

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6299251号  
(P6299251)

(45) 発行日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)

(24) 登録日 平成30年3月9日 (2018. 3. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/1391 (2010. 01)

H O 1 M 4/1391

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/131 (2010. 01)

H O 1 M 4/131

H O 1 M 10/0565 (2010. 01)

H O 1 M 10/0565

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-23258 (P2014-23258)  
 (22) 出願日 平成26年2月10日 (2014. 2. 10)  
 (65) 公開番号 特開2015-153452 (P2015-153452A)  
 (43) 公開日 平成27年8月24日 (2015. 8. 24)  
 審査請求日 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)

(73) 特許権者 000002369  
 セイコーエプソン株式会社  
 東京都新宿区新宿四丁目1番6号  
 (74) 代理人 110000752  
 特許業務法人朝日特許事務所  
 (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  
 (72) 発明者 保刈 宏文  
 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、電極複合体および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム複酸化物を含み、複数の空隙を有し、空隙率が10%以上50%以下である活物質成形体を形成する工程と、

前記複数の空隙に結晶質である固体電解質を形成し、前記複数の空隙に対する固体電解質の充填率が60%以上90%以下である複合体を形成する工程と、

リチウムイオンを伝導する電解液をフィルム状の支持体に含浸させたポリマーゲルフィルムを、前記固体電解質が形成された前記活物質成形体に貼り付ける工程と、

前記固体電解質を伝って前記電解液を前記複合体に含浸させる工程と

を含む電極複合体の製造方法。

10

【請求項2】

前記電解液は、Li-TFSIおよびP13-TFSIを含むことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記固体電解質は、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記活物質成形体は、 $\text{LiCoO}_2$ を含む

ことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】

20

リチウム複酸化物を含み、複数の空隙を有し、空隙率が10%以上50%以下である活物質成形体と、

前記複数の空隙に形成された、結晶質の固体電解質であって、前記複数の空隙に対する固体電解質の充填率が60%以上90%以下である複合体を形成する固体電解質と、

前記活物質成形体および前記固体電解質の複合体に貼り付けられ、リチウムイオンを伝導する電解液をフィルム状の支持体に含浸させたポリマーゲルフィルムと

を有し、

前記固体電解質を伝って前記電解液が前記複合体に含浸した電極複合体。

【請求項6】

請求項5に記載の電極複合体を有する電池。

【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、電極複合体および電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムまたはリチウム含有物質を負極に用いたリチウム電池は、軽量かつ大容量であり、さらに、適切な正極と組み合わせることにより高い電圧を得ることができる。そのため、リチウム電池は、携帯用電子機器、カメラ、時計、電動工具、およびハイブリッド自動車のバッテリーなどに広く利用されている。しかし、リチウム電池においては一般に、リチウムが高い活性を有すること、および有機電解液が用いられることにより、短絡時に発火や爆発が起こる場合がある。したがって、リチウム電池の設計においては、安全性の確保が重要な課題である。

【0003】

安全性を高めるための手法の一つに、電解液を使わないこと（脱電解液化）がある。脱電解液化の試みの一つとして、ゲルポリマー電解質を用いたリチウムポリマー電池が開発されている。しかし、ゲルポリマー電解質は、ポリマーゲル中に有機電解質を含浸させたものであるため、依然として発火・爆発の課題が残っている。

【0004】

脱電解液化の別の試みとして、セラミックス電解質（無機固体電解質）を用いたリチウム電池が開発されている（例えば、特許文献1～3参照）。セラミックス電解質を用いると、電池反応によって電解質中を移動するイオンはリチウムイオンだけになるので副反応がほとんど無くなる。また、可燃性の有機溶液を用いないので、シール部材や液封止構造が必要なくなり、より小型化・薄型化が可能になる。

【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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載の技術においては、セラミックス電解質粉と電極活物質との界面や、セラミックス電解質粉とセラミックス電解質粉との界面での接触が不十分になって良好な電池出力が得られなくなるといった問題があった。さらに、充放電サイクルに伴う体積変化によってその界面接触が不安定になり、サイクル寿命が劣化してしまうという問題もあった。

【0007】

特許文献2に記載の技術においては、十分な容量の電池を作製するのが困難であるという問題があった。電池として十分な容量を得るためには、活物質の総厚として100 μmを超えるものを作製する必要があるが、特許文献2に記載の技術では100 μmを超えるものを作製するのが困難であった。

【0008】

特許文献3に記載の技術においては、固体電解質である $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ と電池活物質である $\text{LiCoO}_2$ とが製造工程において固相拡散し、電気的特性が低下するという問題があった。

