

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-129474

(P2011-129474A)

(43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3	5 H 0 4 3
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 7	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 0 2	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-289571 (P2009-289571)
 (22) 出願日 平成21年12月21日(2009.12.21)

(出願人による申告) 平成19年度から平成21年度、
 経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業(全固体蓄
 電部品の開発)」、産業技術力強化法第19条の適用を
 受ける特許出願

(71) 出願人 591252862
 ナミックス株式会社
 新潟県新潟市北区濁川3993番地
 (74) 代理人 100088096
 弁理士 福森 久夫
 (72) 発明者 藤田 隆幸
 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミ
 ックス株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 洋
 新潟県新潟市藤塚浜3558-2 株式
 会社アイオムテクノロジー内
 Fターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AL03 AM01 AM12
 BJ04 CJ02 HJ02
 5H043 AA19 BA19 CA08 FA22 FA24

最終頁に続く

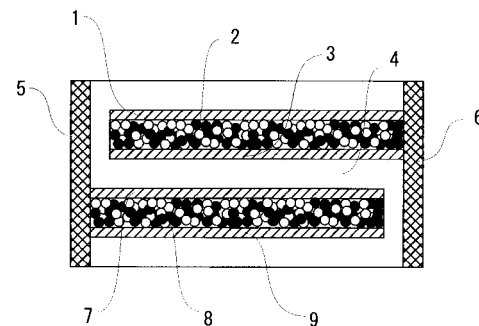
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】携帯電子機器の電源として広く用いられるリチウムイオン二次電池は、小型化が進む中で端子電極の極性を表示するのが極めて困難になってきた。しかし、従来のリチウムイオン二次電池は、正極と負極を構成する活物質に異なる材料を用いているために、電極の極性を間違えて実装すると、電子機器の誤動作や発熱事故などの問題が発生するおそれがあった。

【解決手段】正極と負極を構成する活物質に同一の材料を用いても二次電池として機能する活物質材料を用いた電池を開発し、無極性の二次電池を作製した。端子電極に区別がないため、実装方向に注意する必要がなく実装工程が簡略化される。また、正極層と負極層を別に作製する必要がないため、電池の製造工程も簡略化される。

【選択図】 図1



○ 活物質
 ● 導電性物質

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の電極層と第二の電極層が電解質領域を介して交互に積層したリチウムイオン二次電池において、前記第一の電極層と前記第二の電極層が同一の活物質を含んで構成され、前記活物質が、リチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持ち、スピネル型の結晶構造を有する物質であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記活物質が遷移金属複合酸化物であり、前記遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属が多価変化する遷移金属であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記活物質が、少なくとも Mn を含む物質であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記活物質が、 LiMn_2O_4 、又は、 LiV_2O_4 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記電解質領域を構成する物質が、無機固体電解質であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記電解質領域を構成する物質が、少なくともリチウム、リン、及び珪素を含むセラミックであることを特徴とする請求項 5 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記電解質領域を介して前記第一の電極層と前記第二の電極層を積層した積層体を焼成して形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記電解質領域を構成する物質が、液体電解質であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

隣接する電池セルの間に導電体層を配置した直列型、又は、直並列型の請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池を電源として用いる電子機器。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池を蓄電素子として用いる電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極層が固体又は液体の電解質領域を介して交互に積層したリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献 1】WO / 2008 / 099508 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 258165 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 235260 号公報

【特許文献 4】特開 2009 - 211965 号公報

【0003】

近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化

10

20

30

40

50

、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれている。これらの要望に応じるために、複数の正極層と負極層が固体電解質層を介して積層された多層型のリチウムイオン二次電池が提案された。多層型のリチウムイオン二次電池は、厚さ数十 μm の電池セルを積層して組み立てられるため、電池の小型軽量化、薄型化を容易に実現できる。特に、並列型又は直並列型の積層電池は、小さなセル面積でも大きな放電容量を達成できる点で優れている。また、電解液の代わりに固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池は、液漏れ、液の枯渇の心配がなく、信頼性が高い。更に、リチウムを用いる電池であるため、高い電圧、高いエネルギー密度を得ることができる。

【0004】

図9は、従来のリチウムイオン二次電池の断面図である（特許文献1）。従来のリチウムイオン二次電池は、正極層101、固体電解質層102、負極層103が順に積層された積層体と、正極層101、負極層103にそれぞれ電氣的に接続する端子電極104、105とから構成される。図9には、便宜上、1個の積層体からなる電池が示されているが、実際の電池は、一般的に、電池容量を大きくとるために多数の正極層、固体電解質層、負極層が順に積層されて形成される。正極層と負極層を構成する活物質は、異なる物質が使用され、酸化還元電位がより貴な物質が正極活物質として、より卑な物質が負極活物質として選択されていた。このような構造の電池では、負極側の端子電極を基準電圧とした場合、正極側の端子電極に正の電圧を印加することにより電池を充電し、放電する場合は、正極側の端子電極から正の電圧が出力される。一方、端子電極の極性を間違えて、正極側の端子電極を基準電圧として、負極側の端子電極に正の電圧を印加すると、電池は充電されない。

また、液体電解質を用いた二次電池の場合は、充電を安全に行うには、放電下限電圧、充電上限電圧、使用温度範囲等についてのガイドラインに厳密に従う必要がある。そうしない場合は、電極金属が電解質中へ溶出し、析出した金属がセパレータを突き破り、剥離した金属が液体電解質中に浮遊することで、電池が内部短絡し発熱、破壊を起こす危険がある。液体電解質を用いた極性を有するリチウムイオン二次電池に逆充電することは、この放電下限電圧を下回る電圧を充電する操作と同様であり非常に危険である。

これらの理由から、従来は、電池の大小にかかわらず、また、全固体電池でも液体電解質を用いた電池であっても、すべての電池の極性を電池上に表示していた。また、電池の実装時は、極性を識別して正しい極性となるように実装していた。しかし、特に、1辺が5mm以下の小型の電池の場合1個あたりの製造単価が低いため、これらの工程による製造コストが極めて大きな負担となっていた。

さらに、製造コスト以外に、リチウムイオン二次電池の小型化がすすめられる中、特に、特許文献1に記載されているような一括焼成により作製される全固体小型電池の場合は、電池の表面に正極と負極を識別するためのマークを設けること自体が技術的に極めて困難になってきた。チップ型のリチウムイオン二次電池のように、電子回路基板に実装して用いる二次電池の場合、極性を間違えたからといって、容易に取り外して付け直すことができないという問題もあった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、リチウムイオン二次電池の製造工程の簡略化、及び、製造コスト低減を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明(1)は、第一の電極層と第二の電極層が電解質領域を介して交互に積層したリチウムイオン二次電池において、前記第一の電極層と前記第二の電極層が同一の活物質により構成され、前記活物質が、リチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持ち、スピネル型の結晶構造を有する物質であることを特徴とするリチウムイオン二次

10

20

30

40

50

電池である。

本発明(2)は、前記活物質が遷移金属複合酸化物であり、前記遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属が多価変化する遷移金属であることを特徴とする前記発明(1)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(3)は、前記活物質が、少なくともMnを含む物質であることを特徴とする前記発明(1)又は前記発明(2)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(4)は、前記活物質が、 LiMn_2O_4 、又は、 LiV_2O_4 であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(3)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(5)は、前記電解質領域を構成する物質が、無機固体電解質であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(4)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(6)は、前記電解質領域を構成する物質が、少なくともリチウム、リン、及び珪素を含むセラミックであることを特徴とする前記発明(5)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(7)は、前記電解質領域を介して前記第一の電極層と前記第二の電極層を積層した積層体を焼成して形成されたことを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(6)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(8)は、前記電解質領域を構成する物質が、液体電解質であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(4)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(9)は、隣接する電池セルの間に導電体層を配置した直列型、又は、直並列型の前記発明(1)乃至前記発明(8)のリチウムイオン二次電池である。

