

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年5月10日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060402 A1

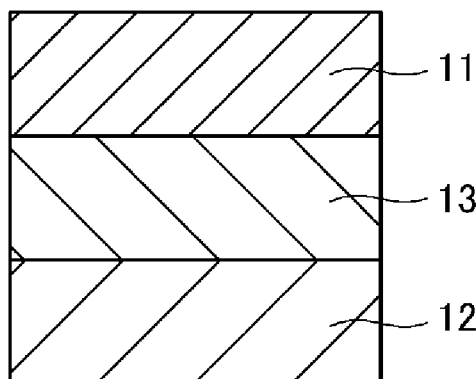
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075270
- (22) 国際出願日: 2011年11月2日(02.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-247103 2010年11月4日(04.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉岡 充(YOSHIOKA, Makoto) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 尾内 倍太(OUCHI, Masutaka) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 林 剛司(HAYASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目
- 10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 甲田 一幸(KODA, Kazuyuki); 〒5810038 大阪府八尾市若林町1丁目84番地の2 八尾南ガーデンテラス208-B号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 全固体電池およびその製造方法

[図1]



10

(57) Abstract: Provided is an all-solid-state battery that uses an electrode material in which a carbon material is added as a conductor to an electrode active material and that has sufficient laminate strength even if an electrode layer and solid electrolyte layer are joined by integral sintering. Also provided is a method for manufacturing the same. An all-solid-state battery laminate (10) comprises a positive electrode layer (11), a solid electrolyte layer (13) that contains a solid electrolyte, and a negative electrode layer (12). Either or both of the positive electrode layer (11) and negative electrode layer (12) are joined to the solid electrolyte layer (13) by sintering. Either or both of the positive electrode layer (11) and the negative electrode layer (12) contain an electrode active material and a conductor that contains a carbon material, and the carbon material content in a starting material for either or both of the positive electrode layer (11) and the negative electrode layer (12) is 1% by mass to less than 25% by mass.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/060402 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

電極活物質に導電剤として炭素材料を添加した電極材料を使用し、電極層と固体電解質層とを一体焼成によって接合しても、十分な積層体の強度を有する全固体電池およびその製造方法を提供する。全固体電池積層体(10)は、正極層(11)と、固体電解質を含む固体電解質層(13)と、負極層(12)とを備え、正極層(11)または負極層(12)の少なくとも一方と固体電解質層(13)とが焼成によって接合され、正極層(11)または負極層(12)の少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、正極層(11)または負極層(12)の少なくとも一方の出発材料に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である。

明 細 書

発明の名称：全固体電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一般的には全固体電池およびその製造方法に関し、特定的には、正極層と、固体電解質を含む固体電解質層と、負極層とを備え、正極層または負極層の少なくとも一方と固体電解質層とが焼成によって接合された全固体電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、携帯用パーソナルコンピュータなどの携帯用電子機器の電源として電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池においては、イオンを移動させるための媒体として有機溶媒などの電解質（電解液）が従来から使用されている。

[0003] しかし、上記の構成の電池では、電解液が漏出するという危険性がある。また、電解液に用いられる有機溶媒などは可燃性物質である。このため、電池の安全性をさらに高めることが求められている。

[0004] そこで、電池の安全性を高めるための一つの対策は、電解質として、電解液に代えて、固体電解質を用いることが提案されている。さらに、電解質として固体電解質を用いるとともに、その他の構成要素も固体で構成されている全固体電池の開発が進められている。

[0005] たとえば、特開2007-258148号公報（以下、特許文献1という）には、不燃性の固体電解質を用いてすべての構成要素を固体で構成した全固体電池が提案されている。この全固体電池の実施例として、電極層（正極層、負極層）と固体電解質層とが焼成によって接合された積層型固体電池が記載されている。電極活物質としての $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に、導電剤としてのアセチレンブラックを25質量%となるように混合して電極ペーストを作製し、固体電解質層としての $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 焼結体の両面に電極ペーストをスクリーン印刷した後、700℃の温度で焼き付けて固体電池用

積層体を作製している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-258148号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、電極活物質に導電剤としてのアセチレンブラックを25質量%添加して電極スラリーを作製して、電極スラリーと固体電解質スラリーとを一体焼成によって接合して固体電池用積層体を作製すると、焼結性が良好でなく、積層体の強度が低下することがわかった。このような発明者らの知見に基づいて本発明はなされたものである。

[0008] したがって、本発明の目的は、電極活物質に導電剤として炭素材料を添加した電極材料を使用し、電極層と固体電解質層とを一体焼成によって接合しても、十分な積層体の強度を有する全固体電池およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に従った全固体電池は、正極層と、固体電解質を含む固体電解質層と、負極層とを備え、正極層または負極層の少なくとも一方と固体電解質層とが焼成によって接合された全固体電池であって、正極層または負極層の少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、正極層または負極層の少なくとも一方の出発材料に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である。

