

(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
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/137381 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/70 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/80 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054212
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 12 日(12.03.2010)
- (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 2009-128221 2009 年 5 月 27 日(27.05.2009) JP
特願 2009-128222 2009 年 5 月 27 日(27.05.2009) JP
特願 2009-128223 2009 年 5 月 27 日(27.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 進啓(OTA, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 上村 卓(UEMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹

製作所内 Hyogo (JP). 小川 光靖(OGAWA, Mitsuyasu) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 神田 良子(KANDA, Ryoko) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).

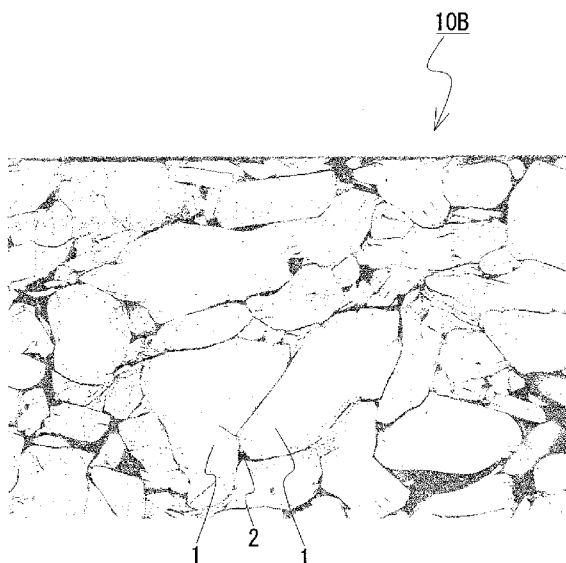
- (74) 代理人: 山野 宏(YAMANO, Hiroshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁目 1 番 3 号 アストロ新大阪第 2 ビル 1 O 階啓明特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 正極体およびその製造方法

[図3]



(57) Abstract: Provided are a positive electrode for producing a nanoaqueous-electrolyte battery having a high discharge capacity and excellent cycle characteristics and a process for producing the positive electrode. The positive electrode comprises a positive current collector constituted of a metal and a positive active-material layer (positive active-material part) (10B) which undergoes electron transfers between the current collector and the active-material layer (10B). The positive active-material layer (10B) comprises particles (1) of a positive active material and a solid electrolyte (2) with which these particles (1) have been consolidated, some of the contour of one of adjoining particles (1) extending along some of the contour of the other. This positive electrode is produced by coating a positive current collector with a raw-material sol obtained by mixing particles of a positive active material with a substance which undergoes condensation polymerization upon heat treatment to become a solid electrolyte, heating the coated current collector, and then pressing the coated current collector.

(57) 要約:

[続葉有]



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

放電容量が大きく、サイクル特性に優れる非水電解質電池を作製するための正極体およびこの正極体の製造方法を提供する。正極体は、金属からなる正極集電体と、この正極集電体との間で電子の授受を行う正極活物質層（正極活物質部）１０Ｂとを備える。正極活物質層１０Ｂは、正極活物質の粒子１と、これら粒子１を固める固体電解質２とを有しており、隣接する粒子１同士の輪郭線の一部が互いに沿い合っている。このような正極体を作製するには、正極活物質粒子と、熱処理により縮重合して固体電解質となる物質とを混合した原料ゾルを正極集電体に塗布し、これを加熱処理した後、加圧する。

明 細 書

発明の名称： 正極体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池の正極層に利用される正極体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 携帯機器といった比較的小型の電気機器の電源に、正極集電体と正極活物質層を有する正極層、負極集電体と負極活物質層を有する負極層、および、これら電極層の間に配される電解質層を備える非水電解質電池が利用されている。非水電解質電池のなかでも特に、正負極間のリチウムイオンの移動により充放電を行うリチウムイオン電池は、充放電特性に優れる。例えば特許文献1には、リチウム酸化物の焼結体を正極活物質層としたリチウムイオン電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平8－180904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、正極活物質層を焼結体で構成したリチウムイオン電池では、十分な放電容量を得られない虞がある。これは、正極活物質層における正極活物質の粒界界面の電子伝導性とリチウムイオン伝導性が低いためである。

[0005] また、焼結体を用いたリチウムイオン電池では、充放電に伴って焼結体からなる正極活物質層が膨張・収縮を繰り返し、正極活物質層に割れなどの破損が生じたり、正極活物質層と正極集電体との接合が剥離したりすることがある。その結果、充放電を繰り返すうちに電池の放電容量が低下し易い、いわゆるサイクル特性の悪い電池となってしまう。特に、電池を高電流密度で使用する場合、上記不具合が顕著となる傾向にある。

[0006] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的の一つは、放電容量が大きく、かつ、サイクル特性に優れた非水電解質電池を作製するための正極体およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] (1) 本発明正極体は、非水電解質電池の正極層として利用される正極体であって、前記正極体は、金属からなる正極集電体、及びこの正極集電体との間で電子の授受を行う正極活物質部を備える。この正極体に備わる正極活物質部は、正極活物質の粒子群、及びこれら粒子群を固める固体電解質を有している。そして、正極活物質部における隣接する正極活物質粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合っていることを特徴とする。

[0008] 本発明の構成によれば、正極活物質部において、塑性変形した正極活物質粒子同士の隙間に配される固体電解質により、近接する活物質粒子間のリチウムイオンの伝導を確保することができる。もともと、接触し合う正極活物質粒子の界面におけるリチウムイオン伝導性は、粒子中におけるリチウムイオン伝導性に大きく劣るので、単に粒子同士を接触させるだけではリチウムイオン伝導性の低い正極体になってしまう。これに対して、本発明正極体のように、粒子間の隙間に固体電解質が配置されていれば、近接する粒子間でのリチウムイオンの遣り取りが円滑になるので、電池の放電容量を向上させることができる。なお、活物質粒子を焼結すると、粒界界面におけるリチウムイオン伝導性は、単に粒子同士を接触させるよりも高いが、本発明のように粒子間に固体電解質を介在させるよりも低い。

[0009] また、本発明の構成によれば、正極活物質の膨張・収縮による応力を、正極活物質粒子の隙間に配される固体電解質で吸収することができる。そのため、本発明正極体を非水電解質電池に利用したときに、電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0010] さらに、本発明の構成によれば、本発明正極体の正極活物質部において、活物質粒子が塑性変形することで粒子同士の輪郭線の一部が沿い合っているため、粒子間のリチウムイオン伝導性が向上する。その結果、本発明正極体

を非水電解質電池に利用したときに、電池の内部抵抗の増加を抑制することができ、電池の放電容量を向上させることができる。加えて、塑性変形により正極活物質粒子にクラックが生じているので、このクラックにより電池の充放電に伴う粒子の膨張・収縮を吸収できる。

[0011] ここで、本発明正極体は、使用する集電体の形態により大きく2つの構成に分けられる。第1の形態とその製造方法について、以下の(2)～(7)に、第2の形態とその製造方法について、以下の(8)～(13)で説明する。

