

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111555 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054436

(22) 国際出願日: 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2010-051700 2010 年 3 月 9 日(09.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 剛司 (HAYASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 尾内 倍太 (OUCHI, Masutaka) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 西田 邦雄 (NISHIDA, Kunio) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1

号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 吉岡 充 (YOSHIOKA, Makoto) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 甲田 一幸 (KODA, Kazuyuki); 〒5810038 大阪府八尾市若林町 1 丁目 8 4 番地の 2 八尾南ガーデンテラス 2 〇 8 - B 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

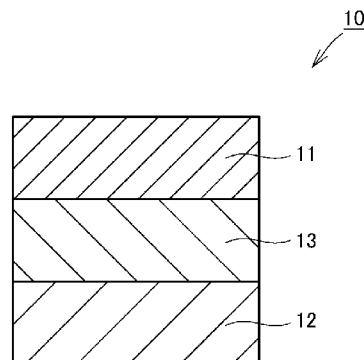
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 全固体二次電池およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an all-solid secondary cell that is configured using a nasicon compound in a solid electrolyte, and using a lithium-containing manganese oxide in a cathode active material. In the all-solid secondary cell (10), which is provided with a cathode layer (11) and a solid electrolyte layer (13), the cathode active material that configures the abovementioned cathode layer (11) contains a compound represented by the general formula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ (in the formula: $1 \leq x \leq 1.33$; $0 \leq y \leq 0.5$; $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$; and M is at least one element selected from the group consisting of Ni, Co, Al, and Cr), and the solid electrolyte that configures the abovementioned solid electrolyte layer (13) contains a compound represented by the general formula $\text{Li}_{1+w}\text{Al}_w\text{Ge}_{2-w}(\text{PO}_4)_3$ (in the formula, $0 \leq w \leq 1$).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/111555 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

固体電解質にナシコン型の化合物を用い、正極活物質にリチウム含有マンガン酸化物を用いて構成された全固体二次電池を提供する。全固体二次電池 (10) は、正極層 (11) と固体電解質層 (13) とを備えた全固体二次電池であって、上記の正極層 (11) を構成する正極活物質が一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ (式中、 x は $1 \leq x \leq 1.33$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、 M は、 Ni 、 Co 、 Al および Cr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である) で表わされる化合物を含み、上記の固体電解質層 (13) を構成する固体電解質が一般式 $\text{Li}_{1-w}\text{Al}_w\text{Ge}_{2-w}(\text{PO}_4)_3$ (式中、 w は $0 \leq w \leq 1$ を満たす) で表わされる化合物を含む。

明 細 書

発明の名称： 全固体二次電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一般的には全固体二次電池およびその製造方法に関し、特定の
には、ナシコン（N A S I C O N）構造（以下、ナシコン型という）を有す
る電極活物質およびその電極活物質を含む正極を備えた全固体二次電池に関
する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、携帯用パーソナルコンピュータなどの携帯用電子機器の
電源として電池、特に二次電池が用いられている。二次電池の中でも、エネ
ルギー密度が高く、充放電可能なリチウムイオン二次電池が用いられている
。

[0003] このようリチウムイオン二次電池においては、イオンを移動させるため
の媒体として有機溶媒などの電解質（電解液）が従来から使用されている。

[0004] しかし、上記の構成のリチウムイオン二次電池では、電解液が漏出する
という危険性がある。また、電解液に用いられる有機溶媒などは可燃性物質で
ある。このため、電池の安全性をさらに高めることが求められている。

[0005] そこで、リチウムイオン二次電池の安全性を高めるための一つの対策は、
電解質として、有機溶媒系電解液に代えて、固体電解質を用いることが提案
されている。特にナシコン型の化合物は、リチウムイオンを高速で伝導する
ことができるイオン伝導体であるので、このような化合物を固体電解質に用
いた全固体二次電池の開発が進められている。

[0006] たとえば、特開 2 0 0 7 - 5 2 7 9 号公報（以下、特許文献 1 という）に
は、不燃性の固体電解質を用いてすべての構成要素を固体で構成した全固体
リチウム二次電池が提案されている。この全固体リチウム二次電池の実施例
として、固体電解質に、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （式中、 M^{III} は、
Al、Y、Ga、In および La からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の

