

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-74289

(P2020-74289A)

(43) 公開日 令和2年5月14日(2020.5.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5H029
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391	5H050
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-191770 (P2019-191770)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社
(22) 出願日	令和1年10月21日(2019.10.21)		東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(62) 分割の表示	特願2015-115507 (P2015-115507) の分割	(74) 代理人	100116665 弁理士 渡辺 和昭
原出願日	平成27年6月8日(2015.6.8)	(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	寺岡 努 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

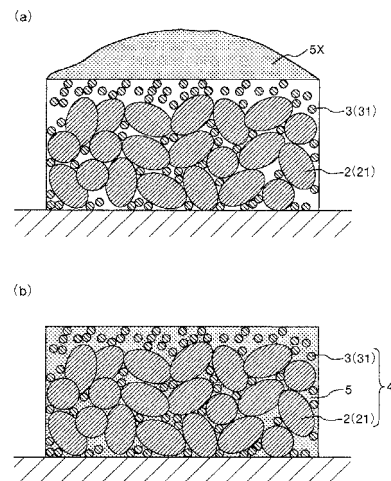
(54) 【発明の名称】 電極複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池に適用することで、安定した充放電サイクルを示すリチウム二次電池を実現し得る電極複合体、かかる電極複合体を製造し得る電極複合体の製造方法、および、かかる電極複合体を備え、安定した充放電サイクルを示すリチウム電池を提供すること。

【解決手段】本発明の電極複合体4は、リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子21と、活物質粒子21同士間に設けられた連通孔と、を備える活物質成形体2と、活物質成形体2の表面に設けられ、第1の無機固体電解質を含む第1の固体電解質層3と、活物質成形体2の表面に設けられ、第1の無機固体電解質とは組成が異なり、構成元素としてホウ素を含有する結晶質の第2の無機固体電解質を含む第2の固体電解質層5と、を有することを特徴とする。

【選択図】 図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間にはけられた連通孔と、を備える活物質成形体と、

前記活物質成形体の表面に設けられ、第 1 の無機固体電解質を含む第 1 の固体電解質層と、

前記活物質成形体の表面に設けられ、前記第 1 の無機固体電解質とは組成が異なり、構成元素としてホウ素を含有する結晶質の第 2 の無機固体電解質を含む第 2 の固体電解質層と、を有することを特徴とする電極複合体。

## 【請求項 2】

前記リチウム複酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ である請求項 1 に記載の電極複合体。

## 【請求項 3】

前記第 1 の無機固体電解質は、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{M}_x)\text{O}_{12}$ である請求項 1 または 2 に記載の電極複合体。

[ 式中、M は、Nb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、および Sb のうちの少なくとも 1 種を表し、X は 0 以上 2 以下の実数を表す。]

## 【請求項 4】

前記第 2 の無機固体電解質は、 $\text{Li}_{2+x}\text{B}_x\text{C}_{1-x}\text{O}_3$  ( X は、0 超 1 未満の実数を表す。 ) である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電極複合体。

## 【請求項 5】

リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間にはけられた連通孔と、を備える活物質成形体に接するように、第 1 の無機固体電解質の溶液を供給し、前記溶液を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶液を含浸させた前記活物質成形体を加熱する工程と、

前記活物質成形体に接するように、前記第 1 の無機固体電解質とは組成が異なり、構成元素としてホウ素を含有する第 2 の無機固体電解質の固形物を供給する工程と、

前記第 2 の無機固体電解質の固形物を溶融させ、前記第 2 の無機固体電解質の溶融物を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶融物を固化させ、結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする電極複合体の製造方法。

## 【請求項 6】

リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間にはけられた連通孔と、を備える活物質成形体に接するように、第 1 の無機固体電解質の固形物と、前記第 1 の無機固体電解質より融点が低く、構成元素としてホウ素を含有する第 2 の無機固体電解質の固形物と、を供給する工程と、

前記第 2 の無機固体電解質の固形物を溶融させ、前記第 1 の無機固体電解質の固形物とともに、前記第 2 の無機固体電解質の溶融物を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶融物を固化させ、結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする電極複合体の製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の電極複合体と、

前記電極複合体の一方の面において、前記活物質成形体に接するように設けられた集電体と、

前記電極複合体の他方の面において、前記第 1 の固体電解質層または前記第 2 の固体電解質層と接するように設けられた電極と、を有することを特徴とするリチウム電池。

## 【請求項 8】

さらに、前記電極複合体と前記電極との間に設けられ、構成元素としてホウ素を含有する非晶質の第 3 の無機固体電解質を含む第 3 の固体電解質層を有する請求項 7 に記載のリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電極複合体、電極複合体の製造方法およびリチウム電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯型情報機器をはじめとする多くの電気機器の電源として、リチウム電池（一次電池および二次電池を含む）が利用されている。リチウム電池は、正極と負極と、これらの層の間に設置され、リチウムイオンの伝導を媒介する電解質層とを備える。

## 【0003】

近年、高エネルギー密度と安全性とを両立したリチウム電池として、電解質層の形成材料に、固体電解質を使用する全固体型リチウム電池が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

## 【0004】

これらの全固体型リチウム電池については、さらなる高出力化および高容量化が求められているが、従来の全固体型リチウム電池は、これらの特性について十分に得られているとは言えなかった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2006-277997号公報

【特許文献2】特開2004-179158号公報

【特許文献3】特許第4615339号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の目的の一つは、リチウム二次電池に適用することで、安定した充放電サイクルを示すリチウム二次電池を実現し得る電極複合体、かかる電極複合体を製造し得る電極複合体の製造方法、および、かかる電極複合体を備え、安定した充放電サイクルを示すリチウム電池を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の電極複合体は、リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間設けられた連通孔と、を備える活物質成形体と、

前記活物質成形体の表面に設けられ、第1の無機固体電解質を含む第1の固体電解質層と、

前記活物質成形体の表面に設けられ、前記第1の無機固体電解質とは組成が異なり、構成元素としてホウ素を含有する結晶質の第2の無機固体電解質を含む第2の固体電解質層と、を有することを特徴とする。

## 【0008】

これにより、リチウム二次電池に適用することで、安定な充放電サイクルを示すリチウム二次電池を実現し得る電極複合体が得られる。また、第2の無機固体電解質が結晶質であることによって、材料固有の電荷移動度が十分に引き出されるため、活物質成形体の連通孔内において第1の固体電解質層が欠損していることに伴う電荷移動の低減を、第2の固体電解質層によって十分に補うことができる。これにより、リチウム二次電池の高容量化および高出力化を図ることができる。

## 【0009】

本発明の電極複合体では、前記リチウム複酸化物は、 $LiCoO_2$ であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0010】

これにより、活物質粒子は、第2の無機固体電解質との間で電荷移動をより円滑に行い得るものとなる。このため、かかるリチウム複酸化物を含むリチウム二次電池は、より安定した充放電サイクルを実現し得るものとなる。

## 【0011】

本発明の電極複合体では、前記第1の無機固体電解質は、 $Li_{7-x}La_3(Zr_{2-x}, M_x)O_{12}$ であることが好ましい。

[式中、Mは、Nb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのうちの少なくとも1種を表し、Xは0以上2以下の実数を表す。]

## 【0012】

これにより、第2の無機固体電解質と意図しない反応を生じるおそれが少ない第1の無機固体電解質が得られる。そして、このような第1の無機固体電解質を用いることにより、活物質成形体と第1の固体電解質層との間の電荷移動度をより高めることができる。

## 【0013】

本発明の電極複合体では、前記第2の無機固体電解質は、 $Li_{2+x}B_xC_{1-x}O_3$  (Xは、0超1未満の実数を表す。)であることが好ましい。

## 【0014】

これにより、水分の影響を受け難く、かつ、比較的高い電荷移動度を有する第2の無機固体電解質が得られる。そして、このような第2の無機固体電解質を用いることにより、電極複合体におけるイオン伝導性が補強され、長期にわたって信頼性が高いだけでなく、高容量化および高出力化が図られたリチウム二次電池を実現可能な電極複合体が得られる。

## 【0015】

本発明の電極複合体の製造方法は、リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間には設けられた連通孔と、を備える活物質成形体に接するように、第1の無機固体電解質の溶液を供給し、前記溶液を前記連通孔内に含浸させる工程と、前記溶液を含浸させた前記活物質成形体を加熱する工程と、

前記活物質成形体に接するように、前記第1の無機固体電解質とは組成が異なり、構成元素としてホウ素を含有する第2の無機固体電解質の固形物を供給する工程と、

前記第2の無機固体電解質の固形物を溶融させ、前記第2の無機固体電解質の溶融物を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶融物を固化させ、結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする。

## 【0016】

これにより、安定な充放電サイクルを示すリチウム二次電池を実現し得る電極複合体を効率よく製造することができる。

## 【0017】

本発明の電極複合体の製造方法は、リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間には設けられた連通孔と、を備える活物質成形体に接するように、第1の無機固体電解質の固形物と、前記第1の無機固体電解質より融点が低く、構成元素としてホウ素を含有する第2の無機固体電解質の固形物と、を供給する工程と、

前記第2の無機固体電解質の固形物を溶融させ、前記第1の無機固体電解質の固形物とともに、前記第2の無機固体電解質の溶融物を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶融物を固化させ、結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする。

## 【0018】

これにより、安定な充放電サイクルを示すリチウム二次電池を実現し得る電極複合体を効率よく製造することができる。

## 【0019】

本発明のリチウム電池は、本発明の電極複合体と、

前記電極複合体の一方の面において、前記活物質成形体に接するように設けられた集電体と、

10

20

30

40

50

前記電極複合体の他方の面において、前記第1の固体電解質層または前記第2の固体電解質層と接するように設けられた電極と、を有することを特徴とする。

【0020】

これにより、安定した充放電サイクルを示すリチウム二次電池が得られる。また、高容量化および高出力化が図られたリチウム二次電池が得られる。

【0021】

本発明のリチウム電池では、さらに、前記電極複合体と前記電極との間に設けられ、構成元素としてホウ素を含有する非晶質の第3の無機固体電解質を含む第3の固体電解質層を有することが好ましい。

【0022】

これにより、より長期にわたって安定した充放電サイクルを示すリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明のリチウム電池の第1実施形態を適用したリチウム二次電池を示す縦断面図である。

【図2】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図3】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図4】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図5】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図6】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図7】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図8】図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【図9】本発明のリチウム電池の製造方法を適用して製造されたリチウム二次電池の第2実施形態を示す縦断面図である。

【図10】本発明のリチウム電池の製造方法を適用して製造されたリチウム二次電池の第3実施形態を示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明に係る電極複合体、電極複合体の製造方法およびリチウム電池を図面を用いて説明する。

【0025】

なお、説明に用いる図面は、図面を見やすくするため、および説明を分かりやすくするために、各構成要素の寸法や比率等を適宜異ならせて記載しているが、これは便宜上のものである。また、説明の便宜上、記載の上側を「上」、下側「下」と言う。

【0026】

(第1実施形態)

本実施形態では、本発明に係る電極複合体、電極複合体の製造方法およびリチウム電池についての説明を行う。

【0027】

まず、本発明に係るリチウム電池が適用されたリチウム二次電池100について説明する。図1は、リチウム二次電池100の縦断面図である。

【0028】

リチウム二次電池100は、積層体10と、積層体10上に接合された電極20とを有している。このリチウム二次電池100は、いわゆる全固体型リチウム(イオン)二次電池である。

