

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6728618号  
(P6728618)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66
HO 1 M	4/485	(2010.01)	HO 1 M	4/485
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/139

A

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-199155 (P2015-199155)
(22) 出願日	平成27年10月7日 (2015.10.7)
(65) 公開番号	特開2017-73267 (P2017-73267A)
(43) 公開日	平成29年4月13日 (2017.4.13)
審査請求日	平成30年8月10日 (2018.8.10)

(73) 特許権者	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(74) 代理人	100116665 弁理士 渡辺 和昭
(74) 代理人	100194102 弁理士 磯部 光宏
(74) 代理人	100179475 弁理士 仲井 智至
(74) 代理人	100216253 弁理士 松岡 宏紀
(72) 発明者	山崎 泰志 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電池用電極の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体上に、導電材並びに溶媒を含む混合層を形成する工程と、  
単結晶の活物質を所望の密度となるように前記混合層上に配置する工程と、  
前記混合層上に配置された前記活物質を前記集電体に向かって加圧して活物質層を形成する加圧工程と、  
前記混合層に含まれる前記溶媒を除去して導電材層を形成する工程と、  
を備え、  
前記混合層は、更にバインダーを含み、

前記集電体上に気相成長法で前記導電材を形成し、前記導電材に前記バインダーと前記溶媒とを含む溶液を塗布して前記混合層を形成することを特徴とする電池用電極の製造方法。

## 【請求項 2】

前記集電体上における前記導電材層の厚みが、前記活物質層の厚みよりも薄くなるように、前記導電材層及び前記活物質層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の電池用電極の製造方法。

## 【請求項 3】

前記導電材層を形成した後に、前記活物質を前記集電体に向かって加圧する再加圧工程をさらに備えることを特徴とする請求項 2 に記載の電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

**【技術分野】****【0001】**

本願は、電池用電極とその製造方法、電池用電極を用いた電池に関する。

**【背景技術】****【0002】**

電池用電極として、例えば、リチウム二次電池に用いられる正極板であって、正極活物質と炭素導電材と集電体とからなり、炭素導電材が正極活物質の表面を少なくとも一部被覆し、且つ正極活物質を接着している例が開示されている（特許文献1）。

**【0003】**

また、上記特許文献1によれば、正極活物質と、炭素導電材を形成する前駆体との混合物を集電体上に塗布または担持した後に熱処理を施して正極板を形成する例が示されている。また、正極活物質として、 $LiMPO_4$ （Mは、Fe、Mn、Co、Niのうちより少なくとも1つ以上選ばれる金属）で表されるリン酸遷移金属リチウム複合化合物を用いる例が示されている。

**【0004】**

このような正極板を用いることにより、負荷特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供できるとしている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2006-278239号公報

20

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、上記特許文献1に記載の正極板とその製造方法では、正極活物質の表面の一部あるいは全部が炭素導電材で覆われることになり、電極反応のために電解質と接触する正極活物質の表面を安定的に確保することが難しいという課題があった。それゆえに、このような正極板を用いたリチウム二次電池では、安定した充放電特性を実現することが難しく、製品性能にバラツキが出るという課題があった。

**【課題を解決するための手段】**

30

**【0007】**

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態または適用例として実現することが可能である。

**【0008】**

【適用例】本適用例に係る電池用電極は、集電体と、前記集電体に積層された、導電材を含む導電材層と、単結晶の活物質を含む活物質層と、を有し、前記活物質層は、前記活物質の表面の一部が少なくとも前記導電材に接し、前記活物質により略一層をなすように前記集電体上に配置されていることを特徴とする。

**【0009】**

本適用例に係る電池用電極によれば、導電材は単結晶の活物質の表面の一部に接して導電材層を構成している。言い換えれば、活物質の表面のすべてが導電材と接しているわけではないので、電池における電解質と活物質とが接する面積を安定的に確保できる。

40

**【0010】**

上記適用例に記載の電池用電極において、前記集電体上における前記導電材層の厚みは、前記活物質層の厚みよりも薄いことが好ましい。

**【0011】**

この構成によれば、電池における電解質と活物質とが接する面積をより安定的に確保できる。

**【0012】**

上記適用例に記載の電池用電極において、前記導電材層は、バインダーを含むことが好

50

ましい。

【0013】

この構成によれば、導電材層がバインダーを含むことによって、活物質の導電材層に対する密着性を高めることができる。これにより、導電材と活物質とが接した状態を安定化させることができる。

【0014】

上記適用例に記載の電池用電極において、前記活物質が正極活物質であることが好ましい。

【0015】

この構成によれば、電解質と正極活物質とが接する面積を安定的に確保可能な電池用の正極を提供できる。

10

【0016】

上記適用例に記載の電池用電極において、前記活物質が、結晶学的に空間群 R 3 m に属するリチウム遷移金属酸化物であり、前記リチウム遷移金属酸化物の結晶面において、(001)面よりも(104)面の方が発達していることが好ましい。

