

(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10月27日(27.10.2011)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/132627 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2011/059486

(22) 国際出願日:

2011年4月18日(18.04.2011)

(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 2010-099332 2010年4月23日(23.04.2010) 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10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): 尾内 倍太(OUCHI, Masutaka) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 渡辺 浩一(WATANABE, Koichi) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10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10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84番地の2 八尾南ガーデンテラス208-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.

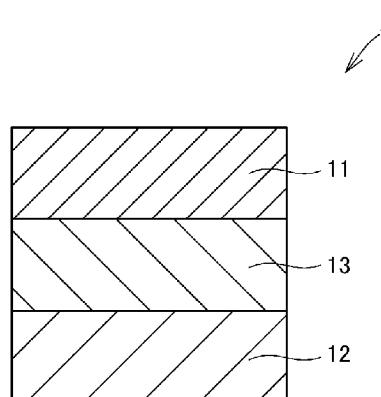
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),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

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID STATE SECONDARY BATTERY AND PRODUCTION METHOD FOR 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 state secondary battery and production method for same that uses an electrode material, wherein a carbon material has been added as conductor to an electrode active material, and for which the conductor transfers sufficient electron conductivity to the electrode layer even when the electrode layer and a solid electrolyte layer are sintered. The all-solid state secondary battery (10) comprises a positive electrode layer (11), a solid electrolyte layer (13) which includes an oxide-based solid electrolyte layer, and a negative electrode layer (12). At least one of either the positive electrode layer (11) or the negative electrode layer (12) and the solid electrolyte layer (13) are bonded by sintering; at least one of either the positive electrode layer (11) or the negative electrode layer (12) includes an electrode active material and a conductor that includes a carbon material; and the conductor includes carbon material with a specific surface area of 1000m²/g max.

(57) 要約:

[続葉有]



(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)）

電極活物質に導電剤として炭素材料を添加した電極材料を使用し、電極層と固体電解質層とを焼結接合しても、導電剤が電極層に電子伝導性を付与する効果を十分に得ることが可能な全固体二次電池およびその製造方法を提供する。全固体二次電池（10）は正極層（11）と酸化物系の固体電解質を含む固体電解質層（13）と負極層（12）とを備え、正極層（11）または負極層（12）の少なくとも一方と固体電解質層（13）とが焼結によって接合され、正極層（11）または負極層（12）の少なくとも一方が電極活物質と炭素材料を含む導電剤とを含み、導電剤が、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を含む。

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、特定的には、正極層と、酸化物系の固体電解質を含む固体電解質層と、負極層とを備え、正極層または負極層の少なくとも一方と固体電解質層とが焼結によって接合された全固体二次電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話や携帯用パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器の主電源、バックアップ用電源、ハイブリッド自動車（HEV）用電源等として電池、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] このような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炭酸エステルやエーテル系の有機溶媒等にリチウム塩を溶解した有機電解質（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等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に、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（NASICON）構造を有する化合物は、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2007-258148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二次電池が提案されている。この全固体二次電池の実施例として、電極層（正極層、負極層）と固体電解質層とが焼結によって接合された積層型固

体電池が記載されている。活物質に導電剤としてアセチレンブラックを混合して電極ペーストを作製し、固体電解質の両面に電極ペーストをスクリーン印刷した後、700°Cの温度で焼き付けて固体電池用積層体を作製している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-258148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に記載の製造方法では、活物質に導電剤としてアセチレンブラック等の炭素材料を添加して電極ペーストを作製した場合、スラリー中の有機物（例えば、バインダ、分散剤、可塑剤等）を燃焼させて除去する工程にて、炭素材料が燃焼して、電極層に電子伝導性を付与する効果が弱くなり、その結果、電極層中の活物質を十分に利用することができなくなるという問題を発明者らは見出した。

[0009] そこで、本発明の目的は、電極活物質に導電剤として炭素材料を添加した電極材料を使用し、電極層と固体電解質層とを焼結接合しても、導電剤が電極層に電子伝導性を付与する効果を十分に得ることが可能な全固体二次電池およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討した結果、導電剤として比表面積の小さい炭素材料を用いることにより、バインダ除去後も導電剤が残留し、電子伝導性を維持できることを見出した。この知見に基づいて本発明はなされたものであり、次のような特徴を有する。

