

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4719279号
(P4719279)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 1
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 3
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7
請求項の数 14 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2008-557964 (P2008-557964)
 (86) (22) 出願日 平成19年2月16日(2007.2.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/052888
 (87) 国際公開番号 W02008/099508
 (87) 国際公開日 平成20年8月21日(2008.8.21)
 審査請求日 平成21年11月13日(2009.11.13)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591252862
 ナミックス株式会社
 新潟県新潟市北区濁川3993番地
 (74) 代理人 100088096
 弁理士 福森 久夫
 (72) 発明者 岩谷 昭一
 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミ
 ックス株式会社内
 (72) 発明者 増村 均
 新潟県新潟市藤塚浜3558-2 株式
 会社アイオムテクノロジー内
 (72) 発明者 坂井 徳幸
 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミ
 ックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池、及び、その製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極層と負極層が固体電解質層を介して交互に積層した積層体からなる多層全固体型のリチウムイオン二次電池において、前記正極層及び/又は前記負極層が導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持され、かつ、前記正極層及び/又は前記負極層に隣接する集電体層を持たない構造であり、前記正極層及び/又は前記負極層の断面における前記活物質と前記導電性物質の面積比が20:80乃至65:35の範囲内であり、前記導電性物質が、大気雰囲気下で焼成した後の導電率が $1 \times 10^{-1} \text{ S / cm}$ 以上の金属又は合金であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記積層体からなる単一の電池セルが、電池内において、複数個、並列、直列、又は、直並列に接続されたことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記積層体が、前記正極層、前記固体電解質層、前記負極層を積層し、一括して焼成して形成された積層体であることを特徴とする請求項1又は2のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記活物質が、遷移金属酸化物、又は、遷移金属複合酸化物からなる化合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記活物質が、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タングステンよりなる群から選択した1種の化合物、又は、2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記導電性物質が、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウムよりなる群から選択した金属、又は、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウムよりなる群から選択した2種以上の金属からなる合金であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

10

【請求項7】

前記正極層を構成する前記活物質がリチウムマンガン複合酸化物であり、前記負極を構成する前記活物質がリチウムチタン複合酸化物であり、前記導電性物質が銀パラジウムであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】

前記正極層、及び、前記負極層の導電率が、 $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】

少なくとも、固体電解質材料をバインダーと溶媒に分散して固体電解質層用ペーストを形成する工程と、前記固体電解質層用ペーストを塗布乾燥して固体電解質層用グリーンシートを形成する工程と、活物質と導電性物質を混合し、バインダーと溶媒に分散して正極層用ペースト及び/又は負極層用ペーストを形成する工程と、前記正極層用ペースト及び/又は負極層用ペーストを塗布乾燥して正極層用グリーンシート及び/又は負極層用グリーンシートを形成する工程と、前記正極層用グリーンシート及び/又は前記負極層用グリーンシートを前記固体電解質層用グリーンシートを介して交互に積層し、積層体を形成する工程と、前記積層体を一括して焼成して焼結積層体を形成する工程からなり、前記活物質と導電性物質を混合する混合比が、体積比にして20:80乃至65:35の範囲内であり、前記正極層及び/又は前記負極層に隣接する集電体層を形成する工程を行わず、前記導電性物質が、大気雰囲気下で焼成した後の導電率が $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上の金属又は合金であることを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

20

30

【請求項10】

前記正極層用ペーストを形成する前記活物質が正極活物質粉末であり、前記負極層用ペーストを形成する前記活物質が負極活物質粉末であり、前記導電性物質が導電性粉末であり、前記正極活物質粉末、前記負極活物質粉末、及び、前記導電性物質粉末の粒径が、いずれも $3 \mu\text{m}$ 以下であり、前記正極活物質粉末と前記導電性物質粉末の粒径比、及び、前記負極活物質粉末と前記導電性物質粉末の粒径比が、いずれも1:50乃至50:1の範囲内であることを特徴とする請求項9記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項11】

前記活物質が、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タングステンよりなる群から選択した1種の化合物、又は、2種以上の化合物であることを特徴とする請求項9又は10のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

40

【請求項12】

前記導電性物質が、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウムよりなる群から選択した金属、又は、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウムよりなる群から選択した2種以上の金属からなる合金であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項13】

前記正極層用ペーストを構成する前記活物質が LiMn_2O_4 であり、前記負極層用ペーストを

50

構成する前記活物質が $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ であり、前記導電性物質が銀パラジウム合金及び/又は銀とパラジウムの混合物であることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 14】

前記焼結積層体を形成する工程における焼成温度が、600 以上、1100 以下であることを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極層、固体電解質層、負極層からなる積層体を含む多層全固体型のリチウムイオン二次電池、及び、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献 1】特開2006-261008号公報

【特許文献 2】特開2000-285910号公報

【特許文献 3】特開2007-5279号公報

【0003】

近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれている。これらの要望に応じるために、複数の正極層と負極層が固体電解質層を介して積層された多層型のリチウムイオン二次電池が提案された。多層型のリチウムイオン二次電池は、厚さ数十 μm の電池セルを積層して組み立てられるため、電池の小型軽量化、薄型化を容易に実現できる。特に、並列型又は直並列型の積層電池は、小さなセル面積でも大きな放電容量を達成できる点で優れている。また、電解液の代わりに固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池は、液漏れ、液の枯渇の心配がなく、信頼性が高い。更に、リチウムを用いる電池であるため、高い電圧、高いエネルギー密度を得ることができる。

【0004】

多層全固体型のリチウムイオン二次電池に関しては、特許文献 1 により、負極層、集電体層、負極層、電解質層、正極層、集電体層、正極層を順に積層した電池が提案されている。図 16 は、特許文献 1 に記載された従来のリチウムイオン二次電池の断面図である。電池 101 において、集電体層 105 を挟んだ正極層 103 と、集電体層 106 を挟んだ負極層 104 が、電解質層 102 を介して、積層されている。図 16 に示す電池は、電池の出力端子である正極端子 107、負極端子 108 が、積層体の側面に配置されて、それぞれ複数の正極層 103、複数の負極層 104 と接触する並列型の電池である。特許文献 1 に記載された電池は、正極層及び負極層の材料が活物質からなるものである。正極層の材料として、金属酸化物又は金属硫化物からなる活物質、負極層の材料として、金属リチウム又はリチウム合金からなる活物質が、好適な材料として記載されている。

図 16 に示すように、並列多層型の電池は、電極端子から電極層（正極層、負極層）端部までの距離が長い。また、リチウムイオン電池に用いる活物質材料の中で、酸化物系材料は、合金系材料に比べ、リチウムイオンの移動に伴う体積変化が小さく、電極の微粉化、剥離が起きにくい利点を持つが、導電率が小さいという欠点がある。電極層における電気抵抗が高くなると、電池の内部インピーダンスが高くなり、放電負荷特性が劣化し、放電容量が低下するという問題がある。そこで、特許文献 1 では、導電率の大きい集電体層を導電率の小さい電極層に重ねて積層することにより、電極におけるインピーダンスを低減する構造としている。

しかし、このような構造の電池を製造するには、正極と負極の各電極を形成するのに、電極層、集電体層、電極層のそれぞれの塗布乾燥工程が必要である。さらに電極層と集電体層のアライメント工程も必要になる。そのため、特に積層数が多い場合には、工程が複

10

20

30

40

50

雑で、製造コストが高くなるという問題があった。また、塗布乾燥工程が多くなるため、電極層、集電体層の形成工程で用いる溶剤により、下地となる電解質層シートの強度低下、損傷が発生し(シートアタック)、電池の製造歩留まりが低下するという問題があった。

