

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/155154 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 51/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
C04B 35/01 (2006.01)

伸行(KOBAYASHI Nobuyuki); 〒4678530 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 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003910

(22) 国際出願日: 2018年2月6日(06.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-030014 2017年2月21日(21.02.2017) JP
特願 2017-101061 2017年5月22日(22.05.2017) JP
特願 2017-244172 2017年12月20日(20.12.2017) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 由良 幸信(YURA Yukinobu); 〒4678530 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 Aichi (JP). 小林

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム116階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LITHIUM COMPLEX OXIDE SINTERED BODY PLATE

(54) 発明の名称: リチウム複合酸化物焼結体板

(57) Abstract: Provided is a lithium complex oxide sintered body plate that is used for a positive electrode of a lithium secondary battery, wherein the lithium complex oxide sintered body plate has a structure in which a plurality of primary particles having a layered rock-salt structure are joined, the porosity is 3-30%, the average pore diameter is less than or equal to 15μm, the open pore ratio is greater than or equal to 70%, the thickness is 40-200μm, the primary particle diameter, which is the average particle diameter of the plurality of primary particles, is less than or equal to 20μm, and the pore diameter distribution includes a first peak and a second peak, said first peak corresponding to a pore diameter that is greater than 0μm and less than or equal to 1.2μm, said second peak corresponding to a pore diameter that is greater than the pore diameter corresponding to the first peak and less than or equal to 20μm. The present invention provides a thick lithium complex oxide sintered body plate that has a high energy density while also being able to exhibit superior properties such as bending resistance and quick chargeability when incorporated into a lithium secondary battery as a positive electrode.

(57) 要約: リチウム二次電池の正極に用いられるリチウム複合酸化物焼結体板であって、リチウム複合酸化物焼結体板は、層状岩塩構造を有する複数の一次粒子が結合した構造を有しており、かつ、気孔率が3~30%であり、平均気孔径が15μm以下であり、開気孔比率が70%以上であり、厚さが40~200μmであり、複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が20μm以下であり、気孔径分布が、0μmを超え1.2μm以下の気孔径に対応する第一のピークと、第一のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ20μm以下の気孔径に対応する第二のピークとを含む、リチウム複合酸化物焼結体板が開示される。本発明によれば、高いエネルギー密度を有しながらも、リチウム二次電池に正極として組み込まれた場合に、耐曲げ性や急速充電性能等の優れた性能を呈することが可能な、厚いリチウム複合酸化物焼結体板が提供される。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウム複合酸化物焼結体板

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池の正極に用いられるリチウム複合酸化物焼結体板に関するものである。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 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が得られることが期待される。

[0004] 例えば、特許文献1（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 μ m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、リチウム複合酸化物焼結体板は、粒子径が5 μ m以下であり且つ層状岩塩構造を有する一次粒子が多数結合した構造を有し、且つ、X線回折における、（104）面による回折強度に対する（003）面による回折強度の比率〔003〕／〔104〕が2以下であるとされている。

[0005] 特許文献2（特許第5752303号公報）には、リチウム二次電池の正極に用いられる、リチウム複合酸化物焼結体板が開示されており、このリチウム複合酸化物焼結体板は、厚さが $30\mu\text{m}$ 以上であり、空隙率が $3\sim 30\%$ であり、開気孔比率が 70% 以上であるとされている。また、このリチウム複合酸化物焼結体板は、粒子径が $2.2\mu\text{m}$ 以下であり且つ層状岩塩構造を有する一次粒子が多数結合した構造を有し、且つ、X線回折における、 (104) 面による回折強度に対する (003) 面による回折強度の比率 $[003]/[104]$ が、2以下であるとされている。

[0006] 特許文献3（特許第5703409号公報）には、リチウム二次電池の正極に用いられるリチウム複合酸化物焼結体板が開示されており、このリチウム複合酸化物焼結体板は、多数の一次粒子が結合した構造を有しており、一次粒子の大きさである一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である。また、リチウム複合酸化物焼結体板は、厚さが $30\mu\text{m}$ 以上であり、平均気孔径が $0.1\sim 5\mu\text{m}$ であり、空隙率が 3% 以上であり且つ 15% 未満であるとされている。このリチウム複合酸化物焼結体板も、X線回折における、 (104) 面による回折強度に対する (003) 面による回折強度の比率 $[003]/[104]$ が、2以下であるとされている。

[0007] 特許文献1～3はいずれも、焼結体板におけるリチウム複合酸化物の充填率が高すぎる領域において、サイクル特性（充放電サイクルが繰り返された場合の容量維持特性）が悪化するという問題に対処したものである。具体的には、サイクル特性の悪化の原因が、焼結体板中の粒界におけるクラックの発生（以下、粒界クラックという）と、焼結体板と導電性接合層との界面における剥離（以下、接合界面剥離という）であることを突き止め、かかる粒界クラック及び接合界面剥離の発生を抑制することで、上記問題に対処できるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5587052号公報

特許文献2：特許第5 7 5 2 3 0 3号公報

特許文献3：特許第5 7 0 3 4 0 9号公報

発明の概要

[0009] ところで、近年、スマートカードやウェアラブルデバイス用の小型化電池へのニーズが高まっている。このような小型化電池の正極又は正極活物質層には、高容量及び高エネルギー密度を実現するために、厚いリチウム複合酸化物焼結体板の使用が好都合である。一方で、スマートカードやウェアラブルデバイス用の小型化電池においては、その使用態様に応じて特有の性能が要求されうる。例えば、曲げ応力が与えられやすい環境下で使用される電池においては、曲げに対する耐性（以下、耐曲げ性という）が望まれる。また、ユーザーが常に持ち運ぶ環境下で使用される電池においては、急速充電性能が望まれる。

[0010] 本発明者らは、今般、所定のリチウム複合酸化物焼結体板において気孔径分布を特有のプロファイルとなるように制御することにより、高いエネルギー密度を有しながらも、リチウム二次電池に正極として組み込まれた場合に、耐曲げ性や急速充電性能等の優れた性能を呈することが可能な、厚いリチウム複合酸化物焼結体板を提供できるとの知見を得た。

[0011] したがって、本発明の目的は、高いエネルギー密度を有しながらも、リチウム二次電池に正極として組み込まれた場合に、耐曲げ性や急速充電性能等の優れた性能を呈することが可能な、厚いリチウム複合酸化物焼結体板を提供することにある。

[0012] 本発明の一態様によれば、リチウム二次電池の正極に用いられるリチウム複合酸化物焼結体板であって、前記リチウム複合酸化物焼結体板は、層状岩塩構造を有する複数の一次粒子が結合した構造を有しており、かつ、

 気孔率が3～30％であり、

 平均気孔径が15 μm 以下であり、

 開気孔比率が70％以上であり、

 厚さが40～200 μm であり、

前記複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、
気孔径分布が少なくとも2つのピークを有し、前記少なくとも2つのピークが、 $0\mu\text{m}$ を超え $1.2\mu\text{m}$ 以下の気孔径に対応する第一のピークと、前記第一のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ $20\mu\text{m}$ 以下の気孔径に対応する第二のピークとを含む、リチウム複合酸化物焼結体板が提供される。

