

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7620637号
(P7620637)

(45)発行日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(24)登録日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	10/052(2010.01)	H O 1 M	10/052
H O 1 M	4/485(2010.01)	H O 1 M	4/485
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525
H O 1 M	10/0566(2010.01)	H O 1 M	10/0566
H O 1 M	10/0585(2010.01)	H O 1 M	10/0585
請求項の数 8 (全23頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-545297(P2022-545297)	(73)特許権者	000004064
(86)(22)出願日	令和3年3月29日(2021.3.29)		日本碍子株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/013289		愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
(87)国際公開番号	WO2022/044409	(74)代理人	100113365
(87)国際公開日	令和4年3月3日(2022.3.3)		弁理士 高村 雅晴
審査請求日	令和5年2月20日(2023.2.20)	(74)代理人	100209336
(31)優先権主張番号	特願2020-142882(P2020-142882)		弁理士 長谷川 悠
(32)優先日	令和2年8月26日(2020.8.26)	(74)代理人	100218800
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 河内 亮
前置審査		(72)発明者	由良 幸信
			愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72)発明者	大石 憲吾
			愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
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) リチウム複合酸化物焼結体で構成される正極層と、
チタン含有焼結体で構成される、気孔率20～60%の負極層と、
前記正極層と前記負極層との間に介在される、MgO、Al₂O₃、ZrO₂、SiC、
Si₃N₄、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、セラミックセパレータと、

少なくとも前記セラミックセパレータに含浸される電解液と、
を備えた単位セルと、

(b) 前記単位セルの両面又は前記負極層側の面に配設される集電層と、

(c) 密閉空間を備え、該密閉空間内に前記単位セル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、

前記正極層、前記セラミックセパレータ、前記負極層、及び前記集電層が全体として1
つの一体焼結体を成しており、それにより前記正極層、前記セラミックセパレータ、前記
負極層、及び前記集電層が互いに結合しており、

前記集電層と前記負極層との界面を断面観察した場合に、前記界面における、前記集電
層と前記負極層とが直接接触する領域の占める割合が45～90%である、リチウムイオ
ン二次電池。

【請求項2】

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1に記載のリチウムイオ

ン二次電池。

【請求項 3】

前記正極層の厚さが $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、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】

前記負極層の厚さが $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ～ 3 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 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 1 ～ 4 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 6】

前記セラミックセパレータの厚さが $3 \sim 40 \mu\text{m}$ である、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】

前記単位セル及び前記集電層を複数個有しており、複数個の前記単位セルが前記集電層を介して直列又は並列に積層されてセル積層体を成して、前記外装体に收容されており、前記セル積層体の前記電解液以外の部分が全体として 1 つの一体焼結体を成している、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。

【請求項 8】

前記セル積層体に含まれる前記単位セルの数が $1 \sim 10$ 個である、請求項 7 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】

【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を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 $30 \mu\text{m}$ 以上であり、空隙率が $3 \sim 30\%$ 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 LiCoO_2 （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有しており、かつ、気孔率が $3 \sim 40\%$ であり、平均気孔径が $15 \mu\text{m}$ 以下であり、開気孔比率が 70% 以上であり、厚さが $15 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が $20 \mu\text{m}$ 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

10

20

30

40

50

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($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (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有しており、かつ、厚さが10～290 μm であり、複数の一次粒子の平均粒径である一次粒径が1.2 μm 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。

10

【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。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第5587052号公報

【文献】特許第6374634号公報

【文献】特開2015-185337号公報

【文献】特許第6392493号公報

【文献】WO2019/221140A1

【発明の概要】

30

【0007】

しかしながら、特許文献5(WO2019/221140A1)に開示されるような一体焼結体タイプのリチウムイオン二次電池の作製を試みると、歩留まりや長期性能に劣るとの問題があった。

【0008】

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リチウムイオン二次電池において、集電層込みの一体焼結体とし、かつ、接合界面における集電層と負極層とが直接接触する領域の占める割合を所定の範囲内にすることで、歩留まりや長期性能を向上できるとの知見を得た。

【0009】

40

したがって、歩留まりや長期性能を向上可能な、一体焼結体タイプのリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0010】

本発明の一態様によれば、

(a) リチウム複合酸化物焼結体で構成される正極層と、

チタン含有焼結体で構成される負極層と、

前記正極層と前記負極層との間に介在されるセラミックセパレータと、

少なくとも前記セラミックセパレータに含浸される電解質と、

を備えた単位セルと、

(b) 前記単位セルの両面又は前記負極層側の面に配設される集電層と、

50

(c) 密閉空間を備え、該密閉空間内に前記単位セル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、

前記正極層、前記セラミックセパレータ、前記負極層、及び前記集電層が全体として1つの一体焼結体を成しており、それにより前記正極層、前記セラミックセパレータ、前記負極層、及び前記集電層が互いに結合しており、

前記集電層と前記負極層との界面を断面観察した場合に、前記界面における、前記集電層と前記負極層とが直接接触する領域の占める割合が45～90%である、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】

【0011】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の一例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SEM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EBSD像である。

