

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号
特許第6947321号
(P6947321)

(45) 発行日 令和3年10月13日 (2021. 10. 13)

(24) 登録日 令和3年9月21日 (2021. 9. 21)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0562 (2010. 01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/058 (2010. 01)	HO 1 M 10/058
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06 A

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2021-31357 (P2021-31357)	(73) 特許権者 000003067
(22) 出願日 令和3年3月1日 (2021. 3. 1)	T D K株式会社
審査請求日 令和3年3月1日 (2021. 3. 1)	東京都中央区日本橋二丁目5番1号
早期審査対象出願	(72) 発明者 上野 哲也
	東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D
	K株式会社内
	(72) 発明者 向井 崇将
	東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D
	K株式会社内
	(72) 発明者 馬 文
	東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D
	K株式会社内
	審査官 結城 佐織
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池及び電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、前記正極と前記負極との間にある固体電解質層と、を備える電池要素を含み、

前記正極、前記負極、前記固体電解質層とのうち少なくとも一つは、以下の式(1)で表される固体電解質を含み、

$$Li_{3+a}E_1-bG_bD_cX_d-e\cdots(1)$$

式(1)において、

EはAl、Sc、Y、Zr、Hf、ランタノイドからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、

Gは、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Si、Al、Ti、Cu、Sc、Y、Zr、Nb、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Au、Biからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、

DはCO₃、SO₄、BO₃、PO₄、NO₃、SiO₃、OH、O₂からなる群から選択される少なくとも1種であり、

XはF、Cl、Br、Iからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、
n = (Eの価数) - (Gの価数)としたとき、a = nb、0 ≤ b < 0.5、0 ≤ c ≤ 5、0 ≤ d ≤ 6.1、0 ≤ e ≤ 2、0 ≤ d - eであり、

前記電池要素を覆う外装体をさらに備え、前記電池要素と前記外装体との間の收容空間における水分量は、1100ppmv未満である電池。

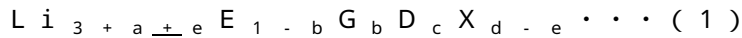
【請求項 2】

前記收容空間における水分量は、600 ppmv 以下である、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

正極と負極との間に固体電解質層を挟み、これらを加圧成形し電池要素を作製する素子作製工程と、前記電池要素を外装体内に收容する收容工程と、を有し、

前記正極、前記負極、前記固体電解質層とのうち少なくとも一つは、以下の式(1)で表される固体電解質を含み、



式(1)中において、

EはAl、Sc、Y、Zr、Hf、ランタノイドからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 10

Gは、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Si、Al、Ti、Cu、Sc、Y、Zr、Nb、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Au、Biからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、

DはCO₃、SO₄、BO₃、PO₄、NO₃、SiO₃、OH、O₂からなる群から選択される少なくとも1種であり、

XはF、Cl、Br、Iからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、

n = (Eの価数) - (Gの価数)としたとき、a = nb、0 ≤ b < 0.5、0 ≤ c ≤ 5、0 ≤ d ≤ 6、0 ≤ e ≤ 2、0 ≤ d - eであり、

前記收容工程における露点を -20℃より低く -90℃以上とする、電池の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池及び電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれており、電解質として固体電解質を用いる全固体電池が注目されている。 30

【0003】

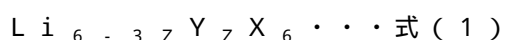
全固体電池の作製方法の一例として、焼結法と粉末成形法とがある。焼結法は、負極と固体電解質層と正極とを積層後、焼結して全固体電池を形成する。粉末成形法は、負極と固体電解質層と正極とを積層後、圧力を加えて全固体電池を形成する。固体電解質層に用いることができる材料は、製造方法によって異なる。固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、錯体水素化物系固体電解質(LiBH₄など)などが知られている。

【0004】

特許文献1には、正極と負極と一般式Li_{3-2x}M_xIn_{1-y}M'_yL_{6-z}L'_zで表される化合物からなる固体電解質とを有する固体電解質二次電池が開示されている。上記の一般式中、MおよびM'は金属元素であり、LおよびL'はハロゲン元素である。また、X、YおよびZは独立に0 ≤ X < 1.5、0 ≤ Y < 1、0 ≤ Z ≤ 6を満たす。また正極は、Li元素を含む正極活物質を含有する正極層および正極集電体を備える。また負極は、負極活物質を含有する負極層および負極集電体を備える。 40

【0005】

特許文献2には、下記の組成式(1)により表される、固体電解質材料が開示されている。



ここで、0 < Z < 2、を満たし、Xは、ClまたはBrである。

また、特許文献2には、負極と正極のうちの少なくとも一つは、前記固体電解質材料を 50

含む電池が記載されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 3 には、第一固体電解質材料と、第二固体電解質材料と、を有する電極活物質層を備える全固体電池が記載されている。第一固体電解質材料は、単相の電子 - イオン混合伝導体であり、活物質と、前記活物質に接触し、前記活物質のアニオン成分とは異なるアニオン成分を有する材料である。第二固体電解質材料は、第一固体電解質材料に接触し、第一固体電解質材料と同じアニオン成分を有し、電子伝導性を有しないイオン伝導体である。第一固体電解質材料は、 Li_2ZrS_3 である。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 2 4 4 7 3 4 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2 0 1 8 / 0 2 5 5 8 2 号

【特許文献 3】特開 2 0 1 3 - 2 5 7 9 9 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 1 ~ 3 に記載された固体電解質は、いずれも充放電効率が十分得られない場合があった。

【 0 0 0 9 】

20

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、充放電効率の高い電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた。その結果、全固体電池における金属部分の腐食による集電機能の低下が電池の充放電効率を低下させる一要因であることを見出した。そして収容空間に含まれる水分が金属部分の腐食の発生に寄与していることを見出した。すなわち、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

