

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7579697号
(P7579697)

(45)発行日 令和6年11月8日(2024.11.8)

(24)登録日 令和6年10月30日(2024.10.30)

(51)国際特許分類

H 01 M	10/0587(2010.01)	H 01 M	10/0587
H 01 M	10/052(2010.01)	H 01 M	10/052
H 01 M	10/0566(2010.01)	H 01 M	10/0566
H 01 M	4/131(2010.01)	H 01 M	4/131
H 01 M	4/485(2010.01)	H 01 M	4/485

請求項の数 13 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-215597(P2020-215597)
(22)出願日	令和2年12月24日(2020.12.24)
(65)公開番号	特開2022-101165(P2022-101165)
	A)
(43)公開日	令和4年7月6日(2022.7.6)
審査請求日	令和5年7月20日(2023.7.20)

(73)特許権者	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(74)代理人	100113365 弁理士 高村 雅晴
(74)代理人	100131842 弁理士 加島 広基
(74)代理人	100209336 弁理士 長谷川 悠
(74)代理人	100218800 弁理士 河内 亮
(72)発明者	大石 憲吾 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(72)発明者	日本碍子株式会社内 岡田 茂樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) セラミック正極層、セラミックセパレータ、セラミック負極層、及びセラミック絶縁層を含む発電シートが巻回されたロール状の形態を有し、かつ、全体として1つの一体焼結体を成している電池要素であって、

前記ロールの両側端部から離れた主要部を構成し、前記セラミック正極層と前記セラミック負極層が前記セラミックセパレータを介して向かい合う対向部と、

前記ロールの両側端部に沿った外周部を構成し、前記セラミック正極層及び前記セラミック負極層のいずれか一方を含み、かつ、他方を含まず、それにより前記セラミック正極層と前記セラミック負極層が交互に向かい合わない非対向部と、
を有する電池要素と、

(b) 前記電池要素に含浸される電解液と、

(c) 前記電池要素及び前記電解液が収容される外装体と、
を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記電池要素は、隣り合う前記発電シート間が離間して隙間を形成しており、かつ、前記非対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離Xが、前記対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離Yよりも大きく、

前記非対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離Xの、前記対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離Yに対する比が、1.3~1.0である、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記非対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離 X が $20 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記セラミック正極層が、リチウム複合酸化物焼結体で構成され、かつ、前記セラミック負極層が、チタン含有焼結体で構成される、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記リチウム複合酸化物がコバルト酸リチウムである、請求項 3 に記載のリチウムイオン二次電池。 10

【請求項 5】

前記チタン含有焼結体が、チタン酸リチウム又はニオブチタン複合酸化物を含む、請求項 3 又は 4 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記セラミックセパレータが、 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 、及びコーディエライトからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記発電シートの厚さが、 $22 \sim 1080 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。 20

【請求項 8】

前記セラミック正極層の厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、前記セラミック負極層の厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である、前記セラミックセパレータの厚さが $1 \sim 40 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記非対向部が、

前記ロールの側端部の一方に沿った第一の外周部を構成し、前記セラミック正極層を含み、かつ、前記セラミック負極層を含まない第一の非対向部と、

前記ロールの側端部の他方に沿った第二の外周部を構成し、前記セラミック負極層を含み、かつ、前記セラミック正極層を含まない第二の非対向部と、 30

を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記第一の非対向部における隣り合う前記セラミック正極層の間に、前記セラミック絶縁層、又は前記セラミックセパレータ及び前記セラミック絶縁層が介在されており、かつ、

前記第二の非対向部における隣り合う前記セラミック負極層の間に、前記セラミック絶縁層、又は前記セラミックセパレータ及び前記セラミック絶縁層が介在されている、請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

前記対向部は、ロール径方向に、前記セラミック正極層と前記セラミック負極層との間に前記セラミックセパレータが介在される積層単位が、隣り合う前記積層単位間に前記セラミック絶縁層を介在させながら繰り返される層構成を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。 40

【請求項 12】

前記電池要素のロール外周面には最外層として前記セラミック絶縁層が位置している、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】

前記電池要素が、前記セラミック負極層の、前記セラミック正極層と反対側の表面に集電層をさらに備える、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

充電を必要とする様々なデバイスにリチウムイオン二次電池が広く利用されている。既存の多くのリチウムイオン二次電池では、正極活物質、導電助剤、バインダー等を含む正極合剤を塗布及び乾燥させて作製された、粉末分散型の正極（いわゆる塗工電極）が採用されている。

【0003】

一般的に、粉末分散型の正極は、容量に寄与しない成分（バインダーや導電助剤）を比較的多量に（例えば10重量%程度）含んでいるため、正極活物質としてのリチウム複合酸化物の充填密度が低くなる。このため、粉末分散型の正極は、容量や充放電効率の面で改善の余地が大きかった。そこで、正極ないし正極活物質層をリチウム複合酸化物焼結体板で構成することにより、容量や充放電効率を改善しようとする試みがなされている。この場合、正極又は正極活物質層にはバインダーや導電助剤（例えば導電性カーボン）が含まれないため、リチウム複合酸化物の充填密度が高くなることで、高容量や良好な充放電効率が得られることが期待される。例えば、特許文献1（特許第5587052号公報）には、正極集電体と、導電性接合層を介して正極集電体と接合された正極活物質層とを備えた、リチウムイオン二次電池の正極が開示されている。この正極活物質層は、厚さが30μm以上であり、空隙率が3～30%であり、開気孔比率が70%以上であるリチウム複合酸化物焼結体板からなるとされている。また、特許文献2（特許第6374634号公報）には、リチウムイオン二次電池の正極に用いられる、コバルト酸リチウムLiCoO₂（以下、LCOという）等のリチウム複合酸化物焼結体板が開示されている。このリチウム複合酸化物焼結体板は、層状岩塩構造を有する複数の一次粒子が結合した構造をしており、かつ、気孔率が3～40%であり、平均気孔径が15μm以下であり、開気孔比率が70%以上であり、厚さが15～200μmであり、複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が20μm以下であるとされている。また、このリチウム複合酸化物焼結体板は、上記複数の一次粒子の（003）面とリチウム複合酸化物焼結体板の板面とがなす角度の平均値、すなわち平均傾斜角が0°を超え30°以下であるとされている。

【0004】

一方、負極としてチタン含有焼結体板を用いることも提案されている。例えば、特許文献3（特開2015-185337号公報）には、正極又は負極にチタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）焼結体を用いたリチウムイオン二次電池が開示されている。特許文献4（特許第6392493号公報）には、リチウムイオン二次電池の負極に用いられるチタン酸リチウムLi₄Ti₅O₁₂（以下、LTOという）の焼結体板が開示されている。このLTO焼結体板は、複数の一次粒子が結合した構造をしており、かつ、厚さが10～290μmであり、複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が1.2μm以下であり、気孔率が21～45%であり、開気孔比率が60%以上であるとされている。

【0005】

正極層、セパレータ及び負極層が全体として1つの一体焼結体板を成す構成を採用することで、高い放電容量と優れた充放電サイクル性能の両立を図ったリチウムイオン二次電池も提案されている。例えば、特許文献5（WO2019/221140A1）には、リチウム複合酸化物（例えばコバルト酸リチウム）の焼結体で構成される正極層と、チタン含有焼結体（例えばチタン酸リチウム）で構成される負極層と、セラミックセパレータと、セラミックセパレータに含浸される電解質とを備えた、リチウムイオン二次電池が開示されている。この電池は、正極層、セラミックセパレータ及び負極層が全体として1つの一体焼結体板を成しており、それにより正極層、セラミックセパレータ及び負極層が互いに結合している。

【0006】

ところで、外缶内に巻回型の電池要素を収容した電池が知られている。例えば、特許文

10

20

30

40

50

献 6 (特許第 5 7 6 7 1 1 5 号公報) には、螺旋状のロールとして存在する電極 / セパレータ複合体を備えたボタン電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 7】

【文献】特許第 5 5 8 7 0 5 2 号公報

【文献】特許第 6 3 7 4 6 3 4 号公報

【文献】特開 2 0 1 5 - 1 8 5 3 3 7 号公報

【文献】特許第 6 3 9 2 4 9 3 号公報

【文献】WO 2 0 1 9 / 2 2 1 1 4 0 A 1

【文献】特許第 5 7 6 7 1 1 5 号公報

【発明の概要】

【0 0 0 8】

しかしながら、正極層、セラミックセパレータ及び負極層が全体として 1 つの一体焼結体を成すタイプの電池で、巻回型電池の作製を試みたところ、容量や放電レート特性等の電池性能が乏しいことが判明した。

【0 0 0 9】

本発明者らは、今般、正極層、セラミックセパレータ及び負極層が全体として 1 つの一体焼結体を成す一体焼結体タイプの巻回型リチウムイオン二次電池において、層間に隙間を設け、かつ、その離間距離を制御することで、容量や放電レート特性等の電池性能を向上できるとの知見を得た。

