(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6164812号
(P6164812)
(45)発行日　平成29年7月19日(2017.7.19)　(24)登録日　平成29年6月30日(2017.6.30)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/0562	(2010.01)	H01M	10/0562	
H01M 4/58	(2010.01)	H01M	4/58	
H01M 4/485	(2010.01)	H01M	4/485	
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z
H01M 10/0525	(2010.01)	H01M	10/0525	

請求項の数 11　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-205179(P2012-205179)
(22)出願日　平成24年9月19日(2012.9.19)
(65)公開番号　特開2014-60084(P2014-60084A)
(43)公開日　平成26年4月3日(2014.4.3)
審査請求日　平成27年6月15日(2015.6.15)

(73)特許権者　000128784
株式会社オハラ
神奈川県相模原市中央区小山１丁目１５番３０号
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(74)代理人　100120891
弁理士　林　一好
(74)代理人　100131705
弁理士　新山　雄一
(72)発明者　小笠　和仁
神奈川県相模原市中央区小山１－１５－３０　株式会社オハラ内

審査官　渡部　朋也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】全固体リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極層、及び負極層、並びに正極層と負極層の間に配置される固体電解質層を有する全固体リチウムイオン二次電池であって、　前記正極層に含まれる電極活物質は、オリビン構造を有するリン酸塩であり、　前記固体電解質層に含まれる固体電解質結晶は、ナシコン型の$Li_{1+x}M_yR_{2-y}Si_zP_{3-z}O_{12+a}$の式で表される結晶（但し、ＭはＡｌ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｙ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ及びＣａから選ばれる１種以上であり、ＲはＧｅ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、１．１以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、aは－１．０以上、１．０以下である）であり、酸化物基準のモル％でLi_2Oが１６ｍｏｌ％を超え、２５ｍｏｌ％以下であることを特徴とする全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項２】

前記式において、ＭはＡｌ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｙ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ及びＣａから選ばれる１種以上であり、ＲはＺｒであり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、１．１以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、ａは－１．０以上、１．０以下である請求項１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項３】

前記式において、ＭはＭｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であり、ＲはＧｅ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、０．５５以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、ａは－１．０以上

、１．０以下である請求項１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項４】
前記式において、ＭはＭｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ＲはＺｒであり、ｙは０．１以上、０．５５以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、aは－１．０以上、１．０以下である請求項１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項５】
前記正極層に含まれる電極活物質、前記負極層に含まれる電極活物質、及び前記固体電解質層に含まれる固体電解質結晶が互いに異なる結晶構造である、請求項１から４のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項６】
前記正極層に含まれる電極活物質が、$Li_nM'PO_4$である請求項１から５いずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。但し、Ｍ’はＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる一種以上であり、ｎは０．７以上１．５以下である。
【請求項７】
前記負極層に含まれる電極活物質が$Li_4Ti_5O_{12}$、アナターゼ型のTiO_2、又はナシコン型の$Li_{1+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$である、請求項１から６のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項８】
前記正極層、前記負極層、及び前記固体電解質層の少なくともいずれかに、リチウムイオン伝導性のガラスを２～１５重量％含む、請求項１から７のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項９】
前記リチウムイオン伝導性のガラスが、$Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$系のガラスである、請求項８に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項１０】
前記リチウムイオン伝導性のガラスの組成は、酸化物基準のｍｏｌ％で、
Li_2O：３５ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％、
Al_2O_3：１ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％、
P_2O_5：３５ｍｏｌ％～５０ｍｏｌ％
の各成分を含み、
SiO_2：０ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％、
WO_3：０ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％
である、請求項９に記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【請求項１１】
前記正極層、及び前記負極層のどちらか一方、又は両方が、アセチレンブラックを含む、請求項１から１０のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機物を含まない全固体リチウムイオン二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
固体電解質層と電極層を、有機物を用いずに、無機固体で構成する全固体リチウムイオン二次電池は、安全な電池として期待されている。この電池は、有機電解液の漏液や有機電解液からのガス発生の心配がないからである。また、全固体リチウムイオン二次電池は、液系の電池と比較して電池反応以外の副反応が生じることが少ないため、液系の電池に比べて長寿命化が期待できる。特に、毒性のガスが発生するおそれのある硫化物を用いない全固体リチウムイオン二次電池は、安全性が高い。

【０００３】
　全固体リチウムイオン二次電池の一例として、固体電解質層の両側に正極層と負極層とがそれぞれ積層及び焼結されたものが挙げられる。全固体リチウムイオン二次電池は、焼結により各層間及び各層内の構成粒子が物理的に接合することができる。しかし、焼結時に電極活物質と固体電解質の焼結界面に電極活物質でも固体電解質でもない不活性物質が生成し、これによりイオン伝導抵抗が増大するといった問題や、充放電に寄与する電極活物質が減少してしまうという問題がある。
　全固体リチウムイオン二次電池の製造において、製造コストを低減するため、正極層、固体電解質、及び負極層を一括で焼結してこれらの層を結合することが求められている。正極層、固体電解質、及び負極層を一括で焼結しようとする場合、上記の問題を解決することは、特に困難である。なぜなら、正極活物質－固体電解質の界面と、負極活物質－固体電解質の界面という、２種の界面の界面反応による不活性物質の生成を、１種の焼結条件で抑制しなければならないからである。例えば、負極活物質－固体電解質の界面では不活性物質の生成が抑制される焼結条件であったとしても、その焼結条件が、正極活物質－固体電解質の界面の焼結には適さない事が多い。
【０００４】
　特許文献１では、ポリアニオンが共通した電極活物質と固体電解質を組み合わせ、かつ、正極と負極の電極活物質を同じ物質とすることで、上記の問題を解決し、焼結後の固体電解質と電極活物質の界面抵抗を下げている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００９－１４０９１０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
　特許文献１のように正極と活物質を同じ物質とした場合、界面の反応による不活性物質の生成を抑制することが容易となるが、高い電圧を有する電池が得られないという新たな問題を生ずる。
【０００７】
　本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、高い電圧、小さい内部抵抗、及び理論容量に近い放電容量を有し、かつ、低コストで製造が可能な全固体リチウムイオン二次電池を提供することにある。
　そのためには、一括焼結をした場合であっても、電極活物質と固体電解質との界面の界面反応による不活性物質の生成が少ないことが必要である。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
　本発明者らは、特に正極活物質－固体電解質の界面において、界面反応による不活性物質の生成が顕著であるという知見を得、この知見に基づいて、正極活物質および固体電解質を特定範囲の種類から選択し、かつ、固体電解質の結晶のリチウムイオン濃度を特定のものとすることで、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。
　本発明は、具体的には以下の構成である。
【０００９】
（構成１）
　正極層、及び負極層、並びに正極層と負極層の間に配置される固体電解質層を有する全固体リチウムイオン二次電池であって、
前記正極層に含まれる電極活物質は、オリビン構造を有するリン酸塩であり、
前記固体電解質層に含まれる固体電解質結晶は、ポリリン酸を含み、酸化物基準のモル％で$Ｌｉ_2Ｏ$が１６ｍｏｌ％を超え、２５ｍｏｌ％以下であることを特徴とする全固体リチウムイオン二次電池。