【 0 0 1 1 】

(1) 第 1 の態様にかかる電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間にある固体電解質層と、を備える電池要素を含み、前記正極、前記負極、前記固体電解質層とのうち少なくとも一つは、以下の式 (1) で表される固体電解質を含む。

30

$$\text{Li}_{3+a-e} \text{E}_1 \text{G}_b \text{D}_c \text{X}_d \text{e} \cdots (1)$$

式 (1) 中において、E は Al、Sc、Y、Zr、Hf、ランタノイドからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、G は、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Si、Al、Ti、Cu、Sc、Y、Zr、Nb、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Au、Bi からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、D は CO_3 、 SO_4 、 BO_3 、 PO_4 、 NO_3 、 SiO_3 、OH、 O_2 からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、X は F、Cl、Br、I からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $n = (\text{E の価数}) - (\text{G の価数})$ としたとき $a = nb$ であり、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 5$ 、 $0 < d < 6.1$ 、 $0 < e < 2$ である。また第 1 の態様にかかる電池は前記電池要素を覆う外装体をさらに備え、前記電池要素と前記外装体との間の収容空間における水分量は、1100 ppmv 未満である。

40

【 0 0 1 2 】

(2) 上記態様にかかる電池において、前記収容空間における水分量は、600 ppmv 以下でもよい。

【 0 0 1 3 】

(3) 上記態様にかかる電池の製造方法は、正極と負極との間に固体電解質層を挟み、これらを加圧成形し電池要素を作製する素子作製工程と、前記電池要素を外装体内に収容する収容工程と、を有し、前記正極、前記負極、前記固体電解質層とのうち少なくとも一つ

50

は、上記式(1)で表される固体電解質を含み、前記収容工程における露点を-20より低く-90以上とする。

【発明の効果】

【0014】

上記態様にかかる電池は、充放電効率に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態にかかる全固体電池の斜視図である。

【図2】本実施形態にかかる全固体電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0016】

以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。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り、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、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0017】

図1は、本実施形態にかかる全固体電池100の斜視図である。図1に示す全固体電池100は、電池要素10と外装体20とを備える。電池要素10は、外装体20内の収容空間Kに収容される。図1では、理解を容易にするために、電池要素10が外装体20内に収容される直前の状態を図示している。電池要素10は、外部と電氣的に接続される外部端子12、14を有する。

20

【0018】

外装体20は、例えば、金属箔と、金属箔の両面に積層された樹脂層と、を有する。外装体20は、金属箔を高分子膜(樹脂層)で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムである。金属箔は、例えばアルミ箔である。樹脂層は、例えば、ポリプロピレン等の高分子膜である。樹脂層は、内側と外側とで異なってもよい。例えば、外側の樹脂層として、融点の高い高分子、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド(PA)等を用い、内側の樹脂層として、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等、耐熱性、耐候性、耐酸化性、耐還元性の高いものを用いることができる。

30

【0019】

図2は、本実施形態にかかる全固体電池100の断面図である。全固体電池100は、正極11(正極集電体11A、正極活物質層11B)、負極13(負極集電体13A、負極活物質層13B)、固体電解質層15と、外部端子12、14、収容空間Kとを有する。固体電解質層15は、例えば、正極活物質層11Bと負極活物質層13Bとの間にある。電池要素10は、正極集電体11A/正極活物質層11B/固体電解質層15/負極活物質層13B/負極集電体13Aとを有する。

【0020】

全固体電池100は、正極集電体11Aと負極集電体13Aを介した電子の授受、固体電解質層15を介したリチウムイオンの授受により充電又は放電する。全固体電池100は、正極11、負極13及び固体電解質層15が積層された積層体でも、巻回体でもよい。全固体電池100は、例えば、ラミネート電池、角型電池、円筒型電池、コイン型電池、ボタン型電池等に用いられる。

40

【0021】

電池要素10と外装体20との間の収容空間Kにおける水分量は、例えば、1100ppmv未満とすることで、固体電解質と水分との反応によるハロゲン化ガスの発生を抑制する観点から好ましい。ハロゲン化ガスの抑制は、電池要素10の金属部分(集電体や導電助剤、収納容器など)の腐食による集電機能の低下を抑制し、局所的に不均一な電気化学反応を低減できるため全固体電池100の充放電効率が向上する。収容空間Kに含まれる水分量は、例えば、静電容量方式水分計やカールフィッシャー法、FTIR、GC/M

50

S、波長可変半導体レーザ光吸収分光法、キャピティリングダウン分光法、大気圧イオン化質量分析法、などを用いて測定できる。

【0022】

電池要素10と外装体20との間の収容空間Kにおける水分量は、例えば、600ppm以下である。固体電解質と水分との反応によるハロゲン化ガスの発生を抑制する観点から好ましい。ハロゲン化ガスの抑制は、電池要素10の金属部分（集電体や導電助剤、収納容器など）の腐食による集電機能の低下を抑制し、局所的に不均一な電気化学反応が抑制できるため全固体電池100の充放電効率がより向上する。

【0023】

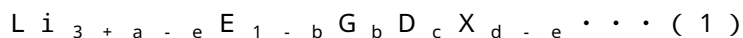
電池要素10と外装体20との間の収容空間Kにおける水分量が多い場合、ハロゲン化ガスの発生を十分抑制できず、電池要素10の金属部分（集電体や導電助剤、収納容器など）の腐食による集電機能が低下し、不均一な電流やイオンの流れが形成される。これにより局所的に不均一な充電／放電反応が発生し、全固体電池100の充放電効率が低下する。また外部端子12、14と正極集電体11Aまたは負極集電体13Aを溶接で取り付けている場合などは溶接部分が腐食により接続不良を起こし外れてしまう恐れがある。

