

(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
2013年9月26日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/140942 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/80 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054537
- (22) 国際出願日: 2013年2月22日(22.02.2013)
- (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 2012-064986 2012年3月22日(22.03.2012) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西村 淳一 (NISHIMURA, Junichi); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 後藤 和宏 (GOTOU, Kazuhiro); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 細江 晃久 (HOSOE, Akihisa); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気

工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 吉田健太郎 (YOSHIDA, Kentarou); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

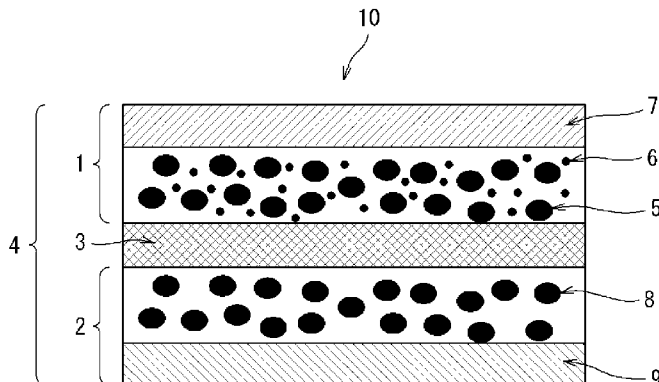
- (74) 代理人: 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所 (SUNCREST PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目1番11号 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.
- (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, 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,

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID-STATE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体リチウム二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is an all-solid-state lithium secondary battery having no increase in internal resistance, even after repeated charging/discharging. The all-solid-state lithium secondary battery, wherein the positive electrode and negative electrode use three-dimensional, mesh-like porous bodies as collectors, and said electrodes are configured by least an active substance being filled into the pores of the three-dimensional, mesh-like porous bodies, is characterized by: the three-dimensional, mesh-like porous body for the positive electrode being an aluminum alloy having a Young's modulus of at least 70 GPa; and the three-dimensional, mesh-like porous body for the negative electrode being a copper alloy having a Young's modulus of at least 120 GPa.

(57) 要約: 充放電を繰り返しても内部抵抗の上昇がない全固体リチウム二次電池を提供する。正極及び負極が三次元網状多孔体を集電体とし、該三次元網状多孔体の気孔中に少なくとも活物質を充填してなる電極である全固体リチウム二次電池であって、前記正極の三次元網状多孔体が、ヤング率が

70 GPa 以上のアルミニウム合金であり、前記負極の三次元網状多孔体が、ヤング率が 120 GPa 以上の銅合金であることを特徴とする全固体リチウム二次電池。

WO 2013/140942 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：全固体リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、三次元網状金属多孔体が用いられた全固体リチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、スマートフォン等の携帯電子機器やモーターを動力源とする電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源として用いられる電池に対して、高エネルギー密度化が望まれている。

[0003] 高エネルギー密度を得ることができる電池として、例えば、高容量である特徴を有する非水電解質二次電池等の二次電池の研究がすすめられている。なかでも、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量を有しかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

[0004] 現在、リチウム二次電池の正極として、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム等のリチウム金属酸化物、リン酸鉄リチウム等のリチウム金属リン酸化物等の化合物が用いられた電極が、実用化されているか、或いはその商品化が進められている。負極としては、炭素、特に黒鉛を主とする電極や合金電極が使われている。なお、電解質としては、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液が一般的であるが、ゲル状電解液や固体電解質も注目されている。

[0005] 二次電池の高容量化のために、リチウム二次電池の集電体として、三次元網状構造を有する集電体を使用することが提案されている。

前記集電体は、三次元網目構造を有するため、活物質との接触面積が増大する。したがって、前記集電体によれば、リチウム二次電池の内部抵抗を低下させることができ、電池効率を向上させることができる。更に、前記集電体によれば、電解液の流通性を向上させることができ、電流の集中及び従来

の問題点であるLiデンドライト形成を防止できることから、電池信頼性を向上させることができる。また、前記集電体によれば、発熱を抑制することができ、電池出力を増大させることができる。更に、前記集電体は、当該集電体の骨格表面に凹凸を有する。したがって、前記集電体によれば、活物質の保持力の向上、活物質の脱落の抑制、大きい比表面積の確保、活物質の利用効率の向上及び電池のさらなる高容量化が可能となる。

[0006] 特許文献1には、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス及びアンチモンのいずれかの単体若しくはこれらの合金、ステンレス合金等の表面に酸化被膜が形成された弁金属を多孔質集電体として用いることが記載されている。

[0007] 特許文献2には、三次元網目構造を有する合成樹脂の骨格表面に対し、無電解めっき、化学気相蒸着(CVD)、物理気相蒸着(PVD)、金属コーティング、グラファイトコーティングなどによって一次導電処理を施した後、電気めっきによる金属化処理をさらに施すことによって得られる金属多孔体を集電体として用いることが記載されている。

[0008] リチウム二次電池用正極の集電体の材料としては、アルミニウムが好ましいとされている。しかしながら、アルミニウムは、水素よりも標準電極電位が卑であるため、水溶液中では、めっきされる前に水が電気分解されるので、水溶液中でのアルミニウムめっきは困難である。これに対し、特許文献3には、熔融塩めっきによってポリウレタンフォームの表面にアルミニウム被膜を形成させ、次いでポリウレタンフォームを除去することによって得られたアルミニウム多孔体を、電池用の集電体として用いることが記載されている。

[0009] ところで、現行のリチウムイオン二次電池には、電解液として有機電解液が用いられている。しかしながら、この有機電解液は、高いイオン伝導度を示すものの、可燃性の液体であることから、前記有機電解液を電池の電解液として用いた場合、リチウムイオン二次電池本への保護回路等の設置が必要となることがある。また、前記有機電解液を電池の電解液として用いた場合

、当該有機電解液との反応によって金属負極が不動態化し、インピーダンスが増大することがある。その結果、インピーダンスの低い部分への電流集中が起こってデンドライトが発生し、このデンドライトが正負極間に存在するセパレータを貫通するため、電池が内部短絡するといった問題が生じやすい。

