

(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2012-186181

(P2012-186181A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(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 H O 2 4
HO 1 M 6/18 (2006.01)	HO 1 M 6/18 A	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-142767 (P2012-142767)	(71) 出願人	000128784
(22) 出願日	平成24年6月26日 (2012. 6. 26)		株式会社オハラ
(62) 分割の表示	特願2006-166091 (P2006-166091) の分割		神奈川県相模原市中央区小山 1 丁目 1 5 番 3 O 号
原出願日	平成18年6月15日 (2006. 6. 15)	(74) 代理人	100070747
(31) 優先権主張番号	特願2005-298728 (P2005-298728)		弁理士 坂本 徹
(32) 優先日	平成17年10月13日 (2005. 10. 13)	(74) 代理人	100104329
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 原田 卓治
		(72) 発明者	印田 靖
			神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 O 号 株式会社オハラ内
		F ターム (参考)	5H024 AA02 AA03 AA11 AA12 BB01 BB05 BB07 CC03 FF23 FF27 HH01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電池容量が高く、また充放電サイクル特性も良好で、長期的に安定して使用でき、かつ工業的な製造においても製造および取り扱いが簡便な固体電解質の製造方法を提供する。

【解決手段】リチウムイオン伝導性の無機粉体を主成分として、少なくとも有機バインダー及び溶剤を含有するスラリーを調製し、該スラリーをグリーンシートに成膜し、該グリーンシートを加圧後、焼成する事を特徴とする固体電解質の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン伝導性の無機粉体を主成分として、少なくとも有機バインダー及び溶剤を含有するスラリーを調製し、該スラリーをグリーンシートに成膜し、該グリーンシートを加圧後、焼成する事を特徴とする固体電解質の製造方法。

【請求項 2】

前記リチウムイオン伝導性の無機粉体は、リチウムイオン伝導性のガラス粉体、リチウムイオン伝導性のセラミックス粉体、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体、またはこれらの混合物の粉体からなることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質の製造方法。

10

【請求項 3】

前記リチウムイオン伝導性の無機粉体は $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_2-xSi_yP_{3-y}O_{12}$ ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である結晶を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 4】

前記リチウムイオン伝導性の無機粉体はガラスセラミックスであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 5】

前記リチウムイオン伝導性の無機粉体はガラスであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質の製造方法。

20

【請求項 6】

前記成膜したグリーンシートを複数枚積層し、加圧後、焼成することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、主として全固体型のリチウムイオン二次電池およびリチウム一次電池に好適な固体電解質の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、リチウムイオン二次電池における電解質としては、一般に非水系の電解液をセパレータと称される微多孔膜に含浸させた電解質が使用されていたが、近年、このような液体が中心の電解質に替わり、高分子で構成されたポリマー電解質を用いたリチウムイオン二次電池（ポリマー電池）が注目されるようになってきた。

30

【0003】

このポリマー電池は、ポリマー中に液体の電解液を含浸させたゲル状の電解質を使用しており、ポリマー中に電解液が保持されるため、漏液がしにくいため、電池の安全性が向上し、また電池の形状にも自由性があること等の利点があった。

【0004】

ここで、このようなポリマー電解質は電解液のみに比べ、リチウムイオンの導電性が低いため、このポリマー電解質の厚みを薄くすることが行なわれるようになった。しかし、このようにポリマー電解質を薄くした場合その機械的強度が低くなって、電池の作製時にこのポリマー電解質が破壊され、正極と負極とが短絡し易いという問題があった。

40

【0005】

そこで、従来においては、特許文献 1 に示されるように、電解質中にアルミナ等の無機酸化物を添加して固体電解質とし、機械的強度を向上させることが提案された。アルミナ以外にもシリカやアルミン酸リチウム等の無機酸化物が提案されている。

【0006】

しかし、アルミナ等の無機酸化物を電解質中に添加させると、固体電解質におけるリチウムイオンの伝導性が大きく低下する問題がある。またこの固体電解質を備えたりチウム

50

二次電池において充放電を繰り返して行なうと、電解質と上記の無機酸化物とが反応して、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が大きく低下してしまうなど問題があった。