本発明(10)は、前記発明(1)乃至前記発明(9)のリチウムイオン二次電池を電源として用いる電子機器である。

本発明(11)は、前記発明(1)乃至前記発明(9)のリチウムイオン二次電池を蓄電素子として用いる電子機器である。

【発明の効果】

【0007】

本発明(1)乃至(7)によれば、無極性のリチウムイオン電池を実現できるので、端子電極を区別する必要がなく、電池の製造工程、実装工程を簡略化でき、製造コストの低減に効果がある。特に、長さ、幅、高さのいずれもが5mm以下であるような電池にとって、極性識別工程の省略により製造コスト低減に顕著な効果が得られる。また、同じく無極性の電源として利用可能なMLCCと比べ格段に大きな電池容量が得られる。

本発明(6)によれば、液体電解質を用いたリチウムイオン二次電池であっても、逆充電による危険がなく、安全に充電できる条件のマージンが大きい。

本発明(8)によれば、従来に比べより低コストの小型電池の使用が可能になるので、電子機器の小型化、低コスト化に効果がある。

本発明(9)によれば、リチウムイオン二次電池を大容量の蓄電素子として使用できるので回路設計の自由度が高まり、例えば電力供給用のAC/DCコンバータやDC/DCコンバータと負荷装置の間に接続することにより、蓄電密度の大きなリチウムイオン二次電池を平滑用コンデンサとしても機能させることが可能で、リップルの少ない安定した電力を負荷装置に供給するとともに部品点数の削減を図ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施の形態の一例に係るリチウムイオン二次電池の概念的構造を示す断面図である。

【図2】(a)乃至(d)は、本発明の実施の形態の他の例に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

【図3】(a)及び(b)は、本発明の実施の形態の他の例に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

【図4】 LiMn_2O_4 を正極活物質に、Liを負極に用いた電池の充電時及び放電時の端子間電圧のグラフである。

10

20

30

40

50

【図 5】本発明の実施例に係る LiMn_2O_4 を両極に用いたリチウムイオン湿式二次電池の充放電曲線である。

【図 6】本発明の実施例に係る全固体リチウムイオン二次電池のサイクル特性である。

【図 7】本発明の実施例に係る全固体リチウムイオン二次電池の充放電曲線である。

【図 8】本発明の実施例に係る全固体リチウムイオン二次電池の充放電サイクル曲線である。

【図 9】従来のリチウムイオン二次電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の最良形態について説明する。

10

本願発明者等は、正極と負極に同一の活物質を用いることで、電池の端子電極を区別せずに使用することが可能になり、その結果、電池の極性検査を省略でき製造工程が簡略化可能になると考えた。以下、正極と負極の区別が不要な二次電池のことを「無極性二次電池」と呼ぶことにする。

無極性二次電池を実現する手段としては、積層セラミックコンデンサー（MLCC）がある。MLCCは、その蓄電原理から端子電極に極性が無く、貴電位で充電する側が正極に、卑電位で充電する側が負極として動作する。電子基板に実装する際も実装方向に留意する必要は無い。しかし、MLCCは誘電体分極により蓄電が行われるため、単位体積当たりの蓄電量が、リチウムイオン二次電池のような化学変化を伴う蓄電素子と比べて極めて低いという問題があった。

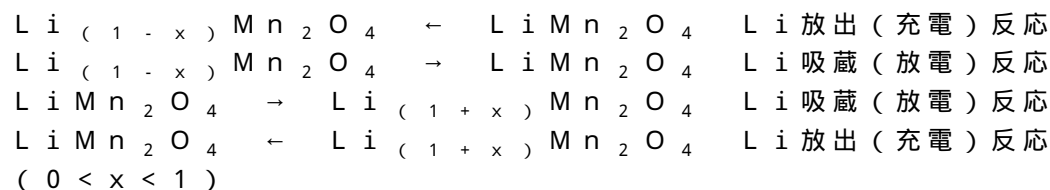
20

【0010】

本願発明者等は、リチウムイオン二次電池による無極性電池の実現を検討した。特に、無極性電池の実現に有用な活物質材料について鋭意検討を行った。その結果、本願発明者等は、スピネル構造を持ち多価変化する遷移金属を含む複合酸化物が無極性リチウムイオン二次電池の活物質として有用であることを初めて見出した。係る複合酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として機能する一方で、スピネル構造内にリチウムイオンを取り込むサイトが存在する。スピネル構造を持つ遷移金属複合酸化物は、印加電圧に応じてリチウムイオンを構造外に放出することも構造内に取り込むことも可能であることから、この化合物は正極活物質としての機能と、負極活物質としての機能の両方を同時に持ち合わせることになる。ここで、「リチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持つ」とは、二次電池の正極と負極の活物質として同じ活物質を用いた時に、この活物質がリチウムイオン放出能を持つと同時にリチウムイオン吸蔵能を持つことを意味する。

30

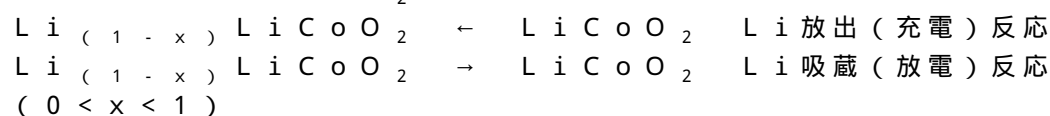
例えば、 LiMn_2O_4 であれば、



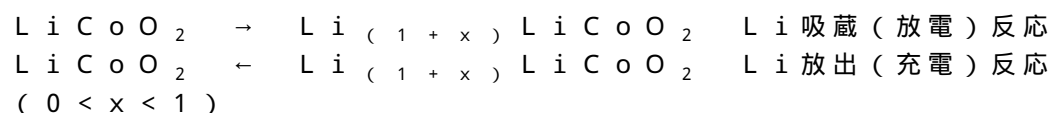
のいずれの反応も起こり得るので、無極電池の両電極用の活物質として使用することが可能であり、 LiMn_2O_4 はリチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持つと言える。

40

一方、例えば、 LiCoO_2 の場合は、



の反応は起こり得るが、

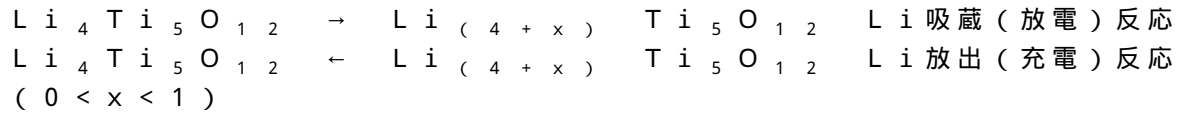


50

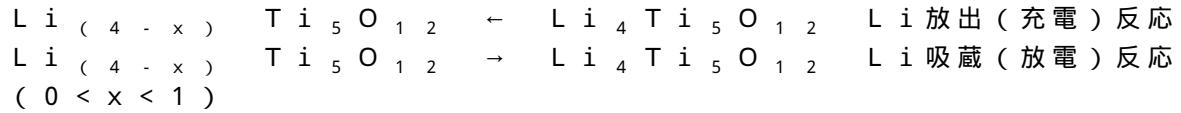
の反応は起こり得ないので、

無極電池の両電極用の活物質として使用することはできず、 LiCoO_2 はリチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持つとは言えない。