金属イオンであり、 X は $0 \leq X \leq 0.6$ を満たす)で表わされ、ナシコン型の化合物の一例である $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ または $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を用い、正極活物質に、一般式 LiMPO_4 (式中、 M は、 Mn 、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選ばれた少なくとも1種である)で表わされる化合物の一例である LiCoPO_4 または LiMnPO_4 を用い、負極として金属リチウムを用いた電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-5279号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載されているように、固体電解質に上記のナシコン型の化合物を用い、正極活物質に、リチウム含有マンガン酸化物の一例である LiMn_2O_4 を用いて構成される電池は、放電することができない。これは、電池の製造工程で行われる熱処理により、固体電解質と正極活物質との界面に不純物層が生成されてしまうためである。

[0009] 正極活物質にリチウム含有マンガン酸化物を用いて構成される全固体二次電池では、高電位を得ることができるとともに、製造コストを低下させることができるという利点がある。この利点を活かすために、固体電解質にナシコン型の化合物を用い、正極活物質にリチウム含有マンガン酸化物を用いて構成される全固体二次電池が求められている。

[0010] そこで、本発明の目的は、固体電解質にナシコン型の化合物を用い、正極活物質にリチウム含有マンガン酸化物を用いて構成された全固体二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に従った全固体二次電池は、正極層と固体電解質層とを備えた全固体二次電池であって、上記の正極層を構成する正極活物質が一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}$

$n_z O_4$ (式中、 x は $1 \leq x \leq 1.33$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、 M は、 Ni 、 Co 、 Al および Cr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である) で表わされる化合物を含み、上記の固体電解質層を構成する固体電解質が一般式 $Li_{1+w}Al_wGe_{2-w}(PO_4)_3$ (式中、 w は $0 \leq w \leq 1$ を満たす) で表わされる化合物を含む。

[0012] 本発明の全固体二次電池において、正極活物質が、 $LiMn_2O_4$ で表わされる化合物を含むことが好ましい。

[0013] 本発明の全固体二次電池において、正極活物質が、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ で表わされる化合物を含むことが好ましい。

[0014] 本発明の全固体二次電池において、正極層と固体電解質層とが焼結接合されていることが好ましい。

[0015] また、本発明の全固体二次電池において、正極活物質が、アルミニウム、イットリウム、ガリウム、インジウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属を含むことが好ましい。

[0016] さらに、本発明の全固体二次電池において、固体電解質が、シリコンを含むことが好ましい。

[0017] 本発明に従った全固体二次電池の製造方法は、以下の工程を備える。

[0018] (A) 正極活物質として一般式 $Li_xM_yMn_zO_4$ (式中、 x は $1 \leq x \leq 1.33$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、 M は、 Ni 、 Co 、 Al および Cr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素である) で表わされる化合物を含む正極層を形成する工程。

[0019] (B) 一般式 $Li_{1+w}Al_wGe_{2-w}(PO_4)_3$ (式中、 w は $0 \leq w \leq 1$ を満たす) で表わされる化合物を含む固体電解質層を形成する工程。

[0020] (C) 正極層と固体電解質層を積層して焼結接合する焼成工程。

[0021] 本発明の全固体二次電池の製造方法では、焼成工程において、正極層と固体電解質層を 500°C 以上 700°C 以下の温度で焼結接合することが好ましい。

発明の効果

[0022] 固体電解質にナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物、正極活物質にスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を用いることによって、充放電可能な全固体二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の実施形態として全固体二次電池の断面構造を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一つの実施形態として全固体二次電池を模式的に示す斜視図である。

[図3]本発明のもう一つの実施形態として全固体二次電池を模式的に示す斜視図である。

[図4]本発明の実施例で作製された全固体二次電池の正極シートのX線回折パターンを示す図である。

[図5]本発明の比較例で作製された全固体二次電池の正極シートのX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 図1に示すように、本発明の全固体二次電池10は、正極層11と固体電解質層13と負極層12とを備える。図2に示すように本発明の一つの実施形態として全固体二次電池10は直方体形状に形成され、矩形の平面を有する複数の平板状層からなる積層体で構成される。また、図3に示すように本発明のもう一つの実施形態として全固体二次電池10は円柱形状に形成され、複数の円板状層からなる積層体で構成される。固体電解質は一般式 $\text{Li}_{1+w}\text{Al}_w\text{Ge}_{2-w}(\text{PO}_4)_3$ (式中、wは $0 \leq w \leq 1$ を満たす) で表わされる化合物、すなわち、ナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物を含む。正極活物質が一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{O}_4$ (式中、xは $1 \leq x \leq 1.33$ 、yは $0 \leq y \leq 0.5$ 、zは $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、Mは、Ni、Co、AlおよびCrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である) で表わされる化合物、すなわち、スピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を含む。正極活物質が上記MとしてNi、Co、AlおよびCrからなる群より選ば