発明を実施するための形態

[0013] 定義

本発明を特定するために用いられるパラメータの定義を以下に示す。

[0014] 本明細書において「気孔率」とは、リチウム複合酸化物焼結体板における、気孔（開気孔及び閉気孔を含む）の体積比率である。この気孔率は、焼結体板の断面SEM像を画像解析することにより測定することができる。例えば、焼結体板をクロスセクションポリッシャ（CP）で加工して研磨断面を露出させる。この研磨断面を所定の倍率（例えば1000倍）及び所定の視野（例えば $125\mu\text{m}\times 125\mu\text{m}$ ）でSEM（走査電子顕微鏡）により観察する。得られたSEM像を画像解析し、視野内の全ての気孔の面積を視野内の焼結体板の面積（断面積）で除し、得られた値に100を乗じることでより気孔率（%）を得る。

[0015] 本明細書において「平均気孔径」とは、リチウム複合酸化物焼結体板について測定された、横軸を気孔径、縦軸を（全気孔容積100%に対する）累積体積%とした気孔径分布（積算分布）における体積基準D50気孔径である。体積基準D50気孔径は粉末の粒度分布において広く知られる体積基準D50径と同義である。したがって、体積基準D50気孔径は、累積気孔容積が全気孔容積の50%となる気孔径を意味する。気孔径分布は、水銀ポロシメーターを用いて水銀圧入法により測定することができる。

[0016] 本明細書において「開気孔比率」とは、リチウム複合酸化物焼結体板に含まれる気孔（開気孔及び閉気孔を含む）の全体に対する、開気孔の体積比率（体積%）である。「開気孔」は、焼結体板に含まれる気孔のうち、焼結体

板の外部と連通するものを指す。「閉気孔」は焼結体板に含まれる気孔のうち、焼結体板の外部と連通しないものを指す。開気孔比率は、嵩密度から求められる開気孔と閉気孔との合計に相当する全気孔率と、見かけ密度から求められる閉気孔に相当する閉気孔率とから、計算により求めることができる。開気孔比率の算出に用いられるパラメータは、アルキメデス法等を用いて測定され得る。例えば、閉気孔率（体積％）をアルキメデス法で測定した見かけ密度より求めることができる一方、全気孔率（体積％）をアルキメデス法で測定した嵩密度より求めることができる。そして、開気孔比率を、閉気孔率と全気孔率から以下の計算によって求めることができる。

$$\begin{aligned}(\text{開気孔比率}) &= (\text{開気孔率}) / (\text{全気孔率}) \\ &= (\text{開気孔率}) / [(\text{開気孔率}) + (\text{閉気孔率})] \\ &= [(\text{全気孔率}) - (\text{閉気孔率})] / (\text{全気孔率})\end{aligned}$$

[0017] 本明細書において「一次粒径」とは、リチウム複合酸化物焼結体板を構成する複数の一次粒子の平均粒径である。この一次粒径は、焼結体板の断面SEM像を画像解析することにより測定することができる。例えば、焼結体板をクロスセクションポリッシャ（CP）で加工して研磨断面を露出させる。この研磨断面を所定の倍率（例えば1000倍）及び所定の視野（例えば125 μm × 125 μm）でSEM（走査電子顕微鏡）により観察する。このとき、視野内に20個以上の一次粒子が存在するように視野を設定する。得られたSEM像中の全ての一次粒子について外接円を描いたときの当該外接円の直径を求め、これらの平均値を一次粒径とする。

[0018] 本明細書において「気孔径分布のピーク数」とは、リチウム複合酸化物焼結体板について測定された、横軸を気孔径、縦軸を体積％とした気孔径分布（頻度分布）におけるピークの数である。ピークは気孔径分布における変極点であって、その前後で10点以上連続して増加又は減少しているものとして定義される。気孔径分布は、水銀ポロシメーターを用いて水銀圧入法により測定することができる。

[0019] リチウム複合酸化物焼結体板

本発明によるリチウム複合酸化物焼結体板は、リチウム二次電池の正極に用いられるものである。このリチウム複合酸化物焼結体板は、層状岩塩構造を有する複数の一次粒子が結合した構造を有している。また、リチウム複合酸化物焼結体板は、気孔率が3～30%であり、平均気孔径が15 μm 以下であり、開気孔比率が70%以上であり、厚さが40～200 μm であり、複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が20 μm 以下である。さらに、リチウム複合酸化物焼結体板は、気孔径分布が少なくとも2つのピークを有し、少なくとも2つのピークが、0 μm を超え1.2 μm 以下の気孔径に対応する第一のピークと、第一のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ20 μm 以下の気孔径に対応する第二のピークとを含む。このように、所定のリチウム複合酸化物焼結体板において気孔径分布を特有のプロファイルとなるように制御することにより、高いエネルギー密度を有しながらも、リチウム二次電池に正極として組み込まれた場合に、耐曲げ性や急速充電性能等の優れた性能を呈することが可能な、厚いリチウム複合酸化物焼結体板を提供することができる。

[0020] 前述のとおり、小型化電池の正極又は正極活物質層には、高容量及び高エネルギー密度を実現するために、厚いリチウム複合酸化物焼結体板の使用が好都合である。しかしながら、スマートカードやウェアラブルデバイス用の小型化電池においては、その使用態様に応じて特有の性能が要求されうる。例えば、曲げ応力が与えられやすい環境下で使用される電池においては、曲げに対する耐性（以下、耐曲げ性という）が望まれる。また、ユーザーが常に持ち運ぶ環境下で使用される電池においては、急速充電性能が望まれる。しかしながら、従来のリチウム複合酸化物焼結体板を単に厚くしただけの正極板を有機電解液又はイオン液体とともに備えた、液系高エネルギー密度電池（薄型リチウム電池）に曲げ試験を行ったところ、容量の維持率が低下するか又はショートすることが判明した。また、同様の液系高エネルギー密度電池（薄型リチウム電池）について高レート（2C）で充放電サイクル試験を行ったところ、容量の維持率が低下することも判明した。この点、上述し

た構成の本発明のリチウム複合酸化物焼結体板によれば、曲げ試験や高レートでのサイクル試験を行っても、電池性能の劣化を防止ないし抑制することができる。その理由は定かではないが、曲げた際にかかる応力や充放電した際に発生する応力（膨張収縮による不均一な応力）が、上述した特有の気孔径分布等によって上手く分散ないし緩和されるためではないかと考えられる。その結果、本発明のリチウム複合酸化物焼結体板は、厚く且つ高いエネルギー密度を有するものでありながらも、リチウム二次電池に正極として組み込まれた場合に、耐曲げ性や急速充電性能等の優れた性能を呈することができるものと考えられる。

[0021] リチウム複合酸化物焼結体板は、層状岩塩構造を有する複数の（すなわち多数の）一次粒子が結合した構造を有している。したがって、これらの一次粒子は層状岩塩構造を有する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、典型的には、 Li_xMO_2 ($0.05 < x < 1.10$ 、Mは少なくとも1種類の遷移金属、例えばCo、Ni及びMnから選択される1種以上を含む) で表される酸化物である。典型的な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をいう。すなわち、層状岩塩構造は、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 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造：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）であるといえる。