[0010] 本発明の全固体電池において、固体電解質または電極活物質の少なくとも一方が、リチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。

[0011] また、本発明の全固体電池において、固体電解質が、ナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。

[0012] 本発明に従って全固体電池の製造方法は、上述の特徴を備えた全固体電池

の製造方法であって、以下の工程を備える。

- [0013] (A) 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを調製するスラリー調製工程
- [0014] (B) 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを成形してグリーンシートを作製するグリーンシート成形工程
- [0015] (C) 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のグリーンシートを積層して積層体を形成する積層体形成工程
- [0016] (D) 積層体を焼成する焼成工程
- [0017] (E) スラリー調製工程において、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、かつ、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である。ここで、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方に含まれる炭素材料の含有量とは、電極活物質、固体電解質、導電剤、および、その他の焼結助剤などを含む無機材料の総量に対する質量比率をいう。

発明の効果

- [0018] 本発明の全固体電池では、正極層または負極層の少なくとも一方の出発材料に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満であるので、電極層と固体電解質層とを一体焼成によって接合しても、焼結性が良好で、十分な積層体の強度を得ることができるとともに、正極層内または負極層内に電子伝導性を付与することができ、その結果、良好な充放電特性を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の実施形態として全固体電池の断面構造を模式的に示す断面図である。
- [図2]本発明の一つの実施形態として全固体電池を模式的に示す斜視図である。
- [図3]本発明のもう一つの実施形態として全固体電池を模式的に示す斜視図で

ある。

[図4]本発明の実施例1と2で作製された全固体電池を構成する積層体の断面構造を模式的に示す断面図である。

[図5]本発明の実施例3で作製された全固体電池を構成する積層体の断面構造を模式的に示す断面図である。

[図6]本発明の実施例1で作製された全固体電池の充放電曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 図1に示すように、本発明の全固体電池積層体10は、正極層11と固体電解質層13と負極層12とを備える。図2に示すように本発明の一つの実施形態として全固体電池積層体10は直方体形状に形成され、矩形の平面を有する複数の平板状層からなる積層体で構成される。また、図3に示すように本発明のもう一つの実施形態として全固体電池積層体10は円柱形状に形成され、複数の円板状層からなる積層体で構成される。なお、正極層11と負極層12のそれぞれは、電極活物質を含み、または、固体電解質と電極活物質とを含み、固体電解質層13は固体電解質を含む。正極層11または負極層12の少なくとも一方が、炭素材料を含む導電剤を含む。

[0021] 上記のように構成された全固体電池積層体10では、正極層11または負極層12の少なくとも一方と固体電解質層13とが焼成によって接合されている。正極層11または負極層12の少なくとも一方の出発材料に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である。

[0022] このように正極層11または負極層12の少なくとも一方の出発材料に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満であるので、電極層（正極層11または負極層12）と固体電解質層13とを一体焼成によって接合しても、焼結性が良好で、十分な積層体の強度を得ることができるとともに、正極層11内または負極層12内に電子伝導性を付与することができ、その結果、良好な充放電特性を得ることができる。炭素材料の含有量が1質量%未満の場合には、電極層（正極層11または負極層12）内の電子伝

導性が十分に得られず、充放電特性が低下する。炭素材料の含有量が25質量%以上の場合には、焼成時に電極活物質と固体電解質の焼結が不十分になり、全固体電池積層体10の強度が弱くなり、全固体電池積層体10が割れやすくなる。

[0023] 炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満であれば、電極層（正極層11または負極層12）内の電子伝導性が得られるが、好ましくは炭素材料の含有量が5質量%以上20質量%以下である。この場合、電極活物質の利用率を向上させ、電極層の密度が高くなり、エネルギー体積密度を高めることができる。また、さらに好ましくは炭素材料の含有量が10質量%以上20質量%以下である。この場合、上記の効果をさらに向上させることができる。

[0024] なお、上記の導電剤に含められる炭素材料の種類は特に限定されないが、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどの炭素粉末が炭素材料として用いられる。

[0025] また、上記の電極活物質の種類は限定されないが、正極活物質としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 などのオリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状化合物、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのスピネル型構造を有するリチウム含有化合物を用いることができる。

[0026] 負極活物質としては、 MO_x （MはTi、Si、Sn、Cr、FeおよびMoからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素であり、 x は $0.9 \leq x \leq 2.0$ の範囲内の数値である）で表わされる組成を有する化合物を用いることができる。たとえば、 TiO_2 と SiO_2 、などの異なる元素Mを含む MO_x で表わされる組成を有する2つ以上の活物質を混合した混合物を用いてもよい。また、負極活物質としては、黒鉛-リチウム化合物、Li-Alなどのリチウム合金、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの酸化物、などを用いることができる。