れた少なくとも1種の元素を含むことにより、電池の高電位化が可能となる。特に、正極活物質が上記MとしてNiを含むことにより、電池の高電位化の効果をより高めることができる。スピネル型のリチウム含有マンガン酸化物は、 LiMn_2O_4 または $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ であることが好ましい。正極層11は、上記の固体電解質と正極活物質の混合物から構成される。なお、負極層12は、金属リチウムから形成されてもよく、または、負極活物質として、黒鉛-リチウム化合物、 Li-Al などのリチウム合金、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型のリチウム含有リン酸化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの酸化物などを用いて形成されてもよい。

[0025] このように正極活物質にスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を用いても、本発明では固体電解質にナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物を用いるので、全固体二次電池として充放電可能である。このため、正極活物質にスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を用いることによる高電位と製造コストの低減という利点を得ることができる。

[0026] また、本発明の全固体二次電池にて正極活物質に用いられるスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物は、一般的に全固体二次電池にて固体電解質にナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物を用いた場合に、正極活物質として用いられる LiMnPO_4 などのリン酸化合物に比べて、真密度が大きい。このため、体積エネルギー密度が比較的大きな電池、または、同じエネルギー密度の電池同士で比べた場合、スピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を正極活物質に用いた場合、リン酸化合物を正極活物質に用いた場合よりも、低背で小型の電池を作製することができる。

[0027] さらに、正極活物質にスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を用い、固体電解質にナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物を用いることにより、本発明の全固体二次電池10の一つの実施形態として正極層11と固体電解質層13とが焼結接合されるように構成されても、正極層11と固体電解質層13との界面に不純物層が生成しない。このため、正極層11と固体電解質層13との積層体を一体焼結によって形成することができる。し

たがって、全固体二次電池の製造コストを低減することが可能となる。

[0028] さらにまた、本発明の全固体二次電池の好ましい一つの実施形態では、正極活物質が、アルミニウム、イットリウム、ガリウム、インジウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属を含む。

[0029] このように正極活物質がアルミニウムなどを含むことにより、高温、高電圧で電池を作動させる場合にマンガンが溶出するのを抑制することができる。このようにマンガンの溶出を抑制することによって電池のサイクル劣化を改善することができる。

[0030] 本発明の全固体二次電池の好ましい一つの実施形態では、固体電解質が、シリコンを含む。

[0031] このように固体電解質がシリコンを含むことにより、Pサイトをシリコン（Si）で置換し、電解質におけるリチウムイオンの伝導を向上させることができる。

[0032] 本発明の全固体二次電池の製造方法の一つの実施形態では、まず、正極活物質として一般式 $Li_xM_yMn_zO_4$ （式中、 x は $1 \leq x \leq 1.33$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、 M は、Ni、Co、Al および Cr からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素である）で表わされる化合物を含む正極層を形成する。次に、一般式 $Li_{1-w}Al_wGe_{2-w}(PO_4)_3$ （式中、 w は $0 \leq w \leq 1$ を満たす）で表わされる化合物を含む固体電解質層 13 を形成する。そして、正極層 11 と固体電解質層 13 を積層して焼結接合する。

[0033] このようにして正極層 11 と固体電解質層 13 を一体焼結により形成することができるので、本発明の全固体二次電池 10 を低コストで製造することが可能となる。

[0034] 本発明の全固体二次電池の製造方法の好ましい一つの実施形態では、焼成工程において、正極層 11 と固体電解質層 13 を 500°C 以上 700°C 以下の温度で焼結接合する。

[0035] 正極層 11 と固体電解質層 13 を 500°C 以上 700°C 以下の温度で焼結

することにより、バインダをより容易に除去することができるとともに、過焼結をより効果的に防止することができる。

[0036] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0037] 以下、各種の正極活物質と固体電解質と負極活物質を用いて作製された全固体二次電池の実施例 1～3 と比較例 1～2 について説明する。

[0038] (実施例 1)

まず、全固体二次電池を作製するために、以下のようにして、正極シートと固体電解質シートを作製した。

[0039] <正極シート、固体電解質シートの作製>

バインダとしてポリビニルアルコールを溶媒に溶解させバインダ溶液を作製した。このバインダ溶液と、正極活物質としてスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物の一例であるマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4 ：以下、 LMO という)の結晶粉末とを混合することにより、正極活物質スラリーを作製した。 LMO とポリビニルアルコールの調合比は重量部で 70 : 30 とした。