【0 0 1 0】

したがって、本発明の目的は、容量や放電レート特性等の電池性能が向上された、一体焼結体タイプの巻回型リチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0 0 1 1】

本発明の一態様によれば、

(a) セラミック正極層、セラミックセパレータ、セラミック負極層、及びセラミック絶縁層を含む発電シートが巻回されたロール状の形態を有し、かつ、全体として 1 つの一体焼結体を成している電池要素であって、

前記ロールの両側端部から離れた主要部を構成し、前記セラミック正極層と前記セラミック負極層が前記セラミックセパレータを介して向かい合う対向部と、

前記ロールの両側端部に沿った外周部を構成し、前記セラミック正極層及び前記セラミック負極層のいずれか一方を含み、かつ、他方を含まず、それにより前記セラミック正極層と前記セラミック負極層が交互に向かい合わない非対向部と、
を有する電池要素と、

(b) 前記電池要素に含浸される電解液と、

(c) 前記電池要素及び前記電解液が収容される外装体と、
を備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記電池要素は、隣り合う前記発電シート間が離間して隙間を形成しており、かつ、前記非対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離 X が、前記対向部における前記隣り合う発電シート間の離間距離 Y よりも大きい、リチウムイオン二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 2】

【図 1 A】本発明のリチウムイオン二次電池の一例を概念的に示す模式断面図である。

【図 1 B】図 1 A に示される電極要素の模式断面図である。

【図 2】配向正極層の層面に垂直な断面の一例を示す S E M 像である。

【図 3】図 2 に示される配向正極層の断面における E B S D 像である。

【図 4】図 3 の E B S D 像における一次粒子の配向角度の分布を面積基準で示すヒストグラムである。

【図 5 A】例 1 ~ 4 で作製されるグリーンシート積層体の斜視図である。

10

20

30

40

50

【図 5 B】図 5 A に示されるグリーンシート積層体の 5 B - 5 B 線断面図である。

【図 5 C】図 5 A 及び B に示されるグリーンシート積層体の切断後の断面構造を示す図である。

【図 6 A】例 1 で作製された電池要素（ロール状一体焼結体）を撮影した写真である。

【図 6 B】例 1 で作製された電池要素（ロール状一体焼結体）の断面 SEM 像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図 1 A 及び 1 B に本発明のリチウムイオン二次電池の一例を模式的に示す。なお、図 1 A 及び 1 B に示されるリチウムイオン二次電池 10 はコイン形電池の形態となっているが、本発明はこれに限定されず、ボタン形電池、円筒形電池、パック形電池等の他の形態の電池であってもよい。リチウムイオン二次電池 10 は、電池要素 12 と、電池要素 12 に含浸される電解液 24 と、電池要素 12 及び電解液 24 が収容される外装体 26 とを備える。電池要素 12 は、セラミック正極層 14、セラミックセパレータ 16、セラミック負極層 18、及びセラミック絶縁層 20 を含む発電シート 22 が巻回されたロール状の形態を有し、かつ、全体として 1 つの一体焼結体を成している。電池要素 12 は、対向部 12y と非対向部 12x とを有する。対向部 12y は、ロールの両側端部から離れた主要部を構成し、セラミック正極層 14 とセラミック負極層 18 がセラミックセパレータ 16 を介して向かい合う部分である。一方、非対向部 12x は、ロールの両側端部に沿った外周部を構成し、セラミック正極層 14 及びセラミック負極層 18 のいずれか一方を含み、かつ、他方を含まず、それによりセラミック正極層 14 とセラミック負極層 18 が交互に向かい合わない部分である。そして、電池要素 12 は、隣り合う発電シート 22 間が離間して隙間 G を形成しており、かつ、非対向部における隣り合う発電シート 22 間の離間距離 X が、対向部における隣り合う発電シート 22 間の離間距離 Y よりも大きい。このように、セラミック正極層 14、セラミックセパレータ 16 及びセラミック負極層 18 が全体として 1 つの一体焼結体を成す一体焼結体タイプの巻回型リチウムイオン二次電池において、発電シート 22 間に隙間 G を設け、かつ、その離間距離 X 及び Y を制御することで、容量や放電レート特性等の電池性能を向上することができる。

【0014】

前述のとおり、正極層、セパレータ及び負極層が全体として 1 つの一体焼結体板を成す構成を採用することで、高い放電容量と優れた充放電サイクル性能の両立を図ったリチウムイオン二次電池が提案されている（例えば特許文献 5（WO 2019 / 221140 A1）参照）。しかしながら、正極層、セラミックセパレータ及び負極層が全体として 1 つの一体焼結体を成すタイプの電池で、巻回型電池の作製を試みたところ、容量や放電レート特性等の電池性能が乏しいことが判明した。かかる問題が本発明によれば好都合に解消される。その理由は以下のようなものと考えられる。すなわち、巻回された電池要素に隙間が少ないと電解液が浸入しにくくなり、電池性能が劣化する。そこで、発電シート 22 間に隙間 G を設け、かつ、その離間距離 X 及び Y を制御することで、隙間 G に電解液 24 が侵入しやすくくなり、その結果、容量や放電レート特性等の電池性能を向上することができる。この点、従来の巻回型電池で採用されてきた塗工電極（焼結体電極ではなく活性物質ペーストを含む）において、隙間を形成するために巻きを緩めてしまうと、形状保持性が悪くなり、性能が下がる、容積が大きくなる等の問題があるが、本発明の一体焼結体タイプの巻回型電池では形状保持性が良いため、このような問題も生じない。

【0015】

前述のとおり、電池要素 12 は、隣り合う発電シート 22 間が離間して隙間 G を形成しており、かつ、非対向部 12x における隣り合う発電シート 22 間の離間距離 X が、対向部 12y における隣り合う発電シート 22 間の離間距離 Y よりも大きい。具体的には、非対向部における隣り合う発電シート間の離間距離 X の、対向部における隣り合う発電シート間の離間距離 Y に対する比が、1.3 ~ 1.0 であるのが好ましく、より好ましくは 2 ~ 9、さらに好ましくは 3 ~ 8、特に好ましくは 4 ~ 7、最も好ましくは 5 ~ 6 である。また、非対向部 12x における隣り合う発電シート 22 間の離間距離 X が 20 μm 以下であ

10

20

30

40

50

るのが好ましく、より好ましくは $1 \sim 18 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 16 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3 \sim 14 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $4 \sim 13 \mu\text{m}$ である。離間距離 X 又は Y は、後述する実施例で説明されるように、断面 SEM 観察により各非対向部 $12x$ 又は対向部 $12y$ の全ての隙間 G の距離を足し合わせ、その合計値を隙間 G の数（発電シート 22 の積層数から 1 を引いた数）で除して平均値を算出することにより決定することができる。なお、離間距離 X 及び離間距離 Y のいずれにおいても、ロール芯部分に対応する内部空間は隙間 G とはみなさないものとする。なお、図 1B に示されるように 2 つ以上の非対向部 $12x$ が存在する場合、少なくとも 1 つの非対向部 $12x$ における離間距離 X が上記条件を満たしていればよいが、2 つ以上の非対向部 $12x$ のいずれの離間距離 X も上記条件を満たしているのが好ましい。

10

【0016】

典型的には、非対向部 $12x$ は、ロールの側端部の一方に沿った第一の外周部を構成する第一の非対向部 $12x$ と、ロールの側端部の他方に沿った第二の外周部を構成する第二の非対向部 $12x$ とを含む。この場合、第一の非対向部 $12x$ は、セラミック正極層 14 を含み、かつ、セラミック負極層 18 を含まないものとし、第二の非対向部 $12x$ が、セラミック負極層 18 を含み、かつ、セラミック正極層 14 を含まないものとするのが好ましい。具体的には、第一の非対向部 $12x$ における隣り合うセラミック正極層 14 の間に、セラミック絶縁層 20、又はセラミックセパレータ 16 及びセラミック絶縁層 20 が介在されているのが好ましい。また、第二の非対向部 $12x$ における隣り合うセラミック負極層 18 の間に、セラミック絶縁層 20、又はセラミックセパレータ 16 及びセラミック絶縁層 20 が介在されているのが好ましい。こうすることで、第一の非対向部 $12x$ においてセラミック正極層 14 の集電をしやすくすることができる一方、第一の非対向部 $12x$ と反対側の第二の非対向部 $12x$ においてセラミック負極層 18 の集電をしやすくすることができる。

20

【0017】

対向部 $12y$ は、ロール径方向に、セラミック正極層 14 とセラミック負極層 18 との間にセラミックセパレータ 16 が介在される積層単位が、隣り合う積層単位間にセラミック絶縁層 20 を介在させながら繰り返される層構成を有するのが好ましい。こうすることで、正極 / セパレータ / 負極のセル構造の繰り返しが実現され、望ましい巻回型のセル積層体（多層セル）の構成がもたらされる。その結果、高電圧や大電流の実現とレート特性向上をより効果的に両立することができる。

