

(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2012-209256

(P2012-209256A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	5 G 3 O 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-59120 (P2012-59120)	(71) 出願人	000128784
(22) 出願日	平成24年3月15日 (2012.3.15)		株式会社オハラ
(31) 優先権主張番号	特願2011-57142 (P2011-57142)		神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号
(32) 優先日	平成23年3月15日 (2011.3.15)	(74) 代理人	100106002
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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1-15-3
			O 株式会社オハラ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池

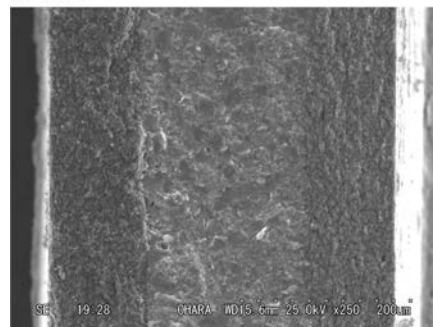
(57) 【要約】

【課題】電極活物質からイオン伝導経路及び電子伝導経路を良好に形成し、活物質や固体電解質粒子間のイオン伝導抵抗が低減されており、電池容量や充放電特性の高い全固体二次電池と、その製造方法を提供する。

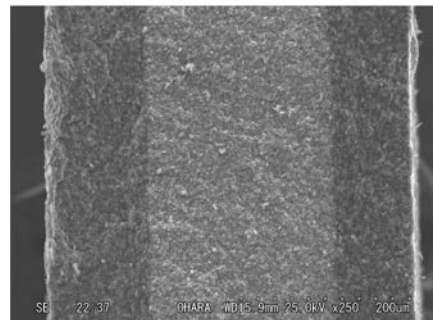
【解決手段】全固体二次電池は、固体電解質層の両側に正極層及び負極層が配置される全固体二次電池であって、前記正極層、負極層又は固体電解質層の少なくともいずれかの層に、第一無機固体電解質と第二無機固体電解質が含まれており、前記第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が1.5質量%未満であり、前記第二無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が1.5質量%以上であることを特徴とする。

【選択図】図3

(a) 実施例4



(b) 比較例7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質層の両側に正極層及び負極層が配置される全固体二次電池であって、
前記正極層、負極層又は固体電解質層の少なくともいずれかの層に、第一無機固体電解質
と第二無機固体電解質が含まれており、

前記第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が 1 5 質量%未満であり、

前記第二無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が 1 5 質量%以上であることを
特徴とする全固体二次電池。

【請求項 2】

前記第一無機固体電解質は、酸化物基準の質量%で

R_2O 1 2 ~ 4 5 %

SiO_2 0 ~ 7 5 %

P_2O_5 0 ~ 8 3 %

AO_2 0 ~ 1 0 %

M_2O_3 0 ~ 2 0 %

の各成分を含有する、請求項 1 記載の全固体二次電池。

(但し、R は、Li 及び Na の中から選ばれる少なくとも 1 種である。また、A は、Zr
、Ti、Ge の中から選ばれる少なくとも 1 種である。また、M は、B、Al、Bi、L
a、Y、Sc の中から選ばれる少なくとも 1 種である。)

【請求項 3】

前記第二無機固体電解質は、酸化物基準の質量%で、

R_2O 3 ~ 2 0 %

SiO_2 0 ~ 1 0 %

P_2O_5 0 ~ 6 0 %

AO_2 1 5 ~ 3 5 %

M_2O_3 0 ~ 6 0 %

の各成分を含有する、請求項 1 又は 2 記載の全固体二次電池。

(但し、R は、Li 及び Na の中から選ばれる少なくとも 1 種である。また、A は、Zr
、Ti、Ge の中から選ばれる少なくとも 1 種である。また、M は、B、Al、Bi、L
a、Y、Sc の中から選ばれる少なくとも 1 種である。)

【請求項 4】

前記第二無機固体電解質は、NASICON 型、 $\beta-Fe_2(SO_4)_3$ 型、ガーネット
型、ペロブスカイト型のいずれかの結晶層を有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載
の全固体二次電池。

【請求項 5】

前記固体電解質層において、前記第一無機固体電解質の含有量が、質量%で 0 . 5 % ~
1 5 % である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の全固体二次電池。

【請求項 6】

前記負極層は、前記第一無機固体電解質、前記第二無機固体電解質、負極活物質、及び
導電助剤を含み、

前記第一無機固体電解質の含有割合が質量%で 1 % ~ 1 5 % である請求項 1 から 5 のい
ずれかに記載の全固体二次電池。

【請求項 7】

前記正極層は、前記第一無機固体電解質、前記第二無機固体電解質、正極活物質、及び
導電助剤を含み、

前記第一無機固体電解質の含有割合が質量%で 1 % ~ 1 5 % である請求項 1 から 6 のい
ずれかに記載の全固体二次電池。

【請求項 8】

前記第一無機固体電解質は、Tg が 2 5 0 °C 以上 6 5 0 °C 以下のガラスと同一の組成か
らなる請求項 1 から 7 のいずれかに記載の全固体二次電池。

【請求項 9】

前記第一無機固体電解質が LiPO_3 である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の全固体二次電池。

【請求項 10】

前記正極層に含まれる正極活物質が、 LiMtO_2 及び／又は LiMt_2O_4 （但し、Mt は Fe、Ni、Co 及び Mn の中から選ばれる 1 種以上）からなる請求項 1 から 9 のいずれかに記載の全固体電池。

【請求項 11】

前記負極層に含まれる負極活物質が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及び／又は TiO_2 からなる請求項 1 から 10 記載の全固体電池。

10

【請求項 12】

非晶質の第一無機固体電解質粉末と結晶質の第二無機固体電解質粉末とを混合して原料組成物を作製する混合工程と、

前記原料組成物を加熱して前記第一無機固体電解質粉末を軟化させる熱処理工程と、を有する全固体電池の製造方法。

【請求項 13】

前記第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が 15 質量%未満であり、前記第二無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が 15 質量%以上である請求項 12 記載の全固体電池の製造方法。

【請求項 14】

前記熱処理工程は、前記第一無機固体電解質の Tg より高い温度で行う請求項 12 又は 13 に記載の全固体電池の製造方法。

20

【請求項 15】

前記原料組成物を所望形状の成形体に成形する成形工程を更に有し、前記熱処理工程で前記原料組成物からなる前記成形体を加熱する請求項 12 から 14 のいずれかに記載の全固体電池の製造方法。

【請求項 16】

前記成形工程が、前記原料組成物を成形する工程である請求項 15 に記載の全固体電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体二次電池に関し、特に全固体リチウムイオン二次電池及び全固体リチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無機固体電解質を用い、電極にも有機物を用いない全固体電池は、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ため、安全な電池として期待されている。また、全固体電池は、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。

40

【0003】

全固体電池の一例として、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活物質でも固体電解質でもない物質が生成し、これによりイオン伝導抵抗が増大してしまうという問題がある。そこで、例えば特許文献 1 では、無機固体電解質として用いる焼結体を形成するため、固体電解質からなる固体電解質層の未焼成体と、電極層の未焼成体とを積層し、これらを同時に焼成することが開示されている。ここで、特許文献 1 には、固体電解質層及び電極層の少なくともいずれかに、軟化点が 700℃以上のガラス体を添加することで、結晶性の固体電解質や電極活物質の焼結を促進することも開示されている。

50

【0004】

また、特許文献2には、硫化物を主体とする固体電解質と、リチウムイオン伝導性酸化物で被覆した正極活物質とからなる正極を用いた全固体電池が開示されている。

【0005】

また、特許文献3には、NASICON型の主結晶が形成される結晶化ガラスからなる固体電解質を、結晶化前のガラスの状態で電極と接合させ、その後結晶化させる方法が開示されている。

【0006】

また、特許文献4には、イオン交換により得られたリチウムイオン伝導性を有するガラスが開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-005279号公報

【特許文献2】国際公開第2007/004590号パンフレット

【特許文献3】特開2009-224318号公報

【特許文献4】特開2010-275130号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

20

特許文献1で開示されている方法では、固体電解質層及び電極層を同時に焼成することで、電極や固体電解質の焼結体が形成されるのと同時に、これらの界面が良好に接合されることが期待できる。また、この方法では、製造工程が少なくなるため、全固体電池の製造コストを低減できることが期待される。しかし、この方法では、固体電解質層や電極層を形成する粒子間の界面が良好に接続されていても、その界面におけるイオン伝導抵抗が依然として大きく、充放電特性が低い。また、固体電解質及び電極活物質以外の第三相を用いることは想定されていない。

【0009】

この点、近年では、電極層中の電子伝導性を高めるために、電極活物質及び固体電解質に加えて、導電助剤の粉体を混合及び焼結して電極層を作製することが検討されている。ここで、導電助剤の粉体を混合する場合、導電助剤によって集電体から電極活物質まで電子伝導経路が形成される必要がある一方で、電極活物質から固体電解質層までイオン伝導経路が形成されている必要もある。しかし、このような電極活物質、固体電解質及び導電助剤からなる三層界面を十分に形成することは困難である。

30

【0010】

加えて、特許文献2で開示されている全固体電池では、固体電解質に含まれている硫化物が分解することで有害ガスが発生する心配があるため、全固体電池の利点であるはずの安全性に問題がある。

【0011】

加えて、特許文献1で開示されている方法では、固体電解質層や電極層に添加するガラス体の軟化点が700℃以上と高く、焼結を進めるためには高温の処理が不可欠になる。また、特許文献3で開示されている方法でも、ガラスを結晶化するために高温の処理を行う必要がある。また、特許文献4で開示されているガラスも、ガラス転移点が550℃以上と高いため、ガラスを軟化するために高温の処理を行う必要がある。ここで、高温の処理を行った場合、酸化物系の電極活物質が分解し易いため、特に電極層を形成することが困難になる。

