } \cdot \text{ cm}^2$ 未満、さらに好ましくは $18 \text{ } \cdot \text{ cm}^2$ 未満である。1 Hz での抵抗の下限値は特に限定されないが、典型的には $12 \text{ } \cdot \text{ cm}^2$ 以上である。

10

【0015】

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 24 による正極の劣化を回避できるとの利点がある。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）や特許文献 4（国際公開第 2017/146088 号）に開示されるものを使用することができる。

20

【0016】

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（ $\text{EBSD: Electron Backscatter Diffraction}$ ）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。

30

【0017】

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。

40

【0018】

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 Li-NaF

50

eO₂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_xCoO₂(コバルト酸リチウム)、Li_xNiO₂(ニッケル酸リチウム)、Li_xMnO₂(マンガン酸リチウム)、Li_xNiMnO₂(ニッケル・マンガン酸リチウム)、Li_xNiCoO₂(ニッケル・コバルト酸リチウム)、Li_xCoNiMnO₂(コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム)、Li_xCoMnO₂(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_xCoO₂(コバルト酸リチウム、典型的にはLiCoO₂)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。

10

【0019】

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

20

【0020】

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、95µm×125µm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5°以上である。

30

【0021】

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。

40

【0022】

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

50

次粒子 1 1 (具体的には平均配向角度の算出に用いた 3 0 個の一次粒子 1 1) の総面積に対して 7 0 % 以上であるのが好ましく、より好ましくは 8 0 % 以上である。具体的には、図 4 に示されるような E B S D 像において、これにより、一次粒子 1 1 同士の相互密着性をより向上することができ、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 1 1 のアスペクト比は、一次粒子 1 1 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 E B S D 像上において、一次粒子 1 1 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、E B S D 像上において、一次粒子 1 1 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。

【 0 0 2 3 】

10

配向焼結体を構成する複数の一次粒子の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 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 3 0 個の一次粒子 1 1 の平均粒径が、 $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $12 \mu\text{m}$ 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 1 1 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 1 1 の平均粒径は、各一次粒子 1 1 の円相当径を算術平均した値である。円相当径とは、E B S D 像上において、各一次粒子 1 1 と同じ面積を有する円の直径のことである。

【 0 0 2 4 】

20

配向正極板 1 6 を構成する配向焼結体の緻密度は 7 0 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 8 0 % 以上、さらに好ましくは 9 0 % 以上である。換言すれば、配向正極板 1 6 を構成する配向焼結体の空隙率は 3 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 0 % 以下、さらに好ましくは 1 0 % 以下である。これにより、一次粒子 1 1 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 C P (クロスセクションポリッシャ) 研磨にて研磨した後に 1 0 0 0 倍率で S E M 観察して、得られた S E M 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 $8 \mu\text{m}$ 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 1 1 同士の相互密着性をさらに向上することができ、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、E B S D 像上の 1 0 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、E B S D 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 1 6 の外部につながる開気孔であってもよいが、配向正極板 1 6 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。

30

【 0 0 2 5 】

正極板 1 6 の厚さは特に限定されないが、好ましくは $70 \sim 120 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $80 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $80 \sim 95 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $85 \sim 95 \mu\text{m}$ である。このような範囲内であると、単位面積当りの活物質容量を高めてリチウム二次電池 1 0 のエネルギー密度を向上するとともに、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) を抑制し、さらには繰り返しの曲げによるシワの発生抑制にも寄与する。また、正極板 1 6 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 25mm^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。

40

【 0 0 2 6 】

負極層 2 0 は、負極活物質としてカーボンを含む。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。負極層 2 0 は、バインダーをさらに含むのが好ましい。バインダーの例と

50

しては、スチレンブタジエンゴム (SBR)、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) 等が挙げられ、好ましくはスチレンブタジエンゴム (SBR) 又はポリフッ化ビニリデン (PVDF) である。特に、電解液 24 として耐熱性に優れる γ -ブチロラクトン (GBL) を用いる場合には、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム (SBR) を用いるのが、GBL に溶解しにくくバインダー機能の加熱による劣化を回避できる点でより好ましい。