（構成２）

前記固体電解質結晶がナシコン型の$Li_{1+x}M_yR_{2-y}Si_zP_{3-z}O_{12+a}$である構成１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

但し、ＭはＡｌ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｙ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ及びＣａから選ばれる１種以上であり、ＲはＧｅ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、１．１以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、aは－１．０以上、１．０以下である。

（構成３）

前記固体電解質結晶がナシコン型の$Li_{1+x}M_yZr_{2-y}Si_zP_{3-z}O_{12+a}$である構成１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

但し、ＭはＡｌ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｙ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ及びＣａから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、１．１以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、ａは－１．０以上、１．０以下である。

（構成４）

前記固体電解質結晶がナシコン型の$Li_{1+x}M_yR_{2-y}Si_zP_{3-z}O_{12+a}$である構成１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

但し、ＭはＭｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であり、ＲはＧｅ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、０．５５以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、ａは－１．０以上、１．０以下である。

（構成５）

前記固体電解質結晶がナシコン型の$Li_{1+x}M_yZr_{2-y}Si_zP_{3-z}O_{12+a}$である構成１に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

但し、ＭはＭｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であり、ｘは０．１以上、１．２以下であり、ｙは０．１以上、０．５５以下であり、ｚは０．１以上、１．０以下であり、aは－１．０以上、１．０以下である。

（構成６）

前記正極層に含まれる電極活物質、前記負極層に含まれる電極活物質、及び前記固体電解質層に含まれる固体電解質結晶が互いに異なる結晶構造である、構成１から５のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

（構成７）

前記正極層に含まれる電極活物質が、$Li_nM'PO_4$である構成１から６いずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

但し、Ｍ’はＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる一種以上であり、ｎは０．７以上１．５以下である。

（構成８）

前記負極層に含まれる電極活物質が$Li_4Ti_5O_{12}$、アナターゼ型のTiO_2、又はナシコン型の$Li_{1+x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$である、構成１から７のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

（構成９）

前記正極層、前記負極層、及び前記固体電解質層の少なくともいずれかに、リチウムイオン伝導性のガラスを２～１５重量％含む、構成１から８のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

（構成１０）

前記リチウムイオン伝導性のガラスが、$Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$系のガラスである、構成１から９のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

（構成１１）

前記正極層、及び前記負極層のどちらか一方、又は両方が、アセチレンブラックを含む、構成１から１０のいずれかに記載の全固体リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【００１０】
本発明によれば、一括焼結をした場合であっても、電極活物質と固体電解質との界面の界面反応による不活性物質の生成が少ない全固体リチウムイオン二次電池を得る事ができる。その結果、得られた全固体リチウムイオン二次電池は、高い電圧、小さい内部抵抗、及び理論容量に近い放電容量を有する。本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、低コストで製造が可能である。

【図面の簡単な説明】

【００１１】
【図１】固体電解質結晶中の$Ｌｉ_2$Ｏ濃度と放電容量の関係を示すグラフである。
【図２】本発明と比較例の全固体リチウムイオン二次電池の充放電容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１２】
本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、正極層、及び負極層、並びに正極層と負極層の間に配置される固体電解質層を有し、前記正極層に含まれる電極活物質は、オリビン構造を有するリン酸塩であり、前記固体電解質層に含まれる固体電解質結晶は、ポリリン酸を含み、酸化物基準のモル％で$Ｌｉ_2$Ｏが１６ｍｏｌ％以上、２５ｍｏｌ％以下であることを特徴とする。

【００１３】
正極層に含まれる電極活物質とは、正極活物質である。オリビン構造を有するリン酸塩からなる正極活物質は、分解時に酸素を放出しないという特徴を有するため、発火などの危険が低いという利点がある。しかしこの正極活物質は、焼結時の固体電解質との界面反応により、不活性物質が生成しやすい。
本発明は、固体電解質層に含まれる固体電解質結晶を、ポリリン酸を含むものとして、かつ、当該結晶について、酸化物基準のモル％で$Ｌｉ_2$Ｏが１６ｍｏｌ％以上、２５ｍｏｌ％以下とすることにより、正極活物質－固体電解質の界面での不活性物質の生成を抑制することが可能となる。より詳しくは、より広い焼結条件において、正極活物質－固体電解質の界面での不活性物質の生成が生じにくくなる。そのため、正極活物質－固体電解質の界面、及び負極活物質－固体電解質の界面での不活物質の生成が生じにくくなる焼結条件を容易に選択できる。このような焼結条件を用いて製造したリチウムイオン二次電池は、内部抵抗が小さく、理論容量に近い放電容量を有し、かつ高い電圧を有する。

【００１４】
以下、本発明の全固体リチウムイオン二次電池及びその製造方法の実施形態について詳細に説明する。なお、説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があるが、発明の趣旨を限定するものではない。

【００１５】
本発明の全固体リチウムイオン二次電池を構成する固体電解質及び固体電解質結晶に含まれる各成分の含有量は、酸化物基準で表すことがある。ここで、「酸化物基準」とは、物質を構成する酸素以外の元素が酸化物として存在すると仮定し、当該酸化物を基準として、物質を構成する元素の含有量を表す方法である。

【００１６】
［全固体リチウムイオン二次電池］
本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、正極層及び負極層と、固体電解質層を有している。固体電解質層は、正極層と負極層の間に配置されている。
正極層、固体電解質層、及び負極層からなる積層体が、さらに直列または並列に接続され、複数積層されていても良い。この場合、積層体間には、必要に応じ絶縁層や固体電解質層が配置されていても良い。
正極層及び負極層は、その一方の面に集電体が配置されていても良い。
本発明の全固体リチウムイオン電池は、パッケージ等を除いた、本来の電池機能を構成する部分については、実質的に有機物を含まず、無機固体で構成される。

【００１７】

［固体電解質層］

本発明の固体電解質層は、固体電解質結晶を含む。固体電解質層は、固体電解質結晶のみからなる場合もあるが、リチウムイオン伝導性のガラスを含んでも良い。また、固体電解質結晶以外に、少量の不純物が含まれる場合もある。