【0009】

これに対し本発明は、より安全で、十分な出力が得られ、さらに大容量化が可能なリチウム電池、およびこのリチウム電池の製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、リチウム複酸化物を含み、複数の空隙を有する活物質成形体を形成する工程と、前記複数の空隙に固体電解質を形成する工程と、リチウムイオンを伝導する電解液を含浸させたポリマーゲルフィルムを、前記固体電解質が形成された前記活物質成形体に貼り付ける工程とを含む電極複合体の製造方法を提供する。

【0011】

この製造方法によれば、より安全で、十分な出力が得られ、さらに大容量化が可能なリチウム電池を製造することができる。

20

【0012】

前記電解液は、 $\text{Li-TFSI}$ および $\text{P13-TFSI}$ を含んでもよい。

【0013】

前記固体電解質は、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を含んでもよい。

【0014】

前記活物質成形体は、 $\text{LiCoO}_2$ を含んでもよい。

【0015】

また、本発明は、リチウム複酸化物を含み、複数の空隙を有する活物質成形体と、前記複数の空隙に形成された固体電解質と、前記活物質成形体および前記固体電解質の複合体に貼り付けられ、リチウムイオンを伝導する電解液を含浸させたポリマーゲルフィルムとを有する電極複合体を提供する。

30

この電極複合体によれば、より安全で、十分な出力が得られ、さらに大容量化が可能なリチウム電池を製造することができる。

【0016】

さらに、本発明は、上記の電極複合体を有する電池を提供する。

この電池によれば、より安全で、十分な出力が得られ、さらに大容量化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一実施形態に係るリチウム電池100の構造を示す断面模式図。

【図2】電極複合体1の製造方法を示すフローチャート。

40

【図3】ステップS1の後の状態を示す図。

【図4】ステップS2の後の状態を示す図。

【図5】ステップS3の後の状態を示す図。

【図6】電解液が浸み出した状態を示す図。

【図7】実験例の充放電特性を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0018】

## 1. 構造

図1は、一実施形態に係るリチウム電池100の構造を示す断面模式図である。リチウム電池100は、電極複合体1と、電極2と、ポリマーゲル電解質(Polymer Gel Electr

50

olyte、以下PGEという) フィルム3とを有する。電極複合体1は、用いられる活物質に応じて正極または負極として機能する。電極2は、電極複合体1とは逆の極性の電極である。リチウム電池100は、いわゆる固体リチウムイオン二次電池である。なお、リチウム電池100は、一次電池として用いられてもよい。

#### 【0019】

電極複合体1は、集電体11と、複合体12とを有する。複合体12は、活物質成形体121と、固体電解質122とを有する。電解液123については後述する。なお図1はリチウム電池100の構造を模式的に示したものであって例えば、活物質成形体121および固体電解質122の形状および大きさは模式的なものにすぎない。

#### 【0020】

集電体11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る。集電体11は、複合体12の一面に設けられている。この面には活物質成形体121が露出している。すなわち、集電体11は、活物質成形体121と接している。集電体11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種の単体金属、またはこの群から選ばれる2種以上の金属を含む合金により形成される。集電体11の形状は、例えば、板状、箔状、または網状である。集電体11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。

#### 【0021】

活物質成形体121は、電極活物質を含む成形体である。活物質成形体121は多孔質であり、内部に複数の空隙(細孔)を有する。これらの空隙は、活物質成形体121の内部で連通している。電極活物質としては、無機物が用いられる。活物質成形体121に用いる材料に応じて、集電体11は、正極にも負極にもなり得る。

#### 【0022】

集電体11を正極側に使用する場合、活物質成形体121の材料として、例えば、リチウム複酸化物が用いられる。ここで、「リチウム複酸化物」とは、リチウムを含む2種以上の金属を含む酸化物であって、オキソ酸でないものをいう。リチウム複酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等が挙げられる。また、リチウム複酸化物以外にも、 $\text{LiFeF}_3$ 等のリチウム複フッ化物が用いられてもよい。また、ここでは、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、カルコゲナイド、ハロゲン等で置換されたものもリチウム複酸化物に含む。これらの固溶体を正極活物質として用いてもよい。

#### 【0023】

集電体11を負極側に使用する場合、活物質成形体121の材料として、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等のリチウム複酸化物が用いられる。

#### 【0024】

活物質成形体121と固体電解質122との接触面積を大きくする観点から、活物質成形体121の空隙率は、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121と固体電解質122との接触面積を大きくすることにより、リチウム電池100の容量をより高くすることができる。