また、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の場合は、



の反応は起こり得るが、



10

の反応は起こり得ないので、

無極電池の両電極用の活物質として使用することはできず、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はリチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持つとは言えない。

正極活物質、負極活物質の両方の機能を持ち合わせる活物質の条件として、a.) リチウムを構造内に含有していること、b.) 構造内にリチウムイオン拡散パスが存在すること、c.) 構造内にリチウムイオンを吸蔵できるサイトが存在すること、d.) 活物質を構成する卑金属元素の平均価数はその活物質が合成された際の価数よりも高い価数、低い価数のいずれにも変化できること、e.) 適度な電子伝導性を有することが挙げられる。本発明に用いられる活物質はこの a.) ~ e.) までの条件を満たすものであればいずれでも良い。スピネル構造を持つ遷移金属複合酸化物の具体例としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiV_2O_4 が挙げられる。また、これらの物質に限定されず、 LiMn_2O_4 の Mn の一部が Mn 以外の金属に置換された活物質であっても、a.) ~ e.) までの条件を満たすため、本発明に係るリチウムイオン二次電池の活物質として好適に用い得ることは言うまでもない。さらに、全固体型電池を作製するために一括焼成工程において十分高い耐熱性を有することが好ましい。

20

【0011】

図4は、 LiMn_2O_4 を正極材料、Liを負極材料、電解質に有機電解液用いた湿式電池の充電時及び放電時の端子間電圧のグラフである。なお、LMOは、 LiMn_2O_4 の略称である。充電時は、端子間電圧は時間の経過とともに上昇し、約4Vで飽和する。一方、放電時は、端子間電圧は約2.8Vからスタートし、時間の経過とともに低下する。このことから、 LiMn_2O_4 は、Liの酸化還元電位に対し、Liイオンのデインターカレーション時、約4V高い酸化還元電位を持ち、Liイオンのインターカレーション時、約2.8V高い酸化還元電位を持つことがわかる。即ち、LMOを正、負両極に同時に用いた電池を作製し充電を行なった場合、充電器により正(+)に印加された極のLMOからはリチウムイオンが電解質中へデインターカレーションすると同時に、負(-)に印加された極のLMOへは電解質を通過したリチウムイオンがインターカレーションし電池として機能することがわかる。

30

【0012】

(電池の構造)

40

図1は、本発明の実施の形態の一例に係るリチウムイオン二次電池の概念的構造を示す断面図である。図1に示すリチウムイオン二次電池は、活物質層1、3と活物質と集電体の混合層2とからなる第一の電極層、及び、活物質層7、9と活物質と集電体の混合層8とからなる第二の電極層が電解質領域2を介して交互に積層し、第一の電極層と第二の電極層が同一の活物質を含んで構成される。前記活物質は、リチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持ち、スピネル型の結晶構造を有する物質である。第一の電極層は右端部において端子電極5と電氣的に接続し、第二の電極層は左端部において端子電極4と電氣的に接続している。相対的に正電位で充電した側の電極が放電時に正電極として機能する。電解質領域2を構成する物質としては、固体電解質、液体電解質のいずれを用いてもよい。

50

ここで、第一の電極層及び第二の電極層は、例えば、次の構成をとることも可能である。

(1) 活物質からなる層により構成される構造(図2(a))

すなわち、本例では、第一の電極層、第二の電極層は、活物質からなる活物質層単層の構造であり、また、活物質層は、導電性物質や固体電解質との混合体層ではない。

(2) 活物質と導電性物質との混合体からなる層を活物質からなる層で挟んだ構造(図1)

この場合、混合体からなる層(混合体層)は集電体としての機能を有する。混合体層は、導電性物質の粒子と活物質の粒子とが単に混在している構造(例えば、両者間で表面反応も拡散も状態)でもよいが、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造が好ましい。第一の電極層と第二の電極層とは同じ活物質を用いるが、導電性物質も同じ材料を用いることが好ましい。また、活物質と導電性物質との混合比も同じとすることが好ましい。また、活物質層と混合体層との厚さについても第一の電極層と第二の電極層とで実質的に同じとすることが好ましい。

(3) 活物質と導電性物質との混合体からなる層から構成される構造(図2(c))

混合体層は、混合体導電性物質の粒子と活物質の粒子とが単に混在している構造(例えば、両者間で表面反応も拡散も状態)でもよいが、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造が好ましい。第一の電極層と第二の電極層とは同じ活物質を用いるが、導電性物質も同じ材料を用いることが好ましい。また、活物質と導電性物質との混合比も両電極層で同じとすることが好ましい。

(4) 導電性物質からなる導電性物質層を、活物質と固体電解質との混合体からなる混合体層で挟んだ構造(図2(d))

この場合の混合体層は、固体電解質の粒子と活物質の粒子とが単に混在している構造(例えば、両者間で表面反応も拡散も状態)でもよいが、固体電解質からなるマトリックスに活物質が担持された構造が好ましい。第一の電極層と第二の電極層とは同じ活物質を用いるが、固体電解質も同じ材料を用いることが好ましい。また、活物質と固体電解質との混合比も両電極層で同じとすることが好ましい。

(5) 導電性物質からなる導電性物質層を、活物質層で挟んだ構造(図2(b))

第一の電極層と第二の電極層とは同じ活物質を用いる。導電性物質も同じ材料を用いることが好ましい。

固体電解質層を挟んで、正極層と負極層が積層された積層体を一つの電池セルとすると、図1及び図2(a)乃至(d)には、1個の電池セルが積層された電池の断面図が示されている。しかし、本発明のリチウムイオン二次電池に関する技術は、図に示す1個の電池セルが積層した場合に限らず、任意の複数層が積層した電池に適用でき、要求されるリチウムイオン二次電池の容量や電流仕様に応じて幅広く変化させることが可能である。例えば、電池セルの数が2~500個である電池が実用的な電池として製造される。

【0013】

以下、図2に示す本発明の他の実施例に係るリチウムイオン二次電池についてより詳細に述べる。

図2(b)は、電極層の内部抵抗を低減するために、活物質層27、29に並行してそれぞれ導電性物質層(集電体層)28を形成し、活物質層33、35に並行して導電性物質層(集電体層)34を形成した電池の断面図である。集電体層は、金属ペーストなど導電率の高い材料で形成される。

図2(c)は、やはり電極層の内部抵抗を低減することを目的とする構造を備えた電池の断面図である。電池を構成する積層体は、活物質と導電性物質との混合体からなる混合体層36とやはり活物質と導電性物質との混合体からなる他の混合体層38が電解質領域37を介して交互に積層されている。

図2(d)は、電池の大容量化を目的とする構造を備えた電池の断面図である。電池を構成する積層体は、集電体層42と活物質と固体電解質の混合層41、43とからなる第一の電極層と集電体層46と活物質と固体電解質の混合層45、47とからなる第二の電

極層が電解質層領域 4 4 を介して交互に積層されている。電解質領域 4 4 を構成する物質は、第一の電極層、第二の電極層を構成する固体電解質と同じ物質を用いるのが好ましい。電極層において、活物質と固体電解質の接する面積が大きいので、電池の大容量化が実現する。集電体層 4 2、4 6 が電極層に並行して配置されているが、これは、図 2 (b) に示す電池と同様に、電池の内部抵抗低減を目的とするもので、本発明に係るリチウムイオン二次電池を実現する上で必ずしも必要なものではない。

【 0 0 1 4 】

(直列型電池の構造)

