

(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2017-168393

(P2017-168393A)

(43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5HO29
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5HO50
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-54948 (P2016-54948)
 (22) 出願日 平成28年3月18日 (2016.3.18)

(71) 出願人 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 100164633
 弁理士 西田 圭介
 (74) 代理人 100179475
 弁理士 仲井 智至
 (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
 (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

最終頁に続く

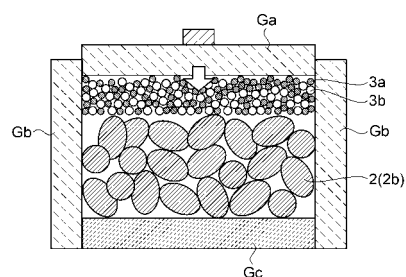
(54) 【発明の名称】 電極複合体の製造方法、およびリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質成形体内の空隙まで固体電解質層を充填しながら、製造時間を短縮した電極複合体の製造方法、および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 10 の製造方法は、多孔質な活物質成形体 2 を形成する第 1 の工程 S 1 と、第 1 電解質 3 a および第 2 電解質 3 b を含む混合物を形成する第 2 の工程 S 2 と、活物質成形体 2 に混合物を接触させて、第 1 の圧力および第 1 の温度の下で混合物を溶融させて、活物質成形体 2 内の空隙に充填する第 3 の工程 S 4 と、混合物の融液が充填された活物質成形体 2 を冷却して、活物質成形体 2 と第 1 電解質 3 a および第 2 電解質 3 b とを複合化する第 4 の工程 S 5 と、を備えたことを特徴とする。

【選択図】 図 3 D



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多孔質な活物質成形体を形成する第 1 の工程と、
第 1 電解質および第 2 電解質を含む混合物を形成する第 2 の工程と、
前記活物質成形体に前記混合物を接触させて、第 1 の圧力および第 1 の温度の下で前記混合物を溶融させて、前記活物質成形体内の空隙に充填する第 3 の工程と、
前記混合物の融液が充填された前記活物質成形体を冷却して、前記活物質成形体と、前記第 1 電解質および前記第 2 電解質とを複合化する第 4 の工程と、を備えたことを特徴とする電極複合体の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 電解質の融点は、前記第 1 の温度よりも高く、
前記第 2 電解質の融点は、前記第 1 の温度より低いことを特徴とする請求項 1 に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の圧力が、2 Pa 以上、300 kPa 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 電解質の平均粒子径は、1 μm 以下であり、かつ、前記活物質成形体に含まれる活物質の平均粒子径より小さいことを特徴とする、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記第 3 の工程の前に、前記活物質成形体および前記混合物を加熱する熱処理工程を備えることを特徴とする、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 6】

前記第 3 の工程は、前記活物質成形体および前記混合物を、酸化マグネシウム製の筒状容器に入れて実施されることを特徴とする、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 7】

前記第 3 の工程は、前記活物質成形体を酸化マグネシウムの多孔体に接触させて実施されることを特徴とする、請求項 6 に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 8】

前記第 3 の工程において、前記活物質成形体の単一面に前記混合物を接触させることを特徴とする、請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 9】

前記第 3 の工程において、前記活物質成形体の複数面に前記混合物を接触させることを特徴とする、請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の電極複合体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の製造方法を用いて製造された電極複合体を、含むことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電極複合体の製造方法、およびリチウム電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、電解質として有機系電解液に代えて、固体電解質を用いた全固体電池が知られていた。例えば、特許文献 1 には、多孔質活物質にリチウムイオン伝導性無機固体電解質および導電助剤を充填して形成された電極合材、および全固体二次電池が提案されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-33877号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載の電極合材では、多孔質活物質にリチウムイオン伝導性無機固体電解質を充填する際に、充填不足の発生を抑えて、製造時間を短縮することが難しいという課題があった。詳しくは、多孔質活物質の内部にまで、上記無機固体電解質および溶媒を含む混合液を塗布、ディップ、真空含浸などの方法で充填するか、あるいは

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

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。

【0006】

[適用例]本適用例に係る電極複合体の製造方法は、多孔質な活物質成形体を形成する第1の工程と、第1電解質および第2電解質を含む混合物を形成する第2の工程と、活物質成形体に混合物を接触させて、第1の圧力および第1の温度の下で混合物を溶融させて、活物質成形体内の空隙に充填する第3の工程と、混合物の融液が充填された活物質成形体を冷却して、活物質成形体と、第1電解質および第2電解質とを複合化する第4の工程と、を備えたことを特徴とする。

20

【0007】

本適用例によれば、多孔質な活物質成形体内の空隙に、第1電解質および第2電解質を含む混合物を、空隙の発生を抑えながら、従来よりも短時間で充填することができる。詳しくは、第1電解質および第2電解質を含む混合物を、第1の温度で溶融させている。そのため、上記混合物が融液(液状体)となり、微粉末を充填する方法に比べて充填性(充填効率)が向上する。また、上記混合物を溶融させて融液とするため、液状体化に有機溶剤などの溶媒を必要としない。そのため、溶媒を揮発させる脱気工程などが不要となり、製造時間を短縮できる。さらには、第1の圧力で加圧しながら充填するため、浸透圧による含浸と比べて一層充填性が向上する。以上により、活物質成形体内の空隙まで第1電解質および第2電解質が、充填不足を抑えて緻密に充填され、かつ、製造時間を短縮した電極複合体の製造方法を提供することができる。

30

【0008】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第1電解質の融点は、第1の温度よりも高く、第2電解質の融点は、第1の温度よりも低いことが好ましい。

40

【0009】

これによれば、第3の工程(充填工程)において、第2電解質が溶融することにより液状体となる。第1電解質は溶融しにくいいため、第2電解質の融液の中に、第1電解質を分布させて、活物質成形体内の空隙に充填されることになる。これにより、第1電解質を予め電荷伝導性が良好な結晶性を有する粒子として作製しておき、第4の工程(複合化工程)にてそれらを第2電解質の中に分布させて、電荷伝導性を向上させることができる。

【0010】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第1の圧力が、2Pa以上、300kPa以下であることが好ましい。

【0011】

50

これによれば、第1の圧力を上記の範囲とすることによって、活物質成形体の空隙の隅々まで、第1電解質および第2電解質を含む混合物を充填することができる。詳しくは、第4の工程にて、加圧により活物質成形体の空隙内部まで圧力がかかった状態となる。そのため、空隙内部まで第1電解質および第2電解質が充填されやすくなる。これによって、活物質成形体と第1電解質および第2電解質との接触面積が増大し、電極複合体の電荷伝導性を向上させることができる。

【0012】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第1電解質の平均粒子径は、1 μm以下であり、かつ、活物質成形体に含まれる活物質の平均粒子径より小さいことが好ましい。