10

【0024】

「固体電解質層」

固体電解質層15は、固体電解質を含む。固体電解質層15は、例えば、下記式(1)で表される固体電解質を含む。



20

【0025】

上記の式(1)中において、Eは3価の元素である。Eは、例えば、Al、Sc、Y、Zr、Hf、ランタノイドからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luである。固体電解質がEの元素を含むと、固体電解質層の電位窓が広がり、イオン電導度が高まる。Eは、ScまたはZrを含むことが好ましく、Zrであることが特に好ましい。EがScまたはZrを含むと、固体電解質のイオン電導度が高まる。

【0026】

上記の式(1)で表される固体電解質において、Gは、必要に応じて含有される元素である。Gは、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Si、Al、Ti、Cu、Sc、Y、Zr、Nb、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Au、Biからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。固体電解質がGの元素を含むと、キャリアイオンであるリチウムイオン量が増減してイオン伝導度が高くなるとともに、還元側の電位窓が広がる。

30

【0027】

式(1)におけるGは、上記のうちNa、K、Rb、Cs、Agから選ばれる1価の元素であってもよい。Gが1価の元素である場合、イオン伝導度が高く還元側の電位窓が広い固体電解質となる。Gは特に、Naおよび／またはCsが好ましい。

【0028】

40

式(1)におけるGは、上記のうちMg、Ca、Ba、Sr、Cu、Snから選ばれる2価の元素であってもよい。Gが2価の元素である場合、キャリアイオンが増加しイオン伝導度が高く還元側の電位窓が広い固体電解質となる。Gは特に、Mgおよび／またはCaが好ましい。

【0029】

式(1)におけるGは、上記のうちAl、Y、In、Au、Biから選ばれる3価であってもよい。Gが3価の元素である場合、キャリアイオンが増加しイオン伝導度の高い固体電解質となる。Gは特に、In、Au、Biからなる群から選択されるいずれかであることが好ましい。

【0030】

50

式(1)におけるGは、上記のうち4価の元素であるZr、Hf、Snであってもよい。Gが4価の元素である場合、イオン伝導度の高い固体電解質となる。Gは特に、Hfおよび/またはZrを含むことが好ましい。

【0031】

式(1)におけるGは、上記のうちNb、Sb、Taから選ばれる5価の元素であってもよい。Gが5価の元素である場合、ホールが形成されキャリアイオンが移動しやすくなるためイオン伝導度の高い固体電解質となる。Gは特に、Sbおよび/またはTaを含むことが好ましい。

【0032】

式(1)におけるGは、上記のうち6価の元素であるWであってもよい。Gが6価の元素である場合、イオン伝導度の高い固体電解質となる。

10

【0033】

式(1)におけるDは、必要に応じて含有される。DはCO₃、SO₄、BO₃、PO₄、NO₃、SiO₃、OH、O₂からなる群から選択される少なくとも1種である。固体電解質がDを含むと、固体電解質の還元側の電位窓が広いものとなる。Dは、SO₄、BO₂、CO₃、PF₆からなる群から選択される少なくとも1種の基であることが好ましく、特にSO₄であることが好ましい。DとEとの間の共有結合性が強いと、EとXとの間のイオン結合も強くなる。このため、化合物中のEが還元されにくく、還元側の電位窓が広い化合物になるものと推定される。

【0034】

20

式(1)におけるXは、必須の元素である。Xは、F、Cl、Br、Iからなる群から選択される少なくとも1種以上である。Xは、価数当たりのイオン半径が大きい。固体電解質がXを含むことにより、固体電解質内におけるリチウムイオンの電導度が高まる。固体電解質のイオン伝導度を高めるためには、XはClを含むことが好ましい。固体電解質の耐酸化性および耐還元性のバランスを高めるためには、XはFを含むことが好ましい。固体電解質の還元耐性を高めるためにはXはIを含むことが好ましい。

【0035】

式(1)において、 $n = (E \text{ の価数 }) - (G \text{ の価数 })$ としたとき $a = nb$ である。式(1)において $b = 0$ の場合 (Gを含まない場合) は、 $a = 0$ である。式(1)において、aはGの価数に応じて決定される上記の数値である。

30

【0036】

式(1)において、bは0以上0.5未満である。式(1)で表される固体電解質は、Eを必須元素として含む一方、Gは含まなくてもよい。bが0.1以上であれば、固体電解質がGを含むことで得られる効果を十分に得られる。またbが0.5未満であると、Gの含有量が多すぎることにより、固体電解質のイオン伝導度が低下することを抑制できる。bは0.45以下であることが好ましい。

【0037】

式(1)において、cは0以上5以下である。したがって、Dは、固体電解質に含まれていなくてもよい。式(1)で表される化合物にDが含まれている場合、cは0.1以上であることが好ましい。cが0.1以上であると、Dを含むことによるイオン伝導度向上効果が十分に得られる。Dの含有量が多すぎることにより起因する固体電解質のイオン伝導度の低下が生じないように、cは5以下であり、2.5以下であることが好ましい。

40

【0038】

式(1)において、dは、0より大きく6.1以下である。dが6.1以下であると、Xの含有量が多すぎることにより固体電解質のイオン伝導度が低下することを抑制できる。

【0039】

式(1)において、eは、0以上2以下である。式(1)が $0 < e$ を満たすと、式(1)で表される化合物に含まれるLi含有量およびX含有量が適正となり、固体電解質のイオン伝導度が高まる。式(1)が $e = 2$ を満たすと、式(1)で表される化合物に含まれ

50

るLi含有量およびX含有量が不足することにより固体電解質のイオン伝導度が低下することを抑制できる。

【0040】

電位窓が広く、イオン伝導度の高い固体電解質を得るために、式(1)で表される固体電解質は、EがZrでありXがClであることが好ましい。具体的には、式(1)で表される化合物は、イオン伝導度と電位窓のバランスが良好な固体電解質となるため、 Li_2ZrCl_6 または $\text{Li}_2\text{ZrCl}_4\text{SO}_4$ あることが好ましい。