【0007】

また、リチウムイオン二次電池の電解質に無機の固体電解質を用いた、全固体電池も提案されている。全固体電池は、電解液など可燃性の有機溶剤を用いないため、液漏れや発火の恐れがないため、安全性にすぐれている。しかし、全固体電池の場合、正極、電解質、負極の全てが固体であるため、それぞれの接触界面が取りにくく、界面抵抗が高くなってしまふ。この場合、電極 - 電解質界面でのリチウムイオンの移動抵抗が大きいため、出力の高い電池を得るのは難しい。

10

【0008】

また例えば特許文献2に開示されるような硫化物ガラス等の固体の無機物質をプレスによってペレット化して作成した全固体電解質を使用してリチウムイオン二次電池を組み立てる報告もされているが、この二次電池はリチウムイオン伝導性が十分に高くないため、いまだ実用には至っていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平6 - 140052号公報

【特許文献2】特開2004 - 348972号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

この発明は、固体電解質およびこの固体電解質を備えたリチウムイオン二次電池またはリチウム一次電池において、リチウムイオン伝導性が低いために実用化できない問題を解決しようとするものであり、電解液を用いなくとも、電池容量も高く、また充放電サイクル特性も良好で、長期的に安定して使用でき、かつ工業的な製造においても製造および取り扱いが簡便な固体電解質の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者はリチウムイオン二次電池用途として様々な電解質について詳細な実験を行った結果、特定の組成のリチウムイオン伝導性のガラス、結晶（セラミックスまたはガラスセラミックス）の粉体を焼結させることにより、高いイオン伝導度を有する任意の形状の焼結体を得られることを見いだした。特に、これらのガラス、結晶（セラミックスやガラスセラミックス）の粉体を主成分として含有するスラリーからグリーンシートを作製し、これを焼成することにより、面積が広く、かつ薄い焼結体を得られ、この電解質の両面に正極・負極を配して得られた電池は、従来の固体電解質型電池と比べて、出力・容量が高く、充放電サイクル特性も著しく向上することを見だし、本発明に到達した。

30

【0012】

本明細書で、「グリーンシート」とは、薄板状に成形したガラス粉末、結晶（セラミックスまたはガラスセラミックス）粉末の未焼成体をさし、ガラス粉末、結晶（セラミックスまたはガラスセラミックス）粉末と、有機結合剤、可塑剤、溶剤などの混合スラリーをドクターブレードやカレンダー法等により薄板状に成形したものをいう。

40

【0013】

上記本発明の課題を解決する第1の構成は、リチウムイオン伝導性の無機粉体を主成分として、少なくとも有機バインダー及び溶剤を含有するスラリーを調製し、該スラリーをグリーンシートに成膜し、該グリーンシートを加圧後、焼成する事の特徴とする固体電解質の製造方法である。

【0014】

本発明の第2の構成は、前記リチウムイオン伝導性の無機粉体は、リチウムイオン伝導

50

性のガラス粉体、リチウムイオン伝導性のセラミックス粉体、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体、またはこれらの混合物の粉体からなることを特徴とする第1の構成の固体電解質の製造方法である。

【0015】

本発明の第3の構成は、前記リチウムイオン伝導性の無機粉体は $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_2-xSi_yP_{3-y}O_{12}$ ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である結晶を含むことを特徴とする第1または第2の構成の固体電解質の製造方法である。

【0016】

本発明の第4の構成は、前記リチウムイオン伝導性の無機粉体はガラスセラミックスであることを特徴とする第1～第3の構成のいずれかの固体電解質の製造方法である。

10

【0017】

本発明の第5の構成は、前記リチウムイオン伝導性の無機粉体はガラスであることを特徴とする構成1の固体電解質の製造方法である。

【0018】

本発明の第6の構成は、前記成膜したグリーンシートを複数枚積層し、加圧後、焼成することを特徴とする第1～第5の構成のいずれかの固体電解質の製造方法である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、電解液を用いなくても電池容量も高く、また充放電サイクル特性も良好で、長期的に安定して使用することができるリチウムイオン二次電池およびリチウム一次電池用の固体電解質を容易に得ることができる。

