

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4782856号  
(P4782856)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日 (2011.7.15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/50 1 O 2

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/52 1 O 2

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 C

H O 1 M 4/1391 (2010.01)

H O 1 M 4/02 1 O 9

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 O 7

請求項の数 13 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-89420 (P2009-89420)  
 (22) 出願日 平成21年4月1日 (2009.4.1)  
 (65) 公開番号 特開2010-244727 (P2010-244727A)  
 (43) 公開日 平成22年10月28日 (2010.10.28)  
 審査請求日 平成22年10月4日 (2010.10.4)

(出願人による申告) 平成19年度から平成20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

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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 佐藤 洋  
 新潟県新潟市藤塚浜3558-8 株式  
 会社アイオムテクノロジー内  
 (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

審査官 山下 裕久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料とその製造方法、及び、リチウムイオン二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

金属源化合物から熱分解及び／又は還元により生成した金属が活物質上に析出したリチウムイオン二次電池用の電極材料であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料。

## 【請求項2】

前記金属源化合物から不活性ガス雰囲気中で熱分解及び／又は還元により前記金属を前記活物質上に析出したことを特徴とする請求項1記載の電極材料。

## 【請求項3】

前記活物質と前記金属が酸化物を介在せずに接触する状態で、前記金属が前記活物質上に析出したことを特徴とする請求項1又は2のいずれか1項記載の電極材料。

## 【請求項4】

前記金属が、ニッケル、銅、白金、パラジウム、銀、亜鉛、コバルト、バナジウム、タングステン、モリブデン、クロム、鉄のいずれか一つ又はそれらの混合物又は合金からなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電極材料。

## 【請求項5】

前記活物質が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であり、前記金属源化合物がギ酸金属であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電極材料。

## 【請求項6】

前記活物質が $\text{LiCoO}_2$ であり、前記金属源化合物がギ酸銅又はギ酸ニッケルであることを特

10

20

徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の電極材料。

【請求項 7】

少なくとも、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の電極材料とビヒクルを混合分散して形成された電池用活物質ペースト。

【請求項 8】

請求項 7 記載の電池用活物質ペーストを用いて形成された湿式又は全固体型のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

少なくとも、活物質と金属源化合物を混合分散し第一の粉体を製造する工程と、前記第一の粉体を熱分解することにより、前記金属源化合物から金属を生成し、前記金属が前記活物質上に析出した電極材料を製造する工程とからなる電極材料の製造方法であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料の製造方法。

10

【請求項 10】

少なくとも、活物質と金属源化合物を混合分散し第一の粉体を製造する工程と、前記第一の粉体を気相還元することにより、前記金属源化合物から金属を生成し、前記金属が前記活物質上に析出した電極材料を製造する工程とからなる電極材料の製造方法であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項 11】

20

少なくとも、活物質と金属源化合物を混合分散し第一の粉体を製造する工程と、前記第一の粉体を熱分解し第二の粉体を製造する工程と、前記第二の粉体を気相還元することにより、前記金属源化合物から金属を生成し、前記金属が前記活物質上に析出した電極材料を製造する工程とからなる電極材料の製造方法であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料の製造方法。

【請求項 12】

不活性ガス雰囲気中で前記熱分解及び／又は前記気相還元を行うことを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項記載の電極材料の製造方法。

【請求項 13】

30

前記金属が、ニッケル、銅、白金、パラジウム、銀、亜鉛、コバルト、バナジウム、タングステン、モリブデン、クロム、鉄のいずれか一つ又はそれらの混合物又は合金からなることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか 1 項記載の電極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料とその製造方法に関し、特に、リチウムイオン二次電池に用いて好適な電極材料とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

近年、環境に配慮した自動車として、ハイブリッドカーの開発が進んでいる。一方、非水系のリチウムイオン二次電池は、水の電気分解電圧を超える高い電圧が得られる、エネルギー密度が高いという特徴がある。このような特徴を持つことから、リチウムイオン二次電池のハイブリッドカーへの利用が検討されている。しかし、従来、リチウムイオン二次電池は、電極を構成する活物質の導電性が低いことから、内部抵抗が高いという欠点があった。リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減する試みとして、活物質にカーボン等の助導電材料を混合する方法が開示されている（特許文献 1）。しかしながら、ハイブリッドカーを電池で駆動するには、発進時のモーター駆動、停止時の回生エネルギーの回収、パワーツール始動時の高い入出力負荷に対応するため、極めて入出力特性が良好な、すなわち、内部抵抗の低い二次電池が求められている。従来のカーボンを助導電材とする電

50

池では、この要求に対応することができなかった。内部抵抗の高い二次電池に大きな入出力負荷をかけると、エネルギーの多くが電池の発熱に消費され、エネルギー効率が悪い。非水系の電池においては、発熱により内部圧力が上昇することから、エネルギー効率だけでなく安全性の面でも電池の内部抵抗を可能な限り低く抑える必要があった。

#### 【 0 0 0 3 】

特許文献 2 には、電極活物質の表面に粒径  $0.005\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の金属材料粒子をコーティングすることにより、活物質の導電性を確保する技術が開示されている。特許文献 2 には金属材料粒子としてチタンやアルミニウムを使用した実施例が記載されている。これらの金属微粒子は表面活性が極めて高く、急激な酸化による粉塵爆発のおそれがあり、微粒子の状態での取扱いが難しい。しかし、特許文献 2 には、金属材料粒子のコーティングの方法として「塗布」（段落[0024]）が挙げられているが、具体的な方法についての記載がない。例えば、前記した粉塵爆発を起こさずにいかに活性の高い金属微粒子を安全に取り扱うかについての記載がない。従って、特許文献 2 は、当業者が容易に再現できるほど十分な発明の開示がなされたとは言えない。また、特許文献 2 に記載されたコーティングの方法は、化学反応を伴わない物理的な方法で金属粒子を活物質上に付着させるものである。そのため、これらの金属微粒子の表面は通常薄い酸化膜の層から形成されている。特許文献 2 に例示された金属粒子であるチタンやアルミニウムの酸化膜は、元素の性質上、化学薬品や水素等のガスを用いた還元により金属とすることが難しく、通常半導体又は絶縁体である。そのため、特許文献 2 の方法で金属粒子を活物質上にコーティングしたとしても、実際は、金属同様の導電性を得ることは困難である。また、特許文献 2 には金属材料粒子のコーティングの方法として、常圧プラズマ等の方法も用いることができる（段落[0009]）と記載されている。しかし、段落[0011]に記載されているように、CVDやPVDを問題点のある従来法と記載していることから、前記常圧プラズマ等の方法がプラズマCVDであるとは考えにくく、具体的にプラズマをどのように用いる方法なのか不明である。