[0010] そこで、リチウムイオン二次電池の更なる安全性の向上及び高性能化を図り、上記の課題を解決するために、有機電解液の代わりに、より安全性の高い無機固体電解質が用いられたリチウムイオン二次電池が研究されている。また、無機固体電解質は、一般に不燃性であって高い耐熱性を有しているため、無機固体電解質が用いられた全固体リチウム二次電池の開発が望まれている。

[0011] 例えば、特許文献4には、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とし、モル%表示で Li_2S 82.5～92.5、 P_2S_5 7.5～17.5の組成を有するリチウムイオン伝導性硫化物セラミックスを全固体電池の電解質として使用することが記載されている。

[0012] また、特許文献5には、式 $\text{M}_a\text{X}-\text{M}_b\text{Y}$ （式中、Mはアルカリ金属原子であり、X及びYはそれぞれ SO_4 、 BO_3 、 PO_4 、 GeO_4 、 WO_4 、 MoO_4 、 SiO_4 、 NO_3 、 BS_3 、 PS_4 、 SiS_4 及び GeS_4 から選ばれ、aはXアニオンの価数であり、bはYアニオンの価数である）で表されるイオンガラスにイオン液体が導入された高イオン導電性イオンガラスを固体電解質として用いることが記載されている。

[0013] また、特許文献6には、正極活物質として遷移金属酸化物及び遷移金属硫化物からなる群から選択される化合物を含む正極と、 Li_2S を含むリチウムイオン導電性のガラス固体電解質と、リチウムと合金化する金属を活物質として含む負極とを備え、正極の活物質及び負極金属活物質の少なくとも一方がリチウムを含む全固体リチウム二次電池が記載されている。

[0014] 更に、特許文献7には、全固体電池における電極材料層の柔軟性や機械的強度を向上させて、電極材料の欠落や割れ、及び、集電体からの剥離を抑制

し、さらに、集電体と電極材料の接触性、及び、電極材料同士の接触性を向上させるために、全固体リチウムイオン二次電池において用いる電極材料として三次元網目構造を有する多孔質金属シートの気孔部に無機固体電解質を挿入してなる電極材料シートを用いることが記載されている。

[0015] ところで、二次電池において、正極の集電体として三次元網状アルミニウム多孔体が用いられ、負極の集電体として三次元網状銅多孔体が用いられた二次電池においては、充放電を繰り返すにつれて内部抵抗が高くなり出力が低下するという問題があり、また、内部抵抗を低減するために活物質とともに導電助剤を添加する必要があるため、コストが高くなるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開2005-78991号公報
特許文献2：特開平7-22021号公報
特許文献3：国際公開第2011/118460号
特許文献4：特開2001-250580号公報
特許文献5：特開2006-156083号公報
特許文献6：特開平8-148180号公報
特許文献7：特開2010-40218号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、集電体として三次元網状多孔体が用いられた全固体リチウム二次電池において、充放電を繰り返しても内部抵抗の上昇がない全固体リチウム二次電池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

[0018] 上記課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討を進めた結果、集電体として三次元網状金属多孔体が用いられた全固体リチウム二次電池において、

正極の集電体としてアルミニウム合金からなる三次元網状金属多孔体を用い、負極の集電体として銅合金からなる三次元網状金属多孔体を用いることにより前記課題が解決できるとの知見を得て本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下に記載する通りの全固体リチウム二次電池に係るものである。

[0019] (1) 正極及び負極が三次元網状多孔体を集電体とし、該三次元網状多孔体の気孔中に少なくとも活物質が充填されてなる電極である全固体リチウム二次電池であって、前記正極の三次元網状多孔体が、ヤング率が70GPa以上のアルミニウム合金であり、前記負極の三次元網状多孔体が、ヤング率が120GPa以上の銅合金であることを特徴とする全固体リチウム二次電池。

(2) 前記正極の活物質が、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$; $0 < x < 1$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 及びリチウムマンガン酸化合物 ($\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$; $M = \text{Cr}, \text{Co}$ 又は Ni , $0 < y < 1$) からなる群より選択された少なくとも一種であり、前記負極の活物質が黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、又は Li 、 In 、 Al 、 Si 、 Sn 、 Mg 及び Ca からなる群から選ばれる金属、或いは前記金属の少なくとも一種を含む合金であることを特徴とする前記 (1) に記載の全固体リチウム二次電池。

(3) 前記正極と、前記負極と、前記正極と前記負極とに挟まれた固体電解質層とを備えることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の全固体リチウム二次電池。

(4) 前記三次元網状多孔体の気孔中に固体電解質が充填され、該固体電解質及び前記固体電解質層を形成する固体電解質が、リチウムとリンと硫黄とを構成元素として含む硫化物固体電解質であることを特徴とする前記 (3) に記載の全固体リチウム二次電池。

発明の効果

[0020] 本発明の全固体リチウム二次電池は、高い出力を有し、また充放電の繰り返しによっても内部抵抗が上昇することがないという優れた効果を奏する。したがって、本発明の全固体リチウム二次電池は、高いサイクル特性を示し、しかも低コストで製造することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]全固体二次電池の基本的構成を示す模式図である。

[図2]全固体二次電池の基本的構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 図1は全固体二次電池の基本的構成を示す模式図である。なお、図1においては、二次電池10として全固体リチウム二次電池を例としてあげて説明する。図1に示される二次電池10は、正極1と、負極2と、両電極1, 2間に挟まれるイオン伝導層3とを有する。二次電池10においては、正極1には、リチウムコバルト複合酸化物等の正極活物質粉末5を導電性粉末6及びバインダ樹脂と混合して正極集電体7に担持させて板状とした電極が用いられている。また、負極2には、炭素化合物の負極活物質粉末8をバインダ樹脂と混合して負極集電体9に担持させて板状とした電極が用いられている。イオン伝導層3として固体電解質が用いられている。図示していないが、正極集電体及び負極集電体は、それぞれ、正極端子及び負極端子にリード線で接続されている。

[0023] 本発明においては、正極1は、正極集電体7である三次元網状金属多孔体と、この三次元網状金属多孔体の気孔に充填された正極活物質粉末5と、導電性粉末6である導電助剤とからなる。