【0005】

積層リチウム電池において、電極層自体の電気抵抗を低減する試みが、特許文献2に記載されている。特許文献2には、導電性を有する粒子を分散させた固体電解質と金属酸化物との焼結体で形成した電極層を用いるリチウム電池が記載されている。また、電極材料の混合比としては、活物質である金属酸化物、固体電解質、導電性を有する粒子の重量比を8:1:1としている。固体電解質を混合することで、活物質と固体電解質の接触面積を広く確保でき、電極内のインピーダンスを低くできるとしている。

10

しかし、電極層中に固体電解質が含有されているために、十分な量の活物質を電極層中に混合することができず、エネルギー密度が低下するという問題があった。同じ理由で、十分な量の導電性粒子を電極中に混合することができなかった。さらに、電極中で導電性粒子が固体電解質中に分散した構造であるため、導電性粒子間の接触は、点接触或いは無接触であり、電極のインピーダンス低減に大きな効果が得られなかった。実際に、特許文献2の実施例では、電極層とは別にインピーダンス低減のための集電体層を備えた電池が記載されている。このことは、特許文献2で開示された技術は、導電性粒子を電極中に混合することにより多少のインピーダンス低減を実現できるにしても、集電体を用いずに高性能の電池を作製できるほど十分なインピーダンス低減を実現できるものではないことを示すものである。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、正極層、固体電解質層、負極電解質層を積層した多層全固体型のリチウムイオン二次電池において、集電体層を用いることなく、電極のインピーダンスを低減し、製造工程の簡略化、製造コストの低減が可能なリチウムイオン二次電池、及び、そ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】

本発明(1)は、正極層と負極層が固体電解質層を介して交互に積層した積層体からなる多層全固体型のリチウムイオン二次電池において、前記正極層及び/又は前記負極層が導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持され、かつ、前記正極層及び/又は前記負極層に隣接する集電体層を持たない構造であり、前記正極層及び/又は前記負極層の断面における前記活物質と前記導電性物質の面積比が20:80乃至65:35の範囲内であり、前記導電性物質が、大気雰囲気下で焼成した後の導電率が $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上の金属又は合金であることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

30

本発明(2)は、前記積層体からなる単一の電池セルが、電池内において、複数個、並列、直列、又は、直並列に接続されたことを特徴とする前記発明(1)のリチウムイオン二次電池である。

40

本発明(3)は、前記積層体が、前記正極層、前記固体電解質層、前記負極層を積層し、一括して焼成して形成された積層体であることを特徴とする前記発明(1)又は前記発明(2)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(4)は、前記活物質が、遷移金属酸化物、又は、遷移金属複合酸化物からなる化合物であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(3)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(5)は、前記活物質が、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タンゲステンよりなる群から選択した1種の化合物、又は、2種以上の化合物であることを特徴とす

50

る前記発明(1)乃至前記発明(3)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(6)は、前記導電性物質が、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウムよりなる群から選択した金属、又は、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウムよりなる群から選択した2種以上の金属からなる合金であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(5)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(7)は、前記正極層を構成する前記活物質がリチウムマンガン複合酸化物であり、前記負極層を構成する前記活物質がリチウムチタン複合酸化物であり、前記導電性物質が銀パラジウムであることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(6)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(8)は、前記正極層、及び、前記負極層の導電率が、 $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(7)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(9)は、少なくとも、固体電解質材料をバインダーと溶媒に分散して固体電解質層用ペーストを形成する工程と、前記固体電解質層用ペーストを塗布乾燥して固体電解質層用グリーンシートを形成する工程と、活物質と導電性物質を混合し、バインダーと溶媒に分散して正極層用ペースト及び/又は負極層用ペーストを形成する工程と、前記正極層用ペースト及び/又は負極層用ペーストを塗布乾燥して正極層用グリーンシート及び/又は負極層用グリーンシートを形成する工程と、前記正極層用グリーンシート及び/又は前記負極層用グリーンシートを前記固体電解質層用グリーンシートを介して交互に積層し、積層体を形成する工程と、前記積層体を一括して焼成して焼結積層体を形成する工程からなり、前記活物質と導電性物質を混合する混合比が、体積比にして20:80乃至65:35の範囲内であり、前記正極層及び/又は前記負極層に隣接する集電体層を形成する工程を行わず、前記導電性物質が、大気雰囲気下で焼成した後の導電率が $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上の金属又は合金であることを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法である。

本発明(10)は、前記正極層用ペーストを形成する前記活物質が正極活物質粉末であり、前記負極層用ペーストを形成する前記活物質が負極活物質粉末であり、前記導電性物質が導電性粉末であり、前記正極活物質粉末、前記負極活物質粉末、及び、前記導電性物質粉末の粒径が、いずれも $3 \mu\text{m}$ 以下であり、前記正極活物質粉末と前記導電性物質粉末の粒径比、及び、前記負極活物質粉末と前記導電性物質粉末の粒径比が、いずれも1:50乃至50:1の範囲内であることを特徴とする前記発明(9)のリチウムイオン二次電池の製造方法である。

本発明(11)は、前記活物質が、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タンゲステンよりなる群から選択した1種の化合物、又は、2種以上の化合物であることを特徴とする前記発明(9)又は前記発明(10)のリチウムイオン二次電池の製造方法である。

本発明(12)は、前記導電性物質が、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウムよりなる群から選択した金属、又は、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウムよりなる群から選択した2種以上の金属からなる合金であることを特徴とする前記発明(9)乃至前記発明(11)のリチウムイオン二次電池の製造方法である。

本発明(13)は、前記正極層用ペーストを構成する前記活物質が LiMn_2O_4 であり、前記負極層用ペーストを構成する前記活物質が $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ であり、前記導電性物質が銀パラジウム合金及び/又は銀とパラジウムの混合物であることを特徴とする前記発明(9)乃至前記発明(12)のリチウムイオン二次電池の製造方法である。

本発明(14)は、前記焼結積層体を形成する工程における焼成温度が、600 以上、1100 以下であることを特徴とする前記発明(9)乃至前記発明(13)のリチウムイオン二次電池の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明(1)によれば、

1. 活物質と導電性物質の混合比を面積比にして20:80乃至65:35の範囲内にすることによ

10

20

30

40

50

り、電極の構造が導電性マトリックスに活物質が担持された構造となり、導電率の低い活物質の導電補助を導電性マトリックスが行うために、インピーダンス低減、放電容量増加など電池性能の向上に効果がある。

2．電極層が、単層で、従来の活物質層と集電体層の機能を果たすために、集電体層が不要で、工程の簡略化、製造コストの低減、シートアタックの防止などに効果がある。

3．電極を導電性マトリックスに活物質が担持された構造とすることにより、活物質と導電性物質が絡み合うことで、充放電による膨張、収縮による活物質と導電性物質の剥離を抑制することができ、充放電サイクル特性の改善に効果がある。

4．従来、導電率が小さすぎるために採用が困難であった活物質材料を、導電性マトリックスに担持させることにより、優れた活物質材料としてリチウムイオン二次電池の電極材料として採用することが可能になる。

10

本発明(2)によれば、側面から端子をとる積層型で、並列、直列、又は、直並列に接続された電池において、電極の導電率向上によるインピーダンス低減、放電容量増加などの電池性能の向上に特に高い効果が得られる。

本発明(3)によれば、電極層と固体電解質の界面における接合状態が改善され、電池のインピーダンス低減に効果がある。

本発明(4)によれば、遷移金属酸化物、又は、遷移金属複合酸化物からなる活物質を用いることで、リチウムイオンの移動に伴う体積変化が小さく、電極の微粉化、剥離が起きにくく、電池の信頼性向上に効果がある。

