(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203868 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 50/46* (2021.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 50/434* (2021.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 50/489* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/011332

(22) 国際出願日： 2024年3月22日(22.03.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-058369 2023年3月31日(31.03.2023) JP

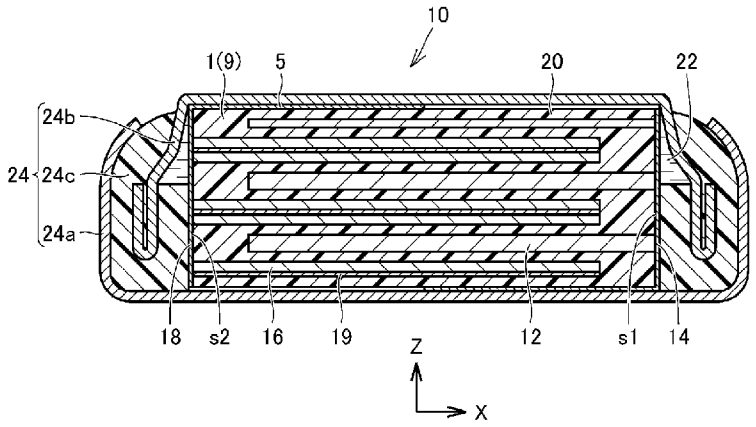
(71) 出願人：日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者：由良 幸信(**YURA Yukinobu**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 飯田 大祐(**IIDA Daisuke**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 岡田 茂樹(**OKADA Shigeki**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 嶋岡 健(**SHIMAOKA Ken**)；〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(54) **Title:** ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERIES, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称： リチウムイオン電池のための電極およびリチウムイオン電池

FIG.1



(57) **Abstract:** This electrode for lithium ion batteries includes a positive electrode layer, a negative electrode layer, a negative electrode current collector layer provided in contact with the negative electrode layer, and a separator disposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer. The positive electrode layer, the negative electrode layer, and the separator are integrally sintered into a ceramic integral sintered body. The negative electrode current collector layer contains Ag, and the separator contains $LiAlO_2$. This lithium ion battery includes a plurality of positive electrode layers, a plurality of negative electrode layers, and a separator disposed between the positive electrode layers and the negative electrode layers. The lithium ion battery is provided with: an electrode including an integral sintered body in which the plurality of positive electrode layers, the plurality of negative electrode layers, and the separator are integrally sintered; an

WO 2024/203868 A1

［続葉有］

(74) 代理人：北野 修平，外(**KITANO Shuhei** et al.)；〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目１番１４号北浜一丁目平和ビル９Ｆ Ｋ＆Ｔ特許商標事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

electrolytic solution impregnated in the electrode; and an exterior body in which the electrode and the electrolytic solution are accommodated. In the electrode, negative electrode current collector layers are provided in contact with the negative electrode layers. The negative electrode current collector layers contain Ag. The separator is composed of $LiAlO_2$.

(57) 要約：正極層と、負極層と、前記負極層に接して設けられた負極集電体層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含むリチウムイオン電池のための電極である。前記正極層と、前記負極層と、前記セパレータとは一体に焼結されたセラミック一体焼結体である。前記負極集電体層はＡｇを含み、前記セパレータはＬｉＡｌＯ$_2$を含む。また、複数の正極層と、複数の負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含むリチウムイオン電池である。前記リチウムイオン電池は、前記複数の正極層と、前記複数の負極層と、前記セパレータとが一体に焼結された一体焼結体を含む電極と、前記電極に含浸された電解液と、前記電極と前記電解液とが収容された外装体と、を備える。前記電極において、前記負極層に接して負極集電体層が備えられる。前記負極集電体層はＡｇを含む。前記セパレータはＬｉＡｌＯ$_2$からなる。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン電池のための電極およびリチウムイオン電池

技術分野

[0001]　本開示は、リチウムイオン電池のための電極およびリチウムイオン電池に関する。本出願は、２０２３年３月３１日出願の日本国特許出願２０２３－０５８３６９号に基づく優先権を主張し、前記日本国特許出願に記載された全ての記載内容を援用する。

背景技術

[0002]　リチウムイオン電池において、リチウム複合酸化物の焼結体で構成される正極層と、チタンを含有する焼結体で構成される負極層と、正極層と負極層との間に配置されるセラミックセパレータと、を備えるものが公知である。特許文献１は、正極層とセラミックセパレータと負極層とが互いに結合した一体焼結板で構成され、電解液が含浸されたリチウムイオン電池を開示している。特許文献１（国際公開第２０１９／２２１１４０号公報）に開示されたリチウムイオン電池は、セパレータとして、ＭｇＯおよびガラスで構成されるセラミックセパレータを備える。

[0003]　特許文献２は、複数の正極層と複数の負極層とが固体電解質層を介して交互に積層された積層体を有する全固体電池を開示している。特許文献２（特開２０２１－０２７０４４号公報）の実施例には、正極活物質層および負極活物質層としてリン酸バナジウムリチウムを用い、固体電解質層としてリン酸アルミニウムチタンリチウムを用いた積層体が開示されている。また、正極集電体層および負極集電体層として銅およびリン酸バナジウムリチウムを用いたことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１９／２２１１４０号公報

特許文献2：特開２０２１－０２７０４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] リチウムイオン電池の適用範囲は拡大を続けており、より厳しい環境下、特に高温環境下に置かれた場合でも短絡が生じず、信頼性の高いものが望まれている。

[0006] この状況に鑑み、特に高温環境下に置かれた場合でも短絡が生じず、信頼性の高いリチウムイオン電池を提供することが本開示にかかる発明の目的の１つである。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に従ったリチウムイオン電池のための電極は、正極層と、負極層と、前記負極層に接して設けられた負極集電体層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含む。前記正極層と、前記負極層と、前記セパレータとは一体に焼結されたセラミック一体焼結体である。前記負極集電体層はＡｇを含み、前記セパレータは$LiAlO_2$を含む。

[0008] 本開示に従ったリチウムイオン電池は、複数の正極層と、複数の負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含む。前記リチウムイオン電池は、前記複数の正極層と、前記複数の負極層と、前記セパレータとが一体に焼結された一体焼結体を含む電極と、前記電極に含浸された電解液と、前記電極と前記電解液とが収容された外装体と、を備える。前記電極において、前記負極層に接して負極集電体層が備えられる。前記負極集電体層はＡｇを含む。前記セパレータは$LiAlO_2$からなる。

発明の効果

[0009] 上記リチウムイオン電池によれば、高温環境下に置かれた場合でも短絡が生じず、信頼性の高いリチウムイオン電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本開示に従うリチウムイオン電池を示す概略断面模式図である

。

[図2]図２は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる積層部を示す概略断面斜視図である。

[図3]図３は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体を示す概略斜視図である。

[図4]図４は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体を示す概略斜視図である。

[図5]図５は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体の作製工程の一部を示す模式図である。

[図6]図６は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体の作製工程の一部を示す模式図である。

[図7]図７は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体の作製工程の一部を示す模式図である。

[図8]図８は、本開示に従うリチウムイオン電池の外観を示す概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0011] ［実施態様の概要］

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。本開示に従ったリチウムイオン電池のための電極は、正極層と、負極層と、前記負極層に接して設けられた負極集電体層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含む。前記正極層と、前記負極層と、前記セパレータとは一体に焼結されたセラミック一体焼結体である。前記負極集電体層はＡｇを含み、前記セパレータは$LiAlO_2$を含む。

[0012] 従来、複数の正極層と複数の負極層とを含み、一つの電極内に複数のセルが構成された積層体を含むリチウムイオン電池が知られている（例えば特許文献２）。特許文献２には、正極集電体層また負極集電体層として導電性に優れる材料を用いること、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケルが用いられうることを開示している。しかしながら、

特許文献２に開示される実施例のほか、リチウムイオン電池における負極集電体としてはもっぱら銅を含むものが用いられている。

[0013] リチウムイオン電池のさらなる高性能化を目指し、多層積層構造を有する電極、特に、正極層と負極層とセパレータとが一体に焼結された一体焼結体である電極において、負極集電体層としてＡｇを用いるための具体的な構成が検討された。そして、Ａｇを含む負極集電体層を採用する場合、セパレータとしてＬｉＡｌO_2を採用したリチウムイオン電池は、８０℃以上の高温環境下に長時間保管した場合でも短絡が生じず、信頼性が高いことが見出された。従来、リチウムイオン電池の電極において、セパレータとしてＬｉＡｌO_2を用いることは想定されていなかった。本開示にかかるリチウムイオン電池のための電極は、新規な構成のセパレータを用いるものである。かかる電極を用いて、高温環境下に置かれた場合でも短絡が生じず、信頼性の高いリチウムイオン電池を提供できる。

[0014] 前記電極は、前記セラミック一体焼結体において、前記正極層、前記負極層および前記セパレータがそれぞれ複数含まれ、複数のセルを含む多層積層電極であってよい。電極が多層積層型の電極である場合、より薄い正極層や負極層、セパレータが望まれる。このような電極において、本開示にかかる効果はより有用となる。

[0015] 前記電極において、前記負極集電体層の厚み（Ａ）に対する前記セパレータの厚み（Ｂ）が、０．１≦Ｂ／Ａ≦５０を満たすものであってよい。負極集電体層の厚み（Ａ）とセパレータの厚み（Ｂ）との関係がこの数値範囲内である場合、本開示にかかる効果が確実に得られる。

[0016] 本開示に従ったリチウムイオン電池は、複数の正極層と、複数の負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含む。前記リチウムイオン電池は、前記複数の正極層と、前記複数の負極層と、前記セパレータとが一体に焼結された一体焼結体を含む電極と、前記電極に含浸された電解液と、前記電極と前記電解液とが収容された外装体と、を備える。前記電極において、前記負極層に接して負極集電体層が備えられる。前記負