10

【0013】

これによれば、第1電解質が第1の温度によって溶融しない場合でも、活物質成形体の空隙の内部にまで第1電解質を分布させることが可能となる。これにより、第1電解質および第2電解質の偏在が抑えられ、電極複合体の電荷伝導性を向上させることができる。

【0014】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第3の工程の前に、活物質成形体および混合物を加熱する熱処理工程を備えることが好ましい。

【0015】

これによれば、活物質成形体へ、第1電解質および第2電解質を含む混合物が充填される前に熱処理を施すため、それらに含まれる水分などの不純物を効率よく低減することができる。不純物を低減することによって、夾雑物などの副生が抑制される。これにより、活物質や電解質の組成のずれが抑えられ、電極複合体における電荷伝導性などの特性を向上させることができる。

20

【0016】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第3の工程は、活物質成形体および混合物を、酸化マグネシウム製の筒状容器に入れて実施されることが好ましい。

【0017】

これによれば、筒状容器と、活物質成形体、第1電解質および第2電解質との化学反応が抑制される。そのため、夾雑物の副生や、夾雑物の副生による電池特性に必要な成分の減少を抑えることができる。

30

【0018】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第3の工程は、活物質成形体を酸化マグネシウムの多孔体に接触させて実施されることが好ましい。

【0019】

これによれば、活物質成形体へ充填されなかった余剰な上記混合物が、酸化マグネシウムの多孔体によって吸収される。そのため、電極複合体において、活物質成形体と、第1電解質および第2電解質とが偏在しにくくなり、均一な組成が得られやすくなる。これによって、活物質層、第1電解質および第2電解質が均等に分散した電極複合体を製造することができる。

【0020】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第3の工程において、活物質成形体の単一面に混合物を接触させることが好ましい。

40

【0021】

これによれば、活物質成形体の単一面(一方)から混合物を充填するため、活物質成形体内の空隙の気体が他方から排出されやすくなる。そのため、混合物の充填を円滑に行うことができる。

【0022】

上記適用例に記載の電極複合体の製造方法においては、第3の工程において、活物質成形体の複数面に混合物を接触させることが好ましい。

【0023】

50

これによれば、活物質成形体の複数の面から混合物を充填するため、充填の効率がさらに向上し、製造時間を一層短縮することができる。

【0024】

本適用例に係るリチウム電池は、上記に記載の製造方法を用いて製造された電極複合体を、含むことを特徴とする。

【0025】

本適用例によれば、電極複合体内部の隙間の発生が抑えられるため、リチウム電池の電荷伝導性を向上させることができる。また、電極複合体の製造時間が短縮されるため、リチウム電池としての製造時間も短縮することができる。すなわち、電荷伝導性が向上し、製造時間が短縮されたリチウム電池を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】実施形態1に係る電極複合体を示す概略断面図。

【図2】電極複合体の製造方法を示す工程フロー図。

【図3A】電極複合体の製造方法を示す概略断面図。

【図3B】電極複合体の製造方法を示す概略断面図。

【図3C】電極複合体の製造方法を示す概略断面図。

【図3D】電極複合体の製造方法を示す概略断面図。

【図3E】電極複合体の製造方法を示す概略断面図。

【図3F】電極複合体の製造方法を示す概略断面図。

20

【図4】実施形態2に係るリチウム電池の構成を示す概略斜視図。

【図5】実施形態3に係る電極複合体の製造方法における、充填工程を示す概略断面図。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。なお、以下の各図においては、各層や各部材を認識可能な程度の大きさにするため、各層や各部材の尺度を実際とは異ならせしめている。

【0028】

(実施形態1)

<電極複合体の構成>

30

本実施形態に係る電極複合体について、図1を参照して説明する。図1は、実施形態1に係る電極複合体を示す概略断面図である。

【0029】

図1に示した電極複合体10は、集電体41、活物質成形体2、固体電解質層3を有している。活物質成形体2と固体電解質層3とを合わせた構成を、複合体4と称する。電極複合体10は、後述するようにリチウム電池などに用いられる。

【0030】

集電体41は、複合体4の一面4aにおいて、固体電解質層3から露出する活物質成形体2に接して設けられている。集電体41の形成材料としては、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、上記群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む合金、ITO(Tin-doped Indium Oxide)、ATO(Antimony-doped Tin Oxide)、およびFTO(Fluorine-doped Tin Oxide)などの導電性金属酸化物、TiN(窒化チタン)、ZrN(窒化ジルコニウム)、TaN(窒化タンタル)などの金属窒化物などが挙げられる。

40

【0031】

集電体41の形態は、電子伝導性を有する上記材料の薄膜の他、金属箔、板状、導電体微粉末を粘結剤とともに混練したペーストなど、目的に応じて適当なものが選択可能である。集電体41の表面は、平滑であってもよく、凹凸が形成されていてもよい。なお、詳

50

しくは後述するが、電極複合体 10 は、集電体 41 を必ずしも含んで構成されなくてもよい。

【0032】

活物質成形体 2 は、複数の粒子状の活物質の集合体である。粒子状の活物質を活物質粒子 2b とする。これらの粒子同士の間には空隙があるため、活物質成形体 2 は複数の空隙を有する多孔質である。上記複数の空隙は、活物質成形体 2 の内部で互いに網目状に連通している。この空隙を埋めるように、固体電解質層 3 の形成材料としての固体電解質が充填されている。すなわち、活物質成形体 2 の空隙内部も含めた表面は、固体電解質層 3 と接して複合化され、複合体 4 が形成されている。そのため、活物質成形体 2 が多孔質でない場合や、空隙内部まで固体電解質が充填されていない場合と比べて、活物質成形体 2 と固体電解質層 3 との接触面積が大きくなる。これにより、界面インピーダンスが低減され、活物質成形体 2 と固体電解質層 3 との界面において良好な電荷移動が可能となる。なお、図 1 は活物質粒子 2b を模式的に示したものであり、実際の粒径や大きさは必ずしも同じではない。

10

【0033】

活物質成形体 2 は、リチウム電池において集電体 41 を正極側に使用する場合と、負極側に使用する場合とで形成材料（活物質粒子 2b）が異なる。集電体 41 を正極側に使用する場合、活物質成形体 2 の形成材料として正極活物質を用いる。正極活物質には、通常知られているリチウム複合金属化合物を用いることができる。

【0034】

リチウム複合金属化合物とは、リチウムを含み、且つ全体として 2 種以上の金属元素を含む酸化物などの化合物であって、オキソ酸イオンの存在が認められないものを指している。

20

【0035】

リチウム複合金属化合物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 LiMnPO_4 、 LiFeBO_3 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Li_2CuO_2 、 LiFeF_3 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ などが挙げられる。また、本発明においては、これらのリチウム複合金属化合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、カルコゲナイド、ハロゲンなどで置換された固溶体もリチウム複合金属化合物に含むものとし、これらの固溶体も正極活物質として用いることができる。

30

【0036】

集電体 41 を負極側に使用する場合は、活物質成形体 2 の形成材料として、負極活物質を用いる。負極活物質には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などのリチウム複合金属酸化物を用いることができる。

