

(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2014-154239

(P2014-154239A)

(43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)

(51) Int.Cl.

H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

F 1

H01M 4/1391
H01M 4/131
H01M 4/525
H01M 10/0562

テーマコード(参考)

5 H029
5 H050

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2013-20422(P2013-20422)

(22) 出願日

平成25年2月5日(2013.2.5)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100146835

弁理士 佐伯 義文

(74) 代理人 100140774

弁理士 大浪 一徳

(74) 代理人 100122312

弁理士 堀内 正優

(72) 発明者 市川 祐永

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】活物質成形体の製造方法、活物質成形体、リチウム電池の製造方法、およびリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム電池に好適に用いられ、高出力であり高容量のリチウム電池とすることが可能な活物質成形体の製造方法を提供する。また、リチウム電池に好適に用いられ、高出力であり高容量のリチウム電池とすることが可能な活物質成形体を提供する。また、このような活物質成形体を有し、高出力かつ高容量のリチウム電池の製造方法、およびリチウム電池を提供する。

【解決手段】粉末状の LiCoO_2 を含む形成材料を圧縮して成形し、900 以上 LiCoO_2 の融点未満の温度条件で熱処理する工程を有する活物質成形体の製造方法。

【選択図】図 1

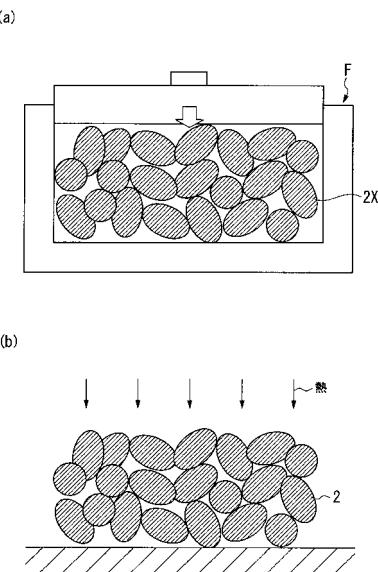


図 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

粉末状の LiCoO_2 を含む形成材料を圧縮して成形し、900 以上 LiCoO_2 の融点未満の温度条件で熱処理する工程を有する活物質成形体の製造方法。

【請求項 2】

前記熱処理を、酸素分圧 0.1 Pa 以上 101 kPa 以下の酸素含有雰囲気下で行う請求項 1 に記載の活物質成形体の製造方法。

【請求項 3】

前記熱処理を、大気雰囲気下で行う請求項 2 に記載の活物質成形体の製造方法。

【請求項 4】

前記熱処理を、900 以上 920 以下の温度条件で行う請求項 1 から 3 のいずれかに 1 項記載の活物質成形体の製造方法。

【請求項 5】

活性化エネルギーが 0.2 eV 以下である粉末状の Li_xCoO_2 (ただし、 $0 < x < 1$) の焼結体を有する活物質成形体。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載された活物質成形体の製造方法により製造された活物質成形体および請求項 5 に記載された活物質成形体からなる群から選ばれるいずれか 1 つの活物質成形体において、前記活物質成形体が有する細孔の内部を含む前記活物質成形体の表面に、無機固体電解質の形成材料を含む液状体を塗布し熱処理して、固体電解質層を形成する工程と、

前記固体電解質層から露出する前記活物質成形体に集電体を接合する工程と、を有するリチウム電池の製造方法。

【請求項 7】

前記活物質成形体は、水蒸気圧 15 hPa 以下の雰囲気において、製造後 7 週間以下の期間保管されたものである請求項 6 に記載のリチウム電池の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載された活物質成形体の製造方法により製造された活物質成形体および請求項 5 に記載された活物質成形体からなる群から選ばれるいずれか 1 つの活物質成形体を正極または負極に有するリチウム電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、活物質成形体の製造方法、活物質成形体、リチウム電池の製造方法、およびリチウム電池に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

携帯型情報機器をはじめとする多くの電子機器の電源として、リチウム電池(一次電池および二次電池を含む)が利用されている。リチウム電池は、正極と負極と、これらの層の間に設置され、リチウムイオンの伝導を媒介する電解質層とを備える。

【0003】

近年、高エネルギー密度と安全性とを両立したリチウム電池として、電解質層の形成材料に、固体電解質を使用する全固体型リチウム電池が提案されている(例えば、特許文献 1、2 参照)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】****【特許文献 1】特開 2006 - 277997 号公報****【特許文献 2】特開平 8 - 180904 号公報****【発明の概要】**

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1,2のリチウム電池では、活物質を形成材料とする成形体（以下、活物質成形体）を電極に用いている。高出力のリチウム電池とするために、活物質成形体には良好な導電性が求められており、上述の特許文献1,2のリチウム電池では、活物質成形体にアセチレンブラックやケッテンブラック（登録商標）などの導電助剤を添加することで、必要とする導電性を担保している。

【0006】

しかし、このような導電助剤は、活物質における電池反応自体には関与しないため、導電助剤の添加により、活物質成形体の性能低下が生じうる。また、活物質成形体を形成する過程において高温での熱処理を行うと、導電助剤が焼損することがあり、導電助剤を添加しても目標とする導電性を発現させにくいことがある。

10

【0007】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、リチウム電池に好適に用いられ、高出力であり高容量のリチウム電池とすることが可能な活物質成形体の製造方法を提供することを目的とする。また、リチウム電池に好適に用いられ、高出力であり高容量のリチウム電池とすることが可能な活物質成形体を提供することをあわせて目的とする。また、このような活物質成形体を有し、高出力かつ高容量のリチウム電池の製造方法、およびリチウム電池を提供することをあわせて目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明の一態様は、粉末状のLiCO₂を含む形成材料を圧縮して成形し、900以上LiCO₂の融点未満の温度条件で熱処理する工程を有する活物質成形体の製造方法を提供する。

【0009】

熱処理温度を900以上とすると、活物質成形体の活性化工エネルギーを 2×10^{-1} eV以下に下げることができ、活物質成形体の電子特性が金属的となる。この方法により得られる活物質成形体を用いると、リチウム電池の電極における電気抵抗が低下し、リチウム電池の内部抵抗が下がるため、電池の出力が向上する。

