

(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2007-258148

(P2007-258148A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 10/36	(2006.01)	HO 1 M 10/36	A		5HO29
HO 1 M 4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	A		5HO50
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-312177 (P2006-312177)	(71) 出願人	000004064
(22) 出願日	平成18年11月17日 (2006.11.17)		日本碍子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-48940 (P2006-48940)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成18年2月24日 (2006.2.24)	(71) 出願人	504145342
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		国立大学法人九州大学
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(出願人による申告) 平成18年度、独立行政法人科学技術振興機構「革新技术開発研究事業」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100088616
			弁理士 渡邊 一平
		(72) 発明者	吉田 俊広
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	山本 一博
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

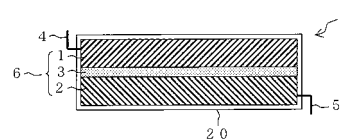
(54) 【発明の名称】 全固体電池

(57) 【要約】

【課題】 高出力であるとともに安全性が高く、低コストで製造可能な全固体電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質を含有する正極1、負極活物質を含有する負極2、及び固体電解質を含有する固体電解質層3を有する内部電極体6を備えた全固体電池8である。正極活物質、負極活物質、及び固体電解質が、いずれもリン酸化合物であるとともに、内部電極体6が、正極1、負極2、及び固体電解質層3が焼成されることで一体化されたものであり、かつ、内部電極体6に水分が含有されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、及び固体電解質を含有する固体電解質層を有する内部電極体を備えた全固体電池であって、

前記正極活物質、前記負極活物質、及び前記固体電解質が、いずれもリン酸化合物であるとともに、

前記内部電極体が、前記正極、前記負極、及び前記固体電解質層が焼成されることで一体化されたものであり、かつ、

前記内部電極体に水分が含有されている全固体電池。

【請求項 2】

前記内部電極体に含有されている前記水分の割合が、0.3～10質量%である請求項1に記載の全固体電池。

【請求項 3】

電池ケースを更に備え、

前記内部電極体が、湿潤雰囲気下に放置された後、及び／又は湿潤雰囲気下で、前記電池ケースに収容されて得られる請求項1又は2に記載の全固体電池。

【請求項 4】

電池ケースを更に備え、

前記内部電極体及び／又は前記電池ケースに水が添加された後、前記内部電極体が前記電池ケースに収容されて得られる請求項1～3のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 5】

前記内部電極体及び／又は前記電池ケースに添加される前記水の量が、

前記内部電極体の100質量部に対して、0.3～5質量部である請求項4に記載の全固体電池。

【請求項 6】

前記正極活物質、前記負極活物質、及び前記固体電解質が、NASICON構造を有するカチオン導電体である請求項1～5のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 7】

前記正極活物質、前記負極活物質、及び前記固体電解質のカチオンが、いずれもリチウムカチオンである請求項1～6のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 8】

前記固体電解質が、前記正極及び／又は前記負極に含有されている請求項1～7のいずれか一項に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高出力であるとともに安全性が高く、低コストで製造可能な全固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池においては、イオンを移動させる媒体として、有機溶媒等の液体の電解質（電解液）が従来使用されている。このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏液等の問題を生ずる可能性がある。

【0003】

このような問題を解消すべく、液体の電解質に代えて固体電解質を使用するとともに、その他の要素の全てを固体で構成した全固体電池の開発が進められている。かかる全固体電池は、電解質が固体であるために、発火等を誘引する漏液の心配がなく、また、腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難いものである。なかでも、全固体リチウム二次電池

10

20

30

40

50

は、容易に高エネルギー密度とすることが可能な二次電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0004】

関連する従来技術として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等のリチウムイオン伝導性電解質を固体電解質として用いたリチウム二次電池が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

しかしながら、固体電解質を電解質として用いた全固体電池は、液状の電解質を用いた電池に比して一般に出力が低く、大電流を取り出すことが困難であった。また、全固体電池は、充放電におけるレート特性やサイクル特性が低く、液状の電解質を用いた電池に比して電池寿命が短いという問題があった。 10