【0037】

活物質成形体 2 の形成材料に、リチウム複合金属化合物を活物質粒子 2b として用いることにより、複数の活物質粒子 2b 同士で電子の受け渡しが行われ、活物質粒子 2b と固体電解質層 3 との間でリチウムイオンの受け渡しが行われる。これによって、活物質成形体 2（電極複合体 10）としての機能を良好に発揮することができる。

40

【0038】

活物質成形体 2 は、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って、活物質成形体 2 の空隙内の表面積を広げ、活物質成形体 2 と固体電解質層 3 との接触面積を大きくしやすくなる。これにより、電極複合体 10 を用いたリチウム電池において、従来よりも高容量化が容易となる。

【0039】

上記の空隙率を a （%）、活物質成形体 2 の細孔も含めた見かけの体積を v 、活物質成形体 2 の質量を w 、活物質粒子 2b の密度を ρ とすると、下記数式（1）が成り立つ。これにより空隙率を求めることができる。

50

$$a = \{ 1 - w / (v \cdot) \} \times 100 \quad \dots (1)$$

【0040】

活物質成形体2の空隙率を上記の範囲とするためには、活物質粒子2bの平均粒子径を、0.3 μm以上、5 μm以下とすることが好ましい。より好ましくは、0.5 μm以上、1 μm以下である。活物質粒子2bの平均粒子径は、例えば、活物質粒子2b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、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可能である。

【0041】

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、増孔材を用いることでも制御が可能である。

10

【0042】

活物質成形体2の抵抗率は、700 cm以下であることが好ましい。活物質成形体2がこのような抵抗率を有することにより、電極複合体10を用いたリチウム電池において、十分な出力を得ることができる。抵抗率は、活物質成形体2の表面に電極として用いる銅箔を付着し、直流分極測定を行うことにより求めることが可能である。

【0043】

固体電解質層3は固体電解質として、第1電解質3aおよび第2電解質3bを含んでいる。固体電解質層3は、第2電解質3bの中に、第1電解質3aが島状に分布するように形成されている。ここで、図1は第1電解質3aおよび第2電解質3bを模式的に示したものであり、実際の粒径や大きさは必ずしも同じではない。

20

【0044】

固体電解質の形成材料としては、例えば、 $SiO_2 - P_2O_5 - Li_2O$ 、 $SiO_2 - P_2O_5 - LiCl$ 、 $Li_2O - LiCl - B_2O_3$ 、 $Li_{3.4}V_{0.6}Si_{0.4}O_4$ 、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 $Li_{3.6}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 、 $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ 、 $Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14}$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5$ 、 $LiPON$ 、 LiI 、 $LiI - CaI_2$ 、 $LiI - CaO$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiAlF_4$ 、 $LiI - Al_2O_3$ 、 $LiF - Al_2O_3$ 、 $LiBr - Al_2O_3$ 、 $Li_2O - TiO_2$ 、 $La_2O_3 - Li_2O - TiO_2$ 、 Li_3N 、 Li_3NI_2 、 $Li_3N - LiI - LiOH$ 、 $Li_3N - LiCl$ 、 Li_6NBr_3 、 $LiSO_4$ 、 Li_4SiO_4 、 $Li_3PO_4 - Li_4SiO_4$ 、 $Li_4GeO_4 - Li_3VO_4$ 、 $Li_4SiO_4 - Li_3VO_4$ 、 $Li_4GeO_4 - Zn_2GeO_2$ 、 $Li_4SiO_4 - LiMoO_4$ 、 $LiSiO_4 - Li_4ZrO_4$ 、 Li_BH_4 、 $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 Li_2CO_3 、 Li_3BO_3 、 $Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ などの酸化物、硫化物、ハロゲン化物、窒化物、水素化物あるいはそれらの部分置換体の結晶質、非結晶質および部分結晶化ガラスなどが挙げられる。また、これらの化合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、ハロゲンなどで置換された固溶体を用いてもよい。

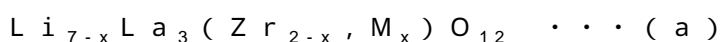
30

【0045】

ここで、第1電解質3aの形成材料として、上述した物質のうち、下記一般式(a)で表されるランタンおよびジルコニウムを含むリチウム複合金属化合物を用いることが好ましい。

40

【0046】



(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未満の実数を表す。)

【0047】

上記一般式(a)におけるMとしては、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、アンチモン(Sb)のうちの少なくとも1種であることがより好ましい。このような第1電解質3aとしては、例えば、 $Li_{6.75}La_3(Zr_{1.75}, Nb_{0.25})O_{12}$ が挙げられる。上記の

50

形成材料を第1電解質3aに用いることにより、固体電解質層3のイオン伝導性をさらに高めることができる。また、固体電解質層3の機械的強度をより高めることが可能となる。

【0048】

上記一般式(a)のリチウム複合金属化合物は、立方晶または正方晶のいずれの結晶構造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。第1電解質3aとして、上述したような結晶質の形成材料を用いることにより、イオン伝導性を一層高めることができる。ここで、結晶質とは、単結晶および多結晶の双方を含んでいう。結晶質であるか否かは、例えば、X線回折(XRD)を用いた結晶構造解析において、結晶に由来するピークの有無によって判定が可能である。

10

【0049】

第2電解質3bとしては、熔融されて固化された際に、非結晶質または結晶質を形成する形成材料を用いてもよい。第1電解質3aに結晶質の形成材料を用い、第2電解質3bに非結晶質の形成材料を用いると、固体電解質層3におけるイオン伝導性の偏極を生じにくくすることができる。

【0050】

第2電解質3bの形成材料としては、ホウ素を含有した、ホウ素含有電解質を用いることが好ましい。ホウ素含有電解質としては、例えば、上述した $Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ (xは0超、1未満の実数を表す。)が挙げられる。具体的には、 $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ などを用いることができる。このような形成材料を第2電解質3bに用いることにより、SiO系の固体電解質と比べて水分の影響を受けにくくして、長期安定性を向上させることができる。また、上記一般式(a)のリチウム複合酸化物を第1電解質3aに用いた場合に、第2電解質3bと意図しない化学反応が起きる可能性を低減できる。

20

【0051】

第1電解質3aの融点は、第2電解質3bの融点より高いことが好ましい。これにより、第1電解質3aおよび第2電解質3bを含む混合物を熔融させる場合に、第2電解質3bのみを熔融させることが可能となる。そのため、固体電解質層3において、第2電解質3b中に第1電解質3aを島状に分布させて、固体電解質層3のイオン伝導性を向上させることができる。

【0052】

第1電解質3aの平均粒子径は、活物質粒子2bの平均粒子径より小さく、 $1\mu m$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.5\mu m$ 以下である。これにより、活物質成形体2へ上記混合物の融液(液状体)を充填する場合に、第1電解質3aが溶融せずに粒子(固体)のままであっても、活物質成形体2の空隙の内部にまで第1電解質3aを分布させることができる。第1電解質3aの平均粒子径は、上述した活物質粒子2bの平均粒子径と同様な方法により測定することが可能である。