30

【0010】

また、熱処理温度をLiCO₂の融点未満に抑えることで、LiCO₂の溶融または分解を抑制し、所望の形状および物性を有した活物質成形体を得ることができる。

【0011】

したがって、この方法によれば、リチウム電池に好適に用いられ、高出力であり高容量のリチウム電池とすることが可能な活物質成形体を好適に製造することができる。

30

【0012】

本発明の一態様においては、前記熱処理を、酸素分圧0.1Pa以上101kPa以下の酸素含有雰囲気下で行う製造方法としてもよい。

40

この方法によれば、熱処理中のLiCO₂の還元を抑制することができるため、所望の物性を有する活物質成形体を製造しやすくなる。

【0013】

本発明の一態様においては、前記熱処理を、大気雰囲気下で行う製造方法としてもよい。

40

この方法によれば、特別な酸素濃度の制御が不要となり、工程が簡便となる。

【0014】

本発明の一態様においては、前記熱処理を、900以上920以下の温度条件で行う製造方法としてもよい。

50

920より高い温度で熱処理すると、活物質成形体の表面のLiCO₂からCO₃O₄が生じる副反応が生じるおそれがあるが、熱処理温度を920以下とすることで、上述のようなCO₃O₄の副生反応を抑制し、活物質成形体をリチウム二次電池に用いた

場合のサイクル特性の劣化が抑制できる。

【0015】

また、本発明の一態様は、活性化エネルギーが0.2eV以下である粉末状のLi_xCoO₂（ただし、0 < x < 1）の焼結体を有する活物質成形体を提供する。

この構成によれば、活物質成形体の導電率を高くしやすく、活物質成形体を用いてリチウム電池を形成した際に、充分な出力が得られる。

【0016】

また、本発明の一態様は、上述の活物質成形体の製造方法により製造された活物質成形体および上述の活物質成形体からなる群から選ばれるいずれか1つの活物質成形体において、前記活物質成形体が有する細孔の内部を含む前記活物質成形体の表面に、無機固体電解質の形成材料を含む液状体を塗布し熱処理して、固体電解質層を形成する工程と、前記固体電解質層から露出する前記活物質成形体に集電体を接合する工程と、を有するリチウム電池の製造方法を提供する。

この方法によれば、良好に電子移動が可能な活物質成形体を用いており、活物質成形体と固体電解質層との接触面積を、集電体と活物質成形体との接触面積よりも大きくすることが容易であるため、内部の電子移動を良好なものとすることができるところから、高出力のリチウム電池を容易に製造することができる。

【0017】

本発明の一態様においては、前記活物質成形体は、水蒸気圧15hPa以下の雰囲気において、製造後7週間以下の期間保管されたものである製造方法としてもよい。

この方法によれば、活性化エネルギーの増加が抑制された活物質成形体を用いてリチウム電池を製造することができ、高出力のリチウム電池を安定的に製造することができる。

【0018】

また、本発明の一態様は、上述の活物質成形体の製造方法により製造された活物質成形体および上述の活物質成形体からなる群から選ばれるいずれか1つの活物質成形体を正極または負極に有するリチウム電池を提供する。

この構成によれば、上述の活物質成形体を電極に有するため、高出力かつ高容量のリチウム電池とすることができます。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本実施形態の電極複合体の製造方法を示す工程図である。

【図2】本実施形態の電極複合体の製造方法を示す工程図である。

【図3】本実施形態の電極複合体の製造方法を示す工程図である。

【図4】本実施形態の電極複合体の製造方法を示す工程図である。

【図5】本実施形態の製造方法で製造される電極複合体の変形例を示す側断面図である。

【図6】本実施形態の製造方法で製造される電極複合体の変形例を示す側断面図である。

【図7】本実施形態の電極複合体の製造工程の変形例を示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

[電極複合体の製造方法]

まず、図1を用い、本実施形態の活物質成形体2の製造方法について説明する。図1は、本実施形態の活物質成形体2の製造方法を示す工程図である。

【0021】

本実施形態の活物質成形体2の製造方法においては、図1に示すように、成形型Fを用いて粒子状のLiCoO₂（以下、活物質粒子2Xと称する）を含む形成材料を圧縮して成形し（図1（a））、熱処理することで活物質成形体2を得る（図1（b））。

【0022】

なお、本明細書においては、LiCoO₂の結晶内的一部原子が他の遷移金属、典型金属、アルカリ金属、アルカリ希土類、ランタノイド、カルコゲナイト、ハロゲン等で置換された固溶体も活物質粒子2Xの形成材料として用いることができる。

10

20

30

40

50

【0023】

熱処理することで、活物質粒子2X内の粒界の成長や、活物質粒子2X間の焼結が進行するため、得られる活物質成形体2が形状を保持しやすくなり、活物質成形体2のバインダーの添加量を低減することができる。また、焼結により活物質粒子2X間に結合が形成され、活物質粒子2X間の電子の移動経路が形成されるため、導電助剤の添加量も抑制できる。活物質粒子2Xの形成材料としては、LiCO₂を好適に用いることができる。

【0024】

また、得られる活物質成形体2は、活物質成形体2が有する複数の細孔が、活物質成形体2の内部で互いに網目状に連通したものとなる。

【0025】

活物質粒子2Xの平均粒径は、300nm以上5μm以下が好ましい。このような平均粒径の活物質を用いると、得られる活物質成形体2の空隙率が10%～50%となる。これにより、活物質成形体2の細孔内の表面積を広げやすくなる。また、活物質成形体2がこのような空隙率を有すると、詳しくは後述するが、活物質成形体2と固体電解質層との接触面積を広げやすくなり、活物質成形体2を用いたリチウム電池を高容量にしやすくなる。

活物質粒子2Xの平均粒径は、活物質粒子2Xをn-オクタノールに0.1質量%～10質量%の範囲の濃度となるように分散させた後、光散乱式粒度分布測定装置（日機装社製、ナノトラックUPA-EX250）を用いて、メジアン径を求ることにより測定することができる。

10

20

【0026】

活物質粒子2Xの平均粒径が300nm未満であると、形成される活物質成形体の細孔の半径が数十nmの微小なものになり易く、後述する工程において細孔の内部に無機固体電解質の前駆体を含む液状体を浸入させることが困難となる。その結果、細孔の内部の表面に接する固体電解質層を形成しにくくなる。

【0027】

活物質粒子2Xの平均粒径が5μmを超えると、形成される活物質成形体の単位質量当たりの表面積である比表面積が小さくなり、活物質成形体2と固体電解質層との接触面積が小さくなる。そのため、得られる活物質成形体2を用いてリチウム電池を形成した際に、充分な出力が得られない。また、活物質成形体2（活物質粒子2X）の内部から、活物質成形体2の表面に接して形成される固体電解質層まで、のイオン拡散距離が長くなるため、活物質粒子2Xにおいて中心付近のリチウム複酸化物は電池の機能に寄与しにくくなる。