[0022] 層状岩塩構造を有するリチウム複合酸化物の好ましい例としては、コバルト酸リチウム Li_pCoO_2 （式中、 $1 \leq p \leq 1.1$ ）、ニッケル酸リチウム LiNiO_2 、マンガン酸リチウム Li_2MnO_3 、ニッケルマンガン酸リチウム $\text{Li}_p(\text{Ni}_{0.5}, \text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 、一般式： $\text{Li}_p(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Mn}_z)\text{O}_2$ （式中、 $0.97 \leq p \leq 1.07$ 、 $x + y + z = 1$ ）で表される固溶体、 $\text{Li}_p(\text{Co}_x, \text{Ni}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ （式中、 $0.97 \leq p \leq 1.07$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x \leq 0.25$ 、 $0.6 \leq y \leq 0.9$ 及び $0 < z \leq 0.1$ ）

で表される固溶体、並びに Li_2MnO_3 と LiMO_2 （MはCo、Ni等の遷移金属である）との固溶体が挙げられ、特に好ましくはコバルト酸リチウム Li_pCoO_2 （式中、 $1 \leq p \leq 1.1$ ）、例えば LiCoO_2 である。なお、リチウム複合酸化物焼結体板は、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Bi等の元素を1種以上さらに含んでいてもよい。

[0023] リチウム複合酸化物焼結体板を構成する複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径は $20\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。一次粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上が典型的であり、より典型的には $0.5\mu\text{m}$ 以上である。一般に一次粒子径が小さくなるほど、粒界の数が増加する。そして、粒界の数が多いほど、充放電サイクルに伴う結晶格子の伸縮の際に発生する内部応力が、良好に分散される。また、クラックが生じた際にも、粒界の数が多いほど、クラックの伸展が良好に抑制される。一方、本発明の好ましい態様においては、焼結体板内部の粒子の配向方位が揃っており、その結果粒界に応力がかかりにくく、大きい粒子径においてもサイクル性能が優れる。また、粒子径が大きい場合、充放電時のリチウムイオンの拡散が粒界で遮られることが少なくなり、高速充放電に好ましい。

[0024] リチウム複合酸化物焼結体板は気孔を含んでいる。焼結体板が気孔を含むことで、充放電サイクルにおけるリチウムイオンの出入りに伴う結晶格子の伸縮によって発生する応力が、当該気孔によって良好（均一）に開放される。このため、充放電サイクルの繰り返しに伴う粒界クラックの発生が可及的に抑制される。また、導電性接合層との界面に含まれる気孔（開気孔）により、接合強度が高まる。このため、充放電サイクルにおけるリチウムイオンの出入りに伴う結晶格子の伸縮による、リチウム複合酸化物焼結体板の形状変化を起因とする、上述の接合界面剥離の発生が、良好に抑制される。したがって、良好なサイクル特性を維持しつつ、高容量化を図ることができる。

[0025] リチウム複合酸化物焼結体板の開気孔比率は70%以上であり、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。開気孔比率は10

0%であってもよく、典型的には98%以下、より典型的には95%以下である。開気孔比率を70%以上とすることで、より応力が開放されやすくなり、粒界クラックの発生が効果的に抑制される。これは、以下の理由によるものと考えられる。正極における体積の膨張収縮は、上述のとおり、結晶格子におけるリチウムイオンの出入りが原因である。開気孔は、リチウムイオンの出入りする面によって囲まれた気孔である。このため、開気孔は、閉気孔に比べて、応力を開放する効果が高いものと考えられる。また、開気孔比率を70%以上とすることで、上述の接合界面剥離が、効果的に抑制される。これは、開気孔は表面粗さで見立てることができるところ、開気孔の導入により、表面粗さが大きくなることに起因するアンカー効果で接合強度が高まるからと考えられるためである。また、開気孔内に電解質や導電材等を内在することで、当該開気孔の内壁面は、リチウムイオンの出入りする面として良好に機能する。したがって、開気孔比率を70%以上とすると、単なる気孔（充放電に寄与しない部分）として存在する閉気孔の比率が大きい場合に比べて、レート特性が改善する。

[0026] リチウム複合酸化物焼結体板の気孔率が3～30%であり、より好ましくは5～30%、さらに好ましくは7～30%、特に好ましくは10～25%である。気孔率が3%未満では、気孔による応力開放効果が不十分となる。また、気孔率が30%を超えると、高容量化の効果が著しく減殺されるため好ましくない。

[0027] リチウム複合酸化物焼結体板の平均気孔径が15 μm 以下であり、好ましくは12 μm 以下、より好ましくは10 μm 以下である。平均気孔径が15 μm を超えると、比較的大きな気孔が生じることとなる。かかる大きな気孔は、通常、きれいな球形ではなく、いびつな形状である。このため、かかる大きな気孔の局所において応力集中が発生しやすくなる。よって、焼結体内で応力を均一に開放する効果が得られにくくなる。平均気孔径の下限值は特に限定されないが、気孔による応力開放効果の観点から、平均気孔径は0.03 μm 以上が好ましく、より好ましくは0.1 μm 以上である。したがっ

て、上述した範囲内であると、粒界クラックの発生と接合界面剥離が良好に抑制される。

[0028] リチウム複合酸化物焼結体板における気孔径分布は少なくとも2つのピークを有する。少なくとも2つのピークは、 $0\ \mu\text{m}$ を超え $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の気孔径に対応する第一のピークと、第一のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ $20\ \mu\text{m}$ 以下の気孔径に対応する第二のピークとを含む。そして、このように少なくとも2つのピークを有する特有の気孔径分布が、曲げた際の応力や充放電した際の応力を好都合に分散させることで、耐曲げ性や急速充電性能等の優れた性能を実現するものと考えられる。

[0029] 第二のピークに対応する気孔径の、第一のピークに対応する気孔径に対する比は、 1.2 以上 25.0 以下であるのが好ましく、より好ましくは 1.3 以上 22.0 以下、さらに好ましくは 1.4 以上 20.0 以下、特に好ましくは 2.0 以上 17.0 以下である。また、上記少なくとも2つのピークは、第二のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ $20\ \mu\text{m}$ 以下の気孔径に対応する第三のピークをさらに含んでいてもよい。この場合、第三のピークに対応する気孔径の、第一のピークに対応する気孔径に対する比が、 1.2 以上 25.0 以下であるのが好ましく、より好ましくは 1.3 以上 22.0 以下、さらに好ましくは 1.4 以上 20.0 以下、特に好ましくは 2.0 以上 17.0 以下である。

[0030] リチウム複合酸化物焼結体板は、X線回折における、 (104) 面による回折強度（ピーク強度）に対する (003) 面による回折強度（ピーク強度）の比率 $[003]/[104]$ が 5.0 以下であるのが好ましく、より好ましくは 4.0 以下、さらに好ましくは 3.0 以下、特に好ましくは 2.0 以下である。なお、上記X線回折はリチウム複合酸化物焼結体板の板面（すなわち板厚方向と直交する表面）に対して行われるものである。そして、このようにピーク強度比 $[003]/[104]$ が低いとサイクル特性が向上する。その理由は以下のように考えられる。充放電サイクルに伴う結晶格子の伸縮（体積膨張収縮）は、 (003) 面に垂直な方向（すなわち $[003]$