30

【0053】

固体電解質層3におけるイオン伝導率は、 $5 \times 10^{-5} S/cm$ 以上であることが好ましい。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固体電解質層3に含まれるイオンが、活物質成形体2の表面に到達することが容易になる。これにより、上記イオンも活物質成形体2における電池反応に寄与することが可能となり、リチウム電池を高容量とすることができる。

40

【0054】

ここで、固体電解質層3のイオン伝導率とは、固体電解質層3自身の伝導率としてのバルク伝導率と、固体電解質層3が結晶質である場合における結晶の粒子間の伝導率としての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いう。

【0055】

固体電解質層3のイオン伝導率は、固体電解質の粉末から作製した錠剤を用いて測定することができる。具体的には、固体電解質の粉末を $624MPa$ で錠剤型に成形し、大気雰囲気下 700 にて8時間焼結する。次いで、スパッタリングによって直径 $0.5cm$

50

、厚さ100nmの白金電極を形成して測定用の錠剤とする。この錠剤を用いた交流インピーダンス法によってイオン伝導率を求めることが可能である。測定装置としては、例えば、インピーダンスアナライザー（ソーラトロン社製、型番SI1260）を用いることができる。

【0056】

複合体4においては、集電体41から法線方向に遠ざかる方向を上方向としたとき、固体電解質層3の上側の表面4bが、活物質成形体2の上端位置2aよりも上方に位置している。すなわち、固体電解質層3は、活物質成形体2の上端位置2aより上方まで形成されている。そのため、表面4bに電極を設けて電極複合体10を有するリチウム電池を製作した場合、上記電極と集電体41とが、活物質成形体2によって電氣的に接続されることがなく、短絡を防ぐことができる。

10

【0057】

上述したように、複合体4の一面4aにおいては、活物質成形体2が固体電解質層3から露出している。このため、集電体41と活物質成形体2とは接して設けられている。

【0058】

複合体4に、活物質粒子2b同士をつなぎ合わせるバインダー（結着剤）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が含まれる量は、可能な限り低減することが好ましい。特に、バインダーは電極複合体10の中に残存すると、電気特性に悪影響をおよぼす場合があるため、後工程の加熱を入念に実施して除去する必要がある。具体的には、本実施形態においては、複合体4を400℃で30分加熱した場合の質量減少率を、5質量%以下としている。上記質量減少率は3質量%以下がより好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、質量減少が観測されない、または測定誤差範囲内であることがより好ましい。複合体4がこのような質量減少率を有すると、所定の加熱条件において、蒸発する溶媒や吸着水、燃焼または酸化されて気化する有機物などの量が低減される。これによって、複合体4を含む電極複合体10をリチウム電池に用いた場合、リチウム電池の電気特性（充放電特性）をより向上させることができる。

20

【0059】

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、所定の加熱条件における加熱前後の複合体4の質量値から求めることができる。

【0060】

電極複合体10では、上述したように、活物質成形体2が有する複数の空隙が内部で網目状に連通しているため、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LiCoO₂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、上記空隙が機械加工で形成されたような、特定の方向に空隙が延在しているような構成では、結晶における電子伝導性の方向によっては、電子伝導性が低下することがある。これに対して、本実施形態では、活物質成形体2が網目構造であるため、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、電気化学的に活性な連続表面を形成することができる。そのため、用いる形成材料の種類によらず、良好な電子伝導を担保することができる。

30

【0061】

また、電極複合体10において、集電体41は、上述したように、複合体4の一面4aに露出する活物質成形体2と接触している。また、固体電解質層3は、多孔質の活物質成形体2の空隙内部まで充填されて、活物質成形体2の空隙内部を含む、集電体41と接する面以外の活物質成形体2の表面と接している。このような構成の電極複合体10では、集電体41と活物質成形体2との接触面積（第1の接触面積）より、活物質成形体2と固体電解質層3との接触面積（第2の接触面積）が大きくなる。これによって、活物質成形体2と固体電解質層3との界面が、電荷移動のボトルネックとなりにくく、そのため、電極複合体10として良好な電荷移動を確保しやすく、電極複合体10を用いたリチウム電池において、リチウム電池の高容量化や高出力化が可能になる。

40

【0062】

50

< 電極複合体の製造方法 >

本実施形態に係る電極複合体の製造方法について、図2および図3A、図3B、図3C、図3D、図3E、図3Fを参照して説明する。図2は、電極複合体の製造方法を示す工程フロー図である。図3A、図3B、図3C、図3D、図3E、図3Fは、電極複合体の製造方法を示す概略断面図である。なお、本実施形態では、活物質成形体2の形成材料に正極活物質（活物質粒子2b）を用い、リチウム電池において集電体41を正極側に使用する形態を例に挙げて説明する。

【0063】

本実施形態の電極複合体10の製造方法は、多孔質な活物質成形体2を形成する第1の工程S1と、第1電解質3aおよび第2電解質3bを含む混合物を形成する第2の工程S2と、活物質成形体2および上記混合物にそれぞれ熱処理を施す熱処理工程S3と、活物質成形体2に混合物を接触させて、第1の圧力および第1の温度の下で混合物を溶解させて、活物質成形体2内の空隙に充填する第3の工程S4と、混合物の液状体（融液）が充填された活物質成形体2を冷却して、活物質成形体2と、第1電解質および第2電解質とを複合化する第4の工程S5と、複合体4の一面4aに集電体41を形成する形成工程S6と、を備えている。

10

【0064】

[成形工程]

図2の工程S1の成形工程（第1の工程）では、活物質成形体2を成形する。本実施形態では、活物質成形体2の形成材料（活物質粒子2b）としてリチウム複合金属化合物の LiCoO_2 を用いた。まず、 LiCoO_2 （シグマアルドリッチ社製）の粒子に、湿式遠心分離機LC-1000型（Krettek社）を用いてn-ブタノール中で分級操作を行い、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ の活物質粒子2bを得た。次に、活物質粒子2bを成形型Fを使用して圧縮成型した。図3Aに示すように、 LiCoO_2 を、624MPaの圧力にて成形型F（内径10mmの排気ポート付きダイス）を用いて2分間加圧し、 LiCoO_2 （活物質粒子2b）の円盤状成形物（直径10mm、実効径8mm、厚さ $150\mu\text{m}$ ）を作製した。

20

【0065】

その後、図3Bに示すように、活物質粒子2bの上記成形物を基板50に載置し、900にて8時間かけて熱処理を施して、活物質成形体2を得た。この熱処理によって活物質粒子2bの粒子同士が焼結され、上記成形物の形状が保持されやすくなる。また、活物質粒子2b同士が接触して結合し、電子の移動経路が形成される。