#### 【0025】

空隙率 $r_v$ は、次式(1)により計算する。

#### 【数1】

$$r_v = \left(1 - \frac{m}{Vg \cdot \rho}\right) \times 100 \quad \cdots(1)$$

10

20

30

40

50

ここで、 $V_g$ は活物質成形体121の見かけ上の体積を示す。見かけ上の体積は活物質成形体121の外寸法から計算されるものであり、空隙を含んでいる。 $m$ は活物質成形体121の質量を、 $\rho$ は活物質成形体121を構成する活物質の密度を、それぞれ示している。詳しくは後述するが、活物質成形体121の空隙率は、活物質成形体121を形成する工程において造孔材を用いることで制御できる。

#### 【0026】

リチウム電池100の出力を大きくする観点から、活物質成形体121の抵抗率は、 $700\Omega/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。抵抗率は、例えば、直流分極測定により得られる。直流分極測定においては、例えば、活物質成形体121の表面に銅箔を貼り付け、この銅箔を電極として用いる。

10

#### 【0027】

活物質成形体121の空隙内には、固体電解質122が充填されている。活物質成形体121の空隙に対する、固体電解質122の充填率は高い方が好ましいが、例えば60%以上90%以下である。

#### 【0028】

固体電解質122としては、例えば、酸化物、硫化物、ハロゲン化物、または窒化物が用いられる。具体的には、固体電解質としては、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O-LiCl-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiI-CaI}_2$ 、 $\text{LiI-CaO}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiFAl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiCl}$ 、 $\text{Li}_6\text{NBr}_3$ 、 $\text{LiSO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiMoO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、および $\text{LiSiO}_4\text{-Li}_4\text{ZrO}_4$ のうち少なくとも1つが用いられる。固体電解質は、結晶質であっても非晶質であってもよい。また、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が、固体電解質として用いられてもよい。

20

30

#### 【0029】

リチウム電池100の容量を高くする観点から、固体電解質122のイオン伝導率は、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。イオン伝導率が低いと活物質成形体121の表層近辺の活物質しか電池反応に寄与せず固体電解質122のイオンを有効利用できず、リチウム電池100の容量も大きくならない。イオン伝導率が高くなると、活物質成形体121の表面から離れた位置の固体電解質122に含まれるイオンも、活物質成形体121の表面に達し、電池反応に寄与することができる。すなわち、活物質成形体121における活物質の利用率を向上し、リチウム電池100の容量を大きくすることができる。

40

#### 【0030】

ここで、固体電解質122のイオン伝導率とは、無機電解質自身の伝導率であるバルク伝導率と、無機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いう。

#### 【0031】

固体電解質122のイオン伝導率は、例えば、交流インピーダンス法により測定される。測定は、例えば、所定の形状（例えば錠剤型）に成形した固体電解質の両面に電極を形成した試料を用いて行われる。より具体的には、固体電解質粉末を624MPaで錠剤型にプレス成型する。プレス成形体を大気雰囲気下700℃で8時間焼結する。焼結体に所定の形状（例えば直径0.5cmの円で、厚さ100nm）の金属（例えばプラチナ）を

50

スパッタリングにより形成する。測定は、例えば、インピーダンスアナライザー（ソーラトロン社製 S I 1 2 6 0）を用いて行われる。

#### 【0032】

複合体 1 2 の厚さは、リチウム電池 1 0 0 の容量に応じて設計される。複合体 1 2 の厚さは、例えば、80～300  $\mu\text{m}$  であり、100  $\mu\text{m}$  以上であることが好ましい。複合体 1 2 は、集電体 1 1 と反対側に、活物質成形体 1 2 1 を含まない領域を有している（図 1 の領域 A）。すなわち、集電体 1 1 から見て複合体 1 2 が形成されている方向を上としたとき、固体電解質 1 2 2 の上側の表面 3 a は、活物質成形体 1 2 1 の上端位置 2 a よりも上に位置している。このように活物質成形体 1 2 1 を含まない領域を設けることにより、表面 3 a に電極を設けた場合に、この電極と集電体 1 1 とが活物質成形体 1 2 1 を介して短絡することを防ぐことができる。

10

#### 【0033】

複合体 1 2 において、集電体 1 1 と接する面は、製造時に研磨加工された研磨面となっており、固体電解質 1 2 2 から活物質成形体 1 2 1 が露出している。この面には、研磨加工の痕跡である擦過痕（研磨痕）が残されている。

#### 【0034】

電極複合体 1 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 1 2 1 の導電性を担保するための導電助剤などの有機物を用いることなく形成されており、ほぼ無機物のみで構成されている。具体的には、本実施形態の電極複合体 1 においては、複合体 1 2（活物質成形体 1 2 1 および固体電解質 1 2 2）を 400  $^{\circ}\text{C}$  で 30 分加熱した時の質量減少率が、5 質量% 以下となっている。質量減少率は、3 質量% 以下が好ましく、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。