30

【0018】

電池要素 12 のロール外周面には最外層としてセラミック絶縁層 20 が位置しているのが好ましい。こうすることで、電気的短絡しにくくなる。

【0019】

電池要素 12 は、発電シート 22 が巻回されたロール状の形態を有する。図 1A に示される電池要素 12 は、説明の便宜上 1 ロール当たりの巻数を 2 として描かれているが、1 ロール当たりの好ましい巻数は、3 以上であり、より好ましくは 4 以上、さらに好ましくは 5 以上、特に好ましくは 6 以上である。発電シート 2 は、セラミック正極層 14、セラミックセパレータ 16、セラミック負極層 18、及びセラミック絶縁層 20 を含む。発電シート 22 の厚さは、 $22 \sim 1080 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $25 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $40 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

40

【0020】

セラミック正極層 14（以下、正極層 14 又は配向正極層 14 という）は、リチウム複合酸化物焼結体で構成されるのが好ましい。正極層 14 が焼結体で構成されるということは、正極層 14 がバインダーや導電助剤を含んでいないことを意味する。これは、グリーンシートにバインダーが含まれていたとしても、焼成時にバインダーが消失又は焼失するからである。そして、正極層 14 がバインダーを含まないことで、電解液 24 による正極の劣化を回避できるとの利点がある。なお、焼結体を構成するリチウム複合酸化物は、コバルト酸リチウム（典型的には LiCoO_2 （以下、LCO と略称することがある））で

50

あるのが特に好ましい。様々なりチウム複合酸化物焼結体板ないしLCO焼結体板が知られており、例えば特許文献1（特許第5587052号公報）や特許文献2（特許第6374634号公報）に開示されるものを参考にすることができる。

【0021】

本発明の好ましい態様によれば、正極層14、すなわちリチウム複合酸化物焼結体板は、リチウム複合酸化物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。なお、本発明において電池要素12はロール状であるため、正極層14も曲面を有することにはなるが、平均配向角度の基準（0°）となる正極層の層面は、ロール軸と平行方向に見ればフラットであるため、正極層14のロール軸と平行な断面を観察することで平均配向角度を正確に特定することが可能である。図2に配向正極層14の層面に垂直な断面SEM像の一例を示す一方、図3に配向正極層14の層面に垂直な断面における電子線後方散乱回折（EBSD：Electron Backscatter Diffraction）像を示す。また、図4に、図3のEBSD像における一次粒子11の配向角度の分布を面積基準で示すヒストグラムを示す。図3に示されるEBSD像では、結晶方位の不連続性を観測することができる。図3では、各一次粒子11の配向角度が色の濃淡で示されており、色が濃いほど配向角度が小さいことを示している。配向角度とは、各一次粒子11の（003）面が層面方向に対して成す傾斜角度である。なお、図2及び3において、配向正極層14の内部で黒表示されている箇所は気孔である。

10

【0022】

配向正極層14は、互いに結合された複数の一次粒子11で構成された配向焼結体である。各一次粒子11は、主に板状であるが、直方体状、立方体状及び球状などに形成されたものが含まれていてもよい。各一次粒子11の断面形状は特に制限されるものではなく、矩形、矩形以外の多角形、円形、橢円形、或いはこれら以外の複雑形状であってもよい。

20

【0023】

各一次粒子11はリチウム複合酸化物で構成される。リチウム複合酸化物とは、 Li_xMO_2 ($0.05 < x < 1.10$ 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及びMnの1種以上を含む) で表される酸化物である。リチウム複合酸化物は層状岩塩構造を有する。層状岩塩構造とは、リチウム層とリチウム以外の遷移金属層とが酸素の層を挟んで交互に積層された結晶構造、すなわち酸化物イオンを介して遷移金属イオン層とリチウム単独層とが交互に積層した結晶構造（典型的には -NaFeO_2 型構造、すなわち立方晶岩塩型構造の[111]軸方向に遷移金属とリチウムとが規則配列した構造）をいう。リチウム複合酸化物の例としては、 Li_xCoO_2 （コバルト酸リチウム）、 Li_xNiO_2 （ニッケル酸リチウム）、 Li_xMnO_2 （マンガン酸リチウム）、 $\text{Li}_x\text{NiMnO}_2$ （ニッケル・マンガン酸リチウム）、 $\text{Li}_x\text{NiCoO}_2$ （ニッケル・コバルト酸リチウム）、 $\text{Li}_x\text{CoNiMnO}_2$ （コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム）、 $\text{Li}_x\text{CoMnO}_2$ （コバルト・マンガン酸リチウム）等が挙げられ、特に好ましくは Li_xCoO_2 （コバルト酸リチウム、典型的には LiCoO_2 ）である。リチウム複合酸化物には、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Bi、及びWから選択される1種以上の元素が含まれていてもよい。

30

【0024】

図3及び4に示されるように、各一次粒子11の配向角度の平均値、すなわち平均配向角度は0°超30°以下である。これにより、以下の様々な利点がもたらされる。第一に、各一次粒子11が厚み方向に対して傾斜した向きに寝た状態になるため、各一次粒子同士の密着性を向上させることができる。その結果、ある一次粒子11と当該一次粒子11の長手方向両側に隣接する他の一次粒子11との間におけるリチウムイオン伝導性を向上させることができるために、レート特性を向上させることができる。第二に、レート特性をより向上させることができる。これは、上述のとおり、リチウムイオンの出入りに際して、配向正極層14では、層面方向よりも厚み方向における膨張収縮が優勢となるため、配

40

50

向正極層 1 4 の膨張収縮がスムーズになるところ、それに伴ってリチウムイオンの出入りもスムーズになるからである。第三に、リチウムイオンの出入りに伴う配向正極層 1 4 の膨張収縮が層面と垂直な方向に優勢となるため、配向正極層 1 4 とセラミックセパレータ 1 6 との接合界面での応力が発生しにくくなり、当該界面での良好な結合を維持しやすくなる。

【 0 0 2 5 】

一次粒子 1 1 の平均配向角度は、以下の手法によって得られる。まず、図 3 に示されるような、 $95 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$ の矩形領域を 1 0 0 0 倍の倍率で観察した E B S D 像において、配向正極層 1 4 を厚み方向に四等分する 3 本の横線と、配向正極層 1 4 を層面方向に四等分する 3 本の縦線とを引く。次に、3 本の横線と 3 本の縦線のうち少なくとも 1 本の線と交差する一次粒子 1 1 すべての配向角度を算術平均することによって、一次粒子 1 1 の平均配向角度を得る。一次粒子 1 1 の平均配向角度は、レート特性の更なる向上の観点から、30°以下が好ましく、より好ましくは 25°以下である。一次粒子 1 1 の平均配向角度は、レート特性の更なる向上の観点から、2°以上が好ましく、より好ましくは 5°以上である。

【 0 0 2 6 】

図 4 に示されるように、各一次粒子 1 1 の配向角度は、0°から 90°まで広く分布していくてもよいが、その大部分は 0°超 30°以下の領域に分布していることが好ましい。すなわち、配向正極層 1 4 を構成する配向焼結体は、その断面を E B S D により解析した場合に、解析された断面に含まれる一次粒子 1 1 のうち配向正極層 1 4 の層面に対する配向角度が 0°超 30°以下の一次粒子 1 1 (以下、低角一次粒子という) の合計面積が、断面に含まれる一次粒子 1 1 (具体的には平均配向角度の算出に用いた 30 個の一次粒子 1 1) の総面積に対して 70% 以上であるのが好ましく、より好ましくは 80% 以上である。これにより、相互密着性の高い一次粒子 1 1 の割合を増加させることができるために、レート特性をより向上させることができる。また、低角一次粒子のうち配向角度が 20°以下の合計面積は、平均配向角度の算出に用いた 30 個の一次粒子 1 1 の総面積に対して 50% 以上であることがより好ましい。さらに、低角一次粒子のうち配向角度が 10°以下の合計面積は、平均配向角度の算出に用いた 30 個の一次粒子 1 1 の総面積に対して 15% 以上であることがより好ましい。