40

【0012】

また、特許文献4で開示されているガラスは、イオン伝導性の面で不十分である。

【0013】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、電極

50

活物質からイオン伝導経路及び電子伝導経路を良好に形成し、活物質や固体電解質粒子間のイオン伝導抵抗が低減されており、電池容量や充放電特性の高い全固体二次電池と、その製造方法を提供することにある。

【0014】

また、本発明は、高い電池容量や充放電特性を有しながらも安全性の高い全固体二次電池と、その製造方法を提供することをも目的とする。

【0015】

また、本発明は、より低温で固体電解質層や電極層を形成することが可能な全固体二次電池と、その製造方法を提供することをも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、全固体二次電池に遷移金属含有量の少ない第一無機固体電解質と、遷移金属含有量の多い第二無機固体電解質とが含まれることで、全固体二次電池を形成する加熱を行った際に、第二無機固体電解質によって全固体二次電池の骨格が形成されながらも、第一無機固体電解質が軟化することで、第二無機固体電解質等の固相によって形成される空隙に第一無機固体電解質が入り込み易くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

(1) 固体電解質層の両側に正極層及び負極層が配置される全固体二次電池であって、前記正極層、負極層又は固体電解質層の少なくともいずれかの層に、第一無機固体電解質と第二無機固体電解質が含まれており、前記第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量%未満であり、前記第二無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量%以上であることを特徴とする全固体二次電池。

【0018】

(2) 前記第一無機固体電解質は、酸化物基準の質量%で

R_2O 12～45%

SiO_2 0～75%

P_2O_5 0～83%

AO_2 0～10%

M_2O_3 0～20%

の各成分を含有する、(1)記載の全固体二次電池。

(但し、Rは、Li及びNaの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Aは、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Mは、B、Al、Bi、La、Y、Scの中から選ばれる少なくとも1種である。)

【0019】

(3) 前記第二無機固体電解質は、酸化物基準の質量%で、

R_2O 3～20%

SiO_2 0～10%

P_2O_5 0～60%

AO_2 15～35%

M_2O_3 0～60%

の各成分を含有する、(1)又は(2)記載の全固体二次電池。

(但し、Rは、Li及びNaの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Aは、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Mは、B、Al、Bi、La、Y、Scの中から選ばれる少なくとも1種である。)

【0020】

(4) 前記第二無機固体電解質は、NASICON型、 $\beta-Fe_2(SO_4)_3$ 型、ガーネット型、ペロブスカイト型のいずれかの結晶層を有する、(1)から(3)のいずれかに記載の全固体二次電池。

【0021】

10

20

30

40

50

(5) 前記固体電解質層において、前記第一無機固体電解質の含有量が、質量%で0.5%~15%である(1)から(4)のいずれかに記載の全固体二次電池。

【0022】

(6) 前記負極層は、前記第一無機固体電解質、前記第二無機固体電解質、負極活物質、及び導電助剤を含み、前記第一無機固体電解質の含有割合が質量%で1%~15%である(1)から(5)のいずれかに記載の全固体二次電池。

【0023】

(7) 前記正極層は、前記第一無機固体電解質、前記第二無機固体電解質、正極活物質、及び導電助剤を含み、前記第一無機固体電解質の含有割合が質量%で1%~15%である(1)から(6)のいずれかに記載の全固体二次電池。

10

【0024】

(8) 前記第一無機固体電解質は、Tgが250℃以上650℃以下のガラスと同一の組成からなる(1)から(7)のいずれかに記載の全固体二次電池。

【0025】

(9) 前記第一無機固体電解質がLiPO₃である(1)から(8)のいずれかに記載の全固体二次電池。

【0026】

(10) 前記正極層に含まれる正極活物質が、LiMtO₂及び／又はLiMt₂O₄(但し、MtはFe、Ni、Co及びMnの中から選ばれる1種以上)からなる(1)から(9)のいずれかに記載の全固体電池。

20

【0027】

(11) 前記負極層に含まれる負極活物質がLi₄Ti₅O₁₂及び／又はTiO₂からなる(1)から(10)記載の全固体電池。

【0028】

(12) 非晶質の第一無機固体電解質粉末と結晶質の第二無機固体電解質粉末とを混合して原料組成物を作製する混合工程と、

前記原料組成物を加熱して前記第一無機固体電解質粉末を軟化させる熱処理工程と、を有する全固体電池の製造方法。

【0029】

(13) 前記第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量%未満であり、前記第二無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量%以上である(12)記載の全固体電池の製造方法。

30

【0030】

(14) 前記熱処理工程は、前記第一無機固体電解質のTgより高い温度で行う(12)又は(13)に記載の全固体電池の製造方法。

【0031】

(15) 前記原料組成物を所望形状の成形体に成形する成形工程を更に有し、前記熱処理工程で前記原料組成物からなる前記成形体を加熱する(12)から(14)のいずれかに記載の全固体電池の製造方法。

【0032】

(16) 前記成形工程が、前記原料組成物を成形する工程である(15)に記載の全固体電池の製造方法。

40

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、電極活物質からイオン伝導経路及び電子伝導経路を良好に形成し、活物質や固体電解質粒子間のイオン伝導抵抗が低減されており、電池容量や充放電特性の高い全固体二次電池及びその製造方法を提供できる。

【0034】

また、本発明によれば、特に酸化物からなる第二無機固体電解質が含まれることで、第二無機固体電解質に起因した有害ガスの発生が低減される。従って、高い電池容量や充放

50

電特性を有しながらも安全性の高い全固体二次電池及びその製造方法を提供できる。

【0035】

また、本発明によれば、特に遷移金属成分の含有量の少ない第一無機固体電解質を含んでもよいことで、加熱によって軟化し易いガラス相を用いて第一無機固体電解質を形成することが可能になるため、より低温での加熱でも形成することの可能な全固体二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の実施例（実施例1）、比較例1及び比較例2の全固体電池の放電容量を示すグラフである。

10

【図2】本発明の実施例（実施例1）、比較例1及び比較例2の全固体電池の、満充電時におけるエネルギー密度を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例4及び比較例7の全固体電池断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明の全固体二次電池は、固体電解質層の両側に正極層及び負極層が配置される全固体二次電池であって、前記正極層、負極層又は固体電解質層の少なくともいずれかの層に、第一無機固体電解質と第二無機固体電解質が含まれており、前記第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量%未満であり、前記第二無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量%以上である。

20

【0038】

ここで、遷移金属含有量の少ない第一無機固体電解質は、ガラス相を形成し易いため、加熱によって軟化し易い傾向がある。一方で、遷移金属含有量の多い第二無機固体電解質は、結晶相を形成し易いため、加熱によって軟化し難い傾向がある。これら第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質が含まれることで、全固体二次電池を形成する加熱を行った際に、第二無機固体電解質によって全固体二次電池の骨格が形成されながらも、第一無機固体電解質が軟化することで、第二無機固体電解質等の固相によって形成される空隙に第一無機固体電解質が入り込み易くなる。すなわち、第二無機固体電解質によって所望のリチウムイオンの伝導経路が確保されながらも、第二無機固体電解質と他の第二無機固体電解質との間に第一無機固体電解質が入り込み、且つ、第二無機固体電解質と第一無機固体電解質との接触状態が高められる。それとともに、固体電解質と他の固相との分相が低減される。従って、イオン伝導経路を通じたりチウムイオンの伝導効率を高められること、及び、全固体二次電池の固体電解質層や電極層をより均一に形成できることで、全固体二次電池の電池容量や充放電特性を高められる効果を奏する。

30

【0039】

また、本発明の全固体電池の製造方法は、非晶質の第一無機固体電解質粉末と結晶質の第二無機固体電解質粉末とを混合して原料組成物を作製する混合工程と、前記原料組成物を加熱して前記第一無機固体電解質粉末を軟化させる熱処理工程と、を有する。これにより、熱処理工程で第一無機固体電解質粉末が軟化することで、第二無機固体電解質等の固相によって形成される空隙が、軟化した第一無機固体電解質粉末によって埋められる。そのため、他の固相、例えば電極活物質や導電助剤を含んでいる場合にこれらとの分相を低減し、且つリチウムイオンの伝導経路を確保できる。

40

【0040】

以下、本発明の全固体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が、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。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。

【0041】

50

本発明の全固体電池を構成する第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質に含まれる各成分の含有量は、特に明記しない限りは酸化物基準の質量％で表す。ここで、「酸化物換算組成」は、固体電解質の原料として使用される酸化物、複合塩、金属弗化物等が熔融時に全て分解され酸化物へ変化すると仮定した場合に、当該生成酸化物の総質量を100質量％として、固体電解質中に含有される各成分を表記した組成である。

【0042】

[全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、固体電解質層と、正極層及び負極層を有しており、これら正極層、負極層及び固体電解質層の少なくともいずれかの層に、第一無機固体電解質と第二無機固体電解質が含まれる。

【0043】

<固体電解質層>

本実施態様の固体電解質層は、第一無機固体電解質と第二無機固体電解質が含まれる。これにより、第二無機固体電解質の表面のうち、第一無機固体電解質や第二無機固体電解質に隣接する割合が増加する。そのため、固体電解質層におけるリチウムイオンの伝導効率をより高めることができる。

【0044】

(第一無機固体電解質)

ここで、第一無機固体電解質は、酸化物基準で遷移金属含有量が15質量％未満である。これにより、第一無機固体電解質がガラスの状態で存在し易くなるため、全固体二次電池を加熱したときに、より低温で軟化し易くできる。本発明において「遷移金属成分」は、一般的に遷移金属とされる3～11族の元素に加えて、14族の元素のうちGe、Sn及びPbを含みうる。その中でも、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。これらの元素を低減することで、第一無機固体電解質にガラスが形成され易くなり、且つ結晶が生成し難くなるため、加熱によって第一無機固体電解質を軟化し易くできる。