【００１８】

（固体電解質結晶）

本発明の固体電解質結晶は、リチウムイオン伝導性の結晶の、単結晶又は多結晶をいい、その結晶構造にポリリン酸を含む。結晶構造にポリリン酸を含む固体電解質は、高い化学的安定性と、高いリチウムイオン伝導性を得ることができる。

上述の通り、固体電解質結晶のLi_2Oの含有割合を、酸化物基準のモル％で、１６ｍｏｌ％を超え、かつ２５ｍｏｌ％以下とすることにより、焼結時の電極活物質との界面反応を抑制することができる。この効果を得るためには、Li_2Oの含有割合の下限は、１８ｍｏｌ％であることがより好ましく、２０ｍｏｌ％であることが最も好ましい。同様に、Li_2Oの含有割合の上限は、２４ｍｏｌ％であることがより好ましく、２３ｍｏｌ％であることが最も好ましい。

【００１９】

固体電解質結晶は、硫黄を含まない事が化学的安定性や安全性の為に好ましく、ペロブスカイト型、ガーネット型、ナシコン型あるいはリシコン型等の固体電解質結晶を使用することができる。特に、ナシコン型の$Li_{1+x}M_yR_{2-y}Si_zP_{3-z}O_{12}$（但し、ＭはＡｌ、Ｌａ、Ｓｒ、Ｍｇ、Ｙ、Ｂａ、ＺｎＳｃ及びＣａから選ばれる１種以上であり、ＲはＧｅ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる１種以上。$0.1 \leqq x \leqq 1.2$、$0.1 \leqq y \leqq 1.1$、$0.1 \leqq z \leqq 1.0$、$-1.0 \leqq a \leqq 1.0$）である結晶は、広い範囲でLi_2Oの含有量を調整できるため好ましい。ＭがＭｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であるときは、特にｙの値は、$0.1 \leqq y \leqq 0.55$が好ましい。

上記式において、ｘ、ｙ及びｚの値は、正極活物質の分解抑制のため、すなわち不活性物質生成抑制のため、本発明において好ましく用いられる正極活物質のLi_2O濃度と近似させるという観点からは、$0.3 \leqq x$、$x \leqq 1.1$、$0.2 \leqq y$、$y \leqq 1.0$、$0.15 \leqq z$、又は$z \leqq 0.3$であることがより好ましく、$0.4 \leqq x$、$x \leqq 0.7$、$0.3 \leqq y$、$y \leqq 0.6$、$0.2 \leqq z$、又は$z \leqq 0.25$であることが最も好ましい。

ＭがＭｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であるときは、特にｙの値の上限値は、上記の値の２分の１であることが好ましい。

ａの値は、上記式においてｘ、ｙ、ｚの値が定められた時に、結晶全体が電気的に０となる値をとる。但し、ａの値が－１．０以上１．０以下の範囲から外れるものは、好ましくない。より好ましくは$-0.3 \leqq a \leqq 0.3$、最も好ましくは$-0.1 \leqq a \leqq 0.1$である。

さらに、上記式において、高いリチウムイオン伝導性を有する観点から、Ｒは、Ｇｅ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる１種以上であることがより好ましく、Ｚｒであることが最も好ましい。また、正極活物質の分解抑制のため、高いLi_2O含有量とした場合でも、ナシコン構造を保持する観点から、Ｍは、Ｍｇ、Ｃａ、及びＳｒから選ばれる１種以上であることが好ましく、Ｍｇであることが最も好ましい。

【００２０】

固体電解質層の厚さは、負極層と正極層とを電気的に隔離することができれば十分であり薄いほうが好ましい。他方、固体電解質層に必要な機械的強度を持たせる観点から、固体電解質層の厚さは０．５μｍ以上であることが好ましい。従って、固体電解質層の厚さは、０．５μｍ～１００μｍが好ましく、１μｍ～５０μｍがより好ましく、１μｍ～２０μｍが最も好ましい。

【００２１】

［正極層及び負極層］

本発明の正極層及び負極層は、電極活物質を含む。正極層及び負極層の一方または両方

は、その他、導電助剤、リチウムイオン伝導性固体電解質結晶、リチウムイオン伝導性のガラス等を含むことができる。これらの物質のほか、少量の不純物が含まれる場合もある。正極層、負極層共に、硫黄を含まないことが好ましい。
本明細書では、正極層に含まれる電極活物質を正極活物質、負極層に含まれる電極活物質を負極活物質と呼ぶことがある。
【００２２】
これら電極活物質の含有量は、含まれる正極層または負極層の材料全体に対し、１質量％以上４５質量％以下であることが好ましい。
【００２３】
（正極活物質）
本発明は、正極活物質を、オリビン構造を有するリン酸塩とすることにより、大きな電圧を得る事ができ、固体電解質結晶との界面反応による不活性物質の生成を抑制する。特に固体電解質結晶がポリリン酸を含むものである場合、その効果は大きい。
ここで、オリビン構造とは、結晶構造の一種であり、斜方晶、空間群はＰｎmaで表され、酸素が六方最密充填構造となっており、すべての酸素が共有結合によりリンと結合している構造をいう。構成元素にＦｅ、Ｐ、Ｏ、及びＬｉを含む場合、ＪＣＰＤＳカード８３－２０９２にて示されるものである。
オリビン構造を有するリン酸塩としては、Li_2CoPO_4F、$Li_{1+x}FeSi_xP_{1-x}O_4$、等が例示されるが、$Li_nM'PO_4$（Ｍ’はＦｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｔｉ、及びＺｒから選ばれる一種以上。ｎは０．７≦ｎ≦１．５）が好ましい。特に、上記式において、Ｍ’がＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＭｎの中から選ばれる１種以上であると、固体電解質結晶との界面反応による不活性物質の生成を抑制する効果が大きく、高い放電容量が維持できるのでより好ましい。最も好ましい正極活物質は、上記式において、Ｍ’がＦｅのものである。
【００２４】
（負極活物質）
負極活物質は、ＮＡＳＩＣＯＮ型、オリビン型、スピネル型の結晶を含む酸化物、ルチル型酸化物、アナターゼ型酸化物、若しくは非晶質金属酸化物、又は金属合金等を使用することができる。特に$Li_4Ti_5O_{12}$、アナターゼ型のTiO_2、又はナシコン型の$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（但し、０．１≦ｘ≦１）は、固体電解質結晶との界面反応による不活性物質の生成が少なく、かつ、負極電位を低くできることで、電池の電圧を高くできる点で好ましい。
【００２５】
（導電助剤）
正極層又は負極層に含まれる導電助剤は、炭素、並びにＮｉ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｍｏ、Ｃｒ、Ａｇ及びＣｕの少なくとも１種以上からなる金属及びこれらの合金を用いることができる。また、チタンやステンレス、アルミニウム等の金属や、白金、銀、金、ロジウム等の貴金属を用いてもよい。このような電子伝導性の高い材料を導電助剤として用いることで、電極層中に形成された狭い電子伝導経路を通じて伝導できる電流量が増大するため、全固体リチウムイオン二次電池の充放電特性を高めることができる。特に、導電助剤としてアセチレンブラックを用いることは、焼結時の広い温度域において、電極活物質、固体電解質結晶、及びリチウムイオン伝導性ガラスと反応して不活性物質を生成しないため、より好ましい。
【００２６】
導電助剤の含有率は、電池容量と電極層の電子伝導性のバランスを考慮し、含まれる電極層全体の重量に対し、１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、２質量％以上１５質量％以下であることがより好ましく、４質量％以上１０質量％以下であることが最も好ましい。
【００２７】
負極層及び正極層の厚さは、二次電池としてリチウムイオンを吸蔵する能力を持たせる