極集電体層はＡｇを含む。前記セパレータはＬｉＡｌＯ$_2$からなる。

[0017] 前記リチウムイオン電池において、前記負極集電体層の厚み（Ａ）に対する前記セパレータの厚み（Ｂ）が、０．１５≦Ｂ／Ａ≦３０を満たすものであってよい。負極集電体層の厚み（Ａ）とセパレータの厚み（Ｂ）との関係がこの数値範囲内である場合、本開示にかかる効果が確実に得られる。

[0018] 前記リチウムイオン電池において、前記正極層がリチウム複合酸化物焼結体で構成され、前記負極層がチタン含有焼結体で構成されるものであってよい。正極層および負極層がこれらの構成を有する一体焼結体である電極は公知であり、高容量で耐久性の高いリチウムイオン電池を構成することができる。前述の負極集電体およびセパレータと組み合わせることによって、高容量かつ高温保管性にも優れたリチウムイオン電池を得ることができる。

[0019] 前記リチウムイオン電池において、前記負極集電体層の厚みは０．１μｍ以上６０μｍ以下であってよい。前記セパレータの厚みは１μｍ以上５０μｍ以下であってよい。負極集電体およびセパレータの厚みがこれらの範囲である場合、小型でありながら多数のセルを含み、小型かつ高容量のリチウムイオン電池を構成できる。

[0020] ［実施の態様の具体例］

次に、本開示のリチウムイオン電池の具体的な実施の態様を、図面を参照しつつ説明する。以下の図面において同一または相当する部分には同一の参照符号を付し、その説明は繰り返さない。

[0021] （リチウムイオン電池）

まず、本開示に従うリチウムイオン電池の概要を説明する。図１は、本開示にかかる実施の形態の一例であるリチウムイオン電池１０の構造を示す概略断面模式図である。図２は、リチウムイオン電池１０に含まれる焼結体９における積層部１を取り出して示す概略断面斜視図である。図３は、リチウムイオン電池１０に含まれる焼結体９を取り出して示す概略斜視図である。なお、本明細書においては、図１～図３に示すＸ軸に沿う方向を積層部１ないし焼結体９の幅方向、Ｙ軸に沿う方向を積層部１ないし焼結体９の奥行方

向、Ｚ軸に沿う方向を積層部１ないし焼結体９の積層方向または厚み方向と称する。本明細書では、積層部１において積層方向の最上層の表面を上面、積層方向の最下層の表面を下面、積層されたすべての層が露出する面を正面および背面と称する。正面および背面は、ＸＺ平面に平行な面である。また、積層部１において、積層構造が露出する面であって、正面および背面の間に延在し、奥行き方向に沿って延びる面を側面と称する。側面は、ＹＺ平面に平行な面である。上面および下面を除く表面、つまり、側面に加えて正面および背面についても、側面と称することもある。なお、上面、下面、側面等は本明細書における説明の便宜のために用いる相対的な呼称であり、リチウムイオン電池における配置方向や使用方向はこれらの方向に制限されないことは当然である。

[0022] 図１を参照して、リチウムイオン電池１０は、外装体２４の内部に、電極５が収容されている。電極５は、焼結体９と、焼結体９の両側面にそれぞれ取り付けられた正極集電体１４および負極集電体１８を含む。図３を参照して、焼結体９は、積層部１と、積層部１の周縁に延在する絶縁性セラミックス部としての絶縁部５１とを含む。図１、図３を参照して、積層部１は、複数の正極層１２と複数の負極層１６とセパレータ２０とが積層されてなる。積層部１および絶縁部５１は、全体として１つの一体焼結体である焼結体９を構成している。

[0023] 積層部１において、正極層１２および負極層１６は、積層方向（Ｚ軸方向）において交互に積み重ねられている。セパレータ２０が、正極層１２と負極層１６との間に介在する。セパレータ２０によって、正極層１２と負極層１６とは互いに離隔されている。正極層１２は、例えばコバルト酸リチウムを含む焼結体で構成される。負極層１６は、例えばチタン含有焼結体で構成される。セパレータ２０は、セラミック製である。

[0024] 図１を参照して、リチウムイオン電池１０の電極５は、焼結体９の側面から下面にわたって焼結体９に接触して配置される正極集電体１４を備える。また、リチウムイオン電池１０は、焼結体９の側面から上面にわたって焼結

体９に接触して配置される負極集電体１８を備える。正極集電体１４および負極集電体１８は、例えばアルミニウム箔等の金属箔であってよい。正極集電体１４は、正極層１２を構成する正極活物質である$LiCoO_2$を含むもの、$LiCoO_2$からなるものであってもよい。負極集電体１８は、銅箔、銀箔や銀を含むものであってよい。正極集電体１４および負極集電体１８のそれぞれと焼結体９との間には、接触抵抗低減の観点から、カーボン層（不図示）が設けられるのが好ましい。カーボン層は、導電性カーボンで構成されるのが好ましい。カーボン層は、例えば、集電体として用いる金属箔の表面に導電性カーボンペーストを塗布することによって形成できる。

[0025] 外装体２４は内部に密閉空間が形成されている。この密閉空間内に、電極５および電解液２２が収容される。リチウムイオン電池１０は、外装体２４の内部に電解液２２が封入されている。正極層１２、負極層１６およびセパレータ２０に、電解液２２が含浸されている。

[0026] 外装体２４は、リチウムイオン電池１０のタイプに応じて適宜選択すればよい。例えば、リチウムイオン電池１０が図１に示されるようにコイン形電池の形態である場合、外装体２４は、典型的には正極缶２４ａ、負極缶２４ｂおよびガスケット２４ｃを備え、正極缶２４ａおよび負極缶２４ｂがガスケット２４ｃを介してかしめられて密閉空間を形成している。正極缶２４ａおよび負極缶２４ｂは、ステンレス鋼等の金属製であってよく、これらに限定されない。ガスケット２４ｃは、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ＰＦＡ樹脂等の絶縁樹脂製の環状部材であってよく、特に限定されない。

[0027] なお、図１に示されるリチウムイオン電池１０はコイン形電池の形態であるが、本開示に従うリチウムイオン電池の形態は、コイン形電池に限定されない。例えば、チップ型二次電池、パウチ型二次電池を含む薄型二次電池等の他の形態であってもよい。リチウムイオン電池がカードに内蔵可能なチップ型電池である場合、外装体は樹脂基材であり、電極および電解液が、樹脂基材内に埋設されることが好ましい。例えば、リチウムイオン電池がパウチ

型二次電池である場合、電極が１対の樹脂フィルムに挟み込まれていてもよい。一対の樹脂フィルムは、互いに接着剤で貼り合わされたものであってよい。また、一対の樹脂フィルムは、加熱プレスで樹脂フィルム同士が熱融着されていてもよい。さらに、セパレータとして、固体電解質から構成されるセパレータを採用し、電解液を含まない構成であってもよい。

[0028] （積層部）

本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる積層部について説明する。図２は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる電極の構成要素としての積層部１を示す概略断面斜視図である。図２を参照して、積層部１は多数の層が積層された積層体である。なお、図２においては直方体形状である積層部１を示しているが、積層部１の形状はこれに制限されない。所望の電極形状等に合わせて周縁の一部が弧状に形成されているものも好ましい。図２に示される積層部１は、幅Ｗ、奥行きＤ、厚みＴでその外形が定義される直方体形状である。なお、直方体形状とは、数学的に正確な意味での直方体のみを意味するものではなく、設計および製造上の理由から直方体に類似する形状を有する三次元構造物も含む。

[0029] 図２を参照して、積層部１の上面および下面にはそれぞれセパレータ２０が露出している。すなわち、積層部１の最上層および最下層はいずれもセパレータ２０の層である。積層部１において、セパレータ２０を介して対向する正極層１２と負極層１６とが、１つのセルを形成する。図２の積層部１では５つのセルが形成されている。本開示にかかるリチウムイオン電池に含まれる積層体におけるセルの数は、発明の効果を有する限り制限されないが、例えば３～２００のセルが含まれる積層体であってよい。

[0030] 積層部１において、複数の正極層１２と複数の負極層１６とが交互に積層されている。積層部１を構成する正極層１２、負極層１６は、それぞれ四辺形の板状である。正極層１２および負極層１６の幅はいずれも、積層部１の幅Ｗよりも小さい。すなわち、正極層１２、負極層１６が積層部１の幅Ｗの全域にわたって存在することはない。正極層１２および負極層１６は幅方向

に互いにずれた位置に配置されており、正極層１２および負極層１６のそれぞれは、積層部１において対向する第１の側面ｓ１及び第２の側面ｓ２のうちの一方のみに露出している。具体的には、複数の正極層１２はいずれも、積層部１の第１の側面ｓ１に露出するが、第２の側面ｓ２には露出していない。正極層１２は、幅方向において、側面ｓ１から積層部１の幅方向の中途まで延在し、内端面１２ｅが幅方向の末端である。複数の負極層１６はいずれも、積層部１の第２の側面ｓ２に露出するが、第１の側面ｓ１には露出していない。負極層１６は、幅方向において、側面ｓ２から積層部１の幅方向の中途まで延在し、内端面１６ｅが幅方向の末端である。

[0031] 負極層１６は、その主面の一方、あるいは厚み方向の内部に、負極層１６に接する負極集電体層１９を備える。負極集電体層１９を備えることによって、積層部１における、特に負極層１６における内部抵抗を低減できる。負極集電体層１９は、負極層１６における厚み方向の内部に設けられていてもよい。また、負極集電体層１９は、負極層１６の主面の一方に露出して形成されていてもよい。負極集電体層１９は、導電性に優れる材料で構成される。

[0032] 正極層１２と負極層１６との間にセパレータ２０が介在している。セパレータ２０は、第１領域２１と、第２領域２２と、第３領域２３とを含む。第１領域２１は、積層部１の幅方向において幅Ｗの全体にわたって延在し、積層部１の厚み方向において正極層１２と負極層１６との間に介在する。第２領域２２は、厚み方向においては正極層１２と同位置であるとともに、幅方向（Ｘ軸方向）においては正極層１２と並び、正極層１２の内端面１２ｅと側面ｓ２との間に延在する領域である。第２領域２２は、正極層１２と側面ｓ２の間を絶縁する絶縁層として機能する。第３領域２３は、厚み方向においては負極層１６と同位置であるとともに、幅方向（Ｘ軸方向）においては負極層１６と並び、負極層１６の内端面１６ｅと側面ｓ１との間に延在する領域である。第３領域２３は、負極層１６と側面ｓ１の間を絶縁する絶縁層として機能する。なお、第１領域２１、第２領域２２、第３領域２３は境界