また、負極2は、負極集電体9である三次元網状金属多孔体と、この三次元網状金属多孔体の気孔に充填された負極活物質粉末8からなる。

場合によっては、前記三次元網状金属多孔体の気孔には、更に導電助剤を充填することができる。

[0024] 図2は、全固体二次電池の基本的構成を説明する模式図である。なお、図2においては、全固体二次電池として、全固体リチウムイオン二次電池を例

として挙げて説明する。

図2に示される全固体二次電池60は、正極61と、負極62と、両電極61、62間に配置される固体電解質層(SE層)63とを備えている。正極61は、正極層(正極体)64と正極集電体65とからなる。また、負極62は、負極層66と負極集電体67とからなる。

[0025] 本発明においては、正極61は、正極集電体65である三次元網状金属多孔体と、この三次元網状金属多孔体の気孔に充填された正極活物質及びリチウムイオン伝導性の固体電解質とからなる。

また、負極62は、負極集電体67である三次元網状金属多孔体と、この三次元網状金属多孔体の気孔に充填された負極活物質及びリチウムイオン伝導性の固体電解質とからなる。場合によっては、前記三次元網状金属多孔体の気孔には、更に導電助剤を充填することができる。

[0026] (三次元網状金属多孔体)

正極用集電体としてアルミニウム多孔体及び負極用集電体として三次元網状銅多孔体が用いられた従来の二次電池は、充電-放電を繰り返すと内部抵抗が高まることが分かった。

本発明者らは、正極用集電体として三次元網状アルミニウム合金多孔体を用い、負極用集電体として三次元網状銅合金多孔体を用いることにより上記の問題を解決した。

[0027] 二次電池において、正極用集電体としてヤング率が70GPa以上のアルミニウム合金からなる三次元網状アルミニウム合金多孔体を用い、負極用集電体としてヤング率が120GPa以上の銅合金からなる三次元網状銅合金多孔体を用いることにより内部抵抗の上昇を防ぐことができる。

内部抵抗の上昇を防ぐことができる理由の詳細は不明であるが、次の理由が考えられる。

すなわち、従来の全固体リチウム二次電池のように、集電体として純アルミニウムからなる三次元網状金属多孔体及び純銅からなる三次元網状金属多孔体を用いた場合には、電池の使用初期においては、活物質が膨張した時に

は活物質を收容する三次元網状金属多孔体の気孔も膨張し、活物質が収縮した時には三次元網状金属多孔体の気孔も収縮することから、三次元網状金属多孔体の骨格と活物質との間の接触は、良好に保たれる。しかしながら、充放電回数が多くなるにつれて、三次元網状金属多孔体の気孔が膨張したまま収縮しにくくなる。したがって、前記従来 of 全固体リチウム二次電池は、三次元網状金属多孔体の骨格と活物質との間に隙間ができて三次元網状金属多孔体と活物質との接触が悪くなるため、内部抵抗が上昇すると考えられる。

[0028] 一方、本発明のように、集電体として、ヤング率が70GPa以上のアルミニウム合金製の三次元網状金属多孔体及びヤング率が120GPa以上の銅合金製の三次元網状金属多孔体を用いた場合には、これらの多孔体の骨格の剛性が、純アルミニウム又は純銅からなる三次元網状金属多孔体の骨格の剛性と比べて高いため、活物質が膨張又は収縮しても骨格を形成する気孔が塑性変形しにくい。したがって、本発明 of 全固体リチウム二次電池は、三次元網状金属多孔体の気孔を形成する骨格と該気孔内に充填された活物質との接触が良好な状態に保たれるので、内部抵抗の上昇を防ぐことができると考えられる。

また、本発明のように、三次元網状アルミニウム合金多孔体及び三次元網状銅合金多孔体を全固体リチウム二次電池 of 集電体として用いた場合、当該全固体リチウム二次電池には、集電体と固体電解質層との接触状態も良好に維持することができるという利点があると考えられる。

[0029] 三次元網状アルミニウム合金多孔体は、例えば、次のような操作を行なうことにより、製造することができる。

表面に導電層が形成されたポリウレタンフォームをワークとして用いる。前記ワークを、給電機能を有する治具にセットした後、当該治具を、アルゴン雰囲気かつ低水分条件（露点−30℃以下）に保たれたグローブボックス内に入れ、温度40℃ of 溶融塩アルミニウムめっき浴に浸漬させ、ワークをセットした治具を整流器 of 陰極側に接続し、純アルミニウム板を陽極側に接続する。前記溶融塩アルミニウムめっき浴として、例えば、33mol%1

ーエチルー３ーメチルイミダゾリウムクロリド（EMIC）ー67mol% $AlCl_3$ に1，10ーフェナントロリンを添加することによって得られるめっき浴を用いる。次に、ワークと純アルミニウム板の間に、電流密度3.6 A/dm²の直流電流を流してめっきすることにより、ポリウレタンフォーム表面にアルミニウムめっき層を形成させ、アルミニウムー樹脂複合多孔体を得る。このめっき層には、炭素を含む有機物であるフェナントロリンが取り込まれている。次いで、アルミニウムー樹脂複合多孔体を大気中で450～630℃に加熱することによって熱処理を行ない、ポリウレタンフォームを除去するとともに、アルミニウム多孔体の結晶粒内に微細（ナノメートルオーダー）な Al_4C_3 を微分散させる。これにより、ヤング率を向上させた三次元網状アルミニウム合金多孔体を得ることができる。

[0030] また、銅合金、例えば、銅ーニッケル合金は、次のような操作を行なうことにより、製造することができる。

ポリウレタンフォームをワークとして用いる。前記ワークを銅めっき浴に浸漬させ、めっきを行なうことにより、ポリウレタンフォーム表面に銅めっき層を形成させる。次いで、表面に銅めっき層が形成されたポリウレタンフォームをニッケルめっき浴に浸漬させ、めっきを行なうことにより、前記銅めっき層の表面にニッケルめっき層を形成させる。次に、得られた産物を、大気雰囲気中で600℃程度に加熱することによって熱処理を行ない、樹脂を除去した後、得られた産物を、水素雰囲気中で1000℃程度に加熱することによって熱処理を行ない、ニッケルを熱拡散させる。これにより、銅ーニッケル合金を得ることができる。なお、ワークとして用いられるポリウレタンフォームには、ニッケルめっき層を先に形成させ、次いで銅めっき層を形成させてもよい。