【0041】

固体電解質層15は、式(1)で表される固体電解質とともに、他の物質を含んでもよい。他の物質は、例えば、 Li_2O 、 LiX (XはF、Cl、Br、Iからなる群から選択される少なくとも1種以上である。)、 Sc_2O_3 、 ScX_3 (XはF、Cl、Br、Iからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)、 GO_n (Gは、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Si、Al、Ti、Cu、Y、Zr、Nb、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Au、Biからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。Gの価数がm価のとき $n = m / 2$ である。)からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である。

【0042】

固体電解質層15が上記他の物質を含むと、固体電解質層15のイオン伝導度が高まる。その理由の詳細は不明であるが、次のように考えられる。固体電解質層15において、上記の他の物質は、式(1)で表される固体電解質からなる粒子間におけるイオンのな接続を助ける機能を有する。このことにより、式(1)で表される固体電解質の粒子間における粒界抵抗が小さくなり、固体電解質層15全体としてのイオン電導度が高まると推定される。

【0043】

固体電解質層15における他の物質の含有量は、例えば、0.1質量%以上1.0質量%以下である。他の物質の含有量が0.1質量%以上であると、粒子間の粒界抵抗を小さくする効果が顕著となる。また、他の物質の含有量が1.0質量%以下であると、固体電解質層15が硬くなり、粒子間のイオンのな接続を助ける界面が粒子間に良好に形成されにくくなることがない。

【0044】

固体電解質層15は、結着材を含んでも良い。固体電解質層15は、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などのイミド系樹脂、イオン導電性高分子等を含んでもよい。イオン導電性高分子は、例えば、高分子化合物(ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等)のモノマーと、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiTFSI 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させた化合物である。結着材の含有率は固体電解質層15全体の0.1体積%以上30体積%以下であることが好ましい。結着材は、固体電解質層15の固体電解質間の良好な接合を維持することを助け、固体電解質間のクラックなどの発生を防止し、イオン伝導性の低下、粒界抵抗の増大を抑制する。

【0045】

「正極」

図2に示すように、正極11は、例えば、正極集電体11Aと、正極活物質を含む正極活物質層11Bとを有する。

【0046】

(正極集電体)

正極集電体11Aは、導電率が高いことが好ましい。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、チタン、ステンレス等の金属およびそれらの合金、または導電性樹脂を用いることができる。正極集電体11Aは、粉体、箔、パンチング

10

20

30

40

50

、エキスパンドの各形態であっても良い。正極集電体の集電機能を低下させない観点からアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、加熱真空乾燥などにより脱水しガラス瓶やアルミニウムラミネート袋などを用いて保管すると良い。グローブボックス内の露点は、 -30 以下 -90 以上とすることが好ましい。

【0047】

(正極活物質層)

正極活物質層 11B に用いる正極合剤の混合は、例えばアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、メノウ乳鉢やポットミル、ブレンダー、ハイブリッドミキサーなどを用いて行うことが好ましい。加圧成型を良好に行う観点からグローブボックス内の露点は、 -30 以下 -90 以上とすることが好ましい。グローブボックス内の酸素濃度は、例えば、 1 ppm 以下とする。

10

【0048】

正極活物質層 1B は、正極集電体 1A の片面又は両面に形成される。正極活物質層 1B は、正極活物質を含む。正極活物質層 1B は、例えば、上記の式 (1) で表される固体電解質を含んでもよい。また正極活物質層 1B は、導電助剤、結着材を含んでもよい。

【0049】

(正極活物質)

正極活物質層 11B に含まれる正極活物質は、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、遷移金属硫化物、遷移金属オキシフッ化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物である。

20

【0050】

正極活物質は、リチウムイオンの放出及び吸蔵、リチウムイオンの脱離及び挿入を可逆的に進行させることが可能であれば、正極活物質として特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質を使用できる。正極活物質は、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$ ($x+y+z+a=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、M は Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Cr より選ばれる 1 種類以上の元素) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiVOP_2)、オリビン型 LiMPO_4 (ただし、M は、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、V、Nb、Ti、Al、Zr より選ばれる 1 種類以上の元素を示す)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < x+y+z < 1.1$) 等の複合金属酸化物である。

30

正極活物質層 11B に用いる正極活物質は、加圧成型を良好に行う観点からアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、加熱真空乾燥などにより脱水しガラス瓶やアルミニウムラミネート袋などを用いて保管すると良い。グローブボックス内の露点は、 -30 以下 -90 以上とすることが好ましい。

【0051】

また、あらかじめ負極に金属リチウムやリチウムイオンをドーブした負極活物質を配置しておけば、電池を放電から開始することで、リチウムを含有していない正極活物質も使用できる。このような正極活物質としては、リチウム非含有金属酸化物 (MnO_2 、 V_2O_5 など)、リチウム非含有金属硫化物 (MoS_2 など)、リチウム非含有フッ化物 (FeF_3 、 VF_3 など) などが挙げられる。

40

【0052】

「負極」

図 2 に示すように、負極 13 は、例えば、負極集電体 13A と、負極活物質を含む負極活物質層 13B とを有する。

【0053】

(負極集電体)

負極集電体 13A は、導電率が高いことが好ましい。例えば、銀、パラジウム、金、プ

50

ラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属およびそれらの合金、または、導電性樹脂を用いることが好ましい。負極集電体 13A は、粉体、箔、パンチング、エキスパンドの各形態であっても良い。また負極集電体の集電機能を低下させない観点からアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、加熱真空乾燥などにより脱水しガラス瓶やアルミニウムラミネート袋などを用いて保管すると良い。グローブボックス内の露点は、-30 以下 -90 以上とすることが好ましい。

【0054】

(負極活物質層)