[0040] 上記のバインダ溶液と、固体電解質としてナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物の一例である $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ (以下、 LAGP という)の粉末とを混合することにより、固体電解質スラリーを作製した。 LAGP とポリビニルアルコールの調合比は重量部で 70 : 30 とした。

[0041] 上記で得られた正極活物質スラリーと固体電解質スラリーとを LMO と LAGP の調合比が重量部で 50 : 50 になるように混合することにより、正極スラリーを作製した。

[0042] 得られた正極スラリーおよび固体電解質スラリーのそれぞれを、ドクターブレード法により $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに成形することにより、正極シートおよび固体電解質シートの成形体 (グリーンシート) を作製した。

[0043] 次に、得られた正極シートの特性を以下のようにして評価した。

[0044] <正極シートの評価>

正極シートを酸素ガス雰囲気下で500℃の温度で2時間焼成することにより、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気下で600℃の温度で2時間焼成することにより、焼結体としての正極シートを作製した。

[0045] X線回折装置(XRD)を用いて1.0°/分のスキャン速度、10°~60°の測角範囲の条件で、焼結体としての正極シートのX線回折パターンを測定した。測定された正極シートのX線回折パターン(正極シート1)を図4に示す。図4には、スピネル型のリチウム含有マンガン酸化物であるマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)のJCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)カード(カード番号:35-0782)のX線回折パターンと、ナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有リン酸化合物である $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ のJCPDSカードのX線回折パターン(カード番号:80-1924)を合わせて示す。

[0046] 図4から、焼結体としての正極シート1のX線回折パターンは、 LiMn_2O_4 および $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ のX線回折パターンとほぼ一致し、焼結体としての正極シート1において、LMOとLAGPとが固相反応にて消失することなく、その骨格を維持できていることを確認した。

[0047] 以上のようにして得られた固体電解質シートと正極シートの成形体を用いて、全固体二次電池を作製した。

[0048] <固体電池の作製>

直径が12mmの円形状にカットされた固体電解質シートの片面上に、直径が12mmの円形状にカットされた正極シートを積層して、80℃の温度で1トンの圧力を加えて熱圧着することにより、成形体としての正極-電解質積層体を作製した。

[0049] この積層体を、酸素ガス雰囲気下で500℃の温度で2時間焼成することにより、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気下で600℃の温度で2時間焼成することにより、正極層と固体電解質層を焼結接合した。このようにして焼結体としての正極-電解質積層体を作製した。

[0050] 焼結体としての正極－電解質積層体を 100°C の温度で乾燥することにより、水分を除去した後、負極としての金属リチウム板の上に、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）ゲル電解質を塗布し、この塗布面に、正極－電解質積層体の電解質側の面が接触するように、焼結体としての正極－電解質積層体と金属リチウム板とを積層し、2032型のコインセルで封止して固体電池を作製した。

[0051] 得られた固体電池の特性を以下のようにして評価した。

[0052] <固体電池の評価>

3. $0 \sim 4.5 \text{ V}$ の電圧範囲で $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で固体電池に定電流定電圧充放電を3サイクル行った結果、充放電が可能であることが確認された。初回の放電容量は 98 mAh/g 、3サイクル目の放電容量は 94 mAh/g であった。

[0053] （実施例2）

まず、全固体二次電池を作製するために、以下のようにして、正極シートと固体電解質シートを作製した。

[0054] <正極シート、固体電解質シートの作製>

バインダとしてポリビニルアルコールを溶媒に溶解させバインダ溶液を作製した。このバインダ溶液と、正極活物質としてスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物の一例である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ （以下、LNMOという）の結晶粉末とを混合することにより、正極活物質スラリーを作製した。LNMOとポリビニルアルコールの調合比は重量部で70：30とした。

[0055] 上記のバインダ溶液と、固体電解質としてナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物の一例であるLAGPの粉末とを混合することにより、固体電解質スラリーを作製した。LAGPとポリビニルアルコールの調合比は重量部で70：30とした。

[0056] 上記で得られた正極活物質スラリーと固体電解質スラリーとをLNMOとLAGPの調合比が重量部で50：50になるように混合することにより、正極スラリーを作製した。