なく一連に連続している。第１領域２１、第２領域２２および第３領域２３は、説明の便宜のために区画された領域であって、実際の電極においては、第１領域２１、第２領域２２および第３領域２３は全体が連続する一体の構造であることが好ましい。

[0033]（焼結体）

本開示にかかるリチウムイオン電池に含まれる焼結体について説明する。図３は、本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体９を示す概略斜視図である。図３（ａ）は外観を示し、図３（ｂ）は焼結体９に含まれる層の構成を、内部を含めて示す模式図である。

[0034] 図３（ｂ）を参照して、焼結体９は、先に説明された積層部１と、積層部１に接して付加された絶縁層５１とを含む。図３（ａ）、（ｂ）を参照して、積層部１の周縁のうち第１の側面ｓ１は、正極層１２とセパレータ２０とが露出し、かつ負極層１６は露出しない。積層部１の周縁のうち第２の側面ｓ２は、負極層１６とセパレータ２０とが露出し、かつ正極層１２は露出しない。焼結体９において、積層部１の第１の側面ｓ１および第２の側面ｓ２は露出し、焼結体９の表面を構成している。

[0035] 一方、図３（ｂ）を参照して、積層部１の周縁のうち第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４には正極層、負極層およびセパレータを含む積層構造が現れる。焼結体９では、この積層部１の第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４が、絶縁性セラミックス部としての絶縁層５１によって覆われている。すなわち、積層部１の第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４は、焼結体９においては絶縁層５１に覆われているため外部には露出していない。

なお、積層部１の周縁とは、積層部１の表面のうち、積層方向における上面および下面を除き、外周に位置する面を意味している。

[0036] 絶縁層５１は、積層部１の第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４の両方をそれぞれ覆うように設けられることが好ましいが、第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４のうちいずれか一方を覆う態様であってもよい。また、第３の側面ｓ３、第４の側面ｓ４の全面を覆うことが好ましいが、一部のみを覆う

態様であってもよい。絶縁層５１は、第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４の積層方向の少なくとも一部にわたって、積層を構成する複数の層のうち少なくとも一部の層を覆うように延在する。また、絶縁層５１は必須の構成ではなく、焼結体９が積層部１のみで構成されていてもよい。

[0037] 図３に示された例では、焼結体９は直方体の形状（四角型）であるが、焼結体の外形はこれに制限されない。例えば、側面を有する円柱形（丸型）であってもよく、多角柱形状であってもよい。また、絶縁層５１は、第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４の全面を覆うのではなく、第３の側面ｓ３および第４の側面ｓ４の一部のみを覆う態様でもよい。

[0038] 本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体は、焼結体９のような四角型のほか、丸型であってもよい。図４（ａ）（ｂ）は、円柱体の一部が切除された形状を有する焼結体９１を示す。図４（ａ）は外観を示し、図４（ｂ）は焼結体９１に含まれる層の構成を、内部を含めて示す模式図である。この形状を「丸型」と称する。焼結体９１は、形状が焼結体９と異なるが、焼結体９と同様の積層構造を有する。図４（ｂ）を参照して、焼結体９１は、積層部１１と、積層部１１の弧状側面を覆うように配置された絶縁層５１１とを含む。積層部１１は、外形の形状が異なる以外は積層部１と同様の構成である。焼結体９１は、図４に示されるとおり、円柱の一部が接線に平行に切除され、対向する２つの側面ｓ５、ｓ６が形成された形状である。側面ｓ５には、セパレータ１２０の端面と正極層１１２の端面とが露出する。側面ｓ５には、負極層１１６は露出しない。側面ｓ５と対向する面である側面ｓ６には、セパレータ１２０の端面と負極層１１６の端面とが露出する。側面ｓ６には正極層１１２は露出しない。

[0039] 次に、本開示にかかるリチウムイオン電池における電極に含まれる各層、リチウムイオン電池における電解液の組成や構成について説明する。

[0040]（正極層）

正極層は、コバルト酸リチウムを含む焼結体で構成される。正極層はバインダーや導電助剤を含まないものとできる。コバルト酸リチウムとして、具

体的には例えば、$LiCoO_2$（以下、ＬＣＯと略称することがある）が挙げられる。板状に形成されるＬＣＯ焼結体としては、例えば特許第５５８７０５２号公報、国際公開第２０１７／１４６０８８号に開示されるものを用いることができる。正極層は、コバルト酸リチウムで構成される複数の一次粒子を含み、複数の一次粒子が正極層の層面に対して０°超３０°以下の平均配向角度で配向している、配向正極層であることが好ましい。このような配向正極層の構造、組成、特定方法は、例えば特許文献１（国際公開第２０１９／２２１１４４号公報）に開示されるものが挙げられる。

[0041] 正極層において一次粒子を構成するコバルト酸リチウムとして、ＬＣＯのほかに、例えば、Li_xNiCoO_2（ニッケル・コバルト酸リチウム）、$Li_xCoNiMnO_2$（コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム）、Li_xCoMnO_2（コバルト・マンガン酸リチウム）等が挙げられる。また、コバルト酸リチウムとともに、その他のリチウム複合酸化物を含んでもよい。リチウム複合酸化物としては例えば、Li_xMO_2（式中、０．０５＜ｘ＜１．１０であり、Ｍは少なくとも１種類の遷移金属であり、Ｍは典型的にはＣｏ、ＮｉおよびＭｎの１種以上を含む）で表される酸化物が挙げられる。

[0042] 正極層がＬＣＯを含む板状の焼結体で構成される場合、正極層を構成する元素のうち遷移金属元素はＣｏである。また、正極層がLi_xNiCoO_2（ニッケル・コバルト酸リチウム）を含む焼結体で構成される場合、正極層を構成する元素のうち遷移金属元素はＮｉおよびＣｏである。また、正極層が$Li_xCoNiMnO_2$（コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム）を含む焼結体で構成される場合、正極層を構成する元素のうち遷移金属元素はＮｉ、ＣｏおよびＭｎである。また、コバルト酸リチウム系以外の正極でも同様である。例えば、正極が$LiFePO_4$（リン酸鉄リチウム）で構成される場合、正極層を構成する元素のうち遷移金属元素はＦｅである。また、正極層を構成する遷移金属元素は、Ｖ（バナジウム）等の遷移金属元素であってもよい。

[0043] 正極層を構成する複数の一次粒子の平均粒径は、５μｍ以上であることが

好ましい。具体的には、平均配向角度の算出に用いる一次粒子の平均粒径が、５μｍ以上であることが好ましく、より好ましくは７μｍ以上、さらに好ましくは１２μｍ以上である。

[0044] 正極層は気孔を含んでいてもよい。焼結体が気孔、特に開気孔を含むことで、正極層として電池に組み込まれた場合に、電解液を焼結体の内部に浸透させることができ、その結果、リチウムイオン伝導性を向上することができる。正極層における気孔率は、１０～６０％であるのが好ましく、より好ましくは２０～５５％、さらに好ましくは３０～５０％である。焼結体の気孔率は、公知の方法に従って測定できる。

[0045] 正極層の平均気孔径は０．１～１０．０μｍであるのが好ましく、より好ましくは０．２～５．０μｍ、さらに好ましくは０．２５～３．０μｍである。上記範囲内であると、大きな気孔の局所における応力集中の発生を抑制して、焼結体内における応力が均一に開放されやすくなる。また、気孔による電解液の内部浸透によるリチウムイオン伝導性の向上をより効果的に実現することができる。

[0046] 積層部における正極層の厚みは特に制限されないが、例えば１～２００μｍであるのが好ましく、より好ましくは２～１５０μｍ、さらに好ましくは５～１００μｍである。このような範囲内であると、電子抵抗を抑えるとともに、電解液に含まれるＬｉイオンの移動抵抗も抑えられ、電池抵抗を小さくできる。

[0047]（セパレータ）

セパレータは、セラミック製の微多孔膜で構成される。セパレータは、ＬｉＡｌＯ$_2$（アルミン酸リチウム）を含み、ＬｉＡｌＯ$_2$からなることが好ましい。セパレータは、ＬｉＡｌＯ$_2$の焼結体である。ＬｉＡｌＯ$_2$は従来、多層積層型のセラミック電極におけるセパレータとしての用途は想定されていなかった。

[0048] セパレータにおけるＬｉＡｌＯ$_2$の含有割合は、５０体積％以上であってよく、７０体積％以上であることがより好ましく、１００体積％であることが

さらに好ましい。すなわち、セパレータは$LiAlO_2$（アルミン酸リチウム）からなることが好ましい。セパレータは、$LiAlO_2$に加えて他の金属酸化物を含むことができる。他の金属酸化物として具体的には例えば、MgO、Li_2ZrO_3、ZrO_2、Al_2O_3、Li_3AlO_4および$LiAl_5O_8$からなる群から選択される１種または２種以降を含んでよい。また、金属酸化物以外に、セラミック材料である窒化物や炭化物、具体的には例えばSiC、Si_3N_4、AlN等を含んでもよい。

[0049] 積層部におけるセパレータの厚みは特に制限されないが、例えば１～５０μmであるのが好ましく、より好ましくは２～３０μmである。なお、ここでいうセパレータの厚みは、積層方向において正極層と負極層とを隔てる領域の厚みのことである（図２に示す第１領域２１）。セパレータ２０の第２領域２２および第３領域２３はそれぞれ、正極層および負極層と同等の厚みとできる。セパレータの気孔率は特に制限されないが、例えば３０～７０％程度とすることができ、好ましくは４０～６０％程度である。