【0027】

負極層 20 の厚さは特に限定されないが、好ましくは $70 \sim 160 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $80 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $90 \sim 140 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $100 \sim 130 \mu\text{m}$ である。このような範囲内であると、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とともに、繰り返しの曲げによる正極タブ端子 15 近傍におけるシワの発生抑制にも寄与する。

10

【0028】

セパレータ 18 はポリオレフィン、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、ポリオレフィン製セパレータは、片面にセラミックが塗布されたものであってもよい。ポリオレフィンの例としては、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、及びこれらの組合せ等が挙げられる。安価であるという観点では、ポリオレフィン又はセルロース製のセパレータが好ましい。一方、耐熱性に優れるという観点からはポリイミド、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い。ポリイミド又はセルロース製のセパレータは、広く用いられている、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、耐熱性に優れる電解液成分である 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 を含む電解液を用いる場合に、電解液をセパレータに (弾かせることなく) 十分に浸透させることができる。耐熱性の観点から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。

20

【0029】

電解液 24 は特に限定されず、有機溶媒 (例えばエチレンカーボネート (EC) 及びメチルエチルカーボネート (MEC) の混合溶媒、エチレンカーボネート (EC) 及びジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒、あるいは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) の混合溶媒) にリチウム塩 (例えば LiPF_6) 塩を溶解させた液等、リチウム電池用の市販の電解液を使用すればよい。

30

【0030】

耐熱性に優れたリチウム二次電池とする場合には、電解液 24 は、非水溶媒中にホウフッ化リチウム (LiBF_4) を含むのが好ましい。この場合、非水溶媒は、 γ -ブチロラクトン (GBL) からなる単独溶媒であってもよいし、 γ -ブチロラクトン (GBL) 及びエチレンカーボネート (EC) からなる混合溶媒であってもよい。非水溶媒は γ -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。

40

【0031】

50

電解液 2 4 は添加剤としてビニレンカーボネート (V C) 及び / 又はフルオロエチレンカーボネート (F E C) 及び / 又はビニルエチレンカーボネート (V E C) をさらに含むのが好ましい。 V C 及び F E C 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 2 4 が含むことで、耐熱性に優れた S E I 膜を負極層 2 0 表面に形成させることができる。

【 0 0 3 2 】

正極集電箔 1 4 は、正極板 1 6 のセパレータ 1 8 から離れた側の面に接着される一方、負極集電箔 2 2 は、負極層のセパレータ 1 8 から離れた側の面に接着される。したがって、正極集電箔 1 4 は正極板 1 6 と外装フィルム 2 6 との間に介在する一方、負極集電箔 2 2 は負極層 2 0 と外装フィルム 2 6 との間に介在する。好ましくは、正極集電箔 1 4 と外装フィルム 2 6 の一方が接着されており、かつ、負極集電箔 2 2 と外装フィルム 2 6 の他方が接着されている。正極集電箔 1 4 及び負極集電箔 2 2 は特に限定されないが、好ましくは銅箔やアルミニウム箔等の金属箔である。

10

【 0 0 3 3 】

正極タブ端子 1 5 は、正極集電箔 1 4 に接続し、 1 対の外装フィルム 2 6 の封止部分から外側に延出する一方、負極タブ端子 2 3 は、負極集電箔 2 2 に接続し、 1 対の外装フィルム 2 6 の封止部分から外側に延出する。より具体的には、正極タブ端子 1 5 及び負極タブ端子 2 3 は、外装フィルム 2 6 の封止部分の共通の 1 辺の異なる位置又は異なる辺から延出している。正極タブ端子 1 5 及び負極タブ端子 2 3 は特に限定されないが、正極集電箔 1 4 及び負極集電箔 2 2 とそれぞれ同じ又は異なる材料であることができ、好ましくは銅箔やアルミニウム箔等の金属箔である。また、正極タブ端子 1 5 と正極集電箔 1 4 との接続、及び負極タブ端子 2 3 と負極集電箔 2 2 との接続は、溶接、接着剤等の公知の接続手法により行えばよく特に限定されない。あるいは、正極タブ端子 1 5 及び正極集電箔 1 4 、又は負極タブ端子 2 3 及び負極集電箔 2 2 は、同じ材料で作製された一体品であってもよい。