【0045】

さらに好ましくは、第一無機固体電解質は、酸化物基準の質量％で、 R_2O を12～45％含有し、 SiO_2 の含有量が0～75％、 P_2O_5 の含有量が0～83％、 AO_2 の含有量が0～10％、 M_2O_3 の含有量が0～20％である。(但し、Rは、Li及びNaの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Aは、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Mは、B、Al、Bi、La、Y、Scの中から選ばれる少なくとも1種である。)これにより、 AO_2 の含有量が低減されることで、第一無機固体電解質に形成されるガラスの安定性を高めることができる。

【0046】

以下、第一無機固体電解質を構成する成分と、第一無機固体電解質の物性について説明する。

【0047】

R_2O (Rは、Li及びNaの中から選ばれる少なくとも1種である。)は、第一無機固体電解質にリチウムイオン伝導性を付与する必須成分である。そのため、 R_2O の含有量は、好ましくは12％、より好ましくは14％、最も好ましくは16％を下限とする。一方で、 R_2O を45％以下にすることで、第一無機固体電解質の化学的耐久性を高めることができる。そのため、 R_2O の含有量は、好ましくは45％、より好ましくは42％、最も好ましくは40％を上限とする。

【0048】

SiO_2 は、ガラスの網目構造を形成することで、ガラスを形成し易くする成分である。そのため、 SiO_2 を0％超含有してもよい。一方で、 SiO_2 を75％以下にすることで、ガラス転移点及び軟化点の低いガラスを得易くできる。そのため、 SiO_2 の含有量は、好ましくは75％、より好ましくは70％、最も好ましくは60％を上限とする。

【0049】

10

20

30

40

50

P_2O_5 は、ガラスを形成し易くしながらも、ガラス転移点を低くする成分である。そのため、 P_2O_5 の含有量は、好ましくは 0 % 超、より好ましくは 1 %、最も好ましくは 3 % を下限とする。一方で、 P_2O_5 を 83 % 以下にすることで、ガラスの結晶化を低減できる。そのため、 P_2O_5 の含有量は、好ましくは 83 %、より好ましくは 80 %、最も好ましくは 74 % を上限とする。

【0050】

AO_2 (A は、Zr、Ti、Ge の中から選ばれる少なくとも 1 種である。) は、少量加えることで、より安定なガラス相を有する第一無機固体電解質を形成できる成分である。そのため、 AO_2 を 0 % 超含有してもよい。一方で、 AO_2 を 10 % 以下にすることで、第一無機固体電解質の結晶化を低減できることで、他の固相との間の界面形成を容易にできる。そのため、 AO_2 の含有量は、好ましくは 10 %、より好ましくは 8 %、最も好ましくは 5 % を上限とする。

10

【0051】

M_2O_3 (M は、B、Al、Bi、La、Y、Sc の中から選ばれる少なくとも 1 種である。) は、少量加えることで、より安定なガラス相を有する第一無機固体電解質を形成できる成分である。そのため、 M_2O_3 を 0 % 超含有してもよい。一方で、 M_2O_3 を 20 % 以下にすることで、第一無機固体電解質のリチウムイオン伝導性の低下を抑えられる。そのため、 M_2O_3 の含有量は、好ましくは 20 %、より好ましくは 10 %、最も好ましくは 5 % を上限とする。

【0052】

このほか、第一無機固体電解質には、LiF、SrO 及び V_2O_5 から選ばれる少なくとも 1 種以上を 0 % 超用いてもよい。これにより、リチウムイオン伝導性向上、機械的強度向上、電子伝導性付与等の様々な特性を第一無機固体電解質に付与できる。一方で、これら成分の 1 種以上の含有量は、高いリチウムイオン伝導性を確保する観点から、好ましくは 10 %、より好ましくは 5 %、最も好ましくは 3 % を上限とする。

20

【0053】

一方、第一無機固体電解質では、S 成分、MgO、CaO 及び K_2O の含有は極力低減することが好ましい。特に、S 成分を低減することで、全固体二次電池からの硫化水素等の有害ガスの発生を低減できる。また、MgO、CaO、 K_2O 成分を低減することで、いわゆる混合アルカリ効果によってリチウムイオンの流路が失われることを抑制できる。一方で、これら成分の 1 種以上の含有量は、好ましくは 5 %、より好ましくは 3 % を上限とし、最も好ましくは含有しない。

30

【0054】

このような第一無機固体電解質の具体例としては、例えば非晶質又は多晶質の $LiPO_3$ 、 $70LiPO_3-30Li_3PO_4$ 、 Li_2O-SiO_2 、 $Li_2O-SiO_2-P_2O_5-B_2O_5-BaO$ が挙げられる。その中でも特に、 $Li_2O-P_2O_5$ 系ガラス及び $Li_2O-P_2O_5-M'_2O_3$ 系のガラス (P が Si に置換されたものも含む。M' は Al、B である。) から選択される 1 種以上が好ましく、 $LiPO_3$ を溶融後に急冷することで非晶質にしたものが最も好ましい。特に $LiPO_3$ を溶融後に急冷することで非晶質にしたものは、イオン伝導度が 8.8×10^{-9} と決して高いわけではないが、Tg が約 280 °C と低く結晶化も起こり難いため、この材料と第二無機固体電解質を混合して 600 °C に加熱することで、高いイオン伝導性を有する固体電解質を形成できる。また、これを後述の正極層や負極層に用いることで、電極活物質の選択の幅が広がり、リン酸塩ではない電極活物質を用いることも可能である。なお、第一無機固体電解質は、全固体二次電池を作製する際に、少なくとも一部に非晶質の相が形成されていることが好ましいが、作製された全固体二次電池では全量が多晶質になっていてもよい。

40

【0055】

本実施態様の第一無機固体電解質は、高いリチウムイオン伝導性を有することが好ましい。より具体的には、粒界抵抗を含むイオン伝導率が $5 \times 10^{-9} S/cm$ 以上であることが好ましい。これにより、第一無機固体電解質を介したリチウムイオンの伝導がスムー

50

ズに行われるため、全固体二次電池の充放電効率をより高めることができる。ここで、第一無機固体電解質の粒界抵抗を含むイオン伝導率は、好ましくは $5 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 、より好ましくは $8.0 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 、最も好ましくは $1.5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ を下限とする。なお、このイオン伝導率が 1×10^{-10} 未満の場合、リチウムイオンの伝導は実質的に起こらない。

【0056】

本実施態様の第一無機固体電解質は、軟化し易いことが好ましい。より具体的には、第一無機固体電解質は、ガラス転移点(Tg)が 250°C 以上 650°C 以下のガラスと同一の組成からなることが好ましい。これにより、ガラスの軟化点も低くなるため、ガラスを加熱によって軟化し易くできる。従って、第一無機固体電解質と同一の組成からなるガラスのTgは、好ましくは 650°C 、より好ましくは 600°C 、最も好ましくは 500°C を上限とする。一方、このTgの下限は限定されないが、概ね 250°C 以上、具体的には 280°C 以上、さらに具体的には 300°C 以上であることが多い。

10

【0057】

また、第一無機固体電解質と同一の組成からなるガラスの軟化点(屈伏点At)は、好ましくは 800°C 未満、より好ましくは 700°C 未満、最も好ましくは 600°C 未満とする。一方、この軟化点の下限は限定されないが、概ね 250°C 以上、具体的には 380°C 以上、さらに具体的には 400°C 以上であることが多い。

【0058】

また、第一無機固体電解質と同一の組成物からなる結晶体の融点は、好ましくは 500°C 、より好ましくは 600°C 、最も好ましくは 630°C を下限とする。これにより、第一無機固体電解質の液化が低減されるため、充放電特性を高めることができる。

20

【0059】

ここで、第一無機固体電解質と同一の組成からなるガラスの軟化点は、後述する第二無機固体電解質を構成する結晶相の相転移温度よりも低いことが好ましい。これにより、第二無機固体電解質の液相や他の結晶相への相転移を起こさずに第一無機固体電解質を軟化できるため、全固体二次電池の各層をより均質にでき、且つ第二無機固体電解質から所望のリチウムイオン伝導性を得られる。従って、このガラスの軟化点は、第二無機固体電解質を構成する結晶相の相転移温度よりも 0°C 以上低いことが好ましく、 50°C 以上低いことがより好ましく、 70°C 以上低いことが最も好ましい。

30

【0060】

第一無機固体電解質粉末の平均粒子径(D50)は、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、溶媒の排出や、溶媒による空隙の粉碎を進め易くできる。従って、この平均粒子径(D50)は、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。一方で、この平均粒子径(D50)の下限は、粉碎に要する時間を低減できる観点から、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 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。

【0061】

本実施態様の固体電解質層は、第一無機固体電解質の含有量が質量%で $0.5\% \sim 15\%$ であることが好ましい。特に、第一無機固体電解質の含有量を 0.5% 以上にする事で、第二無機固体電解質をはじめとする他の固相によって形成される空隙が、第一無機固体電解質によって埋められるため、固体電解質層のリチウムイオン伝導性をより高めることができる。そのため、固体電解質層における第一無機固体電解質の含有量は、好ましくは 0.5% 、より好ましくは 2% 、最も好ましくは 3% を下限とする。一方で、第一無機固体電解質の含有量を 15% 以下にする事で、第一無機固体電解質を単体で用いる場合よりも、固体電解質層のリチウムイオン伝導性を高め易くできる。また、第一無機固体電解質が軟化したときに他の固相が層内で動き難くなるため、加熱による全固体二次電池の形状安定性を高めることができる。そのため、固体電解質層における第一無機固体電解質の含有量は、好ましくは 15% 、より好ましくは 12% 、最も好ましくは 10% を上限と