本発明(5)により活物質に好適な材料として示した材料以外の材料を用いた場合よりも優れた効果が得られる。

20

本発明(6)により導電性物質に好適な材料として示した材料以外の材料を用いた場合よりも優れた効果が得られる。

本発明(7)により活物質、導電性物質に好適な材料として示した材料以外の材料を用いた場合よりも優れた効果が得られる。

本発明(8)によれば、インピーダンス低減、放電容量増加など電池性能の向上に効果がある。

本発明(9)によれば、

1．活物質と導電性物質の混合比を体積比にして20:80乃至65:35の範囲内にすることにより、電極の構造が導電性マトリックスに活物質が担持された構造となり、導電率の低い活物質の導電補助を導電性マトリックスが行うために、インピーダンス低減、放電容量増加など電池性能の向上に効果がある。

30

2．電極層が、単層で、従来の活物質層と集電体層の機能を果たすために、集電体層が不要で、工程の簡略化、製造コストの低減、シートアタックの防止などに効果がある。

3．電極を導電性マトリックスに活物質が担持された構造とすることにより、活物質と導電性物質が絡み合うことで、充放電による膨張、収縮による活物質と導電性物質の剥離を抑制することができ、充放電サイクル特性の改善に効果がある。

4．従来、導電率が小さすぎるために採用が困難であった活物質材料を、導電性マトリックスに担持させることにより、優れた活物質材料としてリチウムイオン二次電池の電極材料として採用することが可能になる。

40

本発明(10)によれば、ペーストを形成する活物質粉末、導電性粉末の粒径、粒径比を最適の範囲とすることにより、特に、電極内に連続性が高く、導電率の高い導電性マトリックスを形成することが可能になる。

本発明(11)により活物質に好適な材料として示した材料以外の材料を用いた場合よりも優れた効果が得られる。

本発明(12)により導電性物質に好適な材料として示した材料以外の材料を用いた場合よりも優れた効果が得られる。

本発明(13)により活物質、導電性物質に好適な材料として示した材料以外の材料を用いた場合よりも優れた効果が得られる。

本発明(14)によれば、焼成温度を最適の範囲とすることにより、特に、電極内に連

50

続性が高く、導電率の高い導電性マトリックスを形成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】(a)乃至(e)は、本発明の実施例に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

【図2】(a)乃至(e)は、本発明の実施例に係るリチウムイオン二次電池の製造方法の具体例を示す工程順断面図である。

【図3】導電率、放電容量の正極活物質体積比率依存性のグラフである。

【図4】導電率、放電容量の負極活物質体積比率依存性のグラフである。

【図5】充放電カーブの正極活物質体積比率依存性のグラフである。

【図6】充放電カーブの負極活物質体積比率依存性のグラフである。

10

【図7】(a)及び(b)は、焼成前のグリーンシート断面のSEM写真である。

【図8】焼成後の正極断面のSEM写真である。

【図9】焼成後の正極断面のSEM写真である。

【図10】焼成後の負極断面のSEM写真である。

【図11】焼成後の負極断面のSEM写真である。

【図12】(a)乃至(c)は、電極の製造工程ごとの断面構造の説明図である。

【図13】(a)及び(b)は、それぞれ、焼成後の電池断面のSEM画像とEDS画像である。

【図14】本発明のリチウムイオン二次電池の充放電サイクルのグラフである。

【図15】導電率の活物質体積比率依存性のグラフである。

【図16】従来のリチウムイオン二次電池の断面図である。

20

【符号の説明】

【0010】

1、5、9 積層体

13、21 電池

2、6、10、14、22 正極層

3、7、11、15、33 固体電解質層

4、8、12、16、24 負極層

17、25 正極端子

18、26 負極端子

19、20、27、28 保護層

30

31、33、36 PET基板

32、34、37、39 固体電解質シート

35、41 正極シート

38、40 負極シート

42、45 固体電解質層

43、47 正極層

44、46 負極層

48 正極端子

49 負極端子

51 溶媒

40

52、54、56 活物質

53、55、57 導電性物質

101 電池

102 固体電解質層

103 正極層

104 負極層

105、106 集電体層

107 正極端子

108 負極端子

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0011】

以下、本発明の最良形態について説明する。

先に述べたように、特許文献2では、電極層を構成する材料の中に固体電解質を混合させなければ、活物質と固体電解質の接触面積を十分に確保することができず、優れた特性の電池を作製することができないとしている。また、特許文献2に記載された電池においては、正極層、負極層をそれぞれ加圧成形、焼成してから、正極層、電解質層、負極層の積層を行っている。

本発明のリチウムイオン二次電池は、材料粉末を分散して形成したペーストを塗布乾燥してグリーンシート(シート)を形成し、形成した固体電解質シートを介して同様に形成した正極シート、負極シートを積層した積層体を一括して焼成することにより製造した。本願発明者らは、係る方法で製造することにより、電極層に固体電解質を混合しなくても、電極層と固体電解質層の界面において、それぞれの層を構成する分子が絡み合って密接に接触し界面に隙間ができないことで、活物質と固体電解質の接触面積を十分大きく確保でき、その結果、優れた特性の電池を作製できることを見出した。

ここで、本明細書では電池における正極(正電極)と負極(負電極)を包括する用語として「電極」を用いるものとする。本発明のリチウムイオン二次電池では、電極材料として、活物質と導電性物質を混合した材料を用いる。電極材料に、電解質材料が混合されていないために、電極中の活物質含有量を増やして電池のエネルギー密度を高め、同時に、導電性物質量を増やして、電極のインピーダンスを低減することが可能になる。

【0012】

本願発明者らは、さらに、電極を構成する活物質と導電性物質の混合比を変化させて電池を作製し評価した結果、ペーストの材料となる正極活物質と導電性物質の混合比、及び、負極活物質と導電性物質の混合比が、体積比にして、いずれも20:80~65:35の場合に、導電率が高く、放電容量が大きい優れた特性の電池を作製できることを見出した。この最適条件により作製した電池の断面をSEM及びEDSで観察した結果、電極断面の活物質と導電性物質の面積比も体積比と同様に20:80~65:35となっていることがわかった。また、導電性物質の混合率が体積比にして35%以上の場合は、導電性物質が断面内において、マトリックス状に連続しており、係るマトリックス状導電性物質の中に活物質が担持されていることがわかった。このようなマトリックス構造を形成するためには、600 以上の高温で焼成しなければならないこともわかった。特許文献2に記載された電池では、電極における導電性物質の含有量が少なく、しかも焼成温度が550 と低かったために、電極内に導電性マトリックスが形成されなかったものと推定される。

ここで、本願明細書において、「導電性マトリックス」、又は、「マトリックス状導電性物質」とは、導電性物質粒子が三次元的に連続して互いに接触した構造体を意味するものとする。導電性物質が金属の場合は、「金属マトリックス」という用語を用いる場合もある。また、「導電性マトリックスに活物質が担持された構造」とは、三次元的に連続して互いに接触した導電性物質粒子の間に活物質粒子が分布した構造体を意味するものとする。活物質粒子は、連続に分布していても、不連続に分布していてもかまわないが、電極内で均一に分布していることが好ましい。また、「三次元的に連続」とは二次元の断面において一部不連続な部分があっても、少なくとも他の断面において連続である面があれば三次元的に連続であるとする。

なお、電極材料として、活物質、導電性物質以外に微量の添加物を加える場合であっても、添加物の添加によって活物質や導電性物質の量が大きく減少する程度の量でなければ、ペーストの材料となる活物質と導電性物質の混合比を20:80~65:35の範囲にすることにより、電極構造を活物質が担持された導電性マトリックスとすることができ、インピーダンスが低く、放電容量の大きい優れた電池を作製することができる。

また、電極層を活物質と導電性物質を最適範囲の混合比で混合した材料で形成するのは、正極層と負極層の両方に適用してもよいし、いずれか一方の電極層にのみ適用してもよい。いずれか一方の電極層にのみ適用した場合であっても、工程の簡略化、製造コストの削減に効果がある。

10

20

30

40

50

【0013】

[電池の構造]