[0031] 三次元網状金属多孔体のヤング率は、三次元網状金属多孔体を樹脂に埋め込んで切断し、切断面を研磨し、骨格(めっき)断面にナノインデンターの圧子を押し当てることによって測定することができる。

なお、ナノインデンターは、微小領域の硬さ及びヤング率を測定するため

に用いられる測定手段である。

[0032] 三次元網状金属多孔体は、例えば、ポリウレタンフォーム等の連続気孔を有する樹脂多孔質体（多孔質樹脂成形体）の表面に、めっき法、蒸着法、スパッタ法、溶射法等の方法を用いて所望の厚さの金属被膜を形成させ、その後、樹脂多孔質体を除去することによって得ることができる。

[0033] ー導電化処理（導電層の形成）ー

樹脂多孔質体の表面に導電層を形成させる方法としては、例えば、めっき法、蒸着法、スパッタ法、溶射法等が挙げられる。これらのなかでは、めっき法が好ましい。この場合、まず、樹脂多孔質体の表面に導電層を形成する。

前記導電層は、めっき法等による樹脂多孔質体の表面における金属皮膜（アルミニウムめっき層、銅めっき層、ニッケルめっき層等）の形成を可能にする役目を果たすものであるため、導電性を有していればその材料及び厚みは、特に限定されるものではない。導電層は、樹脂多孔質体に導電性を付与することができる種々の方法により樹脂多孔質体の表面に形成される。導電性を付与する方法として、例えば、無電解めっき法、蒸着法、スパッタ法、カーボン粒子等の導電性粒子を含有した導電性塗料を塗布する方法等の任意の方法を用いることができる。

導電層の材料は、金属被膜と同じ材料であることが好ましい。

[0034] 無電解めっき法としては、公知の方法、例えば、洗浄、活性化及びめっきの工程を含む方法等が挙げられる。

スパッタ法として、公知の種々のスパッタ法、例えば、マグネトロンスパッタ法等を用いることができる。スパッタ法には、導電層の形成に用いられる材料として、アルミニウム、ニッケル、クロム、銅、モリブデン、タンタル、金、アルミニウム・チタン合金、ニッケル・鉄合金等を用いることができる。これらのなかでは、アルミニウム、ニッケル、クロム、銅やこれらを主とする合金がコスト等の点で適当である。

[0035] また、本発明においては、導電層は、黒鉛、チタン及びステンレスチー

ルからなる群より選ばれた少なくとも1種の粉末を含む層であってもよい。かかる導電層は、例えば、黒鉛、チタン、ステンレススチール等の粉末とバインダとを混合したスラリーを樹脂多孔質体の表面に塗布すること等によって形成させることができる。この場合、各粉末は、耐酸化性及び耐食性を有しているため、有機電解液中で酸化されにくくなる。前記粉末は、単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。これらの粉末のなかでは、黒鉛の粉末が好ましい。バインダとして、例えば、耐電解液性及び耐酸化性に優れたフッ素樹脂である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）等が最適である。なお、本発明の全固体リチウム二次電池においては、三次元網状金属多孔体の骨格が活物質を包むように存在しているため、前記スラリー中におけるバインダの含有量は、集電体として汎用の金属箔を用いる場合の1/2程度であればよく、例えば、0.5重量%程度とすることができる。

[0036] ー金属被膜（アルミニウムめっき層、銅めっき層、ニッケルめっき層等）の形成ー

前記方法によって樹脂多孔質体の表面に薄く導電層を形成させた後、導電層が形成された樹脂多孔質体の表面にめっき処理等を施すことにより、所望の厚さの金属被膜を形成させる。これにより、金属ー樹脂複合多孔体が得られる。

[0037] アルミニウム合金の被膜は、国際公開2011/118460号に記載されている方法にしたがい、表面が導電化された樹脂多孔質体の表面に、アルミニウム合金の成分を含有する溶融塩浴中でめっきする方法を用いることによって形成させることができる。その後、金属ー樹脂複合多孔体から樹脂多孔体を除去することにより、三次元網状アルミニウム合金多孔体を得られる。

[0038] 銅合金の被膜は、表面が導電化された樹脂多孔質体の表面に、銅合金の成分が配合された水系めっき浴中でめっきする方法を用いることによって形成させることができる。その後、金属ー樹脂複合多孔体から樹脂多孔体を除去

することにより、三次元網状銅合金多孔体が得られる。

[0039] ー樹脂多孔質体ー

樹脂多孔質体の素材として、任意の合成樹脂からなる多孔質体を選択できる。前記樹脂多孔質体としては、例えば、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂の発泡体等が挙げられる。なお、樹脂多孔質体は、合成樹脂の発泡体のみならず、連続した気孔（連通気孔）を有するものであればよく、任意の形状の樹脂成形体（樹脂多孔質体）を用いることができる。また、合成樹脂の発泡体の代わりに、例えば繊維状の合成樹脂を絡めて不織布のような形状を有するものも使用可能である。樹脂多孔質体の気孔率は、80%～98%が好ましい。また、樹脂多孔質体の気孔径は、50 μ m～500 μ mが好ましい。樹脂多孔質体のなかでも、ポリウレタンフォーム及びメラミン樹脂発泡体は、高い気孔率を有し、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れているため、樹脂多孔質体として好ましく使用できる。

特に、ポリウレタンフォームは、気孔の均一性や入手の容易さ等の点で好ましく、不織布は気孔径の小さな三次元網状金属多孔体が得られる点で好ましい。

[0040] 樹脂多孔質体のうち、合成樹脂の発泡体には、製造過程に用いられる製泡剤、未反応モノマーなどの残留物が含まれることが多いため、三次元網状金属多孔体の製造に際し、後の工程を円滑に行なう観点から、用いられる合成樹脂の発泡体に対して洗浄処理を予め施しておくことが好ましい。樹脂多孔質体においては、骨格が三次元的に網目を構成することで、全体として連続した気孔を構成している。ポリウレタンフォームの骨格は、その延在方向に垂直な断面において略三角形をなしている。ここで、気孔率は、次式で定義される。

$$\text{気孔率} = (1 - (\text{樹脂多孔質体の質量 [g]} / (\text{樹脂多孔質体の体積 [cm}^3] \times \text{素材密度}))) \times 100 [\%]$$