図 1 及び図 2 を用いて説明した電池は、いずれも電池を構成する複数の電池セルが並列に接続された並列型電池である。しかし、本発明の技術的思想は、並列型電池に限定されず、直列型電池や直並列型電池に対しても適用可能であり、優れた効果が得られることは言うまでもない。

図 3 (a) 及び (b) は、本発明の実施の形態の他の例に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。図 3 (a) は、2 個の電池セルを直列にした電池である。図 3 (a) に示す電池は、集電体層 6 9、活物質層 6 8、電解質領域 6 7、活物質層 6 6、集電体層 6 5、活物質層 6 4、電解質領域 6 3、活物質層 6 2、集電体層 6 1 が順に積層され、形成されている。各活物質層を構成する活物質として、本願明細書に記載された好適な、同一の活物質を用いることで優れた無極性電池を形成することが可能である。直列型の電池では、並列型の電池と異なり、異なる電池セル間でリチウムイオンが移動しないように電池セル間をリチウムイオンの移動障害層により隔てる必要がある。リチウムイオン移動障害層は、活物質や電解質が含まれていない層であればよく、図 3 (a) に示す電池では集電体層がその役目を果たす。

図 3 (b) は、直列型のリチウムイオン二次電池の他の例であるが、電極層を 3 層構成とし、電解質領域に隣接する層を活物質と固体電解質の混合層として電池の大容量化を実現し、集電体層に隣接する層を活物質と導電性物質の混合層として電池の内部抵抗低減を実現する構造の電池である。

図 3 (a) 及び (b) に例を示す直列型の電池の場合も、電解質領域を構成する物質としては、固体電解質、液体電解質のいずれを用いてもよいことは言うまでもない。

(用語の定義)

以上図面を用いて説明したように、本願明細書における「電極層」とは、

(1) 活物質のみからなる活物質層、

(2) 活物質と導電体物質とからなる混合層、

(3) 活物質と固体電解質とからなる混合層、又は、

(4) 上記 (1) 乃至 (3) の層 (単一層又はそれらの組み合わせ) と集電体層とが積層された積層体、

のいずれかを意味する用語として定義する。

【 0 0 1 5 】

(電池の材料)

(活物質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の電極層を構成する活物質としては、リチウムイオンを効率よく放出、吸蔵する材料を用いるのが好ましい。例えば、スピネル型の遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物であり、前記遷移金属が多価変化する遷移金属である活物質を用いるのが好ましい。さらに、スピネル型の LiM_2O_4 ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo$ から選択された 1 種の元素、又は、複数の元素 (複数の元素の例 : $M = MnCo$)) を用いるのが好ましい。さらに、少なくとも Mn を含むスピネル型の結晶構造を有する物質を用いるのが好ましい。

【 0 0 1 6 】

(導電性物質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の電極層を構成する導電性物質としては、導電率が大きい材料を用いるのが好ましい。例えば、耐酸化性の高い金属又は合金を用いるのが好ま

しい。ここで、耐酸化性の高い金属又は合金とは、大気雰囲気下で焼成した後に、導電率が $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上の導電率を有する金属又は合金である。具体的には、金属であれば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウムなどを用いるのが好ましい。合金であれば、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウムから選ばれる2種以上の金属からなる合金が好ましく、例えば、AgPdを用いるのが好ましい。AgPdは、Ag粉末とPd粉末の混合粉末、又は、AgPd合金の粉末を用いるのが好ましい。

活物質と混合して電極層を作製する導電性物質の材料と混合比率は、両極で異なってもかまわないが、一括焼成時の収縮挙動、物性の一致をはかり無極性電池とするためには同一のものを用いるのが好ましい。

【0017】

10

(固体電解質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の固体電解質層を構成する固体電解質としては、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を用いるのが好ましい。また、大気雰囲気下で高温焼成できる無機材料であることが好ましい。例えば、リチウム、ランタン、チタンからなる酸化物、リチウム、ランタン、タンタル、バリウム、チタンからなる酸化物、リチウムを含む多価遷移元素を含まないポリアニオン酸化物、リチウムと典型元素及び少なくとも1種類の遷移元素を含むポリアニオン酸化物、ケイリン酸リチウム ($\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$)、リン酸チタンリチウム ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_2$)、リン酸ゲルマニウムリチウム ($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$)、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ よりなる群から選択される少なくとも1種の材料を用いるのが好ましい。また、固体電解質層の材料は、少なくともリチウム、リン、及び珪素を含むセラミックであることが好ましい。さらに、これらの材料に、異種元素や、 Li_3PO_4 、 LiPO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiBO_2 等をドーブした材料を用いてもよい。また、固体電解質層の材料は、結晶質、非晶質、ガラス状のいずれであってもよい。

20

【0018】

(電池の製造方法)

本発明のリチウムイオン二次電池は、以下に述べる工程を順次行うことにより製造するのが好ましい。

(1) 所定の活物質と導電性金属とを有機バインダー、溶剤、カップリング剤、分散剤を含むビヒクル中に分散し、活物質混合集電電極ペーストを得る工程。

30

(2) 所定の活物質を有機バインダー、溶剤、カップリング剤、分散剤を含むビヒクル中に分散し活物質ペーストを得る工程。

(3) 無機固体電解質を有機バインダー、溶剤、カップリング剤、分散剤を含むビヒクル中に分散し、無機固体電解質スリップを得る工程。

(4) 無機固体電解質スリップを基材上に塗布、乾燥によって無機固体電解質薄層シートを得る工程。

(5) 無機固体電解質シート上に活物質ペースト、集電電極ペーストを印刷、乾燥する工程。

(6) 工程(5)で得られた印刷シートを積層する工程。

40

(7) 工程(6)で得られた積層体を適宜切断し、焼成する工程。

(8) 工程(7)で得られた積層体に端子電極を取り付ける工程。

【0019】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池を製造する方法について好適な具体例を示すが、本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、以下に記載する製造方法に限定されるものではない。

【0020】

(活物質ペースト作製工程)

活物質ペーストは、以下の様に作製される。所定の活物質粉末を乾式粉碎機・湿式粉碎機を用いて全固体二次電池に好適な粒度にまで粉碎した後、プラネタリーミキサー、三本

50

ロールミル等の分散機にて有機バインダー、溶剤中に分散する。有機バインダー中への活物質分散を良好にする目的で、適宜、カップリング剤、分散剤を添加してもかまわない。

本発明に適応される分散方法は上記分散方法に限定されるものではなく、ペースト中に活物質の凝集が認められず、固体電解質シートへの印刷の妨げとならない高分散が実現されるものであれば良い。又、本発明に用いられるペーストは印刷性を良好にするために、適宜溶剤を加え粘度を調整することが好ましい。更に、必要とする電池性能に合わせて更に助導電材料、レオロジー調整剤等を適宜添加しても良い。

【 0 0 2 1 】

（活物質混合集電電極ペースト作製工程）

活物質混合集電電極ペーストは、以下の様に作製される。所定の活物質粉末を乾式粉碎機・湿式粉碎機を用いて全固体二次電池に好適な粒度にまで粉碎した後、集電電極となる金属粉末とを混合し、プラネタリーミキサー、三本ロールミル等の分散機にて有機バインダー、溶剤中に分散する。有機バインダー中への活物質分散を良好にする目的で、適宜、カップリング剤、分散剤を添加してもかまわない。本発明に適応される分散方法は上記分散方法に限定されるものではなく、ペースト中に活物質の凝集が認められず、固体電解質シートへの印刷の妨げとならない高分散が実現されるものであれば良い。又、本発明に用いられるペーストは印刷性を良好にするために、適宜溶剤を加え粘度を調整することが好ましい。更に、必要とする電池性能に合わせて更に助導電材料、レオロジー調整剤等を適宜添加しても良い。