図1(a)乃至(e)は、本発明の実施例に係る多層全固体型リチウムイオン二次電池を構成する積層体及び電池の構造を、その変形例も含めて示す断面図である。

図1(a)は、最も基本的な積層体の構造を示す断面図である。積層体1は、正極層2と負極層4が固体電解質層3を介して交互に積層されている。後述する電池の製造方法のように、固体電解質シートの上に正極シート又は負極シートを形成してから積層する場合は、図1(a)のように、下面が固体電解質層で上面が電極層である構造が、最も工程数が少ない積層体の構造である。固体電解質層を挟んで、正極層と負極層が積層された積層体を一つの電池セルとすると、図1(a)には、3個の電池セルが積層されている。本発明のリチウムイオン二次電池に関する技術は、図に示す3個の電池セルが積層した場合に限らず、任意の複数層が積層した電池に適用でき、要求されるリチウムイオン二次電池の容量や電流仕様に応じて幅広く変化させることが可能である。本発明の技術によるメリットを十分享受するためには、電池セルの数は2~500個とするのが好ましく、5~250個とするのがより好ましい。図1(a)では、例えば、正極層が積層体の左端面に延出し、負極層が積層体の右端面に延出しているが、これは、端面において電極端子を配置する並列型又は直並列型の電池に好適な構造である。本発明のリチウムイオン二次電池に関する技術は、図に示す並列型の電池に限らず、直列型又は直並列型の電池にも適用できる。

10

図1(b)は、積層体5の上面及び下面に固体電解質層7が配置された構造である。

図1(c)は、積層体9の上面に正極層が配置され、下面に負極層が配置された構造である。図1(c)に示す構造の積層体は、図1(e)に示す電池のように、上面と下面において、導電性の電極端子を電極層に接触させて延出させることができるので、上下端面における電池セルのインピーダンス低減に有効である。

20

図1(d)は、図1(a)に示す積層体の側面に電極端子を配置し、さらに保護層を配置したリチウムイオン二次電池13の断面図である。電池13の左側面において、正極端子17と正極層14が電氣的に接続され、右側面において、負極端子18と負極層18が電氣的に接続されている。保護層は、電池の最外層として形成されるもので、電池を電氣的、物理的、化学的に保護するものである。保護層の材料は、環境的に安全で、絶縁性、耐久性、耐湿性に優れた材料、例えば、セラミックスや樹脂を用いるのが好ましい。

【0014】

[電池の材料]

(活物質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の電極層を構成する活物質としては、リチウムイオンを効率よく放出、吸着する材料を用いるのが好ましい。例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物を用いるのが好ましい。具体的には、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タングステンなどを用いるのが好ましい。さらに、リチウムマンガン複合酸化物、及び、リチウムチタン複合酸化物は、リチウムイオンの吸着、放出による体積変化が特に小さく、電極の微粉化、剥離が起きにくいいため、活物質材料としてより好適に用いることができる。

30

40

ここで、正極活物質と負極活物質には明確な区別がなく、2種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。

【0015】

(導電性物質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の電極層を構成する導電性物質としては、導電率が大きい材料を用いるのが好ましい。例えば、耐酸化性の高い金属又は合金を用いるのが好ましい。ここで、耐酸化性の高い金属又は合金とは、大気雰囲気下で焼成した後に、導電率が $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上の導電率を有する金属又は合金である。具体的には、金属であれば、銀

50

、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウムなどを用いるのが好ましい。合金であれば、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウムから選ばれる2種以上の金属からなる合金が好ましく、例えば、AgPdを用いるのが好ましい。AgPdは、Ag粉末とPd粉末の混合粉末、又は、AgPd合金の粉末を用いるのが好ましい。

活物質と混合して電極層を作製する導電性物質は、正極と負極で同じであってもよいし、異なってもよい。すなわち、導電性物質の材料、混合比、製造条件などを、正極、負極のそれぞれに適したものと選択するのが好ましい。

【0016】

(固体電解質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の固体電解質層を構成する固体電解質としては、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を用いるのが好ましい。また、大気雰囲気中で高温焼成できる無機材料であることが好ましい。例えば、ケイリン酸リチウム($\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$)、リン酸チタンリチウム($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_2$)、リン酸ゲルマニウムリチウム($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$)、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ よりなる群から選択される少なくとも1種の材料を用いるのが好ましい。さらに、これらの材料に、異種元素や、 Li_3PO_4 、 LiPO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiBO_2 等をドーブした材料を用いてもよい。また、固体電解質層の材料は、結晶質、非晶質、ガラス状のいずれであってもよい。

【0017】

[電池の製造方法]

本発明の多層全固体型リチウムイオン二次電池を構成する積層体は、積層体を構成する正極層、固体電解質層、負極層、及び、任意の保護層の各材料をペースト化し、塗布乾燥してグリーンシートを作製し、係るグリーンシートを積層し、作製した積層体を一括焼成することにより製造する。

【0018】

ここで、ペースト化に使用する正極活物質、負極活物質、固体電解質の各材料は、それぞれの原料である無機塩等を仮焼したものを使用することができる。仮焼により、原料の化学反応を進め、一括焼成後にそれぞれの機能を十分に発揮させる点からは、正極活物質、負極活物質、固体電解質の仮焼温度は、いずれも700 以上とするのが好ましい。

ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、有機溶媒とバインダーのビヒクルに、上記の各材料の粉末を混合してペーストを得ることができる。例えば、正極活物質として LiMn_2O_4 の粉末と導電性物質としてAgとPdの金属粉末の混合物を所定の体積比で混合し、混合物を溶媒とビヒクルに分散して、正極ペーストを作製することができる。活物質粉末と導電性物質粉末の粒子の直径(粒径)は、正極活物質、負極活物質、導電性物質のいずれも、 $3\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。また、活物質粉末と導電性物質粉末の粒径比は、正極活物質、負極活物質のいずれの場合も、活物質：導電性物質が、1:50~50:1とするのが好ましい。以上の範囲の粒径、粒径比であれば、焼成により電極中に導電性マトリックスが適切に形成され、活物質が適切にマトリックスに担持されるため、インピーダンス低減、放電容量増加など電池の性能向上に有効である。活物質粉末と導電性物質粉末を混合する体積比は、20:80~65:35の範囲とするのが好ましい。導電性物質としてAgPdを用いる場合は、AgとPdの金属粉末の混合物の他に、例えば、Ag/Pd共沈法による合成粉末、又は、Ag/Pd合金の粉末を用いることができる。係る方法により、正極層用のペースト、固体電解質層用のペースト、負極用のペーストを作製する。

作製したペーストをPETなどの基材上に所望の順序で塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材を剥離し、グリーンシートを作製する。ペーストの塗布方法は、特に限定されず、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

作製した正極層用、固体電解質層用、負極層用のそれぞれのグリーンシートを所望の順序、積層数で積み重ね、必要に応じアライメント、切断等を行い、積層体を作製する。並列型又は直並列型の電池を作製する場合は、正極層の端面と負極層の端面が一致しないようにアライメントを行い積み重ねるのが好ましい。

10

20

30

40

50

作製した積層体を一括して圧着する。圧着は加熱しながら行うが、加熱温度は、例えば、40～80 とする。圧着した積層体を、例えば、大気雰囲気下で加熱し焼成を行う。ここで、焼成とは焼結を目的とした加熱処理のことを言う。焼結とは、固体粉末の集合体を融点よりも低い温度で加熱すると、固まって焼結体と呼ばれる緻密な物体になる現象のことを言う。本発明のリチウムイオン二次電池の製造では、焼成温度は、600～1100 の範囲とするのが好ましい。600 未満では、電極層中に導電性マトリックスが形成されず、1100 を超えると、固体電解質が融解する、正極活物質、負極活物質の構造が変化するなどの問題が発生するためである。焼成時間は、例えば、1～3時間とする。

【0019】

製造方法の第一の具体例として、下記工程(1)～(5)を含む多層全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法が挙げられる。図2(a)乃至(e)は、本発明の実施例に係るリチウムイオン二次電池の製造方法の具体例を示す工程順断面図である。