【0029】

積層体10は、集電体1と、活物質成形体2と、第1の固体電解質層3と、第2の固体電解質層5と、を備えている。なお、以下では、活物質成形体2と第1の固体電解質層3と第2の固体電解質層5とを合わせた構成を、電極複合体4と称することとする。この電

10

20

30

40

50

極複合体 4 は、集電体 1 と電極 20 との間に位置して、対向する一対の面 4 a、4 b において、これらに対して互いに接合している。したがって、積層体 10 は、集電体 1 と電極複合体 4 とが積層された構成を有する。

【0030】

集電体 1 は、電池反応により生成された電流を取り出すための電極であり、電極複合体 4 の一面 4 a において第 1 の固体電解質層 3 および第 2 の固体電解質層 5 から露出する活物質成形体 2 に接して設けられている。

【0031】

この集電体 1 は、活物質成形体 2 が正極活物質で構成される場合、正極として機能し、活物質成形体 2 が負極活物質で構成される場合、負極として機能する。

10

【0032】

また、集電体 1 の形成材料（構成材料）としては、例えば、銅（Cu）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）およびパラジウム（Pd）からなる群から選ばれる 1 種の金属（金属単体）や、この群から選ばれる 2 種以上の金属元素を含む合金等が挙げられる。

【0033】

集電体 1 の形状は、特に限定されず、例えば、板状、箔状、網状等をなすものが挙げられる。また、集電体 1 における電極複合体 4 との接合面は、平滑なものであってもよく、凹凸が形成されていてもよいが、電極複合体 4 との接触面積が最大となるように形成されるのが好ましい。

20

【0034】

活物質成形体 2 は、形成材料として活物質を含有する粒子状の活物質粒子 21 を含み、複数の活物質粒子 21 の各々が 3 次元的に連結して形成された多孔質の成形体である。

【0035】

多孔質の成形体である活物質成形体 2 は複数の細孔を有する。当該複数の細孔における空孔が活物質成形体 2 の空隙である。活物質成形体 2 の内部で互いに網目状に連通した部分が連通孔を形成する。この連通孔に第 1 の固体電解質層 3 が入り込むことにより、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 との間で広い接触面積を確保することができる。また、第 2 の固体電解質層 5 は、第 1 の固体電解質層 3 によって埋めきれなかった空隙をさらに埋めるように設けられている。これにより、活物質粒子 21 と粒状体 31 との隙間を第 2 の固体電解質層 5 で埋め、その間の電荷移動度を高めることに寄与する。その結果、リチウム二次電池 100 では充放電サイクルの安定化が図られる。

30

【0036】

活物質粒子 21 は、活物質形成材料の種類を適宜選択することにより、集電体 1 は、正極にも負極にもなり得る。

【0037】

集電体 1 を正極とする場合、活物質粒子 21 の形成材料には、例えば、正極活物質として公知のリチウム複酸化物を好ましく用いることができる。

40

【0038】

なお、本明細書において「リチウム複酸化物」とは、リチウムを必ず含み、かつ全体として 2 種以上の金属イオンを含む酸化物であって、オキソ酸イオンの存在が認められないものを言う。

【0039】

このようなりチウム複酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ 、 $\text{LiFeF}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等が挙げられる。また、本明細書においては、これらのリチウム複酸化物の結晶内の一部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、

50

カルコゲナイド、ハロゲン等で置換された固溶体もリチウム複酸化物に含むものとし、これら固溶体も正極活物質として用いることができる。

【0040】

このうち、リチウム複酸化物としては  $\text{LiCoO}_2$  が好ましく用いられる。この活物質は、構成元素としてホウ素を含有する結晶質の第2の無機固体電解質との間で、電荷移動をより円滑に行い得る。このため、この活物質を含むリチウム二次電池100は、より安定した充放電サイクルを実現し得るものとなる。

【0041】

一方、集電体1を負極とする場合、活物質成形体2の形成材料には、例えば、負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等のリチウム複酸化物を用いることができる。

10

【0042】

このようなりチウム複酸化物を含むことで、活物質粒子21は、複数の活物質粒子21同士で電子の受け渡しを行い、活物質粒子21と第1の固体電解質層3との間でリチウムイオンの受け渡しを行い、活物質成形体2としての機能を良好に発揮する。

【0043】

活物質粒子21の平均粒径は、300nm以上5 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、450nm以上3 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、500nm以上1 $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。このような平均粒径の活物質を用いると、得られる活物質成形体2の空隙率を、好ましい範囲内に設定することができる。これにより、活物質成形体2の細孔内の表面積を広げ、かつ活物質成形体2と第1の固体電解質層3との接触面積を広げやすくなり、積層体10を用いたリチウム電池を高容量にしやすいとなる。

20

【0044】

ここで、空隙率は、例えば、(1)活物質成形体2の外形寸法から得られる、細孔を含めた活物質成形体2の体積(見かけ体積)と、(2)活物質成形体2の質量と、(3)活物質成形体2を構成する活物質の密度とから下記の式(I)に基づいて測定することができる。

【0045】

【数1】

$$\text{空隙率(\%)} = \left( 1 - \frac{\text{活物質成形体の質量}}{(\text{見かけ体積}) \times (\text{活物質の密度})} \right) \times 100 \quad \dots (I)$$

30

【0046】

空隙率が10%以上50%以下であることが好ましく、30%以上50%以下であることがより好ましい。活物質成形体2がこのような空隙率を有することにより、活物質成形体2の細孔内の表面積を広げ、かつ活物質成形体2と第1の固体電解質層3との接触面積を広げやすくなり、積層体10を用いたリチウム電池を高容量にしやすいとなる。

【0047】

40

活物質粒子21の平均粒径が上記下限値未満であると、第1の固体電解質層3の形成材料の種類によっては、形成される活物質成形体の細孔の半径が数十nmの微小なものになり易く、細孔の内部に第1の無機固体電解質の前駆体を含む液状材料を浸入させることが困難となり、その結果、細孔の内部の表面に接する第1の固体電解質層3を形成しにくくなるおそれがある。

【0048】

また、活物質粒子21の平均粒径が上記上限値を超えると、形成される活物質成形体2の単位質量当たりの表面積である比表面積が小さくなり、活物質成形体2と第1の固体電解質層3との接触面積が小さくなるおそれがある。そのため、リチウム二次電池100において、十分な出力が得られなくなるおそれがある。また、活物質粒子21の内部から第

50

1の固体電解質層3までのイオン拡散距離が長くなるため、活物質粒子21において中心付近のリチウム複酸化物は電池の機能に寄与しにくくなるおそれがある。

【0049】

なお、活物質粒子21の平均粒径は、例えば、活物質粒子21をn-オクタノールに0.1質量%以上10質量%以下の範囲の濃度となるように分散させた後、光散乱式粒度分布測定装置(日機装社製、ナノトラックUPA-EX250)を用いて、メジアン径を求めることにより測定することができる。

【0050】

また、詳しくは後述するが、活物質成形体2の空隙率は、活物質成形体2を形成する工程において、粒子状の有機物で構成される造孔材を用いることで制御可能である。

10

【0051】

第1の固体電解質層3は、第1の無機固体電解質を形成材料(構成材料)とし、活物質成形体2の細孔(空隙)内を含む活物質成形体2の表面に接して設けられている。

【0052】

第1の無機固体電解質としては、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiI} - \text{CaI}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{CaO}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N} - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{N} - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_6\text{NBr}_3$ 、 $\text{LiSO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiMoO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4 - \text{Li}_4\text{ZrO}_4$ 等の酸化物、硫化物、ハロゲン化物、窒化物が挙げられる。なお、第1の無機固体電解質は、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、本明細書においては、これらの組成物の一部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、カルコゲナイド、ハロゲン等で置換された固溶体も、第1の無機固体電解質として用いることができる。

20

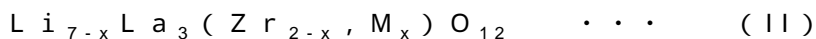
【0053】

また、第1の無機固体電解質としては、特に、上述した物質のうち、構成元素としてホウ素を含んでいないものが好ましく用いられ、構成元素としてLaおよびZrを含むリチウム複酸化物がより好ましく用いられる。

30

具体的には、下記式(II)で表されるリチウム複酸化物が挙げられる。

【0054】



[式中、Mは、Nb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのうち少なくとも1種を表し、Xは0以上2以下の実数を表す。]

【0055】

また、上記式のMは、特に、Nb(ニオブ)およびTa(タンタル)のうちのも1種であることが好ましい。これにより、得られる第1の無機固体電解質のリチウムイオン伝導性をより高めることができ、かつ、第1の無機固体電解質の機械的強度をより高めることができる。

40

【0056】

また、上記式のX、すなわち、金属Mの置換率は、1以上2以下であるのが好ましく、1.4以上2以下であるのがより好ましい。前記Xが小さ過ぎると、金属Mの種類等によっては、第1の無機固体電解質において、前述した機能を十分に発揮させることができないおそれがある。

【0057】

また、上記式で表されるリチウム複酸化物は、立方晶または正方晶のいずれの結晶構造

50



を有するものであってもよいが、立方晶のガーネット型結晶構造を有することが好ましい。これにより、第1の無機固体電解質のイオン導電率のさらなる向上が図られる。

また、より具体的には、 $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{12}$ が特に好ましく用いられる。

【0058】

このような第1の無機固体電解質は、構成元素としてホウ素を含む第2の無機固体電解質と併存したときに、第2の無機固体電解質と意図しない反応を生じるおそれが少ないものである。このため、上記のような第1の無機固体電解質を用いることにより、活物質成形体2と第1の固体電解質層3との間の電荷移動度をより高めることができる。

【0059】

この第1の固体電解質層3の構成材料である第1の無機固体電解質は、第1の無機固体電解質の前駆体を焼成(加熱)することにより生成される。この焼成の際に、生成された第1の無機固体電解質は、その一次粒子が造粒されることで形成された二次粒子からなる粒状体31を構成する。そのため、第1の固体電解質層3は、活物質成形体2の空隙内を含む活物質成形体2の表面に接して設けられるが、かかる粒状体31の集合体で構成されることから、第1の固体電解質層3も、活物質成形体2と同様に、多孔質体で構成される。

10

【0060】

第1の固体電解質層3のイオン伝導率は、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。第1の固体電解質層3がこのようなイオン伝導率を有することにより、活物質成形体2の表面から離れた位置の第1の固体電解質層3に含まれるイオンも、活物質成形体2の表面に達し、活物質成形体2における電池反応に寄与することが可能となる。そのため、活物質成形体2における活物質の利用率が向上し、容量を大きくすることができる。このとき、イオン伝導率が上記下限値未満であると、第1の固体電解質層3の種類によっては、活物質成形体2において対極と対する面の表層近辺の活物質しか電池反応に寄与せず、容量が低下するおそれがある。

20

【0061】

なお、「第1の固体電解質層3のイオン伝導率」とは、第1の固体電解質層3を構成する上述の無機固体電解質自身の伝導率である「バルク伝導率」と、無機固体電解質が結晶質である場合における結晶の粒子間の伝導率である「粒界イオン伝導率」と、の総和である「総イオン伝導率」のことを言う。

30

【0062】

なお、第1の固体電解質層3のイオン伝導率は、例えば、固体電解質粉末を624 MPaで錠剤型にプレス成形したものを大気雰囲気下700℃で8時間焼結し、次いで、スパッタリングにより、プレス成形体の両面に、直径0.5 cm、厚み100 nmのプラチナ電極を形成して被検体とし、その後、交流インピーダンス法によって測定される。測定装置には、例えば、インピーダンスアナライザ(ソーラトロン社製、型番SI1260)を用いる。