[0012] (2) まず、本発明正極体の第1の構成として、正極集電体を中実の板状とし、正極活物質部を当該正極集電体の表面に設けられる層状とすることが挙げられる。

[0013] 層状の正極活物質部とすれば、層の厚さを変えるだけで当該正極活物質部に含有させる正極活物質の量を容易に調節することができる。

[0014] (3) 板状の正極集電体を備える本発明正極体において、正極集電体表面の算術平均粗さ R_a (JIS B0601 2001)が100nm以上であることが好ましい。

[0015] 上記構成によれば、層状の正極活物質部が形成される正極集電体の表面形状が複雑な起伏を有しているため、当該表面の表面積、即ち集電面積が大きくなるので、電池の電流密度を向上させることができる。加えて、アンカー効果により正極活物質部と正極集電体との密着性が向上するので、電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0016] (4) 板状の正極集電体を備える本発明正極体において、正極活物質層の任意断面に占める固体電解質の面積割合が20%以下であることが好ましい。

[0017] 正極活物質部に占める固体電解質の割合が上記範囲にあれば、正極活物質部において十分な量の活物質粒子を確保できる。活物質粒子の割合が高くなるほど、電池としたときの容量は向上するものの、粒子間のリチウムイオンの伝導を媒介する固体電解質も確保しなければならないため、固体電解質の面積割合は2%以上とすることが好ましい。

[0018] (5) 本発明正極体の製造方法は、非水電解質電池の正極層として利用される正極体の製造方法であって、以下の工程を備えることを特徴とする。

縮重合することでリチウムイオン伝導性の固体電解質となる金属アルコキシドを溶媒に溶解したアルコキシド溶液、もしくは金属アルコキシドの加水分解物を溶媒に溶解したアルコキシド溶液を用意する工程。

前記アルコキシド溶液に活物質粒子を混合して原料ゾルを作製する工程。

金属からなる板状の正極集電体を用意し、この正極集電体の表面に前記原料ゾルを塗布する工程。

熱処理により原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とすることで、正極集電体の表面に正極活物質の粒子群を固体電解質で固めた層状の正極活物質部（正極活物質層）を形成する工程。

正極活物質部を加圧して、正極活物質部における隣接する粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うように各粒子を塑性変形させる工程。

[0019] 以上の工程を備える製造方法によれば、板状の正極集電体上に正極活物質層が形成された本発明正極体であって、当該正極活物質層における正極活物質粒子が塑性変形している本発明正極体を製造することができる。

[0020] ここで、本発明正極体の製造方法では、原料ゾルから正極活物質層を形成する構成であるため、原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくはその加水分解物を固体電解質に変化させる過程で、原料ゾルに含まれる溶媒が揮発し、正極活物質層に空隙部が形成される。しかし、本発明正極体の製造方法では、上記空隙部は、正極活物質層を加圧処理する際に潰されるので、空隙部に起因する正極体のリチウムイオン伝導性の低下などは殆ど生じない。

[0021] (6) 本発明正極体の製造方法において、用意する正極集電体の表面の算術平均粗さ R_a (JIS B0601 2001) は100nm以上であることが好ましい。

[0022] 上記構成のように表面の粗い正極集電体を使用すれば、当該表面の凹部に正極活物質粒子が嵌まり込んでその動きが拘束されるので、正極活物質層を

加圧した際に、加圧の応力を活物質粒子に効率的に作用させることができる。

[0023] ところで、正極集電体の表面を粗面とすることは従来から行われているが、その場合の当該表面の算術平均粗さ R_a は 100 nm 未満である。これは、正極集電体の表面が粗すぎると、表面を粗くするメリットよりもデメリットの方が大きくなるからである。例えば、気相法により正極活物質層を形成する場合、正極集電体の表面形状に倣って正極活物質層が形成されるが、正極集電体の表面形状が粗すぎると、正極活物質層の未形成箇所が生じる虞がある。これに対して、本発明正極体の製造方法では、正極集電体の表面側に原料ゾルを塗布することで正極活物質層を形成する構成であるため、前記表面の R_a が 100 nm 以上であっても正極活物質層の未形成箇所は殆ど生じない。

[0024] (7) 本発明正極体の製造方法において、加圧処理は、 $100\sim1000\text{ MPa}$ の範囲で行うことが好ましい。

[0025] この圧力範囲で加圧を行えば、確実に活物質粒子を塑性変形させることができる。また、この圧力範囲で加圧することで、正極活物質層に形成される空隙部をほぼ全て潰すことができるので、緻密な正極活物質層、即ち体積あたりの放電容量が高い正極活物質層を形成できる。

[0026] (8) 次に、本発明正極体の第2の構成として、正極集電体を複数の空孔部を有する多孔質体とし、正極活物質部を当該正極集電体の空孔部に配した構成とすることが挙げられる。

[0027] 上記構成によれば、多孔質集電体の空孔部に正極活物質部が形成されているため、正極活物質部に対して三次元的に集電体を接触させることができる。その結果、多孔質でない板状の集電体を使用するよりも集電面積を大きくできるので、電池の電流密度を向上させることができる。加えて、多孔質集電体が骨格の役割をして、正極活物質部の膨張・収縮に起因する正極体の割れを押さえ込むので、電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0028] (9) 多孔質集電体を使用した本発明正極体において、正極活物質部の任意

断面に占める固体電解質の面積割合は20%以下であることが好ましい。

[0029] 上記構成によれば、空孔部に配される正極活物質部において十分な量の活物質粒子を確保できる。活物質粒子の割合が高くなるほど、電池としたときの容量は向上するものの、粒子間のリチウムイオンの伝導を媒介する固体電解質も確保しなければならないため、固体電解質の面積割合は5%以上とすることが好ましい。

[0030] (10) 多孔質集電体を使用した本発明正極体において、多孔質集電体に占める空孔部の割合である空孔率は、90～98体積%であることが好ましい。

[0031] 上記空孔率の設定は、板状の正極集電体と正極活物質層を備える一般的な電池における両者の体積比を考慮して決定される。例えば、高出力用途の電池であれば、板状正極集電体の体積：正極活物質層の体積＝1：7～1：12である。この体積比を参考にして多孔質集電体を作製すると、多孔質集電体の空孔率は90～98体積%になる。空孔率が上記範囲であれば、正極体における活物質成分と集電成分とのバランスが良く、この正極体を使用すれば高出力の電池を作製することができる。より好ましい空孔率は95～98体積%である。

[0032] (11) 本発明正極体の製造方法は、非水電解質電池の正極層として利用される正極体の製造方法であって、以下の工程を備えることを特徴とする。

縮重合することでリチウムイオン伝導性の固体電解質となる金属アルコキシドを溶媒に溶解したアルコキシド溶液、もしくは金属アルコキシドの加水分解物を溶媒に溶解したアルコキシド溶液を用意する工程。

前記アルコキシド溶液に活物質粒子を混合して原料ゾルを作製する工程。

金属からなる多孔質の正極集電体（多孔質集電体）を用意し、この正極集電体の空孔部に前記原料ゾルを充填する工程。

熱処理により原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とすることで、活物質粒子を固体電解質で固めた正極活物質部を前記空孔部に形成する工程。