20

【 0 0 3 4 】

リチウム二次電池 1 0 の厚さは 3 5 0 ~ 5 0 0 μm であるのが好ましく、より好ましくは 3 8 0 ~ 4 5 0 μm 、さらに好ましくは 4 0 0 ~ 4 3 0 μm 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とともに、繰り返しの曲げによる正極タブ端子 1 5 近傍におけるシワの発生抑制にも寄与する。

30

【 0 0 3 5 】

1 対の外装フィルム 2 6 は、それらの外周縁が互いに封止されて内部空間を成し、この内部空間に電池要素 1 2 及び電解液 2 4 を収容する。すなわち、図 1 に示されるように、リチウム二次電池 1 0 の中身である電池要素 1 2 及び電解液 2 4 は、 1 対の外装フィルム 2 6 で包装され且つ封止されており、その結果、リチウム二次電池 1 0 はいわゆるフィルム外装電池の形態とされる。ここで、電池要素 1 2 とは、正極板 1 6 、正極集電箔 1 4 、セパレータ 1 8 、負極層 2 0 、及び負極集電箔 2 2 を含むものとして定義される。リチウム二次電池 1 0 の外縁は外装フィルム 2 6 同士が熱融着されることで封止されるのが好ましい。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。典型的には、リチウム二次電池 1 0 の四辺形の形状であり、 1 対の外装フィルム 2 6 の外周縁が外周 4 辺の全てにわたって封止されるのが好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

外装フィルム 2 6 は、市販の外装フィルムを使用すればよい。外装フィルム 2 6 の厚さは 1 枚当たり 5 0 ~ 8 0 μm が好ましく、より好ましくは 5 5 ~ 7 5 μm 、さらに好ましくは 5 5 ~ 6 5 μm である。好ましい外装フィルム 2 6 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

50

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。

【0037】

前述のとおり、負極層20が正極板16のサイズよりも大きいサイズを有する一方、セパレータ18は正極板16及び負極層20のサイズよりも大きいサイズを有する。そして、セパレータ18の外周部分が少なくとも正極板16側の外装フィルム26の外周縁又はその近傍の周囲領域と密着して、正極板16を収容する区画と負極層20を収容する区画とを隔離している。また、セパレータ18の外周部分は負極層20側の外装フィルム26の外周縁又はその近傍の周囲領域とも密着してよい。

10

【0038】

正極タブ端子15が封止される辺に関して、外装フィルム26の封止部分の内周縁と正極板16の外周縁との離間距離 W_p が2.0~4.0mmであり、好ましくは2.5~3.5mm、より好ましくは2.5~3.0mmである。ここで、外装フィルム26の封止部分の内周縁と正極板16の外周縁との離間距離 W_p とは、図1に示されるように、正極タブ端子15が封止される辺に関して、1対の外装フィルム26が密着している最も内側の位置から、その近くの正極板16の端部までの距離を意味する。

【0039】

電解液24の容量は、正極板16、セパレータ18及び負極層20の合計空隙容量の1.05~1.25倍であり、好ましくは1.10~1.25倍、より好ましくは1.10~1.20倍、さらに好ましくは1.12~1.20倍、特に好ましくは1.12~1.18倍である。電解液24の容量は、リチウム二次電池10の重量を予め測定した後、リチウム二次電池10を開封して、真空乾燥（例えば120℃で12時間加熱）させて乾燥後の重量を測定し、乾燥前後の重量変化を測定することにより決定することができる。そして、得られた電解液量を、正極板16、セパレータ18及び負極層20の合計空隙容量で除することにより、合計空隙容量に対する電解液量の比率（倍）を算出することができる。なお、正極板16、セパレータ18及び負極層20の各部材の空隙容量は、各部材の外形寸法から算出した外形容積（空隙を含めた部材容積）に各部材の空隙率を乗じることにより算出することができる。そして、正極板16、負極層20及びセパレータ18の各部材の空隙率は、部材の断面SEM像（反射画像）を互いに重複しない3視野について撮影し、各視野について部材と空隙が区別できるようにコントラストの調整及び2値化を行って空隙率を算出し、3視野から算出された空隙率の平均値を算出することにより決定するのが望ましい。