[0011] 本発明に従った全固体二次電池は、正極層と、固体電解質を含む固体電解質層と、負極層とを備える。正極層または負極層の少なくとも一方と固体電解質層とが焼結によって接合されている。正極層または負極層の少なくとも

一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含む。炭素材料の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

- [0012] 本発明の全固体二次電池において、炭素材料の平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0013] また、本発明の全固体二次電池において、固体電解質または電極活物質の少なくとも一方が、リチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。
- [0014] さらに、本発明の全固体二次電池において、固体電解質が、ナシコン型のリチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。
- [0015] 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。
- [0016] (A) 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを調製するスラリー調製工程。
- [0017] (B) 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを成形してグリーンシートを作製するグリーンシート成形工程。
- [0018] (C) 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のグリーンシートを積層して積層体を形成する積層体形成工程。
- [0019] (D) 積層体を焼結する焼成工程。
- [0020] 上記のスラリー調製工程において、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を含む導電剤とを含む。
- [0021] 本発明の全固体二次電池の製造方法のスラリー調製工程において、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を含む導電剤とを含むことが好ましい。
- [0022] また、本発明の全固体二次電池の製造方法のスラリー調製工程において、正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーが、バインダとしてポリビニルアセタール樹脂を含むことが好ましい。
- [0023] さらに、本発明の全固体二次電池の製造方法において、焼成工程が、積層体を加熱することによりバインダを除去する第1の焼成工程と、正極層または負極層の少なくとも一方を固体電解質層に焼結によって接合する第2の焼

成工程とを含むことが好ましい。

[0024] 本発明の全固体二次電池の製造方法において、第1の焼成工程が、積層体を400°C以上600°C以下の温度で加熱することが好ましい。

発明の効果

[0025] 比表面積が1000m²/g以下である炭素材料を導電剤に用いることにより、バインダ等の有機材料を除去する焼成工程において炭素材料の燃焼を抑制することができるものと考えられるので、炭素材料が電極層（正極層または負極層）に残存する割合を高めることができる。これにより、電極層と固体電解質層とを焼結接合しても、導電剤が電極層に電子伝導性を付与する効果を十分に得ることが可能になる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の実施形態としての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の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の全固体二次電池を模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0027] 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、固体電解質を含む固体電解質層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の全固体二次電池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の全固体二次電池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。

[0028] 正極層11または負極層12の少なくとも一方と固体電解質層13とが焼結によって接合されている。正極層11または負極層12の少なくとも一方が、電極活性物質と、炭素材料を含む導電剤とを含む。炭素材料の比表面積が1000m²/g以下である。

- [0029] このように電極活物質に添加された導電剤としての炭素材料の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるので、バインダ等の有機材料を除去する焼成工程において、炭素材料に酸素ガスが吸着するのを抑制することができ、その結果、炭素材料の燃焼を抑制することができるものと考えられる。これにより、炭素材料の残存率が向上し、炭素材料が電極層内で導電剤として効率的に機能する。したがって、電極層と固体電解質層とを焼結接合しても、導電剤が電極層に電子伝導性を付与する効果を十分に得ることが可能になる。なお、炭素材料の比表面積の下限値は $1\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。炭素材料の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電子伝導性が十分に得られないことがある。
- [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、導電剤として用いられる炭素材料の平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を用いることにより、炭素材料が電極層に電子伝導性を付与する効果を効率的に得ることができる。なお、炭素材料の平均粒径の下限値は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ である。炭素材料の平均粒径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、電子伝導性が十分に得られないことがある。
- [0031] 本発明の全固体二次電池では、電極活物質として、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、 Co 、 Ni 、 Mn などの遷移金属を含むリチウム含有スピネル化合物、リチウム含有層状化合物等を使用することができる。固体電解質としては、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト構造を有する酸化物固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等のガーネット型もしくはガーネット型類似構造を有する酸化物固体電解質等を使用することができる。
- [0032] 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、固体電解質と電極活物質が、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物やオリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物などのリチウム含有リン酸化合物を含む。このように固体電解質と電極活物質の双方がリン酸アニオン骨格を有す