【 0 0 2 7 】

各一次粒子 1 1 は、主に板状であるため、図 2 及び 3 に示されるように、各一次粒子 1 1 の断面はそれぞれ所定方向に延びており、典型的には略矩形状となる。すなわち、配向焼結体は、その断面を E B S D により解析した場合に、解析された断面に含まれる一次粒子 1 1 のうちアスペクト比が 4 以上である一次粒子 1 1 の合計面積が、断面に含まれる一次粒子 1 1 (具体的には平均配向角度の算出に用いた 30 個の一次粒子 1 1) の総面積に対して 70% 以上であるのが好ましく、より好ましくは 80% 以上である。具体的には、図 3 に示されるような E B S D 像において、これにより、一次粒子 1 1 同士の相互密着性をより向上することができ、その結果、レート特性をより向上させることができる。一次粒子 1 1 のアスペクト比は、一次粒子 1 1 の最大フェラー径を最小フェラー径で除した値である。最大フェラー径は、断面観察した際の E B S D 像上において、一次粒子 1 1 を平行な 2 本の直線で挟んだ場合における当該直線間の最大距離である。最小フェラー径は、E B S D 像上において、一次粒子 1 1 を平行な 2 本の直線で挟んだ場合における当該直線間の最小距離である。

【 0 0 2 8 】

配向焼結体を構成する複数の一次粒子の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。具体的には、平均配向角度の算出に用いた 30 個の一次粒子 1 1 の平均粒径が、 $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $12 \mu\text{m}$ 以上である。これにより、リチウムイオンが伝導する方向における一次粒子 1 1 同士の粒界数が少なくなつて全体としてのリチウムイオン伝導性が向上するため、レート特性をより向上させることができる。一次粒子 1 1 の平均粒径は、各一次粒子 1 1 の円相当径を算術平均し

10

20

30

40

50

た値である。円相当径とは、E B S D 像上において、各一次粒子 1 1 と同じ面積を有する円の直径のことである。

【 0 0 2 9 】

正極層 1 4 は気孔を含んでいるのが好ましい。焼結体が気孔、特に開気孔を含むことで、正極板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。これは、焼結体内におけるリチウムイオンの伝導は、焼結体の構成粒子を経る伝導と、気孔内の電解液を経る伝導の 2 種類があるところ、気孔内の電解液を経る伝導の方が圧倒的に速いためである。

【 0 0 3 0 】

正極層 1 4 、すなわちリチウム複合酸化物焼結体は気孔率が 2 0 ~ 6 0 % であるのが好ましく、より好ましくは 2 5 ~ 5 5 % 、さらに好ましくは 3 0 ~ 5 0 % 、特に好ましくは 3 0 ~ 4 5 % である。気孔による応力開放効果、及び高容量化が期待できるとともに、一次粒子 1 1 同士の相互密着性をより向上できるため、レート特性をより向上させることができる。焼結体の気孔率は、正極層の断面を C P (クロスセクションポリッシャ) 研磨にて研磨した後に 1 0 0 0 倍率で S E M 観察して、得られた S E M 画像を 2 値化することで算出される。配向焼結体の内部に形成される各気孔の平均円相当径は特に制限されないが、好ましくは 8 μm 以下である。各気孔の平均円相当径が小さいほど、一次粒子 1 1 同士の相互密着性をさらに向上することができ、その結果、レート特性をさらに向上させることができる。気孔の平均円相当径は、E B S D 像上の 1 0 個の気孔の円相当径を算術平均した値である。円相当径とは、E B S D 像上において、各気孔と同じ面積を有する円の直径のことである。配向焼結体の内部に形成される各気孔は、正極層 1 4 の外部につながる開気孔であるのが好ましい。

10

20

20

【 0 0 3 1 】

正極層 1 4 、すなわちリチウム複合酸化物焼結体の平均気孔径は 0 . 1 ~ 1 0 . 0 μm であるのが好ましく、より好ましくは 0 . 2 ~ 5 . 0 μm 、さらに好ましくは 0 . 2 5 ~ 3 . 0 μm 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。

【 0 0 3 2 】

正極層 1 4 の厚さは 1 0 ~ 5 0 0 μm であるのが好ましく、より好ましくは 1 5 ~ 2 5 0 μm 、さらに好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 μm である。このような範囲内であると、単位面積当りの活物質容量を高めてリチウムイオン二次電池 1 0 のエネルギー密度を向上するとともに、充放電の繰り返しに伴う電池特性の劣化（特に抵抗値の上昇）を抑制できる。

30

【 0 0 3 3 】

負極層 1 8 は、チタン含有焼結体で構成されるのが好ましい。チタン含有焼結体は、チタン酸リチウム L i 4 T i 5 O 1 2 (以下、L T O) 又はニオブチタン複合酸化物 N b 2 T i O 7 を含むのが好ましく、より好ましくは L T O を含む。なお、L T O 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、L T O は充放電時に L i 4 T i 5 O 1 2 (スピネル構造) と L i 7 T i 5 O 1 2 (岩塩構造) の二相共存にて反応が進行する。したがって、L T O はスピネル構造に限定されるものではない。

40

【 0 0 3 4 】

負極層 1 8 が焼結体で構成されるということは、負極層 1 8 がバインダーや導電助剤を含んでいないことを意味する。これは、グリーンシートにバインダーが含まれていたとしても、焼成時にバインダーが消失又は焼失するからである。負極層にはバインダーが含まれないため、負極活物質（例えば L T O 又は N b 2 T i O 7 ）の充填密度が高くなることで、高容量や良好な充放電効率を得ることができる。L T O 焼結体は、特許文献 3 (特開 2 0 1 5 - 1 8 5 3 3 7 号公報) 及び特許文献 4 (特許第 6 3 9 2 4 9 3 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。

【 0 0 3 5 】

負極層 1 8 、すなわちチタン含有焼結体は、複数の（すなわち多数の）一次粒子が結合

50

した構造を有している。したがって、これらの一次粒子がLTO又はNb₂TiO₇で構成されるのが好ましい。

【0036】

負極層18の厚さは、10～500μmであるのが好ましく、より好ましくは15～250μm、さらに好ましくは20～100μmである。負極層18が厚いほど、高容量及び高エネルギー密度の電池を実現しやすくなる。負極層18の厚さは、例えば、負極層18の断面をSEM(走査電子顕微鏡)によって観察した場合における、略平行に観察される層面間の距離を測定することで得られる。

【0037】

負極層18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。このような範囲内であるとリチウムイオン伝導性及び電子伝導性を両立しやすく、レート性能の向上に寄与する。

10

【0038】

負極層18は気孔を含んでいるのが好ましい。焼結体が気孔、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。これは、焼結体内におけるリチウムイオンの伝導は、焼結体の構成粒子を経る伝導と、気孔内の電解液を経る伝導の2種類があるところ、気孔内の電解液を経る伝導の方が圧倒的に速いためである。

【0039】

負極層18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。このような範囲内であるとリチウムイオン伝導性及び電子伝導性を両立しやすく、レート性能の向上に寄与する。

20

【0040】

負極層18の平均気孔径は0.08～5.0μmであり、好ましくは0.1～3.0μm、より好ましく0.12～1.5μmである。このような範囲内であるとリチウムイオン伝導性及び電子伝導性を両立しやすく、レート性能の向上に寄与する。

【0041】

セラミックセパレータ16は、セラミック製の微多孔膜である。セラミックセパレータ16は、耐熱性に優れるのは勿論のこと、正極層14、負極層18及び集電層21と一緒に全体として1つの一体焼結体として製造できるとの利点がある。セラミックセパレータ16に含まれるセラミックはMgO、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、Si₃N₄、AlN、及びコーディエライトから選択される少なくとも1種であるのが好ましく、より好ましくはMgO、Al₂O₃、及びZrO₂から選択される少なくとも1種である。セラミックセパレータ16の厚さは1～40μmであるのが好ましく、より好ましくは2～30μm、さらに好ましくは3～20μmである。セラミックセパレータ16の気孔率は30～85%が好ましく、より好ましくは40～80%である。

30

【0042】

セラミックセパレータ16は、正極層14及び負極層18との接着性向上の観点から、ガラス成分を含有してもよい。この場合、セラミックセパレータ16に占めるガラス成分の含有割合はセラミックセパレータ16の全體重量に対して0.1～50重量%が好ましく、より好ましくは0.5～40重量%、さらに好ましくは0.5～30重量%である。セラミックセパレータ16へのガラス成分の添加はセラミックセパレータの原料粉末にガラスフリットを添加することにより行われるのが好ましい。もっとも、セラミックセパレータ16と、正極層14及び負極層18との所望の接着性が確保できるのであれば、セラミックセパレータ16におけるガラス成分の含有は特に必要とされない。

40

【0043】

セラミック絶縁層20は、セラミックセパレータ16と同様の構成ができる。したがって、セラミック絶縁層20に含まれるセラミックはMgO、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、Si₃N₄、AlN、及びコーディエライトから選択される少なくとも1種で

50

あるのが好ましく、より好ましくは MgO、Al₂O₃、及びZrO₂から選択される少なくとも1種である。セラミック絶縁層20の厚さは10~500μmであるのが好ましく、より好ましくは15~250μm、さらに好ましくは20~100μmである。絶縁層20の気孔率は30~85%が好ましく、より好ましくは40~80%である。