〕方向)についてのものが、最も大きくなる。このため、充放電サイクルに伴う結晶格子の伸縮を起因とするクラックは、(003)面と平行に入りやすい。また、(003)面は、酸素の最密充填面であって、リチウムイオン及び電子が出入りできない、化学的にも電気化学的にも不活性な面である。この点、上述のように、ピーク強度比 $[003] / [104]$ が上記のように低いということは、リチウム複合酸化物焼結体板の板面や正極集電体との接合界面に、さらにはリチウム複合酸化物焼結体板の内部にて板面と平行に、(003)面が出現している割合が、減っていることを意味する。そして、(003)面が接合界面に出現する割合が減ることで、接合界面の接着強度が高まって剥離が抑制されるとともに、容量低下に特に影響する、板面と平行な粒界クラックの発生が、効果的に抑制される。したがって、サイクル特性が向上する。ピーク強度比 $[003] / [104]$ は、その下限値は特に限定されないものの、典型的には1.16以上であり、より典型的には1.2以上である。

[0031] リチウム複合酸化物焼結体板の厚さは、40～200 μm であり、好ましくは50～200 μm 、より好ましくは80～200 μm 、さらに好ましくは100～200 μm である。前述のとおり、リチウム複合酸化物焼結体板が厚いほど、高容量及び高エネルギー密度の電池を実現しやすくなる。リチウム複合酸化物焼結体板の厚さは、例えば、リチウム複合酸化物焼結体板の断面をSEM（走査電子顕微鏡）によって観察した場合における、略平行に観察される板面間の距離を測定することで得られる。

[0032] 製造方法

本発明のリチウム複合酸化物焼結体板はいかなる方法で製造されたものであってもよいが、好ましくは、(a) リチウム複合酸化物含有グリーンシートの作製、(b) 過剰リチウム源含有グリーンシートの作製、並びに(c) これらのグリーンシートの積層及び焼成を経て製造される。

[0033] (a) リチウム複合酸化物含有グリーンシートの作製

まず、リチウム複合酸化物で構成される原料粉末を少なくとも2種類用意

する。この粉末は、 LiMO_2 なる組成（Mは前述したとおりである）の合成済みの粒子（例えば LiCoO_2 粒子）であるのが好ましい。これら少なくとも2種類の原料粉末は、最終製品である焼結体板の気孔径分布において少なくとも2つのピークをもたらすように、互いに異なる体積基準D50粒径を有するように選択される。いずれにしても、各原料粉末の体積基準D50粒径は $0.1 \sim 20.0 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 15.0 \mu\text{m}$ である。原料粉末の粒径が大きいと気孔が大きくなる傾向がある。そして、少なくとも2種類の原料粉末を均一に混合して混合粉末を得る。次いで、混合粉末を、分散媒及び各種添加剤（バインダー、可塑剤、分散剤等）と混合してスラリーを形成する。スラリーには、後述する焼成工程中における粒成長の促進ないし揮発分の補償の目的で、 LiMO_2 以外のリチウム化合物（例えば炭酸リチウム）が $0.5 \sim 30 \text{mol}\%$ 程度過剰に添加されてもよい。スラリーには造孔材を添加しないのが望ましい。スラリーは減圧下で攪拌して脱泡するとともに、粘度を $4000 \sim 10000 \text{cP}$ に調整するのが好ましい。得られたスラリーをシート状に成形してリチウム複合酸化物含有グリーンシートを得る。こうして得られるグリーンシートは独立したシート状の成形体である。独立したシート（「自立膜」と称されることもある）とは、他の支持体から独立して単体で取り扱い可能なシートのことをいう（アスペクト比が5以上の薄片も含む）。すなわち、独立したシートには、他の支持体（基板等）に固着されて当該支持体と一体化された（分離不能ないし分離困難となった）ものは含まれない。シート成形は、周知の様々な方法で行いうるが、ドクターブレード法により行うのが好ましい。リチウム複合酸化物含有グリーンシートの厚さは、焼成後に上述したような所望の厚さとなるように、適宜設定すればよい。

[0034] （b）過剰リチウム源含有グリーンシートの作製

一方、上記リチウム複合酸化物含有グリーンシートとは別に、過剰リチウム源含有グリーンシートを作製する。この過剰リチウム源は、 Li 以外の成分が焼成により消失するような LiMO_2 以外のリチウム化合物であるのが好

ましい。そのようなリチウム化合物（過剰リチウム源）の好ましい例としては炭酸リチウムが挙げられる。過剰リチウム源は粉末状であるのが好ましく、過剰リチウム源粉末の体積基準D50粒径は0.1～20 μm が好ましく、より好ましくは0.2～15 μm である。そして、リチウム源粉末を、分散媒及び各種添加剤（バインダー、可塑剤、分散剤等）と混合してスラリーを形成する。得られたスラリーを減圧下で攪拌して脱泡するとともに、粘度を4000～10000 cPに調整するのが好ましい。得られたスラリーをシート状に成形して過剰リチウム源含有グリーンシートを得る。こうして得られるグリーンシートもまた独立したシート状の成形体である。シート成形は、周知の様々な方法で行いうるが、ドクターブレード法により行うのが好ましい。過剰リチウム源含有グリーンシートの厚さは、リチウム複合酸化物含有グリーンシートにおけるC o含有量に対する、過剰リチウム源含有グリーンシートにおけるL i含有量のモル比（L i / C o比）が好ましくは0.1以上、より好ましくは0.1～1.1となるような厚さに設定するのが好ましい。

[0035] (c) グリーンシートの積層及び焼成

下部セッターに、リチウム複合酸化物含有グリーンシート（例えばL i C o O₂グリーンシート）、及び過剰リチウム源含有グリーンシート（例えばL i₂ C O₃グリーンシート）を順に載置し、その上に上部セッターを載置する。上部セッター及び下部セッターはセラミックス製であり、好ましくはジルコニア又はマグネシア製である。セッターがマグネシア製であると気孔が小さくなる傾向がある。上部セッターは多孔質構造やハニカム構造のものであってもよいし、緻密質構造であってもよい。上部セッターが緻密質であると焼結体板において気孔が小さくなり、気孔の数が増える傾向がある。そして、これらのグリーンシートをセッターで挟んだ状態で、所望により脱脂した後、中温域の焼成温度（例えば700～1000℃）で熱処理（焼成）することで、リチウム複合酸化物焼結体板が得られる。こうして得られる焼結体板もまた独立したシート状である。

[0036] (d) まとめ

上述した好ましい製造方法は、特許文献 1 ～ 3 に記載される公知の製造方法に対して、以下の特徴ないし相違点を有しており、これらが本発明のリチウム複合酸化物焼結体板の諸特性の実現に寄与するものと考えられる。

1) 一段階プロセスの採用：特許文献 1 ～ 3 には、リチウム含有焼成体を中間焼成体を経ずに 1 回の焼成で作製する一段階プロセスと、リチウム非含有の中間焼成体の作製及びその後のリチウム導入処理（熱処理、二回目の焼成）を行う二段階プロセスとが開示されているが、上記好ましい製造方法においては一段階プロセスが採用される。

2) リチウム複合酸化物原料粉末の使用：上記好ましい製造方法においては、 Li 、 Co 等の化合物の粒子を適宜混合したものではなく、 LiMO_2 なる組成（ M は前述したとおりである）の合成済みの粒子（例えば LiCoO_2 粒子）を用いられる。