20

【0020】

また、本発明によれば、グリーンシートは、均一な厚みに成形することにより、焼成時、均一にグリーンシートが加熱されるため、焼結も材料中で均一に進み、その結果として緻密で気孔率が20vol%以下と非常に少ないシート状の固体電解質を得ることができる。さらに、原料を十分混合することにより、グリーンシートの組成を均一にし、焼成前にロールプレスや一軸、等方加圧などにより緻密化しておくことにより、焼成後も緻密で気孔率の少ない固体電解質を得ることができ、これによってイオン伝導度が高く、高出力の固体電解質を得ることができる。

30

【0021】

また、本発明によれば、固体電解質は、リチウムイオン伝導性の無機粉体を含むグリーンシートを焼成してなるものであり、このグリーンシートの成形には簡単なドクターブレード、ロールコーターまたはダイコーダーを用いることができ、またスラリーの粘性を調整すれば、混練、押出しなどの汎用の装置を用いてグリーンシートを調製することができるので、シート状固体電解質をはじめとして様々な形状の固体電解質を簡単に、効率良く、安価に製造することができる。

【0022】

特に、シート状の固体電解質を成形する場合は、シート状に成形したグリーンシートを焼成することにより、圧延等他の加工を必要とせず、そのままシート状固体電解質が得られるので、面積が広く、かつ厚みが薄い高容量で高出力のシート状固体電解質を容易に得ることができる。本発明の固体電解質のイオン伝導度は $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の値を得ることができ、総合的な観点の好ましい態様においては $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上、より好ましい態様においては $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の値を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の固体電解質はリチウムイオン伝導性の無機粉体を含む成形体を作成し、それを焼成する事により得られ、気孔率を20vol%以下としたものである。

【0024】

50

本発明の固体電解質は、内部に気孔が存在するとその部分はイオン伝導経路が存在しないため、固体電解質自体のイオン伝導度が低くなってしまう。電池として使用した場合、伝導度が高い方がリチウムイオンの移動速度が速くなるため高出力の電池が得られる。そこで、固体電解質中の気孔率は低い方が好ましく、20 vol %以下であることが好ましい。また、より好ましくは15 vol %以下であり、最も好ましくは10 vol %以下である。気孔率を20 vol %以下とするには、前記成形体はグリーンシートであることが好適である。

【0025】

ここで気孔率とは、単位体積中に含まれる空孔の割合であり、次式で表される。

気孔率(%) = (真密度 - 嵩密度) / 真密度 × 100

ここで、真密度とはアルキメデス法等の方法で測定できる物質そのものの密度である。これに対し、嵩密度は物体の重さを見掛けの体積で割った密度であり、空孔も含まれている密度である。

【0026】

また、本発明によれば、グリーンシートは、均一な厚みに形成することにより、焼成時、均一にグリーンシートが加熱されるため、焼結も材料中で均一に進み、その結果として緻密で気孔率が20 vol %以下と非常に少ないシート状の固体電解質を得ることができる。そこで、焼成前のグリーンシートの厚みの変化は、焼成前のグリーンシートの厚みの分布の平均値に対して+10%から-10%の範囲であると好ましい。さらに、原料を十分混合することにより、グリーンシートの組成を均一にし、焼成前にロールプレスや一軸、等方加圧などにより加圧し、緻密化しておくことにより、焼成後も緻密で気孔率の少ない固体電解質を得ることができ、これによってイオン伝導度が高く、高出力の固体電解質を得ることができる。そこで原料の混合は、例えばボールミルで少なくとも1時間以上行なうことが望ましい。

【0027】

本発明の好ましい実施態様であるシート状の固体電解質は、電池として使用した場合、薄い方がリチウムイオンの移動距離が短いため高出力の電池が得られ、また単位体積当りの電極面積が広く確保できるため高容量の電池が得られる。そこで、固体電解質として用いる電解質層の厚みは200 μm以下が好ましく、180 μm以下がより好ましく、150 μm以下が最も好ましい。

【0028】

リチウムイオン二次電池の充放電時におけるリチウムイオンの移動性は、電解質のリチウムイオン伝導度およびリチウムイオン輸率に依存する。したがって、本発明の固体電解質にはリチウムイオン伝導性の高い物質を用いることが好ましい。