20

30

【0040】

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。

40

【0041】

(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 に粉碎して、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

50

成する手法によっても得ることができる。

【0042】

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、LiCoO₂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、LiCoO₂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。LiCoO₂テンプレート粒子のアスペクト比と粒径は、それぞれ、Co₃O₄原料粉末及びLi₂CO₃原料粉末の粒径、粉碎時の粉碎条件（粉碎時間、粉碎エネルギー、粉碎手法等）、並びに粉碎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。

10

LiCoO₂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、LiCoO₂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。LiCoO₂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。

LiCoO₂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。

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。

20

【0043】

(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。

30

【0044】

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。

40

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。

【0045】

(3)グリーンシートの作製

50

LiCoO₂ テンプレート粒子とマトリックス粒子を100:0~3:97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。

【0046】

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っても、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、LiCoO₂ テンプレート粒子を多くするほど、配向正極板16の緻密度を下げるすることができる。

【0047】

(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Li₂CO₃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、LiCoO₂ 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、LiCoO₂ 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。

【0048】

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。

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。

焼成時のLi(例えば、Li₂CO₃)量及び焼結助剤(例えば、ホウ酸や酸化ビス

10

20

30

40

50

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】

【0049】

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

【0050】

例1~9

(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2A及び2Bに示されるような手順で作製した。本例で作製するリチウム二次電池は高温(例えば135)の高温プロセス(例えばホットラミネート)に耐えうる優れた耐熱性を備えたものである。具体的な手順は以下のとおりである。

【0051】

まず、厚さ90 μm 及び空隙率30%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10.5mm \times 9.5mm角の正方形に切断して、複数のチップ状の正極板16を得た。なお、図2Aでは、複数のチップ状の正極板16を示しているが、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を用いて後述する正極組立品17を形成してもよい。

【0052】

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 μm 、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2Aに示されるように、1枚の外装フィルム26に正極集電箔14(厚さ9 μm のアルミニウム箔)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、チップ状正極板16が正極集電箔14に接着剤で固定される一方、正極集電箔14が外装フィルム26に接着剤で固定された。なお、正極集電箔14には、正極タブ端子15が溶接により正極集電箔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、負極集電箔22(厚さ10 μm の銅箔)を介して、負極層20(厚さ130 μm のカーボン層)を積層して、負極組立品19とした。このとき、負極層20がそれに含まれるバインダーによって負極集電箔22に固定される一方、負極集電箔22が外装フィルム26に接着剤で固定された。なお、負極集電箔22には、負極タブ端子23が溶接により負極集電箔22から延出する形で固定されている。また、負極層20としてのカーボン層は、活物質としてのグラファイト粉末と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルローズ(CMC)と、バインダーとしてのスチレンブチレンゴム(SBR)との混合物を、グラファイト:CMC:SBR=98:1:1(重量比)で含む塗工膜とした。負極層20の密度は1.4g/cm³、目付は19mg/cm²であった。

【0053】

セパレータ18として、多孔質ポリイミド膜(東京応化株式会社製、厚さ23 μm 、空隙率80%)を用意した。図2A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及び負極層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(正極集電箔14、正極板16、セパレータ18、負極層20及び負極集電箔22)の厚さは0.33mmであり、その形状及びサイズは2.3cm \times 3.2cmの四角

10

20

30

40

50

形であった。

【0054】

図2A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、封止幅が表1に示される値になるように調整された当て冶具（ヒートバー）を用いて、積層体28の外周部分を200、1.5MPa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。

【0055】

図2B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5kPa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、LiBF₄を1.5mol/Lの濃度となるように溶解させ、さらにビニレンカーボネート（VC）を5.3重量%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。