3) Li の過剰使用（過剰量：30mol%以上）：過剰リチウム源含有グリーンシート（外部過剰リチウム源）やリチウム複合酸化物含有グリーンシート内の過剰リチウム源（内部過剰リチウム源）を用いて過剰量の Li を焼成時に存在させることで、中温域の焼成においても気孔率を望ましく制御することができる。外部過剰リチウム源は気孔を小さくする傾向がある一方、内部過剰リチウム源は気孔率及び平均気孔径を増大させる傾向がある。

4) 中温域の焼成温度：中温域（例えば700～1000℃）で焼成することにより、微細な気孔が残りやすくなる。

5) 原料の粒度分布：造孔剤を用いる場合と比べ、造孔剤を用いない上記好ましい製造方法では粒子隙間で空隙が形成するため、気孔径分布が広がる。

6) 焼成時のセッター配置：上下からセッターで挟んでグリーンシート積層体を焼成することにより、微細な気孔が残りやすくなる。

[0037] 所望により、本発明の焼結体板を正極板として用いてラミネート電池を作製する際に、集電体との接触性を向上する、あるいは電池内部で正極板が動

くの抑制するために、焼結体板をラミネート集電体に貼り付けてもよい。

[0038] また、電解液にはγ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、及びエチレンカーボネートから選択される1種又は2種以上を96体積%以上含有させてもよい。このような電解液を用いることで、電池の高温動作及び高温プロセスを経て電池を作製する際に、電池を劣化させることなく安定的に電池製造を行うことができる。特に電解液にエチレンカーボネートを用いない場合又は電解液中におけるエチレンカーボネートの含有比率が20体積%以下の場合、負極材料として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)、 Nb_2TiO_7 、 TiO_2 等のセラミックス板を好適に用いることができる。

[0039] 特に、本発明のリチウム複合酸化物焼結体板を正極板として用いて作製したラミネート電池は、一般的な塗工電極と異なりPVDF（ポリフッ化ビニリデン）に代表されるバインダーを含まないという特徴を有する。そのため、PVDFに代表されるバインダーを含むと高温（例えば80℃以上）にてバインダーを分解することから使用できない、耐熱性の高いγ-ブチロラクトンを含む電解液を使用することができる。その結果、高い温度で電池を動作させることができる、また、120℃程度の高温プロセスにて電池製造できるといった利点がある。

[0040] また、本発明のリチウム複合酸化物焼結体板を正極板として用いて作製したラミネート電池には、リチウム二次電池に一般的に用いられる負極を用いることができる。そのような一般的な負極材料の例としては、炭素系材料や、Li、In、Al、Sn、Sb、Bi、Si等の金属若しくは半金属、又はこれらのいずれかを含む合金が挙げられる。その他、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等の酸化物系負極を用いてもよい。酸化物系負極は、チタン酸リチウム等の負極活物質をバインダー及び導電助剤と混合及び塗工して作製されたものであってもよいし、チタン酸リチウム等の負極活物質を焼結させたセラミックス板であってもよい。後者の場合、セラミックス板は緻密であってもよいし、内部に開気孔を含んだものであってもよい。チタン酸リチウムを負極層として使用した場合、炭素系材料を使用した場合と比べて、

信頼性及び出力性能が大きく向上するとの利点がある。また、チタン酸リチウム負極と本発明のリチウム複合酸化物焼結板を用いて作製したリチウム二次電池は、サイクル性能が良く、また、保存性能が良い（自己放電が少ない）など高信頼性を示すため、簡易な制御にて直列化することが可能である。

[0041] 負極活物質として TiO_2 や Nb_2TiO_7 を用いてもよい。この場合、負極材料は、上記負極活物質、バインダー及び導電助剤の混合物を塗工して作製されたものであってもよいし、上記負極活物質を焼結させたセラミックス板であってもよい。後者の場合、セラミックス板は緻密なものであってもよいし、内部に開気孔を含んだものであってもよい。これらの材料を負極層として使用した場合、炭素系材料を使用した場合と比べて、信頼性及び出力性能が大きく向上するとの利点がある。また、チタン酸リチウム材料を使用した場合と比べて、エネルギー密度が高くなるとの利点もある。これらの材料を負極層として用いた場合も、チタン酸リチウムを用いた場合と同様、サイクル性能、保存性能等の信頼性に優れ、直列化も容易に行えるとの利点もある。

実施例

[0042] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0043] 例1

(1) 正極板の作製

(1a) $LiCoO_2$ グリーンシートの作製

まず、表1に示される $LiCoO_2$ 原料粉末2及び6を50:50の配合割合（重量比）で均一に混合して $LiCoO_2$ 混合粉末Aを用意した。得られた $LiCoO_2$ 混合粉末100重量部と、分散媒（トルエン：イソプロパノール＝1:1）100重量部と、バインダー（ポリビニルブチラール：品番BM-2、積水化学工業株式会社製）10重量部と、可塑剤（DOP：Di(2-ethylhexyl)phthalate、黒金化成株式会社製）4重量部と、分散剤（製品名レオドールSP-O30、花王株式会社製）2重量部とを混合した。得られた混合物を減圧下で攪拌して脱泡するとともに、粘

度を4000 cPに調整することによって、 LiCoO_2 スラリーを調製した。粘度は、ブルックフィールド社製LVT型粘度計で測定した。こうして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルム上にシート状に成形することによって、 LiCoO_2 グリーンシートを形成した。乾燥後の LiCoO_2 グリーンシートの厚さは100 μm であった。

[0044] (1b) Li_2CO_3 グリーンシート（過剰リチウム源）の作製

Li_2CO_3 原料粉末（体積基準D50粒径2.5 μm 、本荘ケミカル株式会社製）100重量部と、バインダー（ポリビニルブチラール：品番BM-2、積水化学工業株式会社製）5重量部と、可塑剤（DOP：フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、黒金化成株式会社製）2重量部と、分散剤（レオドールSP-030、花王株式会社製）2重量部とを混合した。得られた混合物を減圧下で攪拌して脱泡するとともに、粘度を4000 cPに調整することによって、 Li_2CO_3 スラリーを調製した。粘度は、ブルックフィールド社製LVT型粘度計で測定した。こうして調製された Li_2CO_3 スラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルム上にシート状に成形することによって、 Li_2CO_3 グリーンシートを形成した。乾燥後の Li_2CO_3 グリーンシートの厚さは、 LiCoO_2 グリーンシートにおけるCo含有量に対する、 Li_2CO_3 グリーンシートにおけるLi含有量のモル比である、 Li/Co 比が0.4となるように設定した。

[0045] (1c) LiCoO_2 焼結板の作製

PETフィルムから剥がした LiCoO_2 グリーンシートをカッターで50 mm角に切り出し、下部セッターとしてのマグネシア製セッター（寸法90 mm角、高さ1 mm）の中央に載置した。 LiCoO_2 グリーンシート上に過剰リチウム源としての Li_2CO_3 グリーンシートを載置し、その上に上部セッターとしての多孔質マグネシア製セッターを載置した。これらのグリーンシートをセッターで挟んだ状態で、120 mm角のアルミナ鞘（株式会社ニッカトー製）内に載置した。このとき、アルミナ鞘を密閉せず、0.5 mmの隙間を空けて蓋をした。得られた積層物を昇温速度200°C/hで600