また、気孔径は、樹脂多孔質体表面を顕微鏡写真等で拡大し、1インチ（

25.4 mm)あたりの気孔数を計数して、平均気孔径 = 25.4 mm / 気孔数として平均的な値を求める。

[0041] 正極用集電体を構成する金属及び負極用集電体を構成する金属と活物質との組み合わせは、種々選択することができるが、好ましい例としては、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、正極集電体としてアルミニウム合金多孔体を用いた正極と、負極活物質としてチタン酸リチウムを用い、負極集電体として銅合金多孔体を用いた例を挙げることができる。

以下では、リチウム二次電池の場合を例にとって、活物質及び固体電解質の材料について述べ、また、三次元網状金属多孔体への活物質の充填法について述べる。

[0042] (正極活物質)

正極活物質として、リチウムイオンの挿入又は脱離が可能な物質を用いることができる。

このような正極活物質の材料としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$; $0 < x < 1$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、リチウムマンガン酸化合物 ($\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$; $M = \text{Cr}, \text{Co}$ 又は Ni , $0 < y < 1$) 等が挙げられる。他の正極活物質の材料としては、リチウムリン酸鉄 (LiFePO_4)、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 等のオリビン型化合物等のリチウム遷移金属酸化物等が挙げられる。

[0043] 更に他の正極活物質の材料としては、例えば、カルコゲン化物又は金属酸化物を骨格としたリチウム金属 (すなわち、カルコゲン化物又は金属酸化物の結晶内にリチウム原子を含む配位化合物) 等が挙げられる。前記カルコゲン化物としては、例えば、 TiS_2 、 V_2S_3 、 FeS 、 FeS_2 、 LiMS_z [M は遷移金属元素 (例えば、 Mo 、 Ti 、 Cu 、 Ni 、 Fe 等)、 Sb 、 Sn 、又は Pb を示し、 z は 1.0 以上、2.5 以下を満たす数を示す] 等の硫化物等が挙げられる。また、前記金属酸化物としては、 TiO_2 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 等が挙げられる。

[0044] 正極活物質は、導電助剤及びバインダと組み合わせて使用することができる。なお、正極活物質の材料が遷移金属原子を含む化合物である場合、かかる材料中に含まれる遷移金属原子が、別の遷移金属原子に一部置換されていてもよい。前記正極活物質は、単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。前記正極活物質のなかでは、効率の良いリチウムイオンの挿入及び脱離を行なう観点から、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$; $0 < x < 1$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 及びリチウムマンガン酸化合物 ($\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ 又は Ni , $0 < y < 1$) からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。なお、前記正極活物質の材料のうち、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) は、負極活物質として使用することもできる。

[0045] (負極活物質)

負極活物質として、リチウムイオンの挿入又は脱離が可能な物質を用いることができる。このような負極活物質としては、例えば、黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等が挙げられる。

また、他の負極活物質として、金属リチウム (Li)、金属インジウム (In)、金属アルミニウム (Al)、金属ケイ素 (Si)、金属スズ (Sn)、金属マグネシウム (Mn)、金属カルシウム (Ca) 等の金属；前記金属の少なくとも1種と他の元素及び／又は化合物とを組み合わせた合金（すなわち、前記金属の少なくとも1種を含む合金）等を用いることができる。

前記負極活物質は、単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。前記負極活物質のなかでは、効率の良いリチウムイオンの挿入及び脱離並びに効率の良いリチウムとの合金形成を行なう観点から、黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、又は Li 、 In 、 Al 、 Si 、 Sn 、 Mg 及び Ca からなる群より選ばれた金属、或いは前記金属の少なくとも1種を含む合金が好ましい。

[0046] (三次元網状金属多孔体に充填するための固体電解質)

三次元網状金属多孔体の気孔に充填するための固体電解質として、リチウムイオン伝導度の高い硫化物固体電解質を使用することが好ましい。前記硫化物固体電解質としては、リチウムとリンと硫黄とを構成元素として含む硫化物固体電解質が挙げられる。硫化物固体電解質は、さらに、O、Al、B、Si、Ge等の元素を構成元素として含んでいてもよい。

[0047] このような硫化物固体電解質は、公知の方法により得ることができる。かかる方法としては、例えば、出発原料として硫化リチウム (Li_2S) 及び五硫化二リン (P_2S_5) を用い、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比 ($\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$) が $80/20 \sim 50/50$ となるように混合し、得られた混合物を溶融させて急冷する方法 (溶融急冷法)、前記混合物をメカニカルミリングする方法 (メカニカルミリング法) 等が挙げられる。

[0048] 上記方法により得られる硫化物固体電解質は、非晶質である。本発明においては、硫化物固体電解質として、非晶質の硫化物固体電解質を用いてもよく、非晶質の硫化物固体電解質を加熱することによって得られる結晶性の硫化物固体電解質を用いてもよい。結晶化することで、リチウムイオン伝導度の向上が期待できる。

[0049] (固体電解質層 (SE層))

固体電解質層は、前記固体電解質材料を膜状に形成させることによって得ることができる。

この固体電解質層の層厚は、 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0050] (導電助剤)

本発明においては、導電助剤として、公知又は市販のものを用いることができる。前記導電助剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック；活性炭；黒鉛等が挙げられる。導電助剤として黒鉛を用いる場合、その形状は、球状、フレーク状、フィラメント状、カーボンナノチューブ (CNT) などの繊維状等のいずれの形状であってもよい。

[0051] (活物質等のスラリー)

活物質及び固体電解質（「活物質等」ともいう）に必要な応じて導電助剤やバインダを加え、得られた混合物に有機溶剤、水等を混合してスラリーを作製する。

バインダは、リチウム二次電池用正極で一般的に用いられるものであればよい。バインダの材料としては、例えば、P V D F、P T F E等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン樹脂；増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロース、キサンタンガム、ペクチンアガロース等の水溶性増粘剤等）等が挙げられる。

[0052] スラリーを作製する際に用いる有機溶剤は、金属多孔体に充填する材料（即ち、活物質、導電助剤、バインダ、及び必要な応じて固体電解質）に対して悪影響を及ぼさない有機溶剤であればよく、かかる有機溶剤のなかから適宜選択することができる。このような有機溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、エチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。また、溶媒に水を使う場合、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