【0056】

図2B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5kPa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、1.5MPa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38mm×27mmの長方形であり、厚さ0.45mm以下、容量30mAhであった。

【0057】

(2) 評価

作製されたりチウム二次電池に対して、以下の評価を行った。

【0058】

< 離間距離W_pの測定 >

リチウム二次電池の断面をレーザー顕微鏡で撮影し、正極タブ端子15が封止される辺に関して、外装フィルム26の封止部分の内周縁と正極板16の外周縁との離間距離W_pを測定した。結果は表1に示されるとおりであった。また、図6に、例1で作製したりチウム二次電池について、断面を撮影したレーザー顕微鏡画像を示す。

【0059】

< 正極板、セパレータ及び負極層の合計空隙容量 >

正極板16、負極層20及びセパレータ18の各部材の空隙率の測定を、部材の断面SEM像（反射画像）を互いに重複しない3視野について撮影し、各視野について部材と空隙が区別できるようにコントラストの調整及び2値化を行って空隙率を算出し、3視野から算出された空隙率の平均値を算出することにより行った。そして、正極板16、セパレータ18及び負極層20の各部材について、外形寸法から算出した外形容積（空隙を含めた部材容積）に空隙率を乗じることにより、各部材の空隙容量を算出した。得られた各部材の空隙容量を足し合わせることで、正極板16、セパレータ18及び負極層20の各部材の合計空隙容量を得た。結果は、表1に示されるとおりであった。

【0060】

< 電解液量の測定 >

10

20

30

40

50

リチウム二次電池の初期重量を測定した。フィルム外装電池を開封して、120の真空乾燥下で12時間乾燥させて乾燥後の重量を測定した。乾燥前後の重量変化から、電解液量を算出した。また、得られた電解液量を、正極板16、セパレータ18及び負極層20の合計空隙容量で除することにより、合計空隙容量に対する電解液量の比率を算出した。結果は表1に示されるとおりであった。

【0061】

< 繰り返し曲げ試験 >

リチウム二次電池をエポキシ樹脂に埋設して、厚さ0.76mm、サイズ86mm×54mmの長方形の電池内蔵カードを作製した。この電池内蔵カードに対してJIS X 6305-1に準拠して曲げ試験を行った。具体的には、曲げ試験機のカードホルダにカードをセットして、カードに対し、長手方向で表面を凸にする曲げ250回、短手方向で表面を凸とする曲げ250回、長手方向で裏面を凸にする曲げ250回、短手方向で裏面を凸にする曲げ250回の、合計1000回の曲げ試験を行った。その後、表面粗さ計(TAYLOR HOBSON製、タリサーフ)を用いて、カードの電池埋設部の表面プロファイルを測定した。すなわち、繰り返し曲げ試験によってカードの電池埋設部付近の外装フィルムには程度の差こそあれ凸状部が発生するため、その高さを測定した。具体的には、図7に模式的に示されるように、得られた表面プロファイルにおいて、凸状部に相当するピークを特定し、当該ピークのベースラインBLを引き、ベースラインBLから垂直方向にピークトップPTまでの距離を凸状部の高さHとして測定し、以下の基準に従いシワの有無を判定した。結果は表1に示されるとおりであった。

シワなし：凸状部の高さHが40μm未満

シワあり：凸状部の高さHが40μm以上

【0062】

< 1Hz抵抗の測定 >

リチウム二次電池に対して、電池電圧3.8Vにおいて、交流インピーダンス法により内部抵抗を測定し、得られたCole-Coleプロットから1Hzでの抵抗値($\cdot \text{cm}^2$)を読み取った。このとき1Hzちょうどのデータが測定できない場合には、線形補完した値を用いた。なお、接触抵抗は5 $\cdot \text{cm}^2$ 未満とした。結果は表1に示されるとおりであった。また、図8に、例1で作製したフィルム外装電池に対して、電池電圧3.8Vにおいて交流インピーダンス法により測定されたCole-Coleプロットを示す。表1に示されるように、例9における1Hzでの抵抗値は32.9 $\cdot \text{cm}^2$ であり、これは例1~8よりも高抵抗であり、それ故電池特性に相対的に劣ることを意味する。