20

#### 【0035】

複合体 1 2 の質量減少率は、示差熱－熱重量同時測定装置（T G－D T A）を用いて測定する。複合体 1 2 を所定の加熱条件で加熱し、加熱後の複合体 1 2 の質量を測定する。加熱前後の質量の比から、質量減少率を算出することができる。

#### 【0036】

活物質成形体 1 2 1 において、複数の空隙が内部で網目状に連通している。例えば、正極活物質の一例である  $\text{LiCoO}_2$  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、空隙が特定方向に延びている場合には、空隙が延びている方向と結晶方位との関係によっては、電子伝導しにくい状態になってしまうことがある。しかし、空隙が網目状に連通しているということは活物質も等方的につながっているということであり、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、空隙が異方的に形成されている場合と比較して良好な電子伝導を得ることができる。別の例で、活物質成形体 1 2 1 は、ガラス繊維であってもよい。

30

#### 【0037】

また、活物質成形体 1 2 1 は内部に多数の空隙を有しており、表面積が大きくなっている。そのため、活物質成形体 1 2 1 と固体電解質 1 2 2 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。なお、電極複合体 1 においては、集電体 1 1 と活物質成形体 1 2 1 との接触面積よりも、活物質成形体 1 2 1 と固体電解質層 3 との接触面積の方が大きい。集電体 1 1 と活物質成形体 1 2 1 との界面のほうが、活物質成形体 1 2 1 と固体電解質層 3 との界面よりも電荷移動が容易であるため、これらの接触面積が同程度であると、活物質成形体 1 2 1 と固体電解質 1 2 2 との界面が電荷移動のボトルネックになってしまう。しかし、活物質成形体 1 2 1 と固体電解質 1 2 2 との接触面積の方が大きいと、このボトルネックを解消しやすい。

40

#### 【0038】

P G E フィルム 3 は、耐リチウム膜およびポリマーゲル電解質の供給元として機能する膜である。P G E フィルム 3 は、リチウムイオンを伝導する電解液を含浸させたフィルムである。P G E フィルム 3 は、支持体と、ポリマーゲル電解質を含む。

50

## 【0039】

支持体はPGEフィルム3の構造を物理的に支えるためのものである。支持体は、不純物を析出せず、ポリマーゲル電解質等の他の材料と反応せず、イオン液体+Li塩+モノマーとの濡れ性が高いものが好ましい。不純物を析出したり化学反応を起こしてしまうと特性が変化してしまうおそれがある。また、濡れ性が悪いと支持体に高分子が均一に形成できないおそれがある。なお、支持体を用いずにポリマーゲル電解質中のポリマー成分の比率を上げて強度を改善することもできるが、ポリマー成分の比率を上げるとLiの伝導率の低下を招くので支持体を用いることが好ましい。支持体としては、例えば、長繊維セルロースや、疎水性のPVDF（ポリフッ化ビニリデン）が用いられる。

## 【0040】

10

ポリマーゲル電解質は、Liに対して化学的に安定で、ゲル化して電解液を抱えることができる特性を有することが要求される。通常のPEG（ポリエチレングリコール）系フィルムは、還元を抑える耐リチウム還元層にはなり電池動作の確認はできる。しかし、PEGフィルムではイオン伝導度の改善が見込めず、電池としての実用的な出力は得られない。電池として実用的な出力を得るには、Liの伝導性の向上が必要である。そこで本実施形態では、電解液が揮発しないゲルポリマー電解質を用いている。

## 【0041】

活物質成形体121が正極活物質で形成されている場合、集電体11は例えばアルミニウムで形成される。電極2は、負極として機能する材料、例えばリチウムで形成される。

## 【0042】

20

## 2. 製造方法

図2は、電極複合体1の製造方法を示すフローチャートである。また、図3～6は各工程後の状態を示す模式図である。

## 【0043】

ステップS1において、活物質成形体121を形成する。具体的には以下のとおりである。まず、粒子状（粉体）の活物質材料（リチウム複酸化物）を準備する。活物質材料の平均粒径（D50）は、例えば、300nm以上5μm以下であることが好ましく、2μm以上5μm以下であることがより好ましい。平均粒径は、例えば、活物質材料の粒子をn-オクタノールに0.1～10質量%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（例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX250）を用いて測定する。平均粒径が小さ過ぎると空隙が小さくなり、電解質が充填されにくくなる。一方で平均粒径が大き過ぎると活物質成形体121の表面積が小さくなり、リチウム電池100の出力が低くなってしまう。