【0063】

第2の固体電解質層5は、第2の無機固体電解質を形成材料(構成材料)とし、第1の固体電解質層3と同様、活物質成形体2の細孔(空隙)内を含む活物質成形体2の表面に接して設けられている。

40

【0064】

第2の無機固体電解質は、リチウムイオンを伝導し得る固体電解質である。また、第2の無機固体電解質は、第1の無機固体電解質とは組成が異なっており、かつ、構成元素としてホウ素を含有する無機の固体電解質(以下、省略して「ホウ素含有電解質」ともいう。)である。このような第2の無機固体電解質は、SiO系に比べて水分の影響を受け難いので、第2の固体電解質層5の長期安定性をより高めることができる。すなわち、水分が浸入すると、第1の固体電解質層3ではリチウムイオンの伝導パスに欠陥が生じてしまい、伝導率が低下してしまうが、第2の固体電解質層5が形成されることによって、かかる欠陥の生成が抑制される。その結果、充放電サイクルの安定化が図られ、より信頼性の

50

高いリチウム二次電池 100 が得られる。

【0065】

第2の無機固体電解質としては、前述したように、ホウ素含有電解質が挙げられる。具体的には、 $Li_{2+x}B_xC_{1-x}O_3$  (Xは、0超1未満の実数を表す。)のような構成元素としてホウ素を含むリチウム複酸化物が用いられるが、好ましくは $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ が用いられる。これらの第2の無機固体電解質は、特に結晶質である場合に、水分の影響を受け難く、かつ、比較的高い電荷移動度を有するものである。このため、このような第2の無機固体電解質を用いることにより、電極複合体4におけるイオン伝導性が補強され、長期にわたって信頼性が高いだけでなく、充放電サイクルのさらなる安定化が図られたりリチウム二次電池100が得られる。

10

【0066】

また、第2の無機固体電解質は、結晶質の固体電解質である。このような第2の無機固体電解質を含む第2の固体電解質層5では、第2の無機固体電解質が結晶質であることにより、材料固有の電荷移動度が十分に引き出される。このため、活物質成形体2の空隙内において第1の固体電解質層3が欠損していることに伴う電荷移動の低減を、第2の固体電解質層5によって十分に補うことができる。これにより、リチウム二次電池100の高容量化および高出力化を図ることができる。

【0067】

なお、上記の観点から、第2の無機固体電解質には、熔融され、固化された際に結晶化し得る組成のものが選択される。

20

【0068】

また、本明細書における結晶質とは、単結晶および多結晶の双方を含む。

また、第2の無機固体電解質が結晶質であるか否かは、例えばX線回折(XRD)を利用した結晶構造解析において、結晶に由来するピークが認められるか否かによって特定することが可能である。

【0069】

また、第2の固体電解質層5は、必要に応じて、その他の固体電解質、例えば、構成元素としてケイ素を含有する無機の固体電解質(以下、省略して「ケイ素含有電解質」ともいう。)をさらに含んでもよい。具体的には、構成元素としてケイ素を含むリチウム複酸化物が挙げられ、好ましくは $Li_2SiO_3$ および $Li_6SiO_5$ のいずれか一方または双方が用いられる。

30

【0070】

この場合、第2の固体電解質層5においては、ケイ素含有電解質が、ホウ素含有電解質よりも少ない含有率で含まれる。これにより、前述したホウ素含有電解質が奏する効果が、必要かつ十分に発揮されることとなる。

【0071】

形成される第2の固体電解質層5が含む結晶の平均粒径は、活物質成形体2の細孔のサイズによっても変動するため、特に限定されないが、 $5\mu m$ 以上 $200\mu m$ 以下であるのが好ましく、 $10\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であるのがより好ましい。結晶の平均粒径を上記範囲内にすることにより、第2の固体電解質層5では、第2の無機固体電解質が材料固有の電荷移動度を発揮することになる。このため、活物質成形体2の空隙内を第2の固体電解質層5で埋めることによって、リチウム二次電池100の高容量化および高出力化をより確実に図ることができる。

40

【0072】

なお、結晶の平均粒径は、例えば、電極複合体4の断面を電子顕微鏡等で観察し、第2の無機固体電解質の結晶の断面における最大長さを粒径として求めるとともに、10個以上の粒径を平均することによって求められる。

【0073】

また、第2の固体電解質層5の含浸量は、細孔の容積に応じて決まるものの、一例としては、第1の固体電解質層3の20体積%以上であるのが好ましく、30体積%以上であ

50

るのがより好ましい。第2の固体電解質層5の体積と第1の固体電解質層3の体積との比が上記範囲内であることにより、第1の固体電解質層3がもたらす作用と、第2の固体電解質層5がもたらす効果とのバランスが最適化される。その結果、充放電サイクルのさらなる安定化を図りつつ、リチウム二次電池100のさらなる高容量化および高出力化を図ることができる。

【0074】

なお、積層体10には、活物質同士をつなぎ合わせるバインダーや、活物質成形体2の導電性を担保するための導電助剤などの有機物が含まれていてもよいが、本実施形態では、活物質成形体2を成形する際に、バインダーや導電助剤等を用いることなく成形されており、ほぼ無機物のみで構成されている。具体的には、本実施形態においては、電極複合体4を400で30分加熱したときの質量減少率が、5質量%以下となっている。また、質量減少率は、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、質量減少が観測されない、または誤差範囲であることが特に好ましい。電極複合体4がこのような質量減少率を有するため、電極複合体4には、所定の加熱条件で蒸発する溶媒や吸着水等の物質や、所定の加熱条件で燃焼または酸化されて気化する有機物が、構成全体に対して5質量%以下しか含まれないこととなる。

10

【0075】

なお、電極複合体4の質量減少率は、示差熱-熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用い、電極複合体4を所定の加熱条件で加熱することで、所定の加熱条件による加熱後の電極複合体4の質量を測定し、加熱前の質量と加熱後の質量との比から算出することができる。

20

【0076】

また、本実施形態の積層体10では、活物質成形体2において、複数の細孔が内部で網目状に連通する連通孔を構成しており、活物質成形体2の固体部分も網目構造を形成している。例えば、正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ は、結晶の電子伝導性に異方性があることが知られている。そのため、 $\text{LiCoO}_2$ を形成材料として活物質成形体を形成しようとすると、細孔を機械加工で形成するような、特定の方向に細孔が延在して設けられているような構成では、結晶の電子伝導性を示す方向によっては、内部で電子伝導しにくいことが考えられる。しかしながら、活物質成形体2のように細孔が網目状に連通し、活物質成形体2の固体部分が網目構造を有していると、結晶の電子伝導性またはイオン伝導性の異方性によらず、電気化学的に滑らかな連続表面を形成することができる。そのため、用いる活物質の種類によらず、良好な電子伝導を担保することができる。

30

【0077】

また、本実施形態の積層体10においては、電極複合体4が上述のような構成であるため、電極複合体4に含まれるバインダーや導電助剤の添加量を抑制することができ、バインダーや導電助剤を用いる場合と比べて、積層体10の単位体積あたりの容量密度が向上する。

【0078】

また、本実施形態の積層体10(電極複合体4)においては、多孔質の活物質成形体2の細孔内の表面にも第1の固体電解質層3が接している。そのため、活物質成形体2が多孔質体ではない場合や、細孔内において第1の固体電解質層3が形成されていない場合と比べ、活物質成形体2と第1の固体電解質層3との接触面積が大きくなり、界面インピーダンスを低減させることができる。したがって、活物質成形体2と第1の固体電解質層3との界面において良好な電荷移動が可能となる。

40

【0079】

これらのことから、積層体10を有するリチウム二次電池100は、積層体10を有さない他のリチウム二次電池に比較して、単位体積あたりの容量が向上しており、かつ高出力となっている。

【0080】

また、本実施形態の積層体10においては、多孔質の活物質成形体2の細孔内のうち、

50

第1の固体電解質層3では埋めきれなかった空隙の少なくとも一部が、第2の固体電解質層5によって埋められている。このため、第2の固体電解質層5によって、活物質成形体2と第1の固体電解質層3との間の電荷移動を補強するとともに、第1の固体電解質層3における電荷移動も補強することができる。その結果、リチウム二次電池100のさらなる高容量化および高出力化を図ることができる。

【0081】

特に、第2の固体電解質層5に含まれる第2の無機固体電解質は、水分の影響を受け難いものであり、かつ、結晶質に由来する優れた電荷移動度を有する。このため、電極複合体4では、長期にわたって高い電荷移動度が維持され、リチウム二次電池100の長期信頼性を確保することができる。

10

【0082】

また、このような活物質成形体2と第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5とを有する電極複合体4は、一面4aで、活物質成形体2と第1の固体電解質層3とが露出し、他面4bで、第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5のいずれか一方または双方が露出し、この状態で、一面4aに集電体1が接合され、他面4bに電極20が接合されている。かかる構成とすることで、リチウム二次電池100において、電極20と集電体1とが活物質成形体2を介して接続されるのを防止すること、すなわち短絡を防止することができる。したがって、第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5は、リチウム二次電池100における短絡の発生を防止する短絡防止層としての機能をも発揮する。

20

【0083】

電極20は、電極複合体4の集電体1とは反対側の他面4bに、活物質成形体2に接することなく第1の固体電解質層3または第2の固体電解質層5に接して設けられている。

【0084】

この電極20は、活物質成形体2が正極活物質で構成される場合、負極として機能し、活物質成形体2が負極活物質で構成される場合、正極として機能する。

【0085】

この電極20の形成材料(構成材料)としては、電極20が負極の場合、例えば、リチウム(Li)が挙げられ、電極20が正極の場合、例えば、アルミニウム(Al)が挙げられる。

30

【0086】

電極20の厚さは、特に限定されないが、例えば、1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下であることが好ましく、20 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

【0087】

次に、図1に示す、第1実施形態のリチウム二次電池100の製造方法(本発明の電極複合体の製造方法)について説明する。

図2~8は、図1に示すリチウム二次電池の製造方法を説明するための図である。

【0088】

[1] まず、活物質成形体2を製造する2つの方法について説明する。

[1-1] 図2は、活物質成形体2を製造する第1の方法を説明するための図である。

40

【0089】

第1の方法では、まず、複数の粒子状をなす活物質粒子21を加熱することで、これらを3次的に連結させて、多孔質体からなる活物質成形体2を得る。

【0090】

この活物質成形体2は、例えば、図2に示すように、形成すべき活物質成形体2の形状に対応した空間を備える成形型Fを用いて複数の活物質粒子21の混合物を圧縮して成形し(図2(a)参照)、その後、得られた圧縮成形物を熱処理することにより得ることができる(図2(b)参照)。

【0091】

50

この熱処理は、850 以上であって、用いるリチウム複酸化物の融点未満の処理温度で行うことが好ましい。これにより、活物質粒子21同士を焼結させて一体化された成形体を確実に得ることができる。このような温度範囲で熱処理を行うことにより、導電助剤を添加しなくても、得られる活物質成形体2の抵抗率を好ましくは700 /m以下とすることができる。これにより、得られるリチウム二次電池100は、十分な出力を備えるものとなる。

【0092】

このとき、処理温度が850 未満であると、用いるリチウム複酸化物の種類によっては、十分に焼結が進行しないばかりか、活物質の結晶内の電子伝導性自体が低下するため、得られるリチウム二次電池100に、所望の出力が得られなくなるおそれがある。