[0027] 上記の固体電解質としては、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物を用いることができる。ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物は、化学式 $Li_xM_y(P O_4)_3$ (化学式中、 x は $1 \leq x \leq 2$ 、 y は $1 \leq y \leq 2$ の範囲内の数値であり、 M は Ti 、 Ge 、 Al 、 Ga および Zr からなる群より選ばれた 1 種以上の元素である) で表わされる。この場合、上記化学式において P の一部を B 、 Si 等で置換してもよい。また、 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(P O_4)_3$ と $Li_{1.2}Al_{0.2}Ti_{1.8}(P O_4)_3$ などの、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の 2 つ以上の異なる組成を有する化合物を混合した混合物を用いてもよい。

[0028] また、上記の固体電解質に用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物としては、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の結晶相を含む化合物、または、熱処理によりナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の結晶相を析出するガラスを用いてもよい。

[0029] なお、上記の固体電解質に用いられる材料としては、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物以外に、イオン伝導性を有し、電子伝導性が無視できるほど小さい材料を用いることが可能である。このような材料として、たとえば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、および、これらの誘導体を挙げることができる。また、リン酸リチウム ($Li_3P O_4$) などの $Li-P-O$ 系化合物、リン酸リチウムに窒素を混ぜた $LiP O N$ ($Li P O_{4-x} N_x$)、 $Li_4Si O_4$ などの $Li-Si-O$ 系化合物、 $Li-P-Si-O$ 系化合物、 $Li-V-Si-O$ 系化合物、 $La_{0.51}Li_{0.35}Ti O_{2.94}$ 、 $La_{0.55}Li_{0.35}Ti O_3$ 、 $Li_{3x}La_{2/3-x}Ti O_3$ などのペロブスカイト型構造を有する化合物、 Li 、 La 、 Zr を有するガーネット型構造を有する化合物、などを挙げることができる。

[0030] 上記の固体電解質または電極活物質の少なくとも一方が、リチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。また、上記の固体電解質がナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。

[0031] 本発明の全固体電池の好ましい一つの実施形態では、固体電解質と電極活

物質が、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物などのリチウム含有リン酸化合物を含む。このように固体電解質と電極活物質の双方がリン酸アニオン骨格を有する材料を含むことにより、焼成工程において電極層と固体電解質層とを密接に焼結接合することができる。

[0032] 本発明の全固体電池積層体10の製造方法の一つの実施形態では、まず、固体電解質と電極活物質とを含む正極材料の成形体を作製する。固体電解質と電極活物質とを含む負極材料の成形体を作製する。固体電解質材料の成形体を作製する。この場合、上記の各々の成形体をグリーンシートの形態で作製することができる。そして、各々の成形体を積層して積層体を形成する。この積層体を焼成する。このようにして正極層11と固体電解質層13と負極層12との積層体からなる全固体電池積層体10を一体焼成により形成することができる。この場合、焼成温度は500℃以上700℃以下であることが好ましい。

[0033] 本発明の全固体電池積層体10の製造方法の好ましい一つの実施形態では、まず、正極層11、固体電解質層13、および、負極層12の各々のスラリーを調製する（スラリー調製工程）。その後、正極層11、固体電解質層13、および、負極層12の各々のスラリーを成形してグリーンシートを作製する（グリーンシート成形工程）。そして、正極層11、固体電解質層13、および、負極層12の各々のグリーンシートを積層して積層体を形成する（積層体形成工程）。最後に、積層体を焼成する（焼成工程）。本発明の製造方法では、スラリー調製工程において、正極層11または負極層12のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、かつ、正極層11または負極層12のスラリーの少なくとも一方に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である。

[0034] 上記のグリーンシートを成形する方法は特に限定されないが、ダイコーター、コンマコーター、スクリーン印刷などを使用することができる。グリーンシートを積層する方法は特に限定されないが、熱間等方圧プレス（HIP

）、冷間等方圧プレス（CIP）、静水圧プレス（WIP）などを使用してグリーンシートを積層することができる。グリーンシートの積層体を焼成するための雰囲気は特に限定されないが、電極活物質に含まれる遷移金属の価数が増加しない条件で行うことが好ましい。

[0035] 本発明の全固体電池積層体10においては、正極層11または負極層12の少なくとも一方と固体電解質層13とが一体焼成によって接合されている。この場合、正極層11または負極層12の少なくとも一方と固体電解質層13とが、複数のグリーンシートを積層して形成された積層体を焼成することによって接合されていることが好ましい。

[0036] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0037] 以下、各種の電極活物質と固体電解質を用いて作製された全固体電池の実施例1～3と比較例について説明する。