負極活物質層 13B に用いる負極合剤の混合は、例えばアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、メノウ乳鉢やポットミル、ブレンダー、ハイブリッドミキサーなどを用いて行うことが好ましい。加圧成型を良好に行う観点からグローブボックス内の露点は、-30 以下 -90 以上とすることが好ましい。グローブボックス内の酸素濃度は、例えば、1ppm 以下とする。

10

【0055】

負極活物質層 13B は、負極集電体 13A の片面又は両面に形成される。負極活物質層 13B は、負極活物質を含む。負極活物質層 13B は、例えば、上記の式(1)で表される固体電解質を含んでもよい。また負極活物質層 13B は、導電助剤、結着材を含んでもよい。

【0056】

(負極活物質)

負極活物質層 13B に含まれる負極活物質は、可動イオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質を使用できる。負極活物質は、例えば、アルカリ金属単体、アルカリ金属合金、黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛)、カーボンナノチューブ、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、スズ、ゲルマニウムおよびその合金等のアルカリ金属等の金属と化合することのできる金属、 SiO_x ($0 < x < 2$)、酸化鉄、酸化チタン、二酸化スズ等の酸化物、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等のリチウム金属酸化物である。負極活物質層 13B に用いる負極活物質は、加圧成型を良好に行う観点からアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、加熱真空乾燥などにより脱水しガラス瓶やアルミニウムラミネート袋などを用いて保管すると良い。グローブボックス内の露点は、-30

20

30

【0057】

(導電助剤)

導電助剤は、正極活物質層 11B、負極活物質層 13B の電子伝導性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。導電助剤は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素系材料や、金、白金、銀、パラジウム、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属、ITO などの伝導性酸化物、またはこれらの混合物が挙げられる。導電助剤は、粉体、繊維の各形態であっても良い。また導電助剤の集電機能を低下させない観点からアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、加熱真空乾燥などにより脱水しガラス瓶やアルミニウムラミネート袋などを用いて保管すると良い。グローブボックス内の露点は、-30 以下 -90 以上とすることが好ましい。

40

【0058】

(結着材)

結着材は、正極集電体 11A と正極活物質層 11B、負極集電体 13A と負極活物質層 13B、正極活物質層 11B、および負極活物質層 13B と固体電解質層 15、正極活物質層 11B を構成する各種材料、負極活物質層 13B を構成する各種材料を接合する。

【0059】

結着材は、正極活物質層 11B、負極活物質層 13B の機能を失わない範囲内で用いることが好ましい。結着材は、上述の接合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化

50

ビニリデン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 等のフッ素樹脂が挙げられる。更に、上記の他に、結着材として、例えば、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。また、結着材として電子伝導性を有する導電性高分子や、イオン伝導性を有するイオン導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性を有する導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、結着材が導電助剤粒子の機能も発揮するので導電助剤を添加しなくてもよい。イオン伝導性を有するイオン導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等を伝導するものを使用することができ、高分子化合物 (ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等) のモノマーと、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤などである。結着材に要求される特性としては、酸化・還元耐性があること、接着性が良いことが挙げられる。

10

【 0 0 6 0 】

正極活物質層 1 1 B 中のバインダーの含有量は特に限定されないが、正極活物質層の 0 . 5 ~ 3 0 体積 % であることが正極活物質層 1 1 B の抵抗を低くする観点から好ましい。エネルギー密度を向上させる観点から 0 が好ましい。

【 0 0 6 1 】

負極活物質層 1 3 B 中のバインダーの含有量は特に限定されないが、負極活物質層の 0 . 5 ~ 3 0 体積 % であることが負極活物質層 1 3 B の抵抗を低くする観点から好ましい。エネルギー密度を向上させる観点から 0 が好ましい。

20

【 0 0 6 2 】

正極活物質層 1 1 B、負極活物質層 1 3 B、固体電解質層 1 5 のうち少なくとも 1 つには電池特性の一つであるレート特性を向上させる目的で、非水電解液、イオン液体、ゲル電解質が含まれてもよい。

【 0 0 6 3 】

「固体電解質の製造方法」

式 (1) で表される固体電解質の製造方法について説明する。固体電解質は、目的とする組成となるように所定のモル比で原料粉末を混合、反応させることで得られる。反応させる方法は問わないが、メカノケミカルミリング法、焼結法、熔融法、液相法、固相法などを用いることができる。

30

【 0 0 6 4 】

固体電解質は、例えばメカノケミカルミリング法により製造できる。まず、遊星ボールミル装置を準備する。遊星ボールミル装置は、専用容器にメディア (粉碎またはメカノケミカル反応を促進するための硬いボール) と材料を投入し、自転および公転を行い、材料を粉碎または材料同士のメカノケミカル反応を起こさせる装置である。

【 0 0 6 5 】

固体電解質は、例えばアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で、ジルコニア製の容器に、所定量のジルコニアボールを用意する。目的の化合物を安定して合成する観点からグローブボックス内の露点は、 -30 以下 -90 以上とすることが好ましい。グローブボックス内の酸素濃度は、例えば、 1 ppm 以下とする。

40

【 0 0 6 6 】

次いで、目的とする組成となるように、ジルコニア製の容器に、所定のモル比で所定の原材料を用意し、ジルコニア製の蓋で密閉する。原材料は粉末であっても液体であっても良い。例えば塩化チタン (TiCl_4) および塩化スズ (SnCl_4) などは、常温で液体である。次に所定の自転および公転速度において所定時間、メカノケミカルミリングを行うことで、メカノケミカル反応を起こす。この方法により、目的の組成を有する化合物からなる粉末状の固体電解質を得ることができる。

【 0 0 6 7 】

50

「全固体電池の製造方法」

次いで、本実施形態にかかる全固体電池の製造方法について説明する。本実施形態にかかる全固体電池は、例えば、電池要素10を作製する素子作製工程と、電池要素10を外装体20内に収容する収容工程と、を有する方法によって作製することができる。本実施形態にかかる電池要素10は、例えば、粉末成型法を用いて作製される。粉末成型法は、露点が-20より低く-90以上の環境で行う。粉末形成法は、露点が-30以下-85以上の環境で行うことが好ましい。粉末形成法は、例えば、グローブボックス内の露点を調整して行う。