30

【0028】

活物質粒子2Xの平均粒径は、450nm以上3μm以下がより好ましく、500nm以上1μm以下がさらに好ましい。

【0029】

活物質成形体2の形成に用いる形成材料には、活物質粒子2Xにポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの有機高分子化合物をバインダーとして添加してもよい。これらのバインダーは、本工程の熱処理において、燃焼または酸化され、量が低減するか消失する。

40

【0030】

また、用いる形成材料には、発明の効果を損なわない範囲において、アセチレンブラックやケッテンブラック（登録商標）などの導電性を有するフィラー（導電助剤）や、炭酸リチウム、ホウ酸、酸化アルミニウム（アルミナ）などLiCO₂の溶融を促進し焼成を容易とする無機化合物（フラックス、焼結助剤）を添加してもよい。

【0031】

また、用いる形成材料には、圧粉成形時に細孔の鋳型として高分子や炭素粉末を形成材料とする粒子状の造孔材を添加してもよい。これらの造孔材が混入することにより、活物質成形体の空隙率を制御することができる。このような造孔材は、熱処理時に燃焼や酸化

50

により分解除去され、得られる活物質成形体では量が低減する。

造孔材の平均粒径は、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0032】

本工程の熱処理は、900以上であって、 LiCoO_2 の融点未満の温度範囲で行う。これにより、活物質粒子2X同士を焼結させて一体化された活物質成形体2とすることができます。

【0033】

このような温度範囲で熱処理を行うことにより、導電助剤を添加しなくても、得られる活物質成形体2の活性化工エネルギーを低減させ、活物質成形体2の抵抗率を下げる（活物質成形体2の導電率を上げる）ことができる。これにより、活物質成形体2を用いてリチウム電池を形成した際に、充分な出力が得られる。10

【0034】

処理温度が900未満であると、充分に焼結せず、活物質粒子2X同士の接触が不十分であるので、得られる活物質成形体2を用いてリチウム電池を形成した際に、所望の出力が得られなくなる。

【0035】

熱処理温度を900以上とすると、活物質成形体2の活性化工エネルギーを $2 \times 10^{-1}\text{ eV}$ 以下に下げることができ、活物質成形体2の電子特性が金属的となる。このような活物質成形体2を用いると、リチウム電池の電極における電気抵抗が低下し、リチウム電池の内部抵抗が下がるため、電池の出力が向上する。20

【0036】

熱処理温度を LiCoO_2 の融点未満に抑えることで、 LiCoO_2 の溶融または分解を抑制し、所望の形状および物性を有した活物質成形体2を得ることができる。

【0037】

また、本工程の熱処理は、処理温度が900以上920以下であることがより好ましい。 LiCoO_2 の融点未満であっても、920より高い温度で熱処理すると、活物質成形体2の表面の LiCoO_2 から Co_3O_4 が生じる副反応が生じるおそれがある。活物質成形体2において電池反応を生じる表面に Co_3O_4 が生じると、例えば活物質成形体2を用いたリチウム二次電池において、充放電のサイクルが良好に行えないおそれがある。30

【0038】

すなわち、920より高い温度で熱処理すると、活性化工エネルギーの低減と、 Co_3O_4 が生じることによるサイクル特性の劣化とが競争反応となり、安定的に所望の物性を有する活物質成形体2を製造することが困難となりやすい。

【0039】

しかし、熱処理温度を920以下とすると、上述のような Co_3O_4 の副生反応が起こらないため、活物質成形体2をリチウム二次電池に用いた場合のサイクル特性の劣化が抑制できる。もちろん、活物質成形体2を二次電池に用いない場合には、920より高い温度で熱処理し、活物質成形体2の表面に Co_3O_4 が副生することとしてもかまわない。

【0040】

また、本工程の熱処理は、5分以上36時間以下行うことが好ましく、4時間以上14時間以下行うことがより好ましい。

【0041】

また、本工程の熱処理は、酸素分圧が 0.1 Pa 以上 101 kPa 以下である酸素含有雰囲気下で行うことが好ましい。このような雰囲気下で熱処理を行うと、熱処理中の LiCoO_2 の還元を抑制することができるため、所望の物性を有する活物質成形体2を製造しやすくなる。このような酸素含有雰囲気として、熱処理を大気雰囲気下で行うと、特別な酸素濃度の制御が不要となり、工程が簡便となる。

【0042】

50

20

30

40

50

このような本実施形態に係る活物質成形体2の製造方法により、好適に活物質成形体2を製造することができる。

【0043】

本実施形態に係る活物質成形体2は、活性化工エネルギーが0.2eV以下である粉末状のLi_xCoO₂(ただし、0 < x < 1)の焼結体を有するものである。活物質成形体2は多孔質の成形体であり、活物質成形体2が有する複数の細孔は、活物質成形体2の内部で互いに網目状に連通している。

【0044】

活物質成形体2は、空隙率が10%以上50%以下であることが好ましい。詳しくは後述するが、活物質成形体2がこのような空隙率を有することにより、活物質成形体2の細孔内の表面積を広げ、且つ活物質成形体2と活物質成形体2の表面に形成する固体電解質層との接触面積を広げやすくなる。そのため、活物質成形体2を用いたリチウム電池を高容量にしやすくなる。

【0045】

空隙率は、(1)活物質成形体2の外形寸法から得られる、細孔を含めた活物質成形体2の体積(見かけ体積)と、(2)活物質成形体2の質量と、(3)活物質成形体2を構成する活物質の密度と、から下記の式(I)に基づいて測定することができる。

【数1】

$$\text{空隙率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{活物質成形体の質量}}{(\text{見かけ体積}) \times (\text{活物質の密度})} \right) \times 100 \quad \dots \quad (I)$$

【0046】

活物質成形体2の活性化工エネルギーが、0.2eV以下であることにより、活物質成形体2の導電率を高くしやすく、活物質成形体2を用いてリチウム電池を形成した際に、充分な出力が得られる。

【0047】

活物質成形体2の活性化工エネルギーは、以下の方法により測定することができる。

活性化工エネルギーの測定には、まず、直径10mm、厚み0.3mmの円盤状に成型した活物質成形体2において、対向する底面および上面にスパッタ法にてPt電極を成膜する。