[0038] （実施例1）

[0039] 電極活物質材料として二酸化モリブデン（以下、 MoO_2 という）、固体電解質材料としてナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物の組成を有するガラス粉末 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （以下、LAGPという）、導電剤としてアセチレンブラック（以下、ABという）を用いた。

[0040] <電極グリーンシート、固体電解質グリーンシートの作製>

[0041] バインダとしてのポリビニルアルコールを含む溶液中に、電極活物質としての MoO_2 の結晶粉末を混合して、電極活物質スラリー1を作製した。混合比は、質量比率で、 MoO_2 ：ポリビニルアルコール＝80：20とした。

[0042] 固体電解質材料としてのLAGPのガラス粉末と、バインダとしてのポリビニルアルコールとを混合して、固体電解質スラリー1を作製した。混合比は、質量比率で、LAGP：ポリビニルアルコール＝80：20とした。

[0043] 導電剤としてのABと、バインダとしてのポリビニルアルコールとを混合して、導電剤スラリー1を作製した。混合比は、質量比率で、AB：ポリビ

ニルアルコール＝80：20とした。

[0044] 上記で作製された電極活物質スラリー1と固体電解質スラリー1と導電剤スラリー1とを、 MoO_2 とLAGPとABの混合比が、質量比率で、 MoO_2 ：LAGP：AB＝45：45：10になるように混合して、電極スラリー1を作製した。

[0045] 以上のようにして作製された電極スラリー1と固体電解質スラリー1を、ドクターブレードを用いて、 $50\mu\text{m}$ の厚みに成形することにより、電極グリーンシート1と固体電解質グリーンシート1を作製した。

[0046] <全固体電池の作製>

[0047] 直径が12mmの円板形状に打ち抜いた固体電解質層13用グリーンシート（固体電解質グリーンシート1）の一方面に、直径が12mmの円板形状に打ち抜いた負極層12用グリーンシート（電極グリーンシート1）を、図4に示すような積層体の構成で積層し、 80°C の温度で1トンの圧力で熱圧着し、全固体電池積層体110の一部を構成する積層体を形成するためのグリーンシート積層体1を作製した。

[0048] グリーンシート積層体1を、2枚のアルミナ製のセラミックス板を用いて挟み込み、空気中にて 500°C の温度で焼成し、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気中にて 600°C の温度で焼成して、図4に示すように、負極層12と固体電解質層13とを一体焼成によって接合することにより、全固体電池積層体110の一部を構成する積層体1を作製した。

[0049] 得られた積層体1を 100°C の温度で乾燥し、水分を除去した。その後、図4に示すように、正極層11（対極）としての金属リチウム上にポリメタクリル酸メチル（PMMA）ゲル電解質131を塗布し、固体電解質層13の面がPMMAゲル電解質131と接触するように正極層11を積層して、全固体電池積層体110を作製した。全固体電池積層体110を2032型のコインセルで封止して全固体電池1を作製した。

[0050] <全固体電池の評価>

[0051] 全固体電池1を1.3～3Vの電圧範囲、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で

、定電流定電圧充放電測定を行った。図6に全固体電池1の充放電曲線を示す。ここで、負極の活物質として用いられた MoO_2 へのリチウム挿入によって電位が下降することを充電、 MoO_2 からのリチウム脱離によって電位が上昇することを放電と定義する。図6の横軸は、負極層に含まれる二酸化モリブデンの質量に対して、1グラム当たりの容量 $[\text{mAh/g}]$ を示す。その結果、図6に示すように、電極活物質(MoO_2)の単位質量当たりの放電容量が約 170mAh/g で充放電が可能であり、高い放電容量を示すことが確認された。また、放電時に 1.4V と 1.7V (*v. s. Li*)の電位で平坦域を示すことが確認された。

[0052] (比較例)

[0053] 比較例として、導電剤を含まない電極シートを用いた全固体電池を作製し、評価した。

[0054] <電極グリーンシート、固体電解質グリーンシートの作製>

[0055] 上記で作製された電極活物質スラリー1と固体電解質スラリー1とを、 MoO_2 とLAGPの混合比が、質量比率で、 $\text{MoO}_2:\text{LAGP}=50:50$ になるように混合して、電極スラリー1aを作製した。

[0056] 以上のようにして作製された電極スラリー1aを、ドクターブレードを用いて、 $50\mu\text{m}$ の厚みに成形することにより、電極グリーンシート1aを作製した。

[0057] <全固体電池の作製>

[0058] 直径が 12mm の円板形状に打ち抜いた固体電解質層13用グリーンシート(固体電解質グリーンシート1)の一方面に、直径が 12mm の円板形状に打ち抜いた負極層12用グリーンシート(電極グリーンシート1a)を、図4に示すような積層体の構成で積層し、 80°C の温度で1トンの圧力で熱圧着し、全固体電池積層体110の一部を構成する積層体を形成するためのグリーンシート積層体1aを作製した。