正極活物質相を加圧して、正極活物質部における隣接する粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うように各粒子を塑性変形させる工程。

[0033] 以上の工程を備える製造方法によれば、狭窄した空間である多孔質集電体の空孔部において正極活物質粒子の動きが拘束されるので、正極体を加圧した際に、加圧の応力が活物質粒子に作用し易い。そのため、本発明正極体の製造方法によれば、多孔質集電体の空孔部に正極活物質相が形成された本発明正極体であって、当該正極活物質相における正極活物質粒子が塑性変形している本発明正極体を製造することができる。

[0034] ここで、本発明正極体の製造方法では、原料ゾルから正極活物質相を形成する構成であるため、原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくはその加水分解物を固体電解質に変化させる過程で、原料ゾルに含まれる溶媒が揮発し、正極活物質相に空隙部が形成される。しかし、本発明正極体の製造方法では、上記空隙部は、正極体を加圧処理する際に潰されるので、空隙部に起因する正極体のリチウムイオン伝導性の低下などは殆ど生じない。なお、金属製の多孔質集電体は、加圧処理後の正極体の形状を保形する機能を有するので、正極活物質相において一旦潰した空隙部がまた形成されることも殆どない。

[0035] (12) 本発明正極体の製造方法において、用意する多孔質集電体に占める空孔部の割合である空孔率は、90～98体積%であることが好ましい。

[0036] 上記範囲の空孔率を有する多孔質集電体であれば、当該集電体の空孔部に原料ゾルを容易に充填することができる。また、上記範囲の空孔率であれば、正極体における活物質成分と集電成分とのバランスが良い。

[0037] (13) 本発明正極体の製造方法において、加圧処理は、100～1000 MPaの範囲で行うことが好ましい。

[0038] この圧力範囲で加圧を行えば、確実に活物質粒子を塑性変形させることができる。また、この圧力範囲で加圧することで、正極活物質相に形成される空隙部をほぼ全て潰すことができるので、緻密な正極活物質相、即ち体積あたりの放電容量が高い正極活物質相を形成できる。

発明の効果

[0039] 本発明正極体を使用することで、放電容量が大きく、サイクル特性に優れた電池を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]第1実施形態に係るリチウムイオン電池（非水電解質電池）の概略縦断面図である。

[図2]第2実施形態に係るリチウムイオン電池の概略縦断面図である。

[図3]実施例1の正極体に備わる正極活物質層のSEM写真を模式的に示す模式図である。

[図4]比較例2の正極体に備わる正極活物質層のSEM写真を模式的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0041] 以下、本発明の実施形態を図面を参照しつつ説明する。

[0042] （第1実施形態）

<非水電解質電池の全体構成>

図1は、一般的なりチウムイオン電池（非水電解質電池）の概略縦断面図である。このリチウムイオン電池100は、正極層10と、負極層20と、これら電極層10、20の間に配される電解質層30を備える。正極層10は、正極集電体10Aと正極活物質層10Bとを備える。また、負極層20は、負極集電体20Aと負極活物質層20Bとを備える。この電池100の最も特徴とするところは、正極層10に本発明正極体を利用したことにある。そこで、以降の説明では正極層（正極体）10を中心に説明する。

[0043] <正極体の製造方法>

正極体10は、以下の工程1～5を備える製造方法により製造される。

[工程1] …縮重合することでリチウムイオン伝導性の固体電解質となる金属アルコキシドを溶媒に溶解したアルコキシド溶液、もしくは金属アルコキシドの加水分解物を溶媒に溶解したアルコキシド溶液を用意する。

[工程2] …工程1のアルコキシド溶液に活物質粒子を混合して原料ゾルを

作製する。

[工程3] …金属からなる板状の正極集電体10Aを用意し、この正極集電体10Aの表面に工程2の原料ゾルを塗布する。

[工程4] …熱処理により原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とすることで、正極集電体10Aの表面に正極活物質の粒子群を固体電解質で固めた正極活物質層10Bを形成する。

[工程5] …正極活物質層10Bを加圧して、正極活物質層10Bにおける隣接する正極活物質粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うように各粒子を塑性変形させる。

[0044] <<工程1>>

リチウムイオン伝導性の固体電解質としては、例えば、 LiNbO_3 や、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTaO_3 などを挙げることができる。また、縮重合により最終的に上記のような固体電解質を生成する金属アルコキシドとしては、例えば、エトキシリチウム(LiOC_2H_5)とペンタエトキシニオブ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)の組み合わせが好適であり、これらが加水分解・縮重合すれば LiNbO_3 が生成される。その他、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を生成するには、金属アルコキシドとして、例えば、 LiOC_2H_5 と $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を利用できるし、 LiTaO_3 を生成するには、例えば、 LiOC_2H_5 と $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ とを利用できる。一方、金属アルコキシドの加水分解物としては、上記金属アルコキシドが加水分解したものを利用できる。

[0045] アルコキシド溶液の溶媒としては、溶質が金属アルコキシドの場合、例えば、エチルアルコールや、メチルアルコールなどのアルコール溶媒を利用できる。また、溶質が金属アルコキシドの加水分解物の場合、水溶媒を利用することもできるし、アルコール溶媒と水溶媒の混合溶媒を利用することもできる。

[0046] アルコキシド溶液における溶質の濃度は特に限定されないが、 $5 \sim 30 \text{ mol} / \text{mol}$ とすることが好ましい。この範囲の濃度とする利点については、

後述する工程 2 の説明の際に述べる。

[0047] 《工程 2》

原料ゾルを作製するにあたりアルコキシド溶液に混合する正極活物質の粒子として、リチウム含有酸化物を利用できる。このリチウム含有酸化物として、化学式で $\text{Li}\alpha\text{O}_2$ や $\text{Li}\beta_2\text{O}_4$ で表すことができる物質が好適である（但し、 α および β は、 Co 、 Mn 、 Ni の少なくとも 1 種を含む）。具体的には、 LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などを挙げる可以利用できる。その他、 Co 、 Mn 、 Ni 以外の元素を含むものとして、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ などを利用できる。なお、原料ゾルは、アセチレンブラックなどの導電助剤を含んでいても良い。

[0048] アルコキシド溶液に正極活物質の粒子を混合した原料ゾルにおける正極活物質粒子の濃度は、作製する正極体 10 における正極活物質の量や、上述したアルコキシド溶液における溶質（金属アルコキシドもしくはその加水分解物）の濃度により適宜選択すれば良いが、概ね $5 \sim 50 \text{ g/ml}$ の範囲とすることが好ましい。ここで、工程 1 におけるアルコキシド溶液における溶質の濃度を $5 \sim 30 \text{ mol/ml}$ とすると、アルコキシド溶液の粘度は概ね $200 \sim 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ となる。その場合、アルコキシド溶液に活物質粒子を混合する際、活物質粒子を容易に原料ゾル中に均等に分散させることができる。