10

【 0 0 2 2 】

（無機固体電解質シート作製工程）

無機固体電解質薄層シートは、以下の様に作製される。無機固体電解質粉末を乾式粉碎機・湿式粉碎機を用いて全固体二次電池に好適な粒度にまで粉碎した後、更に、有機バインダー、溶剤と混合し、ポットミル、ビーズミル等の湿式粉碎機にて分散し無機固体電解質スリップを得る。得られた無機固体電解質スリップは、ドクターブレード法等によりペットフィルム等の基材上に薄く塗布した後、乾燥することにより溶剤を蒸発させ基材上に無機固体電解質薄層シートを得ることができる。有機バインダー中への無機固体電解質粉末の分散を良好にする目的で、適宜、カップリング剤、分散剤を添加してもかまわない。

20

又、本発明に適応される分散方法は上記分散方法に限定されるものではなく、無機固体電解質シート中、及び表面に無機固体電解質粉末の凝集が認められず、固体電解質シートへの印刷の妨げとならない高分散が実現されるものであれば良い。

30

【 0 0 2 3 】

（無機固体電解質への活物質ペースト、活物質混合電極ペースト印刷工程）

このようにして得られた無機固体電解質シート上に活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、更に活物質ペーストを重ねて印刷した後、乾燥することで活物質印刷無機固体電解質シートを得る。無機固体電解質シートへの活物質ペーストの印刷は、ペーストの塗布毎に乾燥を行なっても、活物質ペースト、活物質混合ペースト、活物質ペーストの三層を印刷して後でもかまわない。印刷方法としては、スクリーン印刷、インクジェット印刷等が挙げられるが、スクリーン印刷による場合は、前者の印刷・乾燥工程によるほうが好ましく、インクジェット印刷による場合は後者の印刷・乾燥工程によるほうが好ましい。後者の印刷・乾燥工程による場合、無機固体電解質へ活物質ペーストを印刷後、乾燥工程を経ずに活物質混合集電電極ペーストが印刷されることから、活物質ペースト印刷界面と活物質混合集電電極ペースト印刷界面と接合をより良好に形成することができる。

40

【 0 0 2 4 】

（電池端面の処理について）

活物質ペースト印刷端面及び活物質混合集電電極ペースト印刷端面、又は活物質混合集電電極ペースト印刷端面は、無機固体電解質シートのいずれかの端面にまで延出するように印刷される。或いは、活物質、活物質混合集電体ペーストを積層印刷した無機固体電解質シートを基材から剥離し、このシート同士を更に積層・プレスし、得られた積層体を切断することにより所定の端面を得ることができる。

50

【 0 0 2 5 】

(積層体焼成工程)

得られた積層体は焼成を行なうことで、目的の無極性リチウムイオン二次電池とすることができる。焼成条件は、活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、無機固体電解質スリップに含まれる有機バインダー、溶剤、カップリング剤、及び分散剤の種類、活物質ペーストに含まれる活物質種、活物質混合集電電極ペーストに使用される金属種によって適宜選択される。焼成過程における有機物の未分解は、焼成後の積層体の剥離の原因になるとともに残存カーボンによる電池内部ショートの一因となる虞がある。特に酸素を含まない雰囲気下で焼成を行なう場合、電池内の残存カーボンを最小限とするため、更に水蒸気を導入して焼成し有機物の酸化を促すことが好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

(融剤の添加)

積層体を構成する各層の活物質、集電体金属、無機固体電解質の焼結挙動を一致させる、又は低温での焼結を可能とするために、活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、無機固体電解質スリップには焼結を促す融剤が添加されていても良い。融剤の添加方法は、活物質粉末又は、無機固体電解質を原料粉末から合成する際に予め添加する方法、合成された活物質、無機固体電解質を有機バインダー、溶剤等に分散する工程に添加する方法のいずれでもかまわない。

【 0 0 2 7 】

(端子電極の作製工程)

積層体グリーンを焼成することによって得られた全固体二次電池の、電極端面には熱硬化型導電ペーストを塗布・硬化により形成する方法、焼付型金属含有ペーストを塗布し焼成により焼結させる方法、メッキにより形成する方法、メッキ後はんだ付着により形成する方法、はんだペースト塗布後、加熱する方法等が挙げられるが、最も簡便な方法としては、熱硬化型導電ペーストを塗布・硬化する方法が好適である。

20

【 0 0 2 8 】

(類似の先行技術との相違点)

特許文献 2 には、活物質、固体電解質の全てにポリアニオン含む物質を用いた全固体電池が記載されている。特許文献 2 の請求項だけから判断すると、正極活物質と負極活物質が同一であるという組み合わせが存在するが、特許文献 2 に記載された電池は、電池の高出力化、長寿命化、安全性向上、コスト低減を目的としたもので、電池の無極性を目的としたものではない。実際に、特許文献 2 の実施例においても、正極と負極に異なる活物質を用いた電池、すなわち、無極性電池として用いることができない電池が記載されている。従って、特許文献 2 の記載から本発明に係る無極性を目的として正極と負極に同一の活物質を用いたリチウムイオン二次電池を考案することは容易ではない。

30

さらに、特許文献 2 に記載された活物質材料であるポリアニオンを含む化合物は、ポリアニオンを形成する SiO_4 、 PO_4 、 SO_4 、 MoO_4 、 BO_4 、 BO_3 中の Si 、 P 、 S 、 Mo 、 B と酸素との結合力が強いため、その結合に無機化合物中の電子が束縛され、その電子伝導性が本発明のリチウムイオン二次電池として活物質として用いられるポリアニオンを含まない LiMn_2O_4 の様なスピネル化合物、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ の様な層状化合物に比べて低く電池の内部抵抗を大きくするという問題がある。更には、特許文献 2 に記載された活物質材料である LiCoPO_4 、 LiFePO_4 は構造内のリチウム拡散パスは一次元拡散であり、リチウム拡散方向を電位勾配に対して設計する必要があるのに対して、本発明で用いられる活物質材料であるスピネル構造を持つ LiMn_2O_4 はリチウムイオンが三次元拡散構造を持つため、これら Li 拡散方向に留意する必要はない。そのため本発明のリチウムイオン二次電池は、電池の構造設計の自由度が高く、製造工程も簡略化可能である点で優れている。

40

特許文献 3 には、液体電解質を用い、両極に同一の活物質を用いた湿式電池が示されている。両極に同一活物質を用いることによって、作製時の活物質間電位差を 0 とすることで電解液の電気分解を避け、電解液に分解によって生じるガスによる破裂、発火の危険性

50

を低減する工夫がなされている。特許文献 3 に記載された電池も、電池の保存安定性を目的としたものであって、電池の無極性を目的としたものではなく、高性能の無極性電池に適した活物質材料の記載もない。特許文献 3 に記載された活物質も、特許文献 2 と同様に、ポリアニオンを含む化合物であるが、上記したように、この物質は、低い電子伝導性、限定された方向のリチウム拡散性という点で、本発明に係る活物質と比較して劣っており、高性能の電池の製造には適していない。特許文献 3 の実施例では、正負極の構造が非対称の直径十数 mm のコイン型電池が記載されており、特許文献 3 の記載からも、本発明に係る無極性を目的として正極と負極に同一の活物質を用いたリチウムイオン二次電池を考案することは容易ではない。