[0059] グリーンシート積層体1aを、2枚のアルミナ製のセラミックス板を用いて挟み込み、空気中にて 500°C の温度で焼成し、ポリビニルアルコールの

除去を行った後、窒素ガス雰囲気中にて600℃の温度で焼成して、図4に示すように、負極層12と固体電解質層13とを一体焼成によって接合することにより、全固体電池積層体110の一部を構成する積層体1aを作製した。

[0060] 得られた積層体1aを100℃の温度で乾燥し、水分を除去した。その後、図4に示すように、正極層11（対極）としての金属リチウム上にポリメタクリル酸メチル（PMMA）ゲル電解質131を塗布し、固体電解質層13の面がPMMAゲル電解質131と接触するように正極層11を積層して、全固体電池積層体110を作製した。全固体電池積層体110を2032型のコインセルで封止して全固体電池1aを作製した。

[0061] <全固体電池の評価>

[0062] 全固体電池1aを1.4～3Vの電圧範囲、100μA/cm²の電流密度で、定電流定電圧充放電測定を行った。その結果、電極活物質（MoO₂）の単位質量当たりの初期放電容量が約50mAh/gで充放電することが確認された。

[0063] 以上の結果から、電極層に導電剤として機能する炭素粉末を混ぜることにより、電極層の電子伝導性を高めることができれば、電極活物質の容量を十分に高めることができ、有機電解液を用いた電池と同等程度に充放電できることが明らかになった。

[0064] なお、実施例1においては、炭素粉末としてアセチレンブラック（AB）を用いたものについてのみ説明を行ったが、炭素粉末はABに限られることなく、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどの炭素粉末を用いても同様の効果が得られる。

[0065] また、全固体電池積層体の封止方法は特に限定されず、焼結した積層体を樹脂で封止するなどしてもよい。Al₂O₃などの絶縁性のペーストを積層体の周囲に塗布またはディップし、これを熱処理して封止するなどしてもよい。正負極層から効率的に電流を引き出すために、正負極層の上にスパッタリングなどで金属層などの導電層を形成してもよい。正負極層の上に金属ペース

トなどを塗布またはディップし、これを熱処理して導電層を形成するなどしてもよい。

[0066] (実施例2)

[0067] 電極活物質としてアナターゼ型酸化チタン（以下、 TiO_2 という）、固体電解質としてナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物の組成を有するガラス粉末LAGP、導電剤としてABを用いた。

[0068] <電極グリーンシートの作製>

[0069] バインダとしてのポリビニルアルコールを含む溶液中に、電極活物質としての TiO_2 の結晶粉末を混合して、電極活物質スラリー2を作製した。混合比は、質量比率で、 TiO_2 ：ポリビニルアルコール＝80：20とした。

[0070] 上記で作製された電極活物質スラリー2と固体電解質スラリー1と導電剤スラリー1とを、 TiO_2 とLAGPとABの混合比が、質量比率で、表1に示す値になるように混合して、電極スラリー2～8を作製した。

[0071] 以上のようにして作製された電極スラリー2～8を、ドクターブレードを用いて、 $50\mu m$ の厚みに成形することにより、電極グリーンシート2～8を作製した。

[0072] [表1]

電極スラリー 番号	TiO_2 [質量%]	LAGP [質量%]	AB [質量%]
2	49.95	49.95	0.10
3	48.50	48.50	3.00
4	47.50	47.50	5.00
5	45	45	10
6	40	40	20
7	37.5	37.5	25
8	35	35	30

[0073] <全固体電池の作製>

[0074] 直径が12mmの円板形状に打ち抜いた固体電解質層13用グリーンシート（固体電解質グリーンシート1）の一方面に、直径が12mmの円板形状

に打ち抜いた負極層 1 2 用グリーンシート（電極グリーンシート 2～8 のそれぞれ）を、図 4 に示すような積層体の構成で積層し、80℃の温度で 1 トンの圧力で熱圧着し、全固体電池積層体 1 1 0 の一部を構成する積層体を形成するためのグリーンシート積層体 2～8 を作製した。

[0075] グリーンシート積層体 2～8 のそれぞれを、2 枚のアルミナ製のセラミックス板を用いて挟み込み、空気中にて 500℃の温度で焼成し、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気中にて 600℃の温度で焼成して、図 4 に示すように、負極層 1 2 と固体電解質層 1 3 とを一体焼成によって接合することにより、全固体電池 1 1 0 の一部を構成する積層体 2～8 を作製した。

[0076] 得られた積層体 2～8 を 100℃の温度で乾燥し、水分を除去した。その後、図 4 に示すように、正極層 1 1（対極）としての金属リチウム上にポリメタクリル酸メチル（PMMA）ゲル電解質 1 3 1 を塗布し、固体電解質層 1 3 の面が PMMA ゲル電解質 1 3 1 と接触するように正極層 1 1 を積層して、全固体電池積層体 1 1 0 を作製した。全固体電池積層体 1 1 0 を 2 0 3 2 型のコインセルで封止して全固体電池 2～8 を作製した。