10

【0093】

また、処理温度がリチウム複酸化物の融点を上回ると、リチウム複酸化物の結晶内からリチウムイオンが過剰に揮発し、リチウム複酸化物の電子伝導性が低下することに起因して、得られる電極複合体4の容量が低下するおそれがある。

【0094】

したがって、適切な出力と容量を得るためには上記処理温度が850 以上リチウム複酸化物の融点未満であることが好ましく、875 以上1000 以下であることがより好ましく、900 以上920 以下であることがさらに好ましい。

【0095】

また、本工程の熱処理は、5分以上36時間以下行うことが好ましく、4時間以上14時間以下行うことがより好ましい。

20

【0096】

上記のような熱処理を施すことで、活物質粒子21内の粒界の成長や、活物質粒子21間の焼結が進行するため、得られる活物質成形体2が形状を保持しやすくなり、活物質成形体2のバインダーの添加量を低減することができる。また、焼結により活物質粒子21間に結合が形成され、活物質粒子21間の電子の移動経路が形成されるため、導電助剤の添加量も抑制できる。

【0097】

なお、活物質粒子21の形成材料としては、 $LiCoO_2$ を好適に用いることができる。これにより、前記効果をより顕著に発揮させることができる。すなわち、活物質粒子21同士を焼結させて一体化された活物質成形体2をより確実に得ることができる。

30

【0098】

また、得られる活物質成形体2は、活物質成形体2が有する複数の細孔が、活物質成形体2の内部で互いに網目状に連通した連通孔で構成されたものとなる。

【0099】

また、活物質粒子21の形成に用いる形成材料には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)やポリビニルアルコール(PVA)などの有機高分子化合物をバインダーとして添加してもよい。これらのバインダーは、本工程の熱処理において、燃焼または酸化され、量が低減する。

【0100】

また、用いる形成材料には、圧粉成形時に細孔の鑄型として高分子や炭素粉末を形成材料とする粒子状の造孔材を添加することが好ましい。これらの造孔材が混入することにより、活物質成形体2の空隙率を制御することが容易となる。このような造孔材は、熱処理時に燃焼や酸化により分解除去され、得られる活物質成形体2では量が低減する。

40

【0101】

造孔材の平均粒径は、好ましくは0.5  $\mu m$ 以上10  $\mu m$ 以下である。

さらに、造孔材は、潮解性を有する物質を形成材料とする粒子(第1粒子)を含むことが好ましい。第1粒子が潮解することにより第1粒子の周囲に生じる水が、粒子状のリチウム複酸化物をつなぎ合わせるバインダーとして機能するため、粒子状のリチウム複酸化物を圧縮成形して熱処理するまでの間、形状を維持することが可能となる。そのため、他

50

のバインダーを添加することなく、またはバインダーの添加量を低減させながら活物質成形体を得ることができ、容易に高容量な電極複合体とすることができる。

【0102】

このような第1粒子としては、ポリアクリル酸を形成材料とする粒子を挙げることができる。

【0103】

また、造孔材は、潮解性を有さない物質を形成材料とする粒子(第2粒子)をさらに含むことが好ましい。このような第2粒子を含む造孔材は、取り扱いが容易となる。また、造孔材が潮解性を有すると、造孔材の周囲の水分量に応じて、活物質成形体の空隙率が所望の設定値から乖離することがあるが、造孔材として潮解しない第2粒子を同時に含むことで、空隙率の乖離を抑制することが可能となる。

10

以上のような第1の方法により、活物質成形体2を得ることができる。

【0104】

[1-2] 次に、活物質成形体2を製造する第2の方法について説明する。活物質成形体2は、上述したように、活物質粒子21を圧縮して成形した後、加熱することで得る方法の他、活物質粒子21を含有するスラリーを加熱する方法を用いて得るようにしてもよい。

【0105】

図3は、活物質成形体2を製造する第2の方法を説明するための図である。

第2の方法は、活物質粒子21を含有するスラリーを調製する調製工程と、スラリーを加熱して活物質成形体2を得る乾燥工程と、を有する。以下、これらの工程について説明する。

20

【0106】

まず、溶媒中にバインダーを溶解させ、そこに活物質粒子21を分散させスラリー26を調製する。なお、スラリー26中には、オレイルアミンのような分散剤が含まれていてもよい。

【0107】

その後、凹部F25を備える底部F21と蓋部F22とを有する成形型F2を用意し、底部F21の凹部F25に、スラリー26を滴下した後、底部F21を蓋部F22で蓋をする(図3参照。)

30

【0108】

スラリー26中における活物質粒子21の合計の含有量は、10質量%以上60質量%以下であるのが好ましく、30質量%以上50質量%以下であるのがより好ましい。これにより、後述するように、好ましい空隙率を有する活物質成形体2が得られることとなる。

【0109】

さらに、バインダーとしては、特に限定されないが、ポリカーボネートの他、セルロース系バインダー、アクリル系バインダー、ポリビニルアルコール系バインダー、ポリビニルブチラル系バインダー等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0110】

また、溶媒としては、特に限定されないが、例えば、非プロトン性の溶媒であることが好ましい。これにより、溶媒との接触による活物質粒子21の劣化を低減することができる。

【0111】

このような非プロトン性溶媒としては、具体的には、例えば、ブタノール、エタノール、プロパノール、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン等が挙げられ、この単溶媒または混合溶媒を溶媒として使用することができる。

【0112】

次に、活物質粒子21を含有するスラリー26を加熱することにより、スラリー26を

50

乾燥させるとともに、スラリー 26 中に含まれる活物質粒子 21 同士を焼結させることで、活物質成形体 2 を得る。

【0113】

また、スラリー 26 を加熱する際の加熱温度は、前述した圧縮成形物を熱処理する際の条件と同様に設定される。

【0114】

さらに、このスラリー 26 の加熱は、段階的に温度条件が上昇する多段階で行うことが好ましく、具体的には、室温で乾燥させた後、室温から 300 まで 2 時間、350 まで 0.5 時間、1000 まで 2 時間を掛けて昇温させ、その後、凹部 F25 を蓋部 F22 で蓋をし、1000、8 時間で焼成することが好ましい。このような条件で昇温する

10

ことで、溶媒中に含まれるバインダーを確実に焼き飛ばすことができる。

以上のような第 2 の方法によっても、活物質成形体 2 を得ることができる。

【0115】

[2] 次に、活物質成形体 2 に対して、第 1 の固体電解質層 3 および第 2 の固体電解質層 5 を含浸させ、電極複合体 4 を製造する 2 つの方法について説明する。

【0116】

[2-1] 図 4、5 は、それぞれ電極複合体 4 を製造する第 1 の方法を説明するための図である。

【0117】

第 1 の方法では、まず、図 4 に示すように、活物質成形体 2 の細孔の内部を含む活物質成形体 2 の表面に、第 1 の無機固体電解質の前駆体を含む液状体 3X を塗布して含浸させ（図 4 (a) 参照）、その後、焼成することで前駆体を第 1 の無機固体電解質に転化させて、第 1 の固体電解質層 3 を形成する（図 4 (b) 参照）。

20

【0118】

液状体 3X は、前駆体の他に、前駆体を可溶性溶媒を含んでもよい。液状体 3X が溶媒を含む場合には、例えばディスペンサー D 等により液状体 3X を塗布した後、焼成の前に、適宜溶媒を除去するとよい。溶媒の除去には、加熱、減圧、送風など通常知られた方法の 1 種、または 2 種以上を組み合わせた方法を採用することができる。

【0119】

このように、流動性を有する液状体 3X を塗布して第 1 の固体電解質層 3 を形成することから、微細な活物質成形体 2 の細孔の内部表面にも第 1 の固体電解質層 3 が形成される。そのため、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 との接触面積を拡大しやすく、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 との界面の電流密度が低減される。その結果、リチウム二次電池 100 の高出力化が図られる。

30

【0120】

また、第 1 の無機固体電解質は、後述するように第 1 の無機固体電解質の前駆体を焼成（加熱）することにより生成され、この焼成の際に、生成された第 1 の無機固体電解質の少なくとも一部は、その一次粒子が造粒することで形成された二次粒子からなる粒状体 31 を形成する。したがって、第 1 の固体電解質層 3 の少なくとも一部は、微細な活物質成形体 2 の細孔（空隙）の内部にも形成されるが、かかる粒状体 31 の集合体として設けられる。そのため、第 1 の固体電解質層 3 の少なくとも一部も、活物質成形体 2 と同様に、多孔質体として形成される。よって、活物質成形体 2 の空隙内を充填するように第 1 の固体電解質層 3 が形成されるが、この充填によっても、前記空隙の一部が残存することがある。

40

【0121】

第 1 の無機固体電解質の前駆体としては、例えば、以下の (A)、(B) および (C) が挙げられる。

【0122】

(A) 第 1 の無機固体電解質が有する金属原子を第 1 の無機固体電解質の組成式に従った割合で含み、酸化により第 1 の無機固体電解質となる塩を有する組成物

50

## 【 0 1 2 3 】

( B ) 第 1 の無機固体電解質が有する金属原子を第 1 の無機固体電解質の組成式に従った割合で含む金属アルコキシドを有する組成物

## 【 0 1 2 4 】

( C ) 第 1 の無機固体電解質の微粒子、または第 1 の無機固体電解質が有する金属原子を第 1 の無機固体電解質の組成式に従った割合で含む微粒子ゾルを溶媒、または ( A ) もしくは ( B ) に分散させた分散液

## 【 0 1 2 5 】

なお、( A ) に含まれる塩には、金属錯体を含む。また、( B ) は、いわゆるゾルゲル法を用いて第 1 の無機固体電解質を形成する場合の前駆体である。( A ) および ( B ) では、前駆体の反応によって粒状体 3 1 が生成され、また、( C ) では、分散媒が除去されることによって粒状体 3 1 が生成される。

10

## 【 0 1 2 6 】

第 1 の無機固体電解質の前駆体の焼成は、大気雰囲気下、上述した活物質成形体 2 を得るための熱処理よりも低い温度で行う。具体的には、焼成温度は、300 以上 800 以下の温度範囲で行うとよい。焼成により前駆体から第 1 の無機固体電解質が生成され、第 1 の固体電解質層 3 が形成される。

## 【 0 1 2 7 】

このような温度範囲で焼成することにより、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 との界面において、それぞれを構成する元素の相互拡散による固相反応が生じるのを抑制して、電気化学的に不活性な副生物が生成することを抑制することができる。また、第 1 の無機固体電解質の結晶性が向上し、第 1 の固体電解質層 3 のイオン電導性を向上させることができる。加えて、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 との界面において、焼結する部分が生じ、界面における電荷移動が容易となる。これにより、電極複合体 4 を用いたリチウム電池の容量や出力が向上する。

20

## 【 0 1 2 8 】

なお、焼成は、1度の熱処理で行うこととしてもよく、前駆体を前記多孔質体の表面に被着させる第 1 の熱処理と、第 1 の熱処理の処理温度以上 800 以下の温度条件で加熱する第 2 の熱処理と、に分けて行うこととしてもよい。このような段階的な熱処理で焼成を行うことにより、第 1 の固体電解質層 3 を所望の位置に容易に形成することができる。

30

## 【 0 1 2 9 】

次に、図 5 ( a ) に示すように、活物質成形体 2 および第 1 の固体電解質層 3 の表面に、第 2 の無機固体電解質の粉体 5 X ( 固形物 ) を供給する。

