

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7660096号
(P7660096)

(45)発行日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(24)登録日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62 Z
C O 1 B	32/20 (2017.01)	C O 1 B	32/20
H O 1 M	10/052 (2010.01)	H O 1 M	10/052
H O 1 M	10/0562(2010.01)	H O 1 M	10/0562
請求項の数 3 (全24頁)			
(21)出願番号	特願2022-504999(P2022-504999)	(73)特許権者	000003067 T D K株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和3年1月5日(2021.1.5)	(74)代理人	100141139 弁理士 及川 周
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/000072	(74)代理人	100163496 弁理士 荒 則彦
(87)国際公開番号	WO2021/176832	(74)代理人	100114937 弁理士 松本 裕幸
(87)国際公開日	令和3年9月10日(2021.9.10)	(72)発明者	塚田 岳夫 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内
審査請求日	令和5年11月27日(2023.11.27)	審査官	神田 和輝
(31)優先権主張番号	特願2020-39383(P2020-39383)	最終頁に続く	
(32)優先日	令和2年3月6日(2020.3.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 全固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
正極集電体層と正極活物質層とを含む正極層と、負極集電体層と負極活物質層とを含む負極層と、
固体電解質を含む固体電解質層と、を有し、
前記正極活物質層および前記負極活物質層は、それぞれラマンスペクトルのGバンドの半値幅（ $G-FWHM$ ）が $40\text{（}cm^{-1}\text{）}$ 以下である炭素粒子を含有し、
前記炭素粒子の粒子径分布において、 $D10$ が $0.1\mu m$ 以上、 $D90$ が $5.0\mu m$ 以下であることを特徴とする全固体電池。

【請求項2】
前記炭素粒子の長辺を a とし、短辺を b とした場合に、その比が $1.0 < a/b$ 、にある請求項1に記載の全固体電池。

【請求項3】
前記正極活物質層および前記負極活物質層は、それぞれ前記炭素粒子を $0.5\text{（}wt\% \text{）}$ 以上、 $15.0\text{（}wt\% \text{）}$ 以下含有する請求項1又は2に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】
本発明は、全固体電池に関する。
本願は、2020年3月6日に、日本に出願された特願2020-39383号に基づ

き優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての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媒体として、有機溶媒等の液体の電解質（電解液）が従来使用されている。このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏液等の問題を生ずる可能性がある。

【0003】

このような問題を解消すべく、液体の電解質に代えて固体電解質を使用するとともに、その他の要素の全てを固体で構成した全固体電池の開発が進められている。かかる全固体電池は、電解質が固体であるために、液漏れ、液の枯渇等の心配がなく、また、腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難いものである。なかでも、全固体電池は、容易に高い充放電容量とエネルギー密度が可能な二次電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0004】

しかしながら、未だ固体電解質を電解質として用いた全固体電池は、液状の電解質を用いた電池に比べれば一般的に放電容量が小さいという問題があった。そこでナシコン型のリン酸系活物質である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ （以下、LVP323）は複数の酸化還元電位（3.8 V、1.8 V）を持ち、これを正極、負極に用いた対称電極電池においては、2 V級の全固体電池が得られる。しかしながら、このLVP323は LiCoO_2 を活物質に用いた場合に比べると電子伝導度が低く、電池の内部抵抗が高くなり放電容量が小さくなるという問題がある。そこでこの電子伝導度を向上させるために電極層または集電体層内に、積層方向に対してほぼ垂直に配向した複数の導電性体を含ませることにより、電極層または集電体層内の面方向の電子伝導度を高めている。特に焼成を伴う集電体としては金属の酸化を懸念して、炭素を含むことが挙げられている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第5804208号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1において開示された全固体電池であっても、放電容量に関しては未だ改善の余地があり、全固体電池のさらなる内部抵抗の低下が求められている。

【0007】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、内部抵抗をさらに低下させた全固体電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、一対の電極間に固体電解質層を有する全固体電池において、正極活物質層と負極活物質層中にラマンスペクトルのGバンドの半値幅（G-FWHM）が40（ cm^{-1} ）以下である炭素粒子を用いることで、少量の添加で電池の内部抵抗を低下させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明によれば、以下に示す全固体電池が提供される。

【0010】

本発明の一態様に係る全固体電池は、正極集電体層と正極活物質層とを含む正極層と、負極集電体層と負極活物質層とを含む負極層と、固体電解質を含む固体電解質層と、を有し、前記正極活物質層と負極活物質層はラマンスペクトルのGバンドの半値幅（G-FW

10

20

30

40

50

HM) が $40 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以下である炭素粒子を含有することを特徴とする。

【0011】

かかる構成によれば、全固体電池の内部抵抗を低下できる。すなわちラマンスペクトルのGバンド (1580 cm^{-1} 付近のピーク)の半値幅 (G-FWHM) が $40 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以下の炭素粒子はグラファイト構造としての結晶性が良く、周期的な乱れが小さいことで、熱安定性が高く、焼結のような熱処理後を伴うプロセスを用いる場合でも電極中に容易に残存させることが可能となる。そのため、少量の添加量で高電子伝導度が得られ、高密度の電極が実現できる。さらにこれらの炭素粒子は高い結晶性を持つため、電子伝導度が高い。そのため、この炭素粒子と活物質を混合し電極を形成することで、少量の添加で電極の電子伝導度を高くすることが出来、全固体電池の内部抵抗を低下させることができた。

10

また、熱処理等での炭素の蒸発により炭素粒子近傍に少量の空隙が生じてもよい。

【0012】

本発明の一態様にかかる全固体電池において、前記炭素粒子は、炭素粒子の長辺を a とし、短辺を b とした場合に、その比が $1.0 < a/b$ 、であってよい。

【0013】

かかる構成によれば、形状異方性が小さい炭素粒子を用いることにより、活物質中で活物質粒子とともに密に充填することが可能になり、活物質との接触面積が大きくなり電子移動を円滑にできるようになる。このために電極中の電子伝導度を高くすることができ、全固体電池の内部抵抗を低下させることができる。