【0017】

この構成によれば、活物質であるリチウム遷移金属酸化物の結晶において、Liイオンの出入り、つまり電極反応が起こり難い(001)面よりも、電極反応が起こり易い(104)面の方が発達しているので、電解質と正極活物質とが接する面積を安定的に確保し、電極反応が効率的に行われるリチウム電池用の正極を提供できる。

20

【0018】

[適用例] 本適用例に係る電池用電極の製造方法は、集電体上に、導電材及び溶媒を含む混合層を形成する工程と、単結晶の活物質を所望の密度となるように前記混合層上に配置する工程と、前記混合層上に配置された前記活物質を前記集電体に向かって加圧して活物質層を形成する加圧工程と、前記混合層に含まれる前記溶媒を除去して導電材層を形成する工程と、を備えることを特徴とする。

【0019】

本適用例に係る電池用電極の製造方法によれば、加圧工程を施すことにより導電材と活物質の表面の一部とを接触させ、単結晶の活物質により略一層をなす活物質層が形成される。したがって、導電材層の形成後に、電池における電解質と活物質とが接する面積を安定的に確保可能な電池用電極を製造することができる。

30

【0020】

上記適用例に記載の電池用電極の製造方法において、前記混合層は、更にバインダーを含むことが好ましい。

【0021】

この方法によれば、混合層にバインダーが含まれることにより、活物質と導電材層との密着性をより高めることができる。

【0022】

上記適用例に記載の電池用電極の製造方法において、前記導電材及び前記バインダー並びに溶媒を含むスラリーを前記集電体上に塗布して前記混合層を形成することができる。

40

【0023】

この方法によれば、バインダーを含むスラリーにおいて導電材を分散させ、導電材と活物質の表面の一部とを確実に接触させることができる。

【0024】

上記適用例に記載の電池用電極の製造方法において、前記集電体上に気相成長法で前記導電材を形成し、前記導電材に前記バインダーと前記溶媒とを含む溶液を塗布して前記混合層を形成することができる。

【0025】

このような製造方法を用いても、加圧工程で、混合層上に配置された活物質を集電体に

50

向けて加圧するので、導電材と活物質の表面の一部とを確実に接触させることができる。また、導電材を気相成長法により形成するので、スラリー法に比べて導電材を含む導電材層の厚みを制御し易い。

【0026】

上記適用例に記載の電池用電極の製造方法において、前記集電体上における前記導電材層の厚みが、前記活物質層の厚みよりも薄くなるように、前記導電材層及び前記活物質層を形成することが好ましい。

【0027】

この方法によれば、導電材層に対する活物質の配置密度が向上し、電池における電解質と接触可能な活物質の表面を安定的に確保できる。

10

【0028】

上記適用例に記載の電池用電極の製造方法において、前記導電材層を形成した後に、前記活物質を前記集電体に向かって再び加圧する再加圧工程をさらに備えることが好ましい。

この方法によれば、再加圧によって電池用電極における活物質の配置密度をさらに向上させることができる。

【0029】

上記適用例に記載の電池用電極の製造方法において、前記導電材層を形成した後に、前記バインダーによって前記導電材層に結着していない前記活物質を除去する工程をさらに備えることが好ましい。

20

【0030】

この方法によれば、電極反応に寄与し難い無駄な活物質を除去し、活物質を有効に利用できる。

【0031】

【適用例】本適用例に係る電池は、上記適用例に記載の電池用電極を備えたことを特徴とする。

【0032】

【適用例】本適用例に係る他の電池は、上記適用例に記載の電池用電極の製造方法を用いて製造された電池用電極を備えたことを特徴とする。

30

【0033】

これらの適用例によれば、電池における電解質と活物質とが接する面積をより安定的に確保可能な電池用電極を備えているので、優れた放電特性を有する電池、あるいは優れた充放電特性を有する二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】正極の構成を示す概略断面図。

【図2】正極活物質の結晶構造を示す模式図。

【図3】正極活物質の結晶形状の一例を示す斜視図。

【図4】正極活物質の結晶形状の他の例を示す斜視図。

【図5】電池用電極の製造方法を示すフローチャート。

40

【図6】電池用電極の製造方法を示す概略断面図。

【図7】電池用電極の製造方法を示す概略断面図。

【図8】電池用電極の製造方法を示す概略断面図。

【図9】電池用電極の製造方法を示す概略断面図。

【図10】電池用電極の製造方法を示す概略断面図。

【図11】電池用電極の製造方法を示す概略断面図。

【図12】リチウム二次電池の構成を示す概略断面図。

【図13】全固体リチウム二次電池の構成を示す概略断面図。

【発明を実施するための形態】

【0035】

50

以下、本発明を具体化した実施形態について図面に従って説明する。なお、使用する図面は、説明する部分が認識可能な状態となるように、適宜拡大または縮小して表示している。

【0036】

(第1実施形態)

<電池用電極>

まず、本実施形態の電池用電極について、電池の正極に適用した例を挙げ、図1～図4を参照して説明する。図1は正極の構成を示す概略断面図、図2は正極活物質の結晶構造を示す模式図、図3は正極活物質の結晶形状の一例を示す斜視図、図4は正極活物質の結晶形状の他の例を示す斜視図である。

