

(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2012-209106

(P2012-209106A)

(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 0 7	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-73299 (P2011-73299)  
 (22) 出願日 平成23年3月29日 (2011. 3. 29)

(71) 出願人 000004260  
 株式会社デンソー  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
 (71) 出願人 504157024  
 国立大学法人東北大学  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100081776  
 弁理士 大川 宏  
 (72) 発明者 鈴木 玄  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
 社デンソー内  
 (72) 発明者 加美 謙一郎  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体電池

(57) 【要約】

【課題】電池容量の低下を抑制した全固体電池を提供すること。

【解決手段】水素化物系固体電解質によって正極活物質が還元されることで容量低下が生起した。そこで固体電解質に接触する部分を固体電解質により還元されない化合物から構成した正極活物質を採用した。すなわち正極集電体と前記正極集電体の表面に形成された正極層とをもつ正極と負極と固体電解質から形成される電解質とを備えており、正極層はリチウムイオン伝導性をもつ固体電解質からなる連続相である基材部と基材部内に分散された活物質部とから構成され、活物質部は固体電解質の表面と接触しても還元されない化合物が存在し、固体電解質は水素化物系固体電解質をもつリチウムイオン伝導性材料である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極集電体と前記正極集電体の表面に形成された正極層とをもつ正極と、  
負極集電体と前記負極集電体の表面に形成された負極層とをもつ負極と、  
前記正負極間に介設され、リチウムイオン伝導性をもつ第 1 固体電解質から形成される電解質と、

を備えており、

前記正極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第 2 固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ正極活物質を含む活物質部とから構成され、

前記第 1 及び第 2 固体電解質は、それぞれ独立して選択される水素化物系固体電解質をもつリチウムイオン伝導性材料である、

全固体電池。

10

## 【請求項 2】

薄膜状の正極集電体と前記正極集電体の一面側にのみ形成された正極層とをもつ正極と、

、

薄膜状の負極集電体と前記負極集電体における前記正極の前記正極層が形成された側に対向する一面側にのみ形成された負極層とをもつ負極と、

前記正負極間に介設され、リチウムイオン伝導性をもつ第 1 固体電解質から形成される電解質と、

を備えた単電池を、互いに区画することなく、電気的に直列に複数組接続しており、

20

前記正極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第 2 固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ正極活物質を含む活物質部と、導電材から構成され、

前記第 1 及び第 2 固体電解質は、それぞれ独立して選択される水素化物系固体電解質をもつリチウムイオン伝導性材料である、

全固体電池。

## 【請求項 3】

前記活物質部は、有機系正極活物質、無機系正極活物質、及び、リチウムイオン伝導体若しくは炭素材料で被覆された酸化物型正極活物質からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の材料からなる請求項 1 又は 2 に記載の全固体電池。

30

## 【請求項 4】

前記有機系正極活物質はポリアセン系骨格構造を有する多環芳香族炭化水素（アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、およびそれらの化合物）のうちの少なくとも 1 つである請求項 3 に記載の全固体電池。

## 【請求項 5】

前記無機系正極活物質はペロブスカイト型フッ化物（ $MF_3$ ：M は Fe, V, Ti, Co, 及び Mn のうちの何れか）のうちの少なくとも 1 つである請求項 3 又は 4 に記載の全固体電池。

## 【請求項 6】

前記リチウムイオン伝導体は  $LiNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTiO_3$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $LiTaO_3$  の少なくとも 1 つであり、

40

前記酸化物型正極活物質は層状岩塩型又は立方晶岩塩型の結晶構造を有する含リチウム化合物、スピネル型構造の含リチウム化合物であって、一般式  $Li_{2+x}Mn_{1-y}M_yO_{2+z}$ （M は Mn 以外の遷移金属元素、Al、Sn 及びアルカリ土類金属元素からなる少なくとも 1 種の元素。- 0.5 < x < 0.5、0 < y < 1、0 < z < 0.3）であらわされる上記含リチウム化合物のうちの少なくとも 1 つである請求項 3 ~ 5 の何れか 1 項に記載の全固体電池。

## 【請求項 7】

前記負極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第 3 固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ負極活物質から形成される活物質部とから構成され、

50

前記負極活物質は、金属リチウム、リチウム合金、リチウムの吸蔵と放出が可能な金属材料、リチウムの吸蔵と放出が可能な合金材料、及びリチウムの吸蔵と放出が可能な化合物からなる群から選択される1種又は2種以上の負極材料である、

請求項1～6の何れか1項に記載の全固体電池。

【請求項8】

前記負極活物質の形態は粒子状である請求項7に記載の全固体電池。

【請求項9】

前記負極層は前記負極活物質の粒子の集合体からなる前記活物質部に対して、その空隙に前記第2固体電解質を含浸させたものである請求項8に記載の全固体電池。

【請求項10】

前記第1～第3固体電解質のうち少なくとも1つは前記水素化物系固体電解質と $MX_a$ （Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属；Xはハロゲン原子、 $NR_2$ 基（Rは水素又はアルキル基）、及び $N_2R$ 基（Rは水素又はアルキル基）からなる群から選択される1種、aは1または2）で表されるアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物との混合物又はそれらの反応物である請求項1～9の何れか1項に記載の全固体電池。

【請求項11】

前記アルカリ金属化合物は、 $LiF$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $RbI$ 、 $CsI$ である請求項10に記載の全固体電池。

【請求項12】

前記アルカリ土類金属化合物は、 $BeF_2$ 、 $BeCl_2$ 、 $BeBr_2$ 、 $BeI_2$ 、 $MgF_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgI_2$ 、 $CaF_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、 $CaI_2$ 、 $SrF_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $SrBr_2$ 、 $SrI_2$ 、 $BaF_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $BaI_2$ である請求項10に記載の全固体電池。