[0057] 得られた正極スラリーおよび固体電解質スラリーのそれぞれを、ドクターブレード法により $50\ \mu\text{m}$ の厚みに成形することにより、正極シートおよび固体電解質シートの成形体（グリーンシート）を作製した。

[0058] 以上のようにして得られた固体電解質シートと正極シートの成形体を用いて、全固体二次電池を作製した。

[0059] <固体電池の作製>

直径が $12\ \text{mm}$ の円形状にカットされた固体電解質シートの片面上に、直径が $12\ \text{mm}$ の円形状にカットされた正極シートを積層して、 80°C の温度で $1\ \text{トン}$ の圧力を加えて熱圧着することにより、成形体としての正極－電解質積層体を作製した。

[0060] この積層体を、酸素ガス雰囲気下で 500°C の温度で $2\ \text{時間}$ 焼成することにより、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気下で 600°C の温度で $2\ \text{時間}$ 焼成することにより、正極層と固体電解質層を焼結接合した。このようにして焼結体としての正極－電解質積層体を作製した。

[0061] 焼結体としての正極－電解質積層体を 100°C の温度で乾燥することにより、水分を除去した後、負極としての金属リチウム板の上に、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）ゲル電解質を塗布し、この塗布面に、正極－電解質積層体の電解質側の面が接触するように、焼結体としての正極－電解質積層体と金属リチウム板とを積層し、 2032 型のコインセルで封止して固体電池を作製した。

[0062] 得られた固体電池の特性を以下のようにして評価した。

[0063] <固体電池の評価>

3. $0\sim5.0\ \text{V}$ の電圧範囲で $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で固体電池に定電流定電圧充放電を $3\ \text{サイクル}$ 行った結果、充放電が可能であることが確認された。初回の放電容量は $130\ \text{mAh/g}$ 、 $3\ \text{サイクル}$ 目の放電容量は $128\ \text{mAh/g}$ であった。正極活物質がニッケル（Ni）を含有するため、高電圧化が可能となり、 $3.0\sim5.0\ \text{V}$ と高い電圧範囲でも充放電が可能であった。

[0064] (実施例 3)

実施例 3 では、実施例 1 で負極として用いた金属リチウム板に代えて、負極活物質にナシコン型のリチウム含有リン酸化合物の一例である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (以下、LVP という) を用いて、実施例 1 の正極シートと同様の方法で負極シートの成形体を作製した。この負極シートの成形体と、実施例 1 で作製された固体電解質シートと正極シートの成形体を用いて、全固体二次電池を作製した。

[0065] <固体電池の作製>

実施例 1 と同様にして、直径が 12 mm の円形状にカットされた固体電解質シートの片面上に、直径が 12 mm の円形状にカットされた正極シートを積層して、80℃の温度で 1 トンの圧力を加えて熱圧着した。さらに、固体電解質シートの反対側の面上に、直径が 12 mm の円形状にカットされた負極シートを積層して、80℃の温度で 1 トンの圧力を加えて熱圧着することにより、成形体としての電池積層体を作製した。

[0066] この積層体を、酸素ガス雰囲気下で 500℃の温度で 2 時間焼成することにより、ポリビニルアルコールの除去を行った後、窒素ガス雰囲気下で 600℃の温度で 2 時間焼成することにより、正極層と固体電解質層と負極層を焼結接合した。このようにして焼結体としての電池積層体を作製した。

[0067] 焼結体としての電池積層体を 100℃の温度で乾燥することにより、水分を除去した後、2032 型のコインセルで封止して固体電池を作製した。

[0068] <固体電池の評価>

0 ~ 2.0 V の電圧範囲で $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で固体電池に定電流定電圧充放電を行った結果、充放電が可能であることが確認された。

[0069] なお、本実施例 1 ~ 3 においては、負極に金属リチウム、または、負極活物質に $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いて作製された固体電池についてのみ評価したが、本発明の効果は、負極活物質として、黒鉛 - リチウム化合物、 $\text{Li}-\text{Al}$ などのリチウム合金、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 以外の $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型のリチウム含有リン酸化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの酸化物などを

用いて、負極層が形成されても達成することができ、負極活物質材料に限定されるものではない。

[0070] (比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 で正極活物質として用いた LMO に代えて、正極活物質に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いて、実施例 1 と同様の方法で正極シートおよび固体電解質シートの成形体を作製した。