10

【0037】

図1に示すように、本実施形態の電池用電極の一例としての正極10は、集電体11、導電材層12、活物質層13を含んで構成されている。集電体11は、例えば金属箔であって、本実施形態ではA1(アルミニウム)箔が用いられている。集電体11の厚みは例えば10μm～20μmである。

【0038】

導電材層12は、導電材とバインダー(結着剤)とを含むものであり、集電体11の一方の面に設けられている。導電材は、電子伝導性を有する例えばアセチレンブラック、ケッテンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素系材料を用いることができる。バインダーは、導電材層12に含まれる導電材と、活物質層13に含まれる活物質13Cとを結着させるために用いられるものであり、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)やポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸、ポリプロピレンカーボネート(PPC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミド(PI)などが挙げられる。導電材層12において導電材はバインダー中に分散されており、導電材とバインダーとの重量割合は、例えば1:1～1:5である。

20

【0039】

活物質層13は、正極活物質である単結晶の活物質13Cを含むものである。正極活物質は、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>などリチウム遷移金属酸化物が挙げられ、中でも、空間群R3mに帰属される層状の結晶構造を有する化合物が挙げられる。また、リチウム遷移金属酸化物は、CoやNiの他に、Mn、Cu、Zr、La、Ceなどの遷移金属や、Al、Erなどの金属を含んでいてもよい。さらに、これらを含む2種類以上の遷移金属を含んでいてもよい。また、活物質層13は、複数種の正極活物質を含んでいてもよい。さらに、活物質層13は、単結晶の活物質13Cだけでなく、非結晶や多結晶の活物質を含んでいてもよい。また、空間群R3mに帰属される結晶構造を有する化合物だけでなく、Fd3mに帰属されるスピネル構造を有する化合物などでもよい。本実施形態では、活物質13Cとして、単結晶のLiCoO<sub>2</sub>(コバルト酸リチウム)が用いられている。なお、図1では、活物質13Cの形状を模式的に示しているが、すべての活物質13Cの形状が必ずしも同じではない。

30

【0040】

本実施形態の電池用電極である正極10において、活物質層13は、単結晶の活物質13Cの表面の一部が少なくとも導電材に接し、活物質13Cにより略一層をなすように集電体11上に配置されている。集電体11上における導電材層12の厚みは、活物質層13の厚みよりも薄く、例えば1μm～20μmである。これに対して活物質層13の厚みは、数μm～1000μmである。より具体的には、単結晶の活物質13Cが導電材層12にめり込むように配置されており、活物質13Cの表面の一部が導電材に接し、他の表面は導電材層12上において露出している。言い換えれば、活物質13Cの表面は導電材によって完全には覆われておらず、大部分が露出している。このような正極10の詳しい製造方法については後述する。

40

【0041】

本実施形態の正極10は後述する電池の一例としてのリチウム二次電池に好適に用いら

50

れるものである。正極 10 は、リチウム二次電池に含まれる Li イオンの良好なイオン伝導性と、電子伝導性とを兼ね備えるものであり、電極反応が円滑に行われる。イオン伝導性及び電子伝導性は、主に正極活物質の結晶構造と、結晶形状とに関わっている。

#### 【 0 0 4 2 】

図 2 に示すように、正極活物質である  $LiCoO_2$  の結晶構造は層状構造を有しており、格子軸 (a, b) の面と平行な面内で配列する酸素 (O) と酸素 (O) との層の間 (格子軸 c 方向の間) にリチウム (Li) とコバルト (Co) とが一層ずつ互い違いに積層されている。より詳細には、酸素 (O) の立方最密充填構造の各層間の八面体サイトを Li と Co とが交互に占有した構造である。このような層状構造において、Li イオンの拡散方向は、Li が層状に配置される (001) 面に交差する方向になる。<sup>10</sup> (001) 面と交差する面の方が Li イオンの拡散が容易であるため、電極反応がスムーズに進行する。中でも、(104) 面は電気的に中性で非極性な面であり、結晶の最表面に露出しても原子の再配列が起こりにくいと考えられる。一方、(102) 面は電気的に中性ではなく極性な面であるため、結晶の最表面に露出したときは、表面エネルギーを下げるよう原子の再配列が起こると考えられる。その結果、結晶の最表面においては、(102) 面の方が、(104) 面よりも Li イオンの出入りがし難いと考えられる。

#### 【 0 0 4 3 】

層状の結晶構造を有する  $LiCoO_2$  の結晶形状は、例えば、図 3 に示すように結晶面のうち (001) 面が発達した扁平な六角板状や、図 4 に示すような結晶面のうち (001) 面に交差する (104) 面が発達した形状が挙げられる。後者は、前者に比べて Li イオンの拡散が容易で電極反応が進む面の比表面積が大きいので、出力特性に優れる。<sup>20</sup> よって、(104) 面が発達した形状の活物質 13C を用いることが好ましい。なお、結晶面は中性子回折や X 線回折により評価することができる。X 線回折の場合、Li は X 線散乱能がほとんどなく観測できないため、(001) 面と平行な (003) 面を用いて評価すればよい。本実施の形態で用いた活物質 13C では、(104) 面と (003) 面の X 線回折の強度比は 1 程度であり、(104) 面が発達している。