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開2008-112594号公報

【 特許文献 2 】 特開平11-250896号公報

【 特許文献 3 】 特開平11-297311号公報

【 特許文献 4 】 特開2003-192327号公報

【 特許文献 5 】 特開2006-261020号公報

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 5 】

本発明は、主にリチウムイオン二次電池の内部抵抗低減、入出力特性改善のため、導電性の高い電極材料を安全に製造する方法、及び、高導電性の電極材料の提供を目的とする。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 6 】

本発明（1）は、金属源化合物から熱分解及び／又は還元により生成した金属が活物質上に析出したりチウムイオン二次電池用の電極材料であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料である。

本発明（2）は、前記金属源化合物から不活性ガス雰囲気中で熱分解及び／又は還元により前記金属を前記活物質上に析出したことを特徴とする前記発明（1）の電極材料である。

本発明（3）は、前記活物質と前記金属が酸化物を介在せずに接触する状態で、前記金属が前記活物質上に析出したことを特徴とする前記発明（1）又は前記発明（2）の電極材料である。

本発明(4)は、前記金属が、ニッケル、銅、白金、パラジウム、銀、亜鉛、コバルト、バナジウム、タングステン、モリブデン、クロム、鉄のいずれか一つ又はそれらの混合物又は合金からなることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(3)のいずれか1項記載の電極材料である。

本発明(5)は、前記活物質が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であり、前記金属源化合物がギ酸金属であることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(4)の電極材料である。

本発明(6)は、前記活物質が $\text{LiCoO}_2$ であり、前記金属源化合物がギ酸銅又はギ酸ニッケルであることを特徴とする前記発明(1)乃至前記発明(3)の電極材料である。

本発明(7)は、少なくとも、前記発明(1)乃至前記発明(6)の電極材料とビヒクルを混合分散して形成された電池用活物質ペーストである。

本発明(8)は、前記発明(7)の電池用活物質ペーストを用いて形成された湿式又は全固体型のリチウムイオン二次電池である。

本発明(9)は、少なくとも、活物質と金属源化合物を混合分散し第一の粉体を製造する工程と、前記第一の粉体を熱分解することにより、前記金属源化合物から金属を生成し、前記金属が前記活物質上に析出した電極材料を製造する工程とからなる電極材料の製造方法であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料の製造方法である。

本発明(10)は、少なくとも、活物質と金属源化合物を混合分散し第一の粉体を製造する工程と、前記第一の粉体を気相還元することにより、前記金属源化合物から金属を生成し、前記金属が前記活物質上に析出した電極材料を製造する工程とからなる電極材料の製造方法であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料の製造方法である。

本発明(11)は、少なくとも、活物質と金属源化合物を混合分散し第一の粉体を製造する工程と、前記第一の粉体を熱分解し第二の粉体を製造する工程と、前記第二の粉体を気相還元することにより、前記金属源化合物から金属を生成し、前記金属が前記活物質上に析出した電極材料を製造する工程とからなる電極材料の製造方法であり、前記金属源化合物がギ酸金属、酢酸金属のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質であることを特徴とする電極材料の製造方法である。

本発明(12)は、不活性ガス雰囲気中で前記熱分解及び/又は前記気相還元を行うことを特徴とする前記発明(9)乃至前記発明(11)の電極材料の製造方法である。

本発明(13)は、前記金属が、ニッケル、銅、白金、パラジウム、銀、亜鉛、コバルト、バナジウム、タングステン、モリブデン、クロム、鉄のいずれか一つ又はそれらの混合物又は合金からなることを特徴とする前記発明(9)乃至前記発明(12)の電極材料の製造方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明(1)～(6)によれば、導電性の高いリチウムイオン二次電池用電極材料の製造が可能である。

本発明(7)、(8)によれば、導電性の高い電極材料を用いることにより、内部抵抗の低い入出力特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造が可能である。

本発明(9)～(13)によれば、作業安全性が高く低コストの製造プロセスによる導電性の高いリチウムイオン二次電池用電極材料の製造が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の金属粒子析出方法の好ましい実施形態を説明するための工程順断面図である。

【図2】活物質上にニッケル粒子を析出した試料のXRD測定データである。

【図3】活物質上に銅粒子を析出した試料のXRD測定データである。

【図4】従来の金属材料粒子を有する活物質の模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 9 】

以下、本発明の最良形態について説明する。

本願発明者等は、特許文献 2 に記載された方法で金属粒子を活物質表面にコーティングしても導電性改善に顕著な効果が得られない原因を調査した。その結果、物理的な方法で金属粒子をコーティングすると、例えば大気中の酸素との反応で金属酸化物が形成され、活物質と金属粒子が導電性の低い金属酸化物を介して接触することになるためであることを見出した。この知見をふまえて、本願発明者等は、鋭意検討を行った結果、活物質と金属源化合物を混合分散した後、分解又は還元により金属源化合物から活物質表面に金属粒子を析出する化学的方法により、酸化物を形成せずに、導電性の高い電極材料を製造可能なことを見出した。

10

酸化物が形成されないことに加えて、本発明の電極材料の製造方法は、以下の項目 ( 2 ) ~ ( 5 ) の点において優れた特長を持つ有用な製造方法である。

- ( 1 ) 酸化物などの導電性の低い生成物が形成されない。
- ( 2 ) 金属粒子を析出する反応で活物質が分解、或いは、変質することがない。
- ( 3 ) 毒性や爆発性などの危険性の高い生成物が形成されない。
- ( 4 ) 特別な高温処理、真空装置の使用など高コストプロセスを使用せず、製造コストが安い。
- ( 5 ) 金属粒子を析出する反応で金属又は活物質が凝集せず、適切な分散混合状態を維持する。

本発明の電極材料の製造方法では、前記金属源化合物として、有機金属化合物、有機金属錯体、炭酸根を含む金属化合物、金属水酸化物又は金属過酸化水酸化物のいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる物質を用いるのが好ましい。前記分解又は還元の方法としては、熱分解、気相還元、液相還元のうちいずれか一つ又はそれらの組み合わせからなる方法を用いるのが好ましい。本願発明者等は、これらの材料を用い、これらの方法で処理することにより、活物質表面に金属微粒子を効率よく析出させることができ、その結果、活物質への電子供与、活物質からの電子放出をスムーズにし、こうして得た活物質により構成されるリチウムイオン二次電池の入出力特性が改善され得ることを見出し、本発明を完成するに至った。従来技術に見られるような、活物質に対してカーボンのような補助導電粉末を混合・接触させる、或いは、金属粒子をコーティングする方法では活物質と補助導電粉末は点接触によってのみしか導電性が確保できないのに対し、本発明によれば化学的析出方法によって活物質表面上に金属粒子の析出を行うので、活物質と金属粒子の接触面積が増え、より高い導電性が実現される。