【0006】

このような問題を解消し、大電流の取り出しや充放電サイクル特性の向上を図った、固体電解質と同じ材料からなる無機酸化物を電極活物質の粒子間に介在させた固体電解質電池が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

しかしながら、特許文献2において開示された固体電解質電池であっても、出力特性等に関しては未だ改善の余地がある。従って、更に高出力の全固体電池を開発することが、産業界から要請されている。

【0008】

【特許文献1】特開平5-205741号公報

【特許文献2】特開2000-311710号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、高出力であるとともに安全性が高く、低コストで製造可能な全固体電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、含水分雰囲気下で組み立てを行った場合に、充放電特性が著しく向上した高出力の電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明によれば、以下に示す全固体電池が提供される。

【0012】

〔1〕正極活物質を含有する正極、負極活物質を含有する負極、及び固体電解質を含有する固体電解質層を有する内部電極体を備えた全固体電池であって、前記正極活物質、前記負極活物質、及び前記固体電解質が、いずれもリン酸化合物であるとともに、前記内部電極体が、前記正極、前記負極、及び前記固体電解質層が焼成されることで一体化されたものであり、かつ、前記内部電極体に水分が含有されている全固体電池。 40

【0013】

〔2〕前記内部電極体に含有されている前記水分の割合が、0.3～10質量%である前記〔1〕に記載の全固体電池。

【0014】

〔3〕電池ケースを更に備え、前記内部電極体が、湿潤雰囲気下に放置された後、及び／又は湿潤雰囲気下で、前記電池ケースに収容されて得られる前記〔1〕又は〔2〕に記載の全固体電池。

【0015】

〔4〕電池ケースを更に備え、前記内部電極体及び／又は前記電池ケースに水が添加さ 50

れた後、前記内部電極体が前記電池ケースに収容されて得られる前記〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の全固体電池。

【００１６】

〔５〕前記内部電極体及び／又は前記電池ケースに添加される前記水の量が、前記内部電極体の１００質量部に対して、０．３～５質量部である前記〔４〕に記載の全固体電池。

【００１７】

〔６〕前記正極活物質、前記負極活物質、及び前記固体電解質が、ＮＡＳＩＣＯＮ構造を有するカチオン導電体である前記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の全固体電池。

【００１８】

〔７〕前記正極活物質、前記負極活物質、及び前記固体電解質のカチオンが、いずれもリチウムカチオンである前記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の全固体電池。

【００１９】

〔８〕前記固体電解質が、前記正極及び／又は前記負極に含有されている前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の全固体電池。

【発明の効果】

【００２０】

本発明の全固体電池は、高出力であるとともに安全性が高く、低コストで製造可能であるといった効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

【００２２】

図１は、本発明の全固体電池の一実施形態の構成を説明する部分模式図である。図１に示すように、本実施形態の全固体電池８は、正極１、負極２、及びこれらの間に配置される固体電解質層３を有する内部電極体６を備えている。なお、正極１には、正極集電体４が電氣的に接続されている。また、負極２には、負極集電体５が電氣的に接続されている。

【００２３】

正極１は、正極活物質を含有する部分であり、その形状は、好ましくは厚み５～５００μm、更に好ましくは２０～２００μmの薄膜状である。この正極１に含まれる正極活物質は、リン酸化合物である。即ち、本発明の全固体電池に用いられる正極活物質は、ポリアニオンとして「 PO_4 」を含むリン酸化合物であればよい。正極活物質の具体例としては、下記一般式（１）で表されるリン酸化合物を挙げることができる。



【００２４】

前記一般式（１）中、 M は H 、 Li 、 Na 、 Mg 、 Al 、 K 、又は Ca である。なかでも、 M は Li 、 Na 、 Mg であることが好ましい。また、前記一般式（１）中、 $a = 0 \sim 5$ 、 $b = 1 \sim 2$ 、及び $c = 1 \sim 3$ である。