[0049] 《工程 3》

用意する正極集電体 10A は、板状の金属とすると良い。ここで言う金属には、 Al や Cu 、 Ni などの単体金属は勿論、ステンレスなどの合金も含まれる。

[0050] 用意する正極集電体 10A のうち、原料ゾルを塗布する面の算術平均粗さ R_a は 100 nm 以上とすることが好ましい。より好ましい R_a は、 400 nm 以上である。このような粗さの表面を有する正極集電体 10A であれば、当該表面に原料ゾルを塗布した際、その表面の凹部に原料ゾルに含まれる正極活物質粒子が入り込み、当該粒子の動きが拘束される。その結果、後述

する工程5において、正極活物質粒子を効果的に塑性変形させることができる。ここで、 R_a が100nm以上の正極集電体を得るには、例えば、正極集電体の表面を研磨したりエッチングすれば良い。

[0051] また、この工程3において、工程2で用意した原料ゾルを正極集電体における表面に塗布する方法としては、ドクターブレード法など、公知の塗布方法を利用できる。もちろん、原料ゾルの塗布は、塗布面から下地となる正極集電体が露出しないように行う。

[0052] <<工程4>>

金属アルコキシドを加水分解・縮重合させるか、あるいは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とするには、熱処理を行えば良い。熱処理条件は、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C} \times 0.5 \sim 6\text{h}$ とすることが好ましい。この温度で固体電解質を生成すると、熱により正極集電体10Aが軟化してその強度が低下したり、原料ゾルに含まれる正極活物質が分解したりすることがない。

[0053] 工程4により、正極集電体の表面に正極活物質層が形成された正極体が形成される。工程4が終了した時点の正極活物質層における活物質粒子同士は所々点接触しているような状態であり、粒子間のリチウムイオン伝導性が低い。また、このような状態であるため、粒子間の隙間の平均距離が長い。粒子間の隙間にはリチウムイオン伝導性の固体電解質が配置されているので、リチウムイオンの伝導を確保することはできるものの、平均距離が長いと正極活物質層全体のリチウムイオン伝導性は低くなってしまう。しかも、正極活物質層には、原料ゾルの溶媒が揮発したことにより形成される空隙部が生じている。

[0054] <<工程5>>

正極集電体の表面に正極活物質層を形成した正極体を加圧するには、正極体を両面から圧縮するようにすれば良い。具体的には、正極体における正極集電体の表面と正極活物質層の表面とが互いに近づく方向に圧力をかける。この加圧により、正極活物質層中の隣接する正極活物質粒子同士の一部が互

いに沿い合うように塑性変形する。同時に、工程 4 で正極活物質層に生じた空隙部も潰されて無くなる。

[0055] 加圧処理の圧力は、100～1000MPa の範囲とすることが好ましい。この範囲の圧力で加圧すれば、活物質粒子の種類によらず、粒子を塑性変形させることができるし、空隙部も殆ど無くすることができる。

[0056] <正極体>

以上の工程 1～5 を経て得られた正極体 10 は、金属からなる板状の正極集電体 10A と、この正極集電体 10A の一面側に設けられる正極活物質層 10B とを備える。また、正極活物質層 10B は、正極活物質の粒子群と、これら粒子群を固める固体電解質とを有する。そして、正極活物質層における粒子群は、工程 5 の加圧により塑性変形している。

[0057] 図 3 は、後述する実施例 1 の正極体に備わる正極活物質層 10B の断面の SEM 写真を模式的に示す模式図である。この図 3 に示すように、工程 1～5 を経て得られた本発明正極体の正極活物質層 10B では、隣接する正極活物質粒子 1, 1 の組み合わせのうち、互いの輪郭線の一部が沿い合っている組み合わせが、全ての組み合わせの 30% 以上を占めている。『互いに輪郭線の一部が沿い合っている組み合わせ』とは、隣接する一対の活物質粒子 1, 1 の互いに沿い合っている長さが、これら一対の粒子 1, 1 のうち、少なくとも一方の粒子 1 における輪郭線の全長の 30% 以上を占めている粒子 1, 1 の組み合わせのことである。このように、隣接する活物質粒子 1, 1 同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うのは、正極体を両側から挟み込むように圧縮することで各粒子 1 が塑性変形したためである（上記製造方法における工程 5 を参照）。通常、用意した各粒子の外形はそれぞれ異なっているため、単に粒子を固体電解質で固めただけで加圧しなかったり、加圧したとしても粒子が塑性変形するほどの圧力でなかったりすれば、粒子同士の輪郭線のごく一部であっても互いに沿い合うことは殆どない。仮に、輪郭線の一部が沿い合うことがあっても、それは輪郭線の 5% 以下である。例えば、図 4 は、後述する比較例 2 の正極体（正極活物質粒子が塑性変形しない程度の加圧

で作製された正極体)に備わる正極活物質層10Aの断面のSEM写真を模式的に示す模式図である。この図4から明らかなように、比較例2の正極体では、粒子1, 1同士の輪郭線が互いに沿い合うようになっている箇所は殆ど見受けられない。

[0058] 活物質粒子が塑性変形していることは、上記のように視覚的に確認することの他、特定の物理量を測定することで確認することもできる。例えば、X線回折を用いて、加圧した正極体における活物質粒子のピークが、原料となる活物質粒子のピークからズレていることを確認し、それによって活物質粒子に歪みが導入されたこと、即ち、活物質粒子が塑性変形したことを確認することができる。

[0059] <正極層以外の電池構成>

《負極層》

負極層20は、既に述べたように負極集電体20Aと負極活物質層20Bとを備える。負極集電体20Aは、AlやNi、Feなどの金属、あるいはこれらの合金からなる層である。また、負極活物質層20Bは、LiやSi、Inあるいはこれらの合金などの負極活物質からなる層である。

[0060] 《電解質層》

電解質層30は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ など硫化物や、 $\text{Li}-\text{P}-\text{O}-\text{N}$ などの酸化物からなる固体とすることもできるし、有機溶媒に LiPF_6 などのリチウムイオン伝導物質を溶解させた非水系の有機電解液とすることもできる。有機電解液の場合、正極層10と負極層20との間に両者を絶縁するセパレーター（例えば、ポリプロピレンやポリエチレンなど）を配置する。

[0061] 《その他》

上記電解質層30が硫化物系の固体電解質である場合、電解質層30と正極層10との界面が高抵抗化し、電池の容量が低下する虞がある。そこで、固体の電解質層30と正極層10との間に、上記界面の高抵抗化を抑制する中間層を設けることが好ましい。中間層としては、リチウム含有酸化物、例えば、 LiNbO_3 などを利用することができる。

[0062] (第2実施形態)

＜非水電解質電池の全体構成＞

図2は、第2実施形態のリチウムイオン電池（非水電解質電池）の概略縦断面図である。このリチウムイオン電池200は、空孔部を有する多孔質の正極集電体（多孔質集電体）11Aと、その空孔部に形成される正極活物質相11Bとを備える正極層（正極体）11を備える以外、第1実施形態の電池と同様の構成を備える。従って、以降の説明では第1実施形態との相違点である正極体11のみを説明する。

