(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2017-84643
(P2017-84643A)
(43)公開日　平成29年5月18日(2017.5.18)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 10/0562	***(2010.01)***	H01M	10/0562	5H029
H01M 4/136	***(2010.01)***	H01M	4/136	5H050
H01M 4/58	***(2010.01)***	H01M	4/58	

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 7 頁）

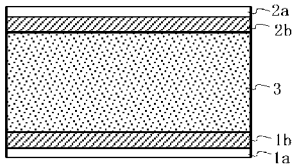
(21)出願番号　特願2015-212665 (P2015-212665)
(22)出願日　平成27年10月29日 (2015.10.29)

(71)出願人　000204284
太陽誘電株式会社
東京都台東区上野６丁目１６番２０号
(74)代理人　100119378
弁理士　栗原　弘幸
(72)発明者　伊藤　大悟
東京都台東区上野６丁目１６番２０号　太陽誘電株式会社内

Ｆターム(参考)　5H029 AJ03 AK01 AL01 AL02 AL03 AL06 AM12
5H050 AA08 BA17 CA01 CB01 CB02 CB03 CB07

(54)【発明の名称】全固体二次電池

(57)【要約】　（修正有）
【課題】全固体二次電池における充電後の放電容量の増大と、放電時の動作電位を上昇させる手段の提供。
【解決手段】一対の電極層１ｂ、２ｂと、前記一対の電極層間に位置する固体電解質層３と、を備え、前記一対の電極層１ｂ、２ｂは遷移金属とリチウムとを含むオリビン型結晶構造をもつリン酸塩をそれぞれ含有する、全固体二次電池。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
一対の電極層と、前記一対の電極層間に位置する固体電解質層と、を備え、前記一対の電極層は互いに遷移金属とリチウムとを含むオリビン型結晶構造のリン酸塩をそれぞれ含有する、全固体二次電池。
【請求項２】
前記一対の電極層の両方が同一の遷移金属を含む前記リン酸塩を含有する請求項１記載の全固体二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は固体電解質を有する全固体二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、大容量の電気化学デバイスとしてリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの開発が盛んに行われ、民生機器、産業機械、自動車など様々な分野にて利用され始めている。電解液を用いた二次電池においては、電解液の漏液等の問題がある。そこで、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の開発が進められている。全固体電池は一般的に正極集電体／正極層／固体電解質層／負極層／負極集電体という構成を有する。
【０００３】
全固体リチウムイオン二次電池において、応答性や容量密度を向上させるために、薄層・積層化を図る方法が開示されている。例えば特許文献１には、積層型の全固体電池の製造方法が開示されており、積層により、全固体電池のエネルギー密度を向上させることが志向されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特許第５１２２１５４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、全固体二次電池のさらなる用途拡大のため、充電後の放電容量の増大、放電時の動作電位を上昇させることを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の全固体二次電池は、一対の電極層と、前記一対の電極層間に位置する固体電解質層と、を備える。前記一対の電極層は遷移金属とリチウムとを含むオリビン型結晶構造をもつリン酸塩をそれぞれ含有する。両電極層が含有する前記リン酸塩に含まれる遷移金属は、互いに同一であっても異なっていてもよく、好ましくは、両電極層の両方が共通の遷移金属を含む。より好ましくは、両電極層には共通の化学組成を有する前記リン酸塩が含まれる。