【００２５】

前記一般式（１）中、 N^1 は、遷移金属、 Al 、及び Cu からなる群より選択される少なくとも一種である。なかでも、 N^1 は Fe 、 Co 、 V 、 Cu であることが好ましい。正極活物質のより好適な具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiCuPO_4 等を挙げることができる。

【００２６】

負極２は、負極活物質を含有する部分であり、その形状は、好ましくは厚み５～５００μm、更に好ましくは２０～２００μmの薄膜状である。この負極２に含まれる負極活物

10

20

30

40

50

質は、正極活物質と同じくリン酸化合物である。即ち、本発明の全固体電池に用いられる負極活物質は、ポリアニオンとして「 PO_4 」を含むリン酸化合物であればよい。負極活物質の具体例としては、下記一般式(2)で表されるリン酸化合物を挙げることができる。



【0027】

前記一般式(2)中、MはH、Li、Na、Mg、Al、K、又はCaである。なかでも、MはLi、Na、Mgであることが好ましい。また、前記一般式(2)中、 $d = 0 \sim 5$ 、 $e = 1 \sim 2$ 、及び $f = 1 \sim 3$ である。

【0028】

前記一般式(2)中、 N^2 は、遷移金属、Al、及びCuからなる群より選択される少なくとも一種である。なかでも、 N^2 は、Co、Cu、Vであることが好ましい。負極活物質のより好適な具体例としては、 LiCoPO_4 、 LiCuPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。

【0029】

固体電解質層3は、固体電解質を含有する部分である。この固体電解質層3は層状(薄膜状)に形成されており、通常、正極1と負極2を隔てるように配置されている。固体電解質層3の厚みは、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0030】

本実施形態の全固体電池の固体電解質層3に含まれる固体電解質は、正極活物質、及び負極活物質と同じくリン酸化合物である。即ち、本発明の全固体電池に用いられる固体電解質は、ポリアニオンとして「 PO_4 」を含むリン酸化合物であればよい。固体電解質の具体例としては、下記一般式(3)で表されるリン酸化合物を挙げることができる。



【0031】

前記一般式(3)中、MはH、Li、Na、Mg、Al、K、又はCaである。なかでも、MはLi、Na、Mgであることが好ましい。また、前記一般式(3)中、 $g = 0 \sim 5$ 、 $h = 1 \sim 2$ 、及び $i = 1 \sim 3$ である。

【0032】

前記一般式(3)中、 N^3 は、Ti、Ge、Hf、Zr、Al、Cr、Ga、Fe、Sc、及びInからなる群より選択される少なくとも一種である。なかでも、 N^3 は、Ti、Ge、Alであることが好ましい。固体電解質のより好適な具体例としては、 $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等のNASICON(Na Super Ionic Conductor)構造を有するカチオン伝導体を挙げることができる。

【0033】

本発明の全固体電池においては、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質が、いずれもリン酸化合物である。このように、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質のそれぞれを構成するポリアニオンを「 PO_4 」で共通化することにより、更に高出力であるとともに、長寿命な電池とすることができる。これは、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質のポリアニオンを同一とすることにより、正極、負極、及び固体電解質層の相互のイオン伝導性が向上し、大電流の取り出しや充放電サイクル特性が向上するためであると推察される。なお、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質の骨格構造が、それぞれ、「 PO_4 」を各々の共有の頂点とする頂点共有骨格構造であることが、更に高出力であるとともに、充放電サイクル特性に優れ、長寿命な電池とすることができるために好ましい。

【0034】

前記一般式(1)～(3)中のMは、それぞれの物質で、相互に同一の元素であっても、異なる元素であってもよい。但し、前記一般式(1)～(3)中のMが、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質相互に同一であることが好ましく、いずれもLi(即ち、リ