[0063] 第2実施形態の正極体11は、以下の工程1～5を備える製造方法により製造される。

〔工程1〕…縮重合することでリチウムイオン伝導性の固体電解質となる金属アルコキシドを溶媒に溶解したアルコキシド溶液、もしくは金属アルコキシドの加水分解物を溶媒に溶解したアルコキシド溶液を用意する。

〔工程2〕…工程1のアルコキシド溶液に活物質粒子を混合して原料ゾルを作製する。

〔工程3〕…金属からなる多孔質の正極集電体（多孔質集電体）11Aを用意し、この多孔質集電体11Aの表面側に工程2の原料ゾルを塗布する。

〔工程4〕…熱処理により原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とすることで、多孔質集電体11Aの空孔部に正極活物質の粒子群を固体電解質で固めた正極活物質相11Bを形成する。

〔工程5〕…正極活物質相11Bを加圧して、正極活物質相11Bにおける隣接する正極活物質粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うように各粒子を塑性変形させる。

なお、本実施形態の工程1、2は、第1実施形態の工程1、2と共通であるので、説明を省略する。

[0064] <<工程3>>

多孔質集電体11Aとしては、例えば、熔融金属を発泡させて形成した発

泡金属を利用できる。その他、ウレタンなど樹脂からなる不織布または織布に金属を被覆し、熱処理により樹脂を消失させたものを多孔質集電体 1 1 A として使用しても良い。

[0065] 多孔質集電体 1 1 A における空孔率（集電体に占める全空孔の合算割合）の好ましい値は 90～98 体積％、より好ましい値は 95～98 体積％である。このような空孔率の集電体であれば、十分な集電面積を確保できると共に、高出力の電池に要求される量を含む原料ゾルを充填できる。

[0066] また、この工程 3 において、工程 2 で用意した原料ゾルを多孔質集電体 1 1 A の空孔部に充填するには、例えば、真空容器内で原料ゾルに多孔質集電体 1 1 A を浸漬し、真空容器を真空引きすれば良い。このようにすれば、多孔質集電体 1 1 A の空孔部に余すところなく原料ゾルを含浸させることができる。

[0067] <<工程 4>>

金属アルコキシドを加水分解・縮重合させるか、あるいは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とするには、熱処理を行えば良い。熱処理条件は、200～300℃×0.5～6h とすることが好ましい。この温度で固体電解質を生成すると、熱により多孔質集電体 1 1 A が軟化してその強度が低下したり、原料ゾルに含まれる正極活物質が分解したりすることがない。

[0068] この工程 4 により、多孔質集電体 1 1 A の空孔部を埋めるように正極活物質相 1 1 B が形成された正極体 1 1 が作製される。工程 4 が終了した時点の正極活物質相 1 1 B における活物質粒子同士は所々点接触しているような状態であり、粒子間のリチウムイオン伝導性が低い。また、このような状態であるため、粒子間の隙間の平均距離が長い。粒子間の隙間にはリチウムイオン伝導性の固体電解質が配置されているので、リチウムイオンの伝導を確保することはできるものの、平均距離が長いと正極活物質相 1 1 B 全体のリチウムイオン伝導性は低くなってしまう。しかも、正極活物質相 1 1 B には、原料ゾルの溶媒が揮発したことにより形成される空隙部が生じている。

[0069] 《工程 5》

多孔質集電体 11A の空孔部に正極活物質相 11B を形成した正極体 11 を加圧するには、正極体 11 の表面と裏面とが互いに近づく方向に圧力をかける。この加圧により、正極活物質相 11B 中の隣接する正極活物質粒子同士の一部が互いに沿い合うように塑性変形する。同時に、工程 4 で正極活物質相 11B に生じた空隙部も潰されて無くなる。加圧後は、金属からなる多孔質集電体 11A が骨格の役割をして、加圧により変形した正極体 11 の形状が保形される。

[0070] 以上説明した工程 1 ～ 5 を経て得られた正極体 11 は、金属からなる多孔質集電体 11A と、この多孔質集電体 11A の空孔部に形成された正極活物質相 11B とを備える。また、正極活物質相 11B は、正極活物質の粒子群と、これら粒子群を固める固体電解質とを有する。この正極活物質相 11B における粒子群の状態は、図 3 を参照して説明した正極活物質層 10B における粒子群の状態とほぼ同じであり、隣接する正極活物質粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合っている。

実施例

[0071] 図 1 を参照して説明した第 1 実施形態のリチウムイオン電池 100（実施例 1、2）と、図 2 を参照して説明した第 2 実施形態のリチウムイオン電池 200（実施例 3）を実際に作製し、それら電池の特性（放電容量、内部抵抗、およびサイクル特性）を評価した。また、本発明電池の比較となるリチウムイオン電池（比較例 1 ～ 3）を作製し、それら電池の特性も評価した。

[0072] ＜実施例 1＞

 《正極体の作製》

 炭酸コバルト（ CoCO_3 ）粉末と炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）粉末とを等モル量混合した後、 900°C で 6 時間焼成して LiCoO_2 粉末を得た。 LiCoO_2 粉末の平均粒径（50% 粒径）は $10\mu\text{m}$ であった。

[0073] 次に、エトキシリチウム（ LiOC_2H_5 ）とペンタエトキシニオブ（ $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ）の等モル混合物をエタノール溶媒に溶解したアルコキシド溶液

を用意した。アルコキシド溶液における等モル混合物の含有割合は、 $15\text{ m o l} / \text{m l}$ であった。また、アルコキシド溶液の粘度は $200\text{ m P a} \cdot \text{s}$ であった。

[0074] 作製したアルコキシド溶液 6 m l に対して、 LiCoO_2 粉末を 100 g 混合することで原料ゾルを作製した。つまり、 LiCoO_3 の含有割合は、 $16.7\text{ g} / \text{m l}$ であった。

[0075] 次に、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のSUS316Lを正極集電体として用意し、その一面側に上記原料ゾルを平均厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布した。正極集電体の一面側の算術平均粗さ R_a (JIS B0601 2001)が 44 nm であった。そして、約 75°C で1時間熱処理することで、原料ゾルに含まれるエタノール溶媒を除去すると共に、ナトリウムエトキシドとペンタエトキシニオブを加水分解・縮重合させて LiNbO_3 に変化させた。これにより、正極活物質の粒子群が固体電解質中にほぼ均等に分散された状態で固定された正極活物質層を正極集電体上に備える正極体を形成した。

[0076] 最後に、正極体を両側から挟み込むようにして 500 MPa で加圧し、本発明正極体を完成させた。

[0077] 図3は、上記条件で作製した正極体の正極活物質層の断面におけるSEM写真を模式的に示すものである。図3に示す正極活物質層10Bにおける正極活物質粒子1の状態をより詳細に観察すると、活物質粒子1が塑性変形して、隣接する粒子1, 1同士の輪郭線の一部が互いに沿い合っていた。また、活物質粒子1を固める固体電解質2は実質的に粒界の無い均質な相であった。さらに、観察した視野においては、正極活物質層10Bに空隙部は確認されなかった。このような正極活物質層10Bの断面における固体電解質2の面積割合は、約3%であり、隣接する粒子1間の距離は 500 nm 以下の部分が殆どであった。