【0068】

(素子作成工程：粉末成型法)

まず、中央に貫通穴を有する樹脂ホルダーと、下パンチと、上パンチとを用意する。成型性をよくするために樹脂ホルダーの代わりにダイス鋼製の金属ホルダーを用いてもよい。樹脂ホルダーの貫通穴の直径は例えば10mmとし、下パンチ及び上パンチの直径は例えば9.99mmとする。樹脂ホルダーの貫通穴の下から下パンチを挿入し、樹脂ホルダーの開口側から、粉末状の固体電解質を投入する。次いで投入した粉末状の固体電解質の上に上パンチを挿入し、プレス機に載置し、プレスする。プレスの圧力は、例えば、373MPaとする。粉末状の固体電解質は、樹脂ホルダー内で上パンチと下パンチとでプレスされることで、固体電解質層15となる。

【0069】

次いで、上パンチを一旦取り外し、固体電解質層15の上パンチ側に、正極活物質層の材料を投入する。その後、再度、上パンチを挿入し、プレスする。プレスの圧力は、例えば、373MPaとする。正極活物質層の材料は、プレスにより正極活物質層11Bとなる。

【0070】

次いで、下パンチを一旦取り外し、固体電解質層15の下パンチ側に、負極活物質層の材料を投入する。例えば、試料を上下逆にして、正極活物質層11Bと対向するように、固体電解質層15上に、負極活物質層の材料を投入する。その後、再度、下パンチを挿入し、プレスする。プレスの圧力は、例えば、373MPaとする。負極活物質層の材料は、プレスにより負極活物質層13Bとなる。

【0071】

次いで、上パンチを一度取り外し、正極活物質層11Bの上に正極集電体11A、上パンチの順に挿入する。また下パンチを一度取り外し、負極活物質層13Bの上に負極集電体13A、下パンチの順に挿入する。正極集電体11A、負極集電体13Aは例えば直径10mmのアルミニウム箔や銅箔とする。上記手順を経て、正極集電体11A/正極活物質層11B/固体電解質層15/負極活物質層13B/負極集電体13A、本実施形態の電池要素10が得られる。

【0072】

電池要素10は、必要に応じて、4か所にねじ穴を有するステンレス製円板およびベークライト製円板で、ステンレス製円板/ベークライト製円板/上パンチ/電池要素10/下パンチ/ベークライト製円板/ステンレス製円板の順序で積載し、4か所のネジを締めし

【0073】

- 収容工程 -

収容工程は、例えばアルゴンガスを循環させたグローブボックス内で行う。グローブボックス内の露点は、-20より低く-90以上とする。グローブボックス内の露点は、-30以下-85以上であることが好ましい。グローブボックス内の酸素濃度は、例えば、1ppm以下とする。

【0074】

上パンチ、下パンチそれぞれの側面に設けたネジ穴にネジを差し込み、外部端子12、14を取り付けた外装体の中に挿入し、上パンチ、下パンチ側面に取り付けたそれぞれのネジと外部端子12、14とをリード線等で接続する。その後、外装体20内に収容し、外装体20の開口部をヒートシールすることで密封する。外装体20により全固体電池100の耐候性が向上する。

【0075】

上述した電池要素10の製造方法は、粉末成型法を例に挙げて説明したが、樹脂を含有させたシート成型方法で製造してもよい。シート成型方法も、グローブボックス内で作製される。シート成型方法も、露点が-20より低く-90以上の環境で行う。シート成型方法は、露点が-30以下-85以上の環境で行うことが好ましい。シート成型方法は、例えば、グローブボックス内の露点を調整して行う。

10

【0076】

例えば、初めに、粉末状の固体電解質を含む固体電解質ペーストを作製する。作製した固体電解質ペーストをPETフィルムやフッ素系樹脂フィルムなどに塗布、乾燥、仮成型、剥離することにより固体電解質層15を作製する。また、正極集電体11A上に、正極活物質を含む正極活物質ペーストを塗布し、乾燥、仮成型させて正極活物質層11Bを形成することにより、正極11を作製する。また、負極集電体13A上に、負極活物質を含むペーストを塗布し、乾燥、仮成型させて負極活物質層13Bを形成することにより、負極13を作製する。正極11、負極13、固体電解質層15は必要な大きさ、形状に打ち抜くことができる。

20

【0077】

次に、固体電解質層15を正極活物質層11Bと負極活物質層13Bが対向するように正極11と負極13で挟み、全体を加圧、接着する。以上の工程により、本実施形態の電池要素10が得られる。

【0078】

本実施形態にかかる全固体電池100は、水分量が調整された環境下で作製されており、収容空間Kの水分量を1100ppmv未満とすることで、ハロゲン化ガスによる電池要素10の金属部分(集電体や導電助剤、収納容器など)の腐食による集電機能の低下が抑制され、局所的に不均一な電気化学反応が抑制できるため全固体電池100の充放電効率が向上する。

30

【0079】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、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、及びその他の変更が可能である。

【実施例】

【0080】

(実施例1)

- 固体電解質の合成 -

アルゴンガスを循環している露点-85、酸素濃度1ppmのグローブボックス内で固体電解質の合成を行った。まず原料粉として、 Li_2SO_4 、 ZrCl_4 とをモル比で1:1となるように秤量した。次いで、秤量した原料粉をZr容器内に直径5mmのZrボールとともに入れ、遊星型ボールミルを用いてメカノケミカルミリング処理を行った。処理は、回転数500rpmの条件で、50時間混合し、その後200 μm メッシュの篩にかけた。これにより固体電解質として $\text{Li}_2\text{ZrSO}_4\text{Cl}_4$ の粉末を得た。