40

50

する。なお、この第一無機固体電解質の含有量は、第一無機固体電解質／（第一無機固体電解質＋第二無機固体電解質）の比率を表す。

【0062】

（第二無機固体電解質）

第二無機固体電解質は、酸化物基準の質量％で、遷移金属成分を15％以上含有する。これにより、第二無機固体電解質が結晶の状態で安定して存在し易くなるため、第一無機固体電解質を軟化させた際にも固体の状態を維持し易くできる。ここで、遷移金属成分としては、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。これらの成分を15％以上含有することで、ガラス相がより形成され難くなるため、第二無機固体電解質の結晶性を高めることができ、イオン伝導性ひいては電解質としての機能を高めることができる。

10

【0063】

第二無機固体電解質は、酸化物基準の質量％で、 R_2O を3～20％及び AO_2 を15～35％含有し、 SiO_2 の含有量が0～10％、 P_2O_5 の含有量が0～60％、 M_2O_3 の含有量が0～60％であることが好ましい。（但し、Rは、Li及びNaの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Aは、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種である。また、Mは、B、Al、Bi、La、Y、Scの中から選ばれる少なくとも1種である。）これにより、 AO_2 が必須成分として含まれることで、第二無機固体電解質にNASICON型をはじめとするイオン伝導性を有する結晶が形成され易くなるため、第二無機固体電解質のイオン伝導性を高めることができる。

20

【0064】

以下、第二無機固体電解質を構成する成分と、第二無機固体電解質の物性について説明する。

【0065】

R_2O （Rは、Li及びNaの中から選ばれる少なくとも1種である。）は、第二無機固体電解質にリチウムイオン伝導性を付与する必須成分である。そのため、 R_2O の含有量は、好ましくは3％、より好ましくは4％、最も好ましくは4.5％を下限とする。一方で、 R_2O を20％以下にすることで、第二無機固体電解質の化学的強度を高めて全固体二次電池の形態安定性を高めることができる。そのため、 R_2O の含有量は、好ましくは20％、より好ましくは15％、最も好ましくは13％を上限とする。

30

【0066】

SiO_2 は、第二無機固体電解質の機械的強度を高める成分であり、また、NASICON等のリチウムイオン伝導性結晶の P_2O_5 と部分的に置換することで、イオン伝導性を向上させる成分である。そのため、 SiO_2 を0％超含有してもよい。一方で、 SiO_2 を10％以下にすることで、ガラスを形成し難くすることができる。そのため、 SiO_2 の含有量は、好ましくは10％、より好ましくは5％、最も好ましくは3％を上限とする。

【0067】

P_2O_5 は、NASICON等のリチウムイオン伝導度の高い結晶を形成し易くする成分である。そのため、 P_2O_5 の含有量を0％超含有してもよい。一方で、 P_2O_5 を60％以下にすることで、形成される結晶のリチウムイオン伝導度を低下し難くできる。そのため、 P_2O_5 の含有量は、好ましくは60％、より好ましくは58％、最も好ましくは55％を上限とする。

40

【0068】

AO_2 （Aは、Zr、Ti、Geの中から選ばれる少なくとも1種である。）は、第二無機固体電解質の結晶化を促進する必須成分である。そのため、 AO_2 の含有量は、好ましくは15％、より好ましくは20％、最も好ましくは25％を下限とする。一方で、 AO_2 を35％以下にすることで、形成される結晶のリチウムイオン伝導度を低下し難くできる。そのため、 AO_2 の含有量は、好ましくは35％、より好ましくは34％、最も好ましくは33％を上限とする。

50

【0069】

M_2O_3 (Mは、B、Al、Bi、La、Y、Scの中から選ばれる少なくとも1種である。)は、少量加えることで、形成される結晶の AO_2 成分と部分的に置換することで、結晶のイオン伝導性を調整結晶の機械的強度等を調整できる成分である。そのため、 M_2O_3 を0%超含有してもよい。一方で、 M_2O_3 を60%以下にすることで、第二無機固体電解質のリチウムイオン伝導性の低下を抑えられる。そのため、 M_2O_3 の含有量は、好ましくは60%、より好ましくは59%、最も好ましくは58.5%を上限とする。

【0070】

このほか、LiF、SrO及び V_2O_5 から選ばれる少なくとも1種以上を用いてもよい。また、S成分の含有は極力低減することが好ましい。これらの含有量の範囲は、第一無機固体電解質と同様である。

10

【0071】

特に、第二無機固体電解質は、NASICON型、 $\beta-Fe_2(SO_4)_3$ 型、及びペロブスカイト型から選ばれる酸化物の結晶を含むことが好ましい。これにより、良好なリチウムイオン伝導を得ることができる。本発明では、第二無機固体電解質にガーネット型の $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を用いても、NASICON型と同様のイオン伝導性向上効果が見られた。そのため、本発明では、このイオン伝導性を向上する効果が、NASICON型だけではなく、広い第二無機固体電解質について奏される。

第二無機固体電解質の具体例としては、例えば $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 LiN 、 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 、 $Li_{1+x}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}(PO_4)_3$ 、 $LiTi_2P_3O_{12}$ 、 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ を挙げることができる。その中でも特に、 $Li_{1+x+z}E_yG_{2-j}Si_zP_{3-z}O_{12}$ (但し、j、x、y、zは $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq z \leq 0.6$ 、yは $0 \leq y \leq 0.6$ 、jは $0 \leq j \leq 0.6$ を満たし、EはAl、Gaから選ばれる1種以上、GはGe、Ti、Zr、Y、Scから選ばれる1種類以上)の結晶を含むことが好ましい。その中でも特に、NASICON型を有する $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 、 $\beta-Fe_2(SO_4)_3$ 型を有する $Li_3Ti_2(PO_4)_3$ 、ガーネット型を有する $Li_7La_3ZrO_{12}$ 、及びペロブスカイト型を有する $(Li, La)TiO_3$ から選択される1種以上を用いることが最も好ましい。これにより、リチウムイオン伝導度を高めることができ、且つ化学的な安定性を高めることができる。

20

30

【0072】

本実施態様の第二無機固体電解質は、高いリチウムイオン伝導性を有することが好ましい。より具体的には、粒界抵抗を含まないイオン伝導率が $1 \times 10^{-6} S/cm$ 以上であることが好ましい。これにより、第二無機固体電解質を介したリチウムイオンの伝導がスムーズに行われるため、全固体二次電池の充放電効率をより高めることができる。ここで、第二無機固体電解質の粒界抵抗を含むイオン伝導率は、好ましくは $1 \times 10^{-6} S/cm$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-6} S/cm$ 、最も好ましくは $1 \times 10^{-5} S/cm$ を下限とする。

【0073】

第二無機固体電解質粉末の平均粒子径(D50)は、 $20 \mu m$ 以下であることが好ましい。これにより、溶媒の排出や、溶媒による空隙の粉碎を進め易くできる。従って、この平均粒子径(D50)は、 $20 \mu m$ 以下が好ましく、 $10 \mu m$ 以下がより好ましく、 $5 \mu m$ 以下が最も好ましい。一方で、この平均粒子径(D50)の下限は、粉碎に要する時間を低減できる観点から、 $0.05 \mu m$ 以上が好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上がより好ましく、 $0.2 \mu m$ 以上が最も好ましい。

40

【0074】

また、第二無機固体電解質粉末の平均粒子径(D50)に対する第一無機固体電解質粉末の平均粒子径(D50)の比率は、2.00以下であることが好ましい。特に、この比率を2.00以下にすることで、第一無機固体電解質粉末を軟化させた際にも、他の構成成分によって原料組成物の骨格が維持されるため、所望の厚さを有する各層の形成された

50

全固体二次電池を得ることができる。従って、この比率は、好ましくは2.00、より好ましくは1.00、最も好ましくは0.50を上限とする。一方で、この比率は特に限定されないが、本実施形態の全固体二次電池は、この比率が0.50以上であることが好ましい。これにより、第二無機固体電解質粉末の粗大化が低減されるため、固体電解質の厚さを低減し易くでき、また電極層を形成する場合に、導電助剤によって電子の流路を形成し易くできる。従って、この比率は、好ましくは0.05、より好ましくは0.10、最も好ましくは0.20を下限とする。

【0075】

本実施態様の固体電解質層は、第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質の含有量の合計が、固体電解質層全体に対する質量%で95%以上であることが好ましい。これにより、リチウムイオンの伝導に関与しない物質が低減されるため、固体電解質層のリチウムイオン伝導度をより高め易くできる。そのため、これらの合計含有量は、好ましくは95%、より好ましくは98%を下限とし、最も好ましくは100%とする。

【0076】

本実施態様で用いられる第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質は、硫化水素等の有毒ガスの発生を防ぐため、硫化物でないことが好ましい。

【0077】

<正極層及び負極層>

本実施態様における正極層は、上述の第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質と、正極活物質と、導電助剤とを含有することが好ましい。また、本実施態様における負極層は、上述の第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質と、負極活物質と、導電助剤とを含有することが好ましい。これにより、第一無機固体電解質が加熱により軟化する際にも、第二無機固体電解質、電極活物質及び導電助剤が固体の状態で存在するため、電極層の形態安定性を図りつつ、各構成要素の偏在を低減でき、電極活物質を固体電解質と導電助剤の双方に隣接し易くできる。それとともに、第一無機固体電解質がより低温の加熱で軟化し易くなるため、電極活物質の熱分解を低減できる。なお、本明細書では、正極層及び負極層を電極層と総称し、正極活物質及び負極活物質を電極活物質と総称する。

【0078】

(第一無機固体電解質)

本実施態様の電極層は、第一無機固体電解質の含有量が質量%で1%~15%であることが好ましい。特に、第一無機固体電解質の含有量を1%以上にすることで、第二無機固体電解質をはじめとする他の固相によって形成される空隙が、第一無機固体電解質によって埋められるため、電極層のリチウムイオン伝導性をより高めることができる。そのため、電極層における第一無機固体電解質の含有量は、好ましくは1%、より好ましくは3%、最も好ましくは5%を下限とする。一方で、第一無機固体電解質の含有量を15%以下にすることで、第一無機固体電解質を単体で用いる場合よりも、電極層のリチウムイオン伝導性を高め易くできる。また、第一無機固体電解質が軟化したときに他の固相が層内で動き難くなるため、加熱による全固体二次電池の形状安定性を高めることができる。そのため、電極層における第一無機固体電解質の含有量は、好ましくは15%、より好ましくは12%、最も好ましくは10%を上限とする。なお、この第一無機固体電解質の含有量も、第一無機固体電解質/(第一無機固体電解質+第二無機固体電解質)の比率を表す。