[0050]（負極層）

負極層は、例えば、チタン含有組成物を含む板状の焼結体で構成される。負極層は、バインダーや導電助剤を含まないものとできる。チタン含有焼結体は、チタン酸リチウム$Li_4Ti_5O_{12}$（以下、LTO）またはニオブチタン複合酸化物Nb_2TiO_7を含むのが好ましく、より好ましくはLTOを含む。なお、LTOは典型的にはスピネル型構造を有するものとして知られているが、充放電時には他の構造も採りうる。例えば、LTOは充放電時に$Li_4Ti_5O_{12}$（スピネル構造）と$Li_7Ti_5O_{12}$（岩塩構造）の二相共存にて反応が進行する。したがって、LTOはスピネル構造に限定されるものではない。LTOはその一部が他の元素で置換されてもよい。他の元素の例としては、Nb、Ta、W、Al、Mg等が挙げられる。LTO焼結体は、例えば、特開２０１５－１８５３３７号公報に記載される方法に従って製造することができる。

[0051] 負極層がLTOを含む焼結体で構成される場合、負極層を構成する元素の

うち遷移金属元素はＴｉである。また、負極層がNb_2TiO_7を含む焼結体で構成される場合、負極層を構成する元素のうち遷移金属元素はＮｂおよびＴｉである。

[0052] 負極層は、多数の一次粒子が結合した構造を有している。これらの一次粒子がＬＴＯまたはNb_2TiO_7で構成されていることが好ましい。負極層は、正極層およびセパレータ２０とともに一体焼結体として構成されている。

[0053] 負極層の厚みは特に制限されないが、例えば１～２００μｍであるのが好ましく、より好ましくは２～１５０μｍであり、さらに好ましくは５～１００μｍである。負極層を構成する複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径は、１．２μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．０２～１．２μｍ、さらに好ましくは０．０５～０．７μｍである。

[0054] 負極層は気孔を含んでいるのが好ましい。気孔、特に開気孔を含むことで、負極層として電池に組み込まれた場合に電解液を内部に浸透させることができ、その結果、リチウムイオン伝導性を向上することができる。負極層の気孔率は、２０～６０％が好ましく、より好ましくは３０～５５％、さらに好ましくは３５～５０％である。負極層の平均気孔径は０．０８～５．０μｍであるのが好ましく、より好ましくは０．１～３．０μｍ、さらに好ましく０．１２～１．５μｍである。

[0055] （負極集電体層）

負極集電体層は、導電性に優れる材料で構成することができる。本開示にかかるリチウムイオン電池においては、負極集電体層は、Ａｇ（銀）を含む。負極集電体層は、Ａｇに加えて、Ａｕ（金）、Ｐｔ（プラチナ）、Ｐｄ（パラジウム）、Ａｌ（アルミニウム）、Ｃｕ（銅）およびＮｉ（ニッケル）からなる群から選択される１種または２種以上をさらに含んでもよい。負極集電体層におけるＡｇの含有割合は、３０％以上であってよく、５０％以上であることがより好ましく、１００％であることがさらに好ましい。すなわち、負極集電体層１９はＡｇからなる層であることが好ましい。

[0056] 負極集電体層の厚みは特に制限されないが、０．１～６０μｍであるのが

好ましく、より好ましくは０．５～３０μｍである。また、負極集電体層の厚みと、セパレータの厚みの関係が一定範囲であるとき、負極集電体層に含まれるＡｇの拡散を効果的に抑制できると考えられている。具体的に、負極集電体層の厚み（Ａ）に対するセパレータの厚み（Ｂ）が０．１≦Ｂ／Ａ≦５０であることが好ましく、０．１５≦Ｂ／Ａ≦３０であればより好ましい。

[0057]（絶縁性セラミックス部）

焼結体に含まれる絶縁層は、積層部の周縁、特に、内部電極層を引き出す部分以外の側面を被覆する。絶縁層は絶縁性のセラミックで構成される。具体的には、セパレータとして用いられるものと同様のセラミックを用いることができる。絶縁性セラミックス部は、ＬｉＡｌＯ$_2$を含み、ＬｉＡｌＯ$_2$からなることが好ましい。ＭｇＯおよびガラスを含んでなるセラミックセパレータ等、従来絶縁層として採用されている構成を用いてもよい。絶縁層の厚みｗ２（図３（ｂ）参照）は特に制限されないが、例えば１μｍ～１０００μｍであることが好ましく、より好ましくは２μｍ～５００μｍである。なお、絶縁層とセパレータが同じ組成物で構成される場合等では、焼結過程で絶縁層とセパレータが一体化し、焼結体においては絶縁層とセパレータとが境界のない一体の領域になっていてもよい。

[0058]（電解液）

リチウムイオン電池は電解液を含む。電解液は、特に限定されず、リチウムイオン電池における電解液として公知の電解液が用いられうる。例えば、溶媒として、エチレンカーボネート（ＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）およびγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）から選択される１種または２種以上の組み合わせを用いることができる。溶媒に溶解される電解質として、例えば、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）、ホウフッ化リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）等のリチウム塩化合物が用いられ得る。電解液２２は添加剤としてビニレンカーボネート（ＶＣ）、フル

オロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）、およびリチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート（ＬｉＤＦＯＢ）から選択される少なくとも１種をさらに含むものであってもよい。

[0059] 電解液における電解質の濃度は、０．５～４．０ｍｏｌ／Ｌであるのが好ましく、より好ましくは０．６～３．０ｍｏｌ／Ｌ、さらに好ましくは０．７～２．５ｍｏｌ／Ｌ、特に好ましくは０．８～２．０ｍｏｌ／Ｌである。

[0060] また、電解質として、電解液以外に、固体電解質やポリマー電解質を用いることができる。その場合には、電解液の場合と同様、少なくともセパレータの気孔内部に電解質が含浸されていることが好ましい。含浸方法は特に限定されないが、例として、電解質を溶融してセパレータの気孔内に浸入させる方法、電解質の圧粉体をセパレータに押し当てる方法等が挙げられる。

[0061]（製造方法）

本開示に従うリチウムイオン電池に含まれる焼結体の製造方法の概略を説明する。図５は、焼結体の製造工程のうち、積層体を構成するための各シートを準備し、積み重ねて圧着する工程を模式的に示す。

[0062] 図５（１）を参照して、積層体を構成する材料となる正極グリーンシート１１２、負極グリーンシート１１６、セパレータグリーンシート１２０が、それぞれ別に準備される。典型的には、まず各層を構成する原料を含有するスラリーを調製し、次いで調製したスラリーを樹脂フィルム上にシート状に形成することで、グリーンシートを準備できる。負極グリーンシート１１６については、主面の一方に集電体層１１９が形成されていてもよい。図５（２）を参照して、所定の幅に切断した各シートを、所定の層構成となるように順に積み重ねる。なお、図５の例では層構成を簡潔に示しているが、負極グリーンシート１１６、セパレータグリーンシート１２０、正極グリーンシート１１２およびセパレータグリーンシート１２０を含むユニットＵを繰り返して積層し、さらに多層の積層体としてもよい。

[0063] 図５（１）を参照して、積み重ねの際、各グリーンシートは、厚み方向に１枚単独で用いてもよいし、厚み方向に２枚以上同種のシートを連続して重

ねる形態であってもよい。例えば、負極層１６を構成するために、片面に集電体層１１９を有する負極グリーンシート１１６を２枚重ねてもよい。集電体層１１９を有する負極グリーンシート１１６を２枚重ねる場合には、集電体層１１９同士が接するように重ねることが好ましい。厚み方向に同種のシートを２枚以上重ねる場合、重ねたシートは焼結段階で一体化するため、焼結体においては一層となる。図５（２）を参照して、積層の際には、正極グリーンシート１１２と負極グリーンシート１１６とを互いに幅方向（Ｘ軸方向）にずらして配置する。このように配置することによって、積層体１（図２）における一対の側面のうち、一方の側面には正極層１２が露出するとともに負極層１６が露出せず、他方の側面には負極層１６が露出するとともに正極層１２が露出しない構成を得ることができる。

[0064] 図５（３）を参照して、グリーンシート積層体１０１を加圧し、層同士を圧着させる。具体的には、プレスによって、グリーンシート積層体１０１に含まれるグリーンシート同士を圧着させることができる。グリーンシート積層体１０１を厚み方向（Ｚ軸方向）にプレスすることが好ましい。プレスの方法は例えば、冷間等方圧加圧（ＣＩＰ）、温水等方圧加圧（ＷＩＰ）、静水圧プレス等によることができ、特に制限されない。プレスは、加熱しながら行ってもよい。

[0065] 続いて、グリーンシート積層体１０１を切断する。図６は、各層が四辺形に形成され、全体が直方体である四角型の焼結体を製造する場合の工程の一部を示す。図６（１）において、切断箇所ｃ１～ｃ４を太線で示している。図６（１）を参照して、まず所定の幅となるように、切断箇所ｃ１、ｃ２においてグリーンシート積層体１０１の両側面を切断する。切断箇所ｃ１は、正極グリーンシート１１２を切断し、かつ負極グリーンシート１１６を切断しない位置である。切断箇所ｃ２は、負極グリーンシート１１６を切断し、かつ正極グリーンシート１１２を切断しない位置である。続いて、切断箇所ｃ３、ｃ４において、グリーンシート積層体１０１の正面と背面を切断する。切断箇所ｃ３、ｃ４は、セパレータグリーンシート１２０のみを切断し、

正極グリーンシート１１２および負極グリーンシート１１６を切断しない位置である。次いで、脱脂および焼成を行い、積層体の周縁に絶縁性セラミックス部を有する一体の焼結体９（図６（２））が得られる。脱脂および焼成は、公知の条件および方法で実施できる。