## 【 0 1 3 0 】

粉体 5 X は、粉体としての流動性のある状態で供給されてもよく、シート状やブロック状等の形状に固められた状態 ( 例えば、角砂糖様の状態 ) で供給されてもよい。

## 【 0 1 3 1 】

また、粉体 5 X が供給されるのは、活物質成形体 2 および第 1 の固体電解質層 3 に接触する位置であれば特に限定されず、上面であっても、側面であっても、表面全体であってもよい。

40

## 【 0 1 3 2 】

また、粉体 5 X の平均粒径は、特に限定されないが、0.5  $\mu\text{m}$  以上 500  $\mu\text{m}$  以下であるのが好ましく、1  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下であるのがより好ましい。粉体 5 X の平均粒径を上記範囲内に設定することにより、粉体 5 X を加熱したときに、粉体 5 X 全体を短時間で均一に熔融することができる。このため、熔融物を活物質成形体 2 の細孔内のより隅々にまで含浸させることができる。

## 【 0 1 3 3 】

なお、粉体 5 X の平均粒径は、例えば、レーザー回折法により求めた粒度分布において、質量基準で小径側から 50 % における粒径として求められる。

## 【 0 1 3 4 】

50



次に、粉体 5 X を加熱する。これにより、粉体 5 X が溶融し、第 2 の無機固体電解質の溶融物が生成される。この第 2 の無機固体電解質の溶融物は、活物質成形体 2 の細孔内であって、第 1 の固体電解質層 3 によって埋められていない空隙内に含浸させる。すなわち、第 2 の無機固体電解質の溶融物は、液状を呈しているため、液体特有の優れた流動性を有する。このため、狭い空隙内にも効率よく溶融物を含浸させることができる。そして、後述するようにして、空隙内に含浸させた溶融物を固化させることにより、活物質成形体 2 の細孔内に対してより高い充填率で充填された第 2 の固体電解質層 5 が得られる。その結果、リチウム二次電池 100 の高容量化および高出力化を図ることができる。

【0135】

また、この方法では、粉体 5 X の溶融物を含浸させるため、例えば粉体 5 X を分散媒等に分散してなる分散液を含浸させる方法に比べて、固化させる際の体積減少を最小限に抑えることができる。換言すれば、分散媒のような除去すべきものを含まないため、その分、固化の際の体積減少が抑えられる。これにより、第 2 の固体電解質層 5 は、活物質成形体 2 の細孔内をより隙間なく埋めることができ、より安定した充放電サイクルの実現に寄与することができる。

10

【0136】

粉体 5 X の加熱温度は、第 2 の無機固体電解質の融点以上であればよいが、好ましくは 800 未満とされる。これにより、第 1 の固体電解質層 3 と第 2 の固体電解質層 5 との間で相互拡散が発生してしまうのを抑制することができる。その結果、第 1 の固体電解質層 3 および第 2 の固体電解質層 5 の特性が劣化するのを抑制することができる。なお、粉体 5 X の加熱温度の一例としては、650 以上 750 以下が挙げられる。

20

【0137】

また、粉体 5 X の加熱時間は、粉体 5 X が全て溶融し得る時間であれば特に限定されないものの、一例として、好ましくは 1 分以上 2 時間以下程度とされ、より好ましくは 3 分以上 1 時間以下程度とされる。

【0138】

次に、粉体 5 X の溶融物を固化させる。これにより、溶融物は、活物質成形体 2 の細孔内で固体になるとともに結晶化する。その結果、結晶質の第 2 の固体電解質層 5 が形成される（図 5 (b) 参照）。

【0139】

溶融物の固化は、溶融物を放置する方法（自然放熱）で行ってもよく、溶融物について強制的に放熱させる方法で行ってもよい。ただし、急速に冷却すると、冷却速度によっては大きな熱衝撃が加わるおそれがあるため、徐冷によって固化させるのが好ましい。

30

【0140】

なお、放熱速度を大きくすることにより、形成される第 2 の固体電解質層 5 が含む結晶の粒径を相対的に小さくすることができ、一方、放熱速度を小さくすることにより、形成される結晶の粒径を相対的に大きくすることができる。したがって、放熱速度を適宜変更することにより、第 2 の固体電解質層 5 に含まれる結晶の粒径を調整することができる。

【0141】

以上のようにして、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 と第 2 の固体電解質層 5 とを有する電極複合体 4 が得られる。

40

【0142】

[2-2] 図 6 は、電極複合体 4 を製造する第 2 の方法を説明するための図である。なお、以下の説明では、第 1 の方法との相違点を中心に説明し、同様の事項についてはその説明を省略する。

【0143】

第 2 の方法では、まず、図 6 (a) に示すように、活物質成形体 2 の表面に、第 1 の無機固体電解質の粉体 3 Y (固形物) および第 2 の無機固体電解質の粉体 5 X (固形物) を供給する。

【0144】

50

粉体 3 Y および粉体 5 X は、それぞれ、粉体としての流動性のある状態で供給されてもよく、シート状やブロック状等の形状に固められた状態で供給されてもよい。

【0145】

また、粉体 3 Y および粉体 5 X が供給されるのは、活物質成形体 2 に接触する位置であれば特に限定されず、上面であっても、側面であっても、表面全体であってもよい。

【0146】

次に、粉体 5 X を加熱する。これにより、粉体 5 X が溶融し、第 2 の無機固体電解質の溶融物が生成される。この第 2 の無機固体電解質の溶融物は、活物質成形体 2 の細孔内に含浸される。すなわち、第 2 の無機固体電解質の溶融物は、液状を呈しているため、液体特有の優れた流動性を有する。このため、狭い細孔内にも効率よく溶融物を含浸させることができる。そして、後述するようにして、細孔内に含浸させた溶融物を固化させることにより、活物質成形体 2 の細孔内に対してより高い充填率で充填された第 2 の固体電解質層 5 が得られる。

10

【0147】

一方、第 2 の方法では、第 2 の無機固体電解質として、第 1 の無機固体電解質よりも融点が高いものを選択する。このような第 2 の無機固体電解質を選択することにより、粉体 5 X を加熱して溶融させるとき、その加熱温度を適宜設定することによって、粉体 3 Y が溶融してしまうのを防止することができる。

【0148】

したがって、粉体 5 X の加熱温度は、第 2 の無機固体電解質の融点以上であり、かつ、第 1 の無機固体電解質の融点未満とされる。

20

【0149】

なお、第 2 の無機固体電解質は、前述したように、構成元素としてホウ素を含有する無機の固体電解質である。全体の組成によっても若干異なるものの、構成元素としてホウ素を含有することにより、固体電解質の融点を下げることができる。したがって、本実施形態では、第 2 の無機固体電解質としてホウ素含有電解質を用いることにより、第 2 の無機固体電解質の融点を、第 1 の無機固体電解質の融点よりも低くすることが容易になる。換言すれば、ホウ素含有電解質を用いることにより、リチウムイオン伝導性や絶縁性といった固体電解質としての特性を犠牲にすることなく、第 1 の無機固体電解質よりも融点の低い第 2 の無機固体電解質を実現することができるので、電極複合体 4 における電荷移動度を維持しつつ、電解質の充填率を高めることができる。

30

【0150】

また、この方法では、粉体 5 X の溶融物を含浸させるため、例えば粉体 5 X を分散媒等に分散してなる分散液を含浸させる方法に比べて、固化させる際の体積減少を最小限に抑えることができる。換言すれば、分散媒のような除去すべきものを含まないため、その分、固化の際の体積減少が抑えられる。これにより、第 2 の固体電解質層 5 は、活物質成形体 2 の細孔内をより隙間なく埋めることができ、より安定した充放電サイクルの実現に寄与することができる。

【0151】

また、粉体 3 Y と粉体 5 X とを同じ位置に供給することにより、粉体 3 Y は、溶融した粉体 5 X に取り込まれる。これにより、粉体 3 Y が分散した液状の溶融物が生じることとなる。このように粉体 3 Y を含む溶融物では、粉体 3 Y が粉体としての性状を維持しつつも、全体としては液状を呈することとなる。

40

【0152】

したがって、粉体 5 X を溶融することにより、粉体 3 Y を伴ったまま、粉体 5 X の溶融物を活物質成形体 2 の細孔内に入り込ませることができる。これにより、粉体 5 X の溶融物の流動性を駆動力として、粉体 3 Y を活物質成形体 2 の細孔内に送り込むことができる。

【0153】

よって、最終的には、活物質成形体 2 の細孔内において、第 1 の固体電解質層 3 および

50

第2の固体電解質層5をそれぞれ高い充填率で充填することができる。その結果、リチウム二次電池100の高容量化および高出力化を図ることができる。

【0154】

また、粉体3Yの平均粒径は、特に限定されないが、0.5 μm以上500 μm以下であるのが好ましく、1 μm以上100 μm以下であるのがより好ましい。粉体3Yの平均粒径を上記範囲内に設定することにより、活物質成形体2の細孔内に粉体3Yを効率よく侵入させることができる。これにより、粉体3Yを活物質成形体2の細孔内のより隅々にまで含浸させることができる。

【0155】

なお、粉体3Yの平均粒径は、例えば、レーザー回折法により求めた粒度分布において、質量基準で小径側から50%における粒径として求められる。

10

【0156】

次に、粉体5Xの溶融物を固化させる。これにより、溶融物は、固体になるとともに結晶化する。その結果、結晶質の第2の固体電解質層5が形成される(図6(b)参照)。

【0157】

溶融物の固化は、溶融物を放置する方法(自然放熱)で行ってもよく、溶融物について強制的に放熱させる方法で行ってもよい。

【0158】

なお、放熱速度を大きくすることにより、形成される第2の固体電解質層5が含む結晶の粒径を相対的に小さくすることができ、一方、放熱速度を小さくすることにより、形成される結晶の粒径を相対的に大きくすることができる。したがって、放熱速度を適宜変更することにより、第2の固体電解質層5に含まれる結晶の粒径を調整することができる。

20

【0159】

また、粉体3Yの少なくとも一部が凝集して粒状体31を生成する。これにより、第1の固体電解質層3が形成される。

【0160】

以上のようにして、活物質成形体2と第1の固体電解質層3と第2の固体電解質層5とを有する電極複合体4が得られる。

【0161】

[2-3] なお、図示しないものの、電極複合体4を製造する第3の方法について説明する。

30

【0162】

第3の方法では、例えばLCBOのフラックス中でLLZNBを生成させる。そして、得られた溶液を活物質成形体2に含浸させる。

【0163】

その後、溶液を乾燥させることにより、第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5が形成され、電極複合体4が得られる。

【0164】

[3] その後、必要に応じて、電極複合体4を圧縮することで再成形するようにしてもよい。

40

【0165】

この電極複合体4の圧縮は、例えば、図7(a)に示すように、前記工程で用いた成形型Fが備える空間内に電極複合体4を収納した状態で、この空間の体積を収縮させる方法が挙げられる。

【0166】

ここで、前述のように、活物質成形体2は空隙を備えているが、この空隙は第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5によって充填される。ところが、一部、充填し切れない空隙も残存する可能性がある。このような空隙では、例えば粒状体31同士が点接触で接触しており、活物質粒子21と粒状体31との間も点接触になっている。このような点接触は、この部位におけるリチウムイオン伝導性の低下を招き、リチウム二次電池1