20

【0014】

本発明の一態様にかかる全固体電池において、炭素粒子の粒子径分布において、そのD10が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、D90が $5.0 \mu\text{m}$ 以下であってよい。

【0015】

かかる構成によれば、炭素粒子が過不足なく活物質量に対して接触させることが出来、さらに活物質との間に空隙を生じさせることなく接触が取れるため電子のやり取りが円滑にできるようになり全固体電池の内部抵抗を低下できる。また、D10が $0.1 \mu\text{m}$ 未満のような微細な粒子を含む場合は、熱処理等のプロセスを経る中で容易に炭素粒子が蒸発してしまい十分な効果が得られない。

【0016】

本発明の一態様にかかる全固体電池において、正極活物質層及び負極活物質層は、それぞれ炭素粒子を $0.5 \text{ (wt\%)}$ 以上、 $15.0 \text{ (wt\%)}$ 以下含有してもよい。

30

【0017】

かかる構成の炭素粒子含有量においては、炭素粒子同士の接触が十分になり電極としての電子伝導度を高くすることが出来、かつ実質的な活物質量の低下を抑制することが可能になるため、全固体電池の内部抵抗を低下しつつ、高い容量が得られる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、内部抵抗を低下させた全固体電池を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

40

【0019】

【図1】本実施形態の全固体電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一または相当部分には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。したがって、図面に記載の各構成要素の寸法比率などは、実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法、形状等は一例であって、本発明はそれら

50

に限定されるものではなく、その要旨を変更せず、効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。例えば、異なる実施形態に記載された構成や実施例に記載された構成を適義組み合わせる実施することができる。本実施形態において、積層方向の一方向を上方向及び下方向という場合があるが、ここでいう上、及び下は必ずしも重力が加わる方向とは一致しない。

【0021】

(全固体電池)

図1は、本実施形態の全固体電池10の概念を説明するための構造を示す断面模式図である。図1に示すように、本実施形態の全固体電池10は、少なくとも一つの正極層1と、少なくとも一つの負極層2と、正極層1と負極層2とに少なくとも一部が挟まれた固体電解質3とを有する。正極層1及び負極層2が固体電解質層3を介して順に積層されて積層体4を構成する。正極層1は、それぞれ一端側に配設された端子電極5に接続され、負極層2は、それぞれ他端側に配設された端子電極6に接続されている。

【0022】

正極層1は、第1電極層の一例であり、負極層2は、第2電極層の一例である。第1電極層と第2電極層は、いずれか一方が正極として機能し、他方が負極として機能する。電極層の正負は、端子電極5、6に何れの極性を繋ぐかによって変化する。

【0023】

正極層1は、正極集電体層1Aと正極集電体層1Aの片面又は両面に形成された正極活物質層1Bを有する。正極集電体層1Aのうち対向する負極層2が存在しない側の面には、正極活物質層1Bは無くてもよい。負極層2は、負極集電体層2Aと負極集電体層2Aの片面又は両面に形成された負極活物質層2Bを有する。負極集電体層2Aのうち対向する正極層1が存在しない側の面には、負極活物質層2Bは無くてもよい。例えば、積層体4の最上層又は最下層に位置する正極層1又は負極層2は、片面に正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを有さなくてもよい。

【0024】

本実施形態にかかる全固体電池10は、一对の電極層間に固体電解質層3を有する全固体電池で、前記一对の電極層に含まれる正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、ラマンスペクトルのGバンドの半値幅($G-FWHM$)が $40\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以下である炭素粒子を含有する。さらにラマンスペクトルのGバンドの半値幅($G-FWHM$)が $24\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以下である炭素粒子を含有することが好ましい。

【0025】

かかる構成によれば、全固体電池10の内部抵抗を低下できる。すなわちラマンスペクトルのGバンド(1580 cm^{-1} 付近のピーク)の半値幅($G-FWHM$)が $40\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 以下の炭素粒子はグラファイト構造としての結晶性が良く、周期的な乱れが小さいことで、熱安定性が高く、焼結のような熱処理後を伴うプロセスを用いる場合でも電極中に容易に残存させることが可能となる。そのため、少量の添加量で高電子伝導度が得られ、高密度の電極が実現できる。さらにこれらの炭素粒子は高い結晶性を持つため、電子伝導度が高い。そのため、この炭素粒子と活物質を混合し電極を形成することで、少量の添加で電極の電子伝導度を高くすることが出来、全固体電池10の内部抵抗を低下させることができた。

また、熱処理等での炭素の蒸発によりそれぞれの炭素粒子近傍に少量の空隙が生じてもよい。

【0026】

なお、本実施形態の炭素粒子のラマンスペクトルのGバンドの半値幅は、たとえば顕微レーザーラマン分光分析装置(装置名: NRS-7100、日本分光(株)製)を用い、励起波長 532 nm 、 1580 cm^{-1} 付近に現れるピークの半値幅から算出することが出来る。

【0027】

本実施形態にかかる全固体電池10の正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、さら

に、粒子の長辺を a とし、短辺を b とした場合に、その比が $1.0 < a/b$ 、である炭素粒子を含有することが好ましい。

【0028】

かかる構成によれば、形状異方性が小さい炭素粒子を用いることにより、活物質中で活物質粒子とともに密に充填することが可能になり、活物質との接触面積が大きくなり電子移動を円滑にできるようになる。このため、電極中の電子伝導度を高くなり、全固体電池10の内部抵抗を低下させることができる。

【0029】

本実施形態にかかる全固体電池10の正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、さらに、粒子径分布において、そのD10が $0.1\mu\text{m}$ 以上、D90が $5.0\mu\text{m}$ 以下である炭素粒子を含有することが好ましい。D10は、炭素粒子の面積データを基に算出した円相当径の粒度分布測定で得られた分布曲線における累積体積10容量%である粒子の直径である。またD90は、粒度分布測定で得られた分布曲線における累積体積90容量%である粒子の直径である。