[0066] 図７は、丸型の焼結体を得る場合のグリーンシート積層体９１１を示す。グリーンシート積層体９１１は、正極グリーンシート１１２、負極グリーンシート１１６、セパレータグリーンシート１２０をそれぞれパンチなどで円形に切り抜くことによって得られる。図７（１）はグリーンシート積層体９１１の内部の積層構造を示す模式図である。グリーンシート積層体９１１の各層を構成する正極グリーンシート１１２、負極グリーンシート１１６、セパレータグリーンシート１２０としては、形状が異なる以外はグリーンシート積層体１０１を構成する各種グリーンシートと同じものを用いることができる。また、積層順もグリーンシート積層体１０１と同様にできる。

[0067] 図７（１）を参照して、グリーンシート積層体９１１に含まれる正極グリーンシート１１２、負極グリーンシート１１６はそれぞれ、円の一部が接線に平行に切除された形状である。この正極グリーンシート１１２、負極グリーンシート１１６が、円形のセパレータグリーンシート１２０を介して交互に積層されている。また、正極グリーンシート１１２と負極グリーンシート１１６とは、切除箇所が互いに逆側に位置するよう配置されている。さらに、積層部分の周縁全体をセパレータグリーンシート１２０が覆っている。

[0068] グリーンシート積層体９１１を積層および圧着した後、グリーンシート積層体９１１を切断する。図７（１）において、切断箇所ｃ８、ｃ９を太線で示している。図７（１）を参照して、切断箇所ｃ８は、負極グリーンシート１１６と重ならず、かつ正極グリーンシート１１２を切断する位置である。また、切断箇所ｃ８は負極グリーンシート１１６の切除部と平行である。この位置でグリーンシート積層体９１１を切断することによって、断面に正極グリーンシート１１２およびセパレータグリーンシート１２０が露出し、かつ負極グリーンシート１１６が露出しない側面ｓ５（図７（２））が得られ

る。切断箇所ｃ９は、正極グリーンシート１１２と重複せず、かつ負極グリーンシート１１６を切断する位置である。また、切断箇所ｃ９は正極グリーンシート１１２の切除部と平行である。この位置でグリーンシート積層体９１１を切断することによって、断面に負極グリーンシート１１６およびセパレータグリーンシート１２０が露出し、かつ正極グリーンシート１１２が露出しない側面ｓ６（図７（２））が得られる。次いで、脱脂および焼成を行い、積層部の周縁に絶縁性セラミックス部が形成された一体の焼結体９１が得られる。

[0069] 焼結体が得られれば、続いて、焼結体の両側面に集電体を取り付ける。例えば、図１を参照して、焼結体９の第１の側面ｓ１に正極集電体１４を、第２の側面ｓ２に負極集電体１８を、それぞれ取り付ける。正極集電体１４、負極集電体１８としては、導電性の材料を用いることができ、例えば、アルミニウム箔等を用いればよい。正極集電体１４は、第１の側面ｓ１の全体を覆うように取り付けられ、さらに、焼結体９の下面に延在するよう構成されうる。負極集電体１８は、第２の側面ｓ２の全体を覆うように取り付けられ、さらに、焼結体９の上面に延在するよう構成されうる。焼結体９と正極集電体１４との間、焼結体９と負極集電体１８の間は、導電性接着剤を用いて接着することができる。導電性接着剤としては例えば、導電性カーボンペーストを用いることができる。導電性接着剤層の厚みは、接着剤層としての効果を発揮し、発明の効果を妨げない限り特に制限されないが、例えば１～５００μｍ程度とできる。

[0070] 上記の製造方法で得られた電極を公知の方法および条件に従って外装体の内部に収容し、電解液を封入して、リチウムイオン電池を得ることができる。

[0071] ［実施例および比較例］

以下、実施例および比較例を示して本開示のリチウムイオン電池をより詳しく説明する。サンプル１～３は本開示にかかるリチウムイオン電池の実施例である。サンプル４は、本開示にかかるリチウムイオン電池の範囲外の例

であり比較例である。

[0072] ［サンプル１］

以下の１～８に記載の方法に従ってリチウムイオン電池を作製した。

[0073] １．積層体の作製

（１）～（３）の条件および方法で焼結体を構成する各層のグリーンシートを作製した。なお、（１）～（３）において、スラリーの粘度はブルックフィールド社製ＬＶＴ型粘度計で測定した。スラリーをＰＥＴフィルム上に成形する際にはドクターブレード法を用いた。

[0074] （１）ＬＣＯグリーンシート（正極グリーンシート）の作製

Ｌｉ／Ｃｏのモル比が１．０１となるように秤量されたCo_3O_4粉末（正同化学工業株式会社製）とLi_2CO_3粉末（本荘ケミカル株式会社製）を混合後、７８０℃で５時間保持した。得られた粉末をポットミルにて体積基準D_{50}が０．４μｍとなるように粉砕して、ＬＣＯ板状粒子からなる粉末を得た。得られたＬＣＯ粉末１００重量部と、分散媒（トルエン：イソプロパノール＝１：１）１００重量部と、バインダー（ポリビニルブチラール：品番ＢＭ－２、積水化学工業株式会社製）１０重量部と、可塑剤（ＤＯＰ：Ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ｐｈｔｈａｌａｔｅ、黒金化成株式会社製）２重量部と、分散剤（製品名レオドールＳＰ－Ｏ３０、花王株式会社製）４．５重量部とを混合した。得られた混合物を減圧下で撹拌して脱泡するとともに、粘度を４０００ｃＰに調整することによって、ＬＣＯスラリーを調製した。調製されたスラリーをＰＥＴフィルム上にシート状に成形することによって、ＬＣＯグリーンシートを形成した。焼成後の正極層の厚みが２４μｍになるように調整した。

[0075] （２）ＬＴＯグリーンシート（負極グリーンシート）の作製

ＬＴＯ粉末（体積基準D_{50}粒径０．６μｍ、石原産業株式会社製）１００重量部と、分散媒（トルエン：イソプロパノール＝１：１）１００重量部と、バインダー（ポリビニルブチラール：品番ＢＭ－２、積水化学工業株式会社製）１０重量部と、可塑剤（ＤＯＰ：Ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）

ｐｈｔｈａｌａｔｅ、黒金化成株式会社製）２重量部と、分散剤（製品名レオドールＳＰ－Ｏ３０、花王株式会社製）２重量部とを混合した。得られた負極原料混合物を減圧下で撹拌して脱泡するとともに、粘度を４０００ｃＰに調整することによって、ＬＴＯスラリーを調製した。調製されたスラリーをＰＥＴフィルム上にシート状に成形することによって、ＬＴＯグリーンシートを形成した。焼成後の負極層の厚みが１０μｍになるように調整した。

[0076] （２´）負極集電体層の形成

（２）で作製したＬＴＯグリーンシートの片面に、印刷機にてＡｇペースト（田中貴金属工業株式会社製、製品名：ＮＰ４２３Ｃ１）を印刷した。印刷層の厚みは、焼成後５μｍになるようにした。

[0077] （３）セパレータグリーンシート・絶縁層グリーンシートの作製

Li_2CO_3粉末（本荘ケミカル株式会社製）とAl_2O_3（住友化学株式会社製、品名：ＡＫＰ－２０）をＬｉ／Ａｌのモル比が１．００となる様に混合後、９００℃で５時間熱処理して$LiAlO_2$粉末を得た。$LiAlO_2$粉末（体積基準D_{50}粒径１．５μｍ）１００重量部と、分散媒（トルエン：イソプロパノール＝１：１）１００重量部と、バインダー（ポリビニルブチラール：品番ＢＭ－２、積水化学工業株式会社製）２０重量部と、可塑剤（ＤＯＰ：Ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ｐｈｔｈａｌａｔｅ、黒金化成株式会社製）４重量部と、分散剤（製品名：レオドールＳＰ－Ｏ３０、花王株式会社製）２重量部とを混合した。得られた原料混合物を減圧下で撹拌して脱泡するとともに、粘度を４０００ｃＰに調整することによって、スラリーを調製した。調製されたスラリーをＰＥＴフィルム上にシート状に成形することによって、セパレータグリーンシートを形成した。正極層と負極層の間に位置するセパレータの厚みは、焼成後に３０μｍになるようにした。正極層の隣に位置するセパレータ（絶縁層）の厚みは焼成後に正極層と同じ厚みになるようにした。負極層の隣に位置するセパレータ（絶縁層）の厚みは焼成後に負極層及び負極集電体層と同じ厚みになるようにした。

[0078] ２．シートの切断

１．で得られたグリーンシートをそれぞれ積層するために切断した。すなわち、正極グリーンシートと負極グリーンシートをそれぞれ直径１５．５ｍｍの丸形パンチャーで打ち抜き、円形のグリーンシートを得た。さらに、それぞれの円形グリーンシートを、端面の１点から中心方向に２ｍｍの位置にて当該点における接線と平行に直線的に切断した。

[0079] ３．積層、圧着および積層体の切断

次いで、［図５］（１）に示す積層順にて、積層体に形成されるセル数が１５となるよう、各種グリーンシートを積層した。［図７］に示すように、正極グリーンシートおよび負極グリーンシートはそれぞれの切断端面が円の中心を挟んで対向する位置となるよう配置された。続いて、グリーンシート積層体をプレスし、グリーンシート同士を圧着させた。

圧着したグリーンシート積層体を直径１６ｍｍのハンドパンチャーで打ち抜いた。さらに、［図７］に示すように、平行する２直線に沿って２箇所を切断した。切断位置は、一方の端面においては正極およびセパレータが露出し、かつ負極層は露出しない位置、他方の端面においては負極層およびセパレータが露出し、かつ正極層が露出しない位置とした。

[0080] ４．脱脂および焼成

続いて、切断された積層体を、室温から６００℃まで昇温して５時間脱脂した後、８００℃まで昇温して１０分間保持する焼成を行い、その後冷却した。

正極およびセパレータが露出した面に、導電性カーボンペーストを介して正極集電体としてのアルミニウム箔を配置した。また、負極およびセパレータが露出した面に、導電性カーボンペーストを介して負極集電体としてのアルミニウム箔を配置した。