#### 【 0 0 4 4 】

このような単結晶の  $LiCoO_2$  を製造する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、正極活物質 ( $LiCoO_2$ ) の多結晶体を原料として、原料を融点以上に加熱し冷却して結晶化させる方法が挙げられる。また、リチウム塩を含む原料化合物の混合物を加熱してフランクスとし、冷却して結晶化させるフランクス法を用いてもよい。本実施形態では、リチウム塩として、例えば  $LiNO_3$  や  $Li_3BO_3$ などを用い、原料化合物には、リチウム源に  $Li_2CO_3$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ などを用い、コバルト源に  $Co_3O_4$ 、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ などを用いて、フランクス法により  $LiCoO_2$  の単結晶を作製した。なお、原料化合物に水和物を用いる場合は事前に乾燥させて脱水するとよい。また、単結晶の  $LiCoO_2$  の中に微量の多結晶の  $LiCoO_2$  や他のリチウム化合物が含まれていてもよい。<sup>30</sup>

#### 【 0 0 4 5 】

##### < 電池用電極の製造方法 >

次に、電池用電極の製造方法としての正極 10 の製造方法について、図 5 ~ 図 11 を参照して説明する。図 5 は電池用電極の製造方法を示すフローチャート、図 6 ~ 図 11 は電池用電極の製造方法を示す概略断面図である。<sup>40</sup>

#### 【 0 0 4 6 】

本実施形態の正極 10 の製造方法は、図 5 に示すように、導電材を含む混合層を形成する混合層形成工程 (ステップ S1) と、活物質配置工程 (ステップ S2) と、加圧工程 (ステップ S3) と、乾燥工程 (ステップ S4) と、再加圧工程 (ステップ S5) と、不要な活物質 13C を除去する除去工程 (ステップ S6) とを含んで構成されている。

#### 【 0 0 4 7 】

ステップ S1 では、図 6 に示すように、集電体 11 上に混合層 12A を形成する。混合層 12A の形成方法は、導電材とバインダーとを溶媒と共に混練したスラリーをダイコー<sup>50</sup>

ターで集電体 1 1 に塗布する塗布法を採用した。これにより、導電材がバインダー内に分散した混合層 1 2 A を形成した。他の混合層 1 2 A の形成方法としては、大気圧プラズマ装置などを用いる気相成長法により、カーボンナノチューブなどの導電材を集電体 1 1 上に形成し、その上にバインダーを溶媒に溶かした溶液を塗布する方法を挙げることができる。前者のスラリー法は、後者の気相成長法に比べて混合層 1 2 A (導電材層 1 2 )において導電材を万遍なく分散させることができる点や厚膜を形成し易い点で優れている。一方、後者は、気相成長法で形成した導電材にバインダーを含む溶液を塗布することから、前者のスラリー法に比べて乾燥後の導電材層 1 2 を薄膜で形成し易い点で優れている。なお、導電材とバインダーとの重量割合は、前述したように 1 : 1 ~ 1 : 5 とした。そして、ステップ S 2 へ進む。

10

#### 【 0 0 4 8 】

ステップ S 2 では、図 7 に示すように、混合層 1 2 A 上に活物質 1 3 C を配置する。集電体 1 1 上において所望の密度で活物質 1 3 C を配置でき得るように、活物質 1 3 C の量は予め設定されている。本実施形態では、単位面積あたりの混合層 1 2 A に含まれる導電材に対して重量割合でおよそ 5 ~ 20 倍の活物質 1 3 C を混合層 1 2 A 上に散布した。言い換えれば、混合層 1 2 A に含まれる導電材の重量は、混合層 1 2 A 上に散布される活物質 1 3 C の重量に対して 5 ~ 20 wt % 程度である。そして、ステップ S 3 へ進む。

#### 【 0 0 4 9 】

ステップ S 3 では、混合層 1 2 A 上に散布された活物質 1 3 C を加圧して混合層 1 2 A に押し付ける。具体的には、図 8 に示すように、金属などからなる一対のローラー 8 0 の間に集電体 1 1 を挟んで加圧しながら一対のローラー 8 0 を回転させることで、活物質 1 3 C が散布された領域をロールプレスする。また、混合層 1 2 A に活物質 1 3 C が完全にめり込まない程度の圧力でロールプレスが行われる。これにより、活物質 1 3 C の一部が混合層 1 2 A にめり込むことになる。また、混合層 1 2 A に散布された活物質 1 3 C がロールプレスにより均される。なお、混合層 1 2 A に活物質 1 3 C をめり込ませる方法は、ロールプレスに限定されない。例えば、二つの平盤の間に活物質 1 3 C が散布された集電体 1 1 を挟んでプレスする方法でもよい。そして、ステップ S 4 へ進む。