る材料からなるので、焼成工程において電極層と固体電解質層とを密接に焼結接合することができる。

- [0033] 本発明に従った全固体二次電池の製造方法では、まず、正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを調製する。このとき、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を含む導電剤とを含むようにスラリーを調製する。次に、正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを成形してグリーンシートを作製する。そして、正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のグリーンシートを積層して積層体を形成する。その後、積層体を焼結する。
- [0034] 本発明の全固体二次電池の製造方法のスラリー調製工程において、正極層または負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の炭素材料を含む導電剤とを含むことが好ましい。
- [0035] また、本発明の全固体二次電池の製造方法のスラリー調製工程において、正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーに含ませるバインダとして、ポリビニルブチラール樹脂などのポリビニルアセタール樹脂、セルロース、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などの一般的なものを用いることができる。これらのうち、ポリビニルブチラール樹脂をバインダとして用いることが好ましい。ポリビニルブチラール樹脂をバインダとして用いることにより、機械的強度が高く、剥がれや欠落の少ないグリーンシートを作製することができる。
- [0036] さらに、本発明の全固体二次電池の製造方法において、焼成工程が、積層体を加熱することによりバインダを除去する第1の焼成工程と、正極層または負極層の少なくとも一方を固体電解質層に焼結によって接合する第2の焼成工程とを含むことが好ましい。この場合、第1の焼成工程が、積層体を 400°C 以上 600°C 以下の温度で加熱することが好ましい。
- [0037] 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

- [0038] 以下、電極活性物質に添加される導電剤として各種の炭素材料を用いて作製された全固体二次電池の実施例 1～10 と比較例 1～2 について説明する。
- [0039] まず、以下のようにして、導電剤として用いられる各種の炭素材料粉末の特性を評価した。
- [0040] (導電剤用炭素材料粉末の評価)
- [0041] 使用した市販の炭素材料粉末 A～F について以下の特性 (1)～(3) を評価した。
- [0042] (1) 比表面積 [m^2/g]
- [0043] 炭素材料粉末 A～F について、多検体比表面積測定装置（ユアサアイオニクス株式会社製マルチソープ）を用いて BET 法で比表面積を測定した。炭素材料粉末 A～F の比表面積を表 1 に示す。
- [0044] (2) 平均粒径 (D_{50}) [μm]
- [0045] 炭素材料粉末 A～F について、粒度分析測定装置（日機装株式会社製マイクロトラック HRA）を用いてレーザー回折・散乱法で平均粒径 D_{50} を測定した。炭素材料粉末 A～F の D_{50} を表 1 に示す。
- [0046] (3) 質量減少温度 [°C]
- [0047] 炭素材料粉末 A～F について、ブルカーニ・エイエックスエス社製の差動型示差熱天秤 (TGA-DTA) (型番: TGA-DTA 2020 SA) を用いて質量減少温度を測定した。流量が 300 cm³/min の空気雰囲気中で昇温速度が 3 °C/min の条件で行い、質量減少が始まる温度を読み取った。炭素材料粉末 A～F の質量減少温度を表 1 に示す。
- [0048]

[表1]

炭素材料粉末 種類	比表面積 [m ² /g]	平均粒径 D ₅₀ [μ m]	質量減少温度 [°C]
A	1357	0.2	500
B	800	0.2	530
C	133	0.3	540
D	63	0.1	550
E	72	0.2	600
F	21	5.3	640

[0049] 表1に示す結果から、炭素材料粉末の比表面積が小さくなるにつれて、その質量減少温度が高くなることがわかる。

[0050] 次に、上記で評価された各炭素材料粉末を導電剤として用いて電極材料粉末を以下のようにして作製した。

[0051] (電極材料粉末の作製)

[0052] 電極活物質としてナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物Li₃V₂(PO₄)₃（以下、LVPという）粉末と、導電剤として上記で評価された炭素材料粉末A～Fの各々とからなる電極材料粉末A～Fを次のようにして作製した。