【請求項13】

前記水素化物系固体電解質は、 $LiBH_4$ 、 $LiAlH_4$ 、 $Li_3AlH_6$ 、 $LiBH(Et)_3$ 、 $LiBH(s-Bu)_3$ 、 $LiNH_2$ 、 $Li_2NH$ 、 $Li\{OC(CH_3)_3\}_3AlH$ 、 $Li(OCCH_3)_3AlH$ 、及び $Li(OC_2H_5)_3H$ である請求項1～12の何れか1項に記載の全固体電池。

【請求項14】

前記第1～第3固体電解質は全て同一のリチウムイオン伝導性材料である請求項1～13の何れか1項に記載の全固体電池。

【請求項15】

前記水素化物系固体電解質は $LiBH_4$ を含む請求項1～14の何れか1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、主要な構成要素が固体から形成されている全固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来全固体電池としては正極、固体電解質、及び負極の3層からなるものが知られている。

【0003】

固体電解質を採用した全固体電池は電解質が固体であるため電解質の移動がない。そのため、電解質の漏洩などの不具合が発生し難く、また、電池筐体などで明確に区画しなくても電解質の混合がなく簡易な筐体を採用することができる。

【0004】

また、固体電解質を採用することにより、負極活物質として金属リチウムなどを採用してもデンドライトの生成が進行せず、高い安全性が実現できる（特許文献1など）。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第09/139382号

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、一般的な正極活物質は粒子状とされていることが多い。正極活物質はその表面を介して電池反応に伴うリチウムイオンの授受を行う。従来の電解液を用いた二次電池の場合には電解液は正極活物質の粒子間の空隙にまで浸透し、正極活物質の表面において効率的にリチウムイオンの授受を進行させることができる。

10

【0007】

本願発明者らは、電解液を用いた従来型の二次電池と同様にリチウムイオンの授受を効率的に進行させることを目的として、従来の電解液を用いた二次電池の場合と同様に、粒子状の正極活物質の表面に固体電解質を接触させてリチウムイオンの伝導抵抗を低下させようとの試みを行った。ここで、用いた固体電解質は特許文献1にて開示された電解質や、その元になった水素化物系固体電解質である。

【0008】

正極活物質と固体電解質とを接触させた電池を製造し、検討を行った結果、固体電解質に接触している正極活物質の不可逆的な分解が観察され、電池容量の低下が認められた。

【0009】

本発明者らは上記実情に鑑み本発明を完成したものであり、電池容量の低下を抑制した全固体電池を提供することを解決すべき課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者ら上記課題を解決する目的で鋭意検討を行った結果、電池容量の低下は固体電解質が含有する水素化物系固体電解質の還元作用によって正極活物質が還元されることに原因があることを突き止めた。試験に用いた正極活物質はリチウム電池にて一般的に採用される酸化物型正極活物質であった。つまり、酸化物型正極活物質に含まれる酸化物が水素化物系固体電解質により還元されることで活物質としての機能を失い、電池容量が低下していた。

30

【0011】

そこで、本発明者らは鋭意検討を行った結果、正極活物質として適正なものを採用することで固体電解質に接触しても還元されないようにすることに成功した。具体的には、正極活物質における固体電解質に接触する部分を固体電解質により還元できないものから構成した。

【0012】

本発明者らは上記知見に基づき以下の発明を完成した。すなわち、上記課題を解決する請求項1に記載の発明は、正極集電体と前記正極集電体の表面に形成された正極層とをもつ正極と、負極集電体と前記負極集電体の表面に形成された負極層とをもつ負極と、前記正負極間に介設され、リチウムイオン伝導性をもつ第1固体電解質から形成される電解質と、を備えており、

40

前記正極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第2固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ正極活物質を含む活物質部とから構成され、

前記第1及び第2固体電解質は、それぞれ独立して選択される水素化物系固体電解質をもつリチウムイオン伝導性材料である全固体電池である。

【0013】

この構成によれば、第2固体電解質内に活物質部を分散することにより、リチウムイオンの授受を円滑に行うことができる。更に、第2固体電解質に接触する表面に、正極活物質として適正なものを採用することで固体電解質に接触しても還元されず、第2固体電解質による正極活物質の還元に伴う電池容量の低下を抑制できる。正極活物質でない場合に

50

はリチウムイオンの伝導や電子の伝導を阻害しない化合物であることが望ましい。

【0014】

ここで、「連続相」とは、正極活物質が授受するリチウムイオンの伝導を阻害しないようにするためである。つまり、「連続相」形成することにより、リチウムイオンの伝導における障壁が小さくなるため電池出力が大きくなる。特にリチウムイオン伝導性の観点からは、「連続相」とは粒界などの界面なく1相である場合はもちろん、互いにしっかりと接触するものが望ましい。特に組成の変化がないか、又は、その変化が少なくリチウムイオンが伝導する際の伝導抵抗が小さいことが望ましい。なお、全体が連続して1つになっていることまでは必須の要件とはしない。

【0015】

請求項2に記載の発明は、薄膜状の正極集電体と前記正極集電体の一面側にのみ形成された正極層とをもつ正極と、薄膜状の負極集電体と前記負極集電体における前記正極の前記正極層が形成された側に対向する一面側にのみ形成された負極層とをもつ負極と、前記正負極間に介設され、リチウムイオン伝導性をもつ第1固体電解質から形成される電解質と、を備えた単電池を、互いに区画することなく、電気的に直列に複数組接続しており、

前記正極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第2固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ正極活物質を含む活物質部とから構成され、