【0030】

かかる構成によれば、炭素粒子を過不足なく活物質に接触させることが出来、さらに活物質との間に空隙を生じさせることなく接触が取れるため電子のやり取りを円滑にできるようになり全固体電池10の内部抵抗を低下できる。また、D10が $0.1\mu\text{m}$ 未満のような微細な粒子を含まない場合、熱処理等のプロセスを経る中で炭素粒子が蒸発することを抑制し、十分な効果が保証される。

【0031】

本実施形態にかかる全固体電池10の正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、それぞれ炭素粒子を0.5(wt%)以上、15.0(wt%)以下含有することが好ましい。

【0032】

かかる構成による炭素粒子含有量によれば、炭素粒子同士の接触が十分になり電極としての電子伝導度を高くすることが出来、かつ実質的な活物質量の低下を抑制することが可能になるため、全固体電池10の内部抵抗を低下させつつ、高い容量が得られる。

【0033】

(炭素粒子)

本実施形態の炭素粒子はラマンスペクトルのGバンド(1580cm^{-1} 付近のピーク)の半値幅($G\text{-FWHM}$)が $40(\text{cm}^{-1})$ 以下であればよく、人工合成物でも自然鉱物であってもよい。

【0034】

(固体電解質)

固体電解質層3は、少なくとも一部が正極層1と負極層2とに挟持される。固体電解質層3は、図1に示されるように、少なくとも一部が正極層1及び負極層2の面内方向に位置していてもよい。

前記固体電解質層3における固体電解質には、例えば、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。固体電解質の例としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、及びこれらの誘導体が挙げられる。また、リン酸リチウム(Li_3PO_4)等の $\text{Li}-\text{P}-\text{O}$ 系化合物、リン酸リチウムに窒素を混ぜた $\text{LiPON}(\text{LiPO}_4-x\text{N}_x)$ 、 Li_4SiO_4 等の $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ 系化合物、 $\text{Li}-\text{P}-\text{Si}-\text{O}$ 系化合物、 $\text{Li}-\text{VSi}-\text{O}$ 系化合物、ペロブスカイト構造を有する $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト系化合物、 Li 、 La 、 Zr を有するガーネット構造を有する化合物が挙げられ、特に、ナシコン構造を有する化合物を含んでいることが好ましい。ナシコン構造を有する化合物の組成は $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$ ($x=1\sim 2$ 、 $y=1\sim 2$ 、 $\text{M}=\text{Ti}$ 、 Ge 、 Al 、 Ga 、 Zr の少なくとも1つを含む)で表され、 P の一部が B 、 Si 等で置換されていてもよい。ナシコン構造を有する化合物の例としては、例えば $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ が挙げ

10

20

30

40

50

られる。

【0035】

(負極活物質)

負極活物質層2Bは、負極活物質を有する。負極活物質は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Ti、Nb、W、Si、Sn、Cr、Fe、Moからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFePO_4 等のリン含有化合物等を用いてもよい。

【0036】

(正極活物質)

正極活物質層1Bは、正極活物質を有する。正極活物質は、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の層状化合物、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル材料、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFePO_4 等のリン含有化合物等を用いてもよい。正極活物質および負極活物質の少なくとも一方に本発明の炭素材料が含まれていれば、本発明の効果を奏する。

【0037】

正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを構成するかつ物質には明確な区別がなく、正極活物質層1B中の化合物と負極活物質層2B中の化合物の2種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。また、リチウムイオン放出機能とリチウムイオン吸蔵機能とを併せ持つ化合物であれば、正極活物質層1B及び負極活物質層2Bを構成する活物質は、同じ材料を用いてもよい。正極活物質層1B及び負極活物質層2Bを構成する活物質を同じ材料とすることによって、無極性の全固体電池となるため、回路基板に取り付ける際にも方向を指定する必要がないため、実装性を容易にすることができる。

【0038】

(集電体)

正極集電体層1A及び負極集電体層2Aを構成する材料は、導電率が大きい材料を用いるのが好ましく、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケルなどを用いるのが好ましい。特に、銅はリン酸チタンアルミニウムリチウムと反応し難く、さらに全固体電池の内部抵抗の低減に効果があるため好ましい。集電体層を構成する材料は、正極層1と負極層2で同じであってもよいし、異なってもよい。

【0039】

また、本実施形態における全固体電池の正極集電体層1A及び負極集電体層2Aは、それぞれ正極活物質及び負極活物質を含むことが好ましい。

【0040】

正極集電体層1A及び負極集電体層2Aがそれぞれ正極活物質1B及び負極活物質2Bを含むことにより、正極集電体層1Aと正極活物質層1Bの密着性及び負極集電体層2Aと負極活物質層2Bとの密着性が向上するため望ましい。

【0041】

(端子電極)

端子電極5, 6は、焼結体の側面に接して形成されている。端子電極5, 6は外部端子に接続されて、焼結体への電子の授受を担う。

【0042】

端子電極5, 6には、導電率が大きい材料を用いることが好ましい。例えば、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズ、ニッケル、ガリウム、インジウム、及びこれらの合金などを用いることができる。

【0043】

(全固体電池の製造方法)

本実施形態の全固体電池の製造方法は、先ず正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、及び、負極集電体層の各材料をペースト化し、塗布乾燥してグリーンシートを作製する(第1工程)。次いで、係るグリーンシートを積層し、積層体を作製す

10

20

30

40

50

る（第２工程）。次いで、作製した積層体を焼成することにより製造する（第３工程）。

【００４４】

（第１工程）

まず、正極活物質および負極活物質と炭素材料を用意する。この時、活物質が二種以上の元素の化合物を含む場合には、各々の元素の化合物を混合した混合材料を用意すればよい。また、活物質中に固体電解質を混合する場合も混合材料を用意すればよい。

【００４５】

正極活物質層用および負極活物質層用ペーストの製造方法は、特に限定されないが、例えば、ビヒクルに前記正極活物質および負極活物質と炭素材料を混合してペーストを得ることができる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒、バインダーが含まれる。係る方法により、正極集電体層用のペースト、正極活物質層用のペースト、固体電解質層用のペースト、負極活物質層用のペースト、及び、負極集電体層用のペーストを作製する。