【0079】

(正極活物質及び負極活物質)

正極活物質は、例えばNASICON型の $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ オリビン型の $\text{Li}_x\text{J}_y\text{MtPO}_4$ (但し、JはAl、Mg、Wから選ばれる少なくとも1種以上であり、MtはNi、Co、Fe、Mnから選ばれる1種以上、 $0.9 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$)、層状酸化物、又はスピネル型酸化物であることが好ましい。その中でも特に、 LiMtO_2 及び/又は LiMt_2O_4 (但し、MtはFe、Ni、Co及びMnの中から選ばれる1種以上) からなることがより好ましい。これにより、固体電解質と正極活物質とが接合し易くなり、固体電解質と正極活物質との間でのリチウムイオンの受け渡しが行われ

10

20

30

40

50

易くなるため、全固体二次電池の充放電特性をより高めることができる。正極活物質の具体例としては、例えば LiCoPO_4 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 を用いることができる。特に、 LiMtO_2 及び／又は LiMt_2O_4 からなることで、二次元又は三次元的にリチウムイオンが貯蔵される部分とリチウムイオンが伝導する部分との接合面ができる。さらに微小成分として Mg を添加することで、熱分解を抑制することで、放電容量を向上できる。

【0080】

一方で、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、又は金属合金等から選ばれる少なくとも1種以上であることが好ましい。その中でも特に、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{Al}_y\text{Ti}_2\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ （但し x 、 y 、 z は $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq z \leq 0.6$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.6$ を満たす）、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 からなることがより好ましい。これにより、固体電解質と負極活物質とが接合し易くなり、固体電解質と正極活物質との間でのリチウムイオンの受け渡しが行われ易くなるため、全固体二次電池の充放電特性をより高めることができる。特に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及び／又は TiO_x からなることで、負極電位を低くできることで、電池の電圧を高くできる。負極活物質の具体例としては、例えば $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO_x ($0.25 \leq x \leq 2$)、 Cu_6Sn_5 を用いることができる。

【0081】

これら正極活物質及び負極活物質の含有量は、含まれる電極層の材料（すなわち、正極材料又は負極材料）全体に対し、1質量%以上70質量%以下であることが好ましい。特にこの含有量を1質量%以上にするすることで、二次電池の電池容量を高めることができる。そのため、正極活物質及び負極活物質の含有量は、好ましくは1質量%、より好ましくは2質量%、最も好ましくは4質量%を下限とする。一方で、この含有量を70質量%以下にするすることで、電極層のイオン伝導性を確保し易くできる。そのため、正極活物質及び負極活物質の含有量は、好ましくは70質量%、より好ましくは60質量%、最も好ましくは50質量%を上限とする。特に、本発明では、第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質によって、より狭いイオン伝導経路でもリチウムイオン伝導性が確保され易くなるため、正極活物質及び負極活物質の含有量を増加することも可能である。

【0082】

（導電助剤）

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、全固体二次電池の充放電特性を高めることができる。

【0083】

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、含まれる電極層の電極材料（すなわち、正極材料又は負極材料）全体に対し、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。

【0084】

なお、本発明の全固体二次電池は、固体電解質層、正極層及び負極層のうち1種又は2種を従来公知のものとしてもよく、こうした従来公知のものと本実施態様の固体電解質層、正極層及び／又は負極層の構成とを組み合わせてもよい。しかしながら、固体電解質層、正極層及び負極層のいずれも本実施態様のものにするすることで、これらが同時に形成され易くなるため、より効率的に全固体二次電池を形成できる。

【0085】

また、本発明の全固体二次電池に含まれる固体電解質、電極活物質及び導電助剤の含有量とこれらの組成は、全固体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（F E - T E M）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（F E - S E M）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を用いることで、例えば正極層中に第一無機固体電解質及び第二無機固体電解質の存在の有無や、これらの組成比がわかる。ここで、X線分析装置を用いた場合、 Li_2O 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_2O 含有量を推定することが可能である。

【0086】

10

[全固体二次電池の製造方法]

本発明の全固体二次電池の製造方法は、非晶質の第一無機固体電解質粉末と結晶質の第二無機固体電解質粉末とを混合して原料組成物を作製する混合工程と、原料組成物を加熱して第一無機固体電解質粉末を軟化させる熱処理工程と、を有する。ここで、原料組成物を所望形状の成形体に成形する成形工程を有してもよい。

【0087】

(混合工程)

混合工程では、非晶質の第一無機固体電解質粉末と結晶質の第二無機固体電解質粉末とを混合して原料組成物を作製する。これにより、原料組成物が均一に混合されるため、各構成要素の偏在を低減でき、電極活物質を固体電解質と導電助剤の双方に隣接し易くできる。

20

【0088】

混合工程の具体的な態様は、均一に原料組成物が混合される手段の中から適宜選択され、第一無機固体電解質粉末及び第二無機固体電解質粉末に溶剤やバインダが混合された原料組成物を作製してもよい。これにより、常温で原料組成物に流動性がもたらされるため、原料組成物の成形を容易に行うことができる。しかし、本実施態様では、原料組成物に含まれる溶剤やバインダを低減することが好ましく、これらを全く含まないことが最も好ましい。これにより、第一無機固体電解質粉末を軟化させた際に溶剤やバインダ等の揮発が低減されるため、より空隙が少なく、充放電特性の高い全固体二次電池を得ることができる。

30

【0089】

原料組成物に含まれる溶剤やバインダを低減する方法としては、粉末状の第一無機固体電解質粉末や第二無機固体電解質粉末等を粉末の状態で混合することで原料組成物を作製する方法を用いてもよい。しかし、水等の溶媒や分散剤を加えて混合した後に溶媒を乾燥させ、乾燥により得られる混合物を粉砕して粉末状にすることが好ましい。これにより、溶媒や分散剤を加えて混合することで第一無機固体電解質粉末や第二無機固体電解質粉末等の混合を行い易くできる。それとともに、溶媒を乾燥した後の混合物を粉砕することで、残留していた溶媒が原料組成物から排出され、溶媒によって形成された空隙が粉砕されるため、これらによる全固体二次電池の充放電特性や質量エネルギー密度への悪影響を低減できる。

40

【0090】

ここで、第一無機固体電解質粉末、第二無機固体電解質粉末、電極活物質、及び導電助剤は、平均粒子径（ D_{50} ）で $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉砕することが好ましい。これにより、溶媒の排出や、溶媒による空隙の粉砕を進め易くできる。従って、これらの平均粒子径（ D_{50} ）は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。一方で、これらの平均粒子径（ D_{50} ）の下限は、粉砕に要する時間を低減できる観点から、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0091】

50

ここで、固体電解質層の原料組成物である固体電解質層粉末は、第一無機固体電解質粉末と第二無機固体電解質粉末とからなることが好ましい。また、正極層の原料組成物である正極層粉末は、第一無機固体電解質粉末、第二無機固体電解質粉末、正極活物質及び導電助剤からなることが好ましい。また、負極層の原料組成物である負極層粉末は、第一無機固体電解質粉末、第二無機固体電解質粉末、負極活物質及び導電助剤からなることが好ましい。

【0092】

(成形工程)

本発明の全固体電池の製造方法は、原料組成物を成形する成形工程を行うことが好ましい。これにより、原料組成物が所定の形状に成形されるため、所定の形状を有する全固体電池を得易くできる。

10

【0093】

成形工程の具体的態様としては、成形型の内部に原料組成物を供給し、この原料組成物の表面を平らにする工程を有することが好ましい。また、原料組成物を加圧することで成形してもよい。これにより、粉末状の原料組成物が成形型の内部に一定の厚さで供給されるため、第一無機固体電解質粉末を軟化させた際に一定の厚さを有する正極層、負極層及び／又は固体電解質層を形成し易くできる。原料組成物の表面を平らにする工程としては、例えば成形型の開口と同じ形状及び大きさの断面を有する棒状の部材を用いることができる。

【0094】

20

この成形工程では、それぞれの層の原料組成物を成形し、後述する熱処理工程を行った後で、これらを事後的に接合してもよい。しかし、正極層、負極層及び固体電解質層のうち2種以上の原料組成物を同時に行うことがより好ましい。これにより、固体電解質層と正極層及び／又は負極層とが一体的に成形されるため、これらの接する部分でのリチウムイオン伝導性を高めることができる。

【0095】

この成形工程で成形される固体電解質層の厚さは、負極層と正極層とを電氣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。一方で、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0.5 μm 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、0.5 μm ～100 μm が好ましく、1 μm ～50 μm がより好ましく、1 μm ～20 μm が最も好ましい。

30

【0096】

また、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、1 μm 以上の厚さを有することが好ましい。一方で、これらの厚さが厚すぎると、リチウムイオンや電子の伝導経路が失われ易くなる。従って、負極層及び正極層の厚さは、1 μm ～100 μm が好ましく、1 μm ～50 μm がより好ましく、1～20 μm が最も好ましい。

【0097】

なお、溶剤やバインダを用いる態様では、正極層粉末、負極層粉末又は固体電解質層粉末と、溶剤及び／又はバインダを含む混合スラリーを、ドクターブレードやカレンダー法、スピスコートやディップコーティング等の塗布法、印刷法、ダイコーター法、スプレー法等により、例えば薄板状に成形してもよい。

40

【0098】

(熱処理工程)