【図4】図3のEBSD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】本発明のリチウムイオン二次電池で採用しうる積層セルの層構成の一例を概念的に示す模式断面図である。

【図6】本発明のリチウムイオン二次電池で採用しうる積層セルの層構成の他の一例を概念的に示す模式断面図である。

【図7】本発明のリチウムイオン二次電池で採用しうる積層セルの層構成の他の一例を概念的に示す模式断面図である。

【図8】本発明のリチウムイオン二次電池で採用しうる積層セルの層構成の他の一例を概念的に示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

図1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、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、単位セル12と、単位セル12の両面又は負極層18側の面に配設される集電層20と、外装体24とを備える。外装体24は、密閉空間を備え、この密閉空間内に単位セル12が収容される。単位セル12は、リチウム複合酸化物焼結体で構成される正極層14と、セラミックセパレータ16と、チタン含有焼結体で構成される負極層18と、電解液22とを備える。セラミックセパレータ16は、正極層14と負極層18との間に介在される。電解液22は、少なくともセラミックセパレータに含浸され、典型的には、正極層14及び／又は負極層18にも含浸される。正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、及び集電層20が全体として1つの一体焼結体を成しており、それにより正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、及び集電層20が互いに結合している。そして、集電層20と負極層18との界面を断面観察した場合に、界面における、集電層20と負極層18とが直接接触する領域の占める割合が45～90%である。このように、一体焼結体タイプのリチウムイオン二次電池において、集電層20込みの一体焼結体とし、かつ、接合界面における集電層20と負極層18とが直接接触する領域の占める割合を上記範囲内にすることで、歩留まりや長期性能（例えば放電容量維持率）を向上することができる。

【0013】

前述のとおり、従来技術による一体焼結体タイプのリチウムイオン二次電池の作製を試みると、歩留まりや長期性能に劣るとの問題があった。これら問題が本発明によれば好都合に解消される。すなわち、歩留まりの低下の主たる原因の一つとして界面剥離（特に例えば正極層とセラミックセパレータとの界面での剥離、負極層とセラミックセパレータとの界面での剥離、正極層と集電層との界面での剥離、負極層と集電層との界面での剥離）が挙げられる。とりわけ、負極層と集電層との界面で剥離が起こりやすい。これは、焼結体タイプの電極層は（多数の一次粒子がネッキングした構造に起因して）必然的に気孔を

10

20

30

40

50

有するため、電極層（特に負極層）と他の層との間に空隙が多数存在することが影響しているものと考えられる。これに対し、本発明のリチウムイオン二次電池10においては、正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、及び集電層20が全体として1つの一体焼結体を成している結果、正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、及び集電層20が互いに十分に結合している。その上、接合界面における集電層20と負極層18とが直接接触する領域の占める割合を45～90%の範囲内にすることで、負極層18及び集電層20間の十分な接触による剥離防止効果が得られる一方、負極層18及び集電層20間の直接接触面積が広すぎることによる悪影響（長期性能劣化）を回避することができる。負極層18及び集電層20間の直接接触面積が広すぎると長期性能（例えば放電容量維持率）が低下する理由は定かではないが、充放電時に発生する応力が負極層18と集電層20との界面に発生しやすく、界面剥離が生じやすくなるためと考えられる。

10

【0014】

集電層20と負極層18との界面を断面観察した場合に、界面における、集電層20と負極層18とが直接接触する領域の占める割合は、45～90%であり、好ましくは45～85%、より好ましくは47～80%、さらに好ましくは50～75%、特に好ましくは55～70%である。上記直接接触領域の占める割合は、クロスセクションポリリッシャ（CP）により研磨して得られた集電層20及び負極層18を含む断面（電極板の板面に垂直な断面）に対して、1000倍の視野（ $125\mu\text{m} \times 125\mu\text{m}$ ）での走査電子顕微鏡（SEM）観察及びエネルギー分散型X線分析（EDX）測定により以下の手順で行うことができる。まず、得られたSEM像及びEDX元素マッピング像に基づいて、集電層（Au等の集電層構成元素により特定）、負極層（Ti等の負極層構成元素により特定）及び空隙の各領域を画定する。次に、界面を構成する集電層の線分の長さ L_1 （以下、集電層界面長さ L_1 という）と、集電層と負極層が直接接触している界面の線分の合計長さ L_2 （以下、直接接触長さ L_2 という）を決定する。直接接触長さ L_2 は個々の直接接触線分の合計長さ（例えば $L_{21} + L_{22} + \dots + L_{2n}$ （ n は整数））であり、集電層界面長さ L_1 から集電層と空隙が接する界面の線分の合計長さ L_3 を引いた値に等しい。そして、直接接触長さ L_2 を集電層界面長さ L_1 で除して100を乗じることにより、直接接触領域の割合（ $=100 \times L_2 / L_1$ ）を算出する。この測定を負極層の3か所について実施し、それらの値の平均値を集電層／負極層界面の直接接触領域の割合として採用する。

20

【0015】

正極層14は、リチウム複合酸化物焼結体で構成される。正極層14が焼結体で構成されるいうことは、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22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））であるのが特に好ましい。様々なリ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。