特許文献 4 には、電池の両極の活物質が Li_2FeS_2 を含む無極性のリチウムイオン二次電池が開示されている。特許文献 4 に記載された活物質である Li_2FeS_2 もリチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持つ物質であるが、本発明に係る活物質であるスピネル構造を持ち多価変化する遷移金属を含む複合酸化物と異なり、電池の材料として問題点の多い物質である。例えば、 Li_2FeS_2 は、特許文献 4 の段落 [0 0 3 6] に記載されるように、材料の反応性が高いため、大気中での合成を行うことができず、真空加熱により合成している。従って、製造装置として真空装置を用いる必要があり、製造コストが高くなる。同様に、積層一括焼成を大気中で行うこともできない。また、 Li_2FeS_2 は、硫化物であるため、大気中の水分と反応して硫化水素を発生する。そのため、特許文献 4 の図 1 に示すように電池の周りに外缶を設けて封止する必要がある。電池の小型化が困難である。また、特許文献 4 の段落 [0 0 5 1] に記載されるように、電池の出力特性が低いために、使用可能な用途が限定される。これに対し、本発明に係る活物質であるスピネル構造を持ち多価変化する遷移金属を含む複合酸化物は、活物質の合成や電池の積層一括焼成を大気中に行うことが可能で、製造コストが低い。また、既存の積層セラミックコンデンサなどの製造工程を使用して電池を製造することが可能である。さらに、電池の出力電圧も、例えば、 LiMn_2O_4 を用いた場合に約 1 . 2 V と、十分高い出力電圧を得ることが可能で広い応用分野に使用することが可能である。

【 0 0 2 9 】

(電源以外の応用)

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、電源以外の応用に用いることが可能である。その背景として、電子機器の小型軽量化に伴う配線幅の微細化による電源配線抵抗の増加の問題が挙げられる。例えば、ノートパソコンにおける CPU の消費電力が増加すると、電源配線抵抗が高い場合は、CPU に供給される電源電圧が最低駆動電圧を下回り、信号処理エラーや機能停止などの問題が生じるおそれがある。そのため、AC / DC コンバータや DC / DC コンバータなどの電力供給装置と CPU などの負荷装置の間に平滑用コンデンサからなる蓄電素子を配置され、電源ラインのリップルを抑制し、一時的な電源電圧低下に対しても負荷装置に一定の電力を供給する配慮がなされている。しかし、アルミニウム電解コンデンサやタンタル電解コンデンサ等の蓄電素子は、蓄電原理が誘電体の分極によるものであるため、蓄電密度が小さいという欠点がある。また、これらの蓄電素子は電解液を使用しているために、基板上の部品の近くにはんだリフローによって実装することが困難である。

これに対し、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、基板上の部品 (負荷装置) の近傍に実装することが可能である。特に、本発明に係るリチウムイオン二次電池を消費電力の大きい部品の至近箇所に実装して蓄電素子として用いる場合、蓄電装置としての機能を最大限に発揮することが可能である。さらに、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、極めて小型の無極性電池であるため実装基板への取り付けが容易である。とりわけ、無機固体電解質を使用したものは耐熱性が高くはんだリフローによる実装が可能である。また、リチウムイオン二次電池は、蓄電原理がリチウムイオンの電極間移動であるため蓄電密度が大きい。そのため、係る無極性リチウムイオン二次電池を蓄電素子として用いることにより、優れた平滑用コンデンサ及び / 又はバックアップ電源として機能させ、安定した電力を負荷装置に供給することが可能になる。回路設計、実装基板設計の自由度の向上や

、部品点数の削減等の効果も得られる。

【実施例】

【0030】

（実施例1）

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、部表示は、断りのない限り、重量部である。

（活物質の作製）

活物質として、以下の方法で作製した LiMn_2O_4 を用いた。

Li_2CO_3 と MnCO_3 とを出発材料とし、これらを物質量比1：4となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥した。得られた粉体を800で2時間、空气中で仮焼した。仮焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥して活物質粉末を得た。この粉体の平均粒径は $0.30\mu\text{m}$ であった。作製した粉体の組成が LiMn_2O_4 であることは、X線回折装置を使用して確認した。

10

（活物質ペーストの作製）

活物質ペーストは、この活物質粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して活物質ペーストを作製した。

（無機固体電解質シートの作製）

無機固体電解質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた。

20

Li_2CO_3 と SiO_2 と市販の Li_3PO_4 を出発材料として、これらを物質量比2：1：1となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥した。得られた粉体を950で2時間、空气中で仮焼した。仮焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥してイオン伝導性無機物質の粉末を得た。この粉体の平均粒径は $0.49\mu\text{m}$ であった。作製した粉体の組成が $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ であることは、X線回折装置を使用して確認した。

次いで、この粉末100部に、エタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合し、その後ポリビニルブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合してイオン伝導性無機物質ペーストを調整した。このイオン伝導性無機物質ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ $9\mu\text{m}$ のイオン伝導性無機物質シートを得た。

30

（活物質混合集電体ペーストの作製）

集電体として重量比70/30のAg/Pd90部と LiMn_2O_4 10部とを混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体ペーストを作製した。ここで重量比70/30のAg/Pdは、Ag粉末（平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）及びPd粉末（平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ ）を混合したものを使用した。

（端子電極ペーストの作製）

40

銀微粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを三本ロールで混練・分散し、熱硬化型の導電ペーストを作製した。

【0031】

これらのペーストを用いて、以下のようにして全固体二次電池を作製した。

（活物質ユニットの作製）

上記のイオン伝導性無機物質シート上に、スクリーン印刷により厚さ $7\mu\text{m}$ で活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した活物質ペーストを80～100で5～10分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\mu\text{m}$ で活物質混合集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80～100で5～10分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ $7\mu\text{m}$ で活物質ペーストを再度印刷した。印刷した活物質ペ

50

ーストを 80 ~ 100 で 5 ~ 10 分間乾燥し、次いで PET フィルムを剥離した。このようにして、無機固体電解質シート上に、活物質ペースト、活物質混合集電体ペースト、活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された活物質ユニットのシートを得た。

(積層体の作製)

活物質ユニット二枚を、無機固体電解質を介するようにして積み重ねた。このとき、一枚目の活物質ユニットの活物質混合集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、二枚目の活物質ユニットの活物質混合集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。この積み重ねられたユニットの両面に厚さ 500 ミクロンとなるように無機固体電解質シートを重ね、その後、これを温度 80 で圧力 1000 kgf / cm² [98 MPa] で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを一括焼成して積層体を得た。一括焼成は、空气中で昇温速度 200 / 時間で 1000 まで昇温して、その温度に 2 時間保持し、焼成後は自然冷却した。

10

一括焼成後の電池外観サイズは、3 . 7 mm × 3 . 2 mm × 0 . 35 mm であった。

(端子電極形成工程)

積層体の端面に端子電極ペーストを塗布し、150、30 分の熱硬化を行い一対の端子電極を形成して、全固体型リチウムイオン二次電池を得た。

【 0032 】

(実施例 2)

活物質ユニットのシートの作製を、無機固体電解質シート上に活物質混合集電体ペーストのみを塗布乾燥し活物質ユニットとして用いた点以外は実施例 1 と同様の製造プロセスで全固体二次電池を作製した。作製した電池の活物質混合集電電極の厚みは 7 μm であった。

20

一括焼成後の電池外観サイズは、3 . 7 mm × 3 . 2 mm × 0 . 35 mm であった。

【 0033 】

(電池特性の評価)