熱処理工程は、原料組成物を加熱して第一無機固体電解質粉末を軟化させる工程である。これにより、第一無機固体電解質粉末が軟化することで、第二無機固体電解質粉末をはじめとする固体によって形成される空隙に、軟化した第一無機固体電解質粉末が入り込む。そのため、より空隙が少なくリチウムイオン伝導性が高く、且つ機械的強度の高い正極層、負極層及び／又は固体電解質層を作製できる。

【0099】

50

熱処理工程を行う熱処理温度は、第一無機固体電解質の T_g より高い温度で行うことが好ましく、第一無機固体電解質の軟化点より高い温度で行うことがより好ましい。これにより、第一無機固体電解質が軟化し易くなるため、正極層、負極層及び固体電解質層に含まれる固体電解質のリチウムイオン伝導性を高めることができる。特に、第一無機固体電解質の軟化点より高い温度で行うことで、外部からの加圧を行わなくても第一無機固体電解質が軟化するため、固体電解質のリチウムイオン伝導性を高める効果をより高めることができる。

【0100】

一方で、熱処理工程を行う際の最高温度は、第二無機固体電解質粉末、電極活物質及び導電助剤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。すなわち、この最高温度は、好ましくは 1100°C 、より好ましくは 1050°C 、最も好ましくは 1000°C を上限とする。

【0101】

この熱処理工程は、原料組成物を加圧しながら加熱することがより好ましい。これにより、軟化した第一無機固体電解質が原料組成物中の空隙に入り易くなり、且つ、この空隙に含まれていた気体が排出され易くなる。そのため、全固体二次電池に含まれる固体電解質のリチウムイオン伝導性をより高めることができる。また、特に電極層では、原料組成物中の空隙が低減されることで、導電助剤による電子の流通経路を確保し易くできる。ここで、原料組成物を加圧する圧力の下限は、このような効果を得易くできる観点で、好ましくは 100 kPa 、より好ましくは 1 MPa 、最も好ましくは 10 MPa を下限とする。また、この圧力の上限は、成型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 800 MPa 、より好ましくは 400 MPa 、最も好ましくは 200 MPa を上限とする。原料組成物を加圧する手段としては、原料組成物を成形する成型型に上型を載せて油圧プレス等で加圧する態様が挙げられる。

【0102】

熱処理工程は、従来行われていた原料組成物の焼結より低い温度での熱処理を行うことで原料組成物との反応が抑えられるため、大気中で熱処理を行うことも好ましい。しかし、 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中で焼成してもよい。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。

【0103】

(集電体の形成)

本発明の全固体電池の製造方法は、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な態様としては、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成してもよい。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】

【0104】

以下、本発明について、具体的な実施例を挙げて説明する。

【0105】

[実施例1～3、比較例1～6]

(第一無機固体電解質の作製)

表1に、実施例1～3及び比較例1～6で用いる第一無機固体電解質の組成と、ガラス転移点、イオン伝導率を示した。第一無機固体電解質は、いずれも各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、弗化物、塩化物、メタリン酸化合物等の通常のガラスに使用される高純度の原料を選定して用いた。これらの原料を、表1に示した各第一無機固体電解質の組成の割合になるように秤量して均一に混合した後、白金坩堝に投入し、 1200°C で熔解した。熔解したガラスを鉄板で挟んで急冷することで、第一無

10

20

30

40

50

機固体電解質を作製した。このとき得られる第一無機固体電解質は、各々透明なガラス体になった。この第一無機固体電解質のうち一部をイオン伝導率の測定に用い、残りを遊星ボールミルで平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ (D50) まで粉砕することで、第一無機固体電解質粉末(以下、第一粉末A～Cとする。)を得た。

【0106】

一方で、参考例として、遷移金属の含有量が15質量%以上のガラス($\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系ガラス)を第一無機固体電解質として用い、同様にイオン伝導率の測定と遊星ボールミルでの粉砕を行った(得られる第一無機固体電解質粉末を第一粉末Dとした)。

【0107】

ここで、イオン伝導率の測定は、第一無機固体電解質の両側の面に、DCスパッタ法を用いて、厚さ10nm、直径16mmの金電極を形成し、この金電極を用いて(ソーラートロン社製 S11260、1296)により、粒界抵抗を含むイオン伝導率を測定した。

【0108】

【表1】

	ガラス組成(質量%)						ガラス転移点 (T _g)	イオン 伝導率 (S/cm)※
	Li ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	B ₂ O ₃	その他		
第一粉末A LiPO ₃ (融点:650°C)	17.4	0	82.6	0	0	—	330°C	8.8×10^{-9}
第一粉末B LiPO ₃ –Li ₃ PO ₄	25.2	0	74.8	0	0	—	320°C	1.7×10^{-7}
第一粉末C Li ₂ O–SiO ₂	38.0	49.9	5.9	3.3	2.9	—	450°C	5.2×10^{-6}
第一粉末D(参考) SiO ₂ –TiO ₂ 系ガラス	0	60.5	0	18.2	0	K ₂ O、 Na ₂ O 等	585°C	$<1 \times 10^{-10}$

※ イオン伝導率は、粒界抵抗を含むイオン伝導率を示す。

【0109】

その結果、第一粉末A～Cの粒界抵抗を含むイオン伝導率は $5 \times 10^{-9}\ \text{S/cm}$ 以上でありリチウムイオン伝導を示したが、第一粉末Dの粒界抵抗を含むイオン伝導率は 1×10^{-10} 未満であり、リチウムイオン伝導を殆ど示さなかった。このことから、少なくとも遷移金属成分の含有量を15質量%未満にすることで、リチウムイオン伝導性を有する非晶質からなる第一無機固体電解質粉末が得られることが明らかになった。

【0110】

(第二無機固体電解質の作製)

表2に、実施例1～3及び比較例1～6で用いる第二無機固体電解質の組成とイオン伝導率を示した。

【0111】

このうち、第二粉末Aとして、LATPガラスセラミックス電解質(LICG)を作製した。

第一無機固体電解質と同様の原料を、表2に示した第二粉末Aの組成の割合になるように秤量して均一に混合した後、白金坩堝に投入し、1480°Cで3時間熔解し、水中にキャストしてガラス体を形成した。このガラス体を遊星ボールミルで平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ (D50)まで粉砕した後、錠剤成型器で(直径20mm、厚さ1mmの円盤状)に196MPaの圧力で打錠することで成形体を得た。この成形体を1000°Cで1時間にわたり焼成した後、得られたペレットのうち一部をイオン伝導率の測定に用い、残りを遊星ボールミルで平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ (D50)まで粉砕し、得られた粉末を1000°Cで10時間にわたり熱処理することで、第二無機固体電解質粉末(第二粉末A)を得た。

【0112】

ここで、イオン伝導率の測定は、焼成したペレットの両面にDCマグネトロンスパッタ装置（サンヨー電子社製 QUICK COATER SC-701HMC）を用いて金電極を付けた後、交流インピーダンス測定を行い、容量成分が示される円弧の高周波側と実軸の接点から、粒界を含まないイオン伝導率を測定した。なお、容量成分が示される円弧と実軸が交差しない場合は、低周波側から円弧を外挿して求めた。

【0113】

一方、第二粉末Bとして、LZPガラスセラミックス電解質（LZP）を作製した。

第一無機固体電解質と同様の原料を、表2に示した第二粉末Bの組成から ZrO_2 を抜いた組成の割合になるように秤量して均一に混合した後、白金坩堝に投入し、 $1300^\circ C$ で2時間熔解し、溶融したガラスを水中にキャストして ZrO_2 を含まない原料粉末を得た。この原料粉末を遊星ボールミルで平均粒子径 $3\mu m$ （D50）以下まで粉砕した後、所定量の ZrO_2 を加えてポットミルで $120rpm$ 4時間にわたり混合し、錠剤成型器で、直径 $20mm$ 、厚さ $1mm$ の円盤状に $196MPa$ の圧力で打錠することで成形体を得た。この成形体を $1480^\circ C$ で14時間にわたり焼成した後、得られたペレットのうち一部を第二粉末Aと同様の方法でイオン伝導率の測定に用い、残りを遊星ボールミルで平均粒子径 $3\mu m$ （D50）まで粉砕することで、第二無機固体電解質粉末（第二粉末B）を得た。

【0114】

また、第二粉末Cとして、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 多結晶電解質（LLZ）を作製した。

第一無機固体電解質と同様の原料を、表2に示した第二粉末Cの組成の割合になるように秤量し、ポットミルを用いて $120rpm$ で4時間にわたり混合した後、錠剤成型器で、直径 $20mm$ 、厚さ $1mm$ の円盤状に $196MPa$ の圧力で打錠した後、 ZrO_2 粉末を敷いたアルミナ皿上で、 $1200^\circ C$ で20時間にわたり焼成した。得られたペレットのうち一部を第二粉末Aと同様の方法でイオン伝導率の測定に用い、残りを遊星ボールミルで平均粒子径 $3\mu m$ （D50）まで粉砕することで、第二無機固体電解質粉末（LLZ電解質粉末、第二粉末C）を得た。

【0115】

【表2】

	電解質組成(質量%)							イオン伝導率 (S/cm)※
	Li_2O	SiO_2	P_2O_5	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	La_2O_3	
第二粉末A LICGC	5.7	2.7	52.4	32.2	0	8.0	0	2×10^{-3}
第二粉末B LZP	4.7	2.7	52.4	0	32.2	8.0	0	1×10^{-4}
第二粉末C LLZ	12.5	0	0	0	29.3	0	58.2	5×10^{-4}

※ イオン伝導率は、粒界抵抗を含まないバルクのイオン伝導率を示す。

【0116】

（ガラス電解質と多結晶電解質の混合、成型、熱処理）

実施例1～3では第一無機固体電解質と第二無機固体電解質粉末とを、比較例1、3、5では第二無機固体電解質粉末のみを、比較例2、4、6では市販のガラスと第二無機固体電解質粉末とを、それぞれ熱処理して成型し、得られた固体電解質層についてイオン伝導性を測定した。