℃まで昇温して3時間脱脂した後に、900℃まで200℃/hで昇温して20時間保持することで焼成した。焼成後、室温まで降温させた後に焼成体をアルミナ鞘より取り出した。こうして LiCoO_2 焼結板を正極板として得た。得られた正極板を9mm×9mm平方の形状にレーザー加工した。

[0046] (2) 電池の作製

正極板、セパレータ、及びカーボンからなる負極を順に載置して積層体を作製した。この積層体を電解液に浸すことにより、ラミネート型電池を作製した。電解液としては、エチレンカーボネート(EC)及びジエチルカーボネート(DEC)を等体積比で混合した有機溶媒に LiPF_6 を1mol/Lの濃度となるように溶解させたものを用いた。セパレータとしては、厚さ25μmのポリプロピレン製多孔質単層膜(Celgard社製、Celgard(登録商標)2500)を用いた。

[0047] (3) 評価

上記(1c)で合成された LiCoO_2 焼結板(正極板)及び上記(2)で作製された電池について、以下に示されるとおり各種の評価を行った。

[0048] <気孔率>

LiCoO_2 焼結板をクロスセクションポリッシャ(CP)(日本電子株式会社製、IB-15000CP)により研磨し、得られた正極板断面を1000倍の視野(125μm×125μm)でSEM観察(日本電子製、JSM6390LA)した。得られたSEM像を画像解析し、全ての気孔の面積を正極の面積で除し、得られた値に100を乗じることにより気孔率(%)を算出した。

[0049] <平均気孔径>

水銀ポロシメーター(島津製作所製、オートポアIV9510)を用いて水銀圧入法により LiCoO_2 焼結板の体積基準の気孔径分布を測定した。こうして得られた横軸を気孔径、縦軸を累積体積%とした気孔径分布曲線から体積基準D50気孔径を求め、平均気孔径とした。

[0050] <開気孔比率>

LiCoO₂焼結板の開気孔比率をアルキメデス法により求めた。具体的には、閉気孔率をアルキメデス法で測定した見かけ密度より求める一方、全気孔率をアルキメデス法で測定した嵩密度より求めた。そして、開気孔比率を、閉気孔率と全気孔率から以下の計算によって求めた。

$$\begin{aligned}(\text{開気孔比率}) &= (\text{開気孔率}) / (\text{全気孔率}) \\ &= (\text{開気孔率}) / [(\text{開気孔率}) + (\text{閉気孔率})] \\ &= [(\text{全気孔率}) - (\text{閉気孔率})] / (\text{全気孔率})\end{aligned}$$

[0051] <一次粒径>

LiCoO₂焼結板をクロスセクションポリッシャ (CP) (日本電子株式会社製、IB-15000CP) により研磨し、得られた正極板断面を1000倍の視野 (125 μm × 125 μm) でSEM観察 (日本電子製、JSM6390LA) した。このとき、視野内に20個以上の一次粒子が存在するように視野を設定した。得られたSEM像中の全ての一次粒子について外接円を描いたときの当該外接円の直径を求め、これらの平均値を一次粒径とした。

[0052] <板厚>

LiCoO₂焼結板をクロスセクションポリッシャ (CP) (日本電子株式会社製、IB-15000CP) により研磨し、得られた正極板断面をSEM観察 (日本電子製、JSM6390LA) して正極板の厚さを測定した。なお、工程 (1a) に関して前述した乾燥後のLiCoO₂グリーンシートの厚さも、上記同様にして測定されたものである。

[0053] <配向度>

XRD装置 (株式会社リガク製、RINT-TTR III) を用い、LiCoO₂焼結板の表面 (板面) に対してX線を照射したときのXRDプロファイルを測定した。X線回折における、(104) 面による回折強度に対する(003) 面による回折強度の比率 $[003] / [104]$ を配向度とした。

[0054] <気孔径分布>

水銀ポロシメーター（島津製作所製、オートポアⅠV9510）を用いて水銀圧入法によりLiCoO₂焼結板の体積基準の気孔径分布を測定した。こうして得られた横軸を気孔径、縦軸を体積%とした気孔径分布（頻度分布）におけるピークの数のカウントした。このとき、気孔径分布における変極点であって、その前後で10点以上連続して増加又は減少しているものをピークとしてカウントした。また、対応気孔径の最も小さいピークから順に、第nのピーク（但し、nは1以上の整数）を特定し、各ピークに対応する気孔径を読み取った。第nのピーク（例1ではn=2）に対応する気孔径の、第一のピークに対応する気孔径に対する比を、ピーク位置比として算出した。

[0055] <曲げ試験後容量維持率>

まず、電池の初期放電容量を測定した。この測定は、0.2Cレートで電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電し、引き続き電流値が0.02Cレートになるまで定電圧充電した後、0.2Cレートで3.0Vになるまで放電することを含む充放電サイクルを、合計3回繰り返すことにより行い、得られた放電容量の平均値を初期放電容量とした。次に、JIS X 6305-1:2010に準拠して電池を曲げ、曲げた後の電池の放電容量を上記同様にして測定した。曲げる前の電池の初期放電容量に対する、曲げた後の電池の放電容量の比率を算出して100を乗じることにより、曲げ試験後容量維持率（%）を得た。

[0056] <高速充放電容量維持率>

電池の高速充放電容量維持率を4.2V-3.0Vの電位範囲において以下の手順で測定した。

(i) 0.2Cレートで電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電し、引き続き電流値が0.02Cレートになるまで定電圧充電した後、0.2Cレートで3.0Vになるまで放電することを含む充放電サイクルを合計3回繰り返すことにより放電容量の測定を行い、それらの平均値を初期放電容量とした。

(ii) 充電レート2C及び放電レート2Cで高速充放電を合計50回行っ

た。

(iii) 0.2Cレートで電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電し、引き続き0.02Cレートで定電圧充電した後、0.2Cレートで3.0Vになるまで放電することを含む充放電サイクルを合計3回繰り返すことにより放電容量の測定を行い、それらの平均値を高速充放電後放電容量とした。

(iv) 上記(i)で得られた初期放電容量に対する、上記(iii)で得られた高速充放電後放電容量の比率を算出して100を乗じることにより、高速充放電容量維持率(%)を得た。

[0057] 例2

1) 上部セッターとしてハニカム構造のジルコニア製セッターを用いたこと、及び2) 下部セッターとしてジルコニア製セッターを用いたこと以外は例1と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0058] 例3

LiCoO₂スラリーにLi₂CO₃原料粉末(体積基準D50粒径2.5μm、本荘ケミカル株式会社製)をさらに添加して、LiCoO₂グリーンシートにおける過剰Li/Co比が0.1となるようにしたこと以外は例2と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。なお、上記過剰Li/Co比は、LiCoO₂グリーンシートにおけるCo含有量に対する、LiCoO₂グリーンシートにおけるLi₂CO₃由来の過剰Li含有量のモル比である。

[0059] 例4

混合粉末Aの代わりに、表1に示されるLiCoO₂原料粉末3、6及び9を34:33:33の配合割合(重量比)で含むLiCoO₂混合粉末Bを用いたこと以外は例1と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0060] 例5