10

20

30

40

50

チウムカチオン)であることが更に好ましい。このように、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質のそれぞれを構成する特定の元素(M)を共通化することにより、更に高出力であるとともに、長寿命な電池とすることができる。これは、前記一般式(1)～(3)中のMを、物質相互で同一とすることにより、正極、負極、及び固体電解質層の相互のイオン伝導性が向上し、大電流の取り出しや充放電サイクル特性が向上するためであると推察される。更に、正極活物質、負極活物質、及び固体電解質が、N A S I C O N構造を有するカチオン伝導体で統一されていることが好ましい。

【0035】

また、本発明の全固体電池は、その全ての構成要素が固体、好ましくはセラミックス材料である。従って、漏液や腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難く、安全性の高い電池である。更に、全ての構成要素を固体、好ましくはセラミックス材料としたために、簡易なプロセスによって作製可能であり、低コストで製造することができる。

【0036】

本発明の全固体電池の内部電極体には、適当量の水分が含有されている。内部電極体に水分が含有されている状態の本発明の全固体電池は、その製造過程において水分の混入が排除され、水分が含有されない状態の従来の全固体電池に比して充電容量及び放電容量が大きく、高出力な電池である。ここで、内部電極体において水分が含有される箇所については特に限定されず、正極、負極、若しくは固体電解質層、又はこれらの複数箇所であってもよい。なお、内部電極体に水分を含有させる方法については後述する。

【0037】

内部電極体に含有される水分の割合(水分含有率)は、内部電極体(正極、負極、及び固体電解質層)を100質量%とした場合に、0.3～10質量%であることが好ましく、0.5～6質量%であることが更に好ましく、1～4質量%であることが特に好ましい。内部電極体の水分含有率をこの範囲内とすると、充電容量及び放電容量がより大きく、より高出力な電池とすることができる。内部電極体の水分含有率が0.3質量%未満であると、水分が含有されることによる効果が発揮され難い傾向にある。一方、10質量%超であると、かえって充電容量及び放電容量が低下する場合がある。

【0038】

図2は、本発明の全固体電池の他の実施形態の構成を説明する部分模式図である。図2において、正極11は、多数の粒子状の正極活物質31が凝集することによって構成されており、正極集電体14が電氣的に接続されている。また、負極12は、多数の粒子状の負極活物質32が凝集することによって構成されており、負極集電体15が電氣的に接続されている。更に、固体電解質層13は、多数の粒子状の固体電解質33が凝集することによって構成されている。なお、図2中、符号16は内部電極体を示し、符号20は、この内部電極体16を収納する電池ケースを示す。

【0039】

本実施形態の全固体電池9においては、正極11及び負極12に固体電解質33が含有されている。このように、正極11及び負極12に固体電解質33が含有されていると、更に高出力であるとともに長寿命化することができるために好ましい。これは、正極11、負極12、及び固体電解質層13の相互のイオン伝導性が、更に向上するためであると推察される。より具体的には、粒子状の多数の固体電解質33が、それぞれの電極を構成する粒子状の活物質(正極活物質31、負極活物質32)の粒界において三次元的に接続した状態でそれぞれの電極に含有されていることが好ましい。

【0040】

なお、固体電解質33は、正極11と負極12のいずれか一方にのみ含有されていてもよいが、正極11と負極12の両方に含有されていると、より高出力であるとともに長寿命化することが可能となるために好ましい。

【0041】

図3は、本発明の全固体電池の更に他の実施形態の構成を説明する部分模式図である。図3に示す実施形態の全固体電池10は、複数の正極21a、21b、及び複数の負極2

2 a, 2 2 bを備えるとともに、これらが固体電解質層 2 3を介在させた状態で積層された積層構造を有するものである。ここで、正極 2 1 a, 2 1 bには、それぞれ正極集電体 2 4が電氣的に接続されている。また、負極 2 2 a, 2 2 bには、それぞれ負極集電体 2 5が電氣的に接続されている。このように、複数の正極 2 1 a, 2 1 b、及び複数の負極 2 2 a, 2 2 bを備えた積層構造とすることも可能である。なお、図 3 中、符号 2 6は内部電極体を示し、符号 2 0は、この内部電極体 2 6を収納する電池ケースを示す。