【００４６】

作製したペーストをPETなどの基材上に所望の順序で塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材を剥離し、グリーンシートを作製する。ペーストの塗布方法は、特に限定されず、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

【００４７】

（第２工程）

作製したグリーンシートを所望の順序、積層数で積み重ね、必要に応じアライメント、切断等を行い、積層体を作製する。並列型又は直並列型の電池を作製する場合は、正極層の端面と負極層の端面が一致しないようにアライメントを行い積み重ねるのが好ましい。

【００４８】

積層体を作製するに際し、以下に説明する活物質層ユニットを準備し、積層体を作製してもよい。

【００４９】

その方法は、まずPETフィルム上に固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でシート状に形成し、固体電解質シートを得た後、その固体電解質シート上に、スクリーン印刷により正極活物質層用ペーストを印刷し乾燥する。次に、その上に、スクリーン印刷により正極集電体層用ペーストを印刷し乾燥する。更にその上に、スクリーン印刷により正極活物質層用ペーストを再度印刷し、乾燥し、次いでPETフィルムを剥離することで正極活物質層ユニットを得る。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質層用ペースト、正極集電体層用ペースト、正極活物質層用ペーストがこの順に形成された正極活物質層ユニットを得る。同様の手順にて負極活物質層ユニットも作製し、固体電解質シート上に、負極活物質層用ペースト、負極集電体層用ペースト、負極活物質層用ペーストがこの順に形成された負極活物質層ユニットを得る。

【００５０】

正極活物質層ユニット一枚と負極活物質層ユニット一枚を、固体電解質シートを介するようにして積み重ねる。このとき、一枚目の正極活物質層ユニットの正極集電体層用ペーストが一の端面にのみ延出し、二枚目の負極活物質層ユニットの負極集電体層用ペーストが他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねる。この積み重ねられたユニットの両面に所定厚みの固体電解質シートをさらに積み重ね積層体を作製する。

【００５１】

作製した積層体を一括して圧着する。圧着は加熱しながら行うが、加熱温度は、例えば、40～95℃とする。

【００５２】

（第３工程）

圧着した積層体を、例えば、窒素雰囲気下で600℃～1100℃に加熱し焼成を行う。焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。この焼成により焼結体が完成する。

10

20

30

40

50

【0053】

さらに焼結体から効率的に電流を引き出すため、端子電極を設けることができる。端子電極は、焼結体の一側面に延出する正極層の一端と、焼結体の一側面に延出する負極層の一端にそれぞれ接続されている。したがって、焼結体の一側面を挟持するように一対の端子電極が形成される。端子電極の形成方法としては、スパッタリング法、スクリーン印刷法、またはディップコート法などが挙げられる。スクリーン印刷法、ディップコート法では、金属粉末、樹脂、溶剤を含む端子電極用ペーストを作製し、これを端子電極として形成させる。次いで、溶剤を飛ばすための焼き付け工程、ならびに端子電極の表面に保護用及び実装用のめっき処理を行う。一方、スパッタリング法では、端子電極に保護層や実装用の層を形成することができるため、焼き付け工程、メッキ処理工程が不要となる。

10

以上のような工程を経ることによって、全固体電池を製造することが可能である。

【0054】

なお、本発明は、上記実施形態のものに必ずしも限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。すなわち、上記実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等はほんの一例であって、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更を加えることが可能である。

【実施例】

【0055】

[実施例1～4]

20

本発明の内容を実施例及び比較例を参照してより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0056】

(正極活物質の作製)

本実施形態の効果を実証するために、活物質としては $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた。出発原料には LiPO_3 、 V_2O_3 を用い、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間、混合・粉碎を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼は還元雰囲気中950℃、2時間で行い、その後仮焼粉末を粉碎のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を得た。

30

【0057】

(負極活物質の作製)

負極活物質としては、正極活物質と同様の粉末を用いた。

【0058】

(固体電解質の作製)

固体電解質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ を用いた。 Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を出発材料とし、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

40

【0059】

(活物質と炭素材料混合)

本実施形態の効果を実証するために、実施例1～4として、D10が0.25μmかつD90が4.5μmで、a/bが3であり、Gバンドの半値幅(G-FWHM)が、それぞれ10、18、24、39(cm^{-1})、であるような炭素材料を用いた。また、活物質は上記した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた。まず、それぞれのGバンドの半値幅(G-FWHM)を有する炭素材料を $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して10.7、11.3、12

50

． 6、13．5（wt％）になるように秤量し、有機溶剤中にてボールミルを用いて混合した。粉末をボールと有機溶剤から分離、乾燥し炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉末を得た。ここで、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して添加した炭素材料を仕込み添加量として表中に記載する。

【0060】

（正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製）

正極及び負極活物質層用ペーストは、上記炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極となる活物質層用ペーストを作製した。

【0061】

（固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質としては、上記した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4．8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

【0062】

（固体電解質層用シートの作製）

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ15 μm の固体電解質層用シートを得た。

【0063】

（正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

Cu粉と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を重量比で100：9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロール混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

【0064】

（端子電極ペーストの作製）

Cu粉末とガラス粉末とアクリル系樹脂とターピネオールとを混合および分散させて、Cu端子電極ペーストを作製した。

【0065】

（活物質層ユニットの作製）

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で電極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で正電極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で負電極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で電極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

【0066】

（積層体の作製）

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね積層体を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極活物質層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

【0067】

（焼結体の作製）

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダー

10

20

30

40

50

は窒素中 50℃/時間で焼成温度 700℃まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200℃/時間で焼成温度 850℃まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。

また、得られた焼結体の電極活物質層域での炭素の残存含有量が、ほぼ 10 (wt%) であることを確認した。

【0068】

(端子電極の作製)

前記焼結体の端面に Cu 端子電極ペーストを塗布し、600℃、15 分、N₂ 雰囲気中で熱処理を行うことで、一对の端子電極を形成した。こうして、全固体電池が完成した。