30

## 【0044】

次に、活物質材料を型に入れ圧縮成形する。さらに、この圧縮体を熱処理して焼結し、活物質成形体121を得る（図3）。この熱処理は、850℃以上であって、かつ、活物質材料として用いるリチウム複酸化物の融点および分解点のいずれか低い方の温度未満の温度条件で行われる。例えば、この熱処理は、875℃以上1000℃以下で行うことが好ましく、900℃以上920℃以下で行うことがさらに好ましい。さらに、この熱処理は、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。

40

## 【0045】

なお、活物質材料には、バインダーとして機能する高分子化合物を添加してもよい。このような高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）やポリビニルアルコール（PVA）が挙げられる。これらの高分子化合物は、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。

## 【0046】

さらに、活物質材料には、造孔材を添加してもよい。造孔材とは、空隙の鋳型となる物質（例えば高分子化合物や炭素粉末）をいう。造孔材を添加することにより、活物質成形体121の空隙率を制御することができる。造孔材は、本工程の熱処理において燃焼また

50

は酸化され、量が低減する。造孔材の平均粒径は、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。造孔材は、潮解性を有する物質で形成された粒子を含んでもよい。この粒子が潮解することにより周囲に生じる水が、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。したがって、粒子状の活物質材料を圧縮成形してから熱処理するまでの間、圧縮体の形状を維持することができる。

#### 【0047】

ステップS2において、活物質成形体121の空隙に、固体電解質122を形成する。具体的には以下のとおりである。まず、固体電解質122の前駆体を準備する。前駆体としては、例えば、以下の(A)～(C)のいずれかが用いられる。

(A) 金属原子を固体電解質122の組成に従った割合で含み、酸化により固体電解質122となる塩を有する組成物。

(B) 金属原子を固体電解質122の組成に従った割合で含む金属アルコキッドを有する組成物。

(C) 固体電解質微粒子、または金属原子を固体電解質122の組成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。

なお、(A)に含まれる塩には、金属錯体が含まれる。また、(B)は、いわゆるゾルゲル法を用いて固体電解質を形成する場合の前駆体である。ここでは、これらの前駆体を溶媒で希釈して前駆体溶液として用いる。

#### 【0048】

次に、前駆体溶液を、活物質成形体121の空隙に含浸させる（浸み込ませる）。具体的には、例えば、活物質成形体121の上に前駆体溶液を滴下する（図4(a)）。あるいは、前駆体溶液の中に活物質成形体121を浸してもよい。別の例で、前駆体溶液を活物質成形体121に塗布してもよい。さらに別の例で、活物質成形体121の端部に前駆体溶液を接触させ、毛細管現象を利用して前駆体を活物質成形体121の空隙に含浸させてもよい。このとき、活物質成形体121の雰囲気または前駆体を加圧して、前駆体溶液の含浸を促進してもよい。

#### 【0049】

次に、前駆体を焼成し、固体電解質122を得る（図4(b)）。焼成の前に、溶媒を除去してもよい。溶媒の除去は、加熱、減圧、送風など通常知られた方法を少なくとも1つ用いて行う。前駆体の焼成は、大気雰囲気下、活物質成形体121を得るための熱処理よりも低い温度で行う。焼成温度は、例えば $300^{\circ}\text{C}$ 以上 $700^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲である。焼成温度が高過ぎると、活物質成形体121と固体電解質層3との界面における固相反応により、電気化学的に不活性な副生物が生成されてしまう場合がある。このような副生成物はリチウム電池100の特性に悪影響を与える。また、焼成温度が低過ぎると、固体電解質122の結晶性が悪く、十分なイオン伝導性が得られない場合がある。

#### 【0050】

流動性のある前駆体溶液を活物質成形体121の空隙に浸み込ませる方法により固体電解質122を形成するが、すべての空隙に前駆体溶液を浸み込ませることはできないこと、および前駆体溶液を焼成する過程で体積が収縮することから、固体電解質122を形成した後、活物質成形体121と固体電解質122との複合体にはなお空隙が残っている。

#### 【0051】

ステップS3において、活物質成形体121と固体電解質122の複合体の一の面に、PGEフィルム3を貼り付ける（図5）。PGEフィルム3は、例えば、支持体（基材）に電解液およびモノマーを含む前駆体溶液を含浸させ、これを光重合させることにより作製する。電解液は、イオン液体およびリチウム塩を含む。イオン液体としては、例えばP13-TFSI（N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）が用いられる。リチウム塩としては、Li-TFSI（リチウムN,N-ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）が用いられる。モノマーとしては、例えばポリエチレングリコールジアクリレート（TEGDA）が用いられる。以上の電解液に重合開始剤および炭酸エチレンを混合し、PGE作製溶液を得る。重合開始剤と