20

30

## 【 0 0 1 0 】

本発明の電極材料の製造方法として、好ましい実施形態としては、以下の方法を挙げることができる。図 1 は、本発明の金属粒子析出方法の好ましい実施形態を説明するための工程順断面図である。

( 1 ) 活物質粉末 3 と金属源化合物 4 とを (a) 乾式又は (b) 湿式にて混合分散し、得られた粉末を、金属源化合物 4 の熱分解温度以上の温度で加熱、解砕を行うことにより所定の粉末を得る方法。

( 2 ) 活物質粉末 3 と金属源化合物 4 とを (a) 乾式又は (b) 湿式にて混合分散し、得られた粉末を、金属源化合物 4 の熱分解温度以上の温度で加熱、解砕後、更に、金属酸化物 6 が形成される場合は、液相還元を行い所定の粉末を得る方法。

40

( 3 ) 活物質粉末 3 と金属源化合物 4 とを (a) 乾式又は (b) 湿式にて混合分散し、得られた粉末を、金属源化合物 4 の熱分解温度以上の温度で加熱、解砕後、更に、金属酸化物 6 が形成される場合は、気相還元を行い所定の粉末を得る方法。

( 4 ) 活物質粉末 3 と金属源化合物 4 とを (a) 乾式又は (b) 湿式にて混合分散し、得られた粉末を液相還元し所定の粉末を得る方法。

( 5 ) 活物質粉末 3 と金属源化合物 4 とを (a) 乾式又は (b) 湿式にて混合分散し、得られた粉末を気相還元し所定の粉末を得る方法。

## 【 0 0 1 1 】

50

(金属源化合物材料)

本発明の電極材料を構成する金属は、カーボン粒子の電子伝導性と比較してより高い金属元素を用いるのが好ましい。係る金属を析出する金属源化合物は、有機金属化合物を用いるのが好ましい。具体的には、例えば、酢酸銀、酢酸銅、蟻酸銅、酢酸ニッケル、酢酸銅、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸鉄等の有機酸金属化合物や、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)金属錯体、アセチルアセトナート錯体、金属石炭酸等が挙げられる。

また、前記金属源化合物は、有機金属化合物の代わりに炭酸根を含む金属化合物、金属水酸化物、金属過酸化水酸化物を用いることもできる。具体的には、炭酸銀、塩基性炭酸ニッケル、塩基性炭酸銅等が挙げられる。金属炭酸塩・有機金属錯体、塩基性金属化合物は熱分解や還元の際に発生するガスが、水、酸素、炭酸ガス等の毒性のないガスであり、本発明の実施にあたって取扱作業の安全性の点で好適である。

10

また、前記金属源化合物は、一種類以上の金属化合物を混合して用いてもよい。例えば、活物質と酢酸ニッケル、酢酸銅とを適宜混合分散し還元雰囲気、イナータガス雰囲気にて熱分解した場合、活物質表面にニッケルと銅の金属を同時に析出することができ、合金の形成も可能である。析出させる複数種の金属の使用割合と熱分解温度をコントロールすることによって析出する金属種の結晶子径、粒子径、電子伝導性、電池特性に自由度を持たせる電池設計が可能となる。

析出する金属としては、ニッケル、銅、白金、パラジウム、銀、亜鉛、コバルト、バナジウム、タングステン、モリブデン、クロム、鉄のいずれか一つ又はそれらの混合物又は合金からなる金属を用いるのが好ましい。

20

【0012】

金属源となる有機金属化合物としては、分子量が小さい物質を用いるのが好ましい。例えば、より好ましい有機金属化合物の順番は、ギ酸金属>酢酸金属>シュウ酸金属>金属石炭酸である。その理由は、金属に結合する有機物の分子量が小さいと分解温度が低く、1. 製造プロセスのエネルギーコストを低く抑えることが可能である、2. 単位重量当たりの金属含有量が多くなる、3. 活物質にサーマルダメージを与えない、4. 金属源化合物が熱分解の途中で活物質と反応を起こしにくいなどの利点がある。この知見を得るに至った実験内容を以下に示す。

(1) 最初に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とシュウ酸鉄を混合し、還元ガスにて500 で熱分解、金属析出をおこなったところ、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  自体が還元されて構造が壊れるとともに、シュウ酸鉄が酸化鉄のまま残り、XRD(X線回折構造解析)により鉄とリチウム複合酸化物と見られるピークが現れた。

30

(2) 次に、ギ酸銅と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を組み合わせ、還元ガスにて処理したところ、XRDにて金属銅のピークが確認されるものの、やはり $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の構造変化が観測された。

(3)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の構造変化を抑えるために、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とギ酸銅の混合物を大気雰囲気中で熱分解を行ったところ、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が構造を保ったまま、酸化銅( $\text{CuO}$ )が生成した。その後、更に還元ガスで処理すると、金属銅が析出したが、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の構造が変化した。

(4)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とギ酸銅を混合し、窒素雰囲気下300 で処理を行ったところ、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と金属銅が生成した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の構造は変化しなかった。(この時のプロセス条件と評価データは、実施例1Bとして実施例に記載してある。)

40

以上のことから、次のことが言える。

(1) 還元ガス雰囲気で還元され構造変化しやすい活物質を用いる場合は、低温で熱分解するような金属源化合物(例えば、ギ酸金属)を用い、処理温度を低くするとともに、熱分解の雰囲気としては、還元ガスではなく、窒素ガスなどの不活性ガスを用いるのが好ましい。

(2) 処理温度で活物質と反応を起こさない金属源化合物を選択する。

【0013】

(活物質材料)

50

本発明の電極材料に好適に使用可能な活物質の材料は、リチウムイオンの放出・吸蔵能がある物質であれば特定の物質に限定されるものではなく、いずれの物質でも好適に用いることができる。これらの物質のうちリチウムイオンの放出、吸蔵が起こる電位が貴側にあるものが正極、前記電位が卑側にあるものが負極である。外部電力によって正極 - 負極の電位差以上の電圧が負極を基準として正極に印加された場合に、正極がリチウムイオンドナー、負極がリチウムイオンアクセプターとなることが電池機能を発現する条件である。本発明が適応可能な活物質の内、リチウムイオンドナーとしては、例えば、リチウムと一

種類以上の金属からなる複合酸化物、複合硫化物、複合窒化物、複合フッ化酸化物などが挙げられる。リチウムイオンアクセプターとしては、例えば、一

種類以上の金属からなる金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、リチウムと一

種類以上の金属からなる複合酸化物、複合窒化物、複合硫化物、硫化リン化合物、カーボン、金属合金が挙げられる。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCuO}_2$ 、 $\text{LiCoVO}_3$ 、 $\text{LiMnCoO}_4$ 、 $\text{LiMnCrO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{O}_u$  ( $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  は遷移金属であり、 $s$ 、 $t$ 、 $u$  は任意の正数)、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiPS}_3$ 、リチウム - アルミニウム合金、高黒鉛化ソフトカーボン、低黒鉛化ソフトカーボン、低温焼成炭素、ハードカーボン等が挙げられる。