【0069】

(電極活物質層中の炭素粒子のラマンスペクトル G バンドの半値幅 (G-FWHM) の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、顕微レーザーラマン分光分析装置 (装置名: NRS-7100、日本分光 (株) 製) を用い、ラマンスペクトルを測定し、励起波長 532 nm、1580 cm⁻¹ 付近に現れるピークの半値幅から算出した。

【0070】

(電極活物質中の炭素粒子の長辺 a、ならびに短辺 b の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、視野中の 100 個以上の炭素粒子についてそれぞれの炭素粒子の最長軸方向の長さを a とし、最短軸方向の長さを b として、その比を a/b として算出することが出来る。SEM の倍率は、炭素粒子の粒径に応じて適切な値を選択し、視野中に 100 個以上 300 以下の粒子が観察されるような倍率を選択し、視野中の全ての炭素粒子の a/b 比を求め、平均を算出する。

【0071】

(電極活物質層中の炭素粒子の粒径分布の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、視野中の 200 個以上の粒子について画像処理を用い各粒子の面積を測定する。それら面積データから円相当径を算出し累積体積 10 容量%における粒子径を D₁₀ とし、累積体積 90 容量%における粒子径 D₉₀ とした。

【0072】

(電極活物質層中の炭素含有量の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を分離、粉碎し、炭素・硫黄分析装置 (LECO ジャパン株式会社製、装置名: CS-844) を分析装置とし、酸素気流中燃焼-赤外吸収法を用いて測定した。

【0073】

(相対密度測定)

得られた焼結体の外観寸法を測定し体積を算出し、その焼結体の重量を体積で割ることで焼結体密度を得た。一方、その焼結体の各構成部分の形状・寸法及び比重を用いて理論密度を得た。具体的には、理論密度を得るためには、先ず焼結体の各構成部分のそれぞれの寸法を算出した。ここで焼結体の各構成部分とは、固体電解質層の部分、正極活物質層の部分、正極集電体層の部分、負極活物質層の部分、負極集電体層の部分である。次いで、固体電解質層の各構成部分の形状・寸法より各構成部分の体積を算出した。次いで、固体電解質層の各構成部分の比重と算出した体積を掛けた。各構成部分の比重は、公知の比重を利用した。次いで、それらを合算することで焼結体の重量を算出した。尚、活物質と炭素とを有する正極活物質及び負極活物質では、存在比を考慮して算出した。次いで、算出した焼結体の重量を焼結体の体積で割ることで理論密度を得た。その後得られた焼結体密度と理論密度の比をとることで相対密度とした。相対密度は、(焼結体密度/理論密度) で得られる。

【0074】

(インピーダンスの評価)

得られた積層体は Impedance / Gain - Phase analyzer (Solartron Analytical社製、装置名：1260A) を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付けて内部抵抗を測定した。測定周波数は 0.005 Hz で、交流印加電圧は 0.05 V で行った。得られた内部抵抗の値を表1に示した。内部抵抗の値が $1 \times 10^7 (\Omega)$ より小さい場合を良好とした。

【0075】

(充放電特性の評価)

さらに得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流は、いずれも $2\text{ }\mu\text{A}$ 10
で行い、電圧は 0 V から 1.6 V で行った。表1に測定した放電容量を示した。放電特性の値が $1.5\text{ }\mu\text{Ah}$ より大きい場合を良好とした。

【0076】

[比較例1]

本比較例においては、D10が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ かつ D90が $4.5\text{ }\mu\text{m}$ で、 a/b が3であり、 $G-FWHM$ が $43 (\text{cm}^{-1})$ 、であるような炭素材料を用いた。また、活物質として上記した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。

この炭素材料を $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して $16.3 (\text{wt}\%)$ になるように秤量し、有機溶剤中にてボールミルを用いて混合した。粉末をボールと有機溶剤から分離、乾燥し炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉末を得た。さらに実施例1と同様の方法を用いて積層体を作製した後、同様の方法で脱バイ、焼結を行った。その積層体の放電特性は実施例1と同様の方法で評価した。表1に測定した内部抵抗の値と放電容量を示した。 20

【0077】

表1からもわかるように、本発明に係る範囲の炭素材料と活物質を活物質層に用いることによって、少量の添加でも効果的な残留量を含有させることができることで緻密な電極部位を実現でき、全固体電池として明らかに低い内部抵抗を示していることが分かる。また、高い放電容量が得られていることも分かる。

【0078】

10

20

30

40

50

【表 1】

	G-FWHM (cm^{-1})	D10 (μm)	D90 (μm)	a/b比	仕込み添加量 (Wt%)	残存含有量 (Wt%)	Imp (Ω) at 0.005Hz	放電容量 (μAh)	相対密度 (%)
実施例1	10	0.25	4.5	3.0	10.7	10	5.25×10^5	6.05	97.88
実施例2	18	0.25	4.5	3.0	11.3	10	5.15×10^5	8.15	96.65
実施例3	24	0.25	4.5	3.0	12.6	10	2.99×10^6	4.53	93.45
実施例4	39	0.25	4.5	3.0	13.5	10	3.91×10^6	3.85	87.59
比較例1	43	0.25	4.5	3.0	16.3	10	1.03×10^7	1.18	85.10

【0079】

[実施例5～12]

(活物質と炭素材料混合)

本実施形態の効果を実証するために、実施例5～12として、D10が0.25 μm かつD90が4.5 μm で、G-FWHMが18 (cm^{-1})であり、a/bがそれぞれ、1.0、1.1、1.5、5.0、10.0、50.0、100.0、200.0であるような炭素材料を用いた。また、活物質は上記した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。これらの炭素材料を $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して11.3wt%になるように秤量し、有機溶剤中にてボールミルを用いて混合した。粉末をボールと有機溶剤から分離、乾燥することで、炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉末を得た。

【0080】

(正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

正極及び負極活物質層用ペーストは、上記炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極となる活物質層用ペーストを作製した。

【0081】

(固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質としては、上記した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