【0063】

例10~18

負極層(カーボン層)、セパレータ及び電解液として以下に示されるものを用いたこと、及び各種作製条件を表1に示される値としたこと以外は、例1~9と同様にして電池の作製及び評価を行った。なお、本例で作製したリチウム二次電池は例1~9のリチウム二次電池よりも耐熱性に劣る反面、より低コストな材料で作製可能なものである。結果は表2に示されるとおりであった。なお、表2に示されるとおり、例18における1Hzでの抵抗値は29.9 $\cdot \text{cm}^2$ であり、これは例10~17よりも高抵抗であり、それ故電池特性に相対的に劣ることを意味する。

負極層(カーボン層)：活物質としてのグラファイト粉末と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、グラファイト：PVDF=90：10の(重量比)で含む塗工膜

セパレータ：多孔質ポリプロピレン膜(ポリポア社製、厚さ25μm、空隙率55%)

電解液：エチレンカーボネート(EC)及びメチルエチルカーボネート(MEC)を3：7(体積比)で含む混合溶媒に、LiPF₆を1.0mol/Lの濃度となるように溶解させ、さらにビニレンカーボネート(VC)を2重量%の濃度となるように溶解させたものを用いた。

【0064】

10

20

30

40

50

表 1

	作製条件						1Hz 抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	繰り返し曲げ試験	
	封止幅 (μm)	注液量 (ml)	離間距離 Wp (mm)	正極板、セパレータ 及び負極層の 合計空隙容量 (μL)	電解液量 (μL)	電解液量 (倍)		カソード表面 に発生した 凸状部の高さH (μm)	カソード表面 における シワの有無
例 1	2.0	80	3.3	63.6	75	1.18	20.9	25	なし
例 2	3.3	80	2.0	63.6	75	1.18	19.8	28	なし
例 3	1.3	80	4.0	63.6	75	1.18	21.5	35	なし
例 4	2.3	72	3.0	63.6	67	1.05	22.1	21	なし
例 5	2.0	84	3.3	63.6	79	1.24	18.0	32	なし
例 6*	3.5	80	1.8	63.6	75	1.18	19.2	48	あり
例 7*	1.1	80	4.2	63.6	75	1.18	19.8	71	あり
例 8*	2.0	90	3.3	63.6	85	1.34	18.6	65	あり
例 9*	2.1	65	3.2	63.6	60	0.94	32.9	20	なし