次いで、恒温槽の中で室温(25)から150まで温度を変更しながら、ソースメーター(ケースレー社製、2400型)を用いて各測定温度における印加電圧に対する通電する電流値を測定する。測定結果を用いて電流値に対する印加電圧の関係を示す電流-電圧特性曲線(以下、I-V曲線と称する)を作成し、I-V曲線の傾きから、各測定温度における活物質成形体の導電率を求める。

次いで、各測定温度の逆数に対する求められる導電率の関係(アレニウスプロット)を作成し、下記式(1)に基づいて、活物質成形体の活性化工エネルギーE_aを求めることができる。

【0048】

【数2】

$$K = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots \quad (1)$$

(式中、Kは導電率(S/cm)、E_aは活性化工エネルギー(eV)、kはボルツマン定数(8.6173 × 10⁻⁵(eV/K))、Tは測定温度(K)を表す。)

【0049】

本実施形態の活物質成形体2は、以上のような構成となっている。

【0050】

得られた活物質成形体2は、水蒸気圧15hPa以下の雰囲気において、製造後7週間

以下の期間保管することができる。水蒸気圧 15 hPa 以下の雰囲気とは、大気圧の露点が 13 以下の雰囲気のことである。このような雰囲気下で保管することで、活物質成形体の活性化工エネルギーの増加を抑制することができ、高出力のリチウム電池を安定的に製造することができる。

【0051】

得られた活物質成形体 2 を大気中に放置すると、大気中の水蒸気と LiCO_2 とが反応することにより、活性化工エネルギーが増加してしまう。しかし、上記の雰囲気下で保管することにより、活性化工エネルギーの増加を抑制することができる。なお、環境中の水蒸気と LiCO_2 とが反応して活物質成形体 2 の活性化工エネルギーが増加したとしても、活性化工エネルギーが増加した活物質成形体 2 を再び 900 以上 LiCO_2 の融点以下の温度で熱処理することにより、活性化工エネルギーを 0.2 eV の好適な値に再度低下させることができる。
10

【0052】

活物質成形体 2 を保管する環境は、水蒸気圧 0.02 hPa (露点: -60) 以下であることがより好ましい。また、保管期間は、1日以内であることがより好ましい。活物質成形体 2 を保管する環境の水蒸気圧を低下させたり、保管時間を短くしたりすることにより、 LiCO_2 の活性化工エネルギーの増加を効果的に抑制することができる。

【0053】

活物質成形体 2 を保管する環境は、取扱い容易であるため、 N_2 、Ar、 CO_2 などの不活性ガス雰囲気や、 O_2 、乾燥空気などの酸化性雰囲気が好ましい。

【0054】

また、活物質成形体 2 を保管する環境は、15 hPa 以下の減圧雰囲気でもよい。

【0055】

このような保管環境と同じ環境において、活物質成形体 2 を用い、後述のリチウム電池の製造方法により複合体、電極複合体、リチウム電池を製造することとしてもよい。これにより、製造中に活物質成形体 2 の活性化工エネルギーの増加を効果的に抑制し、高品質の製品を製造することができる。

【0056】

[リチウム電池の製造方法]

次いで、図 2 ~ 4 を用いて、本実施形態のリチウム電池の製造方法を説明する。図 2 ~ 4 は、リチウム電池の製造方法を示す説明図である。
20

【0057】

まず、図 2 に示すように、活物質成形体 2 の細孔の内部を含む活物質成形体 2 の表面に、無機固体電解質の前駆体を含む液状体 3X を塗布し(図 2 (a))、焼成することで前駆体を無機固体電解質として、固体電解質層 3 を形成する(図 2 (b))。活物質成形体 2 と固体電解質層 3 を合わせた構成を、複合体 4 と称する。

【0058】

上述したように、活物質成形体 2 は、水蒸気圧 15 hPa 以下の雰囲気において、製造後 7 週間以下の期間保管したもの用いる。これにより、活物質成形体の活性化工エネルギーの増加を抑制することができ、高出力のリチウム電池を安定的に製造することができる。
40

【0059】

得られる固体電解質層 3 は、固体電解質を形成材料とし、活物質成形体 2 の細孔内を含む活物質成形体 2 の表面に接して設けられている。

【0060】

固体電解質としては、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{ZnGe}_{4}\text{O}_{1.6}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2 -$
50

LiI、Li2S-SiS2-P2S5、LiPON、Li3N、LiI-LiI-CaI2、LiI-CaO、LiAlCl4、LiAlF4、LiI-Al2O3、LiF-Al2O3、LiBr-Al2O3、Li2O-TiO2、La2O3-Li2O-TiO2、Li3N、Li3NI2、Li3N-LiI-LiOH、Li3N-LiCl、Li6NBr3、LiSO4、Li4SiO4、Li3PO4-Li4SiO4、Li4GeO4-Li3VO4、Li4SiO4-Li3VO4、Li4GeO4-Zn2GeO2、Li4SiO4-LiMoO4、Li3PO4-Li4SiO4、LiSiO4-Li4ZrO4等の酸化物、硫化物、ハロゲン化物、窒化物が挙げられる。これらの固体電解質は、結晶質であってもよく、非晶質であってもよい。また、本明細書においては、これらの組成物の一部原子が他の遷移金属、典型金属、アルカリ金属、アルカリ希土類、ランタノイド、カルコゲナイト、ハロゲン等で置換された固溶体も、固体電解質として用いることができる。

10

【0061】

固体電解質層3のイオン伝導率は、 1×10^{-5} S/cm以上であることが好ましい。固体電解質層3がこのようなイオン伝導率を有することにより、活物質成形体2の表面から離れた位置の固体電解質層3に含まれるイオンも、活物質成形体2の表面に達し、活物質成形体2における電池反応に寄与することが可能となる。そのため、活物質成形体2における活物質の利用率を向上し、容量を大きくすることができる。このとき、イオン伝導率が 1×10^{-5} S/cm未満であると、電極複合体をリチウム電池に用いたとき、活物質成形体2において対極と相対する面の表層近辺の活物質しか電池反応に寄与せず、容量が低下するおそれがある。

20

【0062】

なお、「固体電解質層3のイオン伝導率」とは、固体電解質層3を構成する上述の無機電解質自身の伝導率である「バルク伝導率」と、無機電解質が結晶質である場合における結晶の粒子間の伝導率である「粒界イオン伝導率」と、の総和である「総イオン伝導率」のことを指す。