50

00の高出力化を阻害するおそれがある。

【0167】

そこで、電極複合体4を圧縮して再成形することにより、電極複合体4内に残存する空隙を収縮させる。なお、一般的には粒状体31の方が活物質粒子21よりも硬いため、電極複合体4を圧縮したときには、活物質粒子21同士が滑ることによって電極複合体4が再成形される。これにより、空隙が収縮し、また、空隙を挟んで位置している粒状体31同士あるいは活物質粒子21と粒状体31とが、それぞれ接触する。また、すでに接触していたものは、接触面積の増大が図られる。その結果、活物質粒子21と粒状体31との間、および、粒状体31同士の間のリチウムイオン伝導性がより優れたものとなるため、リチウム二次電池100のさらなる高出力化が図られる。

10

【0168】

電極複合体4を圧縮する圧力は、 $10\text{ N/mm}^2$ 以上 $1000\text{ N/mm}^2$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ N/mm}^2$ 以上 $500\text{ N/mm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $100\text{ N/mm}^2$ 以上 $400\text{ N/mm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。上記下限値未満であると、上記空隙を収縮させることが困難となるおそれがある。また、上記上限値を超えると、電極複合体4が破損するおそれがある。

【0169】

また、電極複合体4を圧縮する時間は、1秒以上600秒以下であることが好ましく、30秒以上600秒以下であることがより好ましく、30秒以上180秒以下であることがさらに好ましい。電極複合体4を圧縮する時間が上記下限値未満である場合、電極複合体4を均一に加圧することが困難となり、電極複合体4の全体に亘って、粒状体31同士の接触面積を拡大することができないおそれがある。また、上記上限値を超える場合、本工程に要する時間が不必要に長くなり、製造効率の低下を招くおそれがある。

20

【0170】

さらに、電極複合体4を圧縮する際には、電極複合体4を加熱することが好ましい。これにより、活物質成形体2を形成する活物質粒子21同士を連結する連結力を低減させて、活物質粒子21同士を確実に滑らせ、電極複合体4に残存する空隙を確実に収縮させることができる。

【0171】

この電極複合体4を加熱する温度は、大気雰囲気下、活物質成形体2を得るための熱処理よりも低い温度であるのが好ましく、具体的には、 $300$  以上 $700$  以下の範囲であるのがより好ましい。これにより、活物質成形体2と第1の固体電解質層3との界面、第1の固体電解質層3と第2の固体電解質層5との界面、および活物質成形体2と第2の固体電解質層5との界面において、それぞれを構成する元素の相互拡散による固相反応が生じ、電気化学的に不活性な副生物が生成されることを抑制することができる。

30

【0172】

なお、(B)、(C)の熱処理を施す場合、その熱処理の時間は、それぞれ、5分以上36時間以下で行うことが好ましく、4時間以上14時間以下で行うことがより好ましい。

【0173】

また、この電極複合体4の加熱は、I)電極複合体4の圧縮と同時であってもよいし、II)電極複合体4の圧縮に先立って行うようにしてもよいし、III)電極複合体4の圧縮の後に行うようにしてもよい。さらには、これらを組み合わせて行うようにしてもよいが、I)とII)との組み合わせであることが好ましい。これにより、活物質粒子21同士が連結する連結部位にクラック等を生じさせることなく、活物質粒子21同士を確実に滑らせて、電極複合体4に残存する空隙を収縮させることができる。

40

【0174】

さらに、I)~III)の組み合わせとする場合、I)、II)、III)における加熱温度を、それぞれ、I、II、III[ ]としたとき、 $I > II > III$ なる関係を満足することが好ましい。これにより、活物質粒子21同士が連結する連結部位にクラック等を生じさせるこ

50

となく、活物質粒子 2 1 同士を確実に滑らせて、電極複合体 4 に残存する空隙を収縮させることができる。また、滑らせた活物質粒子 2 1 同士を確実に連結させることができる。すなわち、再成形された活物質成形体 2 の強度の向上が図られる。

【0175】

[4] 次いで、電極複合体 4 の一面 4 a を研削・研磨することで、この一面 4 a から、活物質成形体 2、第 1 の固体電解質層 3 および第 2 の固体電解質層 5 を露出させる（図 7 (b) 参照）。

【0176】

この場合、一面 4 a には、研削・研磨加工の痕跡である擦過痕（研削・研磨痕）が残される。

【0177】

なお、前記工程において、電極複合体 4 を形成した際に、一面 4 a から活物質成形体 2、第 1 の固体電解質層 3 および第 2 の固体電解質層 5 が露出することがある。この場合は、電極複合体 4 の一面 4 a における研削・研磨、すなわち本工程を省略することもできる。

また、本工程は、電極複合体 4 の圧縮に先立って行うようにしてもよい。

【0178】

[5] 次いで、図 8 (a) に示すように、電極複合体 4 の一面 4 a に対して集電体 1 を接合する。

【0179】

これにより、活物質成形体 2 と第 1 の固体電解質層 3 と第 2 の固体電解質層 5 と集電体 1 とを備える積層体 1 0 が形成される。

【0180】

集電体 1 の接合は、別体として形成した集電体 1 を電極複合体 4 の一面 4 a に接合することによって行ってもよく、電極複合体 4 の一面 4 a に上述した集電体 1 の形成材料を成膜し、電極複合体 4 の一面 4 a において集電体 1 を形成することとしてもよい。

【0181】

集電体 1 の成膜方法としては、各種の物理気相成長法（PVD）および化学気相成長法（CVD）を用いることができる。

【0182】

以上のようにして電極複合体 4 および積層体 1 0 が得られる。なお、任意の部材上に電極複合体 4 を形成した後、これを剥離し、集電体 1 に接合して積層体 1 0 を製造するようにしてもよい。

【0183】

続いて、電極複合体 4 を含む積層体 1 0 を用いたリチウム二次電池 1 0 0 の製造方法について説明する。

【0184】

[6] 次に、積層体 1 0 を用いてリチウム二次電池 1 0 0 を形成する。

上述したように積層体 1 0 は電池の一方の電極として使用することができる構成物であり、積層体 1 0 に含まれる電極複合体 4 に他方の電極構成物を接合することで電池を形成することが可能となる。上述した工程の後に下記の工程を経ることで、リチウム二次電池 1 0 0 が形成される。

【0185】

電極複合体 4 の他面 4 b を研削・研磨することで、この他面 4 b を平坦化することができる。他面 4 b と電極 2 0 との密着性を高めることができる。

【0186】

次いで、図 8 (b) に示すように、電極複合体 4 の他面 4 b に、他方の電極構成物である電極 2 0 を接合する。

【0187】

なお、電極 2 0 の接合は、別体として形成した電極 2 0 を電極複合体 4 の他面 4 b に接

10

20

30

40

50

合することによって行ってもよく、電極複合体 4 の他面 4 b に上述した電極 2 0 の形成材料を成膜し、電極複合体 4 の他面 4 b において電極 2 0 を形成することとしてもよい。

【0188】

また、電極 2 0 の成膜方法としては、集電体 1 の成膜方法で挙げたのと同様の方法を用いることができる。

以上のような工程を経ることで、リチウム二次電池 1 0 0 が製造される。

【0189】

(第2実施形態)

本実施形態では、第1実施形態とは異なる構造のリチウム二次電池について説明する。なお、本実施形態を含め以降の実施形態において、第1実施形態における構成要素と同様の構成要素について同一の番号を付与し、その説明を省略する場合がある。

10

【0190】

図9は、第2実施形態におけるリチウム二次電池の縦断面図である。

リチウム二次電池 1 0 0 A では、電極複合体 4 と電極 2 0 との間に第3の固体電解質層 6 が設けられている。

【0191】

電極複合体 4 と電極 2 0 との間には、第1の無機固体電解質や第2の無機固体電解質とは異なる第3の無機固体電解質で構成された第3の固体電解質層 6 が設けられている。

【0192】

このような第3の固体電解質層 6 を設けることにより、活物質成形体 2 と電極 2 0 とが接触し、集電体 1 と電極 2 0 とが短絡することを防止することができる。したがって、第3の固体電解質層 6 は、仮に電極複合体 4 の他面 4 b に活物質成形体 2 が露出している場合でも、集電体 1 と電極 2 0 との短絡を防止し得る短絡防止層(絶縁層)として機能する。よって、充放電サイクルをより長期にわたって安定化させることができる。

20

【0193】

第3の無機固体電解質は、第1の無機固体電解質や第2の無機固体電解質と同様、リチウムイオンを伝導し得る固体電解質であればよい。また、その組成は、第1の無機固体電解質の組成や第2の無機固体電解質の組成と同じであっても異なってもよい。

【0194】

また、第3の無機固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  のような構成元素としてホウ素を含有する無機の固体電解質(ホウ素含有電解質)であるのが好ましい。このような第3の無機固体電解質は、水分の影響を受け難いので、第3の固体電解質層 6 の長期安定性をより高めることができる。その結果、より信頼性の高いリチウム二次電池 1 0 0 が得られる。

30

【0195】

さらに、このような第3の無機固体電解質は、負極の電位で還元し難いものであるため、第1の固体電解質層 3 や第2の固体電解質層 5 の還元を抑制することができる。これにより、第1の固体電解質層 3 や第2の固体電解質層 5 の劣化を抑制し、リチウム二次電池 1 0 0 の充放電効率が低下するのを抑制することができる。

【0196】

なお、第3の固体電解質層 6 は、いかなる方法で形成されてもよいが、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法のような気相成膜法、塗布法、噴霧法のような液相成膜法等により形成される。このうち、気相成膜法によれば、それ以外の方法で形成されたものに比べて、より緻密な第3の固体電解質層 6 を形成することができる。このため、上述したような第3の固体電解質層 6 が奏する効果がより顕著になる。

40

【0197】

また、第3の無機固体電解質は、結晶質であっても非晶質であってもよいが、非晶質であるのが好ましい。非晶質の第3の無機固体電解質は、粒界をほとんど含まないため、構造的な均一性が高い。このため、第3の固体電解質層 6 は、例えばリチウム二次電池 1 0 0 の充放電や温度変化に伴ってそれ自体が伸縮を繰り返したり、第1の固体電解質層 3 や

50

第2の固体電解質層5の伸縮に伴って応力を受けたりした場合でも、機械的に劣化し難いものとなる。したがって、第3の固体電解質層6の長期安定性をさらに高めることができる。

【0198】

さらには、粒界に伴うリチウムイオン伝導性の低下が生じ難い点においても、非晶質の第3の無機固体電解質は有用である。すなわち、リチウム二次電池100の容量や出力を犠牲にすることなく、前述した信頼性をより高いものとすることができる。

【0199】

なお、気相成膜法によれば、非晶質化度（アモルファス化度）の高い第3の無機固体電解質の被膜を緻密に形成し易いので、第3の固体電解質層6の成膜方法として有用である。

10

【0200】

また、第2の無機固体電解質として $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ を用い、第3の無機固体電解質として $Li_2B_2O_4$ を用いた場合には、上述したような効果がより顕著になる。

【0201】

第3の固体電解質層6の平均厚さは、特に限定されないが、例えば $1\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であることが好ましく、 $2\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であることがより好ましい。かかる厚さに設定することで、リチウムイオン伝導性と耐リチウム還元性の双方の特性を有する第3の固体電解質層6が得られる。