【0042】

次に、本発明の全固体電池を製造する方法について、一例を挙げつつ説明する。固体電解質、正極活物質、及び負極活物質は、それぞれ所望とする組成となるように原材料の粉末を混合し、所定の条件下で焼成を行う固相合成法により調製することができる。

10

【0043】

固体電解質層 3（図 1 参照）は、調製した固体電解質の粉末を、例えば金型等に充填して加圧するプレス法によって層状の成形体とした後、所定条件下で焼成することによって製造することができる。

【0044】

調製した正極活物質の粉末に対して、ポリビニルアルコール等のバインダーを混合して混合物を得る。なお、この混合物には、必要に応じて固体電解質を適当量添加してもよい。次に、得られた混合物にトルエン等の有機溶剤を添加して正極スラリー（ペースト）を調製する。なお、正極スラリーには、アセチレンブラック、Ni 粉、Au 粉等の導電体を含有させてもよい。なお、負極活物質についても正極活物質の場合と同様の操作を行うことによって、負極スラリーを調製することができる。調製した正極スラリー及び負極スラリーのそれぞれを、固体電解質層 3 の両面上に、例えばスクリーン印刷等の手法によって膜状に積層した後、所定条件下で焼成すれば、正極 1、負極 2、及び固体電解質層 3 が焼成一体化された内部電極体 6（図 1 参照）を得ることができる。

20

【0045】

一方、固体電解質層 3 の両面上に、正極活物質を含む粉末、及び負極活物質を含む粉末をそれぞれ載置するとともにプレスして積層して積層体を得、得られたこの積層体を所定条件下で焼成すること等によっても、正極 1、負極 2、及び固体電解質層 3 が焼成一体化された内部電極体 6（図 1 参照）を得ることができる。

【0046】

30

図 1 に示すように、内部電極体 6 の正極 1 及び負極 2 に対して、正極集電体 4 及び負極集電体 5 をそれぞれ配設する。正極集電体 4 及び負極集電体 5 を構成する材料としては、例えば、白金（Pt）、白金（Pt）／パラジウム（Pd）、金（Au）、銀（Ag）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、SUS、ITO（インジウム－錫酸化膜）等を挙げることができる。正極集電体 4、及び負極集電体 5 は、例えば、スパッタリング法、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、イオンビームにより蒸着源を加熱して蒸着させるイオンビーム蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、金属薄や金属板を設置する等の方法によって、正極 1 及び負極 2 に配設することができる。

【0047】

40

通常的全固体電池は、作製した内部電極体を適当な条件下で乾燥し、乾燥済みの内部電極体を電池ケース内に収納することによって組み立てられることが一般的である。しかしながら、本発明の全固体電池は、その構成要素である内部電極体に水分が含有されているものである。このため、例えば、上述のようにして作製した内部電極体について、例えば何らの乾燥処理を行うことなく、正極集電体と負極集電体の絶縁を確保しつつ電池ケース内に収納すれば、内部電極体に適当量の水分が含有された状態の本発明の全固体電池を得ることができる。なお、内部電極体に適当量の水分が含有された状態の本発明の全固体電池を得るには、例えば、以下の操作（1）～（4）のいずれかにより内部電極体を電池ケース内に収納することが好ましい。以降、それぞれの操作について説明する。

【0048】

50

操作（１）：内部電極体を湿潤雰囲気下に放置した後、電池ケース内に収納する。内部電極体を放置する湿潤雰囲気は、 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、及び相対湿度 $90\sim 100\text{RH}\%$ とすることが好ましく、 $25\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、及び相対湿度 $95\sim 98\text{RH}\%$ とすることが更に好ましい。なお、内部電極体を放置する湿潤雰囲気下に放置する時間は、 $1\sim 24$ 時間とすることが好ましく、 $3\sim 16$ 時間とすることが更に好ましい。