[0077] その結果、表 2 の「焼結性」の欄に示すように、積層体 7 と 8 は、電極活物質と固体電解質の焼結が不十分であり、強度が他の積層体 2～6 に比べて低く、積層体 8 は取扱い時に割れやすかった。

[0078] <全固体電池の評価>

[0079] 全固体電池 2～8 を 1.4～3 V の電圧範囲、 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、定電流定電圧充放電測定を行った。全固体電池 2～8（積層体 2～8）について、電極活物質（ TiO_2 ）の単位質量当たりの放電容量の測定結果を表 2 に示す。

[0080]

[表2]

積層体 番号	AB [質量%]	放電容量 [mAh/g]	焼結性
2	0.10	20	○
3	3.00	110	○
4	5.00	170	○
5	10	195	○
6	20	200	○
7	25	201	△
8	30	205	×

[0081] 表2から明らかなように、負極層12の出発材料に含まれるABの含有量が10～30質量部の積層体5～8にて、負極層12の電子伝導性が高くなり、最も放電容量が大きくなることを確認した。しかし、上述したように積層体7と8は、電極活物質と固体電解質の焼結が不十分であり、強度が他の積層体2～6に比べて低いので、全固体電池を構成するために用いるのに適さなかった。ABの含有量が少ない積層体4、3、2では、炭素含有量が少なくなるにつれて放電容量が小さくなることを確認した。

[0082] (実施例3)

[0083] 電極活物質としてナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物の組成を有する無機結晶粉末 $Li_3V_2(PO_4)_3$ (以下、LVPという)、固体電解質としてナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物の組成を有するガラス粉末LAGPを用いた。LVPには、合成時に炭素粉末としてファーネスブラックを添加した。混合比は、質量比率で、LVP：ファーネスブラック＝85：15とした。

[0084] <電極グリーンシートの作製>

[0085] バインダとしてのポリビニルアルコールをトルエンに溶解したバインダ溶液中に、電極活物質としてのLVPの結晶粉末を混合して、電極活物質スラリー9を作製した。混合比は、質量比率で、(LVP＋ファーネスブラック)：ポリビニルアルコール＝80：20とした。

- [0086] 上記で作製された電極活物質スラリー9と固体電解質スラリー1とを、LVPとLAGPとファーンブラックの混合比が、質量比率で、35：50：15になるように混合して、電極スラリー9を作製した。
- [0087] 以上のようにして作製された電極スラリー9を、ドクターブレードを用いて、50 μ mの厚みに成形することにより、電極グリーンシート9を作製した。
- [0088] <全固体電池の作製>
- [0089] 直径が12mmの円板形状に打ち抜いた固体電解質層13用グリーンシート（固体電解質グリーンシート1）の一方面に、直径が12mmの円板形状に打ち抜いた正極層11用グリーンシート（電極グリーンシート9）を、図5に示すような積層体の構成で積層し、80 $^{\circ}$ Cの温度で1トンの圧力で熱圧着し、全固体電池積層体120の一部を構成する積層体を形成するためのグリーンシート積層体9を作製した。
- [0090] グリーンシート積層体9を、2枚のアルミナ製のセラミックス板を用いて挟み込み、空気中にて500 $^{\circ}$ Cの温度で焼成し、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気中にて600 $^{\circ}$ Cの温度で焼成して、図5に示すように、正極層11と固体電解質層13とを一体焼成によって接合することにより、全固体電池積層体120の一部を構成する積層体9を作製した。
- [0091] 得られた積層体9を100 $^{\circ}$ Cの温度で乾燥し、水分を除去した。その後、図5に示すように、負極層12（対極）としての金属リチウム上にポリメタクリル酸メチル（PMMA）ゲル電解質131を塗布し、固体電解質層13の面がPMMAゲル電解質131と接触するように負極層12を積層して、全固体電池積層体120を作製した。全固体電池積層体120を2032型のコインセルで封止して全固体電池9を作製した。
- [0092] <全固体電池の評価>
- [0093] 全固体電池9を3.0～4.5Vの電圧範囲、100 μ A/cm²の電流密度で、定電流定電圧充放電測定を行った。その結果、電極活物質（LVP）の単位質量当たりの放電容量が約110mAh/gで充放電が可能であり、

高い放電容量を示すことが確認された。

[0094] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

[0095] 電極層と固体電解質層とを一体焼成によって接合しても、焼結性が良好で、十分な積層体の強度を得ることができるとともに、正極層内または負極層内に電子伝導性を付与することができるので、良好な充放電特性を示す全固体二次電池を提供することができる。