20

#### 【 0 0 5 0 】

ステップ S 4 では、ロールプレスされた後の集電体 1 1 を加熱して乾燥させる。これにより、図 9 に示すように、集電体 1 1 上に混合層 1 2 A から溶媒が除去されて導電材層 1 2 が形成される。また、形成された導電材層 1 2 に活物質 1 3 C の一部がめり込んだ状態で、導電材層 1 2 の導電材と活物質 1 3 C とが接すると共に、導電材層 1 2 のバインダーによって導電材と活物質 1 3 C とが結着した状態となる。なお、ステップ S 3 でロールプレスが施されているものの、ステップ S 2 における活物質 1 3 C の散布状態により、散布された活物質 1 3 C のうちバインダーにより導電材層 1 2 と結着していない活物質 1 3 C が図 9 に示すように存在することもあり得る。この状態でも正極 1 0 として用いることは可能であるが、本実施形態では、さらに、ステップ S 5 及びステップ S 6 の処理を施す。

30

#### 【 0 0 5 1 】

ステップ S 5 では、図 1 0 に示すように、ステップ S 4 で出来上がった正極 1 0 を一対のローラー 8 0 に挟んで再びロールプレスを施す。再加圧を施すことで、導電材層 1 2 における活物質 1 3 C の配置密度を向上させる。また、再加圧により、活物質 1 3 C の表面の一部が、導電材層 1 2 の導電材と接するだけでなく、集電体 1 1 に接していてもよい。そして、ステップ S 6 へ進む。

40

#### 【 0 0 5 2 】

ステップ S 6 では、ロールプレスを施した後に、バインダーにより導電材層 1 2 と結着していない不要な活物質 1 3 C を除去する。具体的には、例えば、図 1 1 に示すように、導電材層 1 2 の表面に向かってエアーナイフ 9 0 から圧空を吹きかけて、バインダーにより導電材層 1 2 と結着していない活物質 1 3 C を吹き飛ばす。これにより、集電体 1 1 上に活物質 1 3 C よりなる略一層の活物質層 1 3 が形成される。なお、吹き飛ばされた活物質 1 3 C は再利用される。

50

## 【0053】

上記正極10の構成とその製造方法によれば、集電体11上において導電材層12の厚みは活物質層13の厚みよりも薄く、導電材層12に含まれる導電材と活物質13Cとが接触する量を制御して、導電材層12と接触している部分を除いて活物質13Cの表面の多くが露出した状態の正極10を実現できる。

## 【0054】

また、正極活物質である活物質13Cは単結晶であるため、非結晶や多結晶である場合に比べて、正極10における活物質13Cの比表面積が小さくても、電子伝導性及びLiイオン伝導性に優れた正極10を提供できる。換言すれば、単結晶の結晶サイズを大きくしても、電子伝導性及びLiイオン伝導性に優れた正極10を提供できる。加えて、結晶面において(001)面よりも(104)面が発達した単結晶の活物質13Cを用いることによって、Liイオンの拡散が容易で電極反応が進む面の比表面積が大きくなるので、Liイオン伝導性をより向上させることができるのである。この構成により、容量が大きく、出力特性に優れる電極を実現できる。

## 【0055】

(第2実施形態)

<電池>

次に、上記第1実施形態の電池用電極の一例としての正極10が適用された電池として、リチウム二次電池を例に挙げて、図12を参照して説明する。図12はリチウム二次電池の構成を示す概略断面図である。

10

20

## 【0056】

図12に示すように、本実施形態のリチウム二次電池50は、正極10と、負極20と、正極10と負極20との間に挟まれたセパレーター30及び電解液40とを有している。

## 【0057】

負極20は、集電体21と、集電体21の一方の面に設けられた負極活物質層22とを有している。集電体21は、例えば金属箔であって、本実施形態ではCu(銅)箔が用いられている。集電体21の厚みは例えば10μm~100μmである。負極活物質層22は、導電材と、負極活物質と、バインダーとを含んで構成されている。導電材としては、正極10と同様に前述した炭素系材料を用いることができる。負極活物質は、リチウムと化合物を形成する材料や、リチウム化合物であって、例えば炭素系材料やSiやLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>などを挙げることができる。

30

## 【0058】

負極20の形成方法としては、例えば、炭素系材料とリチウム化合物を形成するシリコン粒子(Si粒子)などを含む原料を混練してスラリーとし、集電体21上に当該スラリーを公知の方法で塗布して乾燥することにより負極活物質層22を形成するスラリー法が挙げられる。なお、負極20の形成方法は、スラリー法に限定されるものではない。

## 【0059】

セパレーター30は、Liイオンを透過可能な材質又は構造を有し、多孔性且つ絶縁性を有する、例えば高分子(ポリマー)などの有機物で構成される。セパレーター30の好みしい形態は、多孔体膜、多孔体フィルムなどである。当該有機物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン・ポリエチレン複合体、エポキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、セルロースおよびその誘導体などの1種または2種以上が挙げられる。