[0053] バインダは、スラリーを形成する際に溶媒と混合してもよいが、前もって溶媒に分散又は溶解させておいてもよい。例えば、フッ素樹脂を水に分散させたフッ素樹脂の水性ディスパーション、カルボキシメチルセルロース水溶液等の水系バインダ；集電体として金属箔を用いたときに通常用いられるP V D FのN M P溶液等を使用することができる。本発明では、集電体として三次元多孔体を用いることで正極活物質は導電性骨格に包まれた構造になるので、水系溶媒を用いることが可能であり、また、高価な有機溶媒の使用、再利用、環境への配慮等が不要になることから、フッ素樹脂、合成ゴム及び増粘剤からなる群から選択される少なくとも1種のバインダと、水系溶媒と

を含む水系バインダを用いることが好ましい。

スラリー中の各成分の含有量は特に限定されるものではなく、用いられるバインダ、溶媒等に応じて適宜決定すればよい。

[0054] (三次元網状金属多孔体への活物質等の充填)

三次元網状金属多孔体の気孔への活物質等の充填は、例えば、活物質等のスラリーを、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用い、三次元網状金属多孔体内部の空隙に前記活物質等のスラリーを入り込ませることによって行なうことができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコーター塗工法、バーコーター塗工法、ロールコーター塗工法、ディップコーター塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

充填させる活物質の量は、特に限定されないが、例えば、 $20 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは $30 \sim 60 \text{ mg/cm}^2$ 程度であればよい。

[0055] 電極は、集電体にスラリーが充填された状態で加圧されていることが好ましい。

この加圧により、電極の厚みを、通常、 $100 \sim 450 \mu\text{m}$ 程度にする。前記電極の厚みは、高出力用二次電池の電極の場合、好ましくは $100 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、高容量用二次電池の電極の場合、好ましくは $250 \sim 450 \mu\text{m}$ である。加圧工程は、ローラプレス機で行なうことが好ましい。ローラプレス機は、電極面の平滑化に最も効果があるので、当該ローラプレス機で加圧することにより、短絡のおそれを少なくすることができる。

[0056] 電極の製造に際しては、必要に応じて、上記の加圧工程後に加熱処理を行なってもよい。加熱処理を行なうことにより、バインダが溶融して活物質と三次元網状金属多孔体とをより強固に結着することができ、また、活物質が焼成されることにより活物質の強度が向上する。

加熱処理の温度は、 100°C 以上であり、好ましくは $150 \sim 200^\circ\text{C}$ である。

加熱処理は、常圧下で行なってもよく、減圧下で行なってもよいが、減圧下で行なうことが好ましい。減圧下で加熱処理を行なう場合、圧力は、例えば、1000Pa以下、好ましくは1～500Paである。

加熱時間は、加熱雰囲気、圧力等に応じて適宜決定されるが、通常1～20時間、好ましくは5～15時間とすればよい。

さらに必要に応じて、充填工程と加圧工程との間に、常法に従って乾燥工程を行なってもよい。

[0057] なお、従来のリチウムイオン二次電池における電極材料は金属箔の表面に活物質を塗布しており、単位面積当たりの電池容量を向上するために、活物質の塗布厚みを厚くしている。また活物質を有効に利用するためには金属箔と活物質とが電氣的に接触している必要があるので、活物質は導電助剤と混合して用いられている。これに対し、本実施形態における三次元網状金属多孔体は、気孔率が高く単位面積当たりの表面積が大きいいため、集電体と活物質の接触面積が大きくなるため活物質を有効に利用でき、電池の容量を向上できるとともに、導電助剤の混合量を少なくすることができる。

実施例

[0058] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。しかし、かかる実施例は例示であって、本発明は、これらに限定されるものではない。本発明は、特許請求の範囲の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0059] (製造例1)

<アルミニウム合金多孔体1の製造>

(導電層の形成)

樹脂多孔質体として、ポリウレタンフォーム（気孔率：95%、厚さ：1mm、1インチ当たりの気孔数：30個（気孔径847 μ m））を用いた。前記ポリウレタンフォームの表面に、スパッタ法によってアルミニウムの目付量が10g/m²となるように成膜して導電層を形成させた。

[0060] (溶融塩めっき)

表面に導電層が形成された前記ポリウレタンフォームをワークとして用いた。前記ワークを、給電機能を有する治具にセットした後、当該治具を、アルゴン雰囲気及び低水分条件（露点 -30°C 以下）に保たれたグローブボックス内に入れ、温度 40°C の溶融塩アルミニウムめっき浴に浸漬した。なお、溶融塩アルミニウムめっき浴は、 $33\text{mol}\%$ EMIC $-67\text{mol}\%$ AlCl₃に、1,10-フェナントロリンを 5g/L となるように添加することによって得られためっき浴である。ワークがセットされた治具を整流器の陰極側に接続し、純アルミニウム板を陽極側に接続した。次に、溶融塩アルミニウムめっき浴を攪拌しながら、ワークと純アルミニウム板との間に電流密度 3.6A/dm^2 の直流電流を90分間流してワークの表面をめっきすることにより、ポリウレタンフォーム表面にアルミニウムめっき層（アルミニウムの目付量： 150g/m^2 ）が形成された〔アルミニウム-樹脂複合多孔体1〕を得た。前記アルミニウムめっき層には炭素原子を含む有機物であるフェナントロリンが取り込まれている。なお、前記溶融塩アルミニウムめっき浴の攪拌は、テフロン（登録商標）製の回転子とスターラーとを用いて行なった。ここで、電流密度は、ポリウレタンフォームの見かけの面積で計算した値である。

[0061]（ポリウレタンフォームの分解）

前記〔アルミニウム-樹脂複合多孔体1〕を大気中で $450\sim 630^{\circ}\text{C}$ に加熱することによって熱処理を行ない、ポリウレタンフォームを除去するとともに、アルミニウム多孔体の結晶粒内に微細（ナノメートルオーダー）なAl₄C₃を微分散させ、〔アルミニウム合金多孔体〕を得た。

〔アルミニウム合金多孔体〕のヤング率は、 81GPa であった。

[0062]（製造例2）

<アルミニウム多孔体の製造>

製造例1において、溶融塩アルミニウムめっき浴として、めっき浴（組成： $33\text{mol}\%$ EMIC $-67\text{mol}\%$ AlCl₃）を用いたことを除き、製造例1と同様の操作を行ない、〔アルミニウム多孔体〕を得た。