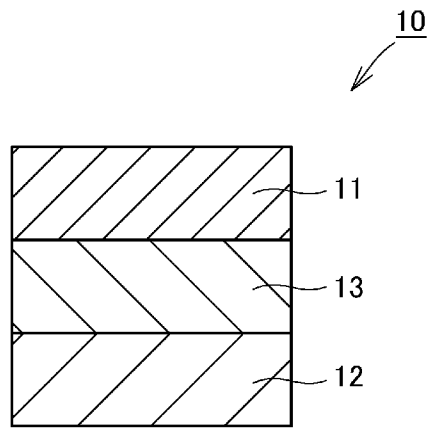
符号の説明

[0096] 10：全固体電池積層体、11：正極層、12：負極層、13：固体電解質層。

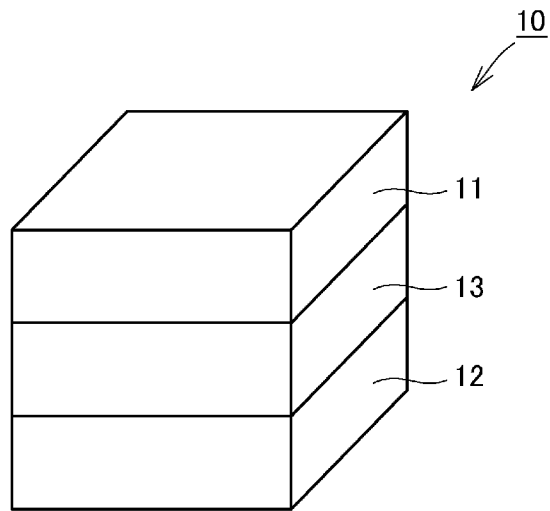
請求の範囲

- [請求項1] 正極層と、固体電解質を含む固体電解質層と、負極層とを備え、前記正極層または前記負極層の少なくとも一方と前記固体電解質層とが焼成によって接合された全固体電池であって、
- 前記正極層または前記負極層の少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、
- 前記正極層または前記負極層の少なくとも一方の出発材料に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である、全固体電池。
- [請求項2] 前記固体電解質または前記電極活物質の少なくとも一方が、リチウム含有リン酸化合物を含む、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記固体電解質が、ナシコン型構造のリチウム含有リン酸化合物を含む、請求項1または請求項2に記載の全固体電池。
- [請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載の全固体電池の製造方法であって、
- 前記正極層、前記固体電解質層、および、前記負極層の各々のスラリーを調製するスラリー調製工程と、
- 前記正極層、前記固体電解質層、および、前記負極層の各々のスラリーを成形してグリーンシートを作製するグリーンシート成形工程と、
- 、
- 前記正極層、前記固体電解質層、および、前記負極層の各々のグリーンシートを積層して積層体を形成する積層体形成工程と、
- 前記積層体を焼成する焼成工程とを備え、
- 前記スラリー調製工程において、前記正極層または前記負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、かつ、前記正極層または前記負極層のスラリーの少なくとも一方に含まれる炭素材料の含有量が1質量%以上25質量%未満である、全固体電池の製造方法。

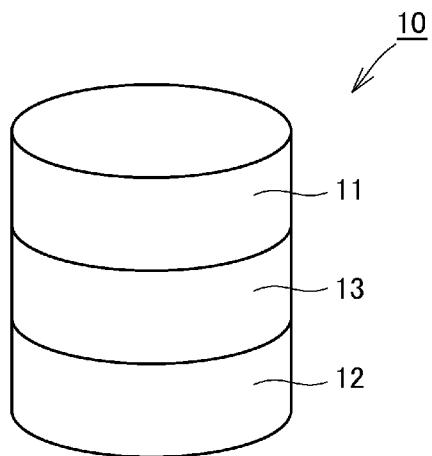
[図1]



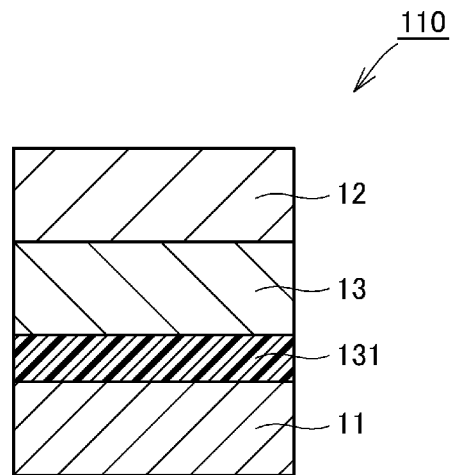
[図2]