工程(1)：金属粉末と正極活物質を含む正極ペースト、金属粉末と負極活物質を含む負極ペースト、固体電解質の粉末を含む固体電解質ペーストを準備する。

工程(2)：PET基材31上に固体電解質ペーストを塗布乾燥し、固体電解質シート32を作製する(図2(a))。以下、グリーンシートを単にシートと呼ぶことにする。次に、固体電解質シート34の上に、正極ペーストを塗布乾燥し、正極シート35を作製する(図2(b))。また、固体電解質シート36の上に、負極ペーストを塗布乾燥し、負極シート38を作製する(図2(b))。

工程(3)：固体電解質シートと正極シートが積層した正極ユニットをPET基材から剥離する。また、固体電解質シートと負極シートが積層した負極ユニットをPET基材から剥離する。次に、正極ユニットと負極ユニットを交互に積層し、固体電解質シート42を介して正極シート43と負極シート44が交互に積層した積層体を作製する。この時、必要に応じて、積層体の一方の側面には負極シートが露出せず、もう一方の側面には正極シートが露出しないように、正極ユニットと負極ユニットのアライメントを行って積層する(図2(c))。

工程(4)：積層体を焼成し、焼結積層体を作製する(図2(d))。

工程(5)：積層体の側面に、正極層47と接続するように正極端子47を形成し、負極層46と接続するように負極端子49を形成する。電極端子(引き出し電極)の形成は、例えば、引出電極ペーストを電池の各側面に塗布後、500～900 の温度で焼成して設けることができる。図示しないが、必要に応じ、積層体の最外部に保護層を形成して、電池を完成する。

【0020】

また、製造方法の第二の具体例として、下記工程(1)～(3)を含む多層全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法も挙げられる。

工程(1)：金属粉末と正極活物質を含む正極ペースト、金属粉末と負極活物質を含む負極ペースト、リチウムイオン伝導性無機物質の粉末を含む固体電解質ペーストを準備する。

工程(2)：正極ペースト、固体電解質ペースト、負極ペースト、固体電解質ペーストの順序で塗布乾燥し、グリーンシートからなる積層体を作製する。この時、必要に応じて、積層体の一方の側面には負極シートが露出せず、もう一方の側面には正極シートが露出しないように、正極ユニットと負極ユニットのアライメントを行って積層する。

工程(3)：必要に応じ、グリーンシートの作製に用いた基材を剥離して、積層体を焼成し、焼結積層体を作製する。

工程(4)：積層体の側面に、正極層と接続するように正極端子を形成し、負極層と接続するように負極端子を形成する。必要に応じ、積層体の最外部に保護層を形成して、電池を完成する。

【0021】

[電極材料の混合比]

(導電率、放電容量)

10

20

30

40

50

電極を構成する活物質と導電性物質の混合比を変化させて電池を作製し評価した。その詳細について、以下に述べる。

作製した電池の電極層形成用ペーストは、活物質粉末と導電性物質粉末を所定の体積比で混合して、溶媒とバインダーに分散して作製した。電極層の材料となる正極活物質は、 LiMn_2O_4 を用い、負極活物質は、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を用い、混合する導電性物質は重量比85/15のAgPdを用いた。一方、固体電解質層形成用ペーストは、 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ を溶媒とバインダーに分散して作製した。

まず、電池の導電率と放電容量の評価結果について説明する。

図3は、導電率、放電容量の正極活物質体積比率依存性のグラフである。導電率には、重量比よりも体積比のほうが寄与すると考えて、体積比率をパラメータとする評価を行った。正極活物質と導電性粒子の混合比を0:100から100:0まで変化させた結果、正極活物質の体積比率が20vol%以上、65vol%以下の場合に、導電率が十分高く、電池のインピーダンス低減に有効であり、かつ、放電容量も十分大きくできることがわかった。この最適条件の体積比では、導電率は、 $1 \times 10^1 \text{S/cm}$ 以上であった。活物質の体積比率が20vol%未満の場合は、導電率は高くなるが、活物質量が少ないために放電容量が低下する。また、活物質の体積比率が65vol%を超えると、導電率が急激に低下することがわかった。

10

図4は、導電率、放電容量の負極活物質体積比率依存性のグラフである。負極活物質と導電性粒子の混合比を0:100から100:0まで変化させた結果、正極活物質の場合と同様に、負極活物質の体積比率が20vol%以上、65vol%以下の場合に、導電率が十分高く、電池のインピーダンス低減に有効であり、かつ、放電容量も十分大きくできることがわかった。この最適条件の体積比では、やはり、導電率は、 $1 \times 10^1 \text{S/cm}$ 以上であった。

20

【0022】

(充放電カーブ)

図5は、充放電カーブの正極活物質体積比率依存性のグラフである。正極活物質の体積比率が、13.9、29.7、48.1vol%の3条件で作製した電池について充放電特性を測定した。活物質量が多くなるほど充放電時間が長くなり、電池に蓄積できるエネルギー密度が高くなっていることがわかる。

図6は、図5と同様に測定した充放電カーブの負極活物質体積比率依存性のグラフである。負極活物質の体積比率は、19.1、37.7、46.8vol%の3条件とし、作製した電池について充放電特性を測定した。正極活物質の場合と同様に、活物質量が多くなるほど充放電時間が長くなり、電池に蓄積できるエネルギー密度が高くなっていることがわかる。

30

【0023】

(電池断面のSEM画像)

図7(a)及び(b)は、それぞれ、焼成前の正極及び負極のグリーンシート断面のSEM写真である。活物質の体積比率は、それぞれ、35.5vol%、41.8vol%とした。写真からわかるように、焼成前のグリーンシートの状態では、ペースト中に分散し塗布乾燥された活物質粒子と導電性物質粒子は、均一に分散はしているが、先に述べた粒子同士が連続してつながったマトリックス状にはなっていないことがわかる。

図8乃至図11は、それぞれ、焼成後の正極及び負極の焼結体断面のSEM写真である。正極活物質の体積比率は、15.1vol%から72.3vol%まで変化させ、負極活物質の体積比率は、21.1vol%から81.1vol%まで変化させた。写真中、黒色部分が活物質で、白色部分が導電性物質である。写真からわかるように、活物質の体積比率が増えるほど、黒色の活物質の面積比率も増え、白色の導電性物質の連続性が悪くなることがわかる。一方、活物質の体積比率が減り、導電性物質の体積比率が増えると、白色の導電性物質の面積比が増え、その連続性が良くなっていることがわかる。

40

【0024】

図12は、活物質と導電性物質を混合して作製した電極の製造工程ごとの断面構造を、図7乃至図11の写真を参考にして、模式的に描いた図である。最初に、活物質粉末と導電性物質粉末を所定の混合比で混合し、溶媒とバインダーに分散したペーストの状態が図12(a)であり、液中に活物質粒子52と導電性物質粒子53が均一に分散している。次

50

に、ペーストを塗布乾燥して、グリーンシートを形成した状態が図12(b)であるが、活物質粒子54と導電性物質粒子55は、均一に分布して、密着しているものの、粒子間の連続性は悪く、この状態では、導電性は小さいままであると考えられる。次に、グリーンシートを焼成した電極層の状態が図12(c)である。焼成により、固体が緻密化して、導電性粒子57が連続したマトリックス構造になっており、係る導電性マトリックスの中に活物質粒子56がほぼ均一に分布して担持された構造になっている。

図12(c)に示すような導電性マトリックスが形成され、電極の顕著な導電率の向上、放電特性、放電容量の改善がなされるのは、電極材料を活物質と導電性物質を混合して作製し、混合する材料の体積比が、活物質：導電性物質=20:80~65:35の範囲内である場合であった。また、この時、完成した電池の電極断面を観察すると、活物質と導電性物質の面積比は、20:80~65:35の範囲に入っていた。