30

【0016】

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。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

40

50

度である。なお、図 2 及び 3 において、配向正極層 1 4 の内部で黒表示されている箇所は気孔である。

【0017】

配向正極層 1 4 は、互いに結合された複数の一次粒子 1 1 で構成された配向焼結体である。各一次粒子 1 1 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 1 1 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、楕円形、或いはこれら以外の複雑形状であってもよい。

【0018】

各一次粒子 1 1 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 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 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。

【0019】

図 3 及び 4 に示されるように、各一次粒子 1 1 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 1 1 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 1 1 と当該一次粒子 1 1 の長手方向両側に隣接する他の一次粒子 1 1 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、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 1 4 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。

【0020】

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 1000 倍の倍率で観察した EBSD 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。

【0021】

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

10

20

30

40

50

ていてもよいが、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14を構成する配向焼結体は、その断面をEBSD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11のうち配向正極層14の層面に対する配向角度が 0° 超 30° 以下である一次粒子11（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11（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11）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11の割合を増加させることができるため、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° 以下であるものの合計面積は、平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11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° 以下であるものの合計面積は、平均配向角度の算出に用いた30個の一次粒子11の総面積に対して15%以上であることがより好ましい。

10

【0022】

各一次粒子11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11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EBSD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11のうちアスペクト比が4以上である一次粒子11の合計面積が、断面に含まれる一次粒子11（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11）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EBSD像において、これにより、一次粒子11同士の相互密着性をより向上させることができ、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11のアスペクト比は、一次粒子11の最大フェレー径を最小フェレー径で除した値である。最大フェレー径は、断面観察した際のEBSD像上において、一次粒子11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。最小フェレー径は、EBSD像上において、一次粒子11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。

20

【0023】

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11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11同士の粒界数が少なくなる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11の平均粒径は、各一次粒子11の円相当径を算術平均した値である。円相当径とは、EBSD像上において、各一次粒子11と同じ面積を有する円の直径のことである。

30

【0024】

正極層14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させることができる。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。

40

【0025】

正極層14、すなわちリチウム複合酸化物焼結体は気孔率が20~60%であるのが好ましく、より好ましくは25~55%、さらに好ましくは30~50%、特に好ましくは30~45%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11同士の相互密着性をより向上させるため、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CP（クロスセクションポリッシャ）研磨にて研磨した後に1000倍率でSEM観察して、得られたSEM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 $8\mu\text{m}$ 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11同士

50

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、EBSD像上の10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、EBSD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14の外部につながる開気孔であるのが好ましい。

【0026】

正極層14、すなわちリチウム複合酸化物焼結体の平均気孔径は0.1~10.0 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0.25~3.0 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。

10

【0027】

正極層14の厚さは20~1000 μmであるのが好ましく、より好ましくは30~900 μm、さらに好ましくは40~800 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10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。

【0028】

負極層18は、チタン含有焼結体で構成される。チタン含有焼結体は、チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （以下、LTO）又はニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 を含むのが好ましく、より好ましくはLTOを含む。なお、LTO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、LTOは充放電時に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （スピネル構造）と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （岩塩構造）の二相共存にて反応が進行する。したがって、LTOはスピネル構造に限定されるものではない。

20

【0029】

負極層18が焼結体で構成されるということは、負極層18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LTO又は Nb_2TiO_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。LTO焼結体は、特許文献3（特開2015-185337号公報）及び特許文献4（特許第6392493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。

30

【0030】

負極層18、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 Nb_2TiO_7 で構成されるのが好ましい。

【0031】

負極層18の厚さは、20~1000 μmであるのが好ましく、より好ましくは30~900 μm、さらに好ましくは40~800 μm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。

40

【0032】

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1.2 μm以下が好ましく、より好ましくは0.02~1.2 μm、さらに好ましくは0.05~0.7 μm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。

【0033】

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

50

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。

【００３４】

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。

【００３５】

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、より好ましくは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。

【００３６】

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２０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３～４０μmであるのが好ましく、より好ましくは５～３５μm、さらに好ましくは１０～３０μm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。

【００３７】

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の全体重量に対して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。

【００３８】

集電層２０は、単位セル１２の両面又は負極層１８側の面に配設される。集電層２０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２０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２０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２０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２０は存在していてもよいし、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２０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。

【００３９】

電解液２２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）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。

【００４０】

耐熱性に優れたリチウムイオン二次電池とする場合には、電解液２２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、γ-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

10

20

30

40

50

、又はG B Lからなる単独溶媒であり、特に好ましくはE C及びG B Lからなる混合溶媒又はG B Lからなる単独溶媒である。非水溶媒はγ-ブチロラクトン（G B L）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、E C及び／又はG B L含有非水溶媒におけるE C：G B Lの体積比は0：1～1：1（G B L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（G B L比率60～100体積％）、さらに好ましくは0：1～1：2（G B L比率66.6～100体積％）、特に好ましくは0：1～1：3（G B L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（L i B F₄）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22におけるL i B F₄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。