観点から、１μｍ以上の厚さを有することが好ましい。他方で、これらの厚さが厚すぎると、リチウムイオンや電子の抵抗が大きくなる。従って、負極層及び正極層の厚さは、１μｍ～１００μｍが好ましく、１μｍ～５０μｍがより好ましく、１～２０μｍが最も好ましい。

【００２８】

（リチウムイオン伝導性のガラス）

本発明の正極層、負極層、及び固体電解質層の１種以上の層は、電極活物質や固体電解質結晶を緻密に結着するため、リチウムイオン伝導性のガラスを有することが好ましい。リチウムイオン伝導性のガラスが焼結時に軟化流動することにより、紛体の焼結と緻密化が促進する。この効果を得る為には、リチウムイオン伝導性ガラスの含有量は、各層の重量に対し、各々２重量％以上であることが好ましく、３重量％以上であることがより好ましく、５重量％以上であることが最も好ましい。他方、リチウムイオン伝導性のガラスの含有量が多すぎると、電極層においては放電容量が低下し、固体電解質層においてはリチウムイオン伝導性が低下することとなる。そのため、リチウムイオン伝導性ガラスの含有量は、各層の重量に対し、各々１５重量％以下であることが好ましく、１０重量％以下であることがより好ましく、８重量％以下であることが最も好ましい。リチウムイオン伝導性のガラスとは、リチウムイオン伝導率が$１×１０^{－９}$Ｓ／ｃｍ以上である非晶質をいう。

【００２９】

ここで、リチウムイオン伝導性のガラスは、$ＬｉＰＯ_{３}$ガラス、$Ｌｉ_{２}Ｏ－ＳｉＯ_{２}$系ガラス等を使用することができるが、$Ｌｉ_{２}Ｏ－Ａｌ_{２}Ｏ_{３}－Ｐ_{２}Ｏ_{５}$系のガラスであることが好ましい。この系のガラスは、リチウムイオン伝導度が高く、かつ、失透性と軟化点が低いからである。$Ｌｉ_{２}Ｏ－Ａｌ_{２}Ｏ_{３}－Ｐ_{２}Ｏ_{５}$系のガラスは、酸化物基準で、$Ｌｉ_{２}Ｏ$成分、$Ａｌ_{２}Ｏ_{３}$成分、及び$Ｐ_{２}Ｏ_{５}$成分の合計が９０モル％以上であることが好ましい。

より好ましくは、リチウムイオン伝導性のガラスの組成は、酸化物基準のｍｏｌ％で、

$Ｌｉ_{２}Ｏ$：３５ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％
$Ａｌ_{２}Ｏ_{３}$：１ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％
$Ｐ_{２}Ｏ_{５}$：３５ｍｏｌ％～５０ｍｏｌ％
$ＳｉＯ_{２}$：０ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％
$ＷＯ_{３}$：０ｍｏｌ％～１０ｍｏｌ％

の各成分を含む。

また、リチウムイオン伝導性のガラスは、硫黄の含有は極力低減することが好ましい。特に、硫黄を含まないことで、全固体リチウムイオン二次電池からの硫化水素ガスの発生を防ぐことができる。

【００３０】

本発明の全固体リチウムイオン二次電池において、正極層に含まれる電極活物質、負極層に含まれる電極活物質、及び前記固体電解質層に含まれる固体電解質結晶は互いに結晶構造が異なるものであることが好ましい。結晶構造が異なることにより、高いエネルギー密度を有する全固体二次電池を得ることができる。

本発明の全固体リチウムイオン二次電池に含まれるリチウムイオン伝導性の固体電解質結晶、リチウムイオン伝導性のガラス、電極活物質及び導電助剤の含有量、並びにこれらの組成及び結晶構造は、全固体リチウムイオン二次電池を構成する固体電解質層及び／又は電極層を削り出して、電界放出形透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）に搭載されたエネルギー損出分析装置若しくはＸ線分析装置、又は電界放出形走査顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）に搭載されたＸ線分析装置を用いて特定することが可能である。このような定量分析や点分析、電子線回折を用いることで、例えば固体電解質結晶や電極活物質の存在の有無や、これらの組成比、結晶構造がわかる。

ここで、Ｘ線分析装置を用いた場合、$Ｌｉ_{２}Ｏ$は直接分析できないため、他の構成成分から電荷を算出することで、$Ｌｉ_{２}Ｏ$含有量を推定することが可能である。