【００４９】

操作（２）：大気雰囲気下で内部電極体を電池ケース内に収納する。内部電極体を電池ケース内に収納する雰囲気は、 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、及び相対湿度 $50\sim 100\text{RH}\%$ とすることが好ましく、 $25\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、及び相対湿度 $70\sim 98\text{RH}\%$ とすることが更に好ましい。

10

【００５０】

操作（３）：内部電極体に水を添加し、電池ケース内に収納する。内部電極体に添加する水の量は、内部電極体の 100 質量部に対して、 $0.3\sim 5$ 質量部とすることが好ましく、 $0.5\sim 3$ 質量部とすることが更に好ましく、 $1\sim 2$ 質量部とすることが特に好ましい。

【００５１】

操作（４）：電池ケースに水を添加し、電池ケース内に収納する。電池ケースに添加する水の量は、内部電極体の 100 質量部に対して、 $0.3\sim 5$ 質量部とすることが好ましく、 $0.5\sim 3$ 質量部とすることが更に好ましく、 $1\sim 2$ 質量部とすることが特に好ましい。

20

【００５２】

本発明の全固体電池を製造するには、前述の操作（１）～（４）の少なくともいずれかにより内部電極体を電池ケース内に収納することが好ましく、これらの操作の二種以上を組み合わせで行うことも好ましい。なお、内部電極体に含有させる水分の量を正確に制御し得るといった観点からは、操作（３）及び／又は（４）によって内部電極体を電池ケース内に収納することが更に好ましい。

【実施例】

【００５３】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【００５４】

（実施例１）

Li_2CO_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末を化学量論組成で混合し、大気中、 900°C で焼成する固相合成法により、固体電解質「 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 」（LAGP）の粉末を得た。また、 Li_2CO_3 、 V_2O_3 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末を化学量論組成で混合し、 Ar 気流中、 930°C で焼成する固相合成法により、正極（負極）活物質「 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 」（LVP）の粉末を得た。図４は、得られたLAGP粉末及びLVP粉末のX線回折測定（XRD）の結果を示すチャートである。図４中、下段（a）はLAGP粉末の測定結果、上段（b）はLVP粉末の測定結果である。図４に示すように、LAGP及びLVPで帰属（但し、LVPについては、同じナシコン構造の $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ で帰属）されるピークがそれぞれのチャートで観察され、いずれの場合にも顕著な異相は観察されなかった。

40

【００５５】

LAGP粉末を金型プレス成形した後、大気中、 900°C にて焼成することにより、直径約 $\phi 14\text{mm}$ 、厚み約 1mm のLAGP焼成体を得た。得られたLAGP焼成体の密度は約 $3\text{g}/\text{cm}^3$ であり、理論密度の約 87% であった。また、LVP粉末にアセチレンブラックを 25 質量%となるように混合して電極ペーストを調製した。LAGP焼成体の両面上に、調製した電極ペーストを、 $\phi 12\text{mm}$ のサイズでスクリーン印刷した後、 Ar 気流中、 700°C で焼き付けることで、電極層（正極層、負極層）及び固体電解質層が焼

50

成一体化された積層焼成体（内部電極体）を得た。得られた内部電極体の質量は約 0.45 g であり、体積は約 0.13 cc (0.13 ml) であった。また、形成された電極層（正極層、負極層）の厚みは、それぞれ約 20 μm であった。図 5 は、形成された電極層（LVP 電極層）の X 線回折測定（XRD）の結果を示すチャートである。図 5 に示すように、LAGP 及び LVP で帰属（但し、LVP については、同じナシコン構造の $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ で帰属）されるピークが観察され、顕著な異相は観察されなかった。

【0056】

内部電極体を、25℃、相対湿度 98 RH% の湿潤雰囲気下で一晩（15 時間）放置した後、大気雰囲気下で CR2032 型のコイン電池に組み込み、全固体電池（実施例 1）を作製した。なお、CR2032 型のコイン電池に組み込む直前段階における、内部電極体の水分含有率は、約 2 質量% であった。