10

【0041】

電解液22は添加剤としてビニレンカーボネート（V C）及び／又はフルオロエチレンカーボネート（F E C）及び／又はビニルエチレンカーボネート（V E C）をさらに含むものであってもよい。V C及びF E C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22が含むことで、耐熱性に優れたS E I膜を負極層18表面に形成させることができる。

【0042】

また、電解液22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22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22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。

20

【0043】

本発明の好ましい態様によれば、リチウムイオン二次電池10は、単位セル12及び集電層20を複数個有するものでありうる。このようなセル積層体（多層セル）の構成とすることで、高電圧や大電流の実現とレート特性向上を両立することができる。この態様においては、複数個の単位セル12が集電層20を介して直列又は並列に積層されてセル積層体を成して、外装体24に收容される。この場合、セル積層体の電解質以外の部分（すなわち、正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、及び集電層20）が全体として1つの一体焼結体を成すのが、歩留まりや長期性能の向上のみならず、製造効率の向上（すなわち1回の焼成で多層セルを製造できる）の観点からも好ましい。上記観点から、セル積層体に含まれる単位セル12の数は、好ましくは1～20個、より好ましくは1～15個、さらに好ましくは1～10個である。

30

【0044】

セル積層体の層構成は、単位セル12（正極層14、セラミックセパレータ16及び負極層18及び電解質を含む）及び集電層20を複数個有するものであれば特に限定されない。例えば、図5に示されるように、複数個の単位セル12がそれらの間に1枚の集電層20を介在させながら並列に積層された形態であってもよいし、図6に示されるように、複数個の単位セル12がそれらの間に1枚の集電層20を介在させながら直列に積層された形態であってもよい。また、図7に示されるように、単位セル12の両面に集電層20を形成したもの（すなわち集電層20／単位セル12／集電層20）を複数個積層した形態であってもよく、この場合は、単位セル12同士の間には2つの集電層20が介在することになる。さらには、図8に示されるように、隣り合う集電層20同士の間にセラミックセパレータ16をさらに介在させてもよい。いずれの態様においても、セル積層体の両面（上面と底面）には集電層20が配設されていることが望まれる。

40

【0045】

セル積層体は、図5～8に例示されるような平らな板ないし層を積み上げた形態の平板積層構造に限らず、以下の例示を含む様々な積層構造でありうる。なお、以下に例示する

50

いずれの構成もセル積層体全体として1つの一体焼結体であるのが好ましい。

- 折り返し構造：単位セル及び集電層を含む層構成のシートが1回又は複数回折り返されることにより多層化（大面積化）された積層構造。

- 巻回構造：単位セル及び集電層を含む層構成のシートが巻回されて一体化されることにより多層化（大面積化）された積層構造。

- 積層セラミックコンデンサ（MLCC）様構造：厚さ方向に集電層／正極層／セラミックセパレータ層／負極層／集電層の積層単位が繰り返されることにより多層化（大面積化）され、かつ、複数の正極層が一方の側（例えば左側）で、複数の負極層が他方の側（例えば右側）で集電される積層構造。

【0046】

外装体24は密閉空間を備え、この密閉空間内に正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、集電層20及び電解液22が収容される。外装体24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1に示されるようなコイン形電池の形態の場合、外装体24は、典型的には、正極缶24a、負極缶24b及びガasket24cを備え、正極缶24a及び負極缶24bがガasket24cを介してかしめられて密閉空間を形成している。正極缶24a及び負極缶24b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asket24c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。

【0047】

また、リチウムイオン二次電池がカードに内蔵可能なチップ電池の形態の場合、外装体が樹脂基材であり、電池要素（すなわち正極層14、負極層18、セラミックセパレータ16及び電解液22）が樹脂基材内に埋設されるのが好ましい。例えば、電池要素が1対の樹脂フィルムに挟み込まれたものであってもよく、樹脂フィルム同士が接着剤で貼り合わされていたり、加熱プレスで樹脂フィルム同士が熱融着されているのが好ましい。

【0048】

一体焼結体の製造方法

正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18及び集電層20で構成される一体焼結体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）正極層14、セラミックセパレータ16及び負極層18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20を形成し、（3）これらのグリーンシートを集電層20が外側になるように積層して単位積層体（単位セル12に対応）とし、（4）得られたグリーンシート積層体を焼成することにより製造される。また、上記（1）～（3）の工程を繰り返すことによりセル積層体を作製することもできる。

【0049】

（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0.3～30 μm 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 Li_2CO_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0.2 μm ～10 μm 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 $LiCoO_2$ 粒子が得られる。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砕する手法や、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

10

20

30

40

50

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 粒子を解砕によって劈開させることで、 LiCoO_2 板状粒子を作製することができる。

【0050】

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 ~ 1.0 μm とすることができるが、 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、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 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る。また、マトリックス粒子には、 Co_3O_4 のほか、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子を用いてもよいし、 LiCoO_2 粒子を用いてもよい。

【0051】

原料粉末が LiCoO_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 LiCoO_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 LiCoO_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 LiCoO_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。