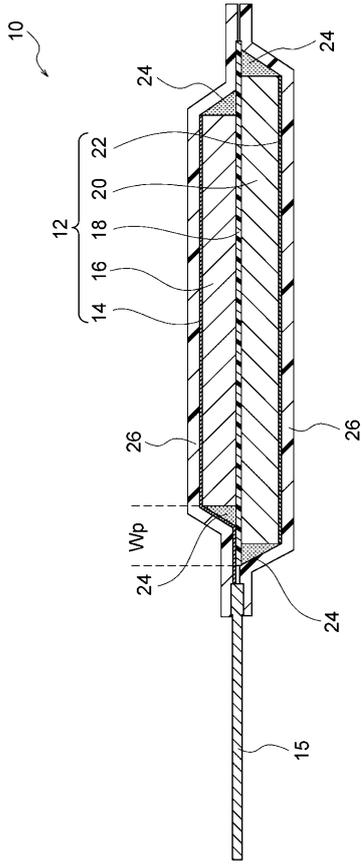
*は比較例を表す。

表 2

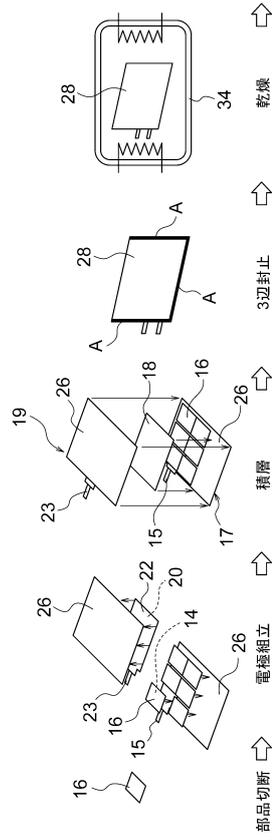
	作製条件					1Hz 抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	繰り返し曲げ試験	
	封止幅 (μm)	注液量 (ml)	離間距離 Wp (mm)	正極板、セパレータ 及び負極層の 合計空隙容量 (μL)	電解液量 (μL)		電解液量 (倍)	カード表面 に発生した 凸部の高さH (μm)
例 10	2.0	100	3.3	58.3	65	1.11	28	なし
例 11	3.3	100	2.0	58.3	65	1.11	30	なし
例 12	1.3	100	4.0	58.3	65	1.11	36	なし
例 13	2.2	96	3.1	58.3	61	1.05	24	なし
例 14	1.9	108	3.4	58.3	73	1.25	35	なし
例 15*	3.6	100	1.7	58.3	65	1.11	52	あり
例 16*	1.0	100	4.3	58.3	65	1.11	80	あり
例 17*	2.0	115	3.3	58.3	80	1.37	71	あり
例 18*	2.1	90	3.2	58.3	55	0.94	22	なし