しては、例えばラジカル型光重合開始剤（例えば、BASF社製IRGACURE651、2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オン）を用いる。重合開始剤は、例えば重量比で6：1の混合比率で混合される。炭酸エチレンは、SEI（Solid Electrolyte Interface）形成材料として用いられる。SEIは、Li電極表面を不活性化・安定化させる被膜である。SEIは電解液の還元的分解反応によって生成しており、最初のサイクルにおいて炭酸エチレンの分解反応で電荷が消費されることが確認されている。炭酸エチレンは、混合比率1で混合される。このPGE作製溶液を、支持体に含浸させる。支持体としては、例えば、MILLIPORE社製の疎水性PVDFメンブレンフィルターを用いる。PGE作製溶液を含浸させた支持体に所定の波長帯の光（例えば紫外光）を照射してモノマーを光重合させてポリマー化し、PGEフィルム3を得る。PGEフィルム3に含まれる電解液が、電解液123である。

10

#### 【0052】

PGEフィルム3に含まれる電解液123は、固体電解質（ $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ）への濡れ性が良好であり、固体電解質122を伝わって複合体12の内部に浸み渡っていく（図6）。

#### 【0053】

ステップS4において、複合体12の上に集電体11を形成し、電極複合体1を得る。具体的には、まず、複合体12の面を研磨する。この研磨面に、あらかじめ成形した集電体11を接合する。あるいは、複合体12の上に、周知のプロセスを用いて集電体11を成膜してもよい。成膜プロセスとしては、例えば物理気相成長法（PVD）や化学気相成長法（CVD）を用いる。

20

#### 【0054】

なお、複合体12を形成した際に複合体12の載置面と接する面に活物質成形体121が露出することがある。この場合は、複合体12の研磨を行わなくても、集電体11と活物質成形体121とを接合することができる。

#### 【0055】

複合体12の空隙は接触面積の低下を招き、接触面積が低下すると抵抗が増大し電池の特性が悪化する。しかし、本実施形態によれば、複合体12にPGEフィルム3を貼り付けるという簡単な工程で、複合体12の空隙を電解液123で充填することができる。また、リチウム電池100において充放電サイクルを繰り返すと、活物質成形体121または固体電解質122の体積が変動する場合がある。例えば体積が収縮して空隙が広がった場合でも、PGEフィルム3から電解液が浸み出し、空隙が充填される。一方で体積が拡大して空隙が狭くなった場合でも、空隙の電解液がPGEフィルム3に浸み込まれる。このように、複合体12の空隙は体積変動を吸収する緩衝空間となり、電荷の伝導経路の確保につながる。すなわち、高出力の電池を得ることができる。

30

#### 【0056】

なお、電解液123（PGEフィルム中のイオン液体）は少量かつ不揮発性であるため、液漏れおよび燃焼の問題はない。

#### 【0057】

### 3. 実施例

40

#### 3-1. 試料の製造

##### 3-1-1. 実験例1

この例では、活物質成形体121の材料として $\text{LiCoO}_2$ を、固体電解質122の材料として $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を、固体電解質123の材料として $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ を、それぞれ用いた。

#### 【0058】

まず活物質成形体121を形成した（ステップS1）。具体的には、粉末状の $\text{LiCoO}_2$ （シグマアルドリッチ社製）100質量部と、粉末状のポリアクリル酸（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。混ぜあわせた粉体80mgを10mmφ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

50

たペレットは、 $\text{LiCoO}_2$ の粉体を下に敷いたアルミナるつぼにて、 $1000^\circ\text{C}$ 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 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、降温レートを、 $500^\circ\text{C}$ まで $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 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 $300\text{ }\mu\text{m}$ であった。

#### 【0059】

次に、固体電解質122を形成した（ステップS2）。固体電解質122の形成のため、まず前駆体溶液を調整した。具体的には、粉末状のアモルファスチタニア（シグマアルドリッチ社製） $0.799\text{ g}$ を $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液 $35\text{ ml}$ に溶解させた。得られた水溶液に、 $35\%\text{NH}_3$ 水溶液 $9\text{ ml}$ を加えた後、1時間水冷しながら静置した。得られた水溶液に、クエン酸一水和物（関東化学社製） $2.10\text{ g}$ を添加し、 $60^\circ\text{C}$ で30分間加熱しながら攪拌した。得られた水溶液を蒸発乾固させ、さらに析出した固体に純水を添加して溶解することにより、淡黄色の溶液であるペルオキソクエン酸チタンアンモニウム塩（以下、 $\text{Ti-C A}$ という）の水溶液（以下、 $\text{Ti-C A}$ 水溶液という）を得た。 $\text{Ti-C A}$ 水溶液は、 $0.5\text{ mol/kg}$ に調製した。このときの $\text{pH}$ は $6\sim 7$ であった。 $\text{Ti-C A}$ 水溶液に、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の組成式に従った組成比で金属原子が含まれるように、 $\text{LiNO}_3$ （関東化学社製）、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （関東化学社製）を加えた。さらに、クエン酸一水和物を加えて金属塩を溶解させ、 $35\%\text{NH}_3$ 水溶液を添加し、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ の $\text{Ti}$ 組成比換算で $0.5\text{ mol/kg}$ の前駆体を含む前駆体溶液を調整した。 $\text{pH}$ は $6\sim 7$ であった。