【００３１】
［全固体リチウムイオン二次電池の製造方法］
本発明の全固体リチウムイオン二次電池の製造方法を述べる。
まず、固体電解質層、正極層、及び負極層を構成する物質を製造後、各層ごとに構成物質の粉末を混合する。
混合後の粉末から、固体電解質層、正極層、及び負極層の前駆体層を成形し、これを焼結することで、各層を焼結し、結合する。
前駆体層を形成する方法としては、必要に応じてバインダーを少量添加し、粉末を金型内で加圧する方法や、粉末を溶媒およびバインダーと共に混合してスラリー化し、スラリーを製膜後、乾燥する方法等を使用することができる。
各層の焼結は、正極層－固体電解質層、及び負極－固体電解質層を別々に焼結して積層体を作製し、最後に積層体を固体電解質層面どうしで焼結接合する方法、一方の電極層と固体電解質層を焼結接合し、その後他方の電極層を焼結接合する方法を用いても良いが、コストの面から各層を一括焼結することが好ましい。
【００３２】
（粉末製造工程）
固体電解質結晶粉末、リチウムイオン伝導性のガラス粉末、電極活物質粉末、導電助剤等、固体電解質層、正極層及び負極層を構成する物質の粉末は、平均粒子径（Ｄ５０）で２０μｍ以下に粉砕することが好ましい。これにより、各層が焼結後に緻密となりやすい。従って、これらの平均粒子径（Ｄ５０）は、２０μｍ以下が好ましく、１０μｍ以下がより好ましく、５μｍ以下が最も好ましい。一方で、これらの平均粒子径（Ｄ５０）の下限は、粉砕に要する時間を低減できる観点から、０．０５μｍ以上が好ましく、０．１μｍ以上がより好ましく、０．２μｍ以上が最も好ましい。なお、本明細書における「平均粒子径」は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積基準の平均径をいう。
【００３３】
（混合工程）
混合工程は、固体電解質層、正極層及び負極層を構成する物質の粉末を各層ごとに混合する工程である。混合は、ボールミル、ハイブリッドミキサー、ビーズミル等を使用してもよい。スラリー化する場合、溶剤、分散剤、及びバインダー等と共に混合しても良い。
【００３４】
（成形工程）
前駆体層を成形する方法として粉末を金型内で加圧する場合、例えばステンレスで作製した胴型内に粉末を詰め、これを上方から加圧すれば良い。加圧の圧力は５ＭＰａ～２００ＭＰａが好ましい。
前駆体層を成形する方法として粉末をスラリー化し、製膜する方法としては、ドクターブレード法、シルクスクリーン法等を使用することができる。
製膜は、離型剤を塗布したフィルム上に行っても良いし、積層する相手方の層上に直接製膜しても良い。
【００３５】
この成形工程で成形される固体電解質、正極層及び負極層の前駆体の厚さは、目標とする焼結後の厚さに対応して決定すれば良い。前駆体は加圧や焼結によって収縮するため、前駆体の厚さは目標とする焼結後の厚さの３００％から１２０％の範囲とすれば良い。
【００３６】
（焼結工程）
焼結工程は、加熱によって各層の前駆体を構成する粉末を緻密化させ、各層間を接続する工程である。焼結方法としては、積層体をセラミックス製のセッターで挟み、加熱炉で焼結する方法、積層体をホットプレスする方法等を使用することができる。焼結工程において、加熱をすると共に積層体を加圧することは、より積層体の緻密化がより促進し、電池の内部抵抗が低減するために好ましい。

【００３７】
焼結工程で、加熱を行う際の最高温度は、各層を構成する固体電解質、電極活物質等が溶融したり相変化したりしない範囲で設定することが好ましい。この最高温度は、好ましくは１１００℃、より好ましくは１０５０℃、最も好ましくは１０００℃を上限とする。他方、この最高温度が低いと焼結が進まず、緻密化がなされないため、好ましくは４００℃、より好ましくは７００℃、最も好ましくは８００℃を下限とする。

【００３８】
焼結工程で加圧をする場合、圧力の下限は、好ましくは１００ｋＰａ、より好ましくは１ＭＰａ、最も好ましくは１０ＭＰａである。また、この圧力の上限は、成形型や加圧された原料組成物の破損を低減する観点で、好ましくは８００ＭＰａ、より好ましくは４００ＭＰａ、最も好ましくは２００ＭＰａである。

【００３９】
焼結工程は、大気中で行うことができる。また、N_2、H_2、Ｈｅ、Ａｒ、CO_2、ＣＯ、CH_4から選ばれる少なくとも１種のガスを含む雰囲気で焼結してもよい。これにより、原料組成物や熱処理装置の変質や焼失をより低減することができる。

【００４０】
（集電体の形成）
本発明の全固体リチウムイオン二次電池の製造方法は、正極層及び／又は負極層に集電体を形成する工程を有してもよい。これにより、集電体を通じて電気を取り出し易くなるため、全固体二次電池への充電や、全固体リチウムイオン二次電池からの放電を行い易くできる。集電体を積層する具体的態様としては、形成された正極層及び／又は負極層に薄膜状の金属層を積層又は接合してもよく、原料組成物に金属層や導電体の前駆体を積層した後で焼結してもよい。なお、電極層自体の電子伝導性が高ければ、集電体は形成しなくてもよい。

【実施例】

【００４１】
以下、本発明について、具体的な実施例を挙げて説明する。

【００４２】
（固体電解質結晶の作製）
ポリリン酸を含む固体電解質結晶として、表１から表４にある組成の材料を作製した。原料として、$LiPO_3$若しくはLi_2CO_3、TiO_2、ZrO_2、ＭｇＯ、Al_2O_3若しくは$AlPO_4$、Y_2O_3、SiO_2、及びH_3PO_4を構成元素に応じて選択し、これらの原料を量論比で混合した。混合後の原料のうち、ZrO_2を原料として使用したものは１３５０℃で１時間、TiO_2を原料として使用したものは１２００℃で１時間、白金板上で焼成した。焼成後、得られた試料をスタンプミルで１００μｍ以下に粉砕し、φ２ｍｍのＹＴＺボール、エタノールを加え、遊星ボールミルで粉砕した。得られた粉末を乾燥し、平均粒子径１．０μｍ（Ｄ５０）の固体電解質結晶の粉末を得た。
表１に記載の固体電解質結晶は、Ｌｉ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｐ、及びＯを構成元素とするものをベースにし、Ａｌを添加したものであって、ナシコン型の結晶構造を有するものである。
表２に記載の固体電解質結晶は、Ｌｉ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｐ、及びＯを構成元素とするものをベースにし、Ｍｇを添加したものであって、ナシコン型の結晶構造を有するものである。
表３に記載の固体電解質結晶は、Ｌｉ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｐ、及びＯを構成元素とするものをベースにし、Ａｌを添加したものであって、ナシコン型の結晶構造を有するものである。
表４に記載の固体電解質結晶は、Ｌｉ、Ｚｒ、Ｓｉ、Ｐ、及びＯを構成元素とするものをベースにし、Ａｌを添加したものであって、Ｌｉを過剰としたものであり、ナシコン型の結晶構造を有するものである。
なお、表中のLi_2O濃度は、酸化物基準のモル％によるLi_2O成分の含有割合を示す。
作製した固体電解質結晶の粉末のリチウムイオン伝導度を相対比較するため、この粉末を内径がφ１１の金型内に入れ、一軸プレス機で圧力２００ＭＰａでプレスした後、これを