【0202】

このような第2実施形態のリチウム二次電池100Aによっても、前記第1実施形態と同様の効果が得られる。

20

【0203】

（第3実施形態）

本実施形態では、第1実施形態および第2実施形態とは異なる構造のリチウム二次電池について説明する。

【0204】

図10は、第3実施形態におけるリチウム二次電池の縦断面図である。

リチウム二次電池100Bでは、集電体1と電極20との間に、電極複合体4とは構成が異なる電極複合体4Bが集電体1と電極20とに接合して設けられている。

30

【0205】

電極複合体4Bは、活物質粒子21と貴金属粒子22とを有する活物質成形体2Bと、第1の固体電解質層3と、第2の固体電解質層5と、を有している。

【0206】

換言すれば、電極複合体4Bは、前記第1実施形態の電極複合体4が備える活物質成形体2に代えて、活物質粒子21と、 $1000$ 以上の融点を有する貴金属を含む粒子状をなす貴金属粒子22とを有する活物質成形体2Bを備えている。

【0207】

貴金属粒子22は粒子状をなし、互いに連結する複数の活物質粒子21の表面に付着したり、活物質粒子21同士の間を介在したりする。

40

【0208】

これにより、複数の活物質粒子21同士における電子の受け渡し、および、活物質粒子21と第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5との間におけるリチウムイオンの受け渡しに、貴金属粒子22が介在し、これらをより円滑に行うことができるようになる。さらに、複数の活物質粒子21同士における電子の受け渡し、および、活物質粒子21と第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5との間におけるリチウムイオンの受け渡しが、長期に亘って安定的に維持されることとなる。そのため、かかる構成の電極複合体4Bをリチウム二次電池100Bに適用することで、リチウム二次電池100Bは、長期に亘って安定的に、高出力かつ高容量を維持するものとなる。貴金属粒子22は、 $1000$ 以上の融点を有する貴金属を形成材料（構成材料）として含有していることが

50

好ましい。

【0209】

1000 以上の融点を有する貴金属としては、特に限定されないが、金 (Au; 融点 1061)、白金 (Pt; 融点 1768)、パラジウム (Pd; 融点 1554)、ロジウム (Rh; 融点 1964)、イリジウム (Ir; 融点 2466)、ルテニウム (Ru; 融点 2334)、オスミウム (Os; 融点 3033) が挙げられ、これらの金属を単独で用いることもできるし、これら金属の合金を用いるようにしてもよい。これらの中でも、白金およびパラジウムのうちの少なくとも1種であることが好ましい。これらの貴金属は、貴金属の中では比較的安価で取り扱いが容易であるとともに、リチウムイオンおよび電子の伝導性に優れるものである。そのため、貴金属粒子22の構成材料として用いることで、複数の活物質粒子21同士における電子の受け渡し、および、活物質粒子21と第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5との間におけるリチウムイオンの受け渡しを、より円滑に行うことができるようにするとともに、長期に亘ってより安定的に維持することが可能なものとする。

10

【0210】

また、貴金属粒子22は、その平均粒径が0.1 μm以上10 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以上5 μm以下であることがより好ましい。なお、貴金属粒子22の平均粒径は、活物質粒子21の平均粒径を測定したのと同様の方法を用いて測定することができる。

20

【0211】

さらに、活物質成形体2Bにおける貴金属粒子22の含有率は、0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

【0212】

貴金属粒子22の平均粒径および含有率を、それぞれ、上記範囲内に設定することにより、貴金属粒子22を、より確実に活物質粒子21の表面に付着させたり、活物質粒子21同士の間介在させたりすることができるようになる。その結果、複数の活物質粒子21同士における電子の受け渡し、および、活物質粒子21と第1の固体電解質層3および第2の固体電解質層5との間におけるリチウムイオンの受け渡しを、より円滑に行うことができるとともに、長期に亘ってより安定的に維持することが可能となる。

30

【0213】

このような活物質成形体2Bは、例えば、前述したリチウム二次電池の製造方法において、活物質粒子21とともに貴金属粒子22を添加することにより製造することができる。

【0214】

このような第3実施形態のリチウム二次電池100Bによっても、前記第1実施形態と同様の効果が得られる。

【0215】

以上、本発明の電極複合体、電極複合体の製造方法およびリチウム電池を図示の実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0216】

例えば、本発明の電極複合体および本発明のリチウム電池には、任意の構成が追加されていてもよい。

【0217】

また、本発明の電極複合体の製造方法には、1または2以上の任意の工程が追加されていてもよい。

【0218】

また、本発明のリチウム電池は、前述した各実施形態のリチウム電池の2つ以上の構成を任意に組み合わせた構成を有するものであってもよい。

なお、本発明は、本発明の主旨を逸脱しない限りにおいて、広く適用が可能である。

50



## 【実施例】

## 【0219】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

## 1. リチウム二次電池の製造

## 【0220】

## [実施例1]

<1>まず、粉末状の $\text{LiCoO}_2$ （シグマアルドリッチ社製、以下、「 $\text{LiCo}$ 」と言うこともある。）100質量部と、粉末状の造孔材としてのポリアクリル酸（ $\text{PAA}$ ）（シグマアルドリッチ社製）3質量部とを、乳鉢で擦り潰しながら混合した。

## 【0221】

<2>次に、混ぜあわせた粉体80mgを11mmのダイスに入れ加圧し、円盤状のペレットに成形した。成形したペレットは、 $\text{LiCo}$ の粉体を下に敷いたアルミナるつぼにて、1000で8時間熱処理し焼結した。熱処理においては、昇温レートを3/分とし、降温レートを、500まで3/分として多孔質の活物質成形体を作製した。得られた活物質成形体の厚みは、およそ300 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0222】

<3>次に、酢酸リチウムのプロピオン酸溶液と、酢酸ランタン1.5水和物のプロピオン酸溶液と、ジルコニウムブトキシドと、ニオブペンタエトキシドの2-ブトキシエタノール溶液とを、90で30分間加熱しながら攪拌した。その後、室温まで徐冷し、 $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{12}$ （以下、 $\text{LLZNb}$ と称する）の前駆体溶液を得た。なお、前駆体溶液の調製にあたっては、 $\text{LLZNb}$ の組成式にしたがって組成比で各元素の原子が含まれるように、原料を秤量した。

## 【0223】

<4>次に、この前駆体溶液を前記工程<2>で得られた活物質成形体に含浸させ、60で乾燥後、さらに200に加熱して、活物質成形体に $\text{LLZNb}$ の前駆体を被着させた。活物質成形体に対する前駆体溶液の含浸から200に加熱するまでの操作を、活物質成形体に被着した前駆体の質量が設定量である15mgに達するまで繰り返した。

## 【0224】

設定量の前駆体を活物質成形体に被着させた後、全体を700で加熱し焼成して、円盤状の活物質成形体の表面に第1の固体電解質層を形成した複合体を得た。

## 【0225】

<5>次に、得られた複合体の表面に、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉体と $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 粉体を10:2の比で混合後、焼結して作製した第2の無機固体電解質である $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ （以下、 $\text{LCBO}$ と称する）の粉体を20mg載せた。

## 【0226】

<6>次に、粉体を載せた複合体を700で10分間加熱した。これにより、粉体を溶融させ、溶融物を複合体中に含浸させた。

## 【0227】

<7>次に、自然放熱により溶融物を固化させた。これにより、溶融物を結晶化させ、第2の固体電解質層を形成し、電極複合体を得た。

## 【0228】

<8>次に、得られた電極複合体の互いに対向する両面について、機械的な研磨を施した。

## 【0229】

なお、正極側の研磨は、活物質成形体と電極とを電氣的に接触させるために、研磨面に活物質成形体が露出するまで行った。また、電極複合体を含む二次電池を想定し、さらに電池筐体内へのパッケージングを考慮して、負極側にも研磨を施した。

## 【0230】

<9>次に、正極側に集電体としてアルミニウム板を貼り付けた。一方、負極側には、耐リチウム層、リチウム金属箔および銅箔をこの順で積層し、これらを圧着して電極とし

10

20

30

40

50

た。これにより、リチウム二次電池を得た。なお、耐リチウム層は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) (綜研化学社製)、 $\text{LiCoO}_2$ 、エチレンカーボネート (シグマアルドリッチ社製)、および、ジメチルカーボネート (シグマアルドリッチ社製) からなる液状組成物を塗布し、乾固させることによって形成した。

以上により、リチウム二次電池を得た。

【0231】

[実施例2]

耐リチウム層に代えて、第3の無機固体電解質である  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (以下、LBOと称する) で構成された第3の固体電解質層を形成するようにした以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。

10

【0232】

なお、第3の固体電解質層はスパッタリング法により作製され、LBOは非晶質であった。

【0233】

[実施例3]

LLZNbに代えて、 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$ を用いるようにした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を得た。

【0234】

[実施例4]

LLZNbに代えて、 $\text{Li}_{6.0}\text{La}_3\text{Zr}_{1.0}\text{Nb}_{1.0}\text{O}_{12}$ を用いるようにした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を得た。

20

【0235】

[実施例5]

LCBOに代えて、 $\text{Li}_{2.4}\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4}\text{O}_3$ を用いるようにした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を得た。

【0236】

[実施例6]

LCBOに代えて、 $\text{Li}_{2.8}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.8}\text{O}_3$ を用いるようにした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を得た。

【0237】

[実施例7]

第1の無機固体電解質であるLLZNbに代えて、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (以下、LLTと称する) を用いるようにした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を得た。

30

【0238】

[実施例8]

<1> まず、実施例1と同様にして活物質成形体を作製した。

【0239】

<2> 次に、粉末状のLLZNbと、粉末状のLCBOと、を混合し、活物質成形体の表面に載せた。

40

【0240】

<3> 次に、混合粉末を載せた活物質成形体を700 で10分間加熱した。これにより、混合粉末のうち、LCBO粉末を溶融させ、溶融物を複合体中に含浸させた。

【0241】

<4> 次に、自然放熱により溶融物を固化させた。これにより、溶融物を結晶化させ、第2の固体電解質層を形成するとともに、第1の固体電解質層を形成し、電極複合体を得た。

【0242】

<5> 次に、実施例1と同様にして、研磨を施すとともに、集電体および電極を貼り付けて、リチウム二次電池を得た。

50

【0243】

[比較例1]

第2の固体電解質層の形成を省略した以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。

【0244】

[比較例2]

第2の固体電解質層の形成を省略した以外は、実施例8と同様にしてリチウム二次電池を得た。

【0245】

[参考例1]

第2の無機固体電解質であるLCBOに代えて、非晶質のLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を用いるようにした以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。

10

【0246】

[参考例2]

第2の無機固体電解質であるLCBOに代えて、非晶質のLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を用いるようにした以外は、実施例8と同様にしてリチウム二次電池を得た。

【0247】

2. リチウム二次電池の評価

各実施例、各比較例および参考例のリチウム二次電池について、それぞれ、以下に示すような充放電特性の評価を行った。

20

【0248】

充放電特性は、マルチチャンネル充放電評価装置(北斗電工社製、HJ1001SD8)を使用して測定した。測定は、電流密度0.1mA/cm、充電上限電圧4.2Vの定電流-定電圧、放電下限電圧3.0Vの定電流駆動の条件で行った。

【0249】

その結果、各実施例では、各比較例および各参考例と比較して、良好な充放電特性を示した。特に、実施例1、2、8では、その傾向が顕著であった。

【0250】

これは、構成元素としてホウ素を含有する結晶質の第2の無機固体電解質を含む第2の固体電解質層を形成することにより、活物質成形体の細孔内の充填率が向上して、電気的な界面が増えることによって電荷移動度の向上が図られることに起因していると推察される。