【発明の効果】
【０００７】
本発明によれば、充電後の放電容量が増大し、放電時の動作電位を高くすることができる。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】本発明の全固体二次電池の模式断面図である。
【図２】積層体の製造の一例の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】
【０００９】
図面を適宜参照しながら本発明を詳述する。但し、本発明は図示された態様に限定されるわけでなく、また、図面においては発明の特徴的な部分を強調して表現することがあるので、図面各部において縮尺の正確性は必ずしも担保されていない。
【００１０】
図１は本発明に係る全固体二次電池の一例の模式断面図である。全固体二次電池は、一対の電極層１ｂ、２ｂが固体電解質層３を挟む基本構造を有する。両電極層１ｂ、２ｂには、それぞれ、電子の出し入れのための集電体１ａ、２ａが備えられている。一対の電極層の各々は、電極電位の差異などに応じて片方が正極として他方が負極として作用するのが一般的である。
【００１１】
本発明では、両電極層１ｂ、２ｂが、遷移金属とリチウムとを含むオリビン型結晶構造をもつリン酸塩をそれぞれ含有する。「それぞれ含有する」とは、電極層１ｂと電極層２ｂとの両方が、そのようなリン酸塩を含有する、ということである。従来、そのようなリン酸塩は正極活物質としてしばしば用いられてきた。オリビン型結晶構造は、天然のカンラン石（ｏｌｉｖｉｎｅ）が有する結晶であり、Ｘ線回折において判別することができる。
【００１２】
遷移金属とリチウムとを含むオリビン型結晶構造をもつリン酸塩の典型例として、遷移金属がＣｏであるＬｉＣｏＰＯ$_4$を挙げることができる。前記化学式において遷移金属が置き換わったリン酸塩を用いることもできる。ここで、価数に応じてＬｉやＰＯ$_4$の比率は変動し得る。好適な遷移金属として、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｎｉなどを挙げることができる。
【００１３】
遷移金属とリチウムとを含むオリビン型結晶構造をもつリン酸塩は、正極として作用する電極層においては、従来と同様に、正極活物質として作用する。負極として作用する電極層においては、その作用メカニズムは完全には判明してはいないものの、負極活物質との部分的な固溶状態の形成に基づくと推察される、放電容量の増大、ならびに、放電に伴う動作電位の上昇という効果が発揮される。
【００１４】
一対の電極層１ｂ、２ｂに含有されるそれぞれのリン酸塩には、互いに同一であっても異なっていてもよい遷移金属が含まれる。「互いに同一であっても異なっていてもよい」ということは、電極層１ｂと電極層２ｂが含有するリン酸塩が同種の遷移金属を含んでいてもよいし、互いに異なる種類の遷移金属が含まれていてもよい、ということである。それぞれの電極層１ｂ、２ｂには一種だけの遷移金属が含まれていてもよいし、二種以上の遷移金属が含まれていてもよい。好ましくは、両電極層１ｂ、２ｂには同種の遷移金属が含まれる。より好ましくは、両電極層が含有するリン酸塩は化学組成が同一である。両電極層１ｂ、２ｂに同種の遷移金属が含まれていたり、同組成のリン酸塩が含まれていたりすることにより、両電極層の組成の類似性が高まるので、本発明の全固体二次電池の取り付けを不所望に正負逆にしてしまった場合であっても、用途によっては誤作動せずに実使用に耐えられるという効果を有する。
【００１５】
一対の電極層１ｂ、２ｂのうちの片方には、負極活物質として公知である物質をさらに含有させてもよい。片方の電解層だけに負極活物質を含有させることによって、当該片方の電極層は負極として作用し、他方の電極層が正極として作用することが明確になる。なお、両方の電解層に負極活物質として公知である物質を含有させてもよい。電極の負極活物質については、二次電池における従来技術を適宜参照することができ、例えば、チタン酸化物、リチウムチタン複合酸化物、カーボン、リン酸バナジウムリチウムなどの化合物が挙げられる。