１１００℃で焼結して、厚さ０．５ｍｍ、直径２０ｍｍの円形のペレットを作製し、金を蒸着して、インピーダンスアナライザー（ｓｏｌａｒｔｒｏｎ社製１２６０）によって、２５℃におけるリチウムイオン伝導度を測定した。測定したリチウムイオン伝導度を表１から表４に記載する。
【００４３】
【表１】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	リチウムイオン伝導度 ($\times 10^{-6}$ S/cm)
LZP(Al)-0	$Li_{1.1}Zr_2Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	13.1	3.7
LZP(Al)-1	$Li_{1.2}Al_{0.1}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	4.2
LZP(Al)-2	$Li_{1.3}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	4.1
LZP(Al)-3	$Li_{1.4}Al_{0.3}Zr_{1.7}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	17.1	4.2
LZP(Al)-4	$Li_{1.5}Al_{0.4}Zr_{1.6}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	18.3	4.2
LZP(Al)-5	$Li_{1.6}Al_{0.5}Zr_{1.5}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	19.5	4
LZP(Al)-6	$Li_{1.7}Al_{0.6}Zr_{1.4}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	20.7	3.8
LZP(Al)-7	$Li_{1.8}Al_{0.7}Zr_{1.3}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	22.0	3.5
LZP(Al)-8	$Li_{1.9}Al_{0.8}Zr_{1.2}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	3.2
LZP(Al)-9	$Li_{2.0}Al_{0.9}Zr_{1.1}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	24.4	2.5
LZP(Al) 10	$Li_{2.1}Al_{1.0}Zr_{1.0}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	25.6	1

【００４４】
【表２】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	リチウムイオン伝導度 ($\times 10^{-6}$ S/cm)
LZP(Mg) 0	$Li_{1.1}Zr_2Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	13.1	3.7
LZP(Mg)-1	$Li_{1.2}Mg_{0.05}Zr_{1.95}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	3.4
LZP(Mg) 2	$Li_{1.3}Mg_{0.1}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	3.2
LZP(Mg) 3	$Li_{1.4}Mg_{0.15}Zr_{1.85}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	17.1	3.3
LZP(Mg) 4	$Li_{1.5}Mg_{0.20}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	18.3	3.4
LZP(Mg) 5	$Li_{1.6}Mg_{0.25}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	19.5	3.5
LZP(Mg)-6	$Li_{1.7}Mg_{0.3}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	20.7	3.5
LZP(Mg) 7	$Li_{1.8}Mg_{0.35}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	22.0	3.4
LZP(Mg) 8	$Li_{1.9}Mg_{0.40}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	3.3
LZP(Mg)-9	$Li_{2.0}Mg_{0.45}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	24.4	3.2
LZP(Mg) 10	$Li_{2.1}Mg_{0.5}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	25.6	3.2

【００４５】

【表３】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	リチウムイオン伝導度 (×10^{-6} S/cm)
LATP 0	$Li_{1.1}Ti_2Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	13.1	62
LATP 1	$Li_{1.2}Al_{0.1}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	68
LATP 2	$Li_{1.3}Al_{0.2}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	65
LATP 3	$Li_{1.4}Al_{0.3}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	17.1	64
LATP 4	$Li_{1.5}Al_{0.4}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	18.3	65
LATP 5	$Li_{1.6}Al_{0.5}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	19.5	60
LATP 6	$Li_{1.7}Al_{0.6}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	20.7	58
LATP 7	$Li_{1.8}Al_{0.7}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	22.0	53
LATP 8	$Li_{1.9}Al_{0.8}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	42
LATP 9	$Li_{2.0}Al_{0.9}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	24.4	31
LATP 10	$Li_{2.1}Al_{1.0}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	25.6	12

【００４６】

【表４】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	リチウムイオン伝導度 (×10^{-6} S/cm)
LZP(Al) 11	$Li_{1.1}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	13.8	5.2
LZP(Al) 12	$Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	14.8	5.1
LZP(Al) 13	$Li_{1.3}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	4.8
LZP(Al) 14	$Li_{1.4}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	16.9	4.7
LZP(Al) 15	$Li_{1.5}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	17.9	4.6
LZP(Al) 16	$Li_{1.6}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	18.8	4
LZP(Al) 17	$Li_{1.7}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	19.8	3.2
LZP(Al) 18	$Li_{1.8}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	20.7	2.2
LZP(Al) 19	$Li_{1.9}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	21.6	1.2
LZP(Al) 20	$Li_{2.0}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	22.5	0.6
LZP(Al) 21	$Li_{2.1}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	23.3	0.1

【００４７】

（リチウムイオン伝導性ガラスの作製）

リチウムイオン伝導性ガラスとして、$Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$系ガラスを作製した。酸化物換算組成で、５０ｍｏｌ％のLi_2Oと、６ｍｏｌ％のAl_2O_3と、４４ｍｏｌ％のP_2O_5とを含有するように原料を秤量して均一に混合した後、１２５０℃で溶解した。溶解したガラスを鉄板上にキャストすることで、リチウムイオン伝導性ガラスを作製した。このガラスの２５℃におけるリチウムイオン伝導度を測定したところ、１×10^{-7}Ｓ／ｃｍであった。このリチウムイオン伝導性ガラスを、スタンプミルと遊星ボールミルを用いて平均粒子径２μｍ（Ｄ５０）まで粉砕することで、リチウムイオン伝導性ガラスの粉末を得た。

【００４８】

（半電池構成評価）

固体電解質結晶中のLi_2Oの濃度の違いによる、固体電解質結晶と正極活物質との界面の反応の程度を評価するため、半電池を作製し、充放電試験を実施した。

固体電解質結晶は、表１から表４に記載の固体電解質結晶の粉末を使用した。正極活物質

にはＬｉＦｅＰＯ$_4$を使用した。ＬｉＦｅＰＯ$_4$はオリビン構造を有するリン酸塩の一種である。
それぞれの固体電解質結晶の粉末に、上記で作製したリチウムイオン伝導性ガラスの粉末を５重量％加え混合し、固体電解質層用の粉末とした。
また、それぞれの固体電解質結晶の粉末を７０重量％、電極活物質としてＬｉＦｅＰＯ$_4$を１５重量％、アセチレンブラックを１０重量％、リチウムイオン伝導性ガラスの粉末を５重量％を混合し、正極層用の粉末とした。内径φ１１の金型に正極層用の粉末を０．１ｇ入れ、外径が約φ１１ｍｍの押し型で押圧して面を整えた後、さらに固体電解質用の粉末０．０３ｇ入れて、同様に面を整え、６００℃、２０００kg/cm^{2}でホットプレスによる焼結を行い、外径φ１１ｍｍ、厚さ０．１２ｍｍの円板上の焼結体を４３種作製した。（ＬＺＰ（Ａｌ）－０とＬＺＰ（Ｍｇ）－０は同じものであるため。）固体電解質層用の粉末と正極層用の粉末中の固体電解質結晶は同じものである。
焼結後の固体電解質層の厚さは、１００μｍであった。正極層の厚さは、２０μｍであった。
焼結体の固体電解質層側に、ＬｉＴＦＳＩと、エチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びアリルグリシジルエーテルの共重合物（日本ゼオン株式会社製ＺＥＯＳＰＡＮ８１００）からなるポリマー電解質を貼り付け、さらにＬｉ金属を貼り付け、焼結体の正極層側にアルミ箔からなる集電体を貼り付け、アルミラミネートにてパッケージングすることで外気を遮断して半電池とした。
作製した半電池を１／１００Ｃで定電流充電し、４．５Ｖとなったところで充電を停止し、１／１００Ｃで定電流放電をして、２．5Vとなるまでの放電容量を計測し、正極活物質の重量当たりの放電容量を算出した。得られた結果を表５から表８及び図１に記載する。