【0029】

リチウムイオン伝導性の結晶のイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましい。

【0030】

本発明において使用するリチウムイオン伝導性の無機粉体は、リチウムイオン伝導性のガラス粉体、リチウムイオン伝導性の結晶(セラミックまたはガラスセラミックス)粉体またはこれらの混合物の粉体を含有する無機物質の粉体である。高いリチウムイオン伝導性を得るためにリチウムイオン伝導性の無機粉体はリチウム、シリコン、リン、チタンを主成分として含有することが好ましい。

【0031】

固体電解質中にこれらの結晶を多く含むことにより、より高い伝導度を得られるため、固体電解質中に50 wt %以上のリチウムイオン伝導性の結晶を含むことが好ましい。より好ましくは55 wt %以上、最も好ましくは60 wt %以上である。

【0032】

また、固体電解質を得るための成形体に含まれるリチウムイオン伝導性の無機粉体中に

10

20

30

40

50

においてもこれらの結晶を多く含むことにより、より高い伝導度が得られるため、リチウムイオン伝導性の無機粉体中に50wt%以上のリチウムイオン伝導性の結晶を含むことが好ましい。より好ましくは55wt%以上、最も好ましくは60wt%以上である。

【0033】

ここで、使用できるリチウムイオン伝導性の結晶としては、イオン伝導を阻害する結晶粒界を含まない結晶であるとイオン伝導の点で有利であり、 LiN 、 LISICON 類、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ などのリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶や、 NASICON 型構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ や、これら結晶を析出させたガラスセラミックスを用いることができる。好ましいリチウムイオン伝導性の結晶としては、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である。特に NASICON 型構造を有する結晶を析出させたガラスセラミックスは、イオン伝導を妨げる空孔や結晶粒界をほとんど有しないため、イオン伝導性が高くかつ化学的な安定性に優れるため、より好ましい。

10

【0034】

固体電解質中にはこのガラスセラミックスを多く含むことにより高い伝導率が得られるため、固体電解質中に80wt%以上のリチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを含むことが好ましい。より好ましくは85wt%以上、最も好ましくは90wt%以上である。

【0035】

ここで、イオン伝導を妨げる空孔や結晶粒界とは、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質全体の伝導度を該無機物質中のリチウムイオン伝導性結晶そのものの伝導度に対し、 $1/10$ 以下へ減少させる空孔や結晶粒界等のイオン伝導性阻害物質をさす。

20

【0036】

ここで、ガラスセラミックスとは、ガラスを熱処理することによりガラス相中に結晶相を析出させて得られる材料であり、非晶質固体と結晶からなる材料をいう。また、ガラスセラミックスとは、結晶の粒子間や結晶中に空孔がほとんどなければガラス相すべてを結晶相に相転移させた材料、すなわち、材料中の結晶量（結晶化度）が100質量%のものを含む。一般にいわれるセラミックスや焼結体はその製造工程上、結晶の粒子間や結晶中の空孔や結晶粒界の存在が避けられず、ガラスセラミックスとは区別することができる。特にイオン伝導に関しては、セラミックスの場合は空孔や結晶粒界の存在により、結晶粒子自体の伝導度よりもかなり低い値となってしまう。ガラスセラミックスは結晶化工程の制御により結晶間の伝導度の低下を抑えることができ、結晶粒子と同程度の伝導度を保つことができる。

30

【0037】

また、ガラスセラミックス以外で、イオン伝導を妨げる空孔や結晶粒界をほとんど有しない材料として、上記結晶の単結晶が挙げられるが、製造が難しくコストが高いため、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを用いるのが最も好ましい。

【0038】

本発明の固体電解質層に含有させる高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性の無機粉体としては、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを粉碎したものを使用することが好ましい。このリチウムイオン伝導性の無機粉体は、固体電解質中に均一に分散されていることが固体電解質のイオン伝導性、及び機械的強度の点で好ましい。分散性を良好にするため、また固体電解質の厚さを所望のものとするために、リチウムイオン伝導性の無機粉体の粒径は、平均で $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

40

【0039】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスは、母ガラスが $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の組成であり、このガラスを熱処理して結晶化させ、その際の主結晶相が $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)であることを特徴としたガラスセラミックスである。より好ましくは、0

50

$x = 0.4$ 、 $0 < y = 0.6$ 、最も好ましくは $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.4$ である。