[0053] 出発原料として炭酸リチウム(Li₂CO₃)、五酸化バナジウム(V₂O₅)、リン酸水素ニアンモニウム((NH₄)₂HPO₄)を用いた。これらの原料を、結果物がLi₃V₂(PO₄)₃となるように所定のモル比で秤量し、乳鉢で混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を、空気雰囲気中で600°Cの温度で10時間焼成を行うことにより、LVPの前駆体粉末を得た。

[0054] 次に、上記で得られたLVPの前駆体粉末に、導電剤として炭素材料粉末A～Fの各々を重量比でLVP：炭素=19：1となるように加えた後、アルゴンガス雰囲気中で950°Cの温度で10時間焼成を行うことにより、電極材料粉末を作製した。

[0055] また、固体電解質材料粉末を以下のようにして作製した。

[0056] (固体電解質材料粉末の作製)

- [0057] 固体電解質としてナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (以下、LAGPという) の粉末を、以下の手順で作製した。
- [0058] 出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) 、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 、酸化ゲルマニウム (GeO_2) 、リン酸 (H_3PO_4) を用いた。これらの原料を、結果物が $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ となるように所定のモル比で秤量し、乳鉢で混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を、空気雰囲気中で $1200^{\circ}C$ の温度で 5 時間加熱することにより、溶融物を得た。得られた溶融物を流水中に滴下することにより、LAGPガラス粉末を作製した。得られたガラス粉末を $600^{\circ}C$ の温度で焼成することにより、LAGPからなる固体電解質材料粉末を作製した。
- [0059] 次に、上記で得られた電極材料粉末 A～F と固体電解質材料粉末を用いて、特性を評価するための成形体としての電極シート A～F と固体電解質シートを以下のようにして作製した。
- [0060] (電極スラリーと固体電解質スラリーの作製)
- [0061] バインダとしてポリビニルブチラール樹脂 (PVB) をエタノールに溶解させてバインダ溶液を作製した。上記で作製した電極材料粉末 A～F の各々と、固体電解質材料粉末と、バインダ溶液とを、重量比で電極材料：固体電解質：PVB = 40:40:20 となるように秤量し、混合して電極スラリー A～F を得た。
- [0062] 上記で作製した固体電解質材料粉末とバインダ溶液とを、重量比で固体電解質：PVB = 80:20 となるように秤量し、混合して固体電解質スラリーを得た。
- [0063] (成形体としての電極シートと固体電解質シートの作製)
- [0064] 得られた電極スラリー A～F 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、 $10\mu m$ の厚みでシート状に成形して、電極グリーンシート A～F と固体電解質グリーンシートを作製した。得られた電極グリーンシート A～F と固体電解質グリーンシートを空気雰囲気中で $500^{\circ}C$ の

温度で2時間焼成することにより、PVBlの除去を行った。このようにして、成形体としての電極シートA～Fと固体電解質シートを作製した。

[0065] 得られた電極シートA～Fと固体電解質シートの特性を以下のようにして評価した。

[0066] (シートの評価)

[0067] PVBl除去前後(焼成前後)の電極シートA～Fと固体電解質シートの重量[mg]、重量減少率[重量%]、および、PVBl除去後(焼成後)の炭素残存率[重量%]を表2に示す。

[0068] ここで、炭素残存率は、PVBl除去後に残存している炭素の重量%である。各スラリーの組成に基づき、下記の式に従って炭素残存率を算出した。

[0069] (炭素残存率[重量%]) = 100 - [((重量減少率[重量%]) - 20) ÷ 2 × 100]

[0070] 上記の算出式において、式中の「20」は各スラリーに含まれるバインダPVBlの重量%、「2」は各スラリーに含まれる炭素の重量%を示す。

[0071] 上記の算出式は、以下の根拠に基づく。

[0072] まず、固体電解質シートを500°Cの温度で焼成すると、表2に示すように重量減少率がほぼ20重量%である。このことから、500°Cの温度で焼成することにより、各スラリーに20重量%の割合で含まれるバインダがすべて除去されたものと仮定する。