【００４９】
【表５】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	放電容量 (mAh/g)
LZP(Al) 0	$Li_{1.1}Zr_2Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	13.1	53
LZP(Al) 1	$Li_{1.2}Al_{0.1}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	54
LZP(Al) 2	$Li_{1.3}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	52
LZP(Al) 3	$Li_{1.4}Al_{0.3}Zr_{1.7}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	17.1	69
LZP(Al) 4	$Li_{1.5}Al_{0.4}Zr_{1.6}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	18.3	90
LZP(Al) 5	$Li_{1.6}Al_{0.5}Zr_{1.5}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	19.5	110
LZP(Al) 6	$Li_{1.7}Al_{0.6}Zr_{1.4}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	20.7	130
LZP(Al) 7	$Li_{1.8}Al_{0.7}Zr_{1.3}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	22.0	140
LZP(Al) 8	$Li_{1.9}Al_{0.8}Zr_{1.2}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	145
LZP(Al) 9	$Li_{2.0}Al_{0.9}Zr_{1.1}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	24.4	140
LZP(Al) 10	$Li_{2.1}Al_{1.0}Zr_{1.0}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	25.6	130

【００５０】

【表６】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	放電容量 (mAh/g)
LZP(Mg) 0	$Li_{1.1}Zr_2Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	13.1	53
LZP(Mg) 1	$Li_{1.2}Mg_{0.05}Zr_{1.95}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	54
LZP(Mg) 2	$Li_{1.3}Mg_{0.1}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	58
LZP(Mg) 3	$Li_{1.4}Mg_{0.15}Zr_{1.85}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	17.1	85
LZP(Mg) 4	$Li_{1.5}Mg_{0.20}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	18.3	113
LZP(Mg) 5	$Li_{1.6}Mg_{0.25}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	19.5	142
LZP(Mg) 6	$Li_{1.7}Mg_{0.3}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	20.7	158
LZP(Mg) 7	$Li_{1.8}Mg_{0.35}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	22.0	161
LZP(Mg) 8	$Li_{1.9}Mg_{0.40}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	162
LZP(Mg) 9	$Li_{2.0}Mg_{0.45}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	24.4	160
LZP(Mg) 10	$Li_{2.1}Mg_{0.5}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	25.6	161

【００５１】
【表７】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	放電容量 (mAh/g)
LATP 0	$Li_{1.1}Ti_2Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	13.1	13
LATP 1	$Li_{1.2}Al_{0.1}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	14
LATP 2	$Li_{1.3}Al_{0.2}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	12
LATP 3	$Li_{1.4}Al_{0.3}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	17.1	22
LATP 4	$Li_{1.5}Al_{0.4}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	18.3	38
LATP 5	$Li_{1.6}Al_{0.5}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	19.5	54
LATP 6	$Li_{1.7}Al_{0.6}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	20.7	72
LATP 7	$Li_{1.8}Al_{0.7}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	22.0	95
LATP 8	$Li_{1.9}Al_{0.8}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	121
LATP 9	$Li_{2.0}Al_{0.9}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	24.4	120
LATP 10	$Li_{2.1}Al_{1.0}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	25.6	100

【００５２】
【表８】

試料 No.	結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	放電容量 (mAh/g)
LZP(Al) 11	$Li_{1.1}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	13.8	53
LZP(Al) 12	$Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	14.8	54
LZP(Al) 13	$Li_{1.3}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	15.9	52
LZP(Al) 14	$Li_{1.4}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	16.9	62
LZP(Al) 15	$Li_{1.5}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	17.9	74
LZP(Al) 16	$Li_{1.6}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	18.8	86
LZP(Al) 17	$Li_{1.7}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	19.8	98
LZP(Al) 18	$Li_{1.8}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	20.7	104
LZP(Al) 19	$Li_{1.9}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	21.6	102
LZP(Al) 20	$Li_{2.0}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	22.5	96
LZP(Al) 21	$Li_{2.1}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_x$	23.3	83

【００５３】
いずれの固体電解質結晶もＬｉ$_2$Ｏ濃度１３ｍｏｌ％から１６ｍｏｌ％までは放電容量に大きな変化は見られなかった１６ｍｏｌ％を超えると急激に放電容量は増加した。これは、固体電解質結晶と正極活物質の界面において、不活性物質の生成が抑制されたためと推察される。他方、表１、表３、及び表４に記載した固体電解質結晶を使用した半電池は、は、固体電解質結晶のＬｉ$_2$Ｏ濃度が一定値以上高くなると放電容量が減少した。これは、Ｌｉ$_2$Ｏの添加が高濃度になったことにより電解質の結晶構造が変化した為と考えられる。表２に記載の固体電解質結晶を使用した半電池は、高Ｌｉ$_2$Ｏ濃度でも理論容量に近い１６０ｍＡｈ／ｇを維持した。
【００５４】
（全固体電池評価）
負極層、固体電解質層、正極層を一括で焼結することにより、全固体リチウムイオン二次電池作製し、これを評価した。
負極活物質としてＬｉ$_4$Ｔｉ$_5$Ｏ$_{12}$（チタン工業製）、正極活物質としてＬｉＦｅＰＯ$_4$をそれぞれ使用した。固体電解質結晶は表９に記載のものを使用した。ＬｉＦｅＰＯ$_4$はオリビン構造を有するリン酸塩の一種である。
Ｌｉ$_4$Ｔｉ$_5$Ｏ$_{12}$の粉末（平均粒子径０．５μｍ（Ｄ５０））を１５重量％、固体電解質結晶の粉末（平均粒子径１μｍ（Ｄ５０））を７０重量％、アセチレンブラックの粉末（平均粒子径０．０５μｍ（Ｄ５０））を１０重量％、上記で作製したリチウムイオン伝導性ガラスの粉末（平均粒子径２μｍ（Ｄ５０））を５重量％を混合し、負極層用粉末とした。
固体電解質結晶の粉末（平均粒子径１μｍ（Ｄ５０））にリチウムイオン伝導性ガラスの粉末（平均粒子径２μｍ（Ｄ５０））を５重量％加え混合し、固体電解質層用粉末とした。
ＬｉＦｅＰＯ$_4$の粉末（平均粒子径０．５μｍ（Ｄ５０））を１５重量％、固体電解質結晶の粉末（平均粒子径１μｍ（Ｄ５０））を７０重量％、アセチレンブラックの粉末（平均粒子径０．０３５μｍ（Ｄ５０））を１０重量％、上記で作製したリチウムイオン伝導性ガラスの粉末（平均粒子径２μｍ（Ｄ５０））を５重量％を混合し、正極層用粉末とした。
φ１１ｍｍの金型に負極層用粉末を０．０３ｇ入れ、外径が略φ１１ｍｍの押し型で押圧して面を整えた後、固体電解質電解質層用の粉末０．１ｇ入れて同様に面を整え、さらに正極層用の粉末０．０３ｇを入れて同様面を整えて、６００℃、２０００kg/cm^{2}でホットプレスによる焼結を行って、８種の全固体リチウムイオン二次電池を得た。
固体電解質層の厚さは５０μｍ～１００μｍ、正極層の厚さは１０μｍ～３０μｍ、負極層の厚さは１０μｍ～３０μｍであった。
なお、固体電解質層、正極層、及び負極層に使用した固体電解質結晶は全て同じものである。
　正極側にアルミ箔、負極側に銅箔の集電体を配置し、アルミラミネートパックで真空パックすることで集電体と電極を接触させた。
【００５５】
　作製した全固体リチウムイオン二次電池について、室温で充放電測定を実施した。充放電レートは１／１００Ｃとし、３．３Ｖカットオフ定電流充電、０Ｖカットオフ定電流放電とした。
　それぞれの電池の正極活物質の単位重量あたりの充電容量と放電容量を表９に示す。固体電解質結晶のＬｉ$_2$Ｏの濃度が本願発明の範囲である実施例の電池は、固体電解質結晶と電極活物質との界面における不活性物質の生成が抑制され、放電容量が著しく向上した。
　また、比較例３と実施例３の電池の充放電曲線を図２に示す。Ｌｉ$_2$Ｏ濃度が高い実施例３の電池は、比較例３の電池に比べて充放電容量が高かった。
【００５６】