【0025】

(類似の先行技術との相違点)

特許文献3には、「全固体リチウム二次電池における正極活物質層及び負極活物質層が、それぞれ、正極集電体および負極集電体を、その内部に有していてもよい。このとき、正極集電体は、薄膜状であってもよいし、三次元網目構造を有していてもよい。(段落番号[0093])」と記載されている。また、「スラリーを用いて得られたグリーンシートにおいて、集電体が三次元網目構造を形成している。(段落番号[0131])」と記載されている。さらに、活物質と集電体の混合比については、「スラリーに含まれる集電体を構成する材料粒子の量は、活物質100重量部あたり、50~300重量部であることが好ましい」と記載されている。

本発明との相違点は、以下の通りである。

特許文献3に開示された技術において好ましいとされる活物質と導電性物質の混合比が、適切な密度を仮定して体積比に換算した結果、本発明で最適範囲とする体積比(活物質：導電性物質=20:80~65:35)と比較して、活物質の量が多く、導電性物質の量が少ない領域であることが確認された。特許文献3に記載された活物質と導電性物質の混合比で電極を作製しても、作製された電池の特性はインピーダンスが高すぎて、良好な電池特性を得ることはできない。

さらに、本願発明者らは、最適混合比で活物質と導電性物質を混合してペーストを作製し、グリーンシートを形成して、焼成した後、初めて、導電性マトリックスが電極層内に形成されること、及び、グリーンシートの状態では、導電性マトリックス構造が形成されないことを、SEM写真、インピーダンス測定データにより立証しているのに対し、特許文献3においては、「グリーンシートの段階で三次元網目構造を形成している」と記載しているに留まり、具体的にどのような方法でグリーンシート内に三次元網目構造を形成したか、或いは、具体的な構造についても詳細な記載がなされていない。また、三次元網目構造とすることにより導電率が向上したとも記載されていないし、三次元網目構造を持つ電池について、インピーダンス測定データが提示されていない。従って、特許文献3に記載された三次元網目構造と本願発明に定義された導電性マトリックスとは異なるものであると考えられる。

【実施例】

【0026】

(実施例1)

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、部表示は、断りのない限り、重量部である。

【0027】

(正極ペーストの作製)

正極活物質として、以下の方法で作製した LiMn_2O_4 を用いた。

Li_2CO_3 と MnCO_3 とを出発材料とし、これらをモル比1:4となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥した。得られた粉体を800で2時間、空気中で焼した。か焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボール

10

20

30

40

50

ミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥して正極活物質粉末を得た。この粉体の平均粒径は $0.30\ \mu\text{m}$ であった。作製した粉体の組成が LiMn_2O_4 であることは、X線回折装置を使用して確認した。

正極ペーストは、予め金属粉末として用いた重量比85/15の Ag/Pd と正極活物質粉末として用いた LiMn_2O_4 を体積比にして20:80~90:10で混合したものの100部と、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極ペーストを作製した。ここで重量比85/15の Ag/Pd は、 Ag 粉末(平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$)及び Pd 粉末(平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$)を混合したものを使用した。

【0028】

(負極ペーストの作製)

負極活物質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を用いた。

Li_2CO_3 と TiO_2 を出発材料として、これらをモル比2:5となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥した。得られた粉体を800で2時間、空気中でか焼した。か焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥して負極活物質粉末を得た。この粉体の平均粒径は $0.32\ \mu\text{m}$ であった。作製した粉体の組成が $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ であることは、X線回折装置を使用して確認した。

負極ペーストは、予め金属粉末として用いた重量比85/15の Ag/Pd と負極活物質粉末として用いた $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を体積比にして60:40で混合したものの100部と、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して負極ペーストを作製した。ここで重量比85/15の Ag/Pd は、 Ag 粉末(平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$)及び Pd 粉末(平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$)を混合したものを使用した。

【0029】

(固体電解質シートの作製)

固体電解質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた。

Li_2CO_3 と SiO_2 と Li_3PO_4 を出発材料として、これらをモル比2:1:1となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥した。得られた粉体を950で2時間、空気中でか焼した。か焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥してリチウムイオン伝導性無機物質の粉末を得た。この粉体の平均粒径は $0.54\ \mu\text{m}$ であった。作製した粉体の組成が $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ であることは、X線回折装置を使用して確認した。

次いで、この粉末100部に、エタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合し、その後ポリビニールブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合してリチウムイオン伝導性無機物質ペーストを調製した。このリチウムイオン伝導性無機物質ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ $13\ \mu\text{m}$ のリチウムイオン伝導性無機物質シートを得た。

【0030】

(引出電極ペーストの作製)

Ag 粉末100部とガラスフリット5部を混合し、バインダーとしてエチルセルロース10部、溶媒としてジヒドロターピネオール60部とを加えて、三本ロールで混練・分散して引出電極ペーストを作製した。

【0031】

これらのペーストを用いて、図2に示す構造の多層形の全固体型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0032】

10

20

30

40

50

(正極ユニットの作製)

上記の厚さ $13\mu\text{m}$ のリチウムイオン伝導性無機物質シートのPETフィルムとは反対の面に、スクリーン印刷により厚さ $8\mu\text{m}$ で正極ペーストを印刷した。次に、印刷した正極ペーストを $80\sim 100$ で $5\sim 10$ 分間乾燥した。このようにして、リチウムイオン伝導性無機物質シート上に、正極ペーストが印刷された正極ユニットのシートを得た。

【0033】

(負極ユニットの作製)

上記の厚さ $13\mu\text{m}$ のリチウムイオン伝導性無機物質シートのPETフィルムとは反対の面に、スクリーン印刷により厚さ $8\mu\text{m}$ で負極ペーストを印刷した。このようにして、リチウムイオン伝導性無機物質シート上に、負極ペーストが印刷された負極ユニットのシートを得た。

【0034】

(積層体の作製)

正極ユニットと負極ユニットから、それぞれPETフィルムを剥離した後、リチウムイオン伝導性無機物質を介するようにして、それぞれ2個のユニットを交互に積み重ねた。このとき、正極集電体が一の端面にのみ延出し、負極集電体が他の面にのみ延出するように、正極ユニットと負極ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを温度 80 で圧力 $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを焼成して積層体を得た。焼成は、空气中で昇温速度 200 /時間で 1000 まで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。こうして得られた焼結後の積層体における各リチウムイオン伝導性無機物質の厚さは $7\mu\text{m}$ 、正極単位の厚さは $5\mu\text{m}$ 、負極単位の厚さは $6\mu\text{m}$ であった。また、積層体の縦、横、高さはそれぞれ $8\text{mm}\times 8\text{mm}\times 0.1\text{mm}$ であった。

【0035】

(引出電極の形成)

積層体の端面に引出電極ペーストを塗布し、 800 で焼成し、一对の引出電極を形成して、全固体型リチウムイオン二次電池を得た。

【0036】

(比較例1)

(正極活物質ペーストの作製)

実施例と同様にして作製した LiMn_2O_4 100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極活物質ペーストを作製した。

【0037】

(負極活物質ペーストの作製)

また、実施例と同様にして作製した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して負極活物質ペーストを作製した。

【0038】

(集電体ペーストの作製)

また、重量比 $85/15$ の Ag/Pd 100部を用い、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体ペーストを作製した。ここで、重量比 $85/15$ の Ag/Pd 粉末は、 Ag 粉末(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)及び Pd 粉末(平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)を混合したものを使用した。

【0039】

正極ユニットおよび負極ユニットを固体電解質ペースト、正極活物質ペースト又は負極活物質ペースト、集電体ペースト、正極活物質ペースト又は負極活物質ペーストの順序でペーストを塗布、乾燥して作製した以外は、実施例と同様にして電池を組み立てた。こうして得られた焼結後の積層体における固体電解質層の厚さは $7\mu\text{m}$ 、正極活物質層の厚さ