[0071] 次に、得られた正極シートの特性を以下のようにして評価した。

[0072] <正極シートの評価>

実施例 1 と同様の方法で、正極シートの X 線回折パターンを測定した。測定された正極シートの X 線回折パターン ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{LAGP}$) を図 5 に示す。図 5 には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の X 線回折パターンと、ナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有リン酸化合物 (LGP: $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$) の X 線回折パターンを合わせて示す。

[0073] 図 5 から、比較例 1 では、焼結体としての正極シートの X 線回折パターンは、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ および $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ の X 線回折パターンと一致せず、焼結体としての正極シートにおいて、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ および $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ とが固相反応して不純物層が生成していると考えられる。

[0074] また、以上のようにして得られた固体電解質シートと正極シートの成形体を用いて、実施例 1 と同様の方法で固体電池を作製した。得られた固体電池の評価を行ったところ、充放電できなかった。これは、正極活物質と、固体電解質である LAGP とが固相反応して不純物層が生成したためであると考えられる。

[0075] (比較例 2)

比較例 1 では、実施例 1 で正極活物質として用いた LMO に代えて、正極活物質にコバルト酸リチウムを用いて、実施例 1 と同様の方法で正極シートおよび固体電解質シートの成形体を作製した。

[0076] また、以上のようにして得られた固体電解質シートと正極シートの成形体を

用いて、実施例 1 と同様の方法で固体電池を作製した。得られた固体電池の評価を行ったところ、充放電できなかった。これは、正極活物質と、固体電解質であるコバルト酸リチウムとが固相反応して不純物層が生成したためであると考えられる。

[0077] なお、上記の実施例で用いられた固体電解質の粉末として、ナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有酸化物の結晶相を含む粉末、または、熱処理によりナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有酸化物の結晶相を析出するガラス粉末を用いてもよい。

[0078] また、上記の実施例においてグリーンシートを成形するためのスラリーに含まれる高分子材料は特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などを用いることができる。

[0079] グリーンシートを成形するためのスラリーは、高分子材料を溶剤に溶解した有機ビヒクルと無機粉末を湿式混合する混合工程を経て作製することができる。スラリー中におけるセラミックス粉末の高い分散性を得るために、混合工程ではメディアを用いて有機ビヒクルとセラミックス粉末を混合することが好ましい。メディアの形状・材質は特に限定されないが、メディアによるセラミックス粉末の粉砕が発生しない程度のせん断力が与えられる条件で行うことが好ましく、粒径が 0.2 ~ 5 mm のジルコニア製の球形メディアなどを用いることができる。具体的には、ボールミル法、ビスコミル法などを用いることができる。

[0080] 上記の混合工程では、メディアを用いない湿式混合方法を用いてもよく、サンドミル法、高圧ホモジナイザー法、ニーダー分散法などを用いることができる。

[0081] グリーンシートを成形するためのスラリーは可塑剤を含んでもよい。可塑剤の種類は特に限定されないが、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニルなどのフタル酸エステルなどを使用してもよい。

[0082] 混合工程を含むスラリー作製工程においては、適宜、溶剤を追加投入し、湿式混合方法に適した粘度に調整することができる。

- [0083] 正極層、負極層、固体電解質層となるグリーンシートを成形する方法は特に限定されないが、ダイコーター、コンマコーター、スクリーン印刷などを使用することができる。
- [0084] グリーンシートを積層する方法は特に限定されないが、熱間等方圧プレス（H I P）、冷間等方圧プレス（C I P）、静水圧プレス（W I P）などを使用することができる。
- [0085] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

- [0086] 固体電解質にナシコン型のリチウム・ゲルマニウム含有化合物を用いることによって、正極活物質にスピネル型のリチウム含有マンガン酸化物を用いて構成された、充放電可能な全固体二次電池を提供することができる。