#### 【0014】

(活物質と金属源化合物の好適な組み合わせ)

(活物質が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の場合)

活物質が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の場合は、上記したように活物質が構造変化しやすいので、分子量の小さい金属源化合物、例えば、ギ酸金属を用い、不活性ガス雰囲気で低温熱処理を行うのが好ましい。

(活物質が  $\text{LiCoO}_2$  の場合)

活物質が  $\text{LiCoO}_2$  の場合は、金属源化合物の金属種として  $\text{Cu}$  を用いることが可能である。 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Cu}$  が反応しにくいので、例えば、 $\text{LiCoO}_2$  とギ酸銅を混合し、熱分解を行っても、分解で生じた酸化銅や金属銅が  $\text{LiCoO}_2$  と不要な反応を起こしにくい。

また、金属種として  $\text{Ni}$  を用いることも可能である。 $\text{LiNiO}_2$  は正極活物質であるため、正極材料の合成の場合は、例えば、 $\text{LiCoO}_2$  とギ酸ニッケルを組み合わせ

て処理を行っても、生成される可能性のある  $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_2$  も正極活物質であるため、電池の特性を劣化させるおそれはない。

もちろん、金属種として  $\text{Co}$  を用いることは問題がない。析出金属  $\text{Co}$  と  $\text{LiCoO}_2$  内の  $\text{Co}$  との交換反応が仮に起こるとしても問題が生じるおそれはない。

(活物質が  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の場合)

還元ガス雰囲気

で熱処理しても容易に構造変化を生じない  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  は、金属源化合物として広範囲の物質を選択することが可能である。金属源化合物の金属種として、例えば、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$  などを

#### 【0015】

(製造方法の具体例)

(混合分散)

本発明に係る電極材料は、少なくとも、表面に金属粒子が析出した活物質からなる。係る電極材料は、通常、粉末状に加工した活物質と金属源化合物を原料とし、最初に乾式混合分散、湿式混合分散のいずれかの方法により、これらの原料を均一に分散させ混合する。また、初期原料は必ずしも粉末状に加工されておらず、バルク状、かたまり状であってもよい。その場合であっても、混合分散工程において原料が粉碎され粉末状に加工される。乾式混合分散は液体を用いずに混合分散を行う方法であり、例えば、振動ミル、遊星ボールミル、ポットミル等の装置を用いて加工することができる。

湿式混合分散は、原料となる粉末を液体と混ぜてスラリー化して加工する混合分散方法であり、例えば、ビーズミル等の装置を用いて加工することができる。ビーズミルは、粉碎

室と呼ばれる回転容器の中にビーズと呼ばれる粉碎メディアを充填した装置である。係る粉碎室に前記スラリーをポンプで送り込み、スラリーにビーズを衝突させることにより原料の微粉碎・分散を行う。最後に粉碎室の出口にある遠心分離器やスクリーンによりスラリーとビーズを分離する。

#### 【0016】

乾式混合分散、湿式混合分散のいずれの方法を用いるかは、用いる原料の種類に応じて最適な方法を用いればよい。乾式混合分散、湿式混合分散以外の方法を用いることも可能である。いずれの方法を用いる場合でも、活物質粉末を取り囲む金属源化合物濃度が最適な範囲となるように制御可能な方法を用いるのが好ましい。金属源化合物の濃度範囲は、電池の使用目的、活物質材料、金属源化合物材料に応じて、適宜、最適範囲を設定するのが好ましい。例えば、太陽電池を備えた、計算機や道路上の警告表示灯で用いる二次電池は、消費電力がほぼ一定しており、高出力特性の優先度が低い。そのため、例えば、電池容量等を優先して、活物質の量を増やした電池設計が行われる。それに対して、ハイブリッドカー用の二次電池では、出力特性が重視されるので、より金属源化合物の濃度が高い電池設計を行うことになる。

10

湿式電池の場合は、電極内の活物質と集電電極の間の電気抵抗を有効に低減できるように析出金属の最小濃度が設定され、かつ、電極内の活物質と電解質層とのリチウムイオン移動を阻止しない程度に析出金属の最大濃度を設定し、その範囲内に金属源化合物の濃度を設定するのが好ましい。

全固体電池の場合は、一括焼成後、析出金属が連続性を保ちながら集電電極につながり、かつ、活物質が連続性を保ちながら固体電解質層につながる必要があること、パーコレーション理論等を考慮して三次元で粒子が連続性を保持できる範囲として、金属源化合物の濃度を30～70 vol%とするのが好ましい。

20

#### 【0017】

(乾式混合分散で得られた粉体の処理方法)

活物質と金属源化合物との乾式混合分散で得られた粉体は、粉体のまま、もしくは成型体とし、大気中において金属源化合物の熱分解温度以上に加熱することで活物質表面に金属、又は金属酸化物を析出するのが好ましい。大気中で処理することにより製造コストの低減が可能である。

大気中で熱分解を行うことで金属酸化物を生じる場合は、不活性ガス雰囲気中で熱分解を行ってもよいし、大気中で熱分解を行った後に、液相還元、又は、気相還元を行って、金属酸化物を還元して金属を析出させてもよい。さらに、熱分解を行わずに、直接、混合分散で得られた粉体、又は、粉体から形成した成型体を液相還元又は気相還元して、金属粒子を析出させてもよい。

30

#### 【0018】

(湿式混合分散で得られた粉体の処理方法)

活物質と金属源化合物との湿式混合分散で得られたスラリーは、乾燥により溶媒を揮発させ乾燥物を解砕、粉末にした後、前記乾式混合分散の場合と同様の加熱処理及び還元処理によって金属粒子の析出を得ることができる。スラリー乾燥に使用される装置としてはスラードライヤー、スプレードライヤー、バンド乾燥機、パッチ乾燥機等が挙げられる。金属源化合物は高い分散性を維持したまま乾燥されることが望ましく、スプレードライヤーを用いるのが好ましい。また、乾燥工程が熱分解工程を兼ねていても良く、前記乾燥機による乾燥温度を金属源化合物の熱分解温度より高い温度とすることにより金属粒子の析出を得ることができる。

40

#### 【0019】

(気相還元の具体的方法)

水素など還元性のガス雰囲気中で熱処理を行うことにより気相還元を行うことができる。熱処理温度と時間は、処理する活物質と金属源化合物の材料等により適宜設定すればよい。

#### 【0020】

50



(融剤の添加)