[0078] <<リチウムイオン電池の作製>>

次に、作製した正極体を使用して実際にリチウムイオン電池（非水電解質電池）を作製した。

[0079] まず、作製した各正極体 10 を基板として、その一面側（正極活物質層 10 B の面）に LiNbO_3 からなる平均厚さ 10 nm の中間層（図示せず）をエキシマレーザアブレーション法により形成した。中間層は、正極活物質層 10 B と固体電解質層 30 との界面が高抵抗化することを抑制する層である。

[0080] 中間層の上に $\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5$ からなる平均厚さ 10 μm の固体の電解質層 30 をエキシマレーザアブレーション法により形成した。

[0081] 電解質層 30 の上に Li からなる平均厚さ 4 μm の負極活物質層 20 B を抵抗加熱法により形成した。

[0082] 負極活物質層 20 B の上に、 Cu からなる負極集電体 20 A を抵抗加熱法により形成した。そして、負極集電体 20 A の形成が終了した積層体をアルミラミネートパックに封止して、正極集電体 10 A と負極集電体 20 A からタブリードを引き出して電池 100 を完成した。

[0083] <実施例 2>

表面の R_a が 100 nm 以上（測定値は 431 nm）の正極集電体を用いて、実施例 2 の電池を作製した。実施例 2 の電池は、正極集電体の表面の R_a が異なる以外は、実施例 1 の電池と同様の材料、同様の条件により作製した。

[0084] <実施例 3>

多孔質の正極集電体を用いて、実施例 3 の電池を作製した。この実施例 3 の電池は、図 2 を参照して説明した第 2 実施形態と同じ構成を備える電池であり、以下に列挙する点以外は、実施例 1 の電池と同様の材料、同様の条件により作製した。

[0085] まず、使用した多孔質集電体 11 A は、 Ni 発泡金属であるニッケルセルメット（住友電気工業株式会社の登録商標）であった。この多孔質集電体 11 A の平均厚さは 100 μm 、空孔率は 95 体積%であった。

[0086] 上記多孔質集電体 11 A の空孔部に正極活物質相 11 B を形成するには、実施例 1 と同様に作製した原料ゾルに多孔質集電体 11 A を浸漬して真空容

器に収納し、真空容器全体を 50 kPa に真空引きした。この浸漬と真空引きにより、多孔質集電体 11A の空孔部内に原料ゾルを含浸させる。

[0087] 真空含浸後、原料ゾルから多孔質集電体 11A を取りだし、大気中にて 75°C で 1 h 加熱し、原料ゾルに含まれるエタノール溶媒を除去すると共に、ナトリウムエトキシドとペンタエトキシニオブを加水分解・縮重合させて LiNbO_3 に変化させた。これにより、正極活物質の粒子群が固体電解質中にほぼ均等に分散された状態で固定された正極活物質相 11B を多孔質集電体 11A の空孔部に備える正極体 11 を形成した。

[0088] 作製した正極体 11 について、その断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、多孔質集電体 11A の空孔部を埋めるように正極活物質相 11B が形成されていることが観察された。また、この正極活物質相 11B における正極活物質粒子と固体電解質の状態は、図 3 を参照して説明した実施例 1 の正極活物質層と同様の状態にあった。

[0089] <比較例 1>

正極集電体の一面側に正極活物質層を形成した後、加圧することなく完成させた正極体を用いて、比較例 1 の電池を作製した。比較例 1 の電池は、正極体を加圧処理しなかったこと以外は、実施例 1 の電池と同様の材料、同様の条件により作製した。

[0090] 比較例 1 の正極体に備わる正極活物質層における正極活物質粒子の状態を観察すると、活物質粒子が塑性変形しておらず、隣接する粒子同士が点接触したような状態となっていた。また、正極活物質層には、アルコキシド溶液の溶媒を揮発させたことにより発生したと考えられる空隙部が形成されていた。このような正極活物質層の断面における固体電解質の面積割合は、約 3 % であった。また、加圧処理を行っていないため、隣接する粒子 1 間の距離は 1000 nm 以上の部分が殆どであった。

[0091] <比較例 2>

正極集電体の一面側に正極活物質層を形成した後、 57 MPa の圧力で加圧することで完成させた正極体を用いて、比較例 2 の電池を作製した。比較

例 2 の電池は、加圧の圧力以外は、実施例 1 の電池と同様の材料、同様の条件により作製した。

[0092] 比較例 2 の正極体に備わる正極活物質層における正極活物質粒子の状態を観察すると、図 4 の S E M 写真に示すように、活物質粒子 1 が塑性変形しておらず、隣接する粒子 1, 1 同士が点接触したような状態となっていた。一方、粒子 1, 1 の隙間には実質的に粒界の無い均質な固体電解質 2 が形成されており、この固体電解質 2 には空隙部は殆ど認められなかった。このような正極活物質層 1 1 B の断面における固体電解質 2 の面積割合は、約 3 % であった。また、加圧圧力が小さいことにより、隣接する粒子 1 間の距離は 1 0 0 0 n m 以上の部分が殆どであった。

[0093] <比較例 3>

焼結体からなる正極活物質層を備える正極体を用いて、比較例 3 の電池を作製した。比較例 3 における正極体は、まず、焼結体からなる正極活物質層を用意して、この活物質層の一方の面に気相法により正極集電体を蒸着することで得た。正極体における活物質層と集電体の寸法、および正極体以外の電池構成は、実施例の電池と同じとした。

[0094] <電池の性能評価>

作製した実施例 1 ~ 3 の電池と比較例 1 ~ 3 の電池について、0. 0 5 m A の定電流で 4. 2 V まで充電し、3 V で放電したときの放電容量 (m A h / c m²) を測定した。また、放電開始時の電圧降下により、電池の内部抵抗を求めた。さらに、両電池の容量維持率 (%) を測定した。容量維持率は、1 0 0 サイクル中の最大の放電容量で 1 0 0 サイクル目の放電容量を除いたものである。これらの測定の結果を表 1 に示す。

[0095]

[表1]

	正極体の圧縮 の有無	Ra (JIS B0601 2001)	放電容量 (mAh/cm ²)	内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	100サイクル後の 放電容量(%)
実施例1	有	44	3.0	75	80
実施例2	有	431	3.0	50	95
実施例3	有		3.0	50	95
比較例1	なし	44	0.5	1000	50
比較例2	有	44	0.5	550	50
比較例3			1.0	100	75

[0096] 表1に示すように、実施例1～3の電池は、比較例1～3の電池に比べて、内部抵抗が低く、放電容量が高い上、サイクル特性に優れていた。特に、実施例1の電池と、比較例1、2の電池とを比較すると、両電池の相違点は、正極活物質層における活物質粒子が塑性変形しているか否かのみである。そのため、活物質粒子が塑性変形するまで正極体を圧縮することが、重要であることが明らかになった。また、実施例1～3の電池を比較すると、実施例2の電池のように正極集電体の表面を粗くしたり、実施例3の電池のように多孔質の正極集電体を使用したりすることで、単に層状に形成した正極活物質層を圧縮して作製した実施例1の電池よりも、電池特性を向上させることができることが明らかになった。