30

【0066】

熱処理の温度は、例えば850以上であって、活物質粒子2bの融点未満の温度が好ましい。これにより、活物質粒子2b同士を焼結させて、一体化した多孔質体を得られる。熱処理の温度を850以上とすることによって、焼結が十分に進行するとともに、活物質粒子2bの結晶内の電子伝導性が確保される。熱処理の温度を活物質粒子2bの融点未満とすることによって、活物質粒子2bの結晶内のリチウムイオンが過剰に揮発することを抑え、リチウムのイオン伝導性が維持される。これにより、電極複合体10の電気的な容量を確保することが可能となる。熱処理の温度は、より好ましくは875以上、1000以下である。これによって、電極複合体10を用いるリチウム電池において、適切な出力および容量を付与することができる。

40

【0067】

熱処理の時間は、例えば5分以上、36時間以下とすることが好ましい。より好ましくは、4時間以上、14時間以下である。以上の処理によって、多孔質の活物質成形体2が得られる。基板50の形成材料は、特に限定されないが、活物質粒子2bや固体電解質と反応しにくい材料を用いることが好ましい。

【0068】

[混合物の形成工程]

図2の工程S2の形成工程（第2の工程）では、第1電解質3aおよび第2電解質3b

50

を含む混合物を形成する。本実施形態では、第1電解質3aとして $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}, \text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$ (以下、「LLZNB」ともいう)を用い、第2電解質3bとして、 $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (以下、「LCBO」ともいう)を用いた。

【0069】

まず、LLZNBの粒子(紛体)を作製する。具体的には、例えば、 1.0mol/kg 濃度の酢酸リチウムのトルエン/プロピオン酸溶液 10.125g 、 0.4mol/kg 濃度の2-エチルヘキサン酸ランタンのトルエン/2-ブトキシエタノール溶液 5.250g 、 0.4mol/kg 濃度のジルコニウムアクリレートのプロピオン酸溶液 3.719g 、および 1.0mol/kg 濃度のニオブペンタエトキシドの2-ブトキシエタノール溶液 0.250g を秤量し、90のホットプレートにて30分間加熱混合を行った。その後、室温まで徐冷して、LLZNB前駆体溶液を調製した。このLLZNB前駆体溶液を、加圧された乾燥空気中で800にて10時間かけて加熱、焼成し、LLZNBの固形物を作製した。次いで、この固形物を粉碎、分級して、平均粒子径が約 $0.5\mu\text{m}$ のLLZNB粒子を得た。作製したLLZNBについて、熱重量・熱量同時測定装置STA8000(パーキンエルマー社)を用いて融点を測定した結果、およそ1100であった。

10

【0070】

次に、LCBOの粒子(紛体)を作製する。具体的には、例えば、 Li_2CO_3 および Li_3BO_3 を質量混合比、4:1で混合し、40kNの荷重にて成形型(内径10mmの排気ポート付きダイス)を用いて2分間加圧して錠剤型とした。その後、高温炉に入れ、650にて4時間焼成して、LCBOの固形物を作製した。このLCBO固形物を粉碎し、粉末状としてLCBO粒子を得た。作製したLCBOについて、LLZNBと同様な方法で融点を測定した結果、およそ685であった。

20

【0071】

次に、図3Cに示すように、容器55にて上記のLLZNBとLCBOとを混合、攪拌し、第1電解質3aおよび第2電解質3bの混合物を形成した。このとき、LLZNBとLCBOとは、質量比がおよそ2対1となるように調合した。なお、LLZNBとLCBOとの混合比(質量比)は上記数値に限定されず、求める電気特性や活物質成形体2への充填性などに応じて、任意に設定することが可能である。

【0072】

上記混合物には、導電性を担保するための導電助剤を添加してもよい。ただし、結着剤(バインダー)は添加しないことが好ましい。バインダーを添加しないことにより、電極複合体10の中にバインダー由来の有機物が残存することを防ぎ、イオン伝導性などが向上する。また、上記有機物を除去する操作を省くことによって、製造時間が短縮される。

30

【0073】

[熱処理工程]

図2の工程S3の熱処理工程では、活物質成形体2と、第1電解質3aおよび第2電解質3bの混合物とを、個々に加熱する。加熱(熱処理)によって、不純物や水分などを低減することができる。熱処理の条件は、例えば、200以上、300以下の温度にて、1時間以下とした。なお、活物質成形体2については、上記成形工程における熱処理をもって、当工程の代用としてもよい。

40

【0074】

[充填工程]

図2の工程S4の充填工程(第3の工程)では、上記混合物を活物質成形体2に充填する。充填工程では、図3Dに示すように、加圧ピストンGa、筒状容器としてのシリンダーGb、多孔体Gcを用いる。まず、シリンダーGb内の底部に、多孔体Gcを敷設した。その上方の面(上面)へ、活物質成形体2を載置し、さらにその上面へ上記混合物を配置した。このように、活物質成形体2の単一面(上面)に上記混合物を接触させて充填を行う。上記混合物は、予め圧縮成形した混合物ペレットとして用いてもよい。また、充填に用いる上記混合物の質量は、上述した活物質成形体2の空隙率から算出した。上記混合

50

物は、活物質成形体 2 の空隙を充填するに足る質量以上とすることが好ましい。次いで、シリンダー G b 内の温度が、第 1 の温度として約 7 0 0 となるように加熱しながら、加圧ピストン G a により上記混合物および活物質成形体 2 を、第 1 の圧力にて加圧、圧縮した。第 1 の圧力は、2 P a 以上、3 0 0 k P a 以下とすることが好ましい。より好ましくは、1 k P a 以上、1 0 0 k P a 以下である。加圧の圧力を上記の範囲とすることにより、充填の効率が向上して、充填に要する時間をさらに短縮することができる。

【 0 0 7 5 】

シリンダー G b 内の約 7 0 0 の加熱によって第 2 電解質 3 b が溶融し、液状体となる。第 1 電解質 3 a は溶融しないため、上記液状体中に固体として存在している。この状態で圧力が印加（加圧）されるため、上記液状体は、多孔質な活物質成形体 2 の表面および空隙内部へ移動する。第 1 電解質 3 a は、平均粒子径が約 0 . 5 μ m であり、活物質粒子 2 b の平均粒子径 5 μ m よりも十分に小さいため、活物質成形体 2 の空隙内部まで到達する。上記の移動は、加圧されているために、例えば浸透圧による含浸などと比べて速やかに進行する。これにより、図 3 E に示すように、第 1 電解質 3 a および第 2 電解質 3 b を含む上記混合物の液状体が、活物質成形体 2 の空隙内部まで、緻密に短時間で充填される。