[アルミニウム多孔体] のヤング率は、65 GPaであった。

[0063] (製造例3)

<銅合金多孔体1の製造>

製造例1で用いられたポリウレタンフォームの表面に、スパッタ法によって銅の目付量が10 g/m²となるように成膜して導電層を形成させた。

[0064] 次に、表面に導電層が形成されたポリウレタンフォームを銅めっき浴に浸漬させ、対極として純銅板を用い、銅の目付量が280 g/m²となるように銅めっきを行なった。次いで、得られた産物をニッケルめっき浴に浸漬させ、対極として純ニッケル板を用い、ニッケルの目付量が120 g/m²となるようにニッケルめっきを行なった。その後、得られた産物を、大気雰囲気中で600℃に加熱することによって熱処理を行ない、前記産物から樹脂を除去した。その後、得られた産物を、水素雰囲気中で1000℃に加熱することによって熱処理を行ない、ニッケルを熱拡散させることにより、[銅合金多孔体]を得た。

[銅合金多孔体] のヤング率は、160 GPaであった。

[0065] (製造例4)

製造例3において、銅めっき浴を用いて銅の目付量が400 g/m²となるように銅めっきを行なったこと及びニッケルめっきを行なわなかったことを除き、製造例3と同様の操作を行ない、純銅からなる[銅多孔体]を得た。

[銅多孔体] のヤング率は、115 GPaであった。

[0066] 製造例1～4で得られた多孔体の組成を表1に示す。

[0067]

[表1]

	多孔体の種類	組成
製造例1	アルミニウム合金多孔体	Al-Al ₄ C ₃
製造例2	アルミニウム多孔体	Al
製造例3	銅合金多孔体	Cu-Ni
製造例4	銅多孔体	Cu

[0068] (製造例5)

<正極1の製造>

正極活物質として、コバルト酸リチウム粉末（平均粒子径：5 μm）を用いた。コバルト酸リチウム粉末（正極活物質）と、Li₂S-P₂S₂（固体電解質）と、アセチレンブラック（導電助剤）と、PVDF（バインダ）とを、質量比（正極活物質／固体電解質／導電助剤／バインダ）が55／35／5／5となるように混合した。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドン（有機溶剤）を滴下して混合し、ペースト状の正極合剤スラリーを得た。次に、得られた正極合剤スラリーを、[アルミニウム合金多孔体]の表面に供給し、ローラで5 kg/cm²の負荷をかけて押圧することにより、[アルミニウム合金多孔体]の気孔に正極合剤を充填した、その後、正極合剤が充填された[アルミニウム合金多孔体]を100℃で40分間乾燥させて有機溶剤を除去することにより、[正極1]を得た。

[0069] (製造例6)

<正極2の製造>

製造例5において、[アルミニウム合金多孔体]に代えて[アルミニウム多孔体]を用いたことを除き、製造例5と同様の操作を行ない、[正極2]を得た。

[0070] (製造例7)

<負極1の製造>

負極活物質として、チタン酸リチウム粉末（平均粒子径が $2\mu\text{m}$ ）を用いた。チタン酸リチウム粉末（負極活物質）と、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_2$ （固体電解質）と、アセチレンブラック（導電助剤）と、PVDF（バインダ）とを、質量比（負極活物質／固体電解質／導電助剤／バインダ）が $50/40/5/5$ となるように混合した。得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドン（有機溶剤）を滴下して混合し、ペースト状の負極合剤スラリーを得た。次に、得られた負極合剤スラリーを〔銅合金多孔体〕の表面に供給し、ローラで $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の負荷をかけて押圧することにより、〔銅合金多孔体〕の気孔に負極合剤を充填した。その後、 100°C で40分間乾燥させて有機溶剤を除去することにより、〔負極1〕を得た。

[0071]（製造例8）

<負極2の製造>

製造例7において、〔銅合金多孔体〕に代えて〔銅多孔体〕を用いたことを除き、製造例7と同様の操作を行ない、〔負極2〕を得た。

[0072]（製造例9）

<固体電解質膜1の製造>

リチウムイオン導電性ガラス状固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_2$ （固体電解質）を乳鉢で100メッシュ以下に粉砕し、直径10mm、厚さ1.0mmのディスク状に加圧成形して、〔固体電解質膜1〕を得た。

[0073]（実施例1）

〔正極1〕と〔負極1〕とで〔固体電解質膜1〕を挟んで圧接し、〔全固体リチウム二次電池1〕を作製した。

[0074]（比較例1）

実施例1において、〔正極1〕に代えて〔正極2〕を用いたこと及び〔負極1〕に代えて〔負極2〕を用いたことを除き、実施例1と同様の操作を行ない、〔全固体リチウム二次電池2〕を得た。

[0075]（試験例1）

実施例1及び比較例1で得られた各全固体リチウム二次電池について、電

流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で充放電サイクル試験を行ない 100 回目の放電容量維持率を評価した。その結果を表 2 に示す。

[0076] [表2]

	電池 No.	正極			負極			100回目の 放電容量 維持率 [%]
		正極 No.	多孔体の 材料	多孔体の ヤング率 [GPa]	負極 No.	多孔体の 材料	多孔体の ヤング率 [GPa]	
実施例1	全固体リチウム二次電池1	正極1	アルミニウム合金	81	負極1	銅合金	160	97
比較例1	全固体リチウム二次電池2	正極2	アルミニウム	65	負極2	銅	115	89

[0077] 表2に示された結果から、本発明の全固体リチウム二次電池は、サイクル特性が良好であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の全固体リチウム二次電池は、携帯電話、スマートフォン等の携帯電子機器やモーターを動力源とする電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源として好適に使用することができる。