【0082】

(固体電解質層用シートの作製)

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ15 μm の固体電解質層用シートを得た。

【0083】

(正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Cu粉と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を重量比で100:9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロール混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

【0084】

(端子電極ペーストの作製)

銀粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを混合および分散させて、熱硬化型の端子電極ペーストを作製した。

【0085】

(活物質層ユニットの作製)

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で正極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で正極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上にスクリーン印刷により厚さ5 μm で負極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で負極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

【0086】

(積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね一層品を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

【0087】

(焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃/時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃/時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。

また、得られた焼結体の電極活物質層域での炭素の残存含有量が、ほぼ10 (wt%)

であることを確認した。

【0088】

(端子電極の作製)

前記焼結体の端面に端子電極ペーストを塗布し、150℃、30分の熱硬化を行い、一対の端子電極を形成した。こうして、全固体電池が完成した。

【0089】

(電極活物質層中の炭素粒子のラマンスペクトルGバンドの半値幅 (G-FWHM) の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、顕微レーザーラマン分光分析装置 (装置名: NRS-7100、日本分光 (株) 製) を用い、ラマンスペクトルを測定し、励起波長532nm、1580cm⁻¹付近に現れるピークの半値幅から算出した。

【0090】

(電極活物質中の炭素粒子の長辺 a、ならびに短辺 b の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、視野中の100個以上の粒子について最長軸方向の長さを a とし、最短軸方向の長さを b とし、その比を a/b として算出することが出来る。SEM の倍率は、炭素粒子の粒径に応じて適切な値を選択し、視野中に100個以上300以下の粒子が観察されるような倍率を選択する。尚、炭素粒子の a/b は、視野中の全ての炭素粒子の a/b の平均として算出した。

【0091】

(電極活物質中の炭素粒子の粒径分布の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、視野中の200個以上の粒子について画像処理を用い各粒子の面積を測定する。それら面積データから円相当径を算出し累積体積10容量%における粒子径をD10とし、累積体積90容量%における粒子径D90とした。

【0092】

(電極活物質中の炭素含有量の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を分離、粉碎し、炭素・硫黄分析装置 (LECO ジャパン株式会社製、装置名: CS-844) を分析装置とし、酸素気流中燃焼-赤外吸収法を用いて測定した。

【0093】

(相対密度測定)

得られた焼結体の外観寸法を測定し体積を算出し、その焼結体の重量を体積で割ることで焼結体密度を得た。一方、その形状寸法における理論密度を算出した後に得られた焼結体密度と理論密度の比をとることで相対密度とした。

【0094】

(インピーダンスの評価)

得られた積層体は Impedance/Gain-Phase analyzer を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付けて内部抵抗を測定した。測定周波数は0.005Hzで、交流印加電圧は0.05Vで行った。得られた内部抵抗の値を表2に示した。内部抵抗の値が1×10⁷ (Ω) より小さい場合を良好とした。

【0095】

(充放電特性の評価)

さらに得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流は、いずれも2μAで行い、電圧は0Vから1.6Vで行った。表2に測定した放電容量を示した。

【0096】

表2からもわかるように、本発明に係る範囲の a/b を有する炭素材料をそれぞれ正極活物質層及び負極活物質層に用いた全固体電池は明らかに低い内部抵抗を示していること

10

20

30

40

50

が分かる。また、 a/b の値が $1.1 \sim 100.0$ の範囲で、さらに低い内部抵抗を示しつつ、良好な放電容量が得られていることがわかる。また、 a/b の値が $1.5 \sim 5.0$ の範囲で、さらに低い内部抵抗を示しつつ、さらに良好な放電容量が得られていることが分かる。

【0097】

【表2】

	G-FWHM (cm^{-1})	D10 (μm)	D90 (μm)	a/b 比	仕込み添加量 (Wt%)	残存含有量 (Wt%)	Imp (Ω) at 0.005Hz	放電容量 (μAh)	相対密度 (%)
実施例5	18	0.25	4.5	1.0	11.3	10	9.53×10^6	1.25	93.75
実施例6	18	0.25	4.5	1.1	11.3	10	4.86×10^6	3.05	95.20
実施例7	18	0.25	4.5	1.5	11.3	10	2.00×10^6	5.98	96.17
実施例2	18	0.25	4.5	3.0	11.3	10	5.15×10^5	8.15	96.65
実施例8	18	0.25	4.5	5.0	11.3	10	1.99×10^6	4.53	95.68
実施例9	18	0.25	4.5	10.0	11.3	10	3.81×10^6	3.83	94.72
実施例10	18	0.25	4.5	50.0	11.3	10	6.00×10^6	2.25	91.82
実施例11	18	0.25	4.5	100.0	11.3	10	6.90×10^6	2.15	89.88
実施例12	18	0.25	4.5	200.0	11.3	10	9.21×10^6	1.35	87.95

【0098】

【実施例13～15】

(活物質と炭素材料混合)

本実施形態の効果を実証するために、実施例13～15として、G-FWHMが $18 (\text{cm}^{-1})$ であり、 a/b が3であり、D10が $0.1 \mu\text{m}$ かつD90が $5 \mu\text{m}$ （実施例

13)、D10が0.2 μm かつD90が5.5 μm (実施例14)、D10が0.08 μm かつD90が4.0 μm でありである (実施例15) のような炭素材料を用いた。また、活物質は上記した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。これらの炭素材料を $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して11.3wt%になるように秤量し、有機溶剤中にてボールミルを用いて混合した。粉末をボールと有機溶剤から分離、乾燥することで、炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉末を得た。

【0099】

(正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

正極及び負極活物質層用ペーストは、上記炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極となる活物質層用ペーストを作製した。

【0100】

(固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質としては、上記した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

【0101】

(固体電解質層用シートの作製)

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ15 μm の固体電解質層用シートを得た。

【0102】

(正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Cu粉と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を重量比で100:9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロール混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

【0103】

(端子電極ペーストの作製)

銀粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを混合および分散させて、熱硬化型の端子電極ペーストを作製した。