固体電解質層3のイオン伝導率は、固体電解質の粉末を624 MPaで錠剤型にプレス成型したものを大気雰囲気下700°Cで8時間焼結し、スパッタリングによりプラチナ電極を形成して、交流インピーダンス法を実施することにより測定することができる。

30

【0063】

図2(a)に示す液状体3Xは、前駆体の他に前駆体を可溶な溶媒を含んでもよい。液状体3Xが溶媒を含む場合には、液状体3Xの塗布後、焼成の前に、適宜溶媒を除去するとよい。溶媒の除去は、加熱、減圧、送風など通常知られた方法の1種、または2種以上を組み合わせた方法を採用することができる。

【0064】

流動性を有する液状体3Xを塗布して固体電解質層3を形成することから、微細な活物質成形体2の細孔の内部表面にも良好に固体電解質を形成することが可能となる。そのため、活物質成形体2と固体電解質層3との接触面積を拡大しやすく、活物質成形体2と固体電解質層3との界面の電流密度が低減され、大きな出力を得易くなる。

【0065】

液状体3Xの塗布は、活物質成形体2の細孔の内部にまで液状体3Xが浸透する方法であれば、種々の方法により行うことができる。例えば、活物質成形体2を載置しておいたところに液状体3Xを滴下することで行ってもよく、液状体3Xを貯留しているところに活物質成形体2を浸漬させることで行ってもよく、液状体3Xを貯留しているところに活物質成形体2の端部を接触させ、毛管現象を利用して細孔内に含浸させることで行ってもよい。図2(a)では、ディスペンサーDを用いて液状体3Xを滴下する方法を示している。

40

【0066】

前駆体としては、以下の(A)(B)が挙げられる。

(A)無機固体電解質が有する金属原子を無機固体電解質の組成式に従った割合で含み、

50

酸化により無機固体電解質となる塩を有する組成物

(B) 無機固体電解質が有する金属原子を無機固体電解質の組成式に従った割合で含む金属アルコキシドを有する組成物

【0067】

なお、(A)に含まれる塩には、金属錯体を含む。また、(B)は、いわゆるゾルゲル法を用いて無機固体電解質を形成する場合の前駆体である。

【0068】

前駆体の焼成は、大気雰囲気下、上述した活物質成形体2を得るために熱処理よりも低い温度で行う。焼成温度は、300以上700以下の温度範囲で行うとよい。焼成により前駆体から無機固体電解質が生成され、固体電解質層3が形成される。固体電解質層の形成材料としては、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を好適に用いることができる。
10

【0069】

このような温度範囲で焼成することにより、活物質成形体2と固体電解質層3との界面において、それぞれを構成する元素の相互拡散による固相反応が生じ、電気化学的に不活性な副生物が生成することを抑制することができる。また、無機固体電解質の結晶性が向上し、固体電解質層3のイオン電導性を向上させることができる。加えて、活物質成形体2と固体電解質層3との界面において、焼結する部分が生じ、界面における電子移動が容易となる。

これにより、活物質成形体2を用いたリチウム電池の容量や出力が向上する。

【0070】

焼成は、1度の熱処理で行うこととしてもよく、前駆体を前記多孔体の表面に被着させる第1の熱処理と、第1の熱処理の処理温度以上700以下の温度条件で加熱する第2の熱処理と、に分けて行うこととしてもよい。このような段階的な熱処理で焼成を行うことにより、固体電解質層3を所望の位置に容易に形成することができる。
20

【0071】

複合体4においては、集電体1の表面から法線方向に遠ざかる方向を上方向としたとき、固体電解質層3の上側の表面3aが、活物質成形体2の上端位置2aよりも上に位置している。すなわち、固体電解質層3は、活物質成形体2の上端位置2aよりも上方まで形成されている。これにより、後述するように表面3aに電極を設けリチウム電池を作製した際に、表面3aに設けた電極と対極とが、活物質成形体2で接続されることはなく、短絡を防ぐことができる。
30

【0072】

複合体4は、活物質成形体2を成形する際に、活物質同士をつなぎ合わせるバインダーや、活物質成形体2の導電性を担保するための導電助剤などの有機物を用いることなく成形されており、ほぼ無機物のみで構成されている。具体的には、複合体4を400で30分加熱した時の質量減少率が、5質量%以下となっている。質量減少率は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、質量減少が観測されない、または誤差範囲であることが特に好ましい。すなわち、複合体4を400で30分加熱した時の質量減少率は0質量%以上であるとよい。

【0073】

複合体4がこのような質量減少率を有するため、複合体4には、所定の加熱条件で蒸発する溶媒や吸着水等の物質や、所定の加熱条件で燃焼または酸化されて気化する有機物が、構成全体に対して5質量%以下しか含まれないこととなる。
40

【0074】

複合体4の質量減少率は、示差熱-熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用い、複合体4を所定の加熱条件で加熱することで、所定の加熱条件による加熱後の複合体4の質量を測定し、加熱前の質量と加熱後の質量との比から算出することができる。

【0075】

次いで、図3に示すように、活物質成形体2と固体電解質層3とを有する複合体4の一面において露出する活物質成形体2に集電体1を接合することにより、電極複合体10を
50

製造する。本実施形態では、複合体4の一面を研磨した後に(図3(a))、複合体4の一面4a(研磨面)に集電体1を形成して、電極複合体10を形成する(図3(b))。

【0076】

集電体1の接合に先立って、複合体4の一面4aを研磨することにより、複合体4の一面4aにおいて活物質成形体2を確実に露出させ、集電体1と活物質成形体2とを確実に接合させることができる。

【0077】

なお、複合体4を形成した際に複合体4の載置面と接する面に活物質成形体2が露出することがある。この場合は、複合体4の研磨を行わなくても、集電体1と活物質成形体2とを接合することが可能である。

10

【0078】

集電体1は、複合体4の一面4aにおいて固体電解質層3から露出する活物質成形体2に接して設けられている。集電体1の形成材料としては、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、インジウム(In)、金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)およびパラジウム(Pd)からなる群から選ばれる1種の金属(金属単体)や、この群から選ばれる2種以上の金属元素を含む合金等が挙げられる。

【0079】

集電体1の形状は、板状、箔状、網状等を採用することができる。集電体1の表面は、平滑であってもよく、凹凸が形成されていてもよい。

20

【0080】

集電体1の接合は、別体として形成した集電体を複合体4の一面4aに接合することによって行ってもよく、複合体4の一面4aに上述した集電体1の形成材料を成膜し、複合体4の一面4aにおいて集電体1を形成することとしてもよい。成膜方法は、通常知られた物理気相成長法(PVD)や化学気相成長法(CVD)を採用することができる。