符号の説明

- [0087] 10：全固体二次電池、11：正極層、12：負極層、13：固体電解質層。

請求の範囲

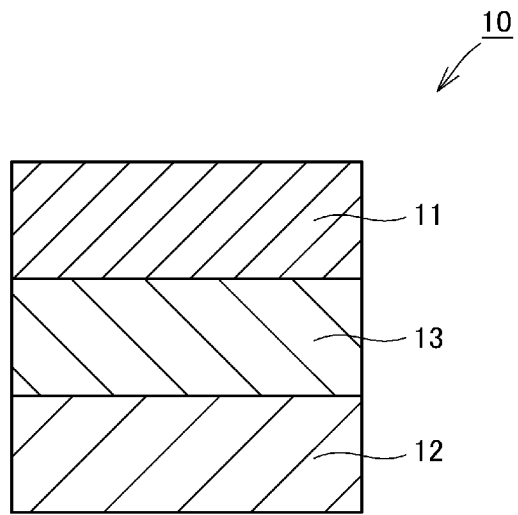
- [請求項1] 正極層と固体電解質層とを備えた全固体二次電池であって、
前記正極層を構成する正極活物質が一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ （式中、 x は $1 \leq x \leq 1.33$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、 M は、 Ni 、 Co 、 Al および Cr からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である）で表わされる化合物を含み、
前記固体電解質層を構成する固体電解質が一般式 $\text{Li}_{1+w}\text{Al}_w\text{Ge}_{2-w}(\text{PO}_4)_3$ （式中、 w は $0 \leq w \leq 1$ を満たす）で表わされる化合物を含む、全固体二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質が、 LiMn_2O_4 で表わされる化合物を含む、請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記正極活物質が、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表わされる化合物を含む、請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記正極層と前記固体電解質層とが焼結接合されている、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 前記正極活物質が、アルミニウム、イットリウム、ガリウム、インジウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む、請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- [請求項6] 前記固体電解質が、シリコンを含む、請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の全固体二次電池。
- [請求項7] 正極活物質として一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ （式中、 x は $1 \leq x \leq 1.33$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $1.67 - y \leq z \leq 2 - y$ を満たし、 M は、 Ni 、 Co 、 Al および Cr からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である）で表わされる化合物を含む正極層を形成する工程と、
一般式 $\text{Li}_{1+w}\text{Al}_w\text{Ge}_{2-w}(\text{PO}_4)_3$ （式中、 w は $0 \leq w \leq 1$ を満た

す)で表わされる化合物を含む固体電解質層を形成する工程と、

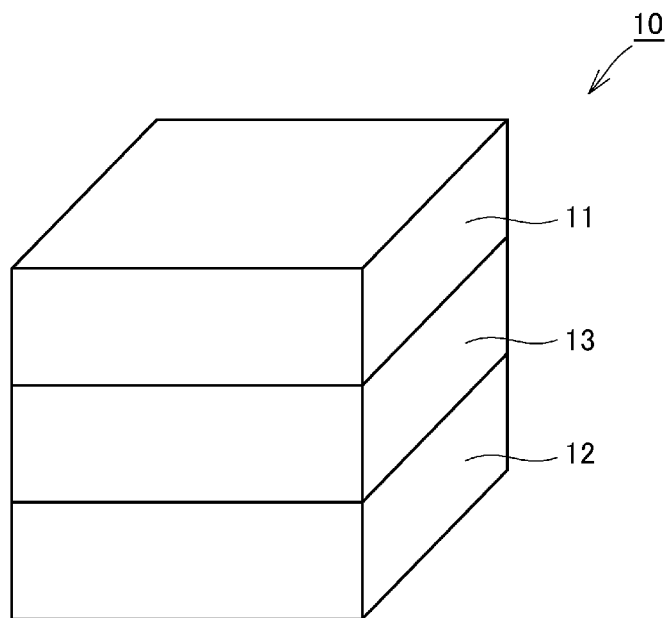
前記正極層と前記固体電解質層を積層して焼結接合する焼成工程とを備えた、全固体二次電池の製造方法。

[請求項8] 前記焼成工程において、前記正極層と前記固体電解質層を500℃以上700℃以下の温度で焼結接合する、請求項7に記載の全固体二次電池の製造方法。

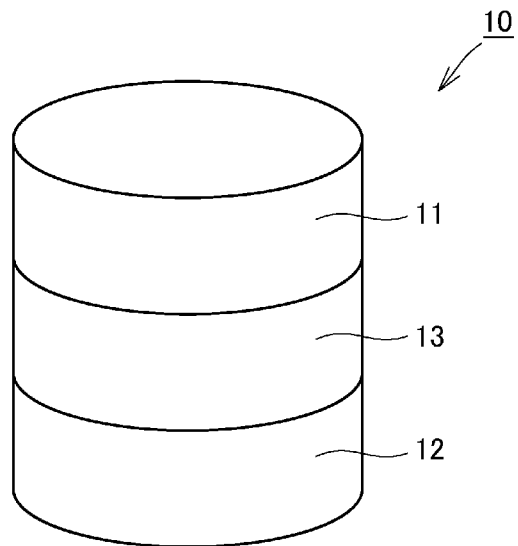
[図1]