それぞれの端子電極にリード線を取り付け、繰り返し充放電試験を行った。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも 0 . 1 μA、充電時及び放電時の打ち切り電圧をそれぞれ 4 . 5 V、0 . 5 V とし、充放電時間 300 分以内とした。その結果を図 7 に示す。この結果から、作製した本発明に係る無極性のリチウムイオン二次電池は、実施例 1、実施例 2 のいずれにおいても電池動作することが確認された。更に図 6 には、実施例 1、実施例 2 で作製した無極性電池のサイクル特性を示す。この図より、実施例 1、実施例 2 のいずれの場合においても繰り返し充放電可能な二次電池となりうることを確認されたが、実施例 1 の場合は繰り返しの充放電によって放電容量が増加する傾向にあるのに対し、実施例 2 ではほぼ 10 サイクル以後の充放電では放電容量は一定となった。この原因については明確にはなっていないが、同一構造の無極性電池であっても焼成条件が異なると生じることから、一括焼成時の接合界面の状態に相違があることが一因であると推察される。

30

【 0034 】

(無極性動作の確認)

図 8 は、実施例 1 の電池について、無極性であることを確認するため、0 V から充電を開始し充電電圧が 4 V に到達後、0 V まで放電し - 4 V に達するまで逆充電を行い、更に 0 V まで逆放電した場合の充放電曲線である。この図より充電 - 放電 - 逆充電 - 逆放電を順に繰り返すことが可能であることがわかる。このことから本発明の全固体電池は極性を持たず充放電可能なことがわかる。

40

【 0035 】

(実施例 3)

本願発明者等が無極性電池の活物質として利用可能であることを見出した活物質材料は、全固体型二次電池に限らず、湿式の二次電池に用いても利用可能であり、優れた電池特性を示すことがわかった。以下に、湿式電池の製造方法と評価方法、評価結果について述べる。

前記活物質とケッチェンブラック、ポリフッ化ビニリデンフロリドとを 70 : 25 : 5

50

の重量比率で混合し更にN - メチルピロリドンを加え活物質スリップとした後、ステンレス箔上にドクターブレードを用いて均一に塗工し乾燥させた。活物質塗布ステンレスシートを14mmφのポンチで打ち抜いたもの(以下、「円板シート電極」と称する。)を120、24時間の真空脱気乾燥を行い、露点-65以下のグローブボックス中にて重量を精秤した。又、ステンレスシートのみを14mmφにポンチ抜きしたステンレス箔円板シートを別途精秤し、先の円板シート電極の精秤値との差より円板シート電極に塗布されている活物質重量を正確に算出した。こうして得られた円板シート電極を両極に、多孔質ポリプロピレンセパレータ、不織布製電解質保持シート、リチウムイオンが溶解された有機電解質(EC:DEC=1:1volの有機溶剤にLiPF₆が1mol/Lで溶解したもの)からなる湿式電池を作製した。

10

作製した電池の充放電レートを0.1Cで充放電試験を行い、充放電容量を測定した。

図5は、実施例3で作製した無極性湿式電池の充放電曲線である。有機電解液を用いた湿式電池においても両極に同一のスピネル構造を有するLiMn₂O₄を使用しているため極性の区別はなく、充放電測定装置によって貴の電圧を印加されたLiMn₂O₄は、リチウムデインターカレーション反応を、卑の電圧を印加されたLiMn₂O₄はインターカレーション反応を起こし電池動作することは実施例1、実施例2と同様である。

従来の正極と負極に異なる活物質を用いた液体電解質のリチウムイオン二次電池は、逆充電により発熱、破壊などの危険があった。しかし、液体電解質を用いた場合であっても、本発明による正極と負極に同一の活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、正負両極の活物質や集電体が電解質を挟んで対称となるような材料から構成されるため、逆充電による危険が生じないことが確認された。

20

【産業上の利用可能性】

【0036】

以上詳述したように、本発明は、リチウムイオン二次電池の製造工程、実装工程の簡略化を可能にするものであり、エレクトロニクス分野で大きく寄与する。

【符号の説明】

【0037】

- 1、3 第一の電極層における活物質層
- 2 第一の電極層における活物質と集電体の混合層
- 4 電解質領域
- 5 第二の端子電極
- 6 第一の端子電極
- 7、9 第二の電極層における活物質層
- 8 第二の電極層における活物質と集電体の混合層
- 21、30、37、44 電解質領域
- 22、27、29 第一の電極層における活物質層
- 23、33、35 第二の電極層における活物質層
- 24、31、39、48 第二の端子電極
- 25、32、40、49 第一の端子電極
- 28、34、42、46 集電体層
- 36 第一の電極層における活物質と集電体の混合層
- 38 第二の電極層における活物質と集電体の混合層
- 41、43 第一の電極層における活物質と固体電解質の混合層
- 45、47 第二の電極層における活物質と固体電解質の混合層
- 61、65、69 集電体層
- 62、64、66、68 活物質層
- 63、67 電解質領域
- 70、78、86 集電体層
- 71、77、79、85 活物質と集電体の混合層
- 72、76、80、84 活物質層

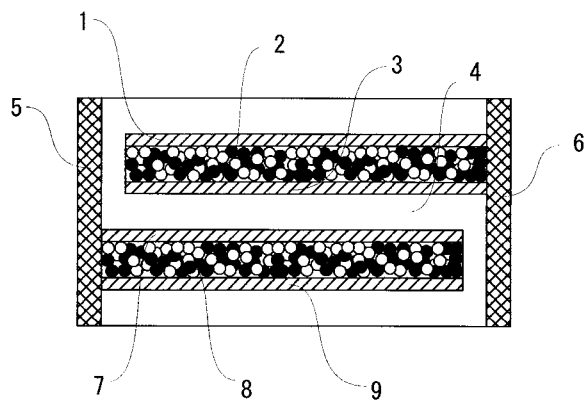
30

40

50

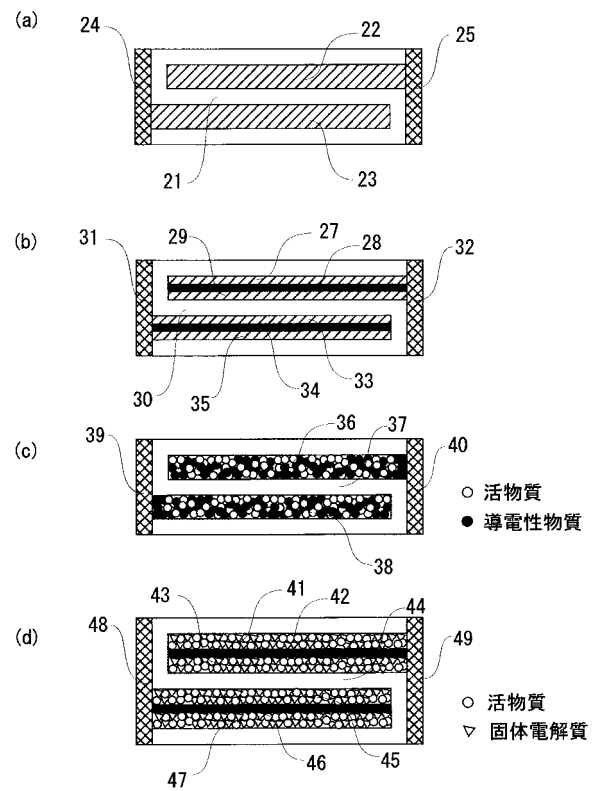
- 7 3、7 5、8 1、8 3 活物質と固体電解質の混合層
 7 4、8 2 電解質領域
 1 0 1 正極層
 1 0 2 固体電解質層
 1 0 3 負極層
 1 0 4、1 0 5 端子電極