[0097] なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるわけではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明正極体の製造方法で作製された本発明正極体は、携帯機器などの電源に利用される非水電解質電池の正極層として好適に利用することができる。

符号の説明

[0099] 100, 200 リチウムイオン電池（非水電解質電池）
10, 11 正極層

1 0 A 正極集電体 1 0 B 正極活物質層

1 1 A 正極集電体 1 1 B 正極活物質相

2 0 負極層

2 0 A 負極集電体 2 0 B 負極活物質層

3 0 電解質層

1 正極活物質粒子 2 固体電解質

請求の範囲

- [請求項1] 非水電解質電池の正極層として利用される正極体であって、
前記正極体は、
金属からなる正極集電体、及びこの正極集電体との間で電子の授受を行う正極活物質部を備え、
前記正極活物質部は、正極活物質の粒子群、及びこれら粒子群を固める固体電解質を有しており、
隣接する前記粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合っていることを特徴とする正極体。
- [請求項2] 前記正極集電体は、中実の板状であり、
前記正極活物質部は、当該正極集電体の表面に設けられる層状であることを特徴とする請求項1に記載の正極体。
- [請求項3] 前記正極集電体の表面の算術平均粗さ R_a (JIS B0601 2001) が100nm以上であることを特徴とする請求項2に記載の正極体。
- [請求項4] 正極活物質部の任意断面に占める固体電解質の面積割合が20%以下であることを特徴とする請求項2または3に記載の正極体。
- [請求項5] 非水電解質電池の正極層として利用される正極体の製造方法であって、
縮重合することでリチウムイオン伝導性の固体電解質となる金属アルコキシドを溶媒に溶解したアルコキシド溶液、もしくは金属アルコキシドの加水分解物を溶媒に溶解したアルコキシド溶液を用意する工程と、
前記アルコキシド溶液に活物質粒子を混合して原料ゾルを作製する工程と、
金属からなる板状の正極集電体を用意し、この正極集電体の表面に前記原料ゾルを塗布する工程と、
熱処理により原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくは金属ア

ルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とすることで、正極集電体の表面に正極活物質の粒子群を固体電解質で固めた層状の正極活物質部を形成する工程と、

正極活物質部を加圧して、正極活物質部における隣接する粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うように各粒子を塑性変形させる工程と、

を備えることを特徴とする正極体の製造方法。

[請求項6] 前記正極集電体の表面の算術平均粗さ R_a (JIS B0601 2001) が 100 nm 以上であることを特徴とする請求項5に記載の正極体の製造方法。

[請求項7] 加圧処理は、 $100 \sim 1000\text{ MPa}$ の範囲で行うことを特徴とする請求項5または6に記載の正極体の製造方法。

[請求項8] 前記正極集電体は、複数の空孔部を有する多孔質体であり、
前記正極活物質部は、当該正極集電体の空孔部に配されていることを特徴とする請求項1に記載の正極体。

[請求項9] 前記正極活物質部の任意断面に占める固体電解質の面積割合が 20% 以下であることを特徴とする請求項8に記載の正極体。

[請求項10] 前記多孔質体に占める空孔部の割合である空孔率は、 $90 \sim 98$ 体積%であることを特徴とする請求項8または9に記載の正極体。

[請求項11] 非水電解質電池の正極層として利用される正極体の製造方法であって、

縮重合することでリチウムイオン伝導性の固体電解質となる金属アルコキシドを溶媒に溶解したアルコキシド溶液、もしくは金属アルコキシドの加水分解物を溶媒に溶解したアルコキシド溶液を用意する工程と、

前記アルコキシド溶液に活物質粒子を混合して原料ゾルを作製する工程と、

金属からなる多孔質の正極集電体を用意し、この正極集電体の空孔

部に前記原料ゾルを充填する工程と、

熱処理により原料ゾルに含まれる金属アルコキシドもしくは金属アルコキシドの加水分解物を縮重合させて固体電解質とすることで、活物質粒子を固体電解質で固めた正極活物質部を前記空孔部に形成する工程と、

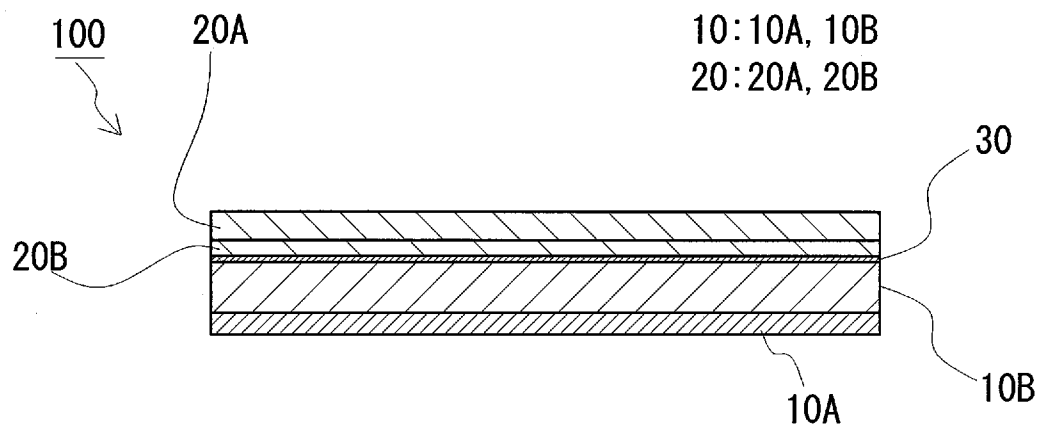
正極活物質相を加圧して、正極活物質部における隣接する粒子同士の輪郭線の一部が互いに沿い合うように各粒子を塑性変形させる工程と、

を備えることを特徴とする正極体の製造方法。

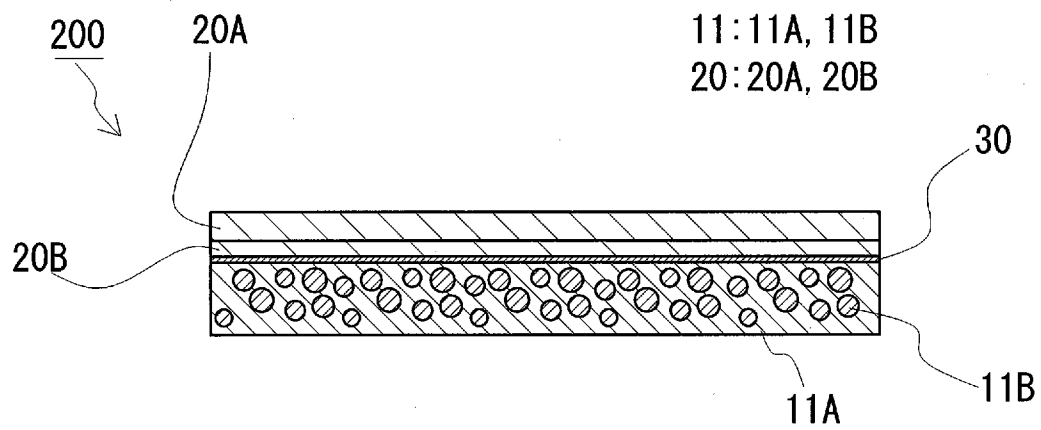
[請求項12] 前記正極集電体に占める空孔部の割合である空孔率は、90～98体積%であることを特徴とする請求項11に記載の正極体。