[0073] 次に、重量減少率は次の式で表わされる。

[0074] (重量減少率[重量%]) = (スラリーに含まれるバインダ[重量%]) + (焼失した炭素[重量%])

[0075] 上記の式から、焼失した炭素[重量%]は次の式で表わされる。

[0076] (焼失した炭素[重量%]) = (重量減少率[重量%]) - (スラリーに含まれるバインダ[重量%])

[0077] したがって、炭素残存率は以下のようにして算出される。

[0078] (炭素残存率[重量%]) = 100 - [((焼失した炭素[重量%]) ÷ (スラリーに含まれる炭素[重量%]) × 100)] = 100 - [((重量減少率[

$$\text{重量\%}] - (\text{スラリーに含まれるバインダ [重量\%]}) \} \div (\text{スラリーに含まれる炭素 [重量\%]} \times 100) = 100 - [\{ (\text{重量減少率 [重量\%]}) - 20 \} \div 2 \times 100]$$

[0079] [表2]

シート種類	焼成前 重量[mg]	焼成後 重量[mg]	重量減少率 [重量\%]	炭素残存率 [重量\%]
電極シートA	155.6	121.7	21.8	11
電極シートB	145.6	114.8	21.2	42
電極シートC	147.0	116.7	20.6	69
電極シートD	147.3	117.0	20.6	71
電極シートE	151.5	120.7	20.3	83
電極シートF	147.3	117.4	20.3	85
固体電解質シート	193.8	154.7	20.2	-

[0080] 表2に示す結果から、電極シートAでは炭素材料粉末Aの大半が焼失し、電極シートB～Fでは炭素材料粉末B～Fの半分程度以上が残存していることがわかる。なお、固体電解質シートの重量減少率は20.1重量%であり、スラリー組成のPVB含有重量%とほぼ一致したことから、空気雰囲気中で500°Cの温度で2時間焼成することにより、固体電解質シート中のバインダPVBは概ね除去されたことがわかる。

[0081] 上記で作製された電極スラリーAと固体電解質スラリーを用いて比較例1の全固体二次電池と、上記で作製された電極スラリーB～Fの各々と固体電解質スラリーを用いて実施例1～5の固体電池とを以下のようにして作製した。

[0082] (比較例1、実施例1～5の固体電池の作製)

[0083] 上記で作製された固体電解質スラリーから、厚みが1mmで直径が13mmの円形状にカットされた固体電解質シートを一軸プレスで成形した。また、上記で作製された電極スラリーA～Fの各々から、厚みが1mmで直径が12mmの円形状にカットされた電極シートA1～F1の各々を一軸プレスで成形した。得られた固体電解質シートの片面に電極シートA1～F1の各々を80°Cの温度で1枚熱圧着し、固体電解質シートの反対側の面に電極シ

ート A 1 ~ F 1 の各々を 80°C の温度で 2 枚熱圧着することにより、固体電池用積層体を作製した。

[0084] 得られた固体電池用積層体を空気雰囲気中で 500°C の温度で 2 時間焼成して PVB の除去を行った。その後、固体電池用積層体をアルゴンガス雰囲気中で 750°C の温度で 1 時間焼成して、電極層と固体電解質層を焼結によって接合した。

[0085] 焼結接合された固体電池用積層体を 100°C の温度で乾燥し、水分を除去した。次に、電極シート A 1 ~ F 1 の各々を 1 枚熱圧着した面を正極、2 枚熱圧着した面を負極として、2032 型のコインセルに封止して、固体電池を作製した。

[0086] 得られた固体電池の特性を以下のようにして評価した。

[0087] (固体電池の評価)

[0088] 比較例 1 と実施例 1 ~ 5 の固体電池を 0 ~ 4 V の電圧範囲で 0.1 mV/秒の速度で電圧走査して、充電容量と放電容量を測定した。その結果を表 3 に示す。

[0089] [表3]

固体電池 番号	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]
比較例1 (電極シートA1)	2	0.3	15.0
実施例1 (電極シートB1)	61	37	60.7
実施例2 (電極シートC1)	69	44	63.8
実施例3 (電極シートD1)	74	49	66.2
実施例4 (電極シートE1)	74	50	67.6
実施例5 (電極シートF1)	38	17	44.7