前記第1及び第2固体電解質は、それぞれ独立して選択される水素化物系固体電解質をもつリチウムイオン伝導性材料である全固体電池である。

【0016】

この構成によれば、上述の効果のほかに、電池筐体を簡易化できる効果を奏する。つまり、固体電解質を採用することにより、異なる単電池間における電解質を介した短絡を防止することが可能になるからである。

【0017】

請求項3に記載の発明は、前記活物質部が、有機系正極活物質、無機系正極活物質、及び、リチウムイオン伝導体若しくは炭素材料で被覆された酸化物型正極活物質からなる群から選択される1種又は2種以上の材料からなる。

【0018】

請求項4に記載の発明は、前記有機系正極活物質がポリアセン系骨格構造を有する多環芳香族炭化水素(アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、およびそれらの化合物)のうちの少なくとも1つである。

【0019】

請求項5に記載の発明は、前記無機系正極活物質がフッ化物ペロブスカイト( $MF_3$ : MはFe, V, Ti, Co, 及びMnのうちの何れか)のうちの少なくとも1つである。

【0020】

請求項6に記載の発明は、前記リチウムイオン伝導体が $LiNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTiO_3$ 、 $Li_2ZrO_3$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $LiTaO_3$ の少なくとも1つであり、前記酸化物型正極活物質は層状岩塩型又は立方晶岩塩型の結晶構造を有する含リチウム化合物、スピネル型構造の含リチウム化合物であって、一般式 $Li_{2+x}Mn_{1-y}M_yO_{2+z}$ (MはMn以外の遷移金属元素、Al、Sn及びアルカリ土類金属元素からなる少なくとも1種の元素。 $-0.5 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.3$ )であらわされる上記含リチウム化合物のうちの少なくとも1つである。

【0021】

これらの構成によれば、正極活物質として優れた耐久性をもつ材料を採用できるから、得られた全固体電池についても高い耐久性が実現できる。

【0022】

請求項7に記載の発明は、前記負極層が、リチウムイオン伝導性をもつ第3固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ負極活物質から形成される活物質部とから構成され、

前記負極活物質が、金属リチウム、リチウム合金、リチウムの吸蔵と放出が可能な金属

10

20

30

40

50

材料，リチウムの吸蔵と放出が可能な合金材料、及びリチウムの吸蔵と放出が可能な化合物からなる群から選択される１種又は２種以上の負極材料である。

【 0 0 2 3 】

この構成によれば、負極活物質において電池反応の進行に伴い進行する体積変化は基材部中の空隙により吸収されて負極自身の体積変化には発現しなくなる。金属リチウムなどを単独で採用すると、充放電の進行に従い、その体積が変化する。

【 0 0 2 4 】

例えば、負極層に含まれる基材部中に空隙がある場合について説明する。負極活物質の体積が大きくなった場合には、その空隙内に負極活物質が侵入することにより体積変化が吸収される。負極活物質の体積が小さくなった場合には、基材部中の空隙の大きさが大きくなることにより負極活物質の体積変化が吸収される。

10

【 0 0 2 5 】

ここで、本発明において、負極活物質が収縮し、空隙が大きくなった場合に負極層の体積が小さくならない、又は、体積の収縮を抑制できるための条件としては、負極層内における基材部を構成する第３固体電解質が連続相を形成しているとの要件を加えている。ここで、「連続相」とは、負極層に含まれる負極活物質の体積について想定される最大の収縮が進行した場合であっても体積変化が生じない（又は、許容できる程度の体積変化しか生じない）ように、第３固体電解質が負極層内で連続して存在していることを意味する。更には「連続相」形成することにより、リチウムイオンの伝導における障壁が小さくなるため電池出力が大きくなる。特にリチウムイオン伝導性の観点からは、「連続相」とは粒界などの界面なく１相である場合はもちろん、互いに接触するものであってもよい。特に組成の変化がないか、又は、その変化が少なくリチウムイオンが伝導する際の伝導抵抗が小さいことが望ましい。なお、全体が連続して１つになっていることまでは必須の要件とはしない。

20

【 0 0 2 6 】

更に、負極活物質の間の空隙が全て固体電解質により充填された場合を想定しても、それ以上の負極活物質へのリチウムイオンの移動がない条件での負極層の形成条件が選択されていれば、負極活物質の体積は電池反応の進行により減少する方向にのみ進行することになるため、負極活物質の体積変化は負極活物質の周囲に形成される空隙が大きくなることで吸収されて負極層の体積変化としては現れないことになる。

30

【 0 0 2 7 】

請求項 8 に記載の発明は、前記負極活物質の形態は粒子状である。

【 0 0 2 8 】

つまり、負極層において分散されている負極活物質を粒子状にすることにより、その粒子状の負極活物質の間に基材を介設させることになるため、負極活物質の体積変化をその粒子の大きさの範囲に留めることが可能になって、その体積変化が負極層の体積に影響を与え難くできる。

【 0 0 2 9 】

請求項 9 に記載の発明は、前記負極層は前記負極活物質の粒子の集合体からなる前記活物質部に対して、その空隙に前記第 3 固体電解質を含浸させたものである。

40

【 0 0 3 0 】

特に粒子状の負極活物質の間の空隙に第 3 固体電解質を充填することにより、負極活物質由来の体積変化を確実に抑制できる。更には第 3 固体電解質からなる基材部の強度が大きくと共に、リチウムイオン伝導性も向上できる。

【 0 0 3 1 】

請求項 10 に記載の発明は、前記第 1 ~ 第 3 固体電解質のうちの少なくとも 1 つが前記水素化物系固体電解質と  $MX_a$ （ $M$  はアルカリ金属またはアルカリ土類金属； $X$  はハロゲン原子、 $NR_2$  基（ $R$  は水素又はアルキル基）、及び  $N_2R$  基（ $R$  は水素又はアルキル基）からなる群から選択される 1 種、 $a$  は 1 または 2）で表されるアルカリ金属化合物との混合物又はそれらの反応物である。