【0104】

(活物質層ユニットの作製)

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で正極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で正電極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上にスクリーン印刷により厚さ5 μm で負電極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μm で負極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

【0105】

(積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね一層品を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方の端面にのみ延出し、負極層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

【0106】

10

20

30

40

50

(焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。

また、得られた焼結体の電極活物質層域での炭素の残存含有量が、ほぼ 10 (wt%) であることを確認した。

【0107】

(端子電極の作製)

前記焼結体の端面に端子電極ペーストを塗布し、 150°C 、30 分の熱硬化を行い、一対の端子電極を形成した。こうして、全固体電池が完成した。

【0108】

(電極活物質層中の炭素粒子のラマンスペクトル G バンドの半値幅 (G-FWHM) の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、顕微レーザーラマン分光分析装置 (装置名: NRS-7100、日本分光 (株) 製) を用い、ラマンスペクトルを測定し、励起波長 532nm 、 1580cm^{-1} 付近に現れるピークの半値幅から算出した。

【0109】

(電極活物質中の炭素粒子の長辺 a、ならびに短辺 b の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、視野中の 100 個以上の粒子について最長軸方向の長さを a とし、最短軸方向の長さを b として、その比を a/b として算出することが出来る。SEM の倍率は、炭素粒子の粒径に応じて適切な値を選択し、視野中に 100 個以上 300 以下の粒子が観察されるような倍率を選択する。尚、炭素粒子の a/b は、視野中の全ての炭素粒子の a/b の平均として算出した。

【0110】

(電極活物質中の炭素粒子の粒径分布の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から、視野中の 200 個以上の粒子について画像処理を用い各粒子の面積を測定する。それら面積データから円相当径を算出し累積体積 10 容量%における粒子径を D10 とし、累積体積 90 容量%における粒子径 D90 とした。

【0111】

(電極活物質中の炭素含有量の評価)

得られた焼結体の電極活物質層域を分離、粉碎し、ば炭素・硫黄分析装置 (LECO ジャパン株式会社製、装置名: CS-844) を分析装置とし、酸素気流中燃焼-赤外吸収法を用いて測定した。

【0112】

(相対密度測定)

得られた焼結体の外観寸法を測定し体積を算出し、その焼結体の重量を体積で割ることで焼結体密度を得た。一方、その形状寸法における理論密度を算出した後に得られた焼結体密度と理論密度の比をとることで相対密度とした。

【0113】

(インピーダンスの評価)

得られた積層体は Impedance/Gain-Phase analyzer を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付けて内部抵抗を測定した。測定周波数は 0.005Hz で、交流印加電圧は 0.05V で行った。得られた内部抵抗の値を表 3 に示した。内部抵抗の値が $1 \times 10^7 (\Omega)$ より小さい場合を良好とした。

【0114】

(充放電特性の評価)

10

20

30

40

50

さらに得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流は、いずれも $2\ \mu\text{A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.6 V で行った。表 3 に測定した放電容量を示した。放電特性の値が $1.5\ \mu\text{A h}$ より大きい場合を良好とした。

【0115】

表 3 からわかるように、本発明に係る範囲の D10 かつ D90 を有する炭素材料をそれぞれ正極活物質層及び負極活物質層に用いた全固体電池は明らかに低い内部抵抗を示していることが分かる。また、D10 が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、D90 が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下で、さらに低い内部抵抗を示しつつ、良好な放電容量が得られていることがわかる。

【0116】

【表 3】

	G-FWHM (cm^{-1})	D10 (μm)	D90 (μm)	a/b比	仕込み添加量 (Wt%)	残存含有量 (Wt%)	Imp (Ω) at 0.005Hz	放電容量 (μAh)	相対密度 (%)
実施例13	18	0.10	5.0	3.0	11.3	10	4.93×10^6	3.07	92.30
実施例2	18	0.25	4.5	3.0	11.3	10	5.15×10^5	8.15	96.65
実施例14	18	0.20	5.5	3.0	11.3	10	7.99×10^6	1.45	94.23
実施例15	18	0.08	4.0	3.0	11.3	10	9.95×10^6	1.18	92.30

10

20

30

40

50

【0117】

〔実施例16～21〕

（活物質と炭素材料混合）

本実施形態の効果を実証するために、 $G-FWHM$ が $18\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ であり、 a/b が3であり、 $D10$ が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ かつ $D90$ が $4.5\text{ }\mu\text{m}$ であるような炭素材料を用いた。また、活物質は上記した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。実施例16～21では、これらの炭素材料を $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して、それぞれ $0.49\text{ wt}\%$ 、 $0.58\text{ wt}\%$ 、 $1.13\text{ wt}\%$ 、 $7.12\text{ wt}\%$ 、 $16.95\text{ wt}\%$ 、 $18.08\text{ wt}\%$ になるように秤量し、有機溶剤中にてボールミルを用いて混合した。粉末をボールと有機溶剤から分離、乾燥することで、炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉末を得た。

10

【0118】

（正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製）

正極及び負極活物質層用ペーストは、上記炭素材料と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の混合粉100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極となる活物質層用ペーストを作製した。

【0119】

（固体電解質層用ペーストの作製）

固体電解質としては、上記した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉を用いた。この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラル系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

20

【0120】

（固体電解質層用シートの作製）

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシート成形し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の固体電解質層用シートを得た。

【0121】

（正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製）

Cu粉と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を重量比で100：9となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて三本ロール混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

30

【0122】

（端子電極ペーストの作製）

銀粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを混合および分散させて、熱硬化型の端子電極ペーストを作製した。

【0123】

（活物質層ユニットの作製）

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で正極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で正極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上にスクリーン印刷により厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で負極活物質層用ペーストを印刷し、 80°C で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で負極集電体層用ペーストを印刷し、 80°C で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いでPETフィルムを剥離した。

40

【0124】

（積層体の作製）

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね一層品を得た。このとき、正極層ユニットの正極集

50

電体層が一方の端面にのみ延出し、負極層ユニットの負極集電体層が他方の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