40

## 【0060】

電解液40は、電解質(塩類など)と溶媒とを含んで構成される。電解質としては、Liイオンを含有する塩類が挙げられる。Liイオンの塩類としては、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Li-TFSI(リチウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)などから選ばれる1種または2種以上が挙げられる。

## 【0061】

50

電解液 40 に使用される溶媒としては、水などの無機溶媒、無極性溶媒、極性溶媒、プロトン性溶媒、非プロトン性溶媒などの有機溶媒が挙げられる。溶媒は 2 種以上の混合溶媒であってもよい。本実施形態のリチウム二次電池 50 では、溶媒として有機溶媒などの非水溶媒が用いられている。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート類、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などの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソランなどの環式エーテル類、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの非環状エーテル類、-ブチロラクトン、-バレロラクトンなどのラクトン（環状エステル）類、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非環状エステル類、スルホラン、3-メチルスルホランなどの環状スルホン類、から選ばれる 1 種または 2 種以上が挙げられる。10

#### 【0062】

その他の電解質の媒体としては、イオン液体、ゲル状にしたゲル電解液、固体化したポリマー電解質などが挙げられる。イオン液体としては、例えば P13-TFSI (N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド) が挙げられる。

#### 【0063】

このようなリチウム二次電池 50 の製造方法としては、まず、負極 20 の負極活物質層 22 にフィルム状のセパレーター 30 を積層する。次にセパレーター 30 が積層された負極 20 と、正極 10 とを対向させて外装（図示を省略）内に配置し、正極 10 とセパレーター 30 との隙間に電解液 40 を充填する。これにより、セパレーター 30 には電解液 40 が浸み込んだ状態となる。その後、外装を封止してリチウム二次電池 50 とした。20

#### 【0064】

上記のリチウム二次電池 50 とその製造方法によれば、集電体 11 に導電材層 12 を設け、その上に活物質層 13 を設けたので、確実に集電体 11 との間の電気的接続をとれる。また、集電体 11 との導電材層 12 を介して電気的接続する箇所以外の活物質 13C の表面は導電材で被覆されていないので、電解液 40 と接する電極反応面積を十分に確保することができる。また、導電材の使用量が少ないためエネルギー密度を高めることができる。さらに、単結晶の活物質 13C によって略一層の活物質層 13 を構成することで、電子伝導性、Li イオン伝導性を向上させたため、導電材層 12 は集電体 11 と活物質層 13 との間のみに設けても充分に機能する。ゆえに、導電材の使用量を減らし、エネルギー密度が高められ、優れた充放電レート特性を有するリチウム二次電池 50 を実現あるいは製造することができる。30

#### 【0065】

（第 3 実施形態）

<他の電池>

次に、上記第 1 実施形態の正極 10 が適用された他の電池の一例について、図 13 を参考して説明する。図 13 は全固体リチウム二次電池の構成を示す概略断面図である。

図 13 に示すように、本実施形態の全固体リチウム二次電池 100 は、正極複合体 10C と、負極 60 とを有している。正極複合体 10C は、正極 10 と固体電解質 14 とを複合化したものである。固体電解質 14 は絶縁性を有しておりセパレーターとしても機能する。40

#### 【0066】

このような固体電解質 14 としては、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiI} - \text{CaI}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{CaO}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、50

$\text{LiI}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\text{Li}_2\text{O}\text{-}\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}\text{-}\text{LiI}\text{-}\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}\text{-}\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_6\text{NBr}_3$ 、 $\text{LiSO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-}\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-}\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-}\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-}\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-}\text{Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-}\text{LiMO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-}\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ などの $\text{Li}$ を含む酸化物、硫化物、ハロゲン化物、窒化物が挙げられる。なお、固体電解質14は、結晶質であっても非晶質（アモルファス）であってもよい。また、これらの組成物の一部の原子が他の遷移金属、典型金属、アルカリ金属、アルカリ希土類、ランタノイド、カルコゲナイト、ハロゲンなどで置換された固溶体も、固体電解質14として用いることができる。

10

#### 【0067】

負極60は、集電体61と、集電体61の一方の面に設けられた負極活物質層62とを有している。集電体61は、例えば金属箔であって、本実施形態では $\text{Cu}$ （銅）箔が用いられている。集電体61の厚みは例えば $10\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。負極活物質層62は、金属リチウムの薄膜であって、その膜厚は、例えば数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ である。

#### 【0068】

このような全固体リチウム二次電池100の製造方法としては、まず、固体電解質14の原料粉末を正極10の活物質層13上に載せて熱処理を施すことにより溶融させ、活物質13Cの隙間に溶融液を充填すると共に、溶融液で活物質層13を覆う。そして、溶融液を冷却することによって固化し、固体電解質14と正極10とを複合させる。次に、固体電解質14の表面に、例えば真空蒸着などの気相成長法により金属リチウムを成膜し、負極活物質層62を形成する。その後、 $\text{Cu}$ 箔である集電体61を負極活物質層62に接するようにラミネートして全固体リチウム二次電池100とした。なお、固体電解質14の表面に、金属リチウム箔と、 $\text{Cu}$ 箔とをこの順にラミネートして全固体リチウム二次電池100を製造してもよい。