50

## 【0032】

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の少なくとも1つを水素化物系固体電解質に混合乃至反応させたりチウムイオン伝導性材料はリチウムイオン伝導特性が向上すると共に十分な機械的強度をもつ。

## 【0033】

請求項11に記載の発明は、前記アルカリ金属化合物が、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{RbI}$ 、及び $\text{CsI}$ である。

## 【0034】

これらのアルカリ金属化合物は水素化物系固体電解質との共存下で高いリチウムイオン伝導性と十分な機械的強度とが両立される。

10

## 【0035】

請求項12に記載の発明は、前記アルカリ土類金属化合物が、 $\text{BeF}_2$ 、 $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{BeBr}_2$ 、 $\text{BeI}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrBr}_2$ 、 $\text{SrI}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaBr}_2$ 、及び $\text{BaI}_2$ である。  
これらのアルカリ土類金属化合物は水素化物系固体電解質との共存下で高いリチウムイオン伝導性と十分な機械的強度とが両立される。

## 【0036】

請求項13に記載の発明は、前記水素化物系固体電解質が、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ 、 $\text{LiBH}(\text{Et})_3$ 、 $\text{LiBH}(\text{s-Bu})_3$ 、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $\text{Li}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3\text{AlH}$ 、 $\text{Li}(\text{OCH}_3)_3\text{AlH}$ 、及び $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ である。

20

## 【0037】

これらの水素化物系固体電解質はアルカリ金属化合物との共存下で高いリチウムイオン伝導性と十分な機械的強度とが両立される。

## 【0038】

請求項14に記載の発明は、前記第1～第3固体電解質は同一のリチウムイオン伝導性材料である。

## 【0039】

第1～第3固体電解質を同じ固体電解質から形成することで、正極層と電解質との間、負極層と電解質との間のそれぞれのリチウムイオン伝導性が向上できる。特に、両者の間を、上述した「連続相」のように形成することにより、更なるリチウムイオン伝導性を向上できる。

30

## 【0040】

請求項15に記載の発明は、前記水素化物系固体電解質が $\text{LiBH}_4$ である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

【図1】実施例における金属 $\text{Li}$ と $\text{LiBH}_4$ との混合物のSEM写真である。

【図2】実施例における $\text{LiBH}_4$ のXRDスペクトルと金属 $\text{Li}$ と $\text{LiBH}_4$ との混合物のXRDスペクトルとを示す図である。

40

【図3】実施例における電気伝導度の測定結果を示す図である。

【図4】実施例における放電容量の測定結果を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0042】

本発明の全固体電池について実施形態に基づき詳細に説明を行う。

## 【0043】

(全固体電池)

本発明の全固体電池は正極、負極、そして電解質を有する。本実施形態の全固体電池の形態は特に限定されず、正極、負極、及び電解質をシート状に成形し、それらを重ね合わせた上で巻回する巻回型電池、積層する積層型電池などの通常の形態を採用することがで

50

きる。正極、負極、電解質の形態は特に限定されないが、それぞれシート状、板状の形態が例示できる。

【0044】

また、本実施形態の全固体電池は全体が固体で構成されているから、電解質が移動するおそれは低く、正極、負極、及び電解質からなる単電池を複数接続して組電池を形成する場合に、1つ1つの単電池を厳密に区画する必要が無い。

【0045】

電解質はリチウムイオン伝導性をもつ第1固体電解質から形成される。電解質は正極及び負極の間に介設される。電解質の厚みは特に限定されない。第1固体電解質は水素化物系固体電解質を有するリチウムイオン伝導性材料である。第1固体電解質は単独の化合物から形成されても良いし、複数の化合物の混合物であっても良い。混合物を採用する場合の形態としては粒子形態として混合したり、分子レベルで混合したり、層状に積層したりすることができる。ここで、水素化物系固体電解質は $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ 、 $\text{LiBH}(\text{Et})_3$ 、 $\text{LiBH}(\text{s-Bu})_3$ 、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $\text{Li}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_3\}_3\text{AlH}$ 、 $\text{Li}(\text{OCH}_3)_3\text{AlH}$ 、及び $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ であることが望ましい。特に、 $\text{LiBH}_4$ を採用することが望ましい。

10

【0046】

第1固体電解質は更にアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の少なくとも1つを有することが望ましい。水素化物系固体電解質とアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物とは単純に混合されているか又は反応物を生成しているかのいずれかである。水素化物系固体電解質及びアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は機械的な混合操作（混合機、粉碎機などによる混合）により混合することができるのは勿論だが、熔融して混合することが望ましい。リチウムイオン伝導性材料にアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を採用する場合におけるアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の添加量は、水素化物系固体電解質のモル数を基準として、5%～100%程度にすることが望ましく、10%～100%とすることが更に望ましい。アルカリ金属化合物はハロゲン化リチウム（特に $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ ）を採用することが望ましい。

20

【0047】

正極は正極集電体とその正極集電体の表面に形成された正極層とをもつ。正極集電体は、例えば、アルミニウム、ステンレスなどの金属を網、パンチドメタル、フォームメタル、板状、箔状などの形態としたものを用いることができる。正極集電体としては電池筐体を兼用することもできる。

30

【0048】

正極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第2固体電解質からなる連続相である基材部と、その基材部内に分散され且つ負極活物質から形成される活物質部とから構成される。正極層にはこれら以外にも必要な構成要素を混合することもできる。必要な構成要素としては導電材や結着材が例示できる。基材部を構成する第2固体電解質は前述した第1固体電解質と同様の選択肢から選択可能な固体電解質であるため、詳細の説明は省略する。第2固体電解質は第1固体電解質と同じものを採用することも異なるものを採用することもできる。特に同じものを採用することにより電解質との間でのリチウムイオンの伝導性を好ましいものにできる