【0052】

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。

【0053】

（1b）負極グリーンシートの作製

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、 LiTO 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（ LiTO 粉末）を用意する。原料粉末は市販の LiTO 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 D50 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4000～10000cP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。

【0054】

(1c) セパレータ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以下のように行うことができる。まず、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D50粒径は0.05～20μmが好ましく、より好ましくは0.1～10μm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るとともに、粘度を4000～10000cP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いうるが、ドクターブレード法により行うのが好ましい。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。

【0055】

(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。集電層の形成は、グリーンシート積層体の形成後に、グリーンシート積層体の片面又は両面に対して行ってもよい。

【0056】

(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及び負極グリーンシートを順に積み重ね、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。プレスは公知の手法により行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10～5000kgf/cm²であり、より好ましくは50～3000kgf/cm²である。こうして圧着されたグリーンシート積層体を打ち抜き型で所望の形状（例えばコイン形やチップ形）ないしサイズに打ち抜くのが好ましい。こうすることで、最終形態の一体焼結体においては正極層14及び負極層18間のずれを無くすることができる。その結果、正極層14の端面と負極層18の端面が揃うので、電池の容量を最大化できる。

【0057】

(4) グリーンシート積層体の焼成

得られたグリーンシート積層体（集電層を含む）をセッターに載置する。セッターはセラミックス製であり、好ましくはジルコニア製又はマグネシア製である。セッターにはエンボス加工が施されているのが好ましい。こうしてセッター上に載置されたグリーンシートを鞘に入れる。鞘もセラミックス製であり、好ましくはアルミナ製である。そして、この状態で、所望により脱脂した後、焼成することで、一体焼結体を得られる。脱脂は300～600℃で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℃で0.01～20時間行うのが好ましく、より好ましくは700～850℃で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、正極層14、セラミックセパレータ16、負極層18、集電層20からなる一体焼結体が得られる。なお、前述したグリーンシート積層体の段階で打ち抜き処理を施していない場合、最終形態の一体焼結体においては正極層14及び負極層18間のずれが発生しうる。この場合は、一体焼結体の端面を、レーザ加工、切削、研磨等の手法により仕上げ加工して、上記ずれを最小化又は無くするのが好ましい。その結果、正極層14の端面と負極層18の端面が揃うので、電池の容量を最大化できる。

【実施例】

【0058】

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、 LiCoO_2 を「 LCO 」と略称し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を「 LTO 」と略称するものとする。

【0059】

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 Co_3O_4 粉末（正同化学工業株式会社製）と Li_2CO_3 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0.4 μm となるように粉碎して 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、 LCO グリーンシートを形成した。 LCO グリーンシートの厚さは、焼成後の厚さが120 μm になるようにした。

【0060】

(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0.06 μm 、シグマアルドリッチジャパン合同会社製）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、 LTO グリーンシートを形成した。 LTO グリーンシートの厚さは、焼成後の厚さが140 μm になるようにした。

【0061】

(3) MgO グリーンシート（セパレータグリーンシート）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0.4 μm ）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

10

20

30

40

50

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4000 cP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LV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、セパレータグリーンシートを形成した。セパレータグリーンシートの厚さは、焼成後の厚さが15 μm になるようにした。

【0062】

(4) 集電層の形成

LCOグリーンシート（正極グリーンシート）及び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0.5 μm になるようにした。

【0063】

(5) 積層、圧着及び焼成

LCOグリーンシート（正極グリーンシート）、MgOグリーンシート（セパレータグリーンシート）及びLTOグリーンシート（負極グリーンシート）を集電層が外になるように順に積み重ね、得られた積層体をCIP（冷間等圧加圧法）により200 kgf/cm²でプレスしてグリーンシート同士を圧着した。こうして圧着された積層体を打ち抜き型で直径10 mmの円板状に打ち抜いた。得られた円板状積層体を600℃で5時間脱脂した後、1000℃/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）及び負極層（LTO焼結体層）、及び集電層（Au層）からなる1つの一体焼結体を得た。

【0064】

(6) リチウムイオン二次電池の作製

図1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、正極缶から負極缶に向かって、正極集電層、一体焼結体板（LCO正極層、MgOセパレータ及びLTO負極層）、並びに負極集電層がこの順に積層されるように収容し、電解液を充填した後に、ガasketを介して正極缶と負極缶をかしめることによって封止した。こうして、直径20 mm、厚さ3.2 mm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 γ -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1.5 mol/Lの濃度となるように溶解させた液を用いた。

【0065】

(6) 評価

上記(5)で合成されたLCO焼結体層（正極層）、LTO焼結体層（負極層）及びMgOセパレータ（セラミックセパレータ）、並びに上記(6)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。

【0066】

<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（正極層の層面に垂直な断面）を1000倍の視野（125 μm ×125 μm ）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。

【0067】

<層厚>

ＬＣＯ及びＬＴＯ焼結体層並びにＭｇＯセパレータ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、得られた断面をＳＥＭ観察（日本電子製、ＪＳＭ６３９０ＬＡ）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６０μｍ、負極層の厚さは７０μｍ及びセラミックセパレータの厚さは１５μｍであった。