[0081] ５．導電性カーボンペーストの調製

純水に対してバインダー（ＣＭＣ：ＭＡＣ３５０ＨＣ、日本製紙株式会社製）が１．２ｗｔ％となるように秤量し、スターラー混合で溶解させて、１．２ｗｔ％ＣＭＣ溶液を得た。カーボン分散液（品番：ＢＰＷ－２２９、日

本黒鉛株式会社製）および分散材溶液（品番ＬＢ－３００、昭和電工株式会社製）を準備した。続いて、カーボン分散液と分散材溶液と１．２ｗｔ％ＣＭＣ溶液とが、０．２２：０．２９：１となるように秤量し、これを自公転ミキサーにより混合して、導電性カーボンペーストを調製した。

[0082] ６．積層一体焼結体の正極露出面とアルミニウム箔を導電性カーボンペーストで接合

正極集電体としてのアルミニウム箔上に、５．で得た導電性カーボンペーストをスクリーン印刷した。未乾燥の印刷パターン（導電性カーボンペーストが塗布された領域）内に収まるように、４．で得た積層一体焼結体の正極露出面が接着されるように載置し、指で軽く押さえつけた後に、５０℃で６０分間真空乾燥させた。このようにして、積層一体焼結体の正極露出面と正極集電体とが、導電性カーボン接着層を介して接着された。なお、導電性カーボン接着剤層の厚みは３０μｍとした。

[0083] ７．積層一体焼結体の負極露出面とアルミニウム箔を導電性カーボンペーストで接合

６．と同様にして、積層一体焼結体の負極露出面に、導電性カーボン接着層を介して、負極集電体としてのアルミニウム箔を接着した。

[0084] ８．リチウムイオン電池の作製

電池ケースを構成することになる正極缶と負極缶との間に、正極缶から負極缶に向かって、正極集電体、積層一体焼結体、並びに負極集電体がこの順に積層されるように収容し、電解液を充填した後に、ガスケットを介して正極缶と負極缶とをかしめることによって封止した。こうして、直径２０ｍｍ、厚み１．６ｍｍのコインセル形のリチウムイオン電池を作製した。［図８］にリチウムイオン電池の外観の概略斜視図を示す。電解液としては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）およびγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）を１：３の体積比で混合した有機溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１．５ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解させた液を用いた。

[0085] ［サンプル２］

セパレータの厚みを３μｍ、負極集電体層の厚みを２０μｍとした以外はサンプル１と同様にしてリチウムイオン電池を作製した。

[0086] ［サンプル３］

負極集電体層の厚みを１μｍとした以外はサンプル１と同様にして、リチウムイオン電池を作製した。

[0087] ［サンプル４］

セパレータとして、ＬｉＡｌO_2からなるものに代えて、ＭｇＯおよびガラスからなるものを用いた以外はサンプル１と同様にして、リチウムイオン電池を作製した。

ＭｇＯおよびガラスを含むセパレータグリーンシートは次のとおり作製した。

炭酸マグネシウム粉末（神島化学工業株式会社製）を９００℃で５時間熱処理してＭｇＯ粉末を得た。得られたＭｇＯ粉末とガラスフリット（日本フリット株式会社製、ＣＫ０１９９）を体積比６：４で混合した。得られた混合粉末１００重量部と、分散媒（トルエン：イソプロパノール＝１：１）１００重量部と、バインダー（ポリビニルブチラール：品番ＢＭ－２、積水化学工業株式会社製）３０重量部と、可塑剤（ＤＯＰ：Ｄｉ（２－ｅｔｈｙｌｈｅｘｙｌ）ｐｈｔｈａｌａｔｅ、黒金化成株式会社製）６重量部と、分散剤（製品名レオドールＳＰ－Ｏ３０、花王株式会社製）２重量部とを混合した。得られた原料混合物を減圧下で撹拌して脱泡するとともに、粘度を４０００ｃＰに調整することによって、スラリーを調製した。調製されたスラリーをＰＥＴフィルム上にシート状に成形することによって、セパレータグリーンシートを形成した。

[0088] ［評価］

得られたサンプル１～４のリチウムイオン電池について、評価１に記載の方法によって評価を行った。

[0089] 評価１．高温保管性の評価

得られたリチウムイオン電池について、８５℃環境下で、電圧が２．７Ｖ

に達するまで定電流・低電圧（ＣＣＣＶ）充電（０．２Ｃ／０．０２Ｃ）を行った。そのまま８５℃にて１週間放置した後、開回路電圧（ＯＣＶ）を測定した。１００個のリチウムイオン電池について試験を実施し、ＯＣＶが２．３Ｖ以上であるものが９８％以上（９８個以上）である場合に合格、９８％未満（９８個未満）である場合に不合格とした。

[0090] サンプル１～４のリチウムイオン電池の構成および評価結果を［表１］にまとめて示す。

[0091] [表1]

	セパレータ	負極集電体層	①セパレータ厚み［μｍ］	②負極集電体層厚み［μｍ］	①／②厚み比	高温保管評価
サンプル1	$LiAlO_2$	Ag	30	10	3	合格
サンプル2	$LiAlO_2$	Ag	3	20	0.15	合格
サンプル3	$LiAlO_2$	Ag	30	1	30	合格
サンプル4	MgO＋ガラス	Ag	30	10	3	不合格

[0092] ［表１］に示されるように、サンプル１～サンプル３のリチウムイオン電池は、高温保管評価においていずれも「合格」と評価された。サンプル１～サンプル３のリチウムイオン電池は、負極集電体層としてＡｇを用い、セパレータとしてＬｉＡｌＯ$_2$を用いたものである。またサンプル１～サンプル３は、負極集電体層の厚みに対するセパレータの厚みの比が、０．１５～３０の間である。負極集電体層としてＡｇを採用し、セパレータとしてリチウムアルミネートを用いた焼結体を用いたリチウムイオン電池は、高温環境下に置かれた場合でも短絡が生じず、信頼性が高いことが確認された。これに対して、負極集電体層としてＡｇを採用し、セパレータとしてＭｇＯおよびガラスを含有する従来のセラミックセパレータを含むサンプル４のリチウムイオン電池は、高温保管評価の結果が不充分であった。

[0093] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、どのような面からも制限的なものではないと理解されるべきである。本開示の範囲は上記し

た説明ではなく、特許請求の範囲によって規定され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0094] １　積層体、５　電極、１０　リチウムイオン電池、１２　正極層、１６　負極層、１４　正極集電体、１８　負極集電体、１９　負極集電体層、２０　セパレータ、２２　電解液、２４　外装体、２４ａ　正極缶、２４ｂ　負極缶、２４ｃ　ガスケット、５１、５２　絶縁層、９、９１　焼結体、１０１　グリーンシート積層体、１１２　正極グリーンシート、１１６　負極グリーンシート、１２０　セパレータグリーンシート。

請求の範囲

[請求項1] 正極層と、負極層と、前記負極層に接して設けられた負極集電体層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含み、

前記正極層と、前記負極層と、前記セパレータとは一体に焼結されたセラミック一体焼結体であり、

前記負極集電体層はＡｇを含み、

前記セパレータはＬｉＡｌＯ$_2$を含む、

リチウムイオン電池のための電極。

[請求項2] 前記セラミック一体焼結体において、前記正極層、前記負極層および前記セパレータはそれぞれ複数含まれ、

前記電極は複数のセルを含む多層積層電極である、

請求項１に記載の電極。

[請求項3] 前記負極集電体層の厚み（Ａ）に対する前記セパレータの厚み（Ｂ）が、

０．１≦Ｂ／Ａ≦５０を満たす、

請求項１または請求項２に記載の電極。

[請求項4] 複数の正極層と、複数の負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置されたセパレータと、を含み、

前記複数の正極層と、前記複数の負極層と、前記セパレータとが一体に焼結された一体焼結体を含む電極と、

前記電極に含浸された電解液と、

前記電極と前記電解液とが収容された外装体と、

を備え、

前記電極において、前記負極層に接して負極集電体層が備えられ、

前記負極集電体層はＡｇを含み、

前記セパレータはＬｉＡｌＯ$_2$からなる、

リチウムイオン電池。

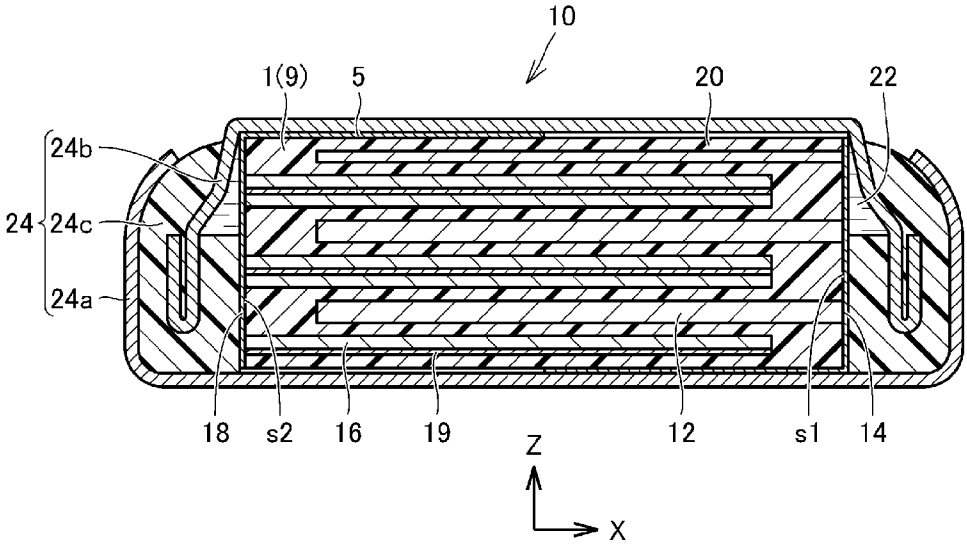
[請求項5] 前記負極集電体層の厚み（Ａ）に対する前記セパレータの厚み（Ｂ）が、
０．１５≦Ｂ／Ａ≦３０を満たす、
請求項４に記載のリチウムイオン電池。