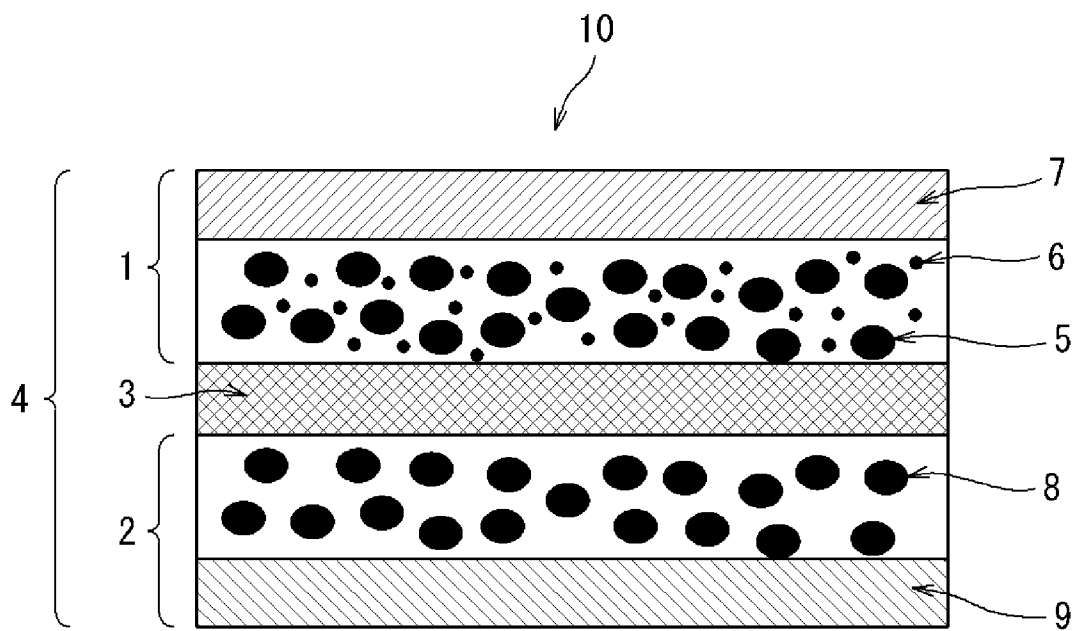
符号の説明

- [0079]
- 1 正極
 - 2 負極
 - 3 イオン伝導層
 - 4 電極積層体
 - 5 正極活物質粉末
 - 6 導電性粉末
 - 7 正極集電体
 - 8 負極活物質粉末
 - 9 負極集電体
 - 10 全固体二次電池
 - 60 全固体二次電池
 - 61 正極
 - 62 負極
 - 63 固体電解質層 (SE層)
 - 64 正極層 (正極体)
 - 65 正極集電体
 - 66 負極層
 - 67 負極集電体

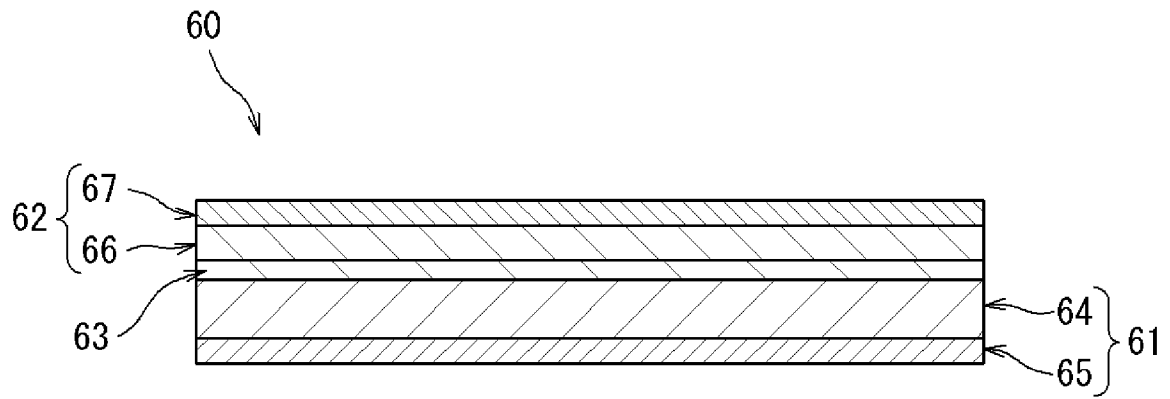
請求の範囲

- [請求項1] 正極及び負極が三次元網状多孔体を集電体とし、該三次元網状多孔体の気孔中に少なくとも活物質が充填されてなる電極である全固体リチウム二次電池であって、
- 前記正極の三次元網状多孔体が、ヤング率が70GPa以上のアルミニウム合金であり、前記負極の三次元網状多孔体が、ヤング率が120GPa以上の銅合金であることを特徴とする全固体リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記正極の活物質が、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$; $0 < x < 1$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 及びリチウムマンガン酸化合物 ($\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$; $M = \text{Cr}, \text{Co}$ 又は Ni , $0 < y < 1$) からなる群より選択された少なくとも一種であり、
- 前記負極の活物質が黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、又は Li 、 In 、 Al 、 Si 、 Sn 、 Mg 及び Ca からなる群から選ばれる金属、或いは前記金属の少なくとも一種を含む合金であることを特徴とする請求項1に記載の全固体リチウム二次電池。
- [請求項3] 前記正極と、前記負極と、前記正極と前記負極とに挟まれた固体電解質層とを備えることを特徴とする請求項1又は2に記載の全固体リチウム二次電池。
- [請求項4] 前記三次元網状多孔体の気孔中に固体電解質が充填され、該固体電解質及び前記固体電解質層を形成する固体電解質が、リチウムとリンと硫黄とを構成元素として含む硫化物固体電解質であることを特徴とする請求項3に記載の全固体リチウム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/38, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/66, H01M4/80, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2003-007305 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 January 2003 (10.01.2003), claim 1 & US 2003/0027050 A1	1-4
A	JP 2000-228203 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 15 August 2000 (15.08.2000), claim 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2009-176550 A (Panasonic Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claim 4 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2013 (14.03.13)

Date of mailing of the international search report
26 March, 2013 (26.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/38, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/66, H01M4/80, H01M10/052

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 2003-007305 A (三洋電機株式会社) 2003.01.10, 請求項 1 & US 2003/0027050 A1	1-4
A	JP 2000-228203 A (東芝電池株式会社) 2000.08.15, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-176550 A (パナソニック株式会社) 2009.08.06, 請求項 4 (ファミリーなし)	1-4

☐ 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
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2013

国際調査報告の発送日

26.03.2013

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)

赤樫 祐樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3438