[0090] 表 3 に示す結果から、電極材料の導電剤として炭素材料粉末 A を用いた比較例 1 の固体電池に比べて、電極材料の導電剤として炭素材料粉末 B ~ F を

用いた実施例 1～5 の固体電池の充放電容量が高く、特に実施例 1～4 の固体電池の充放電容量が高いことがわかる。これは、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭素材料粉末 A を用いた比較例 1 の固体電池では、炭素材料が燃焼して、電極層に電子伝導性を付与する効果が弱くなり、その結果、電極層中の活物質を十分に利用することができなくなり、充放電容量が小さくなるものと考えられる。これに対して、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるが平均粒径が大きい炭素材料粉末 F を用いた実施例 5 の固体電池では、比表面積が小さくかつ平均粒径が小さい炭素材料粉末 B～E を用いた実施例 1～4 の固体電池に比べて、炭素材料粉末の平均粒径が大きく、電子伝導性を効率的に得ることができず、その結果、活物質を十分に利用することができなくなるものと考えられる。

- [0091] (比較例 2、実施例 6～10 の固体電池の作製)
- [0092] 電極活物質としてオリビン構造を有するリチウム含有リン酸化合物 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ (以下、LFMP という) を用いた以外は、比較例 1 と実施例 1～5 の固体電池と同様にして、比較例 2 と実施例 6～10 の固体電池を作製した。なお、比較例 2 と実施例 6～10 の固体電池のそれぞれに用いられる電極材料 G～L を以下のようにして作製した。
- [0093] (電極材料粉末の作製)
- [0094] 電極活物質として LFMP 粉末と、導電剤として上記で評価された炭素材料粉末 A～F の各々とからなる電極材料粉末 G～L を次のようにして作製した。
- [0095] 出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、炭酸マンガン (MnCO_3)、リン酸リチウムバナジウムアンモニウム ($\text{NH}_4\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) を用いた。これらの原料を、結果物である $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ となるように所定のモル比で秤量し、乳鉢で混合して混合粉末を得た。得られた混合粉末を、アルゴンガス雰囲気中で 500°C の温度で 10 時間焼成を行うことにより、LFMP の前駆体粉末を得た。
- [0096] 次に、上記で得られた LFMP の前駆体粉末に、導電剤として炭素材料粉

末A～Fの各々を重量比でL F M P : 炭素=19:1となるように加えた後、アルゴンガス雰囲気中で700°Cの温度で10時間焼成を行うことにより、電極材料粉末G～Lを作製した。次に、比較例1、実施例1～5の固体電池の作製方法と同様にして比較例2、実施例6～10の固体電池を作製した。

[0097] 得られた固体電池の特性を以下のようにして評価した。

[0098] (固体電池の評価)

[0099] 比較例2と実施例6～10の固体電池を0～4Vの電圧範囲で0.1mV/秒の速度で電圧走査して、充電容量と放電容量を測定した。その結果を表4に示す。

[0100] [表4]

固体電池 番号	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]
比較例2 (電極材料G)	3	1	33.3
実施例6 (電極材料H)	66	41	62.1
実施例7 (電極材料I)	73	50	68.5
実施例8 (電極材料J)	81	59	72.8
実施例9 (電極材料K)	85	65	76.5
実施例10 (電極材料L)	40	21	52.5

[0101] 表4に示す結果から、電極材料の導電剤として炭素材料粉末Aを用いた比較例2の固体電池に比べて、電極材料の導電剤として炭素材料粉末B～Fを用いた実施例6～10の固体電池の充放電容量が高く、特に実施例6～9の固体電池の充放電容量が高いことがわかる。