【００１６】
一対の電極層１ｂ、２ｂの製造においては、これら活物質に加えて、固体電解質材料や、カーボンや金属といった導電性材料（導電助剤）などをさらに用いてもよい。これらの部材については、バインダーと可塑剤を水あるいは有機溶剤に均一分散させることで電極層用ペーストを得ることができる。導電助剤の金属としては、Ｐｄ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｆｅ、これらを含む合金などが挙げられる。
【００１７】
両電極層１ｂ、２ｂのそれぞれに接続される集電体の導電性金属としては、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｌ、Ｆｅなどの金属の単体あるいは合金あるいは酸化物を非限定的に挙げることができる。上述の電極層用ペーストと集電体用の導電性金属ペーストを用いて、例えば、後述の固体電解質層用のグリーンシート上に電極層用ペーストを印刷し、次いで、導電性金属ペーストを印刷してもよい。印刷の方法は特に限定はされず、スクリーン印刷法、凹版印刷法、凸版印刷法、カレンダロール法などといった従来公知の印刷法を適用できる。薄層かつ高積層の積層デバイスを作製するにはスクリーン印刷がもっとも一般的と考えられる一方、ごく微細な電極パターンや特殊形状が必要な場合はインクジェット印刷を適用する方が好適な場合もある。
【００１８】
本発明の一実施態様によれば、両電極層１ｂ、２ｂは全く同組成であってもよい。その場合は、電池は両極対称になるので、取り付けにおける極性への留意が不要になる。
【００１９】
本発明によれば、固体電解質層３は、常温で固体である物質から構成されていればよい。固体電解質層の材質については従来公知のものを適宜取り入れることができ、好適にはリチウムを含んだＮＡＳＩＣＯＮ構造をもつリン酸塩などが挙げられる。このようなリン酸塩は固体電解質用の材料として従来公知であり、特に限定なく援用することができる。典型例として、例えば、Ｔｉとの複合リン酸リチウム塩などが挙げられ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｈｆ、Ｚｒ、Ｙ、Ｌａなどといった金属元素を追加したりすることも可能である。ＡｌはＧａやＩｎやＬａなど他の３価の遷移金属に置換してもよい。リチウムを含みＮＡＳＩＣＯＮ構造をもつリン酸塩は、より具体的には、例えば、Ｌｉ－Ａｌ－Ｇｅ－PO_4系材料や、$LiTi_2(PO_4)_3$などが非限定的に挙げられる。好ましくは、両電極１ｂ、２ｂ、に含有されるリン酸塩が含む遷移金属と同じ遷移金属を予め添加させたＬｉ－Ａｌ－Ｇｅ－PO_4系材料が好ましい。例えば、両電極１ｂ、２ｂにＣｏとＬｉを含むリン酸塩が含有される場合には、Ｃｏを予め添加したＬｉ－Ａｌ－Ｇｅ－PO_4系材料が固体電解質層に含まれることが好ましい。電極活物質が含む遷移金属の電解質への溶出を防ぐ作用が期待される。
【００２０】
固体電解質層の形成方法は特に限定なく、従来技術を適宜参照することができる。例えば、上述のリン酸塩の材料を適切な粒度分布をもつように調製し、結着材、分散剤、可塑剤などとともに、水性溶媒あるいは有機溶媒に均一に分散させて、スラリーを得る。このとき、ビーズミル、湿式ジェットミル、各種混錬機、高圧ホモジナイザーなどを用いることができ、中でも、粒度分布の調整と分散とを同時に行うことができることからビーズミルの使用が好ましい。得られたスラリーを塗工して所望の厚さをもつグリーンシートを得ることができる。塗工方法は特に限定なく、従来技術を適宜参照することができ、スロットダイ方式、リバースコート方式、グラビアコート方式、バーコート方式、ドクターブレード方式などが非限定的に挙げられる。
【００２１】
積層体の製造については公知技術を適宜参照することができる。典型的には、一対の電極層及び固体電解質層のそれぞれの前駆体（グリーンシート等）を積層し、さらに、集電体の前駆体としての導電性金属ペーストの印刷層を形成したものを、各種手法で圧着して積層体（積層部の前駆体）を得て、これを焼成することができる。焼成の条件は酸化性雰囲気下あるいは非酸化性雰囲気下で、最高温度を好ましくは４００℃～１０００℃、より

好ましくは５００℃～９００℃などが特に限定なく挙げられる。最高温度に達するまでにバインダーを十分に除去するために酸化性雰囲気において最高温度より低い温度で保持する工程を設けてもよい。プロセスコストを低減するためにはできるだけ低温で焼成することが望ましい。焼成後に、再酸化処理を施してもよい。このようにして、本発明の全固体二次電池が得られる。