30

【0081】

本実施形態の電極複合体10においては、活物質成形体2において、複数の細孔が内部で網目状に連通しており、活物質成形体2の固体部分も網目構造を形成している。活物質成形体2の形成材料であるLiCoO₂は、結晶の電子伝導性に異方性があることが知られているが、LiCoO₂を形成材料として活物質成形体を形成しようとする場合、細孔を機械加工で形成するような、特定の方向に細孔が延在して設けられているような構成では、結晶の電子伝導性を示す方向によっては、内部で電子伝導しにくいことが考えられる。しかし、活物質成形体2のように細孔が網目状に連通し、活物質成形体2の固体部分が網目構造を有していると、結晶の電子伝導性またはイオン伝導性の異方性によらず、電気化学的に滑性な連続表面を形成することができる。そのため、用いる活物質の種類によらず、良好な電子伝導を担保することができる。

【0082】

また、本実施形態の電極複合体10においては、複合体4が上述のような構成であるため、複合体4に含まれるバインダーや導電助剤の添加量が抑制されており、バインダー導電助剤を用いる場合と比べて、電極複合体10の単位体積あたりの容量密度が向上する。

40

【0083】

また、本実施形態の電極複合体10においては、多孔質の活物質成形体2の細孔内の表面にも固体電解質層3が接している。そのため、活物質成形体2が多孔質体ではない場合や、細孔内において固体電解質層3が形成されていない場合と比べ、活物質成形体2と固体電解質層3との接触面積が大きくなり、界面インピーダンスを低減させることができる。したがって、活物質成形体2と固体電解質層3との界面において良好な電荷移動が可能となる。

【0084】

また、本実施形態の電極複合体10においては、集電体1は、複合体4の一面に露出す

50

る活物質成形体2と接触しているのに対し、固体電解質層3は、多孔質の活物質成形体2の細孔内にまで侵入し、細孔内を含み集電体1と接する面以外の活物質成形体2の表面と接している。このような構造の電極複合体10では、集電体1と活物質成形体2との接触面積(第1の接触面積)よりも、活物質成形体2と固体電解質層3との接触面積(第2の接触面積)のほうが大きいことは明らかである。

【0085】

仮に、電極複合体が第1の接触面積と第2の接触面積と同じ構成であると、集電体1と活物質成形体2との界面のほうが、活物質成形体2と固体電解質層3との界面よりも電荷移動が容易であるため、活物質成形体2と固体電解質層3との界面が電荷移動のボトルネックとなる。そのため、電極複合体全体としては良好な電荷移動を阻害してしまう。

10

【0086】

しかし、本実施形態の電極複合体10では、第1の接触面積よりも、第2の接触面積のほうが大きいことにより、上述のボトルネックを解消しやすく、電極複合体全体として良好な電荷移動が可能となる。

【0087】

これらのことから、本実施形態の製造方法で製造された電極複合体10は、電極複合体10を用いたリチウム電池の容量を向上させ、且つ高出力とすることができる。

【0088】

次いで、図4に示すように、得られた電極複合体10の表面3aに負極20を接合し、リチウム電池100を形成する。すなわち、リチウム電池100においては、活物質成形体2は、正極の電極活物質として用いられる。

20

【0089】

負極20の材料としては、例えば金属リチウムや金属インジウムを用いることができる。負極20は、別体として成形したものを電極複合体10に圧着することとしてもよく、金属リチウムや金属インジウムを例えばスパッタや蒸着などの通常知られた物理気相成長法を用いて電極複合体10の表面3aに直接形成することとしてもよい。

以上のようにして、リチウム電池100を製造することができる。

【0090】

以上のようなリチウム電池100の製造方法によれば、上述の製造方法で製造された活物質成形体2を用いているため、高出力化、大容量化のリチウム電池を容易に製造することができる。

30

【0091】

また、以上のようなリチウム電池100によれば、上述の製造方法で製造された活物質成形体2を用いているため、高出力化、大容量化されたものとすることができます。

【0092】

(変形例1)

なお、本実施形態においては、固体電解質層3を単一の層により形成することとしたが、複数の層により固体電解質層を形成することとしても構わない。

【0093】

図5, 6は、電極複合体の変形例を示す要部側断面図である。

40

図5に示す電極複合体11は、集電体1と、活物質成形体2と、固体電解質を形成材料とし、活物質成形体2の細孔内を含む活物質成形体2の表面に接して設けられた第1電解質層51と、第1電解質層51の表面に接して薄く設けられた第2電解質層52とを有している。第1電解質層51と第2電解質層52とは、全体として固体電解質層5を形成している。固体電解質層5では、第2電解質層52の体積よりも第1電解質層51の体積を大きくした構成となっている。

【0094】

複数層が積層した固体電解質層5は、上述の固体電解質層3の形成方法を各層ごとに実施することにより製造可能である。または、第1電解質層51を形成するための液状体を塗布した後、第1の熱処理を行って前駆体を被着させ、次いで、第2電解質層52を形成

50

するための液状体を塗布した後、第1の熱処理を行って前駆体を被着させ、次いで、被着させた複数層の前駆体に対して、第2の熱処理を行うこととしてもよい。

【0095】

第1電解質層51および第2電解質層52の形成材料は、上述の固体電解質層3の形成材料と同じものを採用することができる。第1電解質層51と第2電解質層52との形成材料は、同じであってもよく、互いに異なっていてもよい。第2電解質層52を設けることで、固体電解質層5の表面5aに電極を設け電極複合体11を有するリチウム電池を作製した際に、表面3aに設けた電極と集電体1とが、活物質成形体2で接続される短絡を防ぐことができる。

【0096】

また、電極複合体11を有するリチウム電池を作製する際、形成する電極の材料としてアルカリ金属を選択すると、固体電解質層を構成する無機固体電解質によっては、アルカリ金属の還元作用により、固体電解質層を構成する無機固体電解質が還元され、固体電解質層の機能を失うおそれがある。このような場合に、アルカリ金属に対して安定な無機固体電解質を第2電解質層52の形成材料として選択すると、第2電解質層52が第1電解質層51の保護層として機能し、第1電解質層51についての材料選択の自由度が大きくなる。

【0097】

なお、電極複合体11のように、第2電解質層を第1電解質層の保護層として用いる場合、第1電解質層と固体電解質層の表面に設けられる電極との間に第2電解質層が介在する構成であれば、第1電解質層と第2電解質層との体積比は適宜変更することができる。