40

【0081】

- 正極合剤の混合 -

ついで、アルゴンガスを循環している露点-85、酸素濃度1ppmのグローブボックス内で正極合剤の秤量および混合を行った。コバルト酸リチウム(LiCoO_2): $\text{Li}_2\text{ZrSO}_4\text{Cl}_4$:カーボンブラック=77:18:5重量部になるように秤量し、

50

めのう乳鉢で5分間混合して、正極合剤を得た。

【0082】

- 負極合剤の調合 -

次に、アルゴンガスを循環している露点 - 85、酸素濃度 1 ppm のグローブボックス内で負極合剤の秤量および混合を行った。チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) : $\text{Li}_2\text{ZrSO}_4\text{Cl}_4$: カーボンブラック = 72 : 22 : 6 重量部になるように秤量し、めのう乳鉢で5分間混合して、負極合剤を得た。

【0083】

- 成型工程 -

上記の固体電解質、正極合剤、負極合剤を用いて、粉末成型法により、正極集電体 / 正極合剤層 / 電解質層 / 負極合剤層 / 負極集電体からなる電池要素を作製した。電池要素の作製は、アルゴンガスを循環させた露点 - 85、酸素濃度 1 ppm のグローブボックス内で行った。

まず、中央に貫通穴を有する樹脂ホルダーと、SKD11材製の下パンチと、上パンチとを用意した。

樹脂ホルダーの貫通穴の下から下パンチを挿入し、樹脂ホルダーの開口側から固体電解質を 110 mg 投入した。次いで固体電解質の上に上パンチを挿入した。この第1ユニットをプレス機に載置し、圧力 373 MPa でプレスし固体電解質層を成形した。第1ユニットをプレス機から取り出し、上パンチを取り外した。

【0084】

次いで、樹脂ホルダーの開口側から固体電解質層 (上パンチ側) の上に正極合剤を 12 mg 投入し、その上に上パンチを挿入し、この第2ユニットをプレス機に静置し、圧力 373 MPa で成形した。次に第2ユニットを取り出し、上下を逆にして下パンチを取り外した。

【0085】

次いで固体電解質層 (下パンチ側) の上に負極合剤を 10 mg 投入し、その上に下パンチを挿入し、この第3ユニットをプレス機に静置し、圧力 373 MPa で成形した。

【0086】

次いで、上パンチを一度取り外し、正極活物質層の上に正極集電体 (アルミニウム箔、直径 10 mm、厚さ 20 μm)、上パンチの順に挿入した。また下パンチを一度取り外し、負極活物質層の上に負極集電体 (銅箔、直径 10 mm、厚さ 10 μm)、下パンチの順に挿入した。このように、正極集電体 / 正極活物質層 / 固体電解質層 / 負極活物質層 / 負極集電体からなる電池要素を作製した。

【0087】

- 収容工程 -

次に、得られた電池要素を外装体に収容した。電池要素の収容は、アルゴンガスを循環している露点 - 85、酸素濃度 1 ppm のグローブボックス内のグローブボックス内で行った。

【0088】

まず、4か所にねじ穴を有する直径 50 mm、厚み 5 mm のステンレス製円板およびベークライト製円板を用意し、次のように電池要素をセットした。ステンレス円板 / ベークライト円板 / 上パンチ / 電池要素 / 下パンチ / ベークライト円板 / ステンレス円板の順序で積載し、4か所のネジを締め第4ユニットを作製した。なお、上パンチ、下パンチの側面のネジ穴には、外部端子接続用のネジを差し込んだ。

【0089】

第4ユニットを封入する外装体として、A4サイズのアルミニウムラミネート袋を用意した。アルミニウムラミネート袋の開口部の一辺に、外部端子として、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレン (PP) を巻き付けたアルミニウム箔 (幅 4 mm、長さ 40 mm、厚み 100 μm) と、ニッケル箔 (幅 4 mm、長さ 40 mm、厚み 100 μm) とを短絡が生じないように間隔をあけて熱接着した。外部端子を取り付けたアルミニウムラ

10

20

30

40

50

ミネート袋の中に、第4ユニットを挿入し、上パンチ側面のネジと外装体内部に伸びたアルミニウム端子、下パンチ側面のネジと外装体内部に伸びたニッケル端子とをリード線で接続した。最後に、開口部をヒートシールして全固体電池を作製した。

【0090】

充放電試験を行った後に、正極集電体、負極集電体を取り出し、光学顕微鏡（対物レンズ50倍）を用いて表面を観察し、未使用の正極集電体または負極集電体とのコントラストの異なる部分の面積を求めた。

【0091】

収容空間Kの水分量は静電容量方式トランスミッター（EasidewOnline、+ED Transmitter-99J、ミッシェル社製）を用いて、アルゴンガスが循環している露点-90、酸素濃度1ppm、温度25のグローブボックス内で測定した。

10

【0092】

充放電試験は、25の恒温槽内にて行った。充電は0.05Cで2.8Vまで定電流定電圧で行った。充電終了は、電流が1/40Cになるまで行った。放電は、0.05Cで1.3Vまで定電流放電した。そして、初回充放電効率を下記の式（2）より算出した。

【0093】

初回充放電効率 [%] = (1サイクル目の放電容量 [Ah] / 1サイクル目の充電容量 [Ah]) × 100・・・(1)

20

【0094】

実施例1の結果は、後述する表1にまとめた。

【0095】

（実施例2～8、比較例1～2）

実施例2～8、比較例1～2は、電池要素の収容をアルゴンガスが循環している露点-20～-85、酸素濃度1ppmのグローブボックス内で行った以外は実施例1と同様にと同様にして、正極集電体、負極集電体の変色観察、収容空間Kの水分量、全固体電池の初回充放電効率のそれぞれを測定した。実施例2～8比較例1～2の結果は、以下の表1にまとめた。