【００２２】

図２は、積層体の製造の一例の模式断面図である。図２（Ａ）に記載されるように、電極層の前駆体１０ｂを用意し、図２（Ｂ）に記載されるように、前記前駆体１０ｂの片面に集電体の前駆体１０ａとしての導電性金属ペーストの印刷層を形成し、図２（Ｃ）に記載されるように、前記集電体の前駆体１０ａを２層の電極層の前駆体１０ｂで挟む積層構造を調製することができる。次いで、図２（Ｃ）に記載の積層体を複数個用意して、それらを積層することができる。その際に、図２（Ｄ）に記載されるように、固体電解質層の前駆体３１～３５を適宜配置することができる。その後、全体を圧着することによって、図２（Ｅ）のような積層体を得ることができる。得られた積層体を上述ように焼成して、必要に応じてカットすることができる。

【実施例】

【００２３】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に記載された態様に限定されるわけではない。

【００２４】

（実施例１）

（原料調製）

Li_2O／Al_2O_3／GeO_2／P_2O_5／Co_3O_4のモル比が２４．３８／５．６３／１１．２５／５６．２５／２．５０となるように、原料化合物Li_2CO_3、Al_2O_3、GeO_2、$NH_4H_2PO_4$、Co_3O_4を混合し、大気中８５０℃で焼成することで固体電解質を合成した。固体電解質はＸＲＤからＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造がメインであることが確認された。

【００２５】

Li_2O／Co_3O_4／P_2O_5のモル比が３７．５０／２５．００／３７．５０となるように原料化合物を混合及び焼成して正極活物質を合成した。正極活物質はＸＲＤからオリビン型結晶構造の$LiCoPO_4$単相であることが確認された。Li_2O／Al_2O_3／TiO_2／P_2O_5／Co_3O_4のモル比が２４．３８／５．６３／１１．２５／５６．２５／２．５０となるように原料化合物Li_2CO_3、Al_2O_3、TiO_2、$NH_4H_2PO_4$、Co_3O_4を混合し、大気中８５０℃で焼成することで負極活物質を合成した。負極活物質はＸＲＤからＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造がメインであることが確認された

【００２６】

（シート調製）

合成した正極活物質と負極活物質と金属Ｐｄを体積比率で２３．３％、４６．７％、３０．０％となるように、エタノール・トルエン混合溶媒中で混合し、可塑剤、バインダーを加えて、ビーズミルにて混練後、ＰＥＴフィルム上に塗工することで電極層グリーンシートを作製した。また合成した固体電解質を電極層グリーンシート同様の手法で、スラリー作製・塗工し、固体電解質グリーンシートを作製した。

【００２７】

（積層）

電極層グリーンシートにスクリーン印刷によりＰｄペーストを塗付し、Ｐｄ集電体を形成した。Ｐｄ集電体を形成した電極層グリーンシート２枚、Ｐｄ集電体を形成していない電極層グリーンシート２枚、固体電解質グリーンシート３０枚を、それぞれφ１６ｍｍの円型に打ち抜き、Ｐｄ集電体が上下両面の外側に向くように、下から順に、Ｐｄ集電体／電極層／固体電解質層３０枚／電極層／Ｐｄ集電体層という構成で積層して、３０ＭＰａ

の圧力で圧着して板状体を得た。得られた板状体を高純度アルミナ板に挟み込み、N_2雰囲気中６００℃で一括焼成を行って焼結板を得た。

【００２８】

（評価１）

一括焼成により得られた、両面に電極層を有する焼結板をアルゴン雰囲気のグローブボックス内で２０３２型コインセルに封止することで評価用の全固体電池セルを得た。このセルを１５０℃で充放電試験を行った。充電を３６μＡで２．７Ｖまで行い、放電を１８μＡで２Ｖまで行った。初回の放電容量は１５２μＡｈであった。また、動作電位（全放電容量の５０％放電時）は２．４２Ｖであった。