40

基材部内に活物質部を分散させる方法としては特に限定しないが、活物質部を粒子化して固めた後、第2固体電解質を液状化して加圧充填する方法が挙げられる。また、粒子化した活物質部と液状化した第2固体電解質とを混合して（又は、混合後、液状化し）固化させる方法が挙げられる。更には活物質部と第2固体電解質との双方を液状化して混合し（又は混合後、液状化し）固化させる方法が挙げられる。更には、第2固体電解質と活物質部とを固体状（粒子状、塊状など）で混合した後（一般的な混合操作、粉碎操作などにより混合することができる。両者共に粒子状であればそのまま混合することもできる）、一体化（圧縮するなどの操作、加熱温度・時間の調節により両者の界面の一部を溶解して

50

融着させるなど)することができる。なお、基材部が連続相になるかどうかは、基材部を構成する第2固体電解質と、活物質部を構成する正極活物質との混合割合、混合条件を変化させることで調製可能である。

#### 【0049】

活物質部についても連続相であることが電気伝導度向上の観点からは望ましい。基材部内において活物質部が粒子状の形態にて分散される場合における好ましい粒径の範囲としては電池の使用条件にもよるが、体積平均粒径が $6\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 程度にすることが望ましい。また、正極層を形成する際において、第2固体電解質を粒子状の形態で混合する場合には体積平均粒径が $2\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度の粒径にして混合することが望ましい。

#### 【0050】

前記正極層は、リチウムイオン伝導性をもつ第2固体電解質からなる連続相である基材部と、前記基材部内に分散され且つ正極活物質を含む活物質部とから構成される。活物質部としては、有機系正極活物質、無機系正極活物質、及び、リチウムイオン伝導体若しくは炭素材料で被覆された氧化物型正極活物質からなる群から選択される1種又は2種以上の材料から構成することができる。

#### 【0051】

有機系正極活物質はポリアセン系骨格構造を有する多環芳香族炭化水素(アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、およびそれらの化合物)のうち少なくとも1つである。無機系正極活物質はフッ化物ペロブスカイト( $\text{MF}_3$ : MはFe, V, Ti, Co, 及びMnのうち何れか)のうち少なくとも1つである。リチウムイオン伝導体は $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiTaO}_3$ の少なくとも1つである。氧化物型正極活物質は層状岩塩型又は立方晶岩塩型の結晶構造を有する含リチウム化合物、スピネル型構造の含リチウム化合物であって、一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ (MはMn以外の遷移金属元素、Al、Sn及びアルカリ土類金属元素からなる少なくとも1種の元素。 $-0.5 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.3$ )であらわされる上記含リチウム化合物うちの少なくとも1つである。炭素材料としてはカーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上の混合したものをあげることができる。

#### 【0052】

氧化物型正極活物質について、その表面をリチウムイオン伝導体及び/又は炭素材料により被覆する方法としては特に限定されない。氧化物型正極活物質とリチウムイオン伝導体や炭素材料とをそれぞれ粒子状にして混合したり(氧化物型正極活物質の粒径の方が大きいことが望ましい)、氧化物型正極活物質粒子とリチウムイオン伝導体の溶液とを混合後、溶媒を蒸発させることにより表面にリチウムイオン伝導体を析出させたり、炭素材料の前駆体(高分子化合物など)を溶液化し氧化物型正極活物質と混合した後、その前駆体を炭化させることで表面を被覆したりすることができる。氧化物型正極活物質の表面はある程度被覆されていれば還元作用による電池容量の低下を抑制できる。望ましくは第2固体電解質が直接接触する表面を被覆してれば十分な効果が得られる。特に望ましくは粒子の全体を被覆することが望ましい。

#### 【0053】

結着材は、活物質粒子をつなぎ止める作用を有する。結着材としては、有機系結着材や、無機系結着材を用いることができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の化合物を挙げることができる。

#### 【0054】

導電材は、正極の電気伝導性を確保する作用を有する。導電材としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上の混合したものをあげることができる。また、活物質の表面をカーボンコートすることもできる。カーボンコートする方法としては特に限定しないが、高分子化合物(ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニルなど)などの炭素源と共に活物

10

20

30

40

50

質を混合した後、焼成して炭化することにより、表面をカーボンコートすることもできる。焼成後は適宜粉碎操作などを行うこともできる。導電材は前述の酸化物型正極活物質の表面を被覆する炭素材料を兼ねることもできる。

【0055】

負極は負極集電体とその負極集電体の表面に形成された負極層とをもつ。負極集電体は、例えば、銅、ニッケルなどを網、パンチドメタル、フォームメタル、板状、箔状などの形態とすることができる。負極集電体としては電池筐体を兼用することもできる。

【0056】

負極層は、負極活物質のみ、または必要に応じて添加される構成要素と共に採用される。

10

【0057】

負極活物質は、金属リチウム、リチウム合金、リチウムの吸蔵と放出が可能な金属材料、リチウムの吸蔵と放出が可能な合金材料（金属のみからなる合金はもちろん、金属と半金属との合金をも含む概念として用いる。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。）、及びリチウムの吸蔵と放出が可能な化合物（炭素材料なども含む）からなる群から選択される1種又は2種以上の負極材料である。