第一無機固体電解質、第二無機固体電解質粉末及びガラスを、スラリーの全体質量の5質量%となるように合計2g調合した後、水10gと直径5mmのジルコニアボール30gとを加えた後、自転・公転真空ミキサー（株式会社シンキー製 ARV-200）を用いて1000rpmで10分間混合した後に乾燥し、ラボミルサー（岩谷産業、LM-PLUS）を用いて20000rpmで30秒間にわたり粉碎して粉末状にした。

粉末状にした試料100mgを直径11mmの成型型に入れ、直径11mmの上型を乗せて油圧プレスで2トンの荷重（196MPaの圧力）を掛けながら600℃まで2℃/secの昇温速度で加熱し、加熱を行った後に圧力を抜いて室温まで放冷し、試料を得た。得られた試料について、マイクロメータ、直示天秤及びノギスを用いて比重を測定し、第二粉末Aと同様の方法でイオン伝導率を測定した。

【0117】

【表3】

	電解質の構成	処理温度 (°C)	密度 (g/cm ³)	イオン伝導度 (S/cm、25°C)※
実施例1	第二粉末A+第一粉末A LICGC + LiPO ₃	600	2.27	2.0×10^{-5}
比較例1	第二粉末A LICGC	600	1.86	5.8×10^{-7}
比較例2	第二粉末A+第一粉末D LICGC + SiO ₂ -TiO ₂ 系ガラス	600	2.13	8.7×10^{-7}

※ イオン伝導率は、粒界抵抗を含まないバルクのイオン伝導率を示す。

【0118】

【表4】

	電解質の形態	処理温度 (°C)	イオン伝導度 (S/cm、25°C)※
実施例2	第二粉末B+第一粉末A LZP + LiPO ₃	600	4.3×10^{-5}
比較例3	第二粉末B LZP	600	1.1×10^{-8}
比較例4	第二粉末B+第一粉末D LZP + SiO ₂ -TiO ₂ 系ガラス	600	2.4×10^{-8}

※ イオン伝導率は、粒界抵抗を含まないバルクのイオン伝導率を示す。

【0119】

【表5】

	電解質の形態	処理温度 (°C)	イオン伝導度 (S/cm、25°C)※
実施例3	第二粉末C+第一粉末A LLZ + LiPO ₃	600	2.1×10^{-6}
比較例5	第二粉末C LLZ	600	3.1×10^{-7}
比較例6	第二粉末C+第一粉末D LLZ + SiO ₂ -TiO ₂ 系ガラス	600	4.1×10^{-7}

※ イオン伝導率は、粒界抵抗を含まないバルクのイオン伝導率を示す。

【0120】

[実施例 4、比較例 7～8]

(正極層粉末の作製)

実施例 4 では第一無機固体電解質と第二無機固体電解質粉末と正極活物質と導電助剤を、比較例 7 では第二無機固体電解質粉末と正極活物質と導電助剤を、比較例 8 では市販のガラスと第二無機固体電解質粉末と正極活物質と導電助剤を、それぞれ混合して正極層粉末を作製した。

表 6 に従ってこれらの材料を調合し、水 10 g、分散剤（ビックケミージャパン社製 B Y K、B Y K 1 9 0）0.3 g 及び直径 5 mm のジルコニアボールを加えた後、自転・公転真空ミキサー（株式会社シンキー製、A R V-2 0 0）を用いて 1 0 0 0 r p m で 1 0 分間混合した後に乾燥し、ラボミルサー（岩谷産業株式会社製、L M-P L U S）を用いて 2 0 0 0 0 r p m で 3 0 秒間にわたり粉砕して粉末状にした。ここで、正極活物質には LiMn_2O_4 （本荘ケミカル株式会社製）を用いた。

【0121】

【表 6】

	正極活物質	第二無機固体電解質	第一無機固体電解質	導電助剤
実施例 4	LiMn_2O_4 1.25g	第二粉末 B (LZP) 3g	第一粉末 A (LiPO_3) 0.25g	アセチレンブラック 0.5g
比較例 7	LiMn_2O_4 1.25g	第二粉末 B (LZP) 3g	なし	アセチレンブラック 0.5g
比較例 8	LiMn_2O_4 1.25g	第二粉末 B (LZP) 3g	第一粉末 D (L-TIM35) 0.25g	アセチレンブラック 0.5g

(負極層粉末の作製)

実施例 4 では第一無機固体電解質と第二無機固体電解質粉末と負極活物質と導電助剤を、比較例 7 では第二無機固体電解質粉末と負極活物質と導電助剤を、比較例 8 では市販のガラスと第二無機固体電解質粉末と負極活物質と導電助剤を、それぞれ混合して負極層粉末を作製した。

表 7 に従ってこれらの材料を調合し、水 10 g と分散剤（ビックケミージャパン社製 B Y K、B Y K 1 9 0）0.3 g 及び直径 5 mm のジルコニアボールを加えた後、自転・公転真空ミキサー（株式会社シンキー製、A R V-2 0 0）を用いて 1 0 0 0 r p m で 1 0 分間混合後に乾燥し、ラボミルサー（岩谷産業株式会社製、L M-P L U S）を用いて 2 0 0 0 0 r p m で 3 0 秒間にわたり粉砕して粉末状にした。ここで、負極活物質には TiO_2 （堺化学工業株式会社製、アナターゼ）を用いた。

【0122】

【表 7】

	負極活物質	第二無機固体電解質	第一無機固体電解質	導電助剤
実施例 4	TiO_2 1.25g	第二粉末 B (LZP) 3g	第一粉末 A (LiPO_3) 0.25g	アセチレンブラック 0.5g
比較例 7	TiO_2 1.25g	第二粉末 B (LZP) 3g	なし	アセチレンブラック 0.5g
比較例 8	TiO_2 1.25g	第二粉末 B (LZP) 3g	第一粉末 D (L-TIM35) 0.25g	アセチレンブラック 0.5g

【0123】

(固体電解質層粉末の作製)

実施例 4 では第一無機固体電解質と第二無機固体電解質粉末とを、比較例 7 では第二無機固体電解質粉末のみを、比較例 8 では市販のガラスと第二無機固体電解質粉末とを、それぞれ混合し、固体電解質層粉末を作製した。

表 8 に従ってこれらの材料を調合し、水 10 g を加え及び直径 5 mm のジルコニアボールを加えた後、自転・公転真空ミキサー（株式会社シンキー製、ARV-200）を用いて 1000 rpm で 10 分間混合した後に乾燥し、ラボミルサー（岩谷産業株式会社製、LM-PLUS）を用いて 2000 rpm で 30 秒間にわたり粉碎して粉末状にした。

【0124】

【表 8】

	第二無機固体電解質	第一無機固体電解質
実施例 4	第二粉末 B (LZP) 3g	第一粉末 A (LiPO ₃) 0.25g
比較例 7	第二粉末 B (LZP) 3g	なし
比較例 8	第二粉末 B (LZP) 3g	第一粉末 D (SiO ₂ -TiO ₂ 系ガラス) 0.25g

10

【0125】

（全固体二次電池の作製）

作製した正極層粉末、負極層粉末及び固体電解質層粉末を用いて、全固体二次電池を作製した。

直径 11 mm の錠剤成型の型内に負極層粉末 25 mg を入れた後、直径 11 mm の棒で軽く圧粉して表面を平らにした。その上に、固体電解質層粉末 50 mg を入れて、先に入れた負極層粉末を崩さないように固体電解質層粉末を整えた後、直径 11 mm の棒で軽く圧粉して表面を平らにした。その上に、正極層粉末 25 mg を入れて、先に入れた負極層粉末及び固体電解質層粉末を崩さないように全体を整えた後、直径 11 mm の上型を乗せた。

20

直径 11 mm の錠剤成型の型を油圧プレスで 2 トンの圧力で加圧しながら 600 °C まで加熱した後、加圧の圧力を抜いて室温まで冷却し、全固体二次電池の試料を作製した。

【0126】

（試料の評価）

得られた試料を即時露点 -50 °C 以下のドライルームに入れて、試料の質量、厚さ及び直径から、試料のカサ密度を測定した。また、ここで測定した質量を用いて、電池のエネルギー密度を算出した。

30

このとき、水分の影響を避けるため、試料はアルミニウム製のラミネートパックに入れ、真空パックして評価した。ラミネートパックの内外における電気伝導性は、負極側は銅電極を配置し、正極側はアルミニウムを配置することで行った。

【0127】

充放電試験は、60 °C の恒温槽内で行った。充放電レートを 1 / 20 C とし、定電流充電を 4.5 V まで行い、2 分間にわたり開回路電圧に保持した後、定電流放電を行った。このとき、カットオフ電圧は 0.05 V とした。この充放電試験の結果を表 9、図 1 及び図 2 に示す。

40

【0128】

【表 9】

	放電容量(mAh/g)	エネルギー密度(Wh/kg)	比重(g/cm ³)
実施例4	44.5	1.9	2.34
比較例7	1.1	<0.1	2.02
比較例8	4.4	0.2	2.32

10

【0129】

その結果、実施例4の全固体二次電池の放電容量は、10mAh/g以上、より具体的には30mAh/g以上であり、高い放電容量を有することが明らかになった。一方で、比較例7及び比較例8の試料の放電容量は、10mAh/g未満であった。そのため、本発明の実施例の全固体二次電池は、比較例7及び比較例8に比べて高い放電容量を有することが明らかになった。

【0130】

また、実施例4の全固体二次電池のエネルギー密度は、0.5Wh/kg以上、より具体的には1.0Wh/kg以上であり、高いエネルギー密度を有することが明らかになった。一方で、比較例7及び比較例8の試料のエネルギー密度は、0.5Wh/kg未満であった。そのため、本発明の実施例の全固体二次電池は、比較例7及び比較例8に比べて高いエネルギー密度を有することが明らかになった。