【0040】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを構成する各々の成分のmol%で表わされる組成比と効果について具体的に説明する。

【0041】

Li_2O 成分は Li^+ イオンキャリアを提供し、リチウムイオン伝導性をもたらすのに欠かせない成分である。良好な伝導率を得るためには含有量の下限は12%であることが好ましく、13%であることがより好ましく、14%であることが最も好ましい。上限は18%であることが好ましく、17%であることがより好ましく、16%であることが最も好ましい。

10

【0042】

Al_2O_3 成分は、母ガラスの熱的な安定性を高めることができると同時に、 Al^{3+} イオンが前記結晶相に固溶し、リチウムイオン伝導率向上にも効果がある。この効果を得るためには、含有量の下限が5%であることが好ましく、5.5%であることがより好ましく、6%であることが最も好ましい。しかし含有量が10%を超えると、かえってガラスの熱的な安定性が悪くなりガラスセラミックスの伝導率も低下してしまうため、含有量の上限は10%とするのが好ましい。尚、より好ましい含有量の上限は9.5%であり、最も好ましい含有量の上限は9%である。

【0043】

TiO_2 成分はガラスの形成に寄与し、また前記結晶相の構成成分でもあり、ガラスにおいても前記結晶相においても有用な成分である。前記の結晶相が主相としてガラスから析出し高い伝導率を得るためには、含有量の下限が35%であることが好ましく、36%であることがより好ましく、37%であることが最も好ましい。また含有量の上限は45%であることが好ましく、43%であることがより好ましく、42%であることが最も好ましい。

20

【0044】

SiO_2 成分は、母ガラスの溶融性および熱的な安定性を高めることができると同時に、 Si^{4+} イオンが前記結晶相に固溶し、リチウムイオン伝導率の向上にも寄与する。この効果を十分に得るためには含有量の下限は1%であることが好ましく、2%であることがより好ましく、3%であることが最も好ましい。しかしその含有量が10%を超えると、かえって伝導率が低下してしまうため、含有量の上限は10%とすることが好ましく、8%とすることがより好ましく、7%とすることが最も好ましい。

30

【0045】

P_2O_5 成分はガラスの形成に必須の成分であり、また前記結晶相の構成成分でもある。含有量が30%未満であるとガラス化しにくくなるので、含有量の下限は30%であることが好ましく、32%であることがより好ましく、33%であることが最も好ましい。また含有量が40%を越えると前記結晶相がガラスから析出しにくく、所望の特性が得られにくくなるため、含有量の上限は40%とすることが好ましく、39%とすることがより好ましく、38%とすることが最も好ましい。

40

【0046】

上述の組成の場合、溶融ガラスをキャストして容易にガラスを得ることができ、このガラスを熱処理して得られた上記結晶相をもつガラスセラミックスは高いリチウムイオン伝導性を有する。

【0047】

また、上記の組成以外にも、類似の結晶構造を有するガラスセラミックスであれば、 Al_2O_3 を Ga_2O_3 、 TiO_2 を GeO_2 に一部または全部置換することも可能である。さらに、ガラスセラミックスの製造の際、その融点を下げるかまたはガラスの安定性を上げるために、イオン伝導性を下げない範囲で他の原料を微量添加することも可能である。

50

【0048】

ガラスセラミックスの組成には、 Li_2O 以外の Na_2O や K_2O などのアルカリ金属は、出来る限り含まないことが望ましい。これら成分がガラスセラミックス中に存在するとアルカリイオンの混合効果により、 Li イオンの伝導を阻害して伝導度を下げることになる。

【0049】

また、ガラスセラミックスの組成に硫黄を添加すると、リチウムイオン伝導性は少し向上するが、化学的耐久性や安定性が悪くなるため、出来る限り含有しない方が望ましい。

【0050】

ガラスセラミックスの組成には、環境や人体に対して害を与える可能性のある Pb 、 As 、 Cd 、 Hg などの成分もできる限り含有しないほうが望ましい。

10

【0051】

リチウムイオン伝導性の無機粉体すなわち高いリチウムイオン伝導度と化学的安定性を有するガラス、結晶（セラミックスもしくはガラスセラミックス）の粉体またはこれらの粉体の混合物を、有機系のバインダーや必要に応じて分散剤等とともに溶剤を用いて混合し、ドクターブレード法などの簡易な作製方法により、グリーンシートを作製する。作製したグリーンシートを任意の形状に加工し、好ましくはロールプレスや一軸、等方加圧等により加圧した後焼成して有機バインダーの有機成分を除去することにより、薄いシート状あるいは任意の形状の全固体電解質が得られる。