【0058】

金属材料及び合金材料を構成できる金属元素及び半金属元素としては、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、銀（Ag）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ハフニウム（Hf）が例示できる。これらの合金材料あるいは化合物としては、化学式  $M_a f M_b g L i_h$ 、あるいは化学式  $M_a s M_c t M_d u$  で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素及び半金属元素のうち少なくとも1種を表し、Mbはリチウム及びMa以外の金属元素及び半金属元素のうち少なくとも1種を表し、Mcは半金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素及び半金属元素のうち少なくとも1種を表す。また、f、g、h、s、t、及びuの値はそれぞれ  $f > 0$ 、 $g = 0$ 、 $h = 0$ 、 $s > 0$ 、 $t > 0$ 、 $u = 0$  である。

20

30

【0059】

なかでも、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素（Si）あるいはスズ（Sn）、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0060】

リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料としては、さらに、酸化物、硫化物、あるいは  $L i N_3$  などのリチウム窒化物などの他の金属化合物が挙げられる。酸化物としては、 $M n O_2$ 、 $V_2 O_5$ 、 $V_6 O_{13}$ 、 $N i S$ 、 $M o S$  などが挙げられる。その他、比較的電位が卑でリチウムを吸蔵及び放出することが可能な酸化物として、例えば酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズなどが挙げられる。硫化物としては  $N i S$ 、 $M o S$  などが挙げられる。

40

【0061】

負極層としては、その他必要な構成要素として基材部を有することが望ましい。基材部はリチウムイオン伝導性をもつ第3固体電解質からなり、負極層内で連続相を形成する。その基材部内には活物質部が分散される。活物質部は負極活物質から形成される。この場合の負極層は、Liのモル分率が25モル%以上であることが望ましく、30モル%以上であることがより望ましい。

【0062】

基材部と活物質とから構成する場合における基材部内に活物質部を分散させる方法とし

50

ては特に限定しないが、活物質部を粒子化して固めた後、第3固体電解質を液状化して加圧充填する方法が挙げられる。また、粒子化した活物質部と液状化した第3固体電解質とを混合して（又は、混合後、液状化し）固化させる方法が挙げられる。更には負極活物質と第3固体電解質との双方を液状化して混合し（又は混合後、液状化し）固化させる方法が挙げられる。更には、第3固体電解質と負極活物質とを固体状（粒子状、塊状など）で混合した後（一般的な混合操作、粉碎操作などにより混合することができる。両者共に粒子状であればそのまま混合することもできる）、一体化（圧縮するなどの操作、加熱温度・時間の調節により両者の界面の一部を溶解して融着させるなど）することができる。なお、基材部が連続相になるかどうかは、基材部を構成する第3固体電解質と、活物質部を構成する負極活物質との混合割合、混合条件を変化させることで調製可能である。

10

#### 【0063】

活物質部についても連続相であることが電気伝導度向上の観点からは望ましい。基材部内において活物質部が粒子状の形態にて分散される場合における好ましい粒径の範囲としては電池の使用条件にもよるが、体積平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 程度にすることが望ましい。また、負極層を形成する際において、第3固体電解質を粒子状の形態で混合する場合には体積平均粒径が $2\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度の粒径にして混合することが望ましい。

#### 【0064】

負極層には必要に応じて、導電材、結着材などを添加することも妨げない。導電材は負極活物質間、負極活物質と負極集電体との間の電気伝導度が充分で無い場合に導電性を補う目的で添加することができる。導電材としては炭素材料、リチウムイオンを吸蔵・放出できない金属材料・合金材料などである。結着材は、負極層内に含む構成要素間、構成要素と負極集電体との間をつなぎ止める作用を有する。結着材としては、有機系結着材や、無機系結着材を用いることができ、例えば、P V D F、ポリ塩化ビニリデン、P T F E、C M C等の化合物を挙げることができる。

20

#### 【0065】

基材部を構成する第3固体電解質は前述した第1及び第2固体電解質と同様の選択肢から選択可能な固体電解質であるため、詳細の説明は省略する。第3固体電解質は第1及び第2固体電解質と同じものを採用することも異なるものを採用することもできる。特に同じものを採用することにより電解質との間でのリチウムイオンの伝導性を好ましいもの

30

#### 【実施例】

#### 【0066】

本発明の全固体電池について以下の実施例に基づき更に詳細に説明を行う。  
(電気伝導度の測定)

#### ・試験試料の製造

水素化物系固体電解質としての $\text{LiBH}_4$ と、負極活物質としての金属 $\text{Li}$ とを用いて負極層を構成できる材料を調製した。両者の混合比は図1に示すリチウムモル分率（モル% $\text{Li}$ ）になるように複数の試料を調製した。リチウムモル分率の算出は前述した通りであり、金属 $\text{Li}$ と $\text{LiBH}_4$ の混合物に含まれる金属 $\text{Li}$ のモル数に基づいて算出する。

#### 【0067】

具体的な製造方法としては金属 $\text{Li}$ と $\text{LiBH}_4$ とを所定の混合比で混合した。混合は物理的に行った。その後、圧縮してペレット化した。ペレットの大きさは直径 $10\text{mm}$ 、厚み $1\text{mm}$ とした。圧縮前の混合物についてSEMにより観察した。SEMでは二次電子像と反射電子像とを測定した。反射電子像は原子番号が大きい原子の存在比が高い部位の方がより明るく観察されるため、 $\text{LiBH}_4$ の分布が明らかになることを期待した。

40

#### 【0068】

結果を図1に示す。図1より明らかなように、二次電子像も反射電子像も大差なく金属 $\text{Li}$ の周囲に満遍なく $\text{LiBH}_4$ が存在することが示唆された。

#### 【0069】

また、 $\text{LiBH}_4$ 、混合物のそれぞれについてXRD測定を行った。結果を図2に示す

50

。図2より明らかなように、両者のXRDスペクトルを比較しても生成したピーク、消失したピークともに発見できず、混合物中においては金属LiとLiBH<sub>4</sub>とは単純に混合されているのみで両者の間に結晶構造が変化するほどの相互作用は進行していないことが明らかになった。