【００６８】

<気孔率>

ＬＣＯ又はＬＴＯ焼結体層並びにＭｇＯセパレータ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、得られた正極層又は負極層の断面を１０００倍の視野（１２５μｍ×１２５μｍ）でＳＥＭ観察（日本電子製、ＪＳＭ６３９０ＬＡ）した。得られたＳＥＭ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１００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４５％、負極層の気孔率は４５％及びセラミックセパレータの気孔率は５０％であった。

【００６９】

<平均気孔径>

水銀ポロシメーター（島津製作所製、オートポアＩＶ９５１０）を用いて水銀圧入法によりＬＣＯ又はＬＴＯ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０．８μｍ、負極層の平均気孔径は０．５μｍ及びセラミックセパレータの平均気孔径は０．２μｍであった。

【００７０】

<集電層／負極層界面の直接接触領域の割合>

一体焼結体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）により研磨して、集電層及び負極層を含む研磨断面（電極板の板面に垂直な断面）を形成した。この研磨断面に対して、１０００倍の視野（１２５μｍ×１２５μｍ）でのＳＥＭ（日本電子株式会社製、ＪＳＭ－ＩＴ５００ＬＡ）による観察及びＥＤＸ測定を行った。得られたＳＥＭ像及びＥＤＸ元素マッピング像に基づいて、集電層（Ａｕ）、電極層（Ｔｉ）及び空隙の各領域を画定し、界面を構成する集電層（Ａｕ）の線分の長さ L_1 （以下、集電層界面長さ L_1 という）、集電層（Ａｕ）と負極層（Ｔｉ）が直接接触している界面の線分の合計長さ L_2 （以下、直接接触長さ L_2 という）を決定した。直接接触長さ L_2 は個々の直接接触線分の合計長さ（例えば $L_{21} + L_{22} + \dots + L_{2n}$ （ n は整数））であり、集電層界面長さ L_1 から集電層と空隙が接する界面の線分の合計長さ L_3 を引いた値に等しい。直接接触長さ L_2 を集電層界面長さ L_1 で除して１００を乗じることにより、直接接触領域の割合（＝ $100 \times L_2 / L_1$ ）を算出した。この測定を負極層の３か所について実施し、それらの平均値を集電層／負極層界面の直接接触領域の割合として採用した。

【００７１】

<歩留まり評価>

作製した電池について外観検査及び電池検査を行うことにより、歩留まり評価を実施した。各検査で２０個の電池サンプルを評価し、両方の検査で８０％以上の割合で良品となった場合に合格と判定した。結果は表１に示されるとおりであった。

【００７２】

（１）外観検査

各電極構造について、正極層とセラミックセパレータとの界面、負極層とセラミックセパレータとの界面、正極層と集電層との界面、及び負極層と集電層との界面において、剥離が生じることなく電極構造が一体化しているか否かを観察した。界面剥離が無く電極構造が一体化しているものを良品と判定した。

【００７３】

（２）電池検査

交流インピーダンス測定により、ＳＯＣ（充電状態）３０％における１Ｈｚでの抵抗値

10

20

30

40

50

R30を測定した。R30に集電層面積を乗じることで抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) を算出した。その抵抗値が参照電池の抵抗値に対し20%増以内である電池を良品と判定した。なお、参照電池としては、特許文献5 (WO2019/221140A1) の実施例に開示されるものと同じ集電構造の電池 (集電層が一体焼結体を構成しておらず、導電性カーボンペーストを用いて集電層としてのアルミニウム箔を一体焼結体 (単位セル) の正極層及び負極層に接着させた電池) を用いた。

【0074】

<長期性能評価>

作製した電池を2.7Vで定電圧充電した後、放電レート0.2Cで放電することにより初期放電容量の測定を行った。その後、2.7Vで定電圧充電した後に、放電レート1Cで500回サイクル試験を実施した後に、2.7Vで定電圧充電した後、放電レート0.2Cで放電することにより、サイクル後放電容量の測定を行った。サイクル後放電容量を初期放電容量で除し、100を乗じた値が70%を超えるものを良品と判定した。この評価を20個の電池について行い、80%以上の電池で良品となる場合に合格と判定した。結果は表1に示されるとおりであった。

【0075】

例2

上記(5)の積層、圧着及び焼成工程を以下のように行うことにより3個の単位セルを含むセル積層体 (積層セル) の形態としたこと以外は、例1と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

【0076】

(5') 積層、圧着及び焼成

LCOグリーンシート (正極グリーンシート)、MgOグリーンシート (セパレータグリーンシート) 及びLTOグリーンシート (負極グリーンシート) を集電層が外になるように順に積み重ねて単位積層体を得た。この単位積層体を3個作製した。これらの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。こうして圧着された積層体を打ち抜き型で直径10mmの円板状に打ち抜いた。得られた円板状積層体を600℃で5時間脱脂した後、1000℃/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) 及び負極層 (LTO焼結体層)、及び集電層 (Au層) からなる1つの一体焼結体を得た。

【0077】

例3

上記(5)の積層、圧着及び焼成工程を以下のように行うことにより巻回型セルの形態としたこと以外は、例1と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