[請求項6] 前記正極層がリチウム複合酸化物焼結体で構成され、前記負極層がチタン含有焼結体で構成される、
請求項４または請求項５に記載のリチウムイオン電池。

[請求項7] 前記負極集電体層の厚みが０．１μｍ以上６０μｍ以下であり、
前記セパレータの厚みが１μｍ以上５０μｍ以下である、
請求項４または請求項５に記載のリチウムイオン電池。

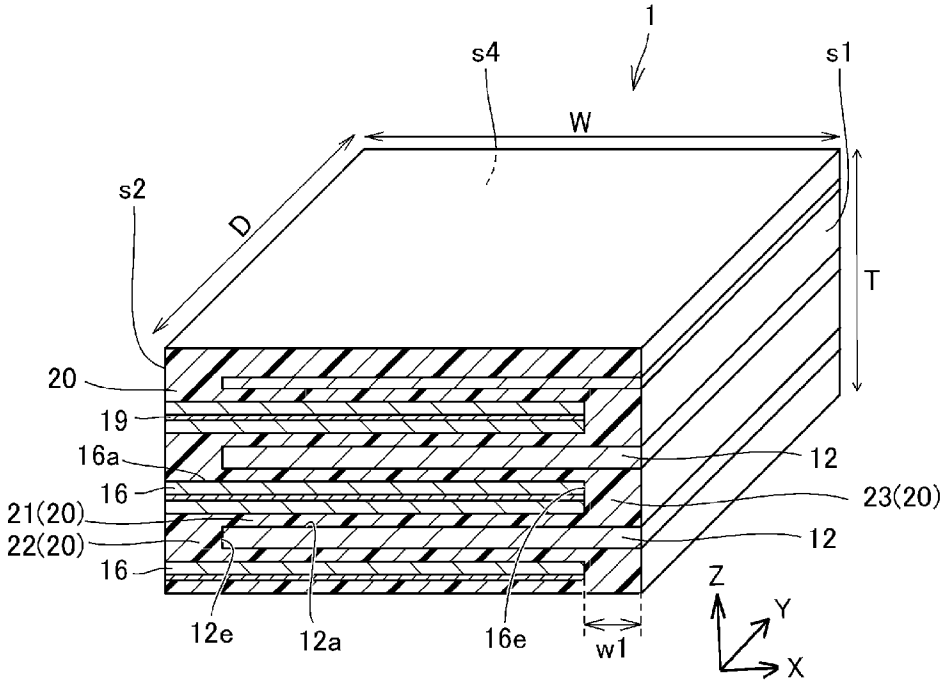
[図1]

FIG.1



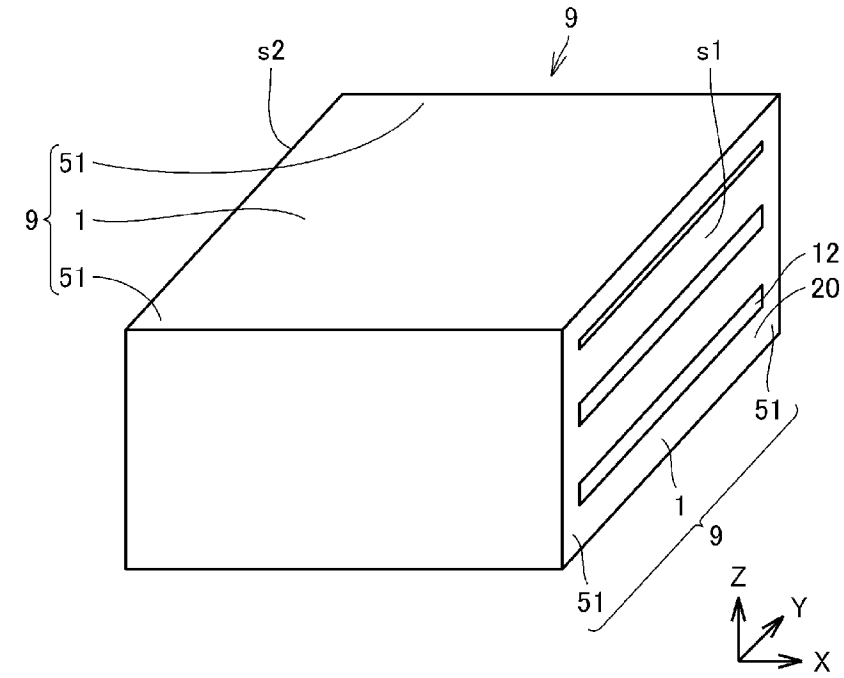
[図2]

FIG.2

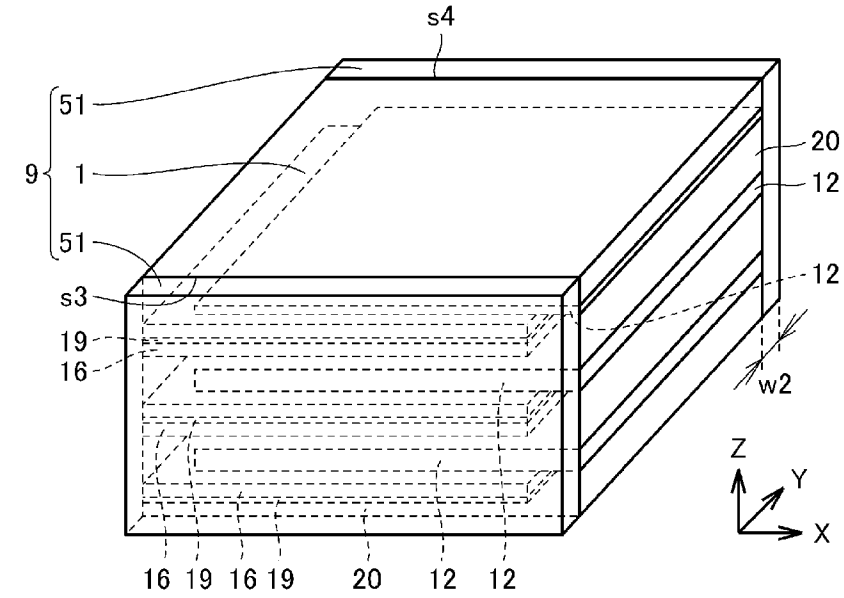


[図3]

FIG.3


9
s2
s1
51
9
1
51
12
20
51
1
9
51
Z
Y
X

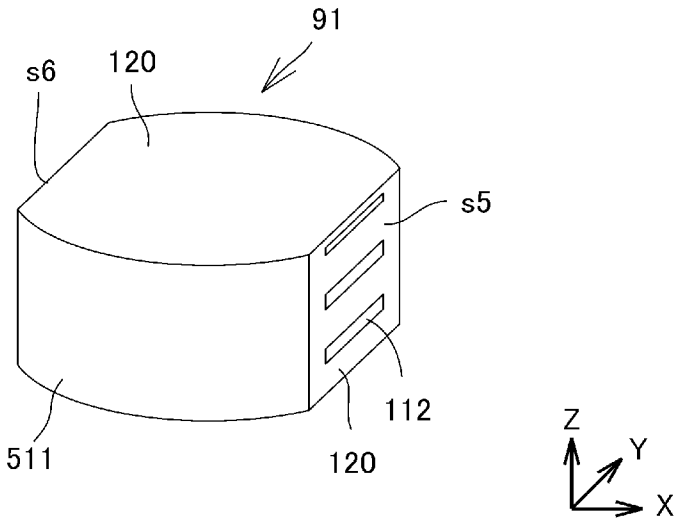
(a)


s4
51
9
1
51
s3
19
16
20
12
12
w2
Z
Y
X
16 19 16 19 20 12 12

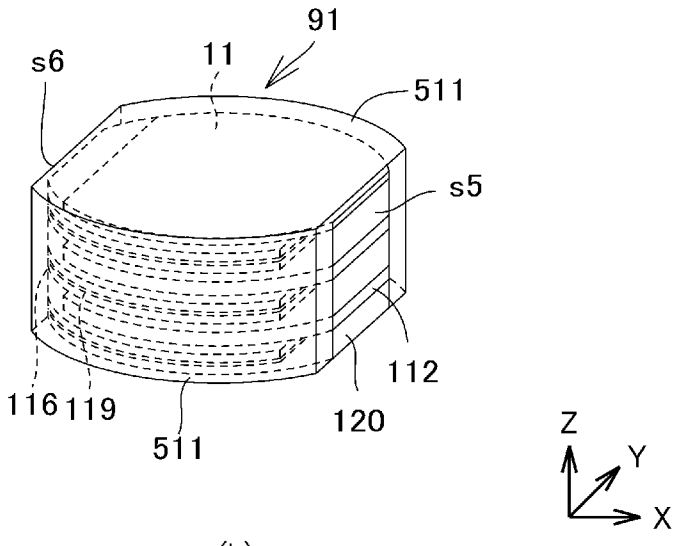
(b)

[図4]

FIG.4


91
s6
120
s5
112
511
120
Z
Y
X

(a)


91
s6
11
511
s5
112
116
119
511
120
Z
Y
X

(b)

[図5]