・測定及び結果

このペレットをプラチナ製の電極にて挟持して電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定はSI-1260インピーダンスアナライザ(ソーラトロン社製)を用いて交流インピーダンス法により行った。

【0070】

結果を図3に示す。図3より明らかなように、Liのモル分率が20モル%付近(25モル%以上)でLiモル分率が上昇するとイオン伝導から電子伝導に移行していることが明らかになった。すなわち、Liのモル分率が20モル%を超えると電子伝導が優勢になることが明らかになった。

10

(充放電特性の測定)

・試験電池の作製

水素化物系固体電解質としてのLiBH<sub>4</sub>と、負極活物質としての金属Liとを用いて負極層を構成できる材料を調製した。両者の混合比はリチウムモル分率(モル%Li)が25モル%になるように調製した。

【0071】

具体的な製造方法としては金属LiとLiBH<sub>4</sub>とを所定の混合比で混合した。混合は物理的に行った。その後、圧縮してペレット化し負極層(負極ペレット)とした。ペレットの大きさは直径10mm、厚み0.093mmとした。

20

【0072】

更に、第1固体電解質としてのLiBH<sub>4</sub>からなるペレット(直径10mm、厚み0.76mm)を作製して電解質とした。

【0073】

水素化物系固体電解質としてのLiBH<sub>4</sub>と、正極活物質、導電材とを質量比で2:7:1で混合し圧縮することで正極層のペレット(直径10mm、厚み0.13mm)を作製した。正極活物質としては、FeF<sub>3</sub>(無機系正極活物質:試験例A)、LiNiO<sub>2</sub>(酸化物型正極活物質、表面がLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>にて被覆されている:試験例B)、LiNiO<sub>2</sub>(酸化物型正極活物質、表面は被覆されていない:試験例C)を採用した。

30

【0074】

製造した、負極層、電解質、正極活物質のそれぞれのペレットをこの順に積層し、両側から電極(負極集電体及び正極集電体に相当)により挟持して試験電池とした。

・測定及び結果

この試験電池について電流密度0.12mA/cm<sup>2</sup>になるように、電圧範囲は試験例Aでは2V~4.5V、試験例B、Cでは3V~4.1Vまでで、CC-CV充電、CC放電を1サイクル行い、それらの充放電曲線を比較した。測定雰囲気は120とした。

【0075】

その結果、試験例Cの電池は充電の上限電位4.1Vに達する前の3.85Vにて正極活物質の還元作用が見られたが、試験例Aの電池は充電の上限電位4.5Vに達するまで、試験例Bの電池は充電の上限電位4.1Vに達するまでに正極活物質の還元はないことが分かった。従って、正極活物質として、無機系正極活物質や表面がLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>にて被覆された酸化物型正極活物質を採用することで高い充放電特性を示すことが分かった。つまり、水素化物系固体電解質による正極活物質の還元が進行しないことが明らかになった。

40

(充放電特性の測定)

・試験電池の作製

水素化物系固体電解質としてのLiBH<sub>4</sub>と、負極活物質としての金属Liとを用いて負極層を構成できる材料を調製した。両者の混合比はリチウムモル分率(モル%Li)が

50

11モル%、25モル%、そして75モル%になるように調製した。

【0076】

具体的な製造方法としては金属LiとLiBH<sub>4</sub>とを所定の混合比で混合した。混合は物理的に行った。その後、圧縮してペレット化し負極層(負極ペレット)とした。ペレットの大きさは直径10mm、厚み0.093mmとした。

【0077】

更に、第1固体電解質としてのLiBH<sub>4</sub>からなるペレット(直径10mm、厚み0.76mm)を作製して電解質とした。正極活物質としてのSnCoFeのペレット(直径10mm、厚み0.052mm)も作製した。

【0078】

製造した、負極層、電解質、正極活物質のそれぞれのペレットをこの順に積層し、両側から電極(負極集電体及び正極集電体に相当)により挟持して試験電池とした。

・測定及び結果

この試験電池について電流密度0.65mA/cm<sup>2</sup>になるように、電圧範囲0.01V~1.5VまででCC-CV充電、CC放電を行い充放電容量を測定した。測定雰囲気は120とした。

【0079】

測定した充電容量を図4に示す。図4より明らかなように、Liのモル分率が25モル%程度を超えると充電容量が飛躍的に大きくなることが分かった。特にLiのモル分率が30モル%を超えた後は充電容量の向上は飽和した。

(充放電時の体積変化の検討)

前項で作製した試験電池のうち、負極Liのモル分率が50モル%の試験電池(試験例1の電池)と、負極活物質として金属Liの円板(直径10mm、厚み0.093mm)を採用した試験電池(試験例2の電池)について前項と同様に製造し、充放電試験を行った。その時の負極層のうち、正極容量に相当する部分の厚みを測定した。測定結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

		作成直後(充電前)	充電後	放電後
試験例1	直径(mm)	10	10	10
	厚み(mm)	0.012	0.012	0.012
	体積(mm <sup>2</sup> )	0.97	0.97	0.97
試験例2	直径(mm)	10	10	10
	厚み(mm)	0.012	6.5×10 <sup>-4</sup>	0.012
	体積(mm <sup>2</sup> )	0.97	0.051	0.97