10

20

30

40

50

は5 μm 、負極活物質層の厚さは5 μm 、集電体層の厚さは3 μm であった。

【0040】

(評価)

正極単位及び負極単位と接続されたそれぞれの引出電極にリード線を取り付け、電池の容量測定を行った。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも3 μA 、充電時及び放電時の打ち切り電圧をそれぞれ4.0 V、0.5 Vとした。その結果を表1に示す。ここで、利用率とは理論容量に対する放電容量の比率である。

また、実施例1に用いた電極(正極単位)および比較例1に用いた正極活物質の導電率を測定した。その結果を表1に併せて示す。

【0041】

【表1】

	正極活物質比率 [vol %]	導電率 [S/cm]	放電容量 [μAh]
実施例1	10	3.2×10^4	0.3
	20	2.4×10^4	2.0
	40	9.6×10^3	2.8
	60	7.9×10^5	3.9
	70	4.9×10^{-4}	電池動作せず
比較例1	—	7.7×10^{-5}	1.5

【0042】

表1より、実施例1において正極活物質比率が60 vol %までは導電率が 10^1 S/cm 以上の金属伝導体の値を示し、良好な電池動作が確認された。しかしながら、正極活物質比率70 vol %では導電率が急激に高くなり、電池動作しなかった。これは、金属マトリックスが従来の電池の集電体としての役割も担っているため、導電率の低い正極活物質比率70 vol %では電池動作しなかったと考えられる。一方、電池動作した10~60 vol %で比較すると、正極活物質が多いほど放電容量は大きくなる傾向を示したが、正極活物質比率10 vol %の場合は実用的ではない。したがって、最適量は20~60 vol %であることがわかる。

また、実施例1の正極活物質比率20~60 vol %の電池は、比較例1の電池よりも活物質の量が少ないのにも関わらず高い放電容量の値を示した。これは、実施例1の電池は内部インピーダンスが小さいために活物質を効率良く利用できたためであると考えられる。

【0043】

(実施例2)

活物質 LiCoO_2 と導電性物質Agを混合して正極を作製し、活物質 Nb_2O_5 と導電性物質Agを混合して負極を作製した場合の、電極の導電率を評価した。活物質と導電性物質の体積比率は0:100から100:0まで変化させた。図15は、このときの導電率の活物質体積比率依存性のグラフである。上記材料を用いた場合でも、やはり、活物質の体積比率が65vol%以下の場合に、導電率が $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上と高く、電池のインピーダンス低減に有効であることがわかった。

【0044】

(電池断面のSEM画像とEDS画像)

次に、FE-SEMを用いて実施例1の正極活物質比率60 vol %の電池の断面観察およびEDSによる成分分析を行った。その結果を図13に示す。また、正極活物質比率60 vol %の電池のサイクル特性の結果を図14に示す。

図13(a)は、焼成後の電池断面のSEM画像であり、図13(b)は、SEM画像の断面に対応する断面のEDS画像である。これらの画像から、AgPdで構成された金属マトリックスに正極層では正極活物質 LiMn_2O_4 が負極層では負極活物質 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}$

10

20

30

40

50

4 が担持された構造であることが確認される。

図 1 4 に示す充放電サイクル特性では、クーロン効率がほぼ100%と高い値を示す。活物質と導電性物質を混合せず、活物質層と集電体層を積層して作製した比較例の電池の場合は、クーロン効率がおよそ80%であった。

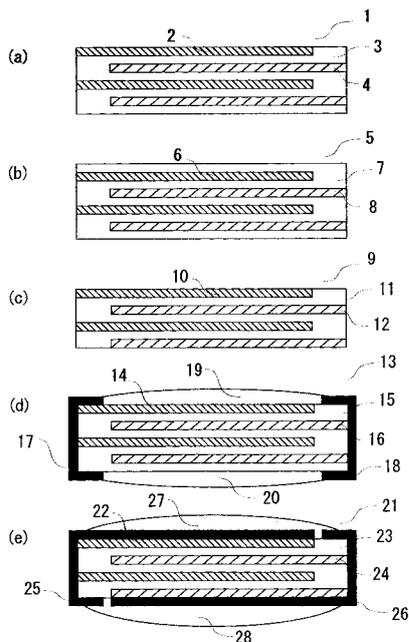
導電性マトリックスが電極内に形成された本発明の電池では、図 1 3 におけるEDS画像に示すように、活物質と集電体が絡み合っているため、比較例におけるリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション反応による体積変化で生じる活物質と集電体との剥離が抑制され、その結果、図 1 4 に示す良好なサイクル特性が得られるものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

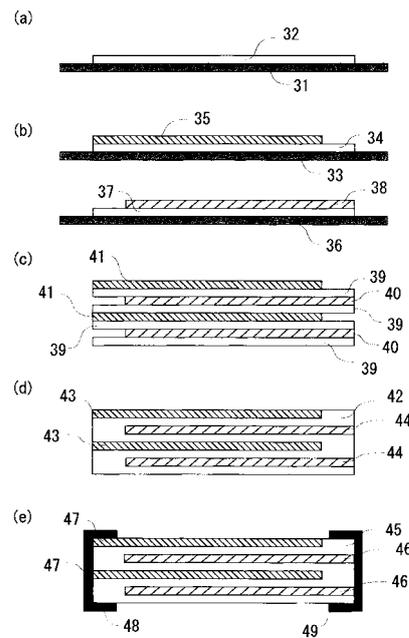
【0045】

以上のように、本発明に係るリチウムイオン二次電池及びその製造方法は、製造工程の簡略化、製造コストの低減が可能であり、同時に、電池性能の向上に有効である。低コスト、高性能の小型大容量の電池を提供することにより、特に、エレクトロニクス分野で大きく寄与する。