#### 【0060】

この前駆体溶液を活物質成形体に含浸させ、 $60^\circ\text{C}$ で乾燥後、さらに $200^\circ\text{C}$ に加熱して、活物質成形体に前駆体を被着させた。活物質成形体に対する液状体の含浸から $200^\circ\text{C}$ に加熱までの操作を、活物質成形体に被着した前駆体の質量が設定量である $15\text{ mg}$ に達するまで繰り返した。設定量の前駆体を活物質成形体に被着させた後、全体を $700^\circ\text{C}$ で加熱し焼成した。

#### 【0061】

次に、固体電解質122を形成した。固体電解質122の形成のため、まず前駆体溶液を調整した。具体的には、 $\text{Li}(\text{OCCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$ （ステアリン酸リチウム）の $n$ -デカン酸溶液（ $0.2\text{ mol/kg}$ ）および $\text{PDMS}$ （ポリジメチルシロキサン）の $p$ -キシレン溶液（ $1.0\text{ mol/kg}$ ）を混合した。さらに、 $n$ -デカン酸溶液と $p$ -キシレン溶液との緩衝溶媒として $n$ -オクタンを少量添加した。こうして前駆体溶液を調整した。

#### 【0062】

この前駆体溶液を活物質成形体121と固体電解質122との複合体に含浸させ（ステップS3）、乾燥させた。乾燥後、前駆体溶液を含浸させた複合体を $300^\circ\text{C}$ で熱処理した（ステップS4）。 $300^\circ\text{C}$ に加熱すると $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が熔融し、複合体の全体に濡れていく。熔融後、数分おいて、熔融した $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ を複合体に含浸させた。

#### 【0063】

次に、 $\text{PGE}$ フィルムを貼り付けた（ステップS3）。 $\text{PGE}$ フィルムの製造方法は既に説明したとおりである。実験例1においては、 $\text{PGE}$ フィルムを貼り付けてから電解液が合材中に塗れる（染み込む）時間が経過するまで待ち、それから評価を行った。

#### 【0064】

##### 3-1-2. 実験例2

$\text{PGE}$ フィルムを貼り付けてから電解液が合材中に塗れる時間の経過を待たずにすぐ評価を行った点以外は、実験例1と同様である。

#### 【0065】

##### 3-2. 試料の評価

実験例1および2に対し、充放電特性の評価を行った。実験例1および2の試料に、正極としてアルミニウムを、負極としてリチウムおよび銅を、それぞれ用いた。正極については、研磨面にアルミニウム板を張り付けて電極を形成した。負極については、まず耐リ

チウム層を形成した。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）、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、乾固させて形成した。さらに耐リチウム層から順にリチウム金属箔、銅箔を積層し、これらを圧着して負極を形成した。こうして得られた試料に対し、充放電特性の評価を行った。

#### 【0066】

充放電特性は、マルチチャ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  $0.1 \text{ mA/cm}$ 、充電上限電圧  $4.2 \text{ V}$  の定電流一定電圧、放電下限電圧  $3.0 \text{ V}$  の定電流駆動の条件で行った。

#### 【0067】

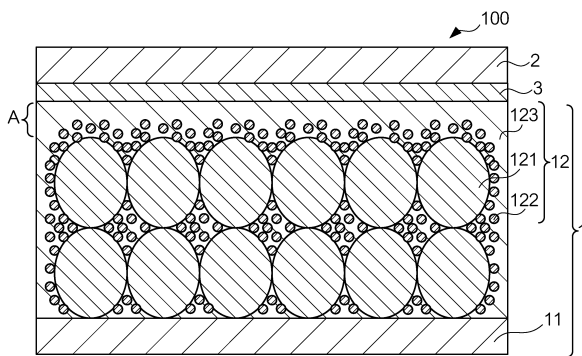
図8は、実験例1および2の充放電特性を示す図である。実験例1と実験例2とを比較すると、実験例1の方が良好な充放電特性を示している。すなわち、PGEフィルムからの電解液が染み込む構造を採用することにより、充放電特性が改善している。