活物質と金属源化合物を前記手法にて混合分散時に、活物質表面の流動性を促す目的で融剤を添加するのが好ましい。熱分解工程での活物質表面流動が促されることによって活物質と析出金属又は、析出金属酸化物との結合がより強固なものとなり、その結果、これら析出物と活物質との接触面積が大きくなり電子伝導性はより良好なものとなる。

【0021】

(熱分解温度)

活物質と金属源化合物との混合物から熱分解により金属、又は金属酸化物を析出する工程で適切な温度と加熱条件の決定は、金属源化合物の熱重量変化(TG)を測定することにより決定できる。活物質表面に析出した金属粒子、金属酸化物粒子が活物質表面上に均一に分散された状態で保持するためには、熱分解は可能な限り低温で行われることが好ましい。また、加熱上限温度については同様に、活物質の熱重量変化、示差熱(TG-DTA)及び昇温X線構造回折により決定することが可能である。活物質が構造変化を起こさず、活物質内のリチウム拡散抵抗が増大に至らない温度が熱分解温度の上限値となる。

【0022】

(電池用ペースト)

本発明で得られた金属析出活物質は、適当なビヒクル、分散剤等と混合分散してペースト化し、リチウムイオン二次電池用活物質ペーストを作製することができる。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。

【0023】

(湿式電池の製造)

以下に、湿式リチウムイオン二次電池の製造方法を説明する。上記方法で作製したペーストを集電電極箔に塗布し、活物質塗布箔を作製する。リチウムイオン放出・吸蔵電位の異なる二種類の活物質塗布箔を作製し、これらの活物質塗布箔同士の電子絶縁性を確保するためのセパレータ、活物質塗布箔表面に非水系電解液を保持するための不織布を配し、リチウムイオン二次電池を構成する。集電電極箔には主にアルミニウム箔、銅箔などの金属箔が使用できる。集電電極箔にはこれらの材料に限定されず、電池の充放電反応に伴い化学変化をきたさない金属箔であればいずれの金属材料でも使用することができる。又、非水系電解液および支持電解質は、いずれも公知のものを使うことができる。更には常温溶融塩(イオン性液体)を適宜用いても良い。

【0024】

(全固体電池の製造)

次に、全固体リチウムイオン二次電池の製造方法を説明する。リチウムイオン拡散可能な原子骨格構造を持つ微粉末、バインダー、分散剤、レオロジー調整剤からなる固体電解質スリップをドクターブレード法等により基材上に薄膜形成・乾燥した後、上記方法で作製したペーストを塗布・印刷し、更に乾燥することにより活物質塗布-固体電解質シートを得る。

リチウムイオン吸蔵・放出電位の異なる活物質二種について活物質-固体電解質シート前記のように作製した後、交互に積層し、一括焼成後、同一活物質同士を電氣的に接合することでリチウムイオン二次電池を構成する。一括焼成において活物質表面に析出していた金属微粒子は隣り合う活物質粒子の空隙を埋めるように溶解し、金属微粒子は点在する粒子状態から連続するマトリックス状態へと変化する。これにより、活物質中に理想的な電子導電経路が形成される。

また、固体電解質シートに塗布するペーストは、活物質と析出金属比率の異なるペースト数種を複数層にわたって塗布してもかまわない。活物質と析出金属比率の異なる層を作ることにより、より最適な金属マトリックス構造を形成することが可能となる。

前記全固体二次電池を一括焼成により作成する場合、活物質ペーストに使用された活物質表面に析出させた金属種によって焼成環境を選択することが好ましい。例えば、大気雰囲気下での加熱で容易に酸化される金属を用いた場合、一括焼成時での酸化を抑制するため窒素雰囲気、還元ガス雰囲気での焼成を行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 5 】

(類似の先行技術との相違点)

特許文献2では、無電解メッキ(段落[0012])、或いは、化学メッキ(段落[0026])を行うことにより、金属材料粒子を表面にコーティングした活物質のコーティング膜上にさらに金属被膜を形成する技術が開示されている。無電解メッキや化学メッキは、広義では液相還元的一种である。しかし、特許文献2には、通常前記金属被膜を直接活物質上に形成する場合は、被膜形成前に活物質をエッチングする必要がある、コーティング膜を形成すればエッチング工程が不要になると記載されている(段落[0012])。それに対し、本願発明による液相還元により活物質上に金属粒子を析出する場合は、エッチング処理が不要である。エッチング処理を活物質に対し行くと、活物質が変質するおそれがあり、高性能の電池を製造するには好ましくない。特許文献2において、無電解メッキ、化学メッキの具体的な方法について詳細な記載が無いため、相違点について明確な言及ができないが、本発明の電極材料の製造方法では、液相還元前の活物質のエッチングは不要であり、本願発明に係る液相還元と特許文献2に記載された無電解メッキ、化学メッキは異なる方法であると推定される。

10

さらに言えば、特許文献2に記載された金属粒子の塗布は、金属被膜形成前のエッチングの代わりに行う方法であるとの記載(段落[0012])もあるが、本発明に係る技術は活物質に対するメッキの前処理ではなく、その点においても、本発明と特許文献2に記載された技術は異なるものである。

特許文献3には、負極材料にリチウムイオンを挿入放出可能なケイ素粉末とケイ素に導電性を付与する導電性金属とからなる複合体を負極活物質として含む非水系二次電池が記載されている。特許文献3に記載された導電性金属は、ケイ素上に導電性金属を水系溶媒で還元析出させて得られると記載されている(段落[0010])。しかし、特許文献3に記載された液相還元の実施例では、硫酸銅を還元して銅を析出している。しかし、処理工程において、毒性のあるホルムアルデヒドを用いていること、銅が酸化しやすい物質であるため真空乾燥を行っていることから、安全性、製造コストの点で問題があり、この点で、本発明は、安全性が高く、製造コストが低く、特許文献3と比較して優れた技術である。

20

特許文献4には、酸化ケイ素と金属を加熱して混合ガスを発生し、冷却基体上で活物質粉末を析出し、金属元素ドーパ酸化ケイ素粉末からなる負極活物質を製造する技術が記載されている。好ましい加熱温度は1100~1600 であるとしている。特許文献4に記載された技術は、金属を気化して活物質上に析出するものであり、還元や分解などの化学変化により金属が生成されるものではなく、この点で本発明と異なるものである。また、特許文献4に記載されたような高温の熱処理は、酸化ケイ素などの高温でも熱分解を起こしにくい物質に適用することは可能であるが、本発明で好適な活物質として挙げているリチウムのように比較的揮発性の高い物質に適用することは困難である。また、これだけの高温化で熱処理を行うと、活物質と金属が反応するおそれもあり、その点でも、本発明と特許文献4に記載された技術は異なるものである。