【0098】

例えば、図6に示す電極複合体12のように、活物質成形体2の細孔内を含む活物質成形体2の表面に接して第1電解質層61が薄く形成され、第1電解質層61の表面に接して設けられた第2電解質層62が厚く形成されている固体電解質層6とし、第1電解質層61の体積よりも第2電解質層62の体積を大きくした構成としてもよい。

【0099】

(変形例2)

また、本実施形態においては、活物質成形体2と固体電解質層3とを合わせた複合体4を形成した後に、形成した複合体4に集電体1を形成することとしたが、これに限らない。

【0100】

図7は、電極複合体を製造する工程の変形例の一部を示す工程図である。

図7に示す電極複合体を製造する工程においては、まず、図7(a)に示すように、活物質成形体2と固体電解質層3とを合わせた構造体のバルク体4Xを形成し、バルク体4Xを目的とする電極複合体の大きさに合わせて複数に分割する。図7(a)では、分割位置を破線で示し、複数の分割面が互いに対向するように、バルク体4Xの長手方向の複数の位置において、バルク体4Xの長手方向に交差する方向に切断して分割することとして示している。

【0101】

次いで、図7(b)に示すように、バルク体4Xを切断して得られる複合体4Yにおいて、一方の分割面4Yには集電体1を形成する。また、他方の分割面4Yには、分割面4Yに露出する活物質成形体2を覆う無機固体電解質の層(固体電解質層7)を形成する。集電体1および固体電解質層7は、上述した方法により形成することができる。

【0102】

以上のようにして電極複合体を製造することとすれば、予めバルク体4Xを形成することで、高い出力のリチウム電池とすることが可能な電極複合体の大量生産が容易となる。

【0103】

また、本実施形態においては、活物質成形体2を正極活物質として用いたが、負極の活物質として用いることも可能である。

10

20

30

40

50

【0104】

以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施の形態例について説明したが、本発明は係る例に限定されることは言うまでもない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

【0105】

[実施例]

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0106】

10

[測定方法]

(活性化エネルギーの測定方法)

各実施例および比較例で製造される円盤状の活物質成形体において、対向する底面および上面にスパッタ法にて Pt 電極を成膜した。

次いで、恒温槽の中で室温(25)から150まで温度を変更しながら、ソースメーター(ケースレー社製、2400型)を用いて各測定温度における印加電圧に対する通電する電流値を測定した。測定結果を用いて電流値に対する印加電圧の関係を示す電流-電圧特性曲線(以下、I-V曲線と称する)を作成し、I-V曲線の傾きから、各測定温度における活物質成形体の導電率を求めた。

次いで、各測定温度の逆数に対する求められる導電率の関係(アレニウスプロット)を作成し、下記式(1)に基づいて、活物質成形体の活性化エネルギーE_aを求めた。

【0107】

【数3】

$$K = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \dots (1)$$

(式中、Kは導電率(S/cm)、E_aは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数(8.6173 × 10⁻⁵(eV/K))、Tは測定温度(K)を表す。)

30

【0108】

[実施例1]

粉末状のLiCoO₂(シグマアルドリッチ社製、以下、LCOと称する)100質量部と、粉末状のポリアクリル酸(シグマアルドリッチ社製)3質量部とを混合し、LCOとポリアクリル酸との混合粉末を得た。

ICP分析で求めた混合粉末のLi/Co原子比は、1.01 ± 0.05であった。

【0109】

得られた混合粉末を80mg秤量し、ペレットダイスに充填した後に、624MPaの圧力を加えて、直径10mm、厚み0.3mmの円盤状のペレットに成型した。

得られたペレットを、マッフル炉にて大気雰囲気下1000で8時間焼成することにより、活物質成形体1を得た。

40

ICP分析で求めた活物質成形体1のLi/Co原子比は、0.97 ± 0.05であった。

活物質成形体1の活性化エネルギーは0.11eVであり、室温での導電率は4.3 × 10⁻⁴S/cmであった。

【0110】

[実施例2]

実施例1と同様にして、活物質成形体2を得た。

活物質成形体2の活性化エネルギーは0.11eVであり、室温での導電率は0.35 × 10⁻⁴S/cmであった。

50

【0111】

[実施例3]

焼成温度を900とした以外は実施例1と同様にして、活物質成形体3を得た。

I C P分析で求めた活物質成形体1のLi/Co原子比は、 1.02 ± 0.05 であった。

活物質成形体3の活性化エネルギーは 0.15 eV であり、室温での導電率は $1.4 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。

【0112】

[実施例4]

活物質成形体1を気温25、水蒸気圧 15 hPa の大気雰囲気に7週間曝露して、活物質成形体4を得た。 10

活物質成形体4の活性化エネルギーは 0.21 eV であり、室温での導電率は $0.023 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。

【0113】

[比較例1]

焼成温度を800とした以外は実施例1と同様にして、活物質成形体5を得た。

I C P分析で求めた活物質成形体1のLi/Co原子比は、 1.01 ± 0.05 であった。

活物質成形体5の活性化エネルギーは 0.30 eV であり、室温での導電率は $0.14 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。 20

【0114】

実施例1～4および比較例1の結果を、表1に示す。

【0115】

【表1】

	処理条件	活性化エネルギー (eV)	室温での導電率 ($\times 10^{-4}$, S/cm)
実施例1	1000°C焼成	0.11	4.3
実施例2		0.11	0.35
実施例3	900°C焼成	0.15	1.4
実施例4	1000°C焼成後 水蒸気曝露	0.21	0.023
比較例1	800°C焼成	0.30	0.14

【0116】

評価の結果、実施例1, 2より、製造ロットによって導電率の測定値は約1桁ばらつくことがあるが、活性化エネルギーは変化しないことが分かった。このことから、導電率よりも活性化エネルギーの方が活物質成形体の導電性を評価する尺度として適していることが分かった。 30