【0057】

（実施例 2）

集電層が形成された内部電極体の二つの電極層（LVP 電極層）に対して、5 μl の超純水をそれぞれ滴下した後、大気雰囲気下で CR2032 型のコイン電池に組み込んだこと以外は、前述の実施例 1 の場合と同様にして全固体電池（実施例 2）を作製した。なお、CR2032 型のコイン電池に組み込む直前段階における、内部電極体の水分含有率は、内部電極体 100 質量部に対して約 1.3 質量部であった。

【0058】

（比較例 1）

集電層が形成された内部電極体を 130℃、2 時間真空乾燥した後、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で CR2032 型のコイン電池に組み込んだこと以外は、前述の実施例 1 の場合と同様にして全固体電池（比較例 1）を作製した。なお、CR2032 型のコイン電池に組み込む直前段階における、内部電極体の水分含有率は、約 0.01 質量% であった。

【0059】

〔充放電サイクル試験〕：

それぞれの全固体電池について、初回放電容量 (mAh/g) を測定した。測定結果を表 1 に示す。なお、初回放電容量の単位「 mAh/g 」における「g」は、正極の質量を示す。また、それぞれの全固体電池について、室温（25℃）の条件下、表 1 に示す充放電電流 ($\mu\text{A/cm}^2$)、及び充電－放電電位（電圧）で 10 サイクルの充放電を行った。比較例 1、実施例 1、及び実施例 2 の全固体電池のそれぞれの充放電サイクル曲線を、図 6～8 に示す。

【0060】

【表 1】

	測定温度 (°C)	充放電電流 (A/cm^2)	放電－充電電位 (V)	初回放電容量 (mAh/g)
比較例 1	25	0.9	0.1-3.0	0.0004
実施例 1	25	90	0.1-2.7	101
実施例 2	25	90	0.1-2.7	121

【0061】

（考察）

表 1 及び図 6～8 に示す結果から、実施例 1 及び実施例 2 の全固体電池は、比較例 1 の全固体電池に比して初回放電容量の値が大きく、高出力の電池であることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0062】

10

20

30

40

50

本発明の全固体電池は、ポータブル機器用電池、ＩＣカード内蔵用電池、インプラント医療器具用電池、基板表面実装用電池、太陽電池をはじめとする他の電池と組み合わせて用いられる電池（ハイブリッド電源用電池）等として好適である。

【図面の簡単な説明】

【００６３】

【図１】本発明の全固体電池の一実施形態の構成を説明する部分模式図である。

【図２】本発明の全固体電池の他の実施形態の構成を説明する部分模式図である。

【図３】本発明の全固体電池の更に他の実施形態の構成を説明する部分模式図である。

【図４】ＬＡＧＰ粉末及びＬＶＰ粉末のＸ線回折測定（ＸＲＤ）の結果を示すチャートである。

【図５】電極層（ＬＶＰ電極層）のＸ線回折測定（ＸＲＤ）の結果を示すチャートである。

【図６】比較例１の全固体電池の充放電サイクル曲線を示すグラフである。

【図７】実施例１の全固体電池の充放電サイクル曲線を示すグラフである。

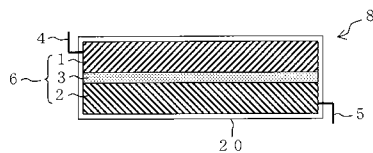
【図８】実施例２の全固体電池の充放電サイクル曲線を示すグラフである。

【符号の説明】

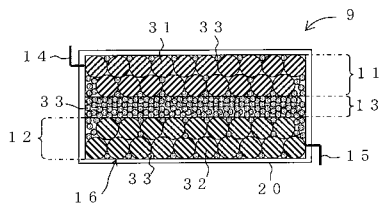
【００６４】

１，１１，２１ａ，２１ｂ：正極、２，１２，２２ａ，２２ｂ：負極、３，１３，２３：固体電解質層、４，１４，２４：正極集電体、５，１５，２５：負極集電体、６，１６，２６：内部電極体、８，９，１０：全固体電池、２０：電池ケース、３１：正極活物質、３２：負極活物質、３３：固体電解質