[請求項13] 加圧処理は、100～1000MPaの範囲で行うことを特徴とする請求項11または12に記載の正極体の製造方法。

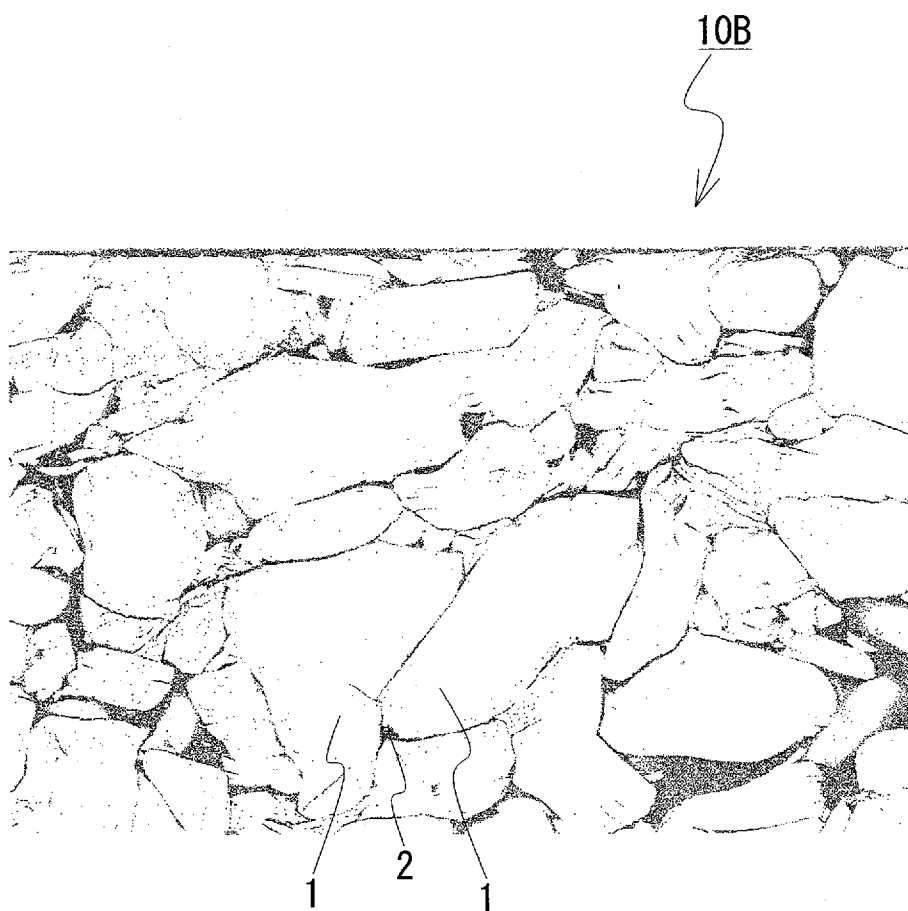
[図1]



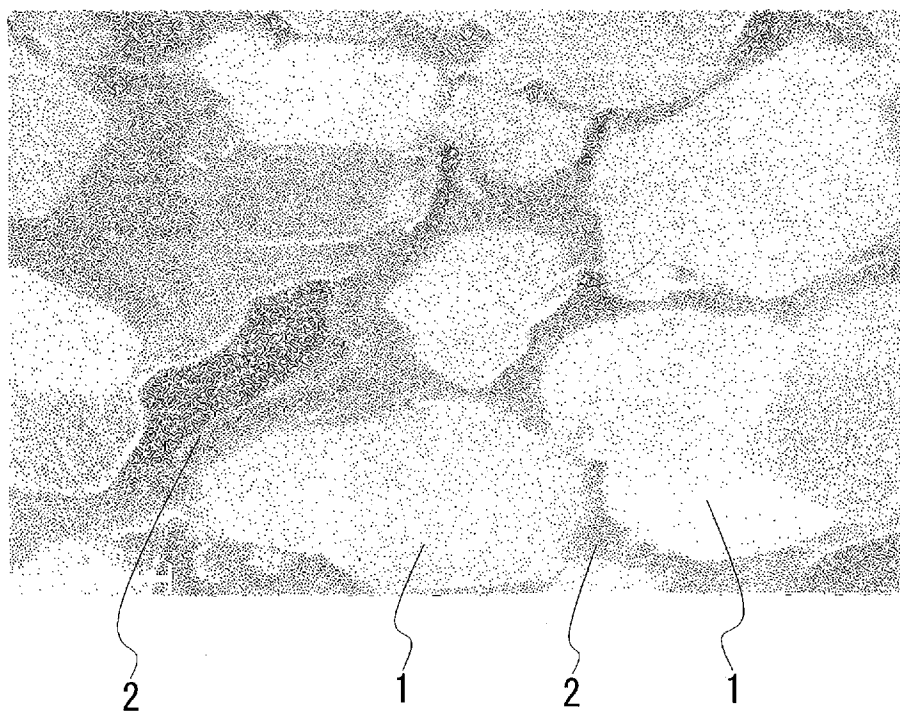
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i

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)

H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M4/70, H01M4/80

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y A	JP 2006-261041 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), paragraphs [0001], [0114] to [0115] (Family: none)	1, 2, 4 3, 8-10 5-7, 11-13
Y	JP 2005-2371 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 06 January 2005 (06.01.2005), paragraphs [0001], [0003], [0007], [0018] to [0019], [0029] (Family: none)	3
Y	JP 8-162117 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 June 1996 (21.06.1996), claims 1, 4; paragraph [0006] (Family: none)	8-10

☒ 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

"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
09 April, 2010 (09.04.10)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054212

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-243736 A (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2008-103280 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M4/70, H01M4/80

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X Y A	JP 2006-261041 A（日産自動車株式会社）28.09.2006 【0001】，【0114】－【0115】 （ファミリーなし）	1， 2， 4 3， 8－10 5－7， 11－13
Y	JP 2005-2371 A（東洋アルミニウム株式会社）06.01.2005 【0001】，【0003】，【0007】，【0018】－【0019】，【0029】 （ファミリーなし）	3

☒ 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

「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矛盾するものではなく、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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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	JP 8-162117 A (住友電気工業株式会社) 21. 06. 1996 【請求項 1】 , 【請求項 4】 , 【0006】 (ファミリーなし)	8 - 1 0
A	JP 2008-243736 A (株式会社有沢製作所) 09. 10. 2008 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2008-103280 A (出光興産株式会社) 01. 05. 2008 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 3