【0078】

(5'') 積層、圧着及び焼成

LCOグリーンシート (正極グリーンシート)、MgOグリーンシート (セパレータグリーンシート) 及びLTOグリーンシート (負極グリーンシート) を集電層が外になるように順に積み重ねて単位積層体を得た。この単位積層体を3個作製した。これらの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。こうして圧着された積層体をホットプレートにて90℃で加熱した後に、巻回機にて外径10mm及び厚さ2.0mmの寸法となるように巻回し、積層体を得た。この巻回状積層体を600℃で5時間脱脂した後、1000℃/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) 及び負極層 (LTO焼結体層)、及び集電層 (Au層) からなる1つの一体焼結体を得た。

【0079】

例4

上記（２）のＬＴＯグリーンシート（負極グリーンシート）の作製を以下のとおり行ったこと、及び上記（５）の焼成における最高温度を９００℃としたこと以外は、例１と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表１に示されるとおりであった。

【００８０】

（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、シグマアルドリッチジャパン合同会社製）（以下「原料粉末」という）を用意した。この原料粉末の一部を９００℃で５時間熱処理した後に、ポットミルにてＤ５０：２．０μｍとなるように解砕を行って粉末Ａを準備した。粉末Ａと原料粉末を重量比で５０：５０となるように秤量及び混合して、ＬＴＯ混合粉末を得た。ＬＴＯ混合粉末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）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、ＬＴＯグリーンシートを形成した。ＬＴＯグリーンシートの厚さは、焼成後の厚さが１４０μｍになるようにした。

【００８１】

例５

上記（２'）のＬＴＯグリーンシート（負極グリーンシート）の作製において粉末Ａと原料粉末の混合比（重量比）を８０：２０としたこと、及び上記（５）の焼成における最高温度を８００℃としたこと以外は、例４と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表１に示されるとおりであった。

【００８２】

例６（比較）

上記（２'）のＬＴＯグリーンシート（負極グリーンシート）の作製において粉末Ａと原料粉末の混合比（重量比）を９０：１０とし、かつ、バインダー（ポリビニルブチラール）の添加量を１６重量部としたこと、及び上記（５）の焼成における最高温度を７５０℃としたこと以外は、例４と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表１に示されるとおりであった。

【００８３】

例７（比較）

上記（２'）のＬＴＯグリーンシート（負極グリーンシート）の作製において粉末Ａと原料粉末の混合比（重量比）を２５：７５とし、かつ、バインダー（ポリビニルブチラール）の添加量を１６重量部としたこと、及び上記（５）の焼成における最高温度を１０００℃としたこと以外は、例４と同様にして電池の作製及び評価を行った。結果は表１に示されるとおりであった。

【００８４】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	電極形態	集電層/負極層界面 における直接接点領域 の割合(%)	歩留まり評価	長期性能評価
例 1	単層	70	合格	合格
例 2	多層	70	合格	合格
例 3	捲回	70	合格	合格
例 4	単層	90	合格	合格
例 5	単層	45	合格	合格
例 6*	単層	30	不合格	評価せず※
例 7*	単層	98	合格	不合格

*は比較例を示す。

※歩留まり評価が不合格のため、長期性能評価は行わなかった。

10

20

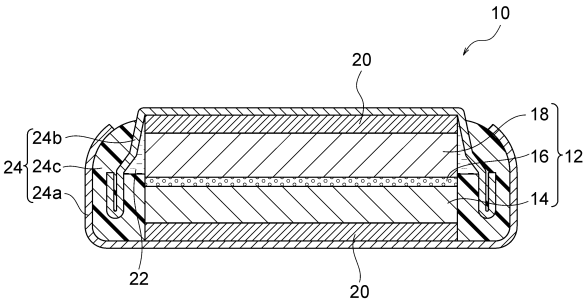
30

40

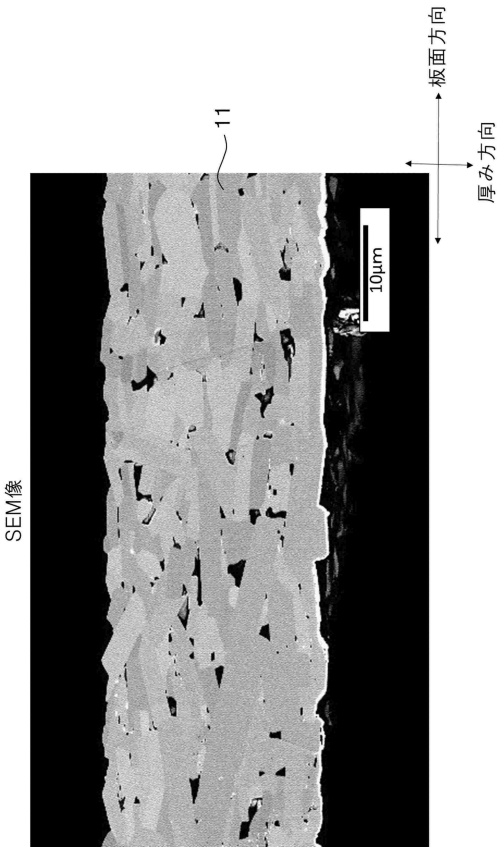
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