*は比較例を表す。

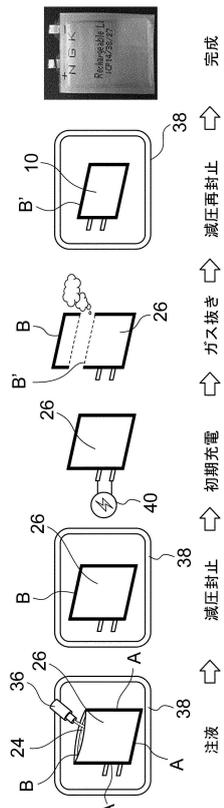
【図1】



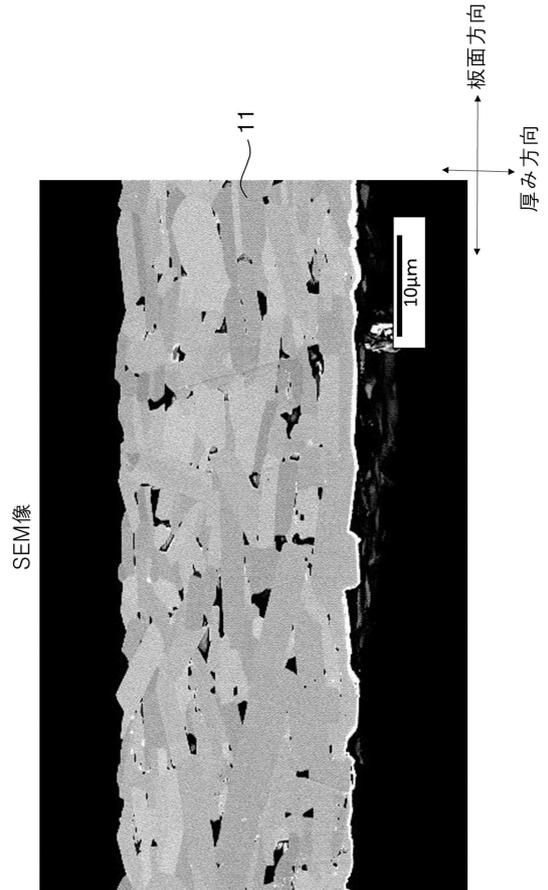
【図2A】



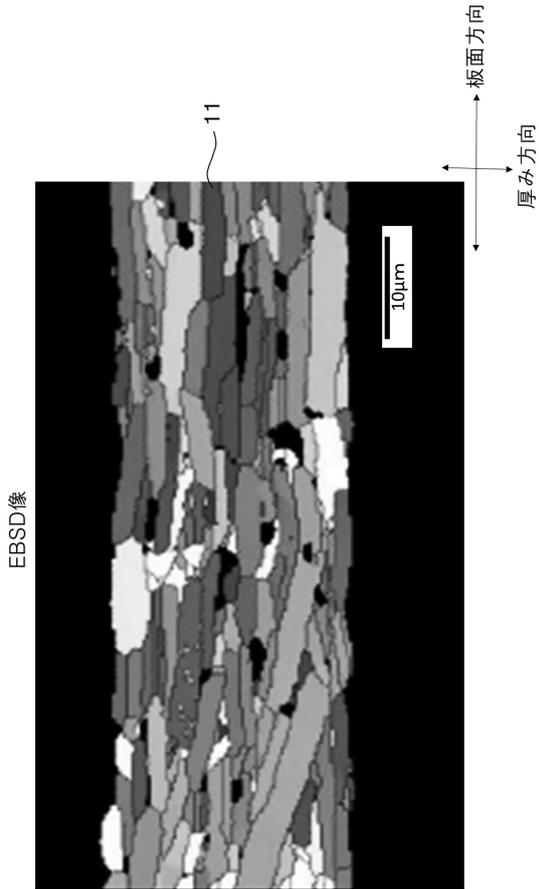
【図2B】



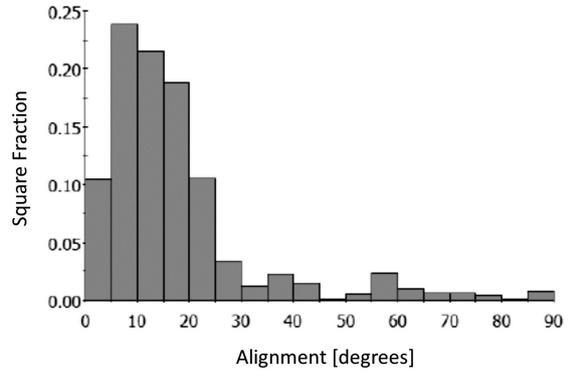
【図3】



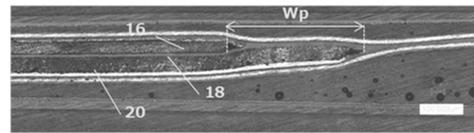
【 図 4 】



【 図 5 】



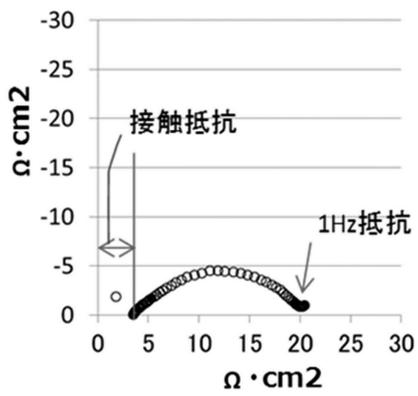
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	10/0566 (2010.01)	H 0 1 M	10/0566
H 0 1 M	50/105 (2021.01)	H 0 1 M	50/105
H 0 1 M	50/124 (2021.01)	H 0 1 M	50/124
H 0 1 M	50/414 (2021.01)	H 0 1 M	50/414
H 0 1 M	50/417 (2021.01)	H 0 1 M	50/417
H 0 1 M	50/429 (2021.01)	H 0 1 M	50/429
H 0 1 M	50/434 (2021.01)	H 0 1 M	50/434
H 0 1 M	50/451 (2021.01)	H 0 1 M	50/451
H 0 1 M	50/55 (2021.01)	H 0 1 M	50/55 3 0 1

- (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
- (72)発明者 大塚 春男
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

審査官 藤原 敬士

- (56)参考文献 特開2000-149997(JP,A)
特開2012-054003(JP,A)
国際公開第2017/188232(WO,A1)
特開2006-004816(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5	-	1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M	4 / 0 0	-	4 / 6 4
H 0 1 M	5 0 / 1 0 2	-	5 0 / 1 2 9
H 0 1 M	5 0 / 4 0 9	-	5 0 / 4 5 7
H 0 1 M	5 0 / 5 4 7	-	5 0 / 5 5