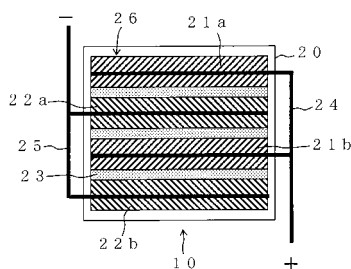
【図１】



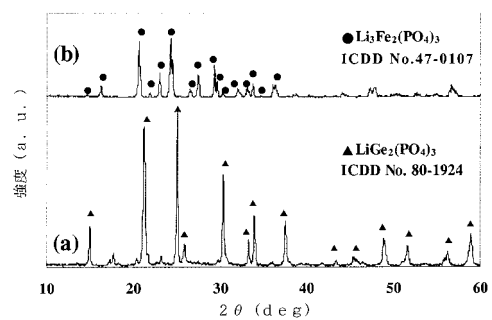
【図２】



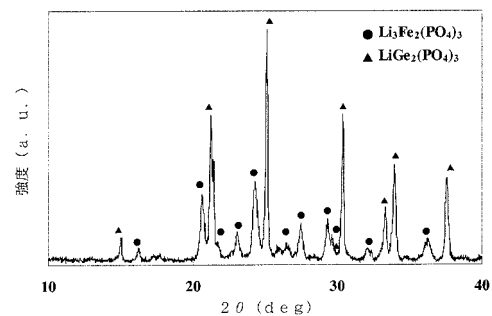
【図３】



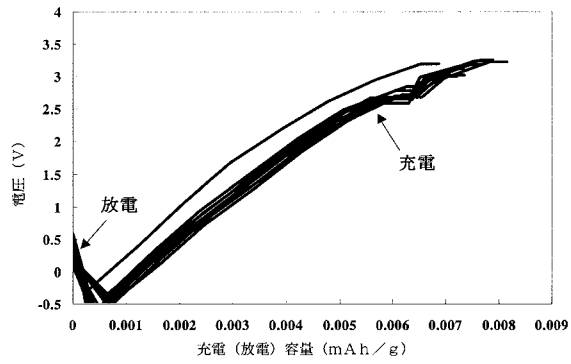
【図４】



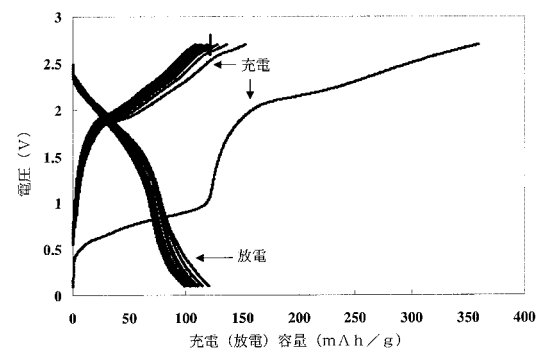
【図５】



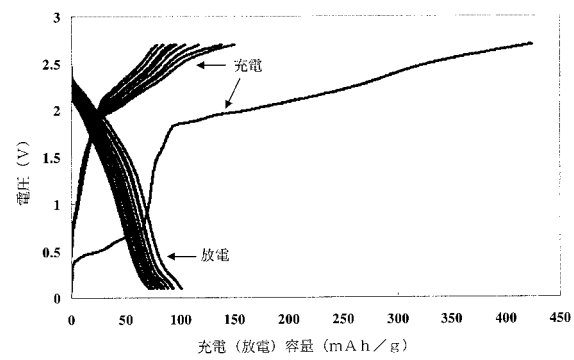
【図 6】



【図 8】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 勝川 裕幸

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 岡田 重人

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL03 AM12 BJ04 BJ12 CJ28 DJ17 HJ01

5H050 AA15 BA15 CB03 FA19 GA27 HA01