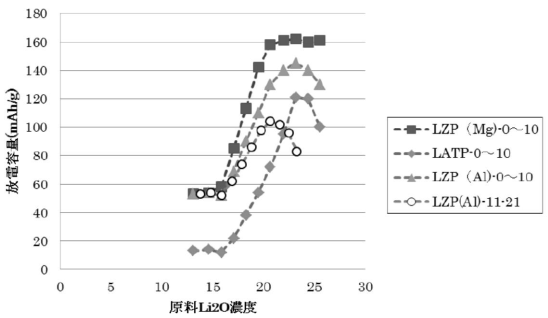
【表９】

	固体電解質結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
比較例１	$Li_{1.2}Al_{0.1}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	12	11
比較例２	$Li_{1.2}Al_{0.1}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	55	52
比較例３	$Li_{1.2}Mg_{0.05}Zr_{1.95}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	57	54
比較例４	$Li_{1.2}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_{x}$	14.8	54	52
実施例１	$Li_{1.9}Al_{0.8}Ti_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	117	112
実施例２	$Li_{1.9}Al_{0.8}Zr_{1.2}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	142	135
実施例３	$Li_{1.9}Mg_{0.40}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	161	153
実施例４	$Li_{2.1}Al_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.1}P_{2.9}O_{x}$	23.3	80	76

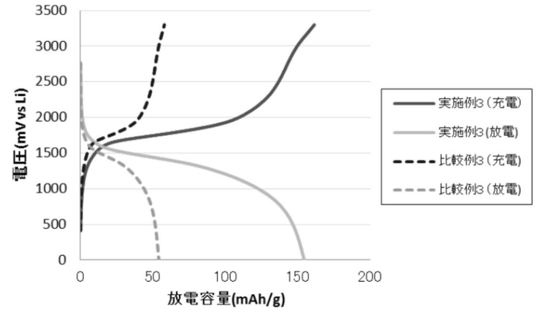
【００５７】
（異なる正極を用いた全固体電池評価）
実施例１から４と同様に、全固体リチウムイオン二次電池を作製して評価した。固体電解質結晶と正極活物質の組成を変えた以外は、すべて、実施例１から４と同じ条件で作製した。
比較例５及び実施例５においては、固体電解質結晶として表１０に記載のものを使用し、正極活物質として$LiFe_{0.1}Mn_{0.9}PO_4$を使用した。
比較例６及び実施例６においては、固体電解質結晶として表１０に記載のものを使用し、正極活物質として$LiFe_{0.1}Co_{0.8}Ni_{0.1}PO_4$を使用した。
【００５８】
作製した全固体リチウムイオン二次電池について、室温で充放電測定を実施した。充放電レートは１／１００Ｃとし、比較例５及び実施例５の電池では４．０Ｖカットオフ定電流充電、０Ｖカットオフ定電流放電とし、比較例６及び実施例６の電池では４．９Ｖカットオフ定電流充電、０Ｖカットオフ定電流放電とした。試験結果を表１０に示す。
放電容量は、$LiFePO_4$を用いたものに比べて低く理論容量には満たないが、いずれの条件においてもLi_2O濃度が低い固体電解質結晶を用いたものに比べて、Li_2Oの濃度が本願発明の範囲である固体電解質結晶を用いたものは数倍の高い放電容量になった。高電位型のオリビン構造を持つ正極活物質においてもLi_2O濃度の制御が有効であることが確認できた。
【００５９】
【表１０】

	固体電解質結晶組成	Li_2O 濃度 (mol%)	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g
比較例５	$Li_{1.2}Mg_{0.05}Zr_{1.95}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	35	32
実施例５	$Li_{1.9}Mg_{0.40}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	112	102
比較例６	$Li_{1.2}Mg_{0.05}Zr_{1.95}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	14.6	17	14
実施例６	$Li_{1.9}Mg_{0.40}Zr_{1.9}Si_{0.1}P_{2.9}O_{12}$	23.2	93	85

【図１】


放電容量(mAh/g)
原料Li2O濃度
LZP（Mg)-0～10
LATP-0～10
LZP（Al)-0～10
LZP(Al)-11-21

【図２】


電圧(mV vs Li)
放電容量(mAh/g)
実施例3（充電)
実施例3(放電)
比較例3（充電)
比較例3（放電)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｈ０１Ｍ 4/48 (2010.01) Ｈ０１Ｍ 4/48

(56)参考文献 国際公開第２０１２／０６３８７４（WO，Ａ１）
特開２００４－０３９３５９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０９９２２５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１５０８１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ １０／０５６２
Ｈ０１Ｍ ４／４８
Ｈ０１Ｍ ４／４８５
Ｈ０１Ｍ ４／５８
Ｈ０１Ｍ ４／６２
Ｈ０１Ｍ １０／０５２５