【0052】

20

グリーンシートの成形時に用いる有機バインダーは、ドクターブレード用の成形助剤として市販されているバインダーを用いることができる。また、ドクターブレード用以外にもラバープレス、押し出し成形などに一般に用いられている成形助剤を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、ブチルメタアクリレート、ビニル系の共重合体等を用いることができる。これらのバインダーの他に、粒子の分散性を高めるための分散剤や、乾燥時の泡抜きを良好にするための界面活性剤などを適量添加すると、より好ましい。

【0053】

また、リチウム伝導性を阻害せず、電子伝導性を上げたければ、他の無機粉体や有機物を加えても問題はない。無機粉体として誘電性の高い絶縁性の結晶またはガラスを少量加えることにより効果が得られることがある。例えば BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 Nb_2O_5 、 LaTiO_3 等が挙げられる。

30

【0054】

有機物は、焼成時に除去されるため、成型時のスラリーの粘度調整などに使用しても問題はない。

【0055】

当グリーンシートの成形には、簡易なドクターブレード、ロールコーター、ダイコーターを用いることができる。また粘性を調整すれば、混練・押し出しなどの汎用の装置を用いることができるため、様々な形状の固体電解質を効率よく安価に製造することができる。

40

【0056】

得られたシートの両側に、正極・負極を塗布し、乾燥または焼成することにより、リチウムイオン二次電池が得られる。

【0057】

焼成して得られるシート状の固体電解質は、成形したグリーンシートの形状がそのまま得られるため、任意の形状への加工が容易であり、したがって薄い膜や任意の形状の固体電解質あるいはこの固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の製造が可能になる。

【0058】

また、焼成後の固体電解質は有機物を含まないため、耐熱性および化学的耐久性にすぐ

50

れ、また安全性や環境に対しても害を及ぼすことが少ない。

【0059】

本発明のリチウムイオン二次電池およびリチウム一次電池の正極材料に使用する活物質としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な遷移金属化合物を用いることができ、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ、モリブデン、チタンから選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属酸化物等を使用することができる。ほとんどの活物質材料は、電子伝導性およびイオン伝導性が乏しいため、電子伝導助剤として、導電性の炭素、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、電子伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。また、イオン伝導助剤として、イオン伝導性のガラスセラミックス、イオン伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。これらの電子・イオン伝導助剤の添加量は、正極材料に対して、3～35質量%の範囲であることが好ましく、4～30質量%であることがより好ましく、5～25質量%であることが最も好ましい。

10

【0060】

また、このリチウム二次電池およびリチウム一次電池において、その負極材料に使用する活物質としては、金属リチウムやリチウム-アルミニウム合金、リチウム-インジウム合金などリチウムの吸蔵、放出が可能な合金、チタンやバナジウムなどの遷移金属酸化物及び黒鉛などのカーボン系の材料を使用することが好ましい。活物質に電子伝導性が乏しい場合は、電子伝導助剤として、導電性の炭素、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、電子伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。また、イオン伝導助剤として、イオン伝導性のガラスセラミックス、イオン伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。これらの電子・イオン伝導助剤の添加量は、正極材料に対して、合計で3～35質量%の範囲であることが好ましく、4～30質量%であることがより好ましく、5～25質量%であることが最も好ましい。

20

【0061】

正極および負極に添加するイオン伝導性ガラスセラミックスは、固体電解質に含有されるガラスセラミックスと同じものであることが好ましい。これらが同じものであると電解質と電極材に含まれるイオン移動機構が統一されるため、電解質—電極間のイオン移動がスムーズに行え、より高出力・高容量の電池が提供できる。

【実施例】

【0062】

以下、本発明に係る固体電解質ならびにこれを用いたリチウムイオン二次電池およびリチウム電池について、具体的な実施例を挙げて説明する。なお、本発明は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