[0102] 以上の結果から、導電剤が電極層に電子伝導性を付与する効果を十分に得るために、電極材料の導電剤として用いられる炭素材料の比表面積は10

0.0 m²/g 以下である必要があり、さらに炭素材料の平均粒径は 0.5 μm 以下であることが好ましい。

[0103] なお、上記の実施例では、電極活物質材料に導電剤としての炭素材料を加えることによって、電極材料として電極活物質と炭素材料の混合物を作製した例を記載したが、炭素材料を加えるタイミングは電極材料の作製工程に限定されない。たとえば、炭素材料を加えないで電極活物質のみで電極材料を作製し、この電極材料に電極スラリーを作製する際に炭素材料を加えた場合においても本発明の効果を得ることができる。また、電極活物質と炭素材料の混合物を含むスラリーにさらに炭素材料を加えるなどしても本発明の効果を得ることができる。

[0104] 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

[0105] 電極活物質に導電剤として炭素材料を添加した電極材料を使用し、電極層と固体電解質層とを焼結接合しても、導電剤が電極層に電子伝導性を付与する効果を十分に得ることが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

[0106] 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、固体電解質を含む固体電解質層と、負極層とを備え、前記正極層または前記負極層の少なくとも一方と前記固体電解質層とが焼結によって接合された全固体二次電池であって、
前記正極層または前記負極層の少なくとも一方が、電極活物質と、炭素材料を含む導電剤とを含み、前記導電剤が、比表面積が 1000 m²/g 以下の炭素材料を含む、全固体二次電池。
- [請求項2] 前記炭素材料の平均粒径が 0.5 μm 以下である、請求項 1 に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記固体電解質または前記電極活物質の少なくとも一方が、リチウム含有リン酸化合物を含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記固体電解質が、ナシコン型のリチウム含有リン酸化合物を含む、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] 正極層、固体電解質層、および、負極層の各々のスラリーを調製するスラリー調製工程と、
前記正極層、前記固体電解質層、および、前記負極層の各々のスラリーを成形してグリーンシートを作製するグリーンシート成形工程と、
前記正極層、前記固体電解質層、および、前記負極層の各々のグリーンシートを積層して積層体を形成する積層体形成工程と、
前記積層体を焼結する焼成工程とを備え、
前記スラリー調製工程において、前記正極層または前記負極層のスラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、比表面積が 1000 m²/g 以下の炭素材料を含む導電剤とを含む、全固体二次電池の製造方法。
- [請求項6] 前記スラリー調製工程において、前記正極層または前記負極層のス

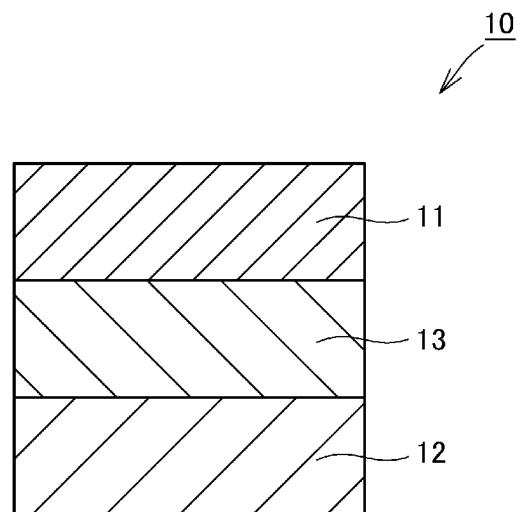
ラリーの少なくとも一方が、電極活物質と、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を含む導電剤とを含む、請求項5に記載の全固体二次電池の製造方法。

[請求項7] 前記スラリー調製工程において、前記正極層、前記固体電解質層、および、前記負極層の各々のスラリーが、バインダとしてポリビニルアセタール樹脂を含む、請求項5または請求項6に記載の全固体二次電池の製造方法。