#### 【符号の説明】

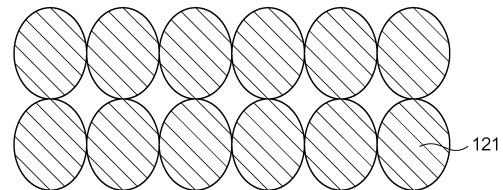
#### 【0068】

1…電極複合体、2…電極、11…集電体、12…複合体、100…リチウム電池、121…活物質成形体、122…固体電解質、123…電解液

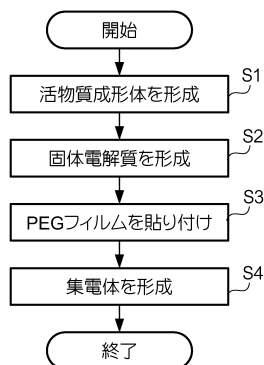
【図1】



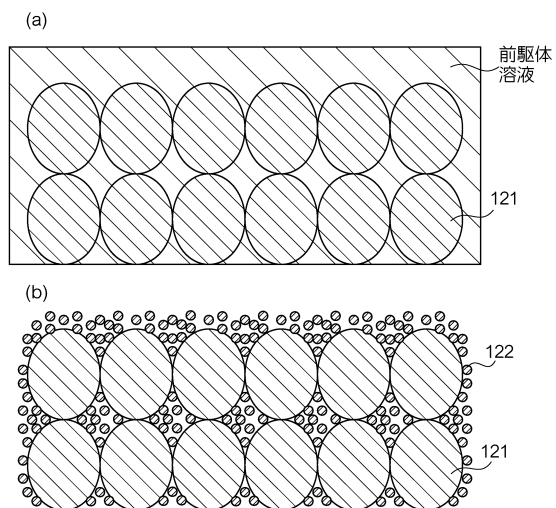
【図3】



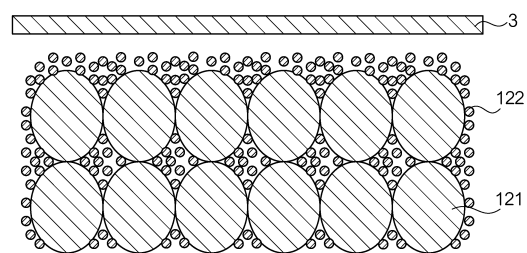
【図2】



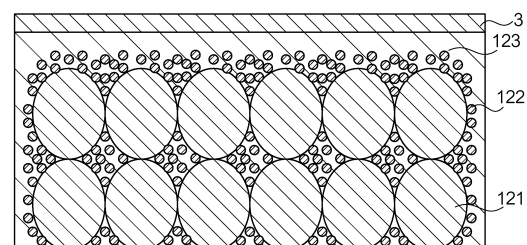
【図 4】



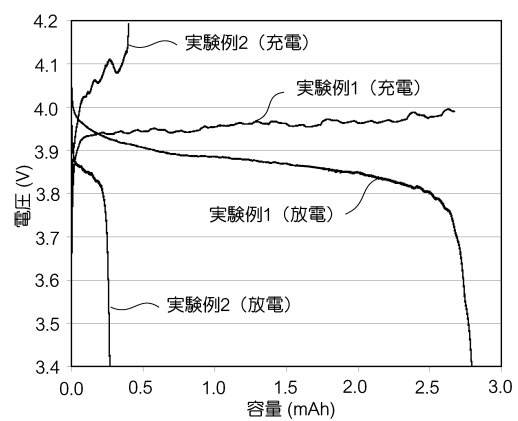
【図 5】



【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

|                |             |                  |                |             |          |
|----------------|-------------|------------------|----------------|-------------|----------|
| (51)Int.Cl.    |             |                  | F I            |             |          |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/06</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>H 0 1 M</i> | <i>4/06</i> | <i>N</i> |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/08</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>H 0 1 M</i> | <i>4/08</i> | <i>N</i> |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>6/18</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>H 0 1 M</i> | <i>6/18</i> | <i>E</i> |

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開 2 0 0 0－3 4 8 7 1 1 (J P, A)  
特開平 0 8－2 8 7 9 4 9 (J P, A)  
特開 2 0 1 0－0 8 0 4 0 4 (J P, A)  
特開 2 0 1 3－0 9 3 1 2 6 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

|                |                    |
|----------------|--------------------|
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/1 3 9 1</i>   |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/0 6</i>       |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/0 8</i>       |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/1 3 1</i>     |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4/6 2</i>       |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>6/1 8</i>       |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>1 0/0 5 2</i>   |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>1 0/0 5 6 5</i> |