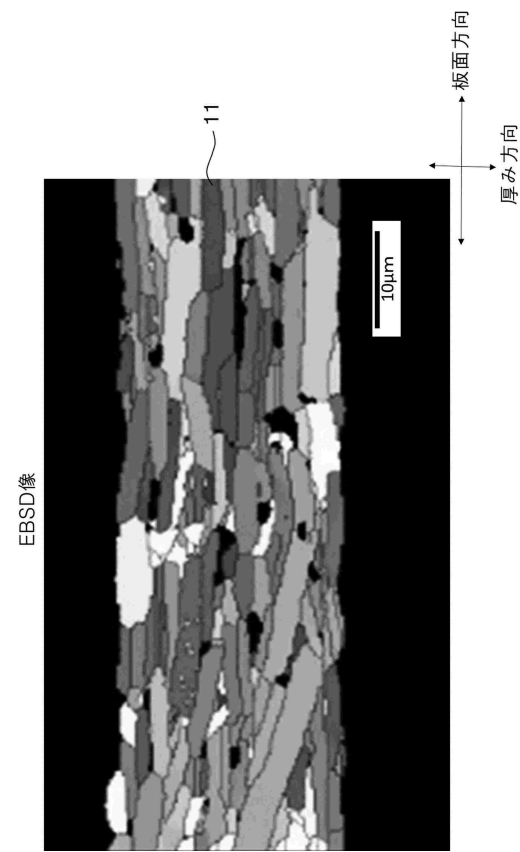
20

30

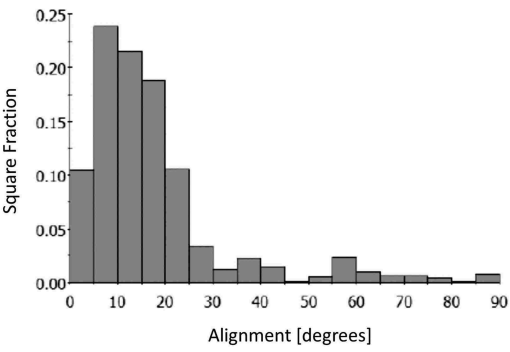
40

50

【図 3】



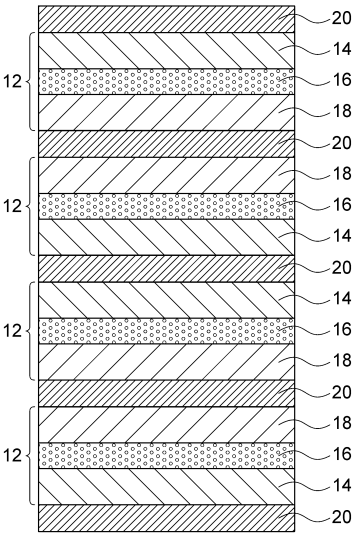
【図 4】



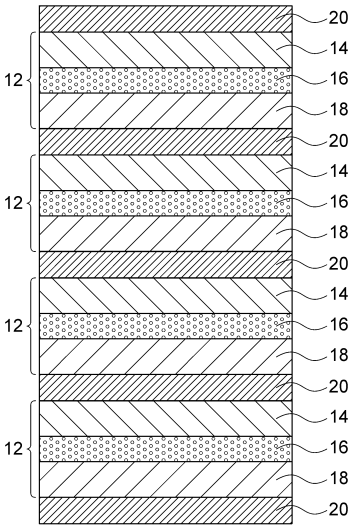
10

20

【図 5】



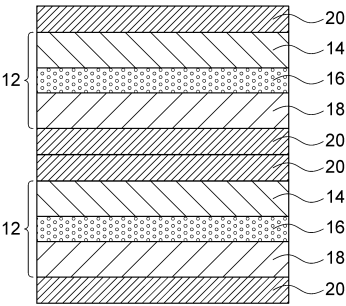
【図 6】



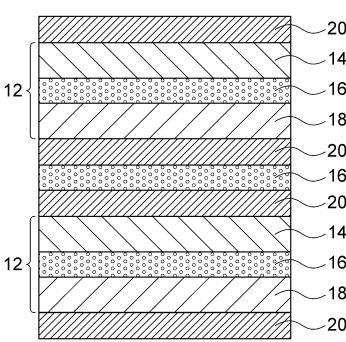
30

40

【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
H O 1 M 50/434 (2021.01)	H O 1 M 50/434
H O 1 M 50/46 (2021.01)	H O 1 M 50/46
H O 1 M 50/489 (2021.01)	H O 1 M 50/489

(72)発明者 水上 俊介
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 山口 大志

(56)参考文献 国際公開第2019/221140 (WO, A1)
国際公開第2006/064774 (WO, A1)
国際公開第2013/035519 (WO, A1)
特開2018-073512 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H O 1 M 10/052
H O 1 M 4/485
H O 1 M 4/525
H O 1 M 10/0585
H O 1 M 50/434
H O 1 M 50/489