20

#### 【0069】

上記の全固体リチウム二次電池100とその製造方法によれば、正極10と固体電解質14とを複合化して正極複合体10Cを構成（形成）したので、単結晶の活物質13Cと固体電解質14とが接する面積を安定して確保できる。加えて、電解液40に代わり、固体電解質14を用いたので、 $\text{Li}$ の溶解析出によって $\text{Li}$ がデンドライト成長して正極10と短絡をすることが抑制される。これにより、エネルギー密度が高い金属リチウムを負極活物質層62に用いることができ、優れた電池容量と充放電レート特性とを有する全固体リチウム二次電池100を実現あるいは製造することができる。

30

#### 【0070】

なお、上述した第2実施形態のリチウム二次電池50や、第3実施形態の全固体リチウム二次電池100の形態としては、例えば、円盤状、柱状、シート状などの形態や、個々の電池をスタッカした形態が考えられる。

#### 【0071】

本発明は、上記した実施形態に限られるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電池用電極および該電池用電極の製造方法ならびに該電池用電極を適用する電池もまた本発明の技術的範囲に含まれるものである。上記実施形態以外にも様々な変形例が考えられる。以下、変形例を挙げて説明する。

40

#### 【0072】

（変形例1）上記第1実施形態では、正極10における活物質層13を単結晶の活物質13Cよりなる略一層構造としたが、活物質層13は、例えば、単結晶の活物質13Cよりなる二層構造であってもよい。正極10を用いた電池の電池容量を増やすことが可能である。

#### 【0073】

（変形例2）上記第2実施形態の全固体リチウム二次電池100の製造方法では、正極

50

10 に固体電解質 14 を複合化して正極複合体 10C を形成したが、正極活物質である活物質 13C と固体電解質 14 とを複合化して電解質複合体を形成した後に、電解質複合体と導電材層 12 が設けられた集電体 11 とを接合させてもよい。この方法によれば、固体電解質 14 の原料粉末を溶融するときに導電材層 12 における導電材の熱分解を気にしなくてよいため、正極活物質と固体電解質 14 との複合化条件が広がる。

#### 【0074】

(変形例 3) 本発明の電池用電極とその製造方法を適用可能な電極は、正極 10 に限定されない。例えば、上記第 2 実施形態のリチウム二次電池 50 において、負極 20 に本発明を適用してもよい。具体的には、集電体 21 上に、導電材、バインダー、溶媒を含む混合層 12A を形成した後に、単結晶の負極活物質を散布し、加圧(ロールプレス)した後に乾燥させて導電材層 12 を形成する。負極活物質は導電材層 12 にめり込んで接すると共に、導電材層 12 に接していない負極活物質の表面は露出する。これによって、優れた電子伝導性とイオン伝導性とを兼ね備えた負極 20 を実現することができる。

10

#### 【0075】

(変形例 4) 本発明の電池用電極が適用される電池は、上記第 2 実施形態のリチウム二次電池 50 や全固体リチウム二次電池 100 に限定されない。例えば、ナトリウム二次電池の正極及び/または負極に適用してもよい。これによれば、優れた放電特性を有するナトリウム二次電池を実現可能である。

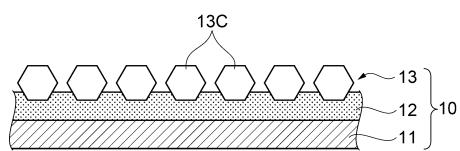
#### 【符号の説明】

#### 【0076】

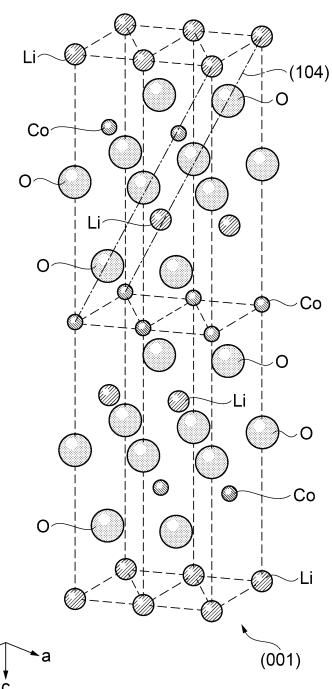
20

10 ... 電池用電極としての正極、10C ... 正極複合体、11 ... 集電体、12 ... 導電材層、12A ... 混合層、13 ... 活物質層、13C ... 活物質、14 ... 固体電解質、20 ... 負極、21 ... 負極の集電体、22 ... 負極活物質層、30 ... セパレーター、40 ... 電解液、50 ... 電池としてのリチウム二次電池、60 ... 負極、61 ... 負極の集電体、62 ... 負極活物質層、80 ... 一対のローラー、90 ... エアーナイフ、100 ... 電池としての全固体リチウム二次電池。