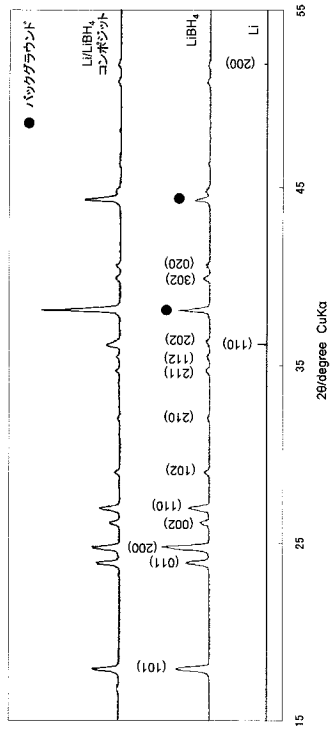
【0081】

表1より明らかなように、負極層のペレットとして金属リチウムとLiBH<sub>4</sub>とのコンポジットを採用した試験例1の電池では充放電に伴う直径、厚み、体積などの変化は認められなかったのに対して、負極層のペレットとして金属Liを採用した試験例2の電池では充放電に伴い直径、厚み、体積などが大きく変化することが明らかになった。特に試験例2の電池においては体積が約20分の1程度にまで変化しており、充放電の繰り返し数を増加させていくと電極の耐久性に不安があった。

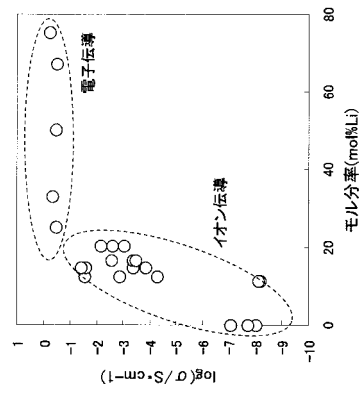
【0082】

つまり、本発明の全固体電池の具現化の一例である試験例1の電池は充放電を繰り返してもその大きさが安定しており、電池の使用時にも圧力を印加し続けるなどの煩雑な操作を省略できることが分かった。

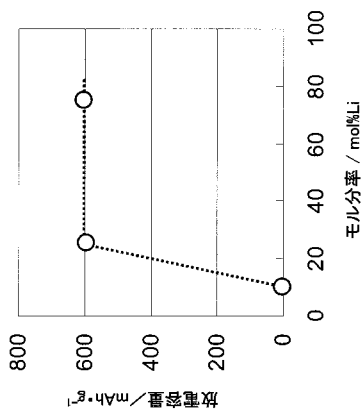
【 図 2 】



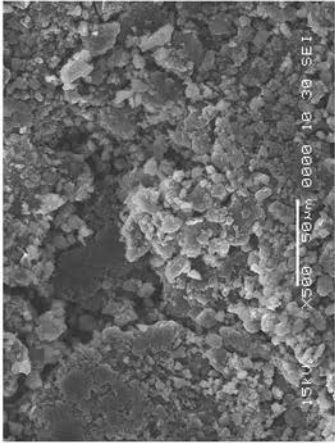
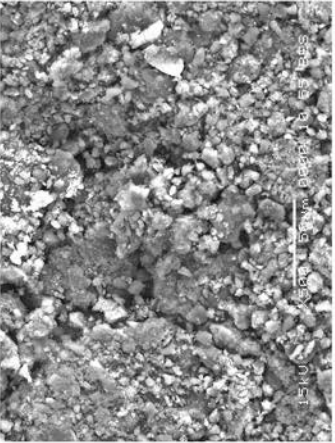
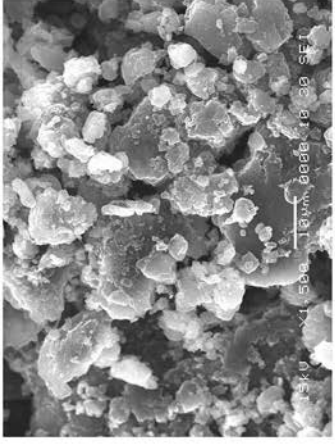
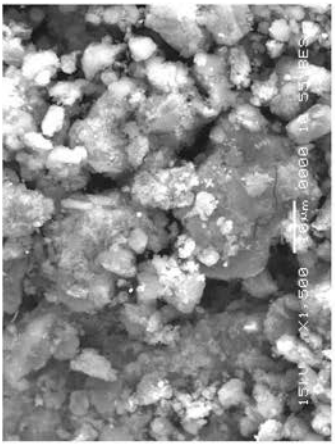
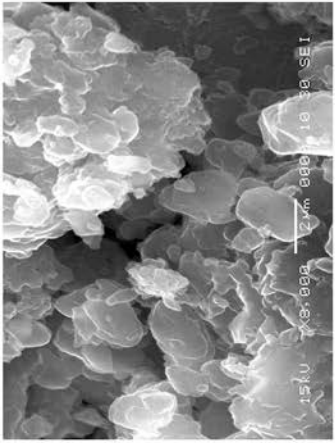
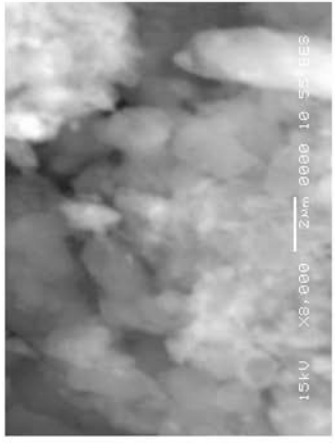
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 1 】

x500	x1500	x8000
<p>二次電子像</p>  <p>反射電子像</p> 	<p>二次電子像</p>  <p>反射電子像</p> 	<p>二次電子像</p>  <p>反射電子像</p> 

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 4/58 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/58 1 0 1	
<i>H 0 1 M 4/505 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/50 1 0 2	

(72)発明者 前川 英己  
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 高村 仁  
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 折茂 慎一  
宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK03 AK15 AL02 AL04 AL11 AM11 AM12 HJ02  
5H050 AA08 BA16 CA01 CA07 CA19 CB02 CB04 CB11 HA02