30

【0063】

[実施例1]

原料として H_3PO_4 、 $Al(PO_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 を使用し、これらを酸化物換算のmol%で P_2O_5 を35.0%、 Al_2O_3 を7.5%、 Li_2O を15.0%、 TiO_2 を38.0%、 SiO_2 を4.5%といった組成になるように秤量して均一に混合した後に、白金ポットに入れ、電気炉中1500℃でガラス融液を攪拌しながら3時間加熱溶解した。その後、ガラス融液を流水中に滴下させることにより、フレーク状のガラスを得、このガラスを950℃で12時間の熱処理により結晶化を行うことにより、目的のガラスセラミックスを得た。析出した結晶相は粉末X線回折法により、 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$) が主結晶相であることが確認された。得られたガラスセラミックスのフレークをジェットミルにより粉砕し、平均粒径5μm、最大粒径20μmのガラスセラミックスの粉末を得た。

40

このリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉末と水に分散させたウレタン樹脂を分散剤を添加して分散・混合してスラリーを調製し、ドクターブレード法にて厚み200μmにて成形、90℃にて乾燥させてグリーンシートを得た。このグリーンシートを、50

50

mm角に切り出し、1000℃にて焼成し、厚み120μmの薄板状の固体電解が得られ、イオン伝導度は $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。また、真密度、嵩密度より求めた気孔率は16vol%であった。

【0064】

[比較例]

実施例1と同じガラスセラミックスを、φ40mmの一軸加圧成型用の型に入れ、2tの加圧を加えて厚み5mmのペレット状に成形した。この成形体を1000℃にて5時間焼結させた。この時のイオン伝導度は $3.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、気孔率は21vol%であった。

【0065】

[実施例2]

実施例1と同じガラスセラミックスをボールミルを用いて粉碎し、平均粒径1μm、最大粒径8μmとし、アクリル樹脂、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合してスラリーを調製し、ロールコーターにて成形、乾燥させて厚み100μmのグリーンシートを得た。このグリーンシートをロールプレスにより加圧し緻密化し、1050℃にて焼成することにより、厚み75μmの固体電解質が得られた。このイオン伝導度は $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。気孔率は7vol%であった。ロールプレスにより緻密化することにより、気孔率は少なくなり、実施例1と比較して半分以下となり、高い伝導度を有する固体電解質が得られた。

【0066】

[実施例3]

実施例1で得られた結晶化を行なう前のガラスを、ボールミルにて粉碎し、平均粒径2μm、最大粒径10μmとし、ウレタン樹脂、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合してスラリーを調製し、ロールコーターにて成形、乾燥させて厚み100μmのグリーンシートを得た。このグリーンシートをCIPを用いて緻密化し、1050℃にて焼成することにより、厚み80μmの固体電解質が得られた。このイオン伝導度は $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。気孔率は5vol%であった。

【0067】

[実施例4]

実施例2で得られた平均粒径1μmのリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉末と実施例1でえられた結晶化前のガラスを粉碎して、平均粒径0.5μmとしたガラスを9:1(=ガラスセラミックス:ガラス)割合で、アクリル樹脂、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合してスラリーを調製し、ロールコーターにて成形、乾燥させて厚み120μmのグリーンシートを得た。このグリーンシートをロールプレスにより加圧し緻密化し、1050℃にて焼成することにより、厚み90μmの固体電解質が得られた。このイオン伝導度は $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。気孔率は8.5vol%であった。

【0068】

[実施例5]

実施例1で得られた固体電解質の片面に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を活物質、平均粒径0.3μmのリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスをイオン伝導助剤として含むスラリーを塗布し、乾燥・焼結させて正極材を取り付けた。この正極層の厚みは、13μmであった。この正極層の上にAlをスパッタし、Al正極集電体を取り付けた。

もう片面には LiTFSI を Li 塩として添加したポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの共重合物をTHF溶液に溶解したスラリーを薄く塗布後、乾燥し、この上に厚み0.1mmの Li 金属箔を貼り付けて負極とした。塗布したポリマー層の厚みは4μmであった。正極および負極にリード線を取り付けてリチウムイオン二次電池を組み立てた。