【0125】

（焼結体の作製）

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中50℃／時間で焼成温度700℃まで昇温して、その温度に10時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度200℃／時間で焼成温度850℃まで昇温して、その温度に1時間保持し、焼成後は自然冷却した。

また、得られた焼結体の電極活物質層域での炭素の残存含有量は、それぞれ0.43、0.51、1.00、6.30、15.00、16.00（wt％）であることを確認した。

10

【0126】

（端子電極の作製）

前記焼結体の端面に端子電極ペーストを塗布し、150℃、30分の熱硬化を行い、一對の端子電極を形成した。こうして、全固体電池が完成した。

【0127】

（電極活物質層中の炭素粒子のラマンスペクトルGバンドの半値幅（G-FWHM）の評価）

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、顕微レーザーラマン分光分析装置（装置名：NRS-7100（日本分光（株）製）を用い、ラマンスペクトルを測定し、励起波長532nm、1580cm⁻¹付近に現れるピークの半値幅から算出した。

20

【0128】

（電極活物質中の炭素粒子の長辺a、ならびに短辺bの評価）

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡（SEM）観察から、視野中の100個以上の粒子について最長軸方向の長さをaとし、最短軸方向の長さをbとして、その比をa／bとして算出することが出来る。SEMの倍率は、炭素粒子の粒径に応じて適切な値を選択し、視野中に100個以上300以下の粒子が観察されるような倍率を選択する。尚、炭素粒子のa／bは、視野中の全ての炭素粒子のa／bの平均として算出した。

30

【0129】

（電極活物質中の炭素粒子の粒径分布の評価）

得られた焼結体の電極活物質層域を研磨等で露出させ平滑に加工し、走査型電子顕微鏡（SEM）観察から、視野中の200個以上の粒子について画像処理を用い各粒子の面積を測定する。それら面積データから円相当径を算出し累積体積10容量％における粒子径をD10とし、累積体積90容量％における粒子径D90とした。

【0130】

（電極活物質中の炭素含有量の評価）

得られた焼結体の電極活物質層域を分離、粉碎し、炭素・硫黄分析装置（LECOジャパン株式会社製、装置名：CS-844）を分析装置とし、酸素気流中燃焼－赤外吸収法を用いて測定した。

40

【0131】

（相対密度測定）

得られた焼結体の外観寸法を測定し体積を算出し、その焼結体の重量を体積で割ることで焼結体密度を得た。一方、その形状寸法における理論密度を算出した後に得られた焼結体密度と理論密度の比をとることで相対密度とした。

【0132】

（インピーダンスの評価）

得られた積層体はImpedance／Gain－Phase analyzerを用

50

い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付けて内部抵抗を測定した。測定周波数は 0.005 Hz で、交流印加電圧は 0.05 V で行った。得られた内部抵抗の値を表4に示した。内部抵抗の値が $1 \times 10^{-7} (\Omega)$ より小さい場合を良好とした。

【0133】

(充放電特性の評価)

さらに得られた積層体は充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流は、いずれも $2\text{ }\mu\text{ A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.6 V で行った。表4に測定した放電容量を示した。放電特性の値が $1.5\text{ }\mu\text{ A h}$ より大きい場合を良好とした。

【0134】

表4からもわかるように、本発明に係る範囲の含有量の炭素材料をそれぞれ正極活物質層及び負極活物質層に用いた全固体電池は明らかに緻密化な焼結体を得られ低い内部抵抗を示していることが分かる。また、炭素粒子の含有量が $0.5 (\text{wt}\%)$ 以上、 $15.0 (\text{wt}\%)$ 以下で、さらに低い内部抵抗を示しつつ、良好な放電容量が得られていることがわかる。また、炭素粒子の含有量が $1.00 (\text{wt}\%)$ 以上、 $15.0 (\text{wt}\%)$ 以下で、さらに低い内部抵抗を示しつつ、さらに良好な放電容量が得られていることが分かる。

【0135】

10

20

30

40

50

【表 4】

	G-FWHM (cm^{-1})	D10 (μm)	D90 (μm)	a/b比	仕込み添加量 (Wt%)	残存含有量 (Wt%)	Imp (Ω) at 0.005Hz	放電容量 (μAh)	相対密度 (%)
実施例16	18	0.25	4.5	3.0	0.49	0.43	9.75×10^6	1.42	99.13
実施例17	18	0.25	4.5	3.0	0.58	0.51	4.58×10^6	2.87	98.80
実施例18	18	0.25	4.5	3.0	1.13	1.00	9.94×10^5	4.57	98.54
実施例19	18	0.25	4.5	3.0	7.12	6.30	6.87×10^5	6.97	98.01
実施例2	18	0.25	4.5	3.0	11.30	10.00	5.15×10^5	8.15	96.65
実施例20	18	0.25	4.5	3.0	16.95	15.00	1.33×10^6	3.81	91.25
実施例21	18	0.25	4.5	3.0	18.08	16.00	1.35×10^6	1.48	87.50

【0136】

以上のように、本発明に係る全固体電池は内部抵抗の低下に効果がある。

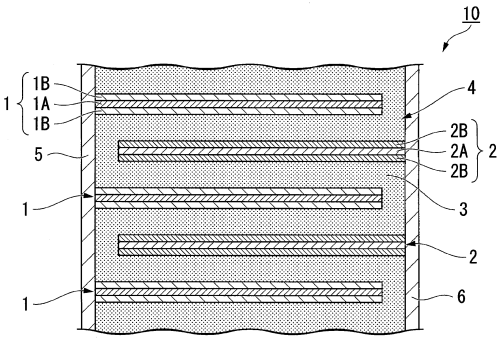
【符号の説明】

【0137】

- 1 正極層
- 2 負極層
- 3 固体電解質層
- 4 積層体
- 5、6 端子電極
- 10 全固体電池

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2018-170189 (JP, A)
特表 2015-510666 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| H01M | 4/00-4/62 |
| H01M | 10/05-10/0587 |
| C01B | 32/00-32/991 |