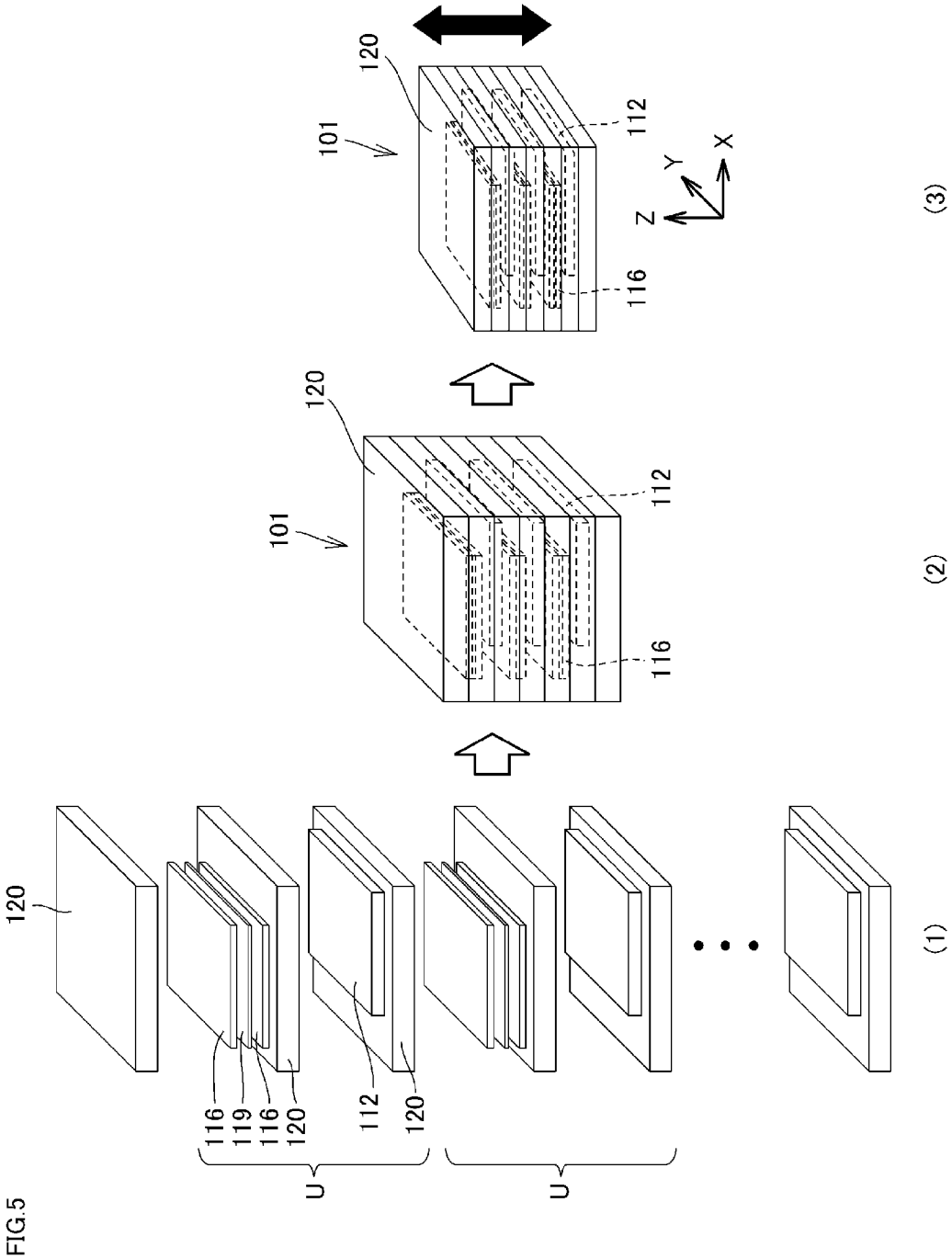
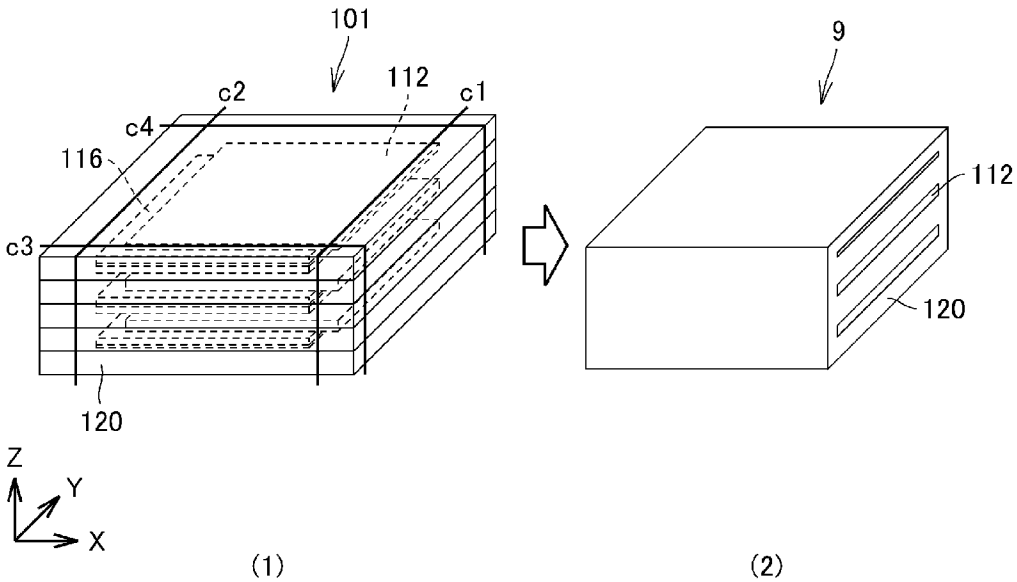

120
101
112
116
Y
X
Z
(3)
120
101
112
116
(2)
120
116
119
116
120
112
120
U
U
(1)

FIG.5

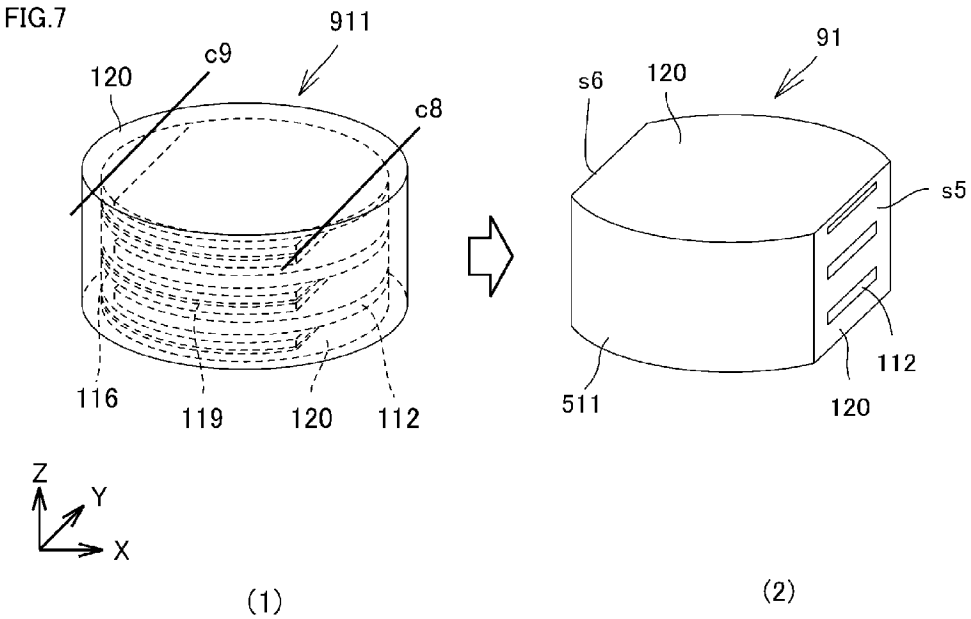
[図6]

FIG.6



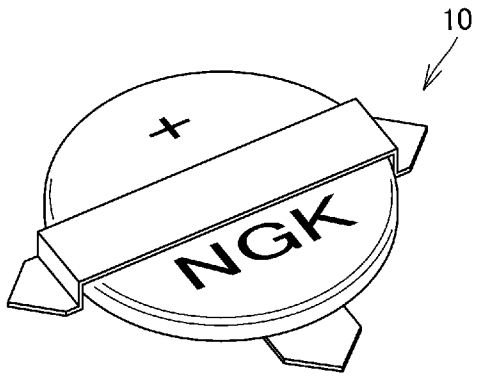
[図7]

FIG.7



[図8]

FIG.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/011332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0585(2010.01)i; ***H01M 4/66***(2006.01)i; ***H01M 4/131***(2010.01)i; ***H01M 10/0525***(2010.01)i; ***H01M 10/0566***(2010.01)i; ***H01M 50/46***(2021.01)i; ***H01M 50/434***(2021.01)i; ***H01M 50/489***(2021.01)i
FI: H01M10/0585; H01M4/131; H01M4/66 A; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M50/434; H01M50/46; H01M50/489

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/84, 10/05-10/0587, 10/36-10/39, 50/40-50/497

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2022/044409 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims 1-8, paragraphs [0012]-[0067]	1-7
Y	CN 110858661 A (BYD CO., LTD.) 03 March 2020 (2020-03-03) claim 1, paragraphs [0045]-[0161]	1-7
Y	WO 2021/214946 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 28 October 2021 (2021-10-28) paragraphs [0048], [0054]	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 May 2024	**11 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/011332

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/044409 A1	03 March 2022	US 2023/0198110 A1 claims 1-8, paragraphs [0033]-[0108] EP 4207378 A1 KR 10-2023-0038792 A CN 115956305 A	
CN 110858661 A	03 March 2020	(Family: none)	
WO 2021/214946 A1	28 October 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/011332

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i
FI: H01M10/0585; H01M4/131; H01M4/66 A; H01M10/0525; H01M10/0566; H01M50/434; H01M50/46; H01M50/489

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/00-4/84, 10/05-10/0587, 10/36-10/39, 50/40-50/497

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2022/044409 A1 (日本碍子株式会社) 03.03.2022 (2022-03-03) 請求項１－８、［００１２］－［００６７］	1-7
Y	CN 110858661 A (BYD COMPANY LIMITED) 03.03.2020 (2020-03-03) 請求項１、［００４５］－［０１６１］	1-7
Y	WO 2021/214946 A1 (日本碍子株式会社) 28.10.2021 (2021-10-28) ［００４８］、［００５４］	1-7

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
31.05.2024	11.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
片山　真紀 4M 4505

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/011332

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/044409 A1	03.03.2022	US 2023/0198110 A1 請求項１－８、［００３３］－［０１０８］ EP 4207378 A1 KR 10-2023-0038792 A CN 115956305 A	
CN 110858661 A	03.03.2020	（ファミリーなし）	
WO 2021/214946 A1	28.10.2021	（ファミリーなし）	