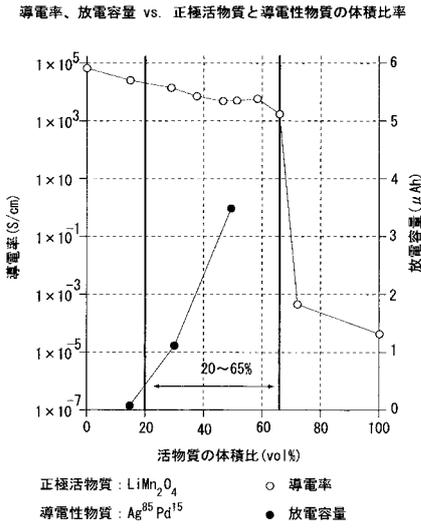
【図 1】



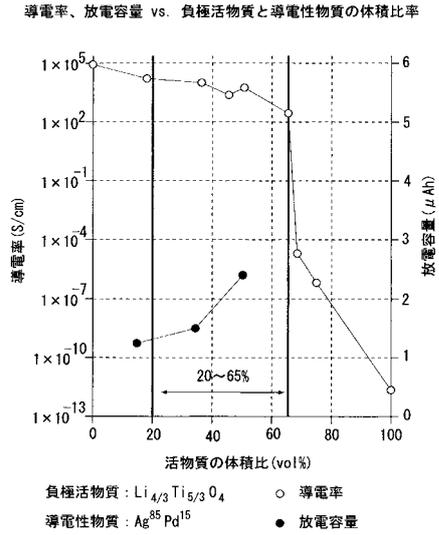
【図 2】



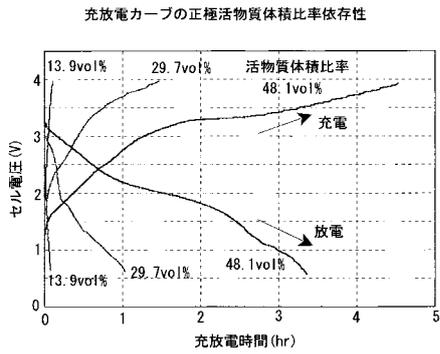
【 図 3 】



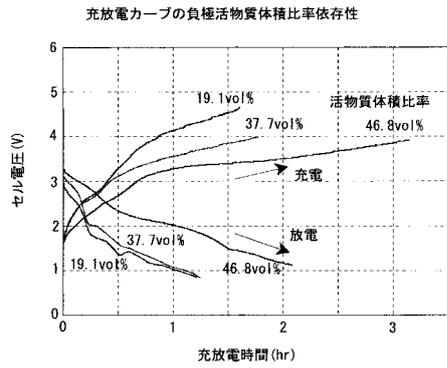
【 図 4 】



【 図 5 】



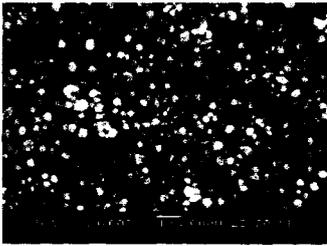
【 図 6 】



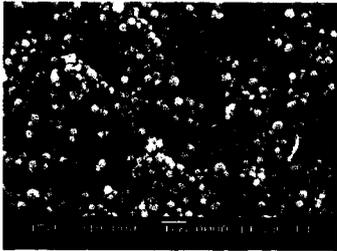
【 図 7 】

グリーンシート断面のSEM写真

(a) 正電極の断面 活物質の体積比率=31.8Vol%



(b) 負電極の断面 活物質の体積比率=41.6Vol%



【 図 8 】

焼結体断面のSEM写真

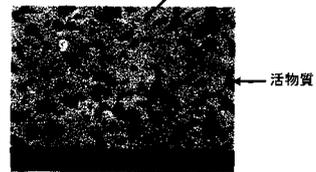
黒色部分が活物質、白色部分が導電性物質

(a) 正極活物質 (LiMn_2O_4) と導電性物質 ($\text{Ag}^{85}\text{Pd}^{15}$) の混合

活物質の体積比率=15.1Vol%

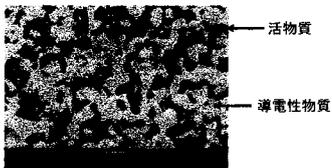


活物質の体積比率=31.8Vol%

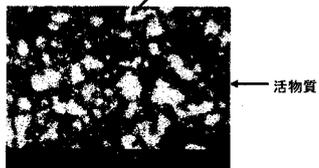


【 図 9 】

活物質の体積比率=50.6Vol%



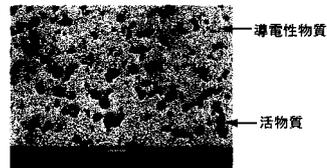
活物質の体積比率=72.3Vol%



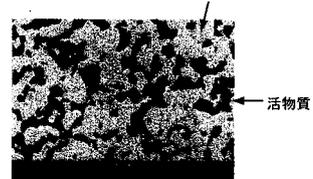
【 図 10 】

(b) 負極活物質 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$) と導電性物質 ($\text{Ag}^{85}\text{Pd}^{15}$) の混合

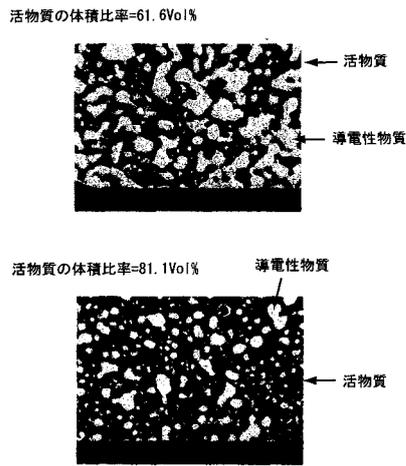
活物質の体積比率=21.1Vol%



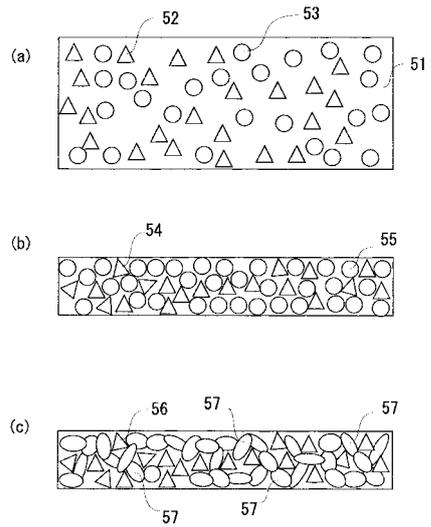
活物質の体積比率=41.6Vol%



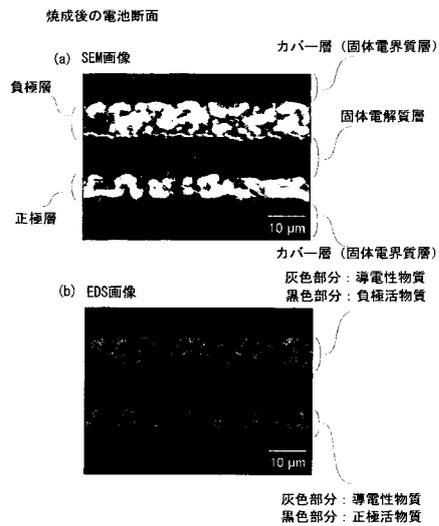
【図11】



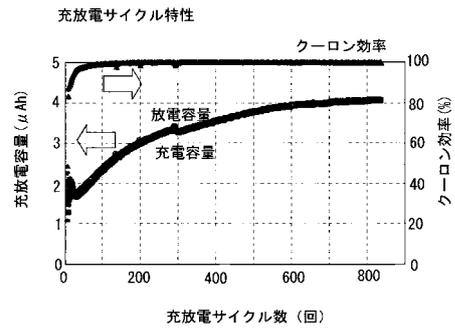
【図12】



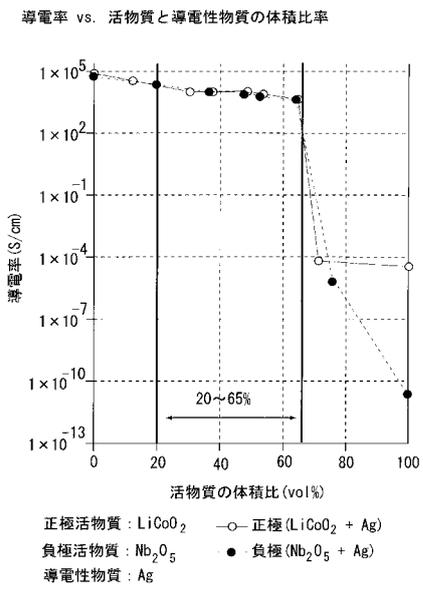
【図13】



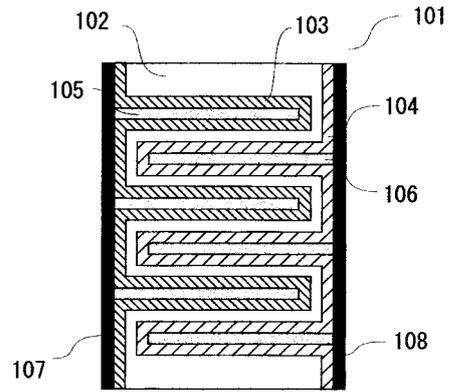
【図14】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/22 (2006.01) H 0 1 M 2/22 A

(72)発明者 藤田 隆幸
新潟県新潟市北区濁川3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内

(72)発明者 笹川 浩
新潟県新潟市藤塚浜3 5 5 8 - 2 株式会社アイオムテクノロジー内

(72)発明者 佐藤 洋
新潟県新潟市藤塚浜3 5 5 8 - 2 株式会社アイオムテクノロジー内

審査官 山下 裕久

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 4/13-62

H01M 10/05-0587

H01M 2/22