【0044】

電池要素12は、セラミック負極層18の、セラミック正極層14と反対側の表面に集電層21をさらに備えるのが好ましい。集電層21は、導電性材料を含む層であれば特に限定されないが、集電層21がAu、Pt、Pd、及びCuからなる群から選択される少なくとも1種を含むのが好ましい。集電層21の厚さは好ましくは0.05~10μmであり、より好ましくは0.1~5μm、さらに好ましくは0.1~3μmである。集電層21は負極層18側においては必須であるが、正極層14側において集電層21は存在してもよいし、存在しなくてもよい。例えば、正極層14が配向正極層の場合、電子伝導性に優れるため、集電層21を用いなくても正極層14自体で集電機能を併せ持つことができる。

10

【0045】

電解液24は特に限定されず、有機溶媒（例えばエチレンカーボネート（EC）及びメチルエチルカーボネート（MEC）の混合溶媒、エチレンカーボネート（EC）及びジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒、あるいはエチレンカーボネート（EC）及びエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒、）の非水溶媒中にリチウム塩（例えばLiPF₆）塩を溶解させた液等、リチウム電池用の市販の電解液を使用すればよい。

20

【0046】

耐熱性に優れたリチウマイオン二次電池とする場合には、電解液24は、非水溶媒中にホウフッ化リチウム（LiBF₄）を含むものが好ましい。この場合、好ましい非水溶媒は、-ブチロラクトン（GBL）、エチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）からなる群から選択される少なくとも1種であり、より好ましくはEC及びGBLからなる混合溶媒、PCからなる単独溶媒、PC及びGBLからなる混合溶媒、又はGBLからなる単独溶媒であり、特に好ましくはEC及びGBLからなる混合溶媒又はGBLからなる単独溶媒である。非水溶媒は-ブチロラクトン（GBL）を含むことで沸点が上昇し、耐熱性の大幅な向上をもたらす。かかる観点から、EC及び/又はGBL含有非水溶媒におけるEC:GBLの体積比は0:1~1:1（GBL比率50~100体積%）であるのが好ましく、より好ましくは0:1~1:1.5（GBL比率60~100体積%）、さらに好ましくは0:1~1:2（GBL比率66.6~100体積%）、特に好ましくは0:1~1:3（GBL比率75~100体積%）である。非水溶媒中に溶解されるホウフッ化リチウム（LiBF₄）は分解温度の高い電解質であり、これもまた耐熱性の大幅な向上をもたらす。電解液24におけるLiBF₄濃度は0.5~2mol/Lであるのが好ましく、より好ましくは0.6~1.9mol/L、さらに好ましくは0.7~1.7mol/L、特に好ましくは0.8~1.5mol/Lである。

30

【0047】

電解液24は添加剤としてビニレンカーボネート（VC）及び/又はフルオロエチレンカーボネート（FEC）及び/又はビニルエチレンカーボネート（VEC）をさらに含むものであってもよい。VC及びFECはいずれも耐熱性に優れる。したがって、かかる添加剤を電解液24が含むことで、耐熱性に優れたSEI膜を負極層18表面に形成させることができる。

40

【0048】

また、電解液24の代わりに、固体電解質又はポリマー電解質を用いてもよい（言い換えると、電解質として、電解液24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24の場合と同様、少なくともセラミックセパレータ16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ラミックセパレータ16の気孔内に浸入させる方法、電解質の圧粉体をセラミックセパレータ16に押し当てる方法等が挙げられる。

50

【0049】

外装体26は密閉空間を備え、この密閉空間内に電池要素12及び電解液24が収容される。外装体26はリチウムイオン二次電池10のタイプに応じて適宜選択すればよい。例えば、リチウムイオン二次電池が図1Aに示されるようなコイン形電池の形態の場合、外装体26は、典型的には、正極缶26a、負極缶26b及びガスケット26cを備え、正極缶26a及び負極缶26bがガスケット26cを介してかしめられて密閉空間を形成している。正極缶26a及び負極缶26bはステンレス鋼等の金属製であることができ、特に限定されない。ガスケット26c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ることができ、特に限定されない。

【0050】

10

一体焼結体の製造方法

セラミック正極層14、セラミックセパレータ16、セラミック負極層18、セラミック絶縁層20、及び集電層21で構成されるロール状の一体焼結体（すなわち電池要素12）はいかなる方法で製造されたものであってもよいが、好ましくは、（1）セラミック正極層14、セラミックセパレータ16、セラミック負極層18、セラミック絶縁層20の各々に対応するグリーンシートを作製し、（2）正極グリーンシート及び／又は負極グリーンシートの片面に集電層21を形成し、（3）これらのグリーンシートを集電層21が外側になるように積層し、（4）得られたグリーンシート積層体を巻回及び焼成することにより製造される。

【0051】

20

(1) 各種グリーンシートの作製

(1a) 正極グリーンシートの作製

正極グリーンシートとしてのリチウム複合酸化物含有グリーンシートの作製は以下のように行うことができる。まず、リチウム複合酸化物で構成される原料粉末を用意する。この粉末は、 LiMO_2 なる組成（Mは前述したとおりである）の合成済みの板状粒子（例えば LiCoO_2 板状粒子）を含むのが好ましい。原料粉末の体積基準D50粒径は0.3～30μmが好ましい。例えば、 LiCoO_2 板状粒子の作製方法は次のようにして行うことができる。まず、 Co_3O_4 原料粉末と $\text{Li}_{1.2}\text{CO}_3$ 原料粉末とを混合して焼成（500～900、1～20時間）することによって、 LiCoO_2 粉末を合成する。得られた LiCoO_2 粉末をポットミルにて体積基準D50粒径0.2μm～10μmに粉碎することによって、板面と平行にリチウムイオンを伝導可能な板状の LiCoO_2 粒子を得られる。このような LiCoO_2 粒子は、 LiCoO_2 粉末スラリーを用いたグリーンシートを粒成長させた後に解碎する手法や、フラックス法や水熱合成、融液を用いた単結晶育成、ゾルゲル法など板状結晶を合成する手法によっても得ることができる。得られた LiCoO_2 粒子は、劈開面に沿って劈開しやすい状態となっている。 LiCoO_2 粒子を解碎によって劈開することで、 LiCoO_2 板状粒子を作製することができる。

30

【0052】

上記板状粒子を単独で原料粉末として用いてもよいし、上記板状粉末と他の原料粉末（例えば Co_3O_4 粒子）との混合粉末を原料粉末として用いてもよい。後者の場合、板状粉末を配向性を与えるためのテンプレート粒子として機能させ、他の原料粉末（例えば Co_3O_4 粒子）をテンプレート粒子に沿って成長可能なマトリックス粒子として機能させるのが好ましい。この場合、テンプレート粒子とマトリックス粒子を100：0～3：97に混合した粉末を原料粉末とするのが好ましい。 Co_3O_4 原料粉末をマトリックス粒子として用いる場合、 Co_3O_4 原料粉末の体積基準D50粒径は特に制限されず、例えば0.1～1.0μmとすることができますが、 LiCoO_2 テンプレート粒子の体積基準D50粒径より小さいことが好ましい。このマトリックス粒子は、 Co(OH)_2 原料を500～800で1～10時間熱処理を行なうことによっても得ることができます。また、マトリックス粒子には、 Co_3O_4 のほか、 Co(OH)_2 粒子を用いてもよいし、 LiCoO_2 粒子を用いてもよい。

40

【0053】

50

原料粉末が LiCO_2 テンプレート粒子 100 % で構成される場合、又はマトリックス粒子として LiCO_2 粒子を用いる場合、焼成により、大判（例えば 90 mm × 90 mm 平方）でかつ平坦な LiCO_2 焼結体層を得ることができる。そのメカニズムは定かではないが、焼成過程で LiCO_2 への合成が行われないため、焼成時の体積変化が生じにくい若しくは局所的なムラが生じにくいことが予想される。

【0054】

原料粉末を、分散媒及び各種添加剤（バインダー、可塑剤、分散剤等）と混合してスラリーを形成する。スラリーには、後述する焼成工程中における粒成長の促進ないし揮発分の補償の目的で、 LiMO_2 以外のリチウム化合物（例えば炭酸リチウム）が 0.5 ~ 30 mol % 程度過剰に添加されてもよい。スラリーには造孔材を添加しないのが望ましい。スラリーは減圧下で攪拌して脱泡するとともに、粘度を 4000 ~ 10000 cP に調整するのが好ましい。得られたスラリーをシート状に成形してリチウム複合酸化物含有グリーンシートを得る。シート成形は、原料粉末中の板状粒子（例えばテンプレート粒子）にせん断力を印加可能な成形手法を用いて行われるのが好ましい。こうすることで、一次粒子の平均傾斜角をシート面に対して 0° 超 30° 以下にすることができる。板状粒子にせん断力を印加可能な成形手法としては、ドクターブレード法が好適である。リチウム複合酸化物含有グリーンシートの厚さは、焼成後に上述したような所望の厚さとなるように、適宜設定すればよい。