10

【 0 0 7 6 】

上記の加熱温度（第 1 の温度）は、第 1 電解質 3 a の融点より低く、第 2 電解質 3 b の融点より高ければ、上記数値に限定されず、任意に設定することが可能である。また、充填工程は、水分濃度が 1 3 0 p p m 以下の乾燥空気の下で行うことが好ましい。このような雰囲気下で行うことにより、夾雑物などの発生を抑えることができる。さらに、上記乾燥空気中の二酸化炭素濃度を 4 0 0 p p m 以上とすることが好ましい。二酸化炭素濃度を調節することによって、固体電解質（とりわけ、炭素を含む第 2 電解質 3 b ）の熱分解を抑えることができる。

20

【 0 0 7 7 】

シリンダー G b、多孔体 G c、加圧ピストン G a の形成材料としては、酸化マグネシウムを用いることが好ましい。酸化マグネシウムを用いることにより、活物質成形体 2 や上記混合物との化学反応を抑制し、夾雑物の副生や、夾雑物の副生によりリチウム電池の特性に必要な成分の減少を抑えることができる。シリンダー G b、多孔体 G c、加圧ピストン G a には、酸化マグネシウムの他に、活物質成形体 2 や上記混合物との化学反応性が低い形成材料を用いてもよい。

30

【 0 0 7 8 】

また、シリンダー G b 内の底部に多孔体 G c を敷設し、活物質成形体 2 と多孔体 G c とを接触させることにより、上記液状体の余剰分を多孔体 G c に吸収させることができる。これによって、上記液状体が局所に滞留することが抑えられ、電極複合体 1 0 において、活物質成形体 2 と、第 1 電解質 3 a および第 2 電解質 3 b とが均一に分散し、一様な組成が得られる。

【 0 0 7 9 】

[複合化工程]

図 2 の工程 S 5 の複合化工程（第 4 の工程）では、上記液状体が充填された活物質成形体 2 を冷却し、活物質成形体 2 と、第 1 電解質 3 a および第 2 電解質 3 b とが複合化した複合体 4 を形成する。冷却条件は、放冷（自然放熱）による徐冷方式を用いた。強制的に放熱させる方式を用いる場合は、冷却速度に留意して熱衝撃を抑える必要がある。いずれの方式を用いる場合も、冷却時の雰囲気は工程 S 4 と同様に、水分濃度が 1 3 0 p p m 以下の乾燥空気とすることが好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

冷却によって、上記液状体が固化する。このとき、第 2 電解質 3 b は固化し、第 1 電解質 3 a がその中に島状に分布した固体電解質層 3 が形成される。固体電解質層 3 は、活物質成形体 2 の空隙の内部を含む表面と接触した状態で形成され、隙間が低減された緻密な構造が得られる。これにより、固体電解質層 3 と活物質成形体 2 とが複合化された複合体

50

4を得た。

【0081】

[集電体の形成工程]

図2に示した工程S6の集電体の形成工程では、集電体41を形成する。まず図3Fに示すように、複合体4の一面4aを研磨する。ここで、一面4aとは、例えば工程S4(図3E)において、多孔体Gcと接していた面である。このとき、研磨によって、活物質成形体2を一面4aにおいて確実に露出させる。なお、上述した工程において、一面4aに活物質成形体2が十分に露出している場合は、上記研磨を省略することも可能である。

【0082】

次に、一面4aに集電体41を形成する。集電体41の形成方法としては、適当な接着層を別途設けて接着する方法、PVD(Physical Vapor Deposition)法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、PLD(Pulsed Laser Deposition)法、ALD(Atomic Layer Deposition)法およびエアロゾルデポジション法などの気相堆積法、ゾル・ゲル法、有機金属熱分解法、めっきなどの湿式法など、集電体形成面との反応性や電気回路に望まれる電気伝導性、電気回路設計に応じて、適当な方法を用いることができる。また、集電体41の形成材料としては、上述したものを採用できる。以上の工程を経て電極複合体10(図1参照)が形成される。

10

【0083】

以上に述べたように、上記実施形態に係る電極複合体10の製造方法によれば、以下の効果を得ることができる。

20

【0084】

上記実施形態によれば、活物質成形体2内の空隙に、第1電解質3aおよび第2電解質3bを含む混合物を、隙間の発生を抑えて、従来よりも短時間で充填することができる。詳しくは、工程S4(充填工程)において、上記混合物を第1の温度で溶融させ、上記混合物を液状体とするため、従来と比べて充填性(充填効率)が向上する。また、上記混合物を液状体とするのに、有機溶剤などの溶媒を用いないため、溶媒を揮発させる脱気工程などが不要となり、製造時間を短縮できる。さらには、第1の圧力で加圧しながら充填するため、浸透圧による含浸と比べて一層充填性が向上する。これらにより、活物質成形体2と固体電解質層3とが充填不足を抑えて充填、複合化され、製造時間を短縮した電極複合体10の製造方法を提供することができる。

30

【0085】

第1電解質3aの融点は、第1の温度(充填時のシリンダーGb内の温度)よりも高く、第2電解質3bの融点は、第1の温度より低いため、第1電解質および第2電解質を含む混合物は、第1の温度による加熱で、第2電解質3bが溶融して液状体となる。そのため、活物質成形体2内の空隙に効率よく上記混合物を充填することができる。また、第1電解質3aは溶融しにくいいため、固体電解質層3において、第2電解質3bの中に第1電解質が島状に分布される。さらに、第1電解質3aの平均粒子径が、1μm以下であり、活物質粒子2bの平均粒子径より小さいことから、活物質成形体2の空隙の内部まで到達することが可能となる。これにより、第1電解質3aおよび第2電解質3bの偏在が抑えられ、電極複合体10のイオン伝導性を向上させることができる。

40

【0086】

工程S4(充填工程)の前に熱処理工程S3を設けたため、活物質成形体2および上記混合物に含まれる水分などの不純物が低減されて、工程S4における夾雑物などの副生が抑制される。これにより、固体電解質層3における形成材料の組成のずれが抑えられ、電極複合体10のイオン伝導性などを向上させることができる。また、工程S4にて、酸化マグネシウム製のシリンダーGb、多孔体Gc、加圧ピストンGaを用いるため、活物質成形体2、第1電解質3aおよび第2電解質3bとの化学反応が抑制される。これにより、夾雑物の副生などが抑えられ、電極複合体10のイオン伝導性をさらに向上させることができる。

【0087】

50

(実施形態2)

<リチウム電池の構成>

本実施形態に係るリチウム電池について、図4を参照して説明する。本実施形態では、電極複合体10を有するリチウム電池について説明する。図4は、実施形態2に係るリチウム電池の構成を示す概略斜視図である。

【0088】

図4に示すように、本実施形態のリチウム電池100は、電極複合体10、負極30、電極複合体10と負極30との間に設けられた耐リチウム還元性を有する固体電解質層20を備えている。電極複合体10の集電体41が形成された面と反対側の面(上面)には、電極複合体10に接して、固体電解質層20、次いで負極30、集電体42が順に設けられて積層体を形成している。