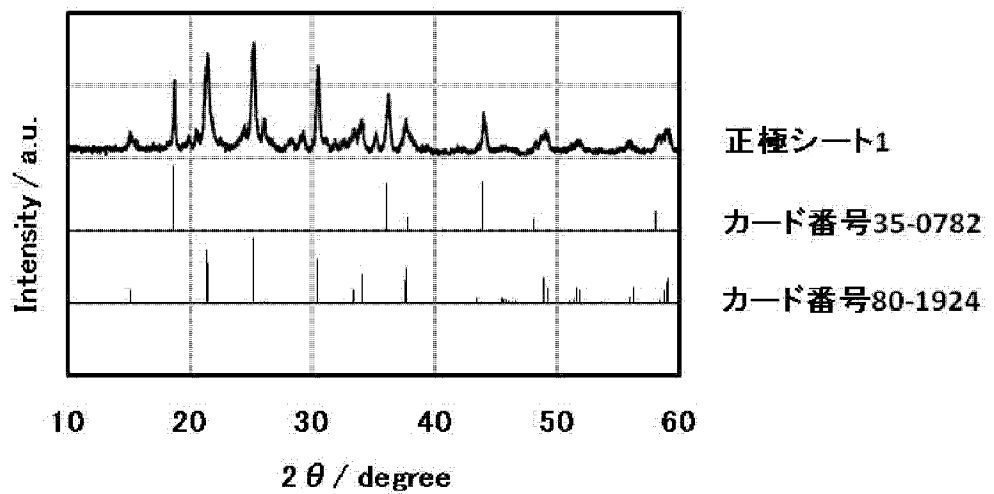
[図2]



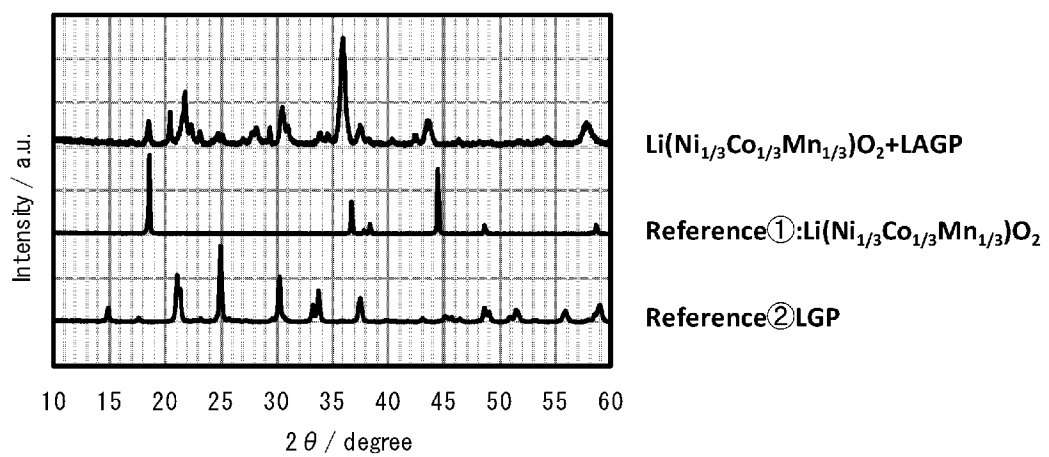
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562 (2010.01) i, H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i,
H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/058 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/131, H01M4/505, H01M10/052, H01M10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/059987 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), paragraphs [0072], [0104] to [0110] & EP 2093824 A1 & US 2009/0226816 A1	1, 2, 4-8 3
Y	JP 2005-276680 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0023] (Family: none)	3
A	JP 2008-226463 A (Toyota Motor Corp., National University Corporation Gunma University), 25 September 2008 (25.09.2008), claim 2 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 April, 2011 (06.04.11)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/131, H01M4/505, H01M10/052, H01M10/058			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	WO 2008/059987 A1（日本碍子株式会社）2008.05.22, 0072, 0104-0110 段落 & EP 2093824 A1 & US 2009/0226816 A1	1, 2, 4-8 3	
Y	JP 2005-276680 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2005.10.06, 0023 段落（ファミリーなし）	3	
A	JP 2008-226463 A（トヨタ自動車株式会社, 国立大学法人群馬大学） 2008.09.25, 請求項 2（ファミリーなし）	1-8	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 06.04.2011		国際調査報告の発送日 19.04.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 4 3 8