30

【0251】

また、各実施例では、各比較例および各参考例と比較して、容量および出力が大きいことが認められた。

【符号の説明】

【0252】

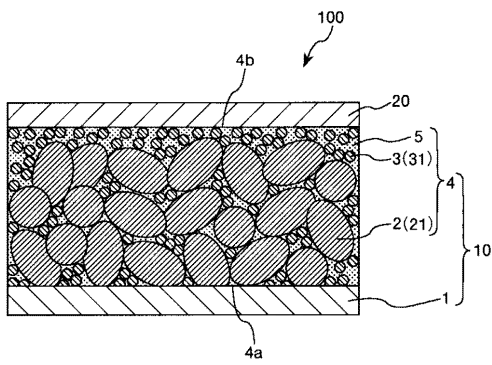
- 1 集電体
- 2 活物質成形体
- 2B 活物質成形体
- 3 第1の固体電解質層
- 3X 液状体
- 3Y 粉体
- 4 電極複合体
- 4B 電極複合体
- 4a 一面
- 4b 他面
- 5 第2の固体電解質層
- 5X 粉体
- 6 第3の固体電解質層

40

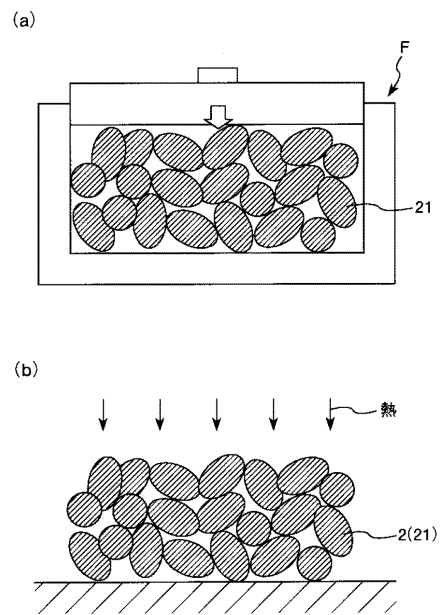
50

- 1 0 積層体
- 2 0 電極
- 2 1 活物質粒子
- 2 2 貴金属粒子
- 2 6 スラリー
- 3 1 粒状体
- 1 0 0 リチウム二次電池
- 1 0 0 A リチウム二次電池
- 1 0 0 B リチウム二次電池
- D ディスペンサー
- F 成形型
- F 2 成形型
- F 2 1 底部
- F 2 2 蓋部
- F 2 5 凹部

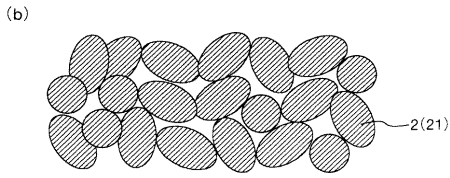
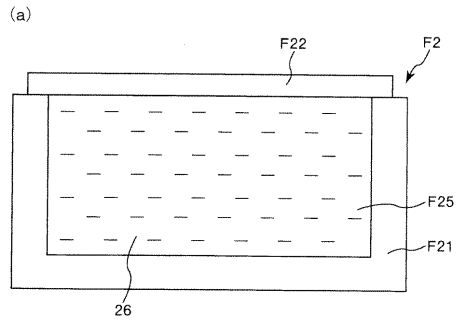
【 図 1 】



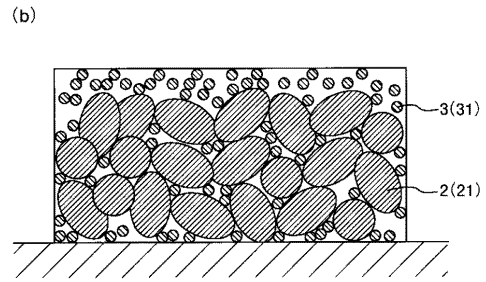
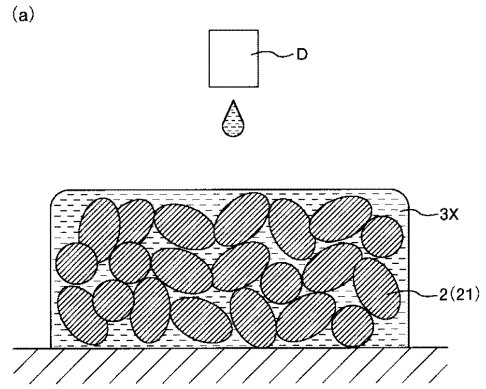
【 図 2 】



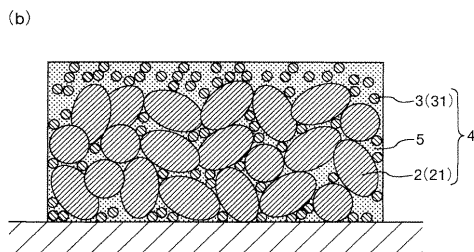
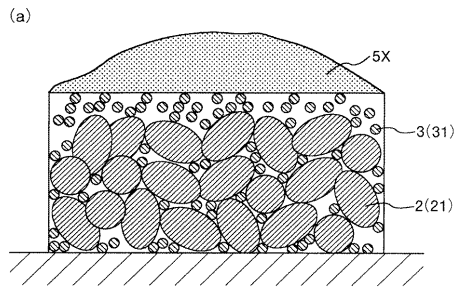
【 図 3 】



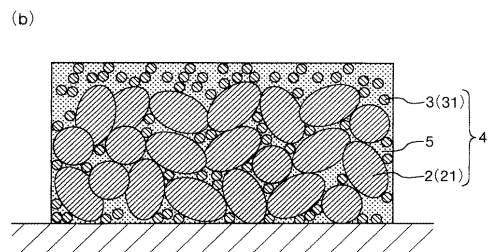
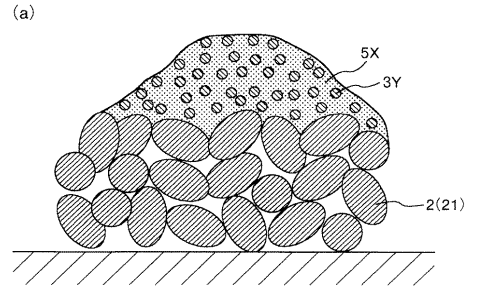
【 図 4 】



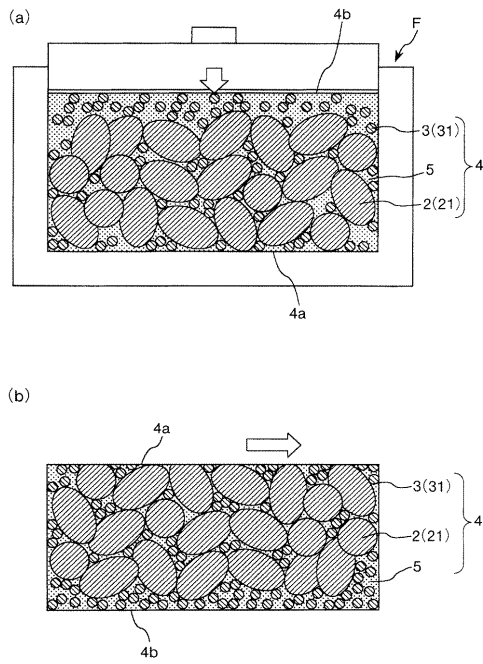
【 図 5 】



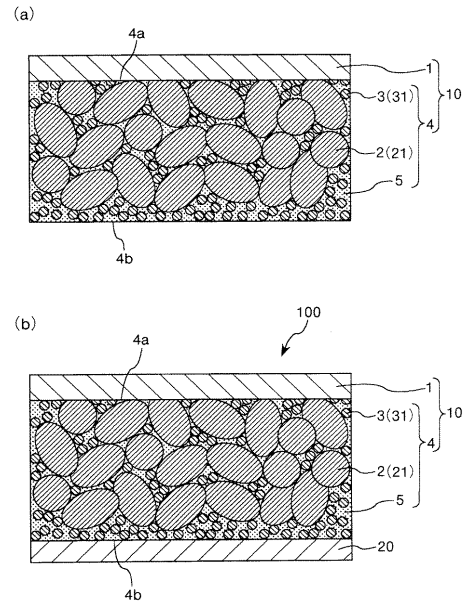
【 図 6 】



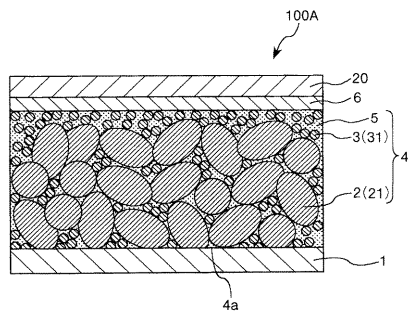
【 図 7 】



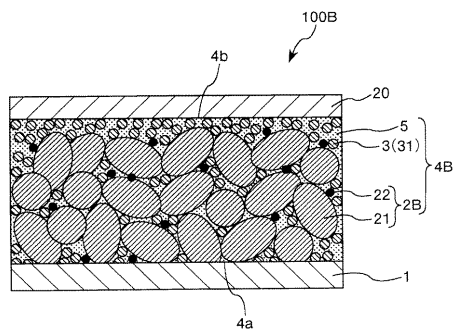
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



## 【手続補正書】

【提出日】令和1年11月11日(2019.11.11)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間設けられた連通孔と、を備える活物質成形体に接するように、第1の無機固体電解質の溶液を供給し、前記溶液を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶液を含浸させた前記活物質成形体を加熱する工程と、

前記活物質成形体に接するように、前記第1の無機固体電解質とは組成が異なり、構成元素としてホウ素を含有する第2の無機固体電解質の固形物を供給する工程と、

前記第2の無機固体電解質の固形物を溶融させ、前記第2の無機固体電解質の溶融物を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶融物を固化させ、結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする電極複合体の製造方法。

【請求項2】

リチウム複酸化物を含む粒子状をなす活物質粒子と、前記活物質粒子同士の間設けられた連通孔と、を備える活物質成形体に接するように、第1の無機固体電解質の固形物と、前記第1の無機固体電解質より融点が低く、構成元素としてホウ素を含有する第2の無機固体電解質の固形物と、を供給する工程と、

前記第2の無機固体電解質の固形物を溶融させ、前記第1の無機固体電解質の固形物とともに、前記第2の無機固体電解質の溶融物を前記連通孔内に含浸させる工程と、

前記溶融物を固化させ、結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする電極複合体の製造方法。

【請求項3】

前記リチウム複酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ である請求項1または2に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項4】

前記第1の無機固体電解質は、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{M}_x)\text{O}_{12}$ である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の電極複合体の製造方法。

[式中、Mは、Nb、Sc、Ti、V、Y、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn、およびSbのうちの少なくとも1種を表し、Xは0以上2以下の実数を表す。]

【請求項5】

前記第2の無機固体電解質は、 $\text{Li}_{2+x}\text{B}_x\text{C}_{1-x}\text{O}_3$ (Xは、0超1未満の実数を表す。)である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の電極複合体の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、電極複合体の製造方法に関するものである。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/1397 (2010.01) H 0 1 M 4/1397

(72)発明者 横山 知史  
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

(72)発明者 山本 均  
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

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ14 AK01 AK03 AL12 AM12 BJ04 CJ02 CJ23 DJ17  
DJ18 EJ05 HJ02 HJ12 HJ14  
5H050 AA07 AA19 BA16 CA01 CA08 CA09 CB12 DA13 EA12 FA08  
FA10 FA17 FA19 FA20 GA02 GA23 HA02 HA12 HA14