10

【0089】

リチウム電池100は、例えば円盤状であって、外形の大きさは例えば10mm、厚さは例えば0.08mmである。小型、薄型であることに加え、充放電可能であって大きな出力エネルギーが得られることから、携帯情報端末などの電源として好適に用いることができる。なお、リチウム電池100の形状は円盤状であることに限定されず、例えば多角形の盤状であってもよい。

【0090】

固体電解質層20は、電極複合体10と負極30との間に設けられ、これらの電極間の電気的な絶縁を保ちつつ、リチウムイオンの伝導を媒介する固体電解質層である。固体電解質層20の形成材料としては、上述した固体電解質層3と同様な固体電解質を用いることができる。

20

【0091】

固体電解質層20の厚さは、およそ50nmから100 μ m程度が好ましいが、材料特性や設計により所望の値とすることができる。また、形成した固体電解質層20の負極30側の面に、必要に応じて各種成形法、加工法を組み合わせ、トレンチ、グレーチング、ピラーなどの凹凸構造を設けることもできる。さらに、固体電解質層20は、1層だけではなく、結晶質で形成された層の表面に、例えば短絡を防ぐ目的でガラス電解質層を形成するなど、多層化された構造としてもよい。

【0092】

負極30の形成材料としては、例えば、シリコン-マンガン合金(Si-Mn)、シリコン-コバルト合金(Si-Co)、シリコン-ニッケル合金(Si-Ni)、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化チタン(TiO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化錫(SnO_2)、酸化ニッケル(NiO)、錫(Sn)が添加された酸化インジウム(ITO)、アルミニウム(Al)が添加された酸化亜鉛(AZO)、ガリウム(Ga)が添加された酸化亜鉛(GZO)、アンチモン(Sb)が添加された酸化錫(ATO)、フッ素(F)が添加された酸化錫(FTO)、炭素材料、炭素材料の層間にリチウムイオン挿入された物質、 TiO_2 のアナターゼ相、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_2Ti_3O_7$ などのリチウム複合酸化物、Li金属などが挙げられる。

30

【0093】

負極30の厚さは、およそ50nmから100 μ m程度が好ましいが、所望の電池容量や材料特性に応じて任意に設計することが可能である。

40

【0094】

集電体42は、負極30と電気化学反応を生じず、かつ電子伝導性を有している形成材料であれば、いずれも好適に用いることができる。集電体42の形成材料としては、例えば、集電体41と同様な形成材料が挙げられる。集電体41および集電体42は、例えば導電性の基板上に電極複合体10を接続する場合などでは、必ずしも電極複合体10および負極30の双方の側に形成する必要はない。

【0095】

<リチウム電池の製造方法>

50

次に、本実施形態のリチウム電池の製造方法について説明する。本実施形態のリチウム電池の製造方法は、上記実施形態の製造方法を用いて製造された電極複合体 10 を有する、リチウム電池 100 の製造方法である。リチウム電池 100 の製造方法は、電極複合体 10 を製造する工程に加えて、固体電解質層 20 を形成する工程、電極複合体 10 と負極 30 とを接合する工程（負極形成工程）、集電体 42 を形成する工程（集電体形成工程）を含んでいる。なお、リチウム電池 100 の製造方法には、上述した電極複合体 10 の製造工程が含まれるため、重複する工程については説明を省略することとする。

【0096】

上述した電極複合体 10 の製造工程に続いて、固体電解質層 20 の形成工程へ進む。

【0097】

固体電解質層 20 の形成方法は、有機金属化合物の加水分解反応などを伴う、所謂ゾル・ゲル法や、有機金属熱分解法などの溶液プロセスの他、適切な金属化合物とガス雰囲気を用いた CVD 法、ALD 法、固体電解質粒子のスラリーを使用したグリーンシート法やスクリーン印刷法、エアロゾルデポジション法、適切なターゲットとガス雰囲気を用いたスパッタリング法、PLD 法、融液や溶液を用いたフラックス法など、を用いることができる。

【0098】

次に、負極形成工程へ進む。負極 30 の形成方法は、有機金属化合物の加水分解反応などを伴う、所謂ゾル・ゲル法や、有機金属熱分解法などの溶液プロセスの他、適切な金属化合物とガス雰囲気を用いた CVD 法、ALD 法、固体電解質粒子のスラリーを使用したグリーンシート法やスクリーン印刷法、エアロゾルデポジション法、適切なターゲットとガス雰囲気を用いたスパッタリング法、PLD 法、真空蒸着法、めっき、溶射など、を用いることができる。

【0099】

次に、集電体形成工程へ進む。集電体 42 の形成には、上述した集電体 41 と同様な形成材料および形成方法を用いることができる。なお、電極複合体 10 の製造工程において集電体 41 を形成せずに、集電体 42 の形成と相前後して形成してもよい。以上の工程を経てリチウム電池 100（図 4 参照）が形成される。

【0100】

以上に述べたように、本実施形態に係るリチウム電池 100 によれば、実施形態 1 の効果に加えて、次の効果を得ることができる。電極複合体 10 内部の隙間の発生が抑えられるため、リチウム電池 100 のイオン伝導性を向上させることができる。また、電極複合体 10 の製造時間が短縮されるため、リチウム電池 100 としての製造時間も短縮することができる。すなわち、イオン伝導性が向上し、製造時間が短縮されたリチウム電池 100 を提供することができる。

【0101】

（実施形態 3）

< 電極複合体の製造方法 >

本実施形態に係る電極複合体の製造方法について、図 5 を参照して説明する。図 5 は、電極複合体の製造方法における、充填工程を示す概略断面図である。なお、実施形態 1 と同一の製造工程については、重複する説明は省略する。

【0102】

本実施形態では、実施形態 1 に対し、第 3 の工程（充填工程）を変更して電極複合体 10 を製造する。本実施形態においても、実施形態 1（図 3 D 参照）と同様に酸化マグネシウム製のシリンダー G b、多孔体 G c、加圧ピストン G a を用いた。まず、図 5 に示すように、シリンダー G b 内の底部に、多孔体 G c を敷設した。次に、実施形態 1 では、多孔体 G c の上面へ活物質成形体 2 を載置したが、本実施形態では、多孔体 G c の上面へ第 1 電解質 3 a および第 2 電解質 3 b の混合物を載置した。次に、上記混合物の上面へ、活物質成形体 2 を載置し、さらにその上面へも上記混合物を配置した。すなわち、活物質成形体 2 の複数面（両面）に上記混合物を接触させ、活物質成形体 2 の上下の 2 面（両面）が

10

20

30

40

50

ら混合物の充填を行う。

【0103】

充填に用いる上記混合物の質量は、上述した活物質成形体2の空隙率から算出した。上記混合物は、活物質成形体2の空隙を充填するに足る質量以上とすることが好ましい。設定した質量の上記混合物を2分割して、上記の充填に用いた。なお、上記混合物は、予め圧縮成形した混合物ペレットとして用いてもよい。