30

特許文献5には、ニッケルメッシュ上に遷移金属酸化物被膜を形成した電極材料を備えたリチウムイオン二次電池が開示されている。ニッケルメッシュが導電材として機能し、遷移金属酸化物被膜が活物質として機能する。遷移金属水酸化物をメッシュ上に析出後、熱分解して遷移金属酸化物被膜を形成する、又は、酢酸金属溶液中にメッシュを浸漬した後、熱分解して遷移金属酸化物被膜を形成すると記載されている。特許文献5に記載された電極材料の構造は、本発明における電極材料とは、活物質と導電性物質の配置が異なる。特許文献5に記載された電極材料に対し、さらに還元を行うと、プロセスとしては、本発明に係るプロセスと略同一の工程となるが、特許文献5に記載された電極材料の構造では、導電材の上に金属膜を形成した構造となるため、電極材料として機能しない。また、特許文献5に記載された電極材料は、遷移金属酸化物被膜が脆い材料であり、析出後に加工を行おうとすると遷移金属酸化物被膜のはがれてしまうという問題がある。そのため、本発明の電極材料のように、製造した電極材料を粉末状、あるいは、ペースト状にして、形状や大きさの異なる電池用成型体に加工することができないという問題がある。

40

50

## 【実施例】

## 【0026】

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。

## (金属粒子析出実験)

まず、金属粒子析出実験の準備として、TG-DTAを用い金属源化合物及び活物質の各種環境下における熱分解温度を測定した。金属源化合物として、酢酸ニッケル、酢酸銅、酢酸亜鉛、酢酸銀を用い、活物質としてマンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム、リン酸コバルトリチウム、ケイ酸コバルトリチウム、チタン酸リチウムを用いた。いずれの測定も昇温速度200 /hrで行い、試料の重量変化を測定し、分解温度を判断するめやすとした。

10

次に、これらの活物質に対し、本発明に係る析出方法を用い、金属粒子が析出するか確認する実験を行った。金属源化合物としては、酢酸ニッケル、酢酸銅、酢酸亜鉛、酢酸銀を用い、活物質としては、マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム、リン酸コバルトリチウム、ケイ酸コバルトリチウム、チタン酸リチウムを用いた。これらの金属源化合物と活物質とを乾式混合分散した後、ペレット成型し、TG-DTAの測定によって定めた分解温度まで加熱を行なった。加熱後、室温まで冷却した焼成体について、乾式解砕にて解砕を行なったのち、XRD(X線回折構造解析)により金属または金属酸化物粒子の析出を評価した。また、活物質の構造変化の有無により目的物の状態を判断した。

図2は、活物質 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ と酢酸ニッケルを20:80 vol%で混合して800 で熱処理を行った試料のXRD測定データである。試料からニッケルと活物質 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ に相当する信号ピークが検出され、金属粒子の析出が確認された。また、活物質の構造が加熱処理により変化していないことも確認できた。

20

図3は、活物質 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ と酢酸銅を20:80 vol%で混合して800 で熱処理を行った試料のXRD測定データである。試料から銅と活物質 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ に相当する信号ピークが検出され、金属粒子の析出が確認された。また、活物質の構造が加熱処理により変化していないことも確認できた。

## 【0027】

## (湿式電池の作成と電池特性評価)

本発明の処理を施した電極材料の効果を検証するために、処理済活物質を用いたリチウムイオン二次電池と未処理の電極材料を用いたリチウムイオン二次電池を作製し、電池特性(充放電レート特性)を評価、比較した。最初に、湿式電池を作製し、評価を行った。

30

## (電極材料の作製)

最初に、活物質と金属源化合物を混合した。混合割合は、析出後の金属の体積(常温)と活物質の体積(常温)の比率により設定した。使用する材料に応じて、乾式混合分散と湿式混合分散の二つの混合分散方法を使った。

乾式混合分散の場合は、体積比が、金属:活物質=5:95 vol%、及び20:80 vol%となるように材料の秤量を行った。秤量を行った材料は、ライカイ機にて4時間の混合分散を行なった。得られた混合粉末を、タブレット成型機にて面圧力2 t/cm<sup>2</sup>にて成型し、成型体を得た。更に、この成型体を所定の条件下にて熱分解を行い、表面に金属析出した活物質からなる電極材料を得た。

40

湿式混合分散には、スプレードライヤーを用いた。まず、体積比が、金属:活物質=5:95 vol%となるように材料の秤量を行った。その後、金属源化合物をイオン交換水に溶解し、更にこれに活物質粉末を分散させて活物質スラリーを作製した。次に、得られたスラリーを送風温度230 としたスプレードライヤーに供給し、スラリー中のイオン交換水の蒸発させることでスラリー乾燥を行なった。スラリー供給量は、スプレードライヤーの排風温度が90 になるような供給量とした。得られた造粒体の粒径は、アトマイザー回転速度によりメジアン径が約8~20 μmの範囲にあることが確認された。得られた混合粉末を、タブレット成型機にて面圧力2 t/cm<sup>2</sup>に成型し、成型体を得た。更に、この成型体を所定の条件下にて熱分解を行い、表面に金属析出した活物質からなる電極材料を得

50

た。

得られた電極材料に対し、XRDによる金属析出の確認と、金属析出前後での活物質の構造の変化の有無を調べた。結果と調製条件の詳細と共に表1に示す。この結果から、本実施例ではいずれの活物質においても金属源化合物の熱分解より金属が析出し且つ活物質が熱分解処理によって構造変化を起こしていないことが確認された。

表1に示す実施例1A、1B、2Aが熱分解により金属を析出させる方法に相当し、実施例2B、3、4、5が気相還元により金属を析出させる方法に相当する。熱分解により、金属酸化物が形成される場合は、熱分解の後に気相還元を行うことにより金属酸化物から金属を析出することができる。

(表1) 電極材料作製条件と構造解析結果

【表1】

	活物質種	金属源化合物種	金属源化合物分散方法	熱分解温度・雰囲気	XRD 同定結果	XRD三強線回折角（2θ/deg） X線波長：Cu Kα		
						第一強線	第二強線	第三強線
比較例①	LiMn204	無	—	—	LiMn204	18.66	43.92	44.39
実施例①A		酢酸銀＋酢酸 パラジウム	スプレードラ イ法	500℃ 大気	LiMn204	18.66	44.01	44.29
					銀	38.12	44.29	77.40
					パラジウム	40.11	46.65	82.10
実施例①B		ギ酸銅	粉末混合分散	300℃ 窒素	LiMn204	18.66	44.02	44.29
	銅				43.38	50.53	74.24	
比較例②	Li4Ti5012	無	—	—	Li4Ti5012	18.33	43.24	35.57
実施例②A		酢酸銀＋酢酸 パラジウム	スプレードラ イ法	500℃ 大気	Li4Ti5012	18.37	43.25	35.59
					銀	38.10	44.29	77.40
					パラジウム	40.12	46.36	82.10
実施例②B		シュウ酸鉄	粉末混合分散	500℃ 水素・窒素	Li4Ti5012	18.37	43.24	35.59
	鉄				44.45	51.81	76.36	
比較例③	LiFeP04	無	—	—	LiFeP04	35.56	25.54	29.68
実施例③		酢酸ニッケル	粉末混合分散	500℃ 水素・窒素	LiFeP04	35.54	25.51	29.69
	ニッケル				44.45	51.81	76.36	
比較例④	LiCoP04	無	—	—	LiCoP04	35.93	25.70	20.81
実施例④		酢酸コバルト	粉末混合分散	500℃ 水素・窒素	LiCoP04	35.89	25.67	20.77
	コバルト				44.22	51.52	75.87	
比較例⑤	LiCo02	無	—	—	LiCo02	18.91	45.20	37.38
実施例⑤		塩基性炭酸 コバルト	粉末混合分散	500℃ 水素・窒素	LiCo02	18.90	45.20	37.38
	コバルト				44.23	51.53	75.87	