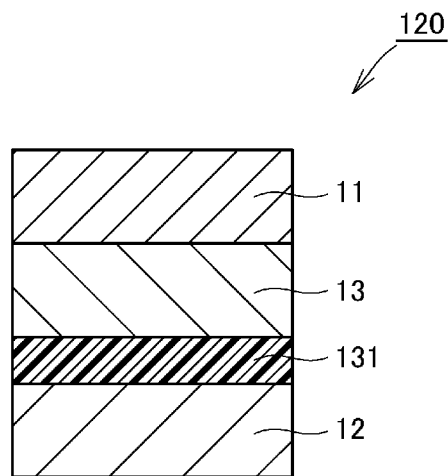
[図3]



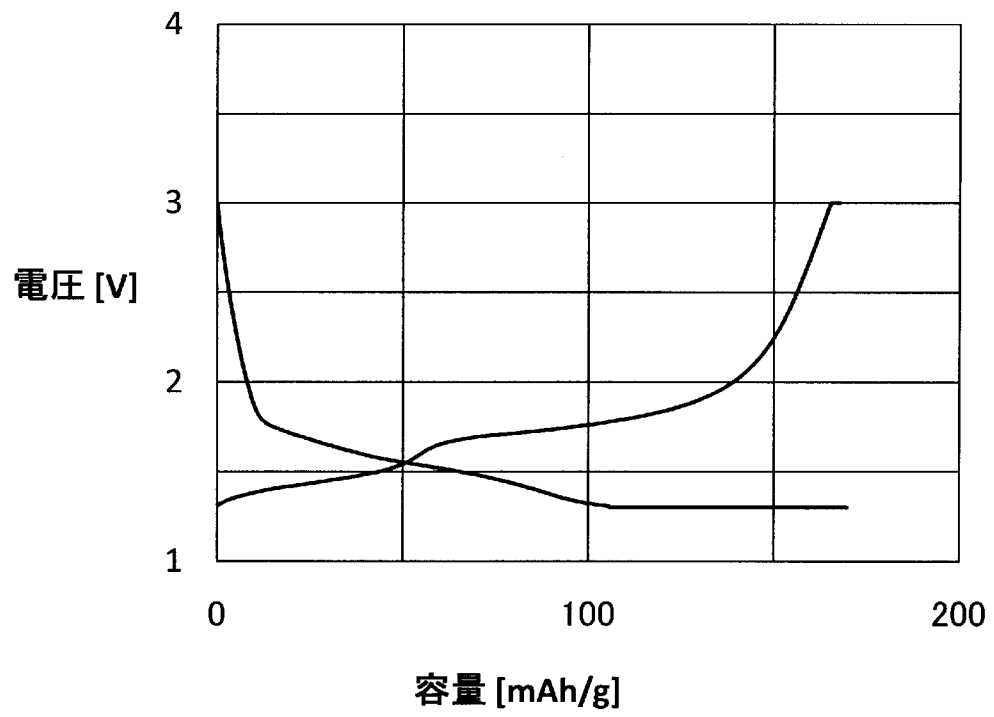
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0585(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0585, H01M4/58, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-181920 A (Ohara Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0049], [0067]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-4 3
X Y	JP 2009-181921 A (Ohara Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0045], [0063]; fig. 1 to 4 & US 2009/0197182 A1 & EP 2086038 A1	1-4 3
X Y	JP 2009-181877 A (Ohara Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0052] to [0053], [0060]; fig. 1 & US 2009/0197183 A1 & EP 2086036 A2	1-4 3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2012 (20.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-181882 A (Ohara Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0053], [0056]; fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4 3
A	JP 2009-224318 A (Kyushu University, NGK Insulators, Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraphs [0062] to [0084] & US 2009/0214957 A1 & EP 2096693 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0585 (2010.01)i, H01M4/58 (2010.01)i, H01M4/62 (2006.01)i, H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0562 (2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0585, H01M4/58, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-181920 A (株式会社オハラ) 2009.08.13, 特許請求の範囲, 【0049】, 【0067】, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-4 3
X Y	JP 2009-181921 A (株式会社オハラ) 2009.08.13, 特許請求の範囲, 【0045】, 【0063】, 第1-4図 & US 2009/0197182 A1 & EP 2086038 A1	1-4 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.01.2012	国際調査報告の発送日 31.01.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 油科 壮一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 4761

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-181877 A (株式会社オハラ) 2009.08.13, 特許請求の範囲, 【0052】 - 【0053】, 【0060】, 第1図 & US 2009/0197183 A1 & EP 2086036 A2	1 - 4 3
X Y	JP 2009-181882 A (株式会社オハラ) 2009.08.13, 特許請求の範囲, 【0053】, 【0056】, 第1図 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3
A	JP 2009-224318 A (国立大学法人九州大学, 日本碍子株式会社) 2009.10.01, 特許請求の範囲, 【0062】 - 【0084】 & US 2009/0214957 A1 & EP 2096693 A1	1 - 4