10

【0055】

(1b) 負極グリーンシートの作製

20

負極グリーンシートとしてのチタン含有グリーンシートはいかなる方法で製造されたものであってもよい。例えば、 LTO 含有グリーンシートの作製は以下のように行うことができる。まず、チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で構成される原料粉末（ LTO 粉末）を用意する。原料粉末は市販の LTO 粉末を使用してもよいし、新たに合成してもよい。例えば、チタンテトライソプロポキシアルコールとイソプロポキシリチウムの混合物を加水分解して得た粉末を用いてもよいし、炭酸リチウム、チタニア等を含む混合物を焼成してもよい。原料粉末の体積基準 D 50 粒径は 0.05 ~ 5.0 μm が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 2.0 μm である。原料粉末の粒径が大きいと気孔が大きくなる傾向がある。また、原料粒径が大きい場合、所望の粒径となるように粉碎処理（例えばポットミル粉碎、ビーズミル粉碎、ジェットミル粉碎等）を行ってもよい。そして、原料粉末を、分散媒及び各種添加剤（バインダー、可塑剤、分散剤等）と混合してスラリーを形成する。スラリーには、後述する焼成工程中における粒成長の促進ないし揮発分の補償の目的で、 LiMO_2 以外のリチウム化合物（例えば炭酸リチウム）が 0.5 ~ 30 mol % 程度過剰に添加されてもよい。スラリーには造孔材を添加しないのが望ましい。スラリーは減圧下で攪拌して脱泡するとともに、粘度を 4000 ~ 10000 cP に調整するのが好ましい。得られたスラリーをシート状に成形して LTO 含有グリーンシートを得る。シート成形は、周知の様々な方法で行いうるが、ドクターブレード法により行うのが好ましい。 LTO 含有グリーンシートの厚さは、焼成後に上述したような所望の厚さとなるように、適宜設定すればよい。

30

【0056】

(1c) セパレータグリーンシートの作製

40

セパレータグリーンシートの作製は以下のように行うことができる。まず、 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 、及びコーディエライトから選択される少なくとも 1 種のセラミック粉末を用意する。このセラミック粉末にはガラスフリットを添加させてもよい。原料粉末の体積基準 D 50 粒径は 0.05 ~ 20 μm が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 10 μm である。原料粉末の粒径が大きいと気孔が大きくなる傾向がある。また、原料粒径が大きい場合、所望の粒径となるように粉碎処理（例えばポットミル粉碎、ビーズミル粉碎、ジェットミル粉碎等）を行ってもよい。そして、原料粉末を、分散媒及び各種添加剤（バインダー、可塑剤、分散剤等）と混合してスラリーを形成する。スラリーには造孔材を添加しないのが望ましい。スラリーは減圧下で攪拌して脱泡す

50

るとともに、粘度を 4 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 c P に調整するのが好ましい。得られたスラリーをシート状に成形してセパレータグリーンシートを得る。シート成形は、周知の様々な方法で行なうが、ドクターブレード法により行なうのが好ましい。セパレータグリーンシートの厚さは、焼成後に上述したような所望の厚さとなるように、適宜設定すればよい。

【0057】

(1d) 絶縁グリーンシートの作製

セパレータグリーンシートの作製は、セパレータグリーンシートと同様のセラミック粉末を用いて同様の手順で行なうことができる。ただし、正極グリーンシート又は負極グリーンシートと同一面内に配置して用いられる非対向部 12x 用の絶縁グリーンシートについては、バインダー及び可塑剤の配合割合を高くすることで、一体焼結体における非対向部の離間距離 X を、対向部の離間距離 Y よりも大きくすることができる。

10

【0058】

(2) 集電層の形成

集電層は、導電性材料を含む層であれば特に限定されないが、焼成により金属層を形成するものが好ましい。集電層の形成は、正極グリーンシート及び / 又は負極グリーンシートの片面に、金属ペースト（例えば Au ペースト、 Pt ペースト、 Pd ペースト又は Cu ペースト）を塗布することにより行なえばよい。金属ペーストの塗布はいかなる方法により行ってもよいが、印刷により行なうのが高精度に制御された厚さの集電層を高い生産性で形成できる点で好ましい。

【0059】

(3) グリーンシートの積層及び圧着

次いで、正極グリーンシート、セパレータグリーンシート、負極グリーンシート及び絶縁グリーンシートを適宜積み重ね、得られた積層体をプレスしてグリーンシート同士を圧着する。具体的には、図 5A 及び 5B に示されるように、負極グリーンシート 18' 及び絶縁グリーンシート 20b' で構成される第一層、セパレータグリーンシート 16' で構成される第二層、正極グリーンシート 14' 及び絶縁グリーンシート 20b' で構成される第三層、及び絶縁グリーンシート 20a' で構成される第四層を順に備えた積層体とすればよい。このとき、集電層 21 は積層体の外側表面となるように配置されるのが好ましい。また、正極グリーンシート 14' と負極グリーンシート 18' は端部を互いにずらすことと非対向部 12x 及び対向部 12y を形成するのが好ましい。プレスは公知の手法により行なえばよく特に限定されないが、CIP（冷間等方圧加圧法）により行われるのが好ましい。好ましいプレス圧は 10 ~ 5000 kgf/cm² であり、より好ましくは 50 ~ 3000 kgf/cm² である。こうして圧着されたグリーンシート積層体を所望の形状（例えばテープ状）ないしサイズに切り出すのが好ましい。

20

【0060】

(4) グリーンシート積層体の巻回及び焼成

グリーンシート積層体を巻回し、この状態で、所望により脱脂した後、焼成することと、ロール状の一体焼結体が得られる。脱脂は 300 ~ 600 度 0.5 ~ 20 時間保持することにより行われるのが好ましい。また、焼成は 650 ~ 900 度 0.01 ~ 20 時間行なうのが好ましく、より好ましくは 700 ~ 850 度 0.5 ~ 10 時間である。焼成時の昇温速度は 50 ~ 1500 / h が好ましく、より好ましくは 200 ~ 1300 / h である。特に、この昇温速度は、600 ~ 900 の昇温過程で採用されるのが好ましく、より好ましくは 600 ~ 800 の昇温過程で採用される。こうして、セラミック正極層 14'、セラミックセパレータ 16'、セラミック負極層 18'、セラミック絶縁層 20'、及び集電層 21 で構成されるロール状の一体焼結体が得られる。

30

【実施例】

【0061】

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。なお、以下の例において、LiCoO₂を「LCO」と略称し、Li₄Ti₅O₁₂を「LTO」と略称するものとする。

【0062】

40

50

例 1

(1) LCOグリーンシート(正極グリーンシート)の作製

まず、Li / Coのモル比が1.01となるように秤量されたCo₃O₄粉末(正同化学工業株式会社製)とLi₂CO₃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、得られた粉末をポットミルにて体積基準D50が0.4μmとなるよう粉碎して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)12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。得られた混合物を減圧下で攪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。粘度は、ブルックフィールド社製LVT型粘度計で測定した。こうして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルム上にシート状に成形することによって、厚さ35μmのLCOグリーンシートを形成した。

【0063】

(2) LTOグリーンシート(負極グリーンシート)の作製

まず、LTO粉末(体積基準D50粒径0.06μm、シグマアルドリッヂャパン合同会社製)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)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。得られた負極原料混合物を減圧下で攪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。粘度は、ブルックフィールド社製LVT型粘度計で測定した。こうして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルム上にシート状に成形することによって、厚さ35μmのLTOグリーンシートを形成した。

【0064】

(3) MgOグリーンシート(セパレータグリーンシート及び絶縁グリーンシートA)の作製

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)を重量比4:1で混合した。得られた混合粉末(体積基準D50粒径0.4μm)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攪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。粘度は、ブルックフィールド社製LVT型粘度計で測定した。こうして調製されたスラリーを、ドクターブレード法によって、PETフィルム上にシート状に成形することによって、厚さ35μmのMgOグリーンシートを形成した。このMgOグリーンシートは、セパレータグリーンシートとしてのみならず、対向部/非対向部共通用の絶縁グリーンシートAとしても用いるものである。

【0065】

(4) MgOグリーンシート(絶縁グリーンシートB)の作製

MgOグリーンシートにおけるバインダー、可塑剤及び分散剤の配合割合を、バインダー30重量部、可塑剤12重量部、及び分散剤1重量部に変更したこと以外は、上記(3)と同様にして、厚さ35μmのMgOグリーンシートを非対向部用の絶縁グリーンシートBとして形成した。

【0066】

(5) 集電層の形成

LTOグリーンシート（負極グリーンシート）の片面に、印刷機にてAuペースト（田中貴金属社製、製品名：GB-2706）を印刷した。印刷層の厚さは、焼成後0.2μmになるようにした。