(湿式電池の作製)

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、アルミニウム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。活物質塗布アルミニウムシートを14mm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、アルミニウムシートのみを14mmにポンチ抜きしたアルミニウム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とリチウムメタル、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LiPF<sub>6</sub>が1mol/Lで溶解したもの)からなる湿式電池を作成した。

(湿式電池の特性評価)

作成した電池の充放電レートを0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5Cで充放電試験を行い、活物質単位重量当たりの充放電容量を測定した。比較・検討に使用した値は、電池特性が安定する5サイクル目の充放電容量から算出した。なお、本発明を施していない活物質を用いて同様の電池を作成、評価し比較例とした。結果を表2に示す。この

結果より、実験に用いたいずれの活物質と金属源化合物の組み合わせにおいても比較例の電池と比べて放電容量が高く、特に、充放電レートが高くなるにつれて比較例より優れた急速充放電特性が得られることが確認された。乾式混合分散の場合は、体積比が、金属：活物質＝5：9.5 vol%、及び20：80 vol%となるように材料の秤量を行って電池を作製したが、ほぼ同等の優れた特性が得られた。

(表2) 湿式電池の放電容量評価

【表2】

	充放電電圧範囲	充放電レート					
		0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C
比較例①	3.0～4.3V	98mAh/g	96mAh/g	92mAh/g	87mAh/g	70mAh/g	28mAh/g
実施例①A		102mAh/g	100mAh/g	96mAh/g	92mAh/g	86mAh/g	60mAh/g
実施例①B		103mAh/g	101mAh/g	98mAh/g	91mAh/g	88mAh/g	66mAh/g
比較例②	0.5～2.5V	133mAh/g	128mAh/g	122mAh/g	110mAh/g	101mAh/g	80mAh/g
実施例②A		137mAh/g	135mAh/g	130mAh/g	122mAh/g	115mAh/g	100mAh/g
実施例②B		135mAh/g	133mAh/g	130mAh/g	125mAh/g	118mAh/g	98mAh/g
比較例③	3.0～4.0V	140mAh/g	131mAh/g	122mAh/g	110mAh/g	97mAh/g	72mAh/g
実施例③		149mAh/g	146mAh/g	140mAh/g	134mAh/g	127mAh/g	98mAh/g
比較例④	3.5～4.8V	62mAh/g	58mAh/g	53mAh/g	44mAh/g	31mAh/g	8mAh/g
実施例④		68mAh/g	65mAh/g	60mAh/g	54mAh/g	46mAh/g	22mAh/g
比較例⑤	3.0～4.3V	132mAh/g	130mAh/g	119mAh/g	115mAh/g	109mAh/g	88mAh/g
実施例⑤		136mAh/g	134mAh/g	130mAh/g	126mAh/g	120mAh/g	111mAh/g

【0028】

(全固体電池の作製と電池特性評価)

次に、本発明に係る金属析出活物質を用いた全固体電池を作製し、電池特性を評価した。全固体電池は、以下に示す工程を順に行うことにより作製した。

(a)電極材料作製工程：金属源化合物と活物質とを混合分散後、熱分解及び/又は還元により金属析出活物質を得る工程

(b)電池用ペースト作製工程：金属析出活物質とバインダー、溶媒、分散剤等を混練分散して電極材料ペーストを得る工程と、固体電解質とバインダー、溶媒、分散剤等を混練分散して固体電解質ペーストを得る工程と、集電体ペーストを得る工程

(c)印刷積層工程：リチウムイオン伝導性無機物質シートを作製し、引出電極ペースト、電極材料ペーストを印刷し、これらシートを積層し、更に保護層を設ける工程

(d)焼成工程：上記積層体を圧着、焼成する工程

(e)引出電極形成工程

(各工程の詳細)

<電極材料作製工程と電池用ペースト作製工程>

金属源化合物と活物質を、先に定義した体積比率が50：50 vol%となるように秤量して混合し、粉碎分散し、混合粉末を得た。得られた混合粉末を、タブレット成型機にて面圧力2 t/cm<sup>2</sup>にて成型し、成型体を得た。更に、この成型体を所定の条件下にて熱分解を行い、表面に金属析出した活物質からなる電極材料を得た。得られた電極材料100重量部に対してバインダーとしてエチルセルロース15重量部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65重量部、さらに微粒子ホウ素化合物粉末とを加えて、三本ロールで混練・分散して電極材料ペーストを作製した。

固体電解質としては、メジアン径0.54 μmのLi<sub>3.5</sub>Si<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>粉末を用いた。この粉末100重量部に、エタノール100重量部、トルエン200重量部をボールミルで加えて湿式混合し、その後ポリビニールブチラール系バインダー16重量部とフタル酸ベンジルブチル4.8重量部をさらに投入し、混合して固体電解質ペーストを

調製した。

集電体ペーストは、金属粉末と活物質粉末の真比重換算体積比が 80 : 20 vol となるように混合した粉末 100 重量部に対してバインダーとしてエチルセルロース 15 重量部と、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・分散して電極材料ペーストを作製した。

#### <印刷積層工程>

調整した固体電解質ペーストをドクターブレード法で P E T フィルムを基材としてシート成形し、リチウムイオン伝導性無機物質シートを得た。得られたリチウムイオン伝導性無機物質シートの P E T フィルムとは反対面に、電極材料ペーストと集電体ペーストをスクリーン印刷により印刷し、80 ~ 100 で 5 ~ 10 分間加熱し、ペーストを乾燥し、リチウムイオン伝導性無機物質シート上に、電極材料ペーストが印刷された活物質ユニットのシートを得た。