【0096】

30

（実施例9）

実施例12は、アルゴンガスを循環している露点-85、酸素濃度1ppmのグローブボックス内で固体電解質の合成を行った。まず原料粉としてLiClとZrCl₄とを、モル比で2:1となるように秤量した。次いで、秤量した原料粉をZr容器内に直径5mmのZrボールとともに入れ、遊星型ボールミルを用いてメカノケミカルミリング処理を行った。処理は、回転数500rpmの条件で、50時間混合し、その後200μmメッシュの篩にかけた。これにより固体電解質としてLi₂ZrCl₆を得た。

固体電解質の組成を変更した点が実施例1と異なる。その他の条件は、実施例1と同様にして、正極集電体、負極集電体の変色観察、収容空間Kの水分量、全固体電池の初回充放電効率のそれぞれを測定した。実施例9の結果は、以下の表1にまとめた。

40

【0097】

（実施例10～16、比較例3～4）

実施例10～16、比較例3～4は、電池要素の収容をアルゴンガスが循環している露点-20～-85、酸素濃度1ppmのグローブボックス内で行った以外は実施例9と同様にと同様にして、正極集電体、負極集電体の変色観察、収容空間Kの水分量、全固体電池の初回充放電効率のそれぞれを測定した。実施例10～16比較例3～4の結果は、以下の表1にまとめた。

【0098】

【表 1】

	固体電解質	収容時 露点(°C)	収容空間K 水分量 (ppmv)	変色面積 (mm ²)	充放電効率 (%)
実施例1	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-85	0.26	0.24	95
実施例2	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-80	0.55	0.39	95
実施例3	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-70	2.77	0.55	93
実施例4	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-60	10.5	0.63	92
実施例5	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-50	41	0.94	90
実施例6	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-40	135	1.18	90
実施例7	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-30	415	2.43	85
実施例8	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-25	650	4.24	79
比較例1	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-20	1120	19.2	55
比較例2	Li ₂ ZrSO ₄ Cl ₄	-15	1680	29.8	49
実施例9	Li ₂ ZrCl ₆	-85	0.26	0.20	95
実施例10	Li ₂ ZrCl ₆	-80	0.56	0.35	94
実施例11	Li ₂ ZrCl ₆	-70	2.89	0.63	92
実施例12	Li ₂ ZrCl ₆	-60	10.9	0.71	92
実施例13	Li ₂ ZrCl ₆	-50	40.2	1.02	90
実施例14	Li ₂ ZrCl ₆	-40	135	1.34	88
実施例15	Li ₂ ZrCl ₆	-30	422	2.43	84
実施例16	Li ₂ ZrCl ₆	-25	645	5.65	77
比較例3	Li ₂ ZrCl ₆	-20	1150	19.9	55
比較例4	Li ₂ ZrCl ₆	-15	1650	31.6	50

【0099】

実施例1～16に係る全固体電池は、収容空間K内の水分含有量が1100ppmv未満であり、正極集電体、負極集電体の変色が抑制され、比較例1～4に係る全固体電池よりも充放電効率がいずれも良好であった。

比較例1～4に係る全固体電池は、収容空間K内の水分含有量が1100ppmvを超えており、正極集電体、負極集電体の変色が抑制できておらず、充放電効率がいずれも不良であった。

【符号の説明】

【0100】

11...正極、11A...正極集電体、11B...正極活物質層、12...外部端子、13...負極、13A...負極集電体、13B...負極活物質層、14...外部端子、15...固体電解質層、10...電池要素、20...外装体、K...収容空間、100...全固体電池

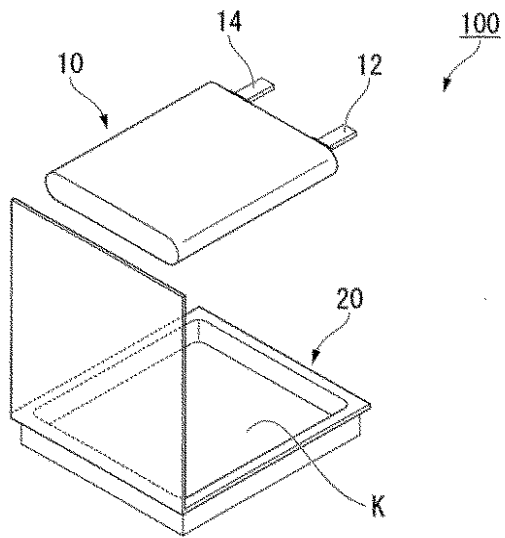
【要約】

【課題】充放電効率の高い電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

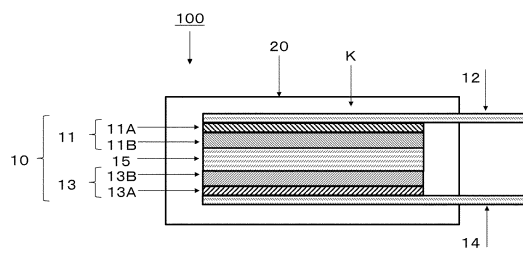
【解決手段】本実施形態にかかる電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間にある固体電解質層とを備える電池要素を含み、前記電池要素を覆う外装体をさらに備え、前記正極、前記負極、前記固体電解質層とのうち少なくとも一つは、 $Li_{3+a-e}E_1-bG_bD_cX_d-e \cdots (1)$ で表される固体電解質を含み、前記電池要素と前記外装体との間の収容空間における水分量は、1100ppmv未満である電池。

【選択図】図2

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2019/135315(WO,A1)
特開2008-235256(JP,A)
国際公開第2020/050269(WO,A1)
国際公開第2019/003846(WO,A1)
国際公開第2018/225494(WO,A1)
国際公開第2019/135319(WO,A1)
国際公開第2020/136952(WO,A1)
特開平10-223043(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01M10/0562、10/058
H01B1/06