【0067】

(6) 積層、圧着及び焼成

図5A及び5Bに示されるように各種グリーンシートを積層した。具体的には、第一層として負極グリーンシート18'（幅6mm×長さ70mm）、絶縁グリーンシートB20b'（幅4mm×長さ70mm）及び負極グリーンシート18'（幅6mm×長さ70mm）を隙間なく平行に並べて第一層を形成した。このとき負極グリーンシート18'は集電層21が底面に位置するようにした。第一層上にセパレータグリーンシート16'（幅16mm×長さ70mm）を載置して第二層とした。第二層上に、絶縁グリーンシートB20b'（幅4mm×長さ70mm）、正極グリーンシート14'（幅6mm×長さ70mm）及び絶縁グリーンシートB20b'（幅4mm×長さ70mm）を隙間なく平行に並べて第三層を形成した。第三層上に絶縁グリーンシートA20a'（幅16mm×長さ70mm）を載置した。こうして得られた積層体を積み重ねてCIP（冷間等方圧加圧法）により200kgf/cm²でプレスしてグリーンシート同士を圧着した後、図5A及びBに示される点線に沿ってトムソン刃で切断して、2本の積層テープ（幅6mm×長さ70mm）を得た。こうして積層テープをホットプレートにて60°で加熱しながら、巻き軸に外径10mm及び厚さ2.0mmの寸法となるように捲回し、その端部をテープ糊で仮止めしてロール状積層体を得た。このロール状積層体を室温から60°/分の昇温速度で600まで昇温して5時間脱脂した後、100°/hで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。こうして、正極層（LCO焼結体層）、セラミックセパレータ（MgOセパレータ）、負極層（LTO焼結体層）、集電層（Au層）、及びセラミック絶縁層（MgO絶縁層）からなる1つのロール状一体焼結体を得た。10
20
20

【0068】

(7) リチウムイオン二次電池の作製

図1A及び1Bに模式的に示されるようなコイン形リチウムイオン二次電池10を以下のとおり作製した。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、ロール状一体焼結体を収容し、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をかじめることによって封止した。こうして、直径12mm、厚さ5.4mmのコインセル形のリチウムイオン二次電池10を作製した。このとき、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）及び-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、LiBF₄を1.5mol/Lの濃度となるように溶解させた液を用いた。30

【0069】

(8) 評価

上記(6)で合成されたロール状一体焼結体、並びに上記(7)で作製されたコイン形リチウムイオン二次電池について、以下に示されるとおり各種の評価を行った。

【0070】

<一次粒子の平均配向角度>

LCO焼結体層をクロスセクションポリッシャ（CP）（日本電子株式会社製、IB-15000CP）により研磨し、得られた正極層断面（ロール軸と平行方向における正極層の層面に垂直な断面）を1000倍の視野（125μm×125μm）でEBSD測定して、EBSD像を得た。このEBSD測定は、ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡（日本電子株式会社製、型式JSM-7800F）を用いて行った。得られたEBSD像において特定される全ての粒子について、一次粒子の（003）面と正極層の層面とがなす角度（すなわち（003）からの結晶方位の傾き）を傾斜角として求め、それらの角度の平均値を一次粒子の平均配向角度とした。その結果、正極層における一次粒子の平均配向角度は16°であった。40
50

【 0 0 7 1 】

< 層厚 >

L C O 及び L T O 焼結体層並びに M g O セパレータをクロスセクションポリッシャ (C P) (日本電子株式会社製、 I B - 1 5 0 0 0 C P) により研磨し、得られた断面を S E M 観察 (日本電子製、 J S M 6 3 9 0 L A) して正極層、負極層及びセパレータの各々の厚さを測定した。その結果、正極層の厚さは約 3 0 μm 、負極層の厚さは約 3 0 μm 、セラミックセパレータの厚さは約 2 0 μm 、正極層や負極層と同一面内にない単独の絶縁層の厚さ約 2 0 μm であった。

【 0 0 7 2 】

< 気孔率 >

10

L C O 又は L T O 焼結体層並びに M g O セパレータをクロスセクションポリッシャ (C P) (日本電子株式会社製、 I B - 1 5 0 0 0 C P) により研磨し、得られた正極層又は負極層の断面を 1 0 0 0 倍の視野 (1 2 5 $\mu\text{m} \times 1 2 5 \mu\text{m}$) で S E M 観察 (日本電子製、 J S M 6 3 9 0 L A) した。得られた S E M 像を画像解析し、全ての気孔の面積を正極又は負極の面積で除し、得られた値に 1 0 0 を乗じることにより気孔率 (%) を算出した。その結果、正極層の気孔率は 4 5 %、負極層の気孔率は 4 5 % 及びセラミックセパレータの気孔率は 5 0 % であった。

【 0 0 7 3 】

< 平均気孔径 >

20

水銀ボロシメーター (島津製作所製、オートポア I V 9 5 1 0) を用いて水銀圧入法により L C O 又は L T O 焼結体層の平均気孔径を測定した。その結果、正極層の平均気孔径は 0 . 8 μm 、負極層の平均気孔径は 0 . 5 μm 及びセラミックセパレータの平均気孔径は 0 . 2 μm であった。

【 0 0 7 4 】

< 隙間の測定 >

ロール状一体焼結体をロール軸と平行な方向に切り出した断面を S E M (J E O L 製、 J S M - I T 5 0 0) で観察して、非対向部 1 2 x における隣り合う発電シート 2 2 間の離間距離 X と、対向部 1 2 y における隣り合う発電シート 2 2 間の離間距離 Y とを測定した。具体的には、離間距離 X は、各非対向部 1 2 x のロール軸方向における中央の位置 (高さ) で S E M 断面を積層方向に測定し、当該高さにおける全ての発電シート 2 2 間の隙間 G の距離を足し合わせ、その合計値を隙間 G の数 (発電シート 2 2 の積層数から 1 を引いた数) で除した平均値として算出した。同様に、離間距離 Y は、対向部のロール軸方向における中央の位置 (高さ) で S E M 断面を積層方向に測定し、当該高さにおける全ての発電シート 2 2 間の隙間 G の距離を足し合わせ、その合計値を隙間 G の数 (発電シート 2 2 の積層数から 1 を引いた数) で除した平均値として算出した。なお、離間距離 X 及び離間距離 Y のいずれにおいても、ロール芯部分に対応する内部空間は隙間 G として算入しないものとした。

30

【 0 0 7 5 】

< 負荷放電特性 >

40

リチウムイオン二次電池に対して、0 . 2 C 定電流充電を行い、電圧 2 . 7 V に到達した段階で定電圧充電に切り替え、充電電流が 0 . 0 1 m A 以下になるまで充電した。引き続き 0 . 2 C 定電流放電を 1 . 5 V に到達するまで行った。このときの容量 (すなわち 0 . 2 C 放電容量) は 2 . 0 m A h であった。そこから上記同様の充電を行った。引き続き 1 . 0 C 定電流放電を 1 . 5 V に到達するまで行った。このときの容量 (すなわち 1 . 0 C 放電容量) は 1 . 9 8 m A h であった。0 . 2 C 放電容量に対する、1 . 0 C 放電容量の比に 1 0 0 を乗じて負荷放電特性を算出したところ、9 9 % であった。

【 0 0 7 6 】例 2

絶縁グリーンシート B におけるバインダー、可塑剤及び分散剤の配合割合を、バインダー 2 0 重量部、可塑剤 8 重量部、及び分散剤 1 重量部に変更したこと以外は、例 1 と同様

50

にして電池の作製及び評価を行った。

【0077】

例3

絶縁グリーンシートBにおけるバインダー、可塑剤及び分散剤の配合割合を、バインダー1重量部、可塑剤2.5重量部、及び分散剤1重量部に変更したこと以外は、例1と同様にして電池の作製及び評価を行った。

【0078】

例4(比較)

絶縁グリーンシートBにおけるバインダー、可塑剤及び分散剤の配合割合を、バインダー8重量部、可塑剤2重量部、及び分散剤1重量部に変更したこと以外は、例1と同様にして電池の作製及び評価を行った。 10

【0079】

結果

例1～4で得られた結果は表1に示されるとおりであった。

【0080】

【表1】

表 1

	電池要素の巻回構造			負荷放電特性 (1C 放電容量/0.2C 放電容量) ×100	
	非対向部	対向部	X/Y 比		
	隣り合う発電シート間 の離間距離 X(μm)	隣り合う発電シート間 の離間距離 Y(μm)			
例1	10	1	10	99%	
例2	5	1	5	96%	
例3	1.3	1	1.3	93%	
例4*	1.2	1	1.2	90%	