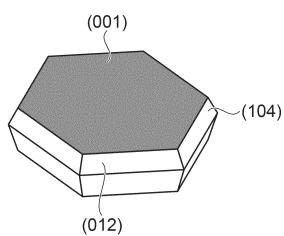
【図1】



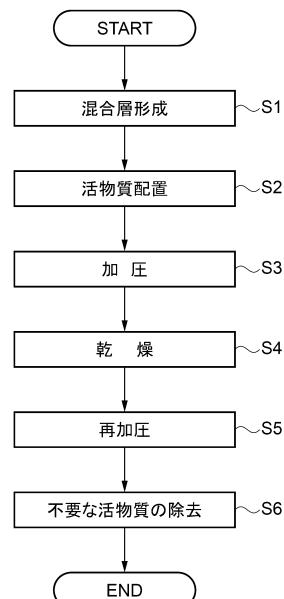
【図2】



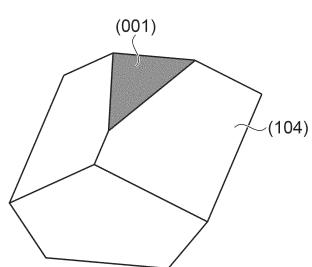
【図3】



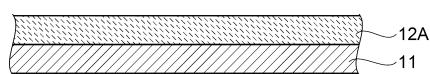
【図5】



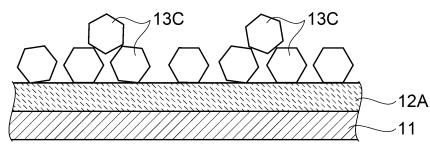
【図4】



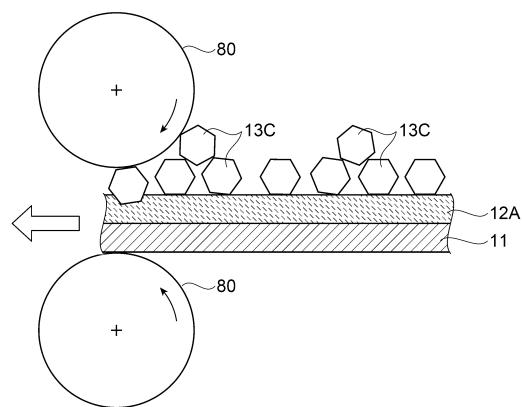
【図6】



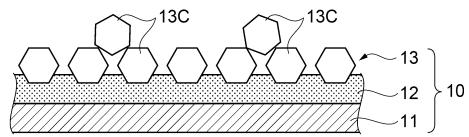
【図7】



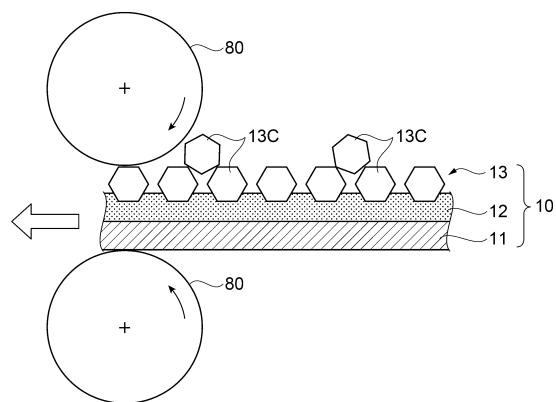
【図8】



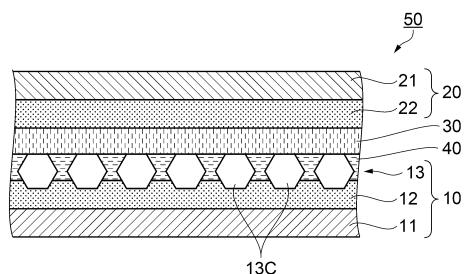
【図9】



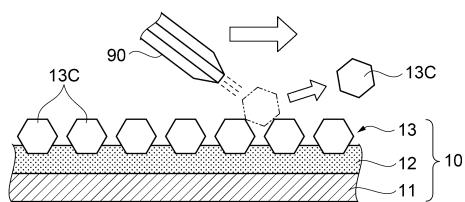
【図10】



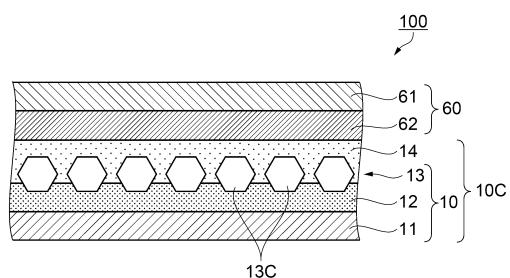
【図12】



【図11】



【図13】



---

フロントページの続き

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開2013-201124(JP,A)  
特開2012-238494(JP,A)  
特開2001-163700(JP,A)  
特開2011-129269(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13  
H01M 4/139  
H01M 4/485  
H01M 4/66