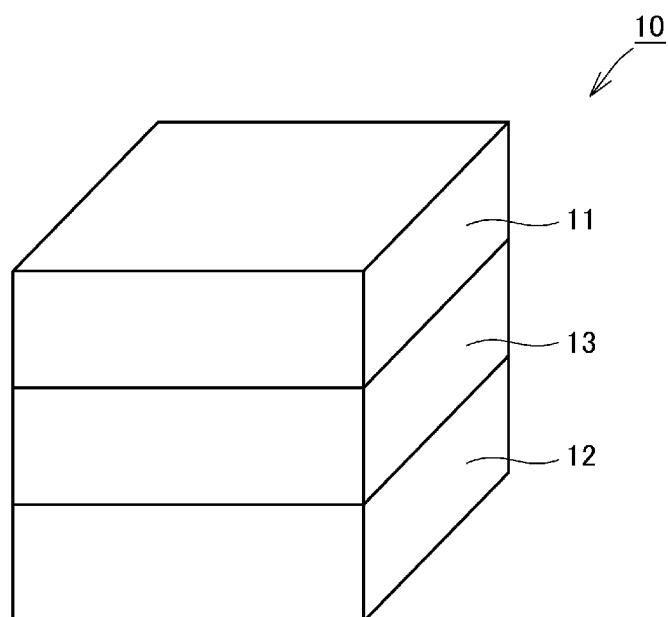
[請求項8] 前記焼成工程が、前記積層体を加熱することによりバインダを除去する第1の焼成工程と、前記正極層または前記負極層の少なくとも一方を前記固体電解質層に焼結によって接合する第2の焼成工程とを含む、請求項5から請求項7までのいずれか1項に記載の全固体二次電池の製造方法。

[請求項9] 前記第1の焼成工程が、前記積層体を 400°C 以上 600°C 以下の温度で加熱することを含む、請求項8に記載の全固体二次電池の製造方法。

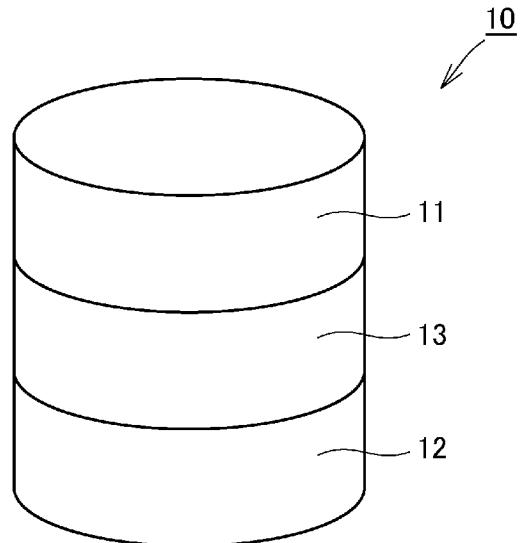
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M10/0562 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i,
H01M10/0585 (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, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0585

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2011
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2011	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	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	JP 2009-206094 A (Ohara Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims 1, 17; paragraphs [0011], [0012], [0024], [0032], [0071] & US 2009/0197178 A1 & EP 2086046 A1	1, 3-5, 8, 9 2, 6, 7
Y A	JP 2009-259604 A (Toyota Motor Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraph [0024] & WO 2009/128410 A1	2, 6 1-9
A	JP 2006-185792 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), claim 1; paragraphs [0008] to [0014] (Family: none)	1-9

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
05 July, 2011 (05.07.11)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059486

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-206090 A (Ohara Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraph [0084] & US 2009/0193648 A1 & EP 2086039 A1	7
A	WO 2008/099508 A1 (Namics Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01)i, H01M4/62 (2006.01)i, H01M10/052 (2010.01)i, H01M10/0585 (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（IPC））

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0585

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	JP 2009-206094 A (株式会社オハラ) 2009.09.10, 請求項1, 17、 【0011】、【0012】、【0024】、【0032】、【0071】	1, 3-5, 8, 9
Y	& US 2009/0197178 A1 & EP 2086046 A1	2, 6, 7
Y	JP 2009-259604 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.11.05,	2, 6
A	【0024】等 & WO 2009/128410 A1	1-9
A	JP 2006-185792 A (三洋電機株式会社) 2006.07.13, 請求項1、【0008】-【0014】等 (ファミリーなし)	1-9

 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

の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 05.07.2011	国際調査報告の発送日 19.07.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 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） 佐武 紀子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4X 4493

C (続き) . 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
Y	JP 2009-206090 A (株式会社オハラ) 2009.09.10, 【0084】等 & US 2009/0193648 A1 & EP 2086039 A1	7
A	WO 2008/099508 A1 (ナミックス株式会社) 2008.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1-9