1) 混合粉末Aの代わりに、表1に示されるLiCoO₂原料粉末4及び6を50:50の配合割合(重量比)で含む混合粉末Cを用いたこと、2) L

LiCoO₂スラリーにLi₂CO₃原料粉末（体積基準D50粒径2.5 μm、本荘ケミカル株式会社製）をさらに添加して、LiCoO₂グリーンシートにおける過剰Li/Co比が0.1となるようにしたこと、3）上部セッターとして緻密構造（緻密度90%以上）のマグネシア製セッターを用いたこと、及び4）下部セッターとしてジルコニア製セッターを用いたこと以外は例1と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0061] 例6

1）混合粉末Aの代わりに、表1に示されるLiCoO₂原料粉末8及び9を66：34の配合割合（重量比）で含む混合粉末Dを用いたこと、2）LiCoO₂スラリーにLi₂CO₃原料粉末（体積基準D50粒径2.5 μm、本荘ケミカル株式会社製）をさらに添加して、LiCoO₂グリーンシートにおける過剰Li/Co比が0.1となるようにしたこと、及び3）LiCoO₂焼結板の作製のための焼成温度を900℃ではなく950℃としたこと以外は例1と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0062] 例7

乾燥後のLiCoO₂グリーンシートの厚さが200 μmとなるように成形を行ったこと以外は例2と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0063] 例8

乾燥後のLiCoO₂グリーンシートの厚さが80 μmとなるように成形を行ったこと以外は例2と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0064] 例9

乾燥後のLiCoO₂グリーンシートの厚さが50 μmとなるように成形を行ったこと以外は例2と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0065] 例10

1）原料Aの代わりに、表1に示されるLiCoO₂原料粉末1及び9を2

5 : 75 の配合割合（重量比）で含む混合粉末 E を用いたこと、2）乾燥後の Li_2CO_3 グリーンシートの厚さを Li/Co 比が 0.5 となるように設定した、及び 3）上部セッターとして緻密質構造（緻密度 90% 以上）のマグネシア製セッターを用いたこと以外は例 1 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0066] 例 1 1

1）原料 A の代わりに、表 1 に示される LiCoO_2 原料粉末 8 及び 9 を 50 : 50 の配合割合（重量比）で含む混合粉末 F を用いたこと、2） LiCoO_2 スラリーに Li_2CO_3 原料粉末（体積基準 D50 粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 、本荘ケミカル株式会社製）をさらに添加して、 LiCoO_2 グリーンシートにおける過剰 Li/Co 比が 0.1 となるようにしたこと、3）下部セッターとしてマグネシア製セッターを用いたこと、及び 4） LiCoO_2 焼結板の作製のための焼成温度を 900°C ではなく 800°C としたこと以外は例 2 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0067] 例 1 2

原料 A の代わりに、表 1 に示される LiCoO_2 原料粉末 1、3 及び 4 を 25 : 25 : 50 の配合割合（重量比）で含む混合粉末 G を用いたこと以外は例 2 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0068] 例 1 3

原料 A の代わりに、表 1 に示される LiCoO_2 原料粉末 6 及び 10 を 50 : 50 の配合割合（重量比）で含む混合粉末 H を用いたこと以外は例 2 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0069] 例 1 4

原料 A の代わりに、表 1 に示される LiCoO_2 原料粉末 3 及び 7 を 66 : 34 の配合割合（重量比）で含む混合粉末 I を用いたこと以外は例 2 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0070] 例 1 5

1）原料 A の代わりに、表 1 に示される LiCoO_2 原料粉末 7、8 及び 9

を 10 : 50 : 40 配合割合（重量比）で含む混合粉末 J を用いたこと、2）乾燥後の Li_2CO_3 グリーンシートの厚さを Li/Co 比が 0.5 となるように設定したこと、3） LiCoO_2 焼結板の作製のための焼成温度を 900℃ではなく 800℃としたこと以外は例 2 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0071] 例 1 6

1）原料 A の代わりに表 1 に示される LiCoO_2 原料粉末 3 及び 9 を 50 : 50 の配合割合（重量比）で含む混合粉末 K を用いたこと、2）乾燥後の Li_2CO_3 グリーンシートの厚さを Li/Co 比が 0.3 となるように設定したこと、3） LiCoO_2 焼結板の作製のための焼成温度を 900℃ではなく 800℃としたこと以外は例 1 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0072] 例 1 7（比較）

1） LiCoO_2 スラリーに繊維状造孔材 7.5 wt %（セリッシュ PC10S、ダイセルファインケム株式会社製）をさらに添加したこと、2） LiCoO_2 スラリーに Li_2CO_3 原料粉末（体積基準 D50 粒径 2.5 μm 、本荘ケミカル株式会社製）をさらに添加して、 LiCoO_2 グリーンシートにおける過剰 Li/Co 比が 0.3 となるようにしたこと、3） Li_2CO_3 グリーンシート及び上部セッター（多孔質マグネシア製セッター）を載置しなかったこと、4） LiCoO_2 焼結板の作製のための焼成温度を 900℃ではなく 1200℃としたこと以外は例 2 と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0073] 例 1 8（比較）

1） LiCoO_2 グリーンシートの代わりに、助剤として Bi_2O_3 を Co_3O_4 に対して 5 wt % 含む Co_3O_4 グリーンシートを用いたこと、2）乾燥後の Li_2CO_3 グリーンシートの厚さを Li/Co 比が 1.1 となるように設定したこと、3）900℃で 20 時間の焼成に先立ち、 Li_2CO_3 グリーンシートを載置しない状態で Co_3O_4 グリーンシートを 1300℃で 5 時間焼

成したこと、４）上部セッター（多孔質マグネシア製セッター）を載置しなかったこと以外は、例２と同様にして正極板及び電池を作製し、各種評価を行った。

[0074] 製造条件及び評価結果

表２に例１～１８の製造条件を示す一方、表３に例１～１７の評価結果を示す。また、表１には、表２で言及される原料Ａ～Ｋの各々における原料粉末１～１０の配合割合が示される。なお、表１に示される原料粉末の粒径はレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、マイクロトラックＭＴ３０００Ⅱ）により測定されたものである。

[0075]

[表1]

表 1

原料粉末		各混合粉末における 原料粉末の配合割合(重量%)										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	900°Cで焼成された体積基準D50粒径15μmのLiCoO ₂ 粉末	-	-	-	-	25	-	25	-	-	-	-
2	900°Cで焼成された体積基準D50粒径7μmのLiCoO ₂ 粉末	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	900°Cで焼成された体積基準D50粒径1μmのLiCoO ₂ 粉末	-	34	-	-	-	-	25	-	66	-	50
4	750°Cで焼成された体積基準D50粒径15μmのLiCoO ₂ 粉末	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	-
5	750°Cで焼成された体積基準D50粒径7μmのLiCoO ₂ 粉末	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	750°Cで焼成された体積基準D50粒径3μmのLiCoO ₂ 粉末	50	33	50	-	-	-	-	50	-	-	-
7	600°Cで焼成された体積基準D50粒径15μmのLiCoO ₂ 粉末	-	-	-	-	-	-	-	-	34	10	-
8	600°Cで焼成された体積基準D50粒径7μmのLiCoO ₂ 粉末	-	-	-	66	-	50	-	-	-	50	-
9	600°Cで焼成された体積基準D50粒径1μmのLiCoO ₂ 粉末	-	33	-	34	75	50	-	-	-	40	50
10	共沈法にて球状に合成したCo(OH) ₂ とLiOHとを750°Cで反応させて得た合成粉末	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-