【００２９】

（評価２）

上記焼結板の片面を研磨することにより、集電体層および電極層を除去した。除去した箇所に、ＳＰＥ膜および金属リチウム箔を形成した。評価１の場合と同様にコインセルに封止し、評価試料を得た。上記にて除去しなかった電極層について、正極としての充放電特性を評価した。充電を３６μＡで５．１Ｖまで行い、放電を１８μＡで４Ｖまで行った。充放電ともに$LiCoPO_4$に特徴的な４．７～４．９Ｖ付近の２段のＰｌａｔｅａｕが観察され、初回の放電容量は１４２μＡｈであった。Ｐｌａｔｅａｕは、電位平坦部という意味の電池の用語である。

【００３０】

（評価３）

実施例１において、前記評価２と同じように評価試料を作製した。上記にて除去しなかった電極層について、負極としての充放電特性を評価した。Ｌｉ挿入を３６μＡで２Ｖまで行い、Ｌｉ脱離を１８μＡで３Ｖまで行った。充放電の電位はＮＡＳＩＣＯＮ型Ｌｉ－Ａｌ－Ｔｉ－Ｐ－Ｏ化合物の２．５Ｖよりも若干低い２．３～２．４Ｖだった。ＮＡＳＩＣＯＮ型Ｌｉ－Ａｌ－Ｔｉ－Ｐ－Ｏ化合物と比べて連続的に電位が変化する挙動が見られた。おそらく負極中に多く混在する$LiCoPO_4$によるものと考えられた。負極の初回Ｌｉ脱離容量は２４０μＡｈであり、初回クーロン効率は９５％であった。また、動作電位（Ｌｉ脱離容量の５０％Ｌｉ脱離時）は２．４２Ｖであった。

【００３１】

（比較例１）

実施例１で用いた電極層グリーンシートを正極の製造に用いた。さらに、以下のグリーンシートを別途製造して負極として用いた。それ以外は、実施例１と同様に全固体電池を作製した。得られた全固体電池について、上記評価１と同様に充放電特性を評価した。負極用のグリーンシートには、電極層内に$LiCoPO_4$を含まない構成、即ち、体積比率でＮＡＳＩＣＯＮ型Ｌｉ－Ａｌ－Ｔｉ－Ｐ－Ｏ化合物７０％、Ｐｄ３０％である構成にした。このようにして得た電池について、充電を３６μＡで２．７Ｖまで行い、放電を１８μＡで２Ｖまで行った。初回放電容量は７２μＡｈであった。また、全放電容量の５０％放電時における電位は２．２５Ｖであった。実施例１と比較例１との対比の結果、$LiCoPO_4$を負極側電極層に有することによって動作電位の向上が確認された。

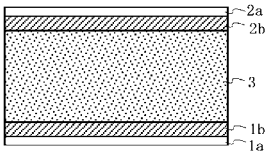
【００３２】

（比較例２）

電極層グリーンシートについて、$LiCoPO_4$を含まない構成、即ち、体積比率でＮＡＳＩＣＯＮ型Ｌｉ－Ａｌ－Ｔｉ－Ｐ－Ｏ化合物７０％、Ｐｄ３０％である構成に変えたこと以外は、上述の評価３と同様に評価試料を作製した。得られた評価試料について、充放電特性を評価した。Ｌｉ挿入を８４μＡで２Ｖまで行い、Ｌｉ脱離を４２μＡで３Ｖまで行った。初回Ｌｉ脱離容量は８０μＡｈであり、クーロン効率は４０％であった。また、Ｌｉ脱離容量の５０％Ｌｉ脱離時の動作電位は２．５８Ｖであった。実施例１の評価３と比較例２との比較から、$LiCoPO_4$がないと負極動作電位はより高くなってしまうこと、$LiCoPO_4$が存在することによって取得可能な電圧が高くなること、が確認された。

【符号の説明】
【００３３】
１ａ・２ａ　集電体
１ｂ・２ｂ　電極層
３　電解質層
１０ａ　集電体の前駆体
１０ｂ　電極層の前駆体
３１～３５　電解質層の前駆体

【図１】



【図２】