*は比較例を表す。

【符号の説明】

【0081】

10 リチウムイオン二次電池 30

11 一次粒子

12 電池要素

12x 非対向部

12y 対向部

14 セラミック正極層

14' 正極グリーンシート

16 セラミックセパレータ

16' セパレータグリーンシート

18 セラミック負極層

18' 負極グリーンシート

20 セラミック絶縁層

20a', 20b' 絶縁グリーンシート

21 集電層

22 発電シート

24 電解液

26 外装体

26a 正極缶

26b 負極缶

26c ガスケット

G 隙間

20

30

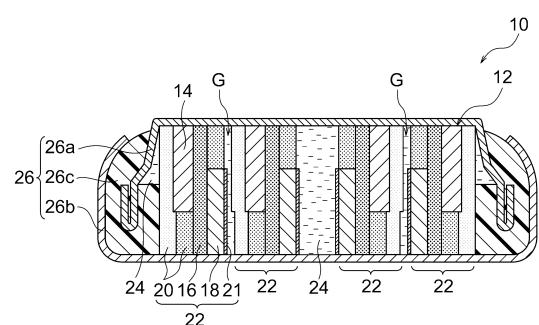
40

50

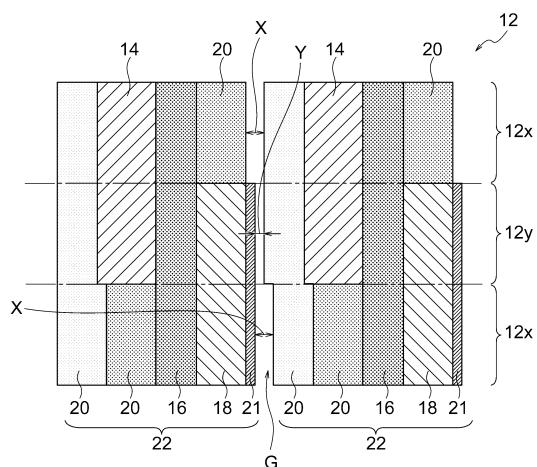
X 非対向部における発電シート間の離間距離
 Y 対向部における発電シート間の離間距離

【図面】

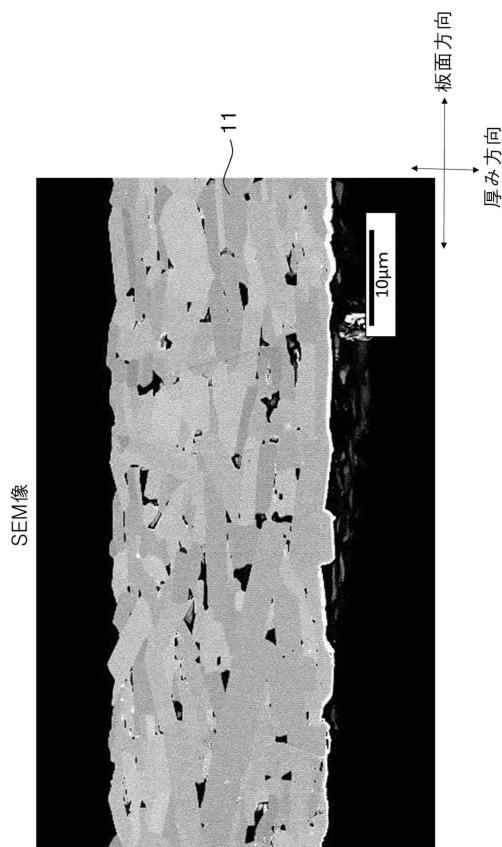
【図 1 A】



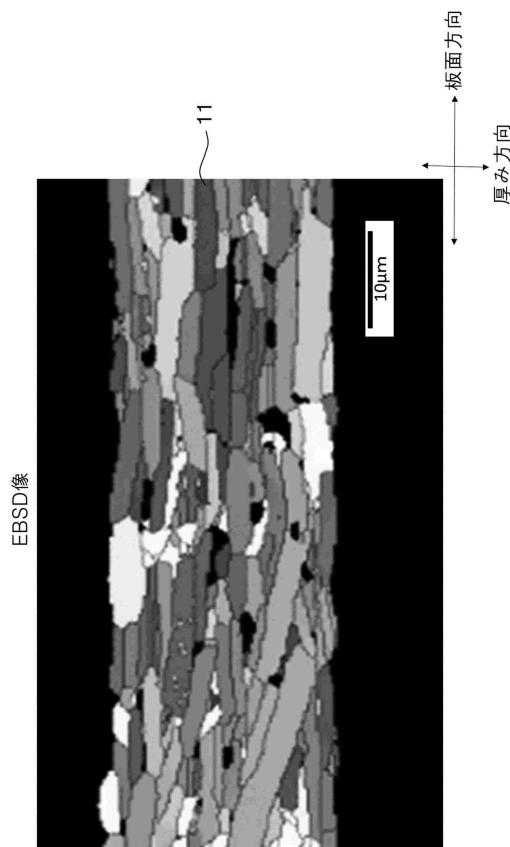
【図 1 B】



【図 2】



【図 3】



10

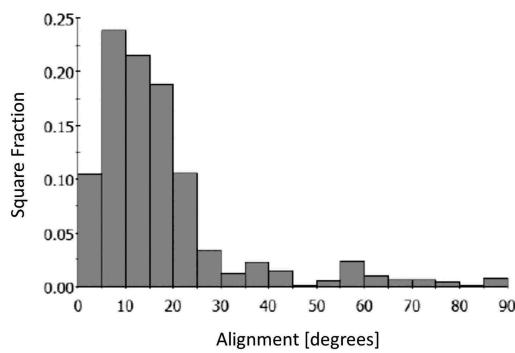
20

30

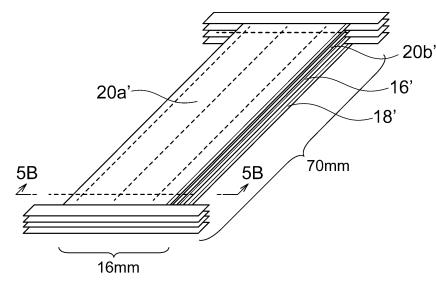
40

50

【図 4】

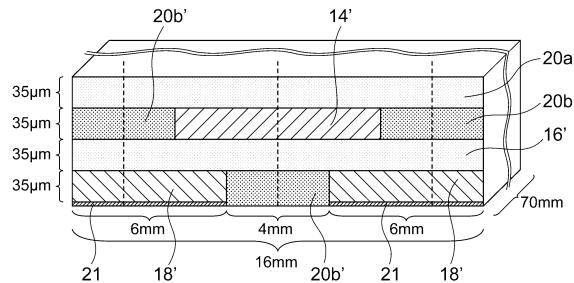


【図 5 A】

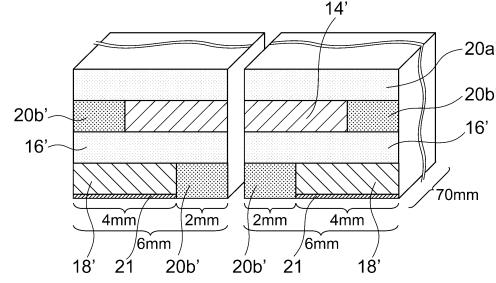


10

【図 5 B】

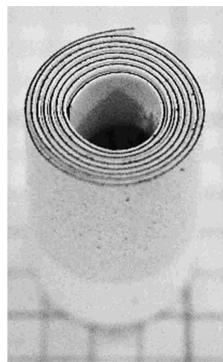


【図 5 C】

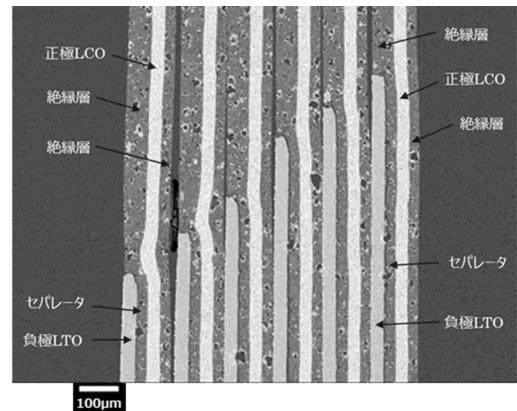


20

【図 6 A】



【図 6 B】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 01M	4/525(2010.01)	F I	H 01M	4/525
H 01M	50/434(2021.01)		H 01M	50/434
H 01M	50/46 (2021.01)		H 01M	50/46

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 由良 幸信

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 片山 真紀

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2016 / 0329597 (U.S., A1)

特開 2008 - 300349 (JP, A)
特開 2008 - 293980 (JP, A)
国際公開第 2019 / 221140 (WO, A1)
国際公開第 2020 / 217579 (WO, A1)
特開 2002 - 110216 (JP, A)
特開 2009 - 043718 (JP, A)
特表 2012 - 517658 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 00 - 4 / 62
H 01M 10 / 00 - 10 / 39
H 01M 50 / 40 - 50 / 497