20

【0131】

また、実施例4の全固体二次電池の比重は、2.10g/cm³以上、より具体的には2.34g/cm³であり、高い比重を有することが明らかになった。一方で、比較例7の試料の比重は、2.32g/cm³であった。また、比較例8の試料の比重は、2.10g/cm³未満であった。そのため、本発明の実施例の全固体二次電池は、比較例7及び比較例8に比べて高い比重を有することが明らかになった。

【0132】

以上のことから、本発明の実施例の全固体二次電池は、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスとイオン伝導性ガラスを混合することで、高い比重、高い放電容量、高いエネルギー密度を実現できることが明らかになった。これは、第一無機固体電解質が第二無機固体電解質と電極活物質及び導電助剤との橋渡しをすることで、全固体二次電池の性能が向上したものと推察される。また、リチウムイオン伝導性セラミックスに、リチウムイオン伝導性の無いガラスを添加しても、比重、エネルギー密度は向上するが、本実施例よりも低いことが明らかになった。これは、実施例1でも示したように、リチウムイオン伝導性が向上しないことで、界面抵抗を低減できないためであると推察される。

30

【0133】

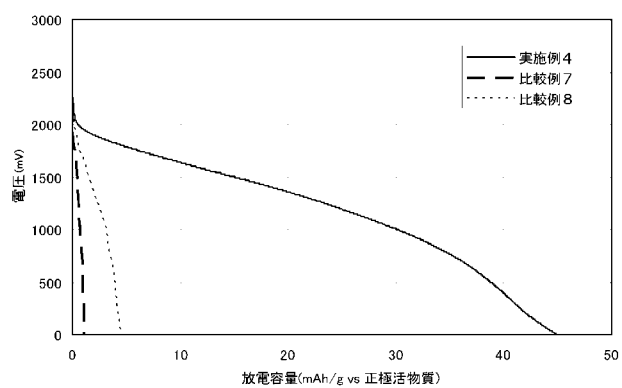
また、図3に本発明の実施例4と比較例7のSEM像を示す。ここから、本発明の実施例4の全固体二次電池では、比較例7の試料に比べて緻密化が進んでいることが明らかになった。

40

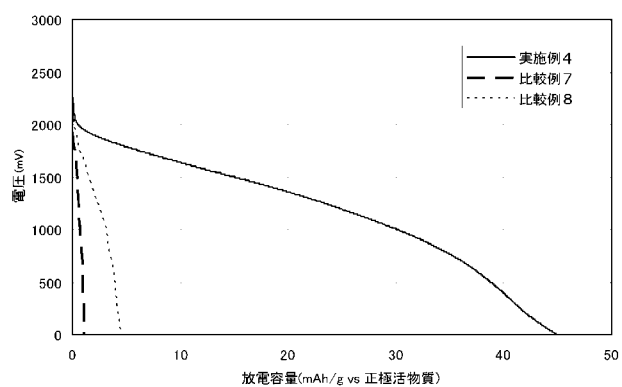
【0134】

以上、本発明の実施の形態を例示の目的で詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に制約されることはない。当業者は本発明の思想及び範囲を逸脱することなく多くの改変を成し得、それらも本発明の範囲内に含まれる。

【 図 1 】

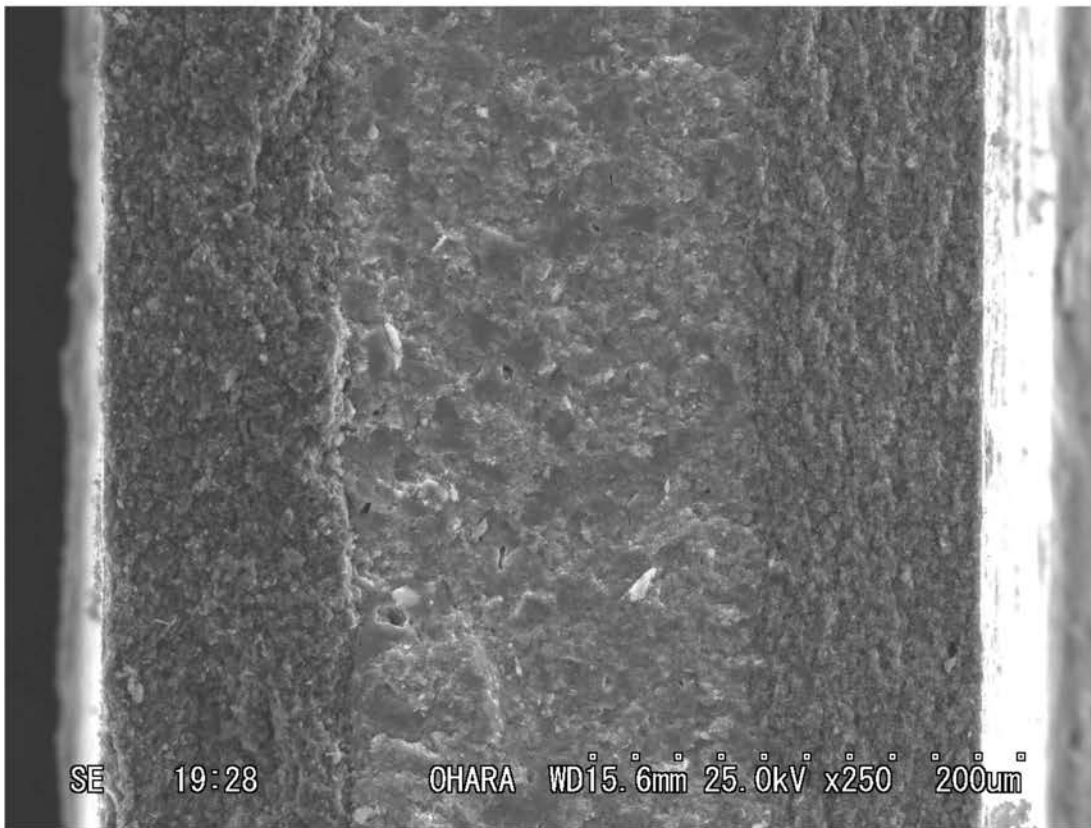


【 図 2 】

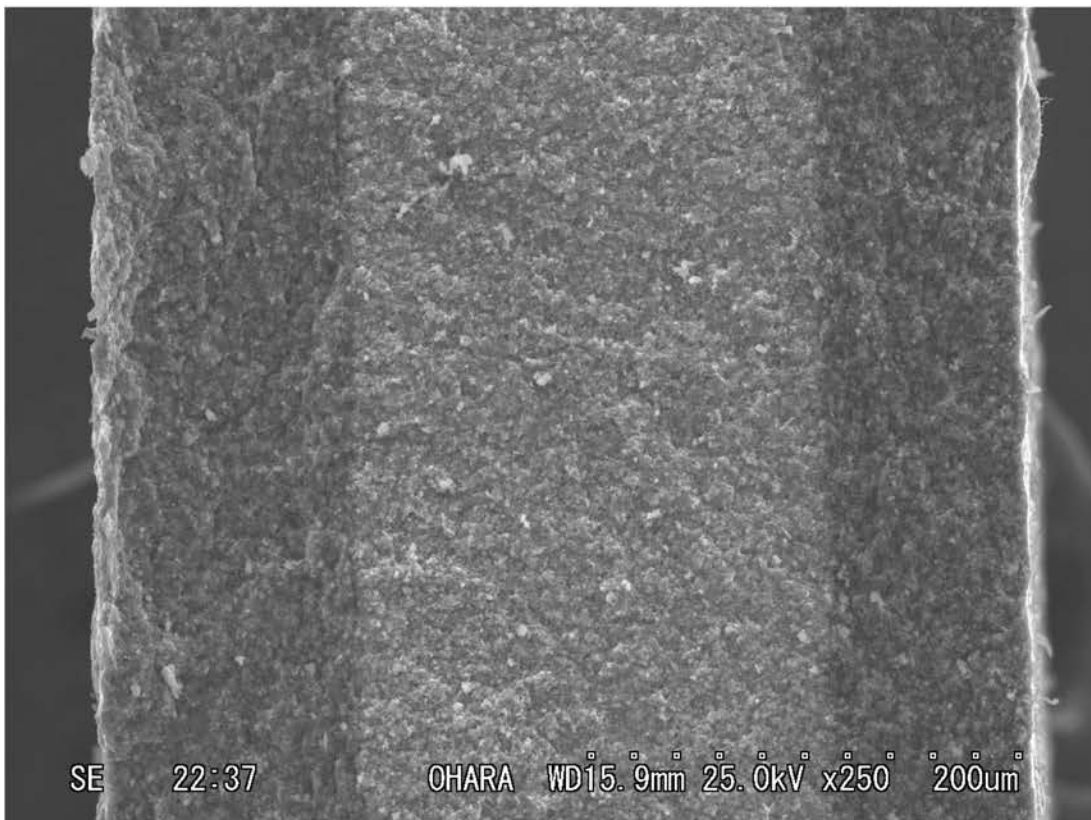


【図 3】

(a) 実施例 4



(b) 比較例 7



フロントページの続き

(51)Int.Cl.				F I				テーマコード (参考)
H O 1 M	4/525	(2010.01)		H O 1 M	4/52	1 O 2		
H O 1 M	4/48	(2010.01)		H O 1 M	4/48	1 O 1		
H O 1 M	4/485	(2010.01)		H O 1 M	4/48	1 O 2		
H O 1 B	1/06	(2006.01)		H O 1 B	1/06	A		

F ターム (参考)

5G301	CA02	CA12	CA13	CA16	CA17	CA19	CA25	CA26	CA28	CD01
	CE02									
5H029	AJ02	AJ03	AJ12	AK03	AL02	AL03	AM11	CJ02	CJ06	CJ08
	HJ01	HJ02	HJ14							
5H050	AA02	AA08	AA15	BA16	CA07	CA08	CA09	CB02	CB03	GA02
	GA08	GA10	HA01	HA02	HA14					