組み立てたリチウムイオン二次電池は、平均放電電圧1.5Vで駆動することができた。

【0069】

10

20

30

40

50

[実施例 6]

実施例 2 で得られた固体電解質を用いて実施例 5 と同じリチウムイオン二次電池を組み立てたところ、平均放電電圧 1.5 V で駆動するリチウムイオン二次電池が得られた。

【 0 0 7 0 】

[実施例 7]

実施例 3 で得られた固体電解質を用いて実施例 5 と同じリチウムイオン二次電池を組み立てたところ、平均放電電圧 1.5 V で駆動するリチウムイオン二次電池が得られた。

【 0 0 7 1 】

[実施例 8]

実施例 4 で得られた固体電解質を用いて実施例 5 と同じリチウムイオン二次電池を組み立てたところ、平均放電電圧 1.5 V で駆動するリチウムイオン二次電池が得られた。

【 0 0 7 2 】

[実施例 9]

実施例 1 にて得られたリチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉末を、エタノールを溶媒として、湿式粉碎を行い、平均粒径 0.2 μm 、最大粒径 0.3 μm のリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの微粉末スラリーを得た。このスラリーにビニル系共重合物とウレタン樹脂とともに水を溶剤として、分散・混合し、ロールコーターにて成形、乾燥させて厚み 90 μm のグリーンシートを得た。このグリーンシートを $\phi 20\text{mm}$ のディスク状に打ち抜き、ハンドプレスにて加圧後、1000 にて焼成して、厚み 50 μm の円形の固体電解質を得た。固体電解質の片面に LiCoO_2 を活物質、固体電解質に使用したものと同じリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの微粉末スラリーをイオン伝導助剤として含むスラリーを塗布し、乾燥・焼結させて正極材を取り付けた。この正極層の上に Al をスパッタし、Al 正極集電体を取り付けた。

もう片面には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を活物質、固体電解質に使用したものと同じリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの微粉末スラリーをイオン伝導助剤として含むスラリーを塗布、乾燥、焼結させて負極材を取り付けた。この負極上に銅の微粒子を含むペーストを塗布し、乾燥・焼付けることにより負極集電体を取り付け、コインセルに封入することにより、リチウムイオン二次電池を組み立てた。この電池は、平均放電電圧 3 V で駆動することが確認できた。

【 0 0 7 3 】

[実施例 10]

以下の方法でリチウム一次電池を作成した。

実施例 1 において得られたガラスセラミックスをボールミルを用いて粉碎・分級し、平均粒径 1 μm 、最大粒径 5 μm とし、アクリル樹脂、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合し、ロールコーターにて成形、乾燥させて厚み 140 μm のグリーンシートを得た。このグリーンシートをロールプレスにより加圧して緻密化し、1075 にて焼成することにより、厚み 100 μm の固体電解質が得られた。このイオン伝導度は $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

正極活物質には、市販の MnO_2 を用い、これに導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤として PVdF (ポリフッ化ビニリデン) を混練し、ロールプレスにて 0.3 mm の厚みに成形し、 $\phi 18\text{mm}$ の円形に打ち抜いて正極合剤を作製した。

$\phi 20\text{mm}$ に打ち抜いた固体電解質の片面に、Al をスパッタし、その上に $\phi 18\text{mm}$ の Li-Al 合金負極を貼り合わせて負極とし、もう片面に作製した正極合剤を張り合わせて正極を取り付けた。作製したセルを、ステンレス製のコインセルに入れ、Li 塩として LiClO_4 を 1 mol % 添加したプロピレンカーボネートと 1,2 - ジメトキシエタンの混合溶媒をコインセル中に注入し、密封することでリチウム一次電池を作製することができた。このコイン電池は、内部で固体電解質が固定され、従来の樹脂製のセパレータのように放電による電極の体積変化によるたわみが生じないため、使用時に最後まで安定した放電電位を維持することができた。

【 産業上の利用可能性 】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

リチウムイオン伝導性の無機粉体を含むグリーンシートを焼成してなる本発明の固体電解質は、リチウムイオン伝導性が高く、電気化学的に安定であるため、リチウム一次電池やリチウムイオン二次電池用の電解質だけではなく、ハイブリッドキャパシタと称される電気化学キャパシタ、色