[表2]

表 2

	焼成回数	混合粉末	板厚 (μm)	内部過剰 Li 源	外部過剰 Li 源	焼成条件	上部セッター		下部セッター
				LiCoO ₂ グリーンシート中の Li ₂ CO ₃ 含有量 に関する 過剰 Li/Co 比	Li ₂ CO ₃ グリーンシート中の Li ₂ CO ₃ 含有量 に関する Li/Co 比		材質	構造	
例 1	1 回	A	100	-	0.4	900°C×20h	MgO	多孔質	MgO
例 2	1 回	A	100	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 3	1 回	A	100	0.1	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 4	1 回	B	100	-	0.4	900°C×20h	MgO	多孔質	MgO
例 5	1 回	C	100	0.1	0.4	900°C×20h	MgO	緻密質	ZrO ₂
例 6	1 回	D	100	0.1	0.4	950°C×20h	MgO	多孔質	MgO
例 7	1 回	A	200	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 8	1 回	A	80	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 9	1 回	A	50	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 10	1 回	E	100	-	0.5	900°C×20h	MgO	緻密	MgO
例 11	1 回	F	100	0.1	0.4	800°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	MgO
例 12	1 回	G	100	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 13	1 回	H	100	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 14	1 回	I	100	-	0.4	900°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 15	1 回	J	100	-	0.5	800°C×20h	ZrO ₂	ハニカム	ZrO ₂
例 16	1 回	K	100	-	0.3	800°C×20h	MgO	多孔質	MgO
例 17*	1 回	A	100	0.3	-	1200°C×20h	-	-	ZrO ₂
例 18*	2 回	Co ₃ O ₄	100	-	1.1	900°C×20h	-	-	ZrO ₂

*は比較例を示す。

[0077]

[表3]

表 3

	気孔率 (%)	平均 気孔径 (μm)	開気孔 比率 (%)	気孔径分布				一次粒径 (μm)	板厚 (μm)	配向度	曲げ試験後 容量維持率 (%)	高速充放電 容量維持率 (%)
				第一の ピーク 位置 (μm)	第二の ピーク 位置 (μm)	第三の ピーク 位置 (μm)	ピーク数					
例 1	5	0.7	90	0.4	1.0	-	2	2.1	100	1.5	99.0	97.2
例 2	15	0.6	95	0.4	1.0	-	2	2.0	100	1.5	99.1	97.5
例 3	28	1.0	95	0.3	1.2	-	2	1.8	100	1.5	99.3	98.1
例 4	15	0.3	95	0.08	0.7	-	2	1.2	100	1.5	99.7	98.2
例 5	15	10.0	95	1.0	15	-	2	3.0	100	1.5	99.7	98.4
例 6	15	0.7	70	0.5	1.0	-	2	2.5	100	1.5	98.0	98.0
例 7	15	0.6	95	0.4	1.0	-	2	2.0	190	1.5	98.2	96.5
例 8	15	0.7	95	0.4	1.0	-	2	2.0	80	1.5	98.0	98.0
例 9	15	0.6	95	0.4	1.0	-	2	2.0	50	1.5	97.5	98.1
例 10	15	1.5	95	0.3	3.0	-	2	15.0	100	1.5	99.5	98.4
例 11	15	0.7	95	0.4	1.5	-	2	0.5	100	1.5	99.3	98.0
例 12	15	0.7	95	0.4	1.0	-	2	2.0	100	4.8	98.0	97.8
例 13	15	0.7	95	0.3	1.0	-	2	2.2	100	0.3	98.0	98.0
例 14	15	0.7	95	0.2	5.0	-	2	2.0	100	1.5	96.0	95.0
例 15	20	0.9	95	0.3	1.0	5	3	2.0	100	1.5	99.8	98.5
例 16	15	0.6	95	0.5	0.7	-	2	2.0	100	1.5	90.0	90.0
例 17*	15	0.6	95	0.6	-	-	1	2.0	100	1.5	ショートした	65.0
例 18*	15	1.0	95	1.0	-	-	1	0.8	100	1.5	55.0	60.0

*は比較例を示す。

請求の範囲

- [請求項1] リチウム二次電池の正極に用いられるリチウム複合酸化物焼結体板であって、前記リチウム複合酸化物焼結体板は、層状岩塩構造を有する複数の一次粒子が結合した構造を有しており、かつ、
- 気孔率が3～30％であり、
- 平均気孔径が15 μm 以下であり、
- 開気孔比率が70％以上であり、
- 厚さが40～200 μm であり、
- 前記複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が20 μm 以下であり、
- 気孔径分布が少なくとも2つのピークを有し、前記少なくとも2つのピークが、0 μm を超え1.2 μm 以下の気孔径に対応する第一のピークと、前記第一のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ20 μm 以下の気孔径に対応する第二のピークとを含む、リチウム複合酸化物焼結体板。
- [請求項2] X線回折における、(104)面による回折強度に対する(003)面による回折強度の比率 $[(003)/(104)]$ が、5.0以下である、請求項1に記載のリチウム複合酸化物焼結体板。
- [請求項3] 前記少なくとも2つのピークが、前記第二のピークに対応する気孔径よりも大きく且つ20 μm 以下の気孔径に対応する第三のピークをさらに含む、請求項1又は2に記載のリチウム複合酸化物焼結体板。
- [請求項4] 前記第二のピークに対応する気孔径の、前記第一のピークに対応する気孔径に対する比が、1.2以上25.0以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム複合酸化物焼結体板。
- [請求項5] 前記第三のピークに対応する気孔径の、前記第一のピークに対応する気孔径に対する比が、1.2以上25.0以下である、請求項3に記載のリチウム複合酸化物焼結体板。
- [請求項6] 厚さが80～200 μm である、請求項1～5のいずれか一項に記

載のリチウム複合酸化物焼結体板。

[請求項7] 厚さが100～200 μ mである、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム複合酸化物焼結体板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/131 (2010.01) i, C01G51/00 (2006.01) i, C04B35/01 (2006.01) i, H01M4/505 (2010.01) n, H01M4/525 (2010.01) n

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. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587

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.
A	JP 2012-9194 A (NGK INSULATORS LTD.; PANASONIC CORPORATION) 12 January 2012 & US 2012/0009471 A1 & EP 2400583 A1 & CN 102299295 A	1-7
A	JP 2012-9193 A (NGK INSULATORS LTD.; PANASONIC CORPORATION) 12 January 2012 & US 2012/0009470 A1 & EP 2400582 A1 & EP 2571081 A2 & CN 102299296 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02.05.2018

Date of mailing of the international search report
15.05.2018

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/JP2018/003910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-175405 A (KYOCERA CORPORATION) 05 September 2013 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-143687 A (KAO CORPORATION) 25 May 2001 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)n,
H01M4/525(2010.01)n

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. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587

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
A	JP 2012-9194 A（日本碍子株式会社、パナソニック株式会社） 2012.01.12, & US 2012/0009471 A1 & EP 2400583 A1 & CN 102299295 A	1-7
A	JP 2012-9193 A（日本碍子株式会社、パナソニック株式会社） 2012.01.12, & US 2012/0009470 A1 & EP 2400582 A1 & EP 2571081 A2 & CN 102299296 A	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.05.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

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）

青木 千歌子

4 X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献