【0117】

また、実施例1から4の活物質成形体は、比較例1の活物質成形体と比べ、活性化エネルギーが低く、良好な電子移動が可能であることが分かった。

【0118】

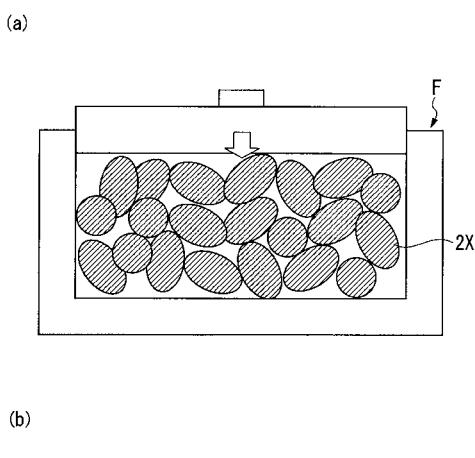
これらの結果から、本発明の有用性が確かめられた。

【符号の説明】

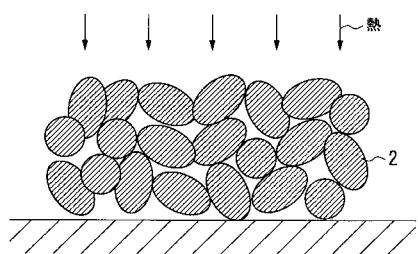
【0119】

1…集電体、2…活物質成形体、3…固体電解質、3, 5, 6, 7…固体電解質層、3a, 5a…表面、3X…液状体、4, 4Y…複合体、4X…バルク体、4a…一面(研磨面)、4, 4…分割面、10, 11, 12…電極複合体、20…電極、51, 61…第1電解質層、52, 62…第2電解質層、100…リチウム電池

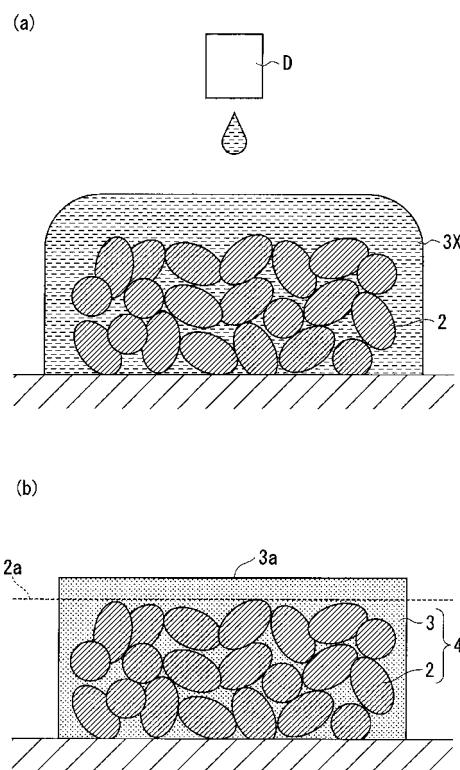
【図1】



(b)



【図2】



(b)

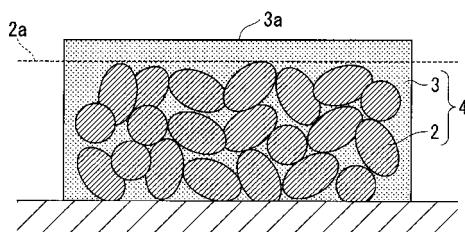
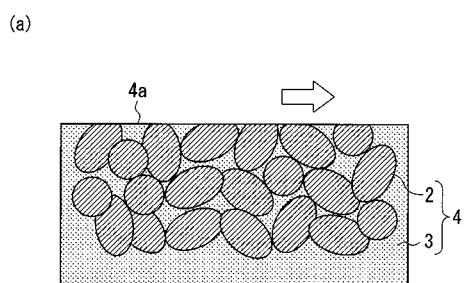


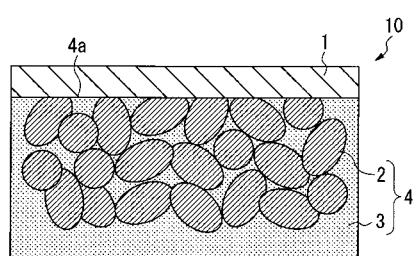
図1

図2

【図3】



(b)



【図4】

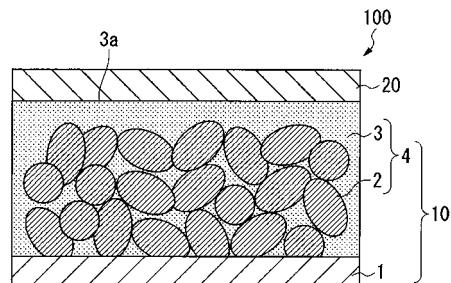


図4

【図5】

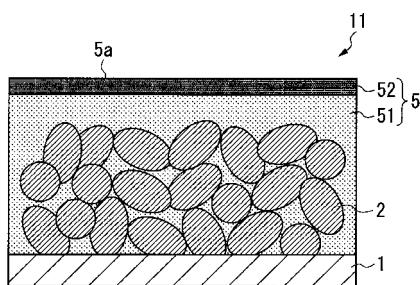


図3

図5

【図6】

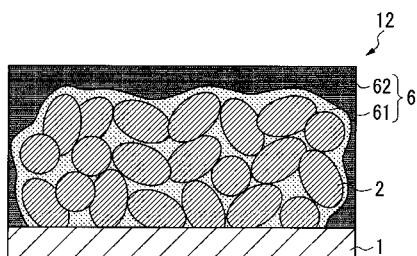
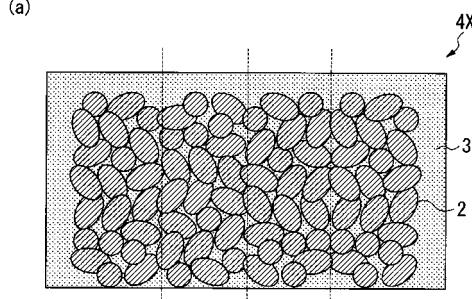


図6

【図7】



(a)

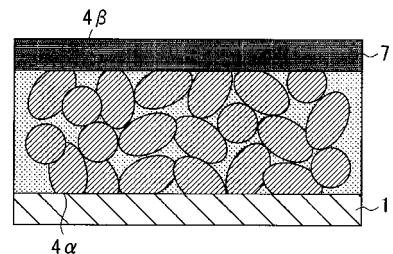


図7

フロントページの続き

(72)発明者 横山 知史

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

F ターク(参考) 5H029 AJ01 AJ03 AK03 AL11 AL12 AM11 AM14 BJ12 CJ02 CJ22
CJ28 DJ07 DJ13 DJ14 EJ03 EJ05 HJ14 HJ15 HJ18
5H050 AA01 AA08 BA17 CA08 CB11 CB12 DA04 DA13 EA01 EA12
FA02 FA10 FA13 FA15 FA18 GA02 GA03 GA22 GA27 HA14
HA15 HA18 HA20