【図 1】

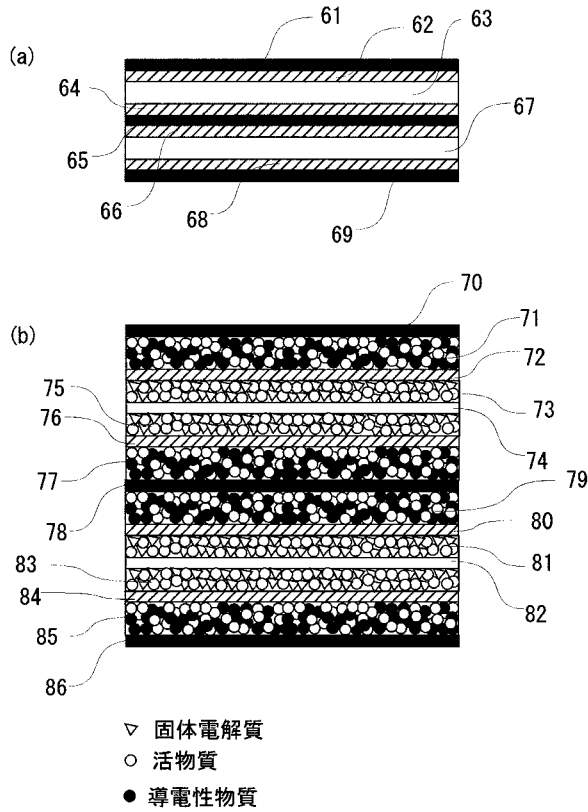


- 活物質
 ● 導電性物質

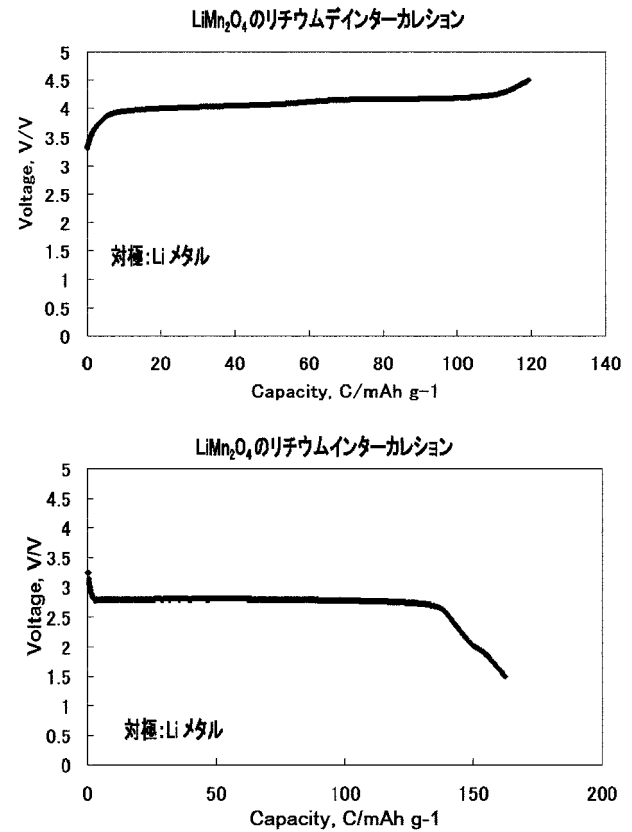
【図 2】



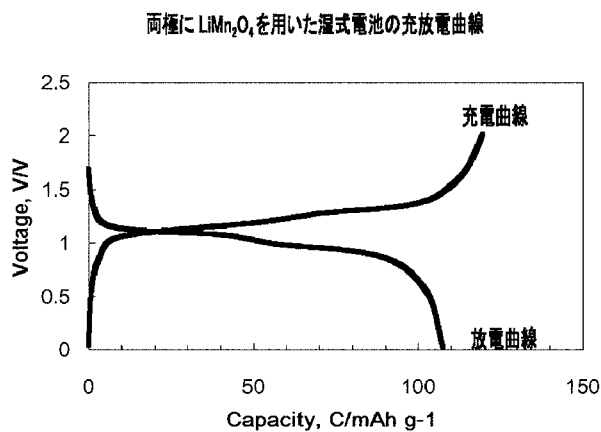
【図3】



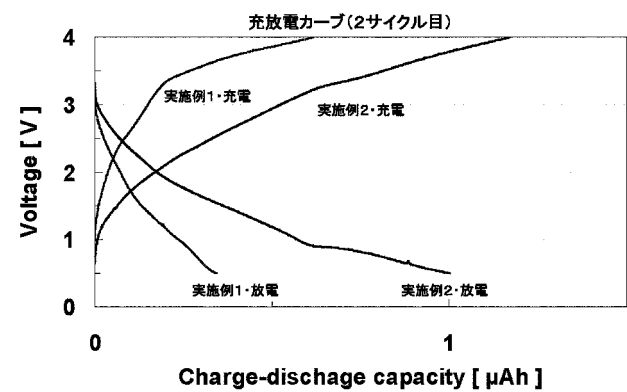
【図4】



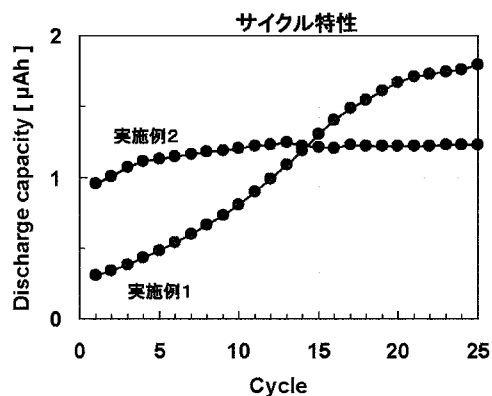
【図5】



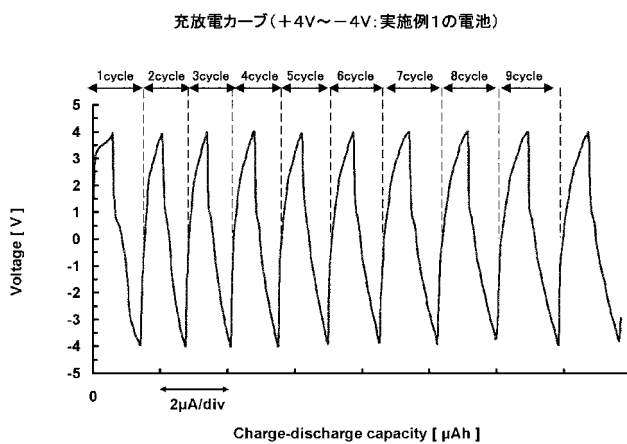
【図7】



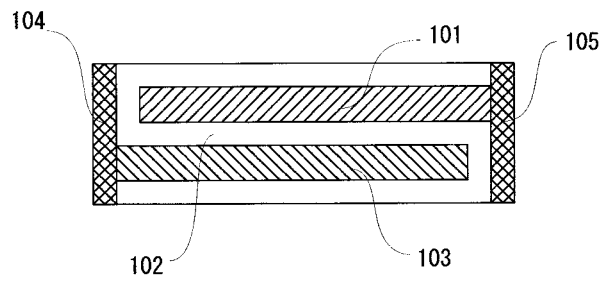
【図6】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H 0 1 M 4/485 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/48 1 0 2	
<i>H 0 1 M 2/22 (2006.01)</i>	H 0 1 M 2/22 E	

F ターム(参考) 5H050 AA19 BA17 CA07 CA09 CB03 EA10 EA24 EA27 FA02 GA02
HA02