以下、二種類の異なる活物質種を用いて作製した活物質ユニットに関し、リチウムイオンの吸蔵・放出電位が貴である活物質ユニットを「正極ユニット」、卑である活物質ユニットを「負極ユニット」と称することにする。係る正極ユニットと負極ユニットを作製し、それぞれの P E T フィルムを剥離した後、リチウムイオン伝導性無機物質を介するようにして、交互に積み重ねた。このとき、正極集電体が一の端面にのみ延出し、負極集電体は他の面にのみ延出するように、正極ユニットと負極ユニットをずらして積み重ねた。更にこれをリチウムイオン伝導性無機物質シートのみを 50 層重ねた保護層により挟み込み、温度 80 で圧力 1000 k g f / c m 2 で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。

#### <焼成工程>

得られた積層ブロックを、大気中で昇温速度 200 / 時間で 800 まで昇温し、その温度に 8 時間保持して焼成した。焼成後は自然冷却した。こうして得られた焼成後の積層体における各リチウムイオン伝導性無機物質の厚さは 7 μ m、正極ユニットの厚さは 5 μ m、負極ユニットの厚さは 6 μ m であった。また、積層ブロックの縦、横、高さはそれぞれ 3 mm x 2 . 1 mm x 0 . 1 mm であった。

#### <引出電極形成工程>

積層体の端面に引出電極ペーストを塗布し、150、30 分の熱硬化を行った。さらに、一对の引出電極を形成して、全固体型リチウムイオン二次電池を得た。引出電極ペーストには、銀微粉末、エポキシ樹脂、溶剤、硬化剤からなる熱硬化型導電ペーストを使用した。

#### (全固体型電池の特性評価)

作成した電池の充放電レートを 0 . 1 C、0 . 2 C、0 . 5 C、1 C、2 C、5 C で充放電試験を行い、活物質単位重量当たりの充放電容量を測定した。比較・検討に使用した値は、電池特性が安定する 5 サイクル目の充放電容量から算出した。なお、本発明を施していない活物質を用いて同様の電池を作成、評価し比較例とした。結果を表 3 に示す。

実験で使用した全固体型電池の作製に際し、正極ユニットの作製には表 1 の実施例 1 A の条件を用い、負極ユニットの作製には表 1 の実施例 2 B に示される条件を用いた。

表 3 に示す結果より、全固体型電池の場合でも本発明の実施例は、比較例の電池と比べて放電容量が高く、湿式電池の場合と同様に、充放電レートが高くなるにつれて比較例より優れた急速充放電特性が得られることが確認された。

#### (表 3) 全固体型電池の放電容量評価

【表 3】

	充放電電圧範囲	充放電レート					
		0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C
比較例⑥	0.5~4.0V	1	0.92	0.84	0.70	0.51	0.19
実施例⑥		1.23	1.11	1.03	0.92	0.81	0.63

10

20

30

40

50

## 【産業上の利用可能性】

【0029】

以上詳述したように、本発明は、電極材料及びその電極材料を用いて製造した電池に係るものであり、内部抵抗が小さく、充放電レート特性に優れた電池の製造が可能になる。高いエネルギー効率が得られ、廃熱生成量が少なく環境負荷が小さいため、特に、瞬間的に大きな出力を必要とするパワーツールとして有効で、例えば、ハイブリッドカーなどの電気自動車用二次電池として高い利用可能性を有する。

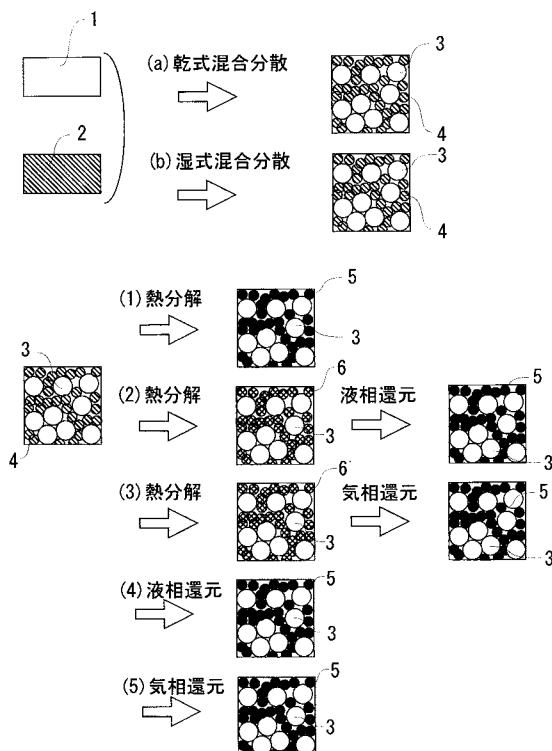
## 【符号の説明】

【0030】

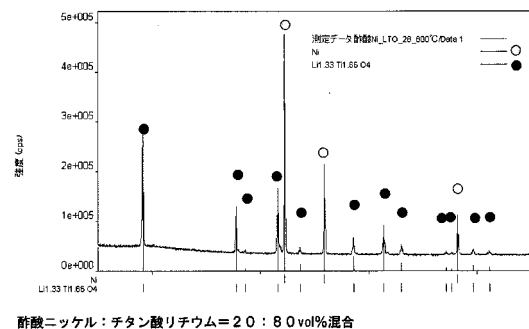
- 1 活物質
- 2 金属源化合物
- 3 活物質粒子
- 4 金属源化合物粒子
- 5 金属粒子
- 6 金属酸化物粒子
- 101 電極活物質
- 102 コートした粒子

10

【図1】

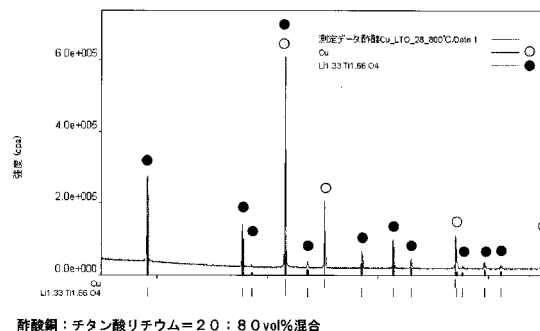


【図2】



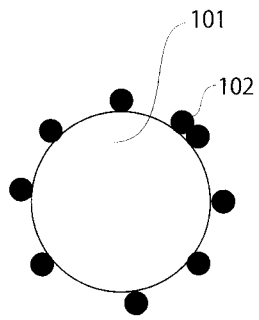
酢酸ニッケル：チタン酸リチウム＝20：80 vol%混合

【図3】



酢酸銅：チタン酸リチウム＝20：80 vol%混合

【図 4】





---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0565</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	10/00	1 1 0
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0566</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	10/00	1 1 1
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	10/00	1 0 2

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 7 7 1 2 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 6 - 0 9 2 8 0 8 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 5 5 0 0 7 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
*H 0 1 M* 4 / 1 3 - 5 8 7  
*H 0 1 M* 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7