【0104】

次いで、実施形態1と同様に、シリンダーGb内を加熱しながら、加圧ピストンGaを用いて上記混合物および活物質成形体2を加圧、圧縮した。このとき、加圧圧力(第1の圧力)、加熱温度(第1の温度)、雰囲気などの条件は実施形態1と同一とした。

10

【0105】

以上に述べたように、本実施形態の電極複合体10の製造方法によれば、実施形態1の効果に加えて次の効果を得ることができる。活物質成形体2の複数面(上下両面)から、上記混合物を液状体として充填するため、充填の効率がさらに向上し、製造時間を一層短縮することができる。

【0106】

なお、本発明は上述した実施形態に限定されず、上述した実施形態に種々の変更や改良などを加えることが可能である。

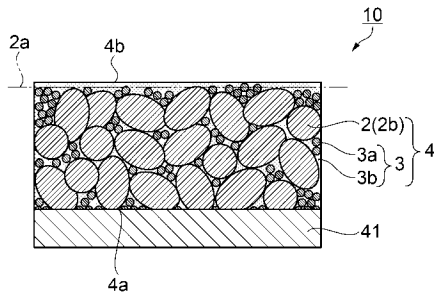
【符号の説明】

【0107】

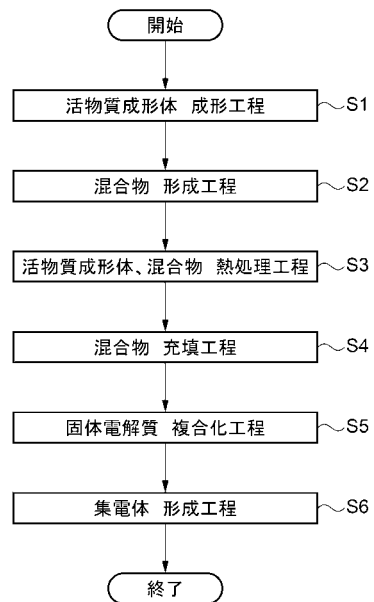
2...活物質成形体、2a...活物質粒子、3...固体電解質層、3a...第1電解質、3b...第2電解質、4...複合体、10...電極複合体、41, 42...集電体、50...基板、100...リチウム電池、Gb...シリンダー、Gc...多孔体、S1...第1の工程、S2...第2の工程、S3...熱処理工程、S4...第3の工程、S5...第4の工程、S6...集電体の形成工程。

20

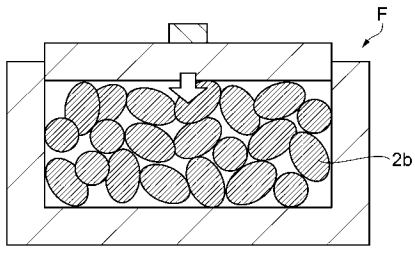
【図1】



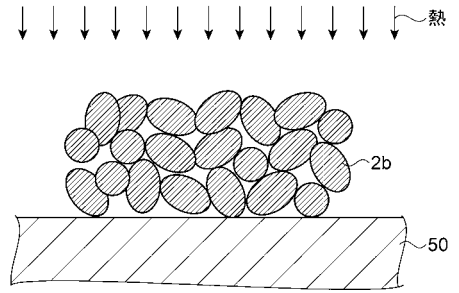
【図2】



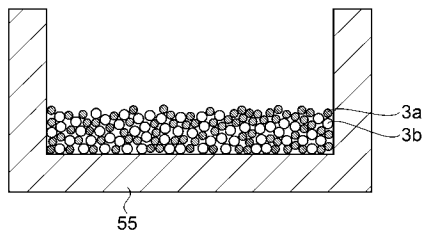
【 図 3 A 】



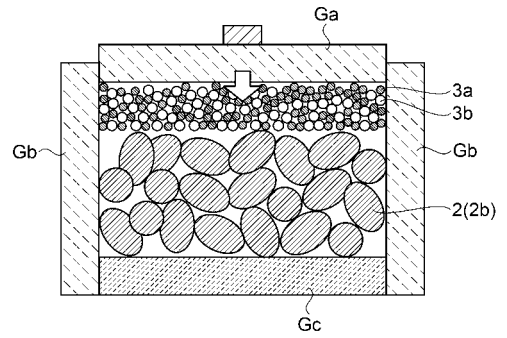
【 図 3 B 】



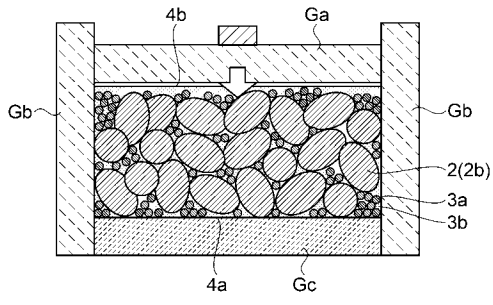
【 図 3 C 】



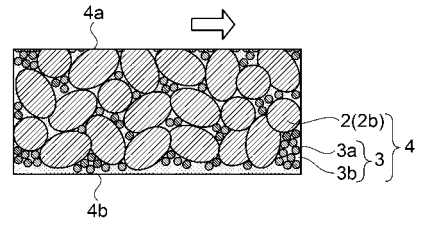
【 図 3 D 】



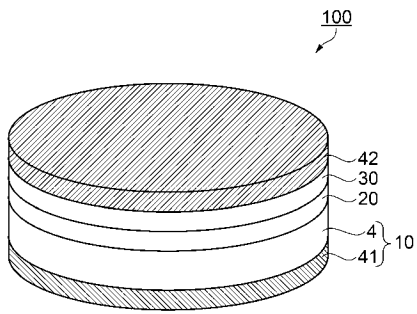
【 図 3 E 】



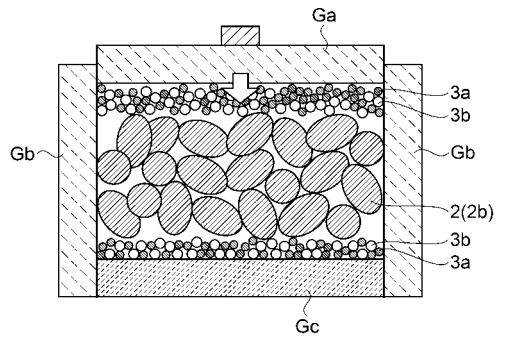
【 図 3 F 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(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

(72)発明者 奥山 智幸

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 AJ02 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AK04 AL01 AL02 AL03 AL06
AL11 AL12 AM12 AM14 BJ12 CJ02 CJ03 CJ08 CJ23 DJ09
DJ13 DJ16 EJ03 EJ05 EJ06 EJ07 HJ00 HJ05 HJ12 HJ14
HJ15
5H050 AA02 AA12 AA19 BA15 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09
CA10 CB01 CB02 CB03 CB07 CB11 CB12 DA13 EA01 EA12
EA13 EA15 FA02 FA09 FA13 FA17 GA02 GA03 GA08 GA10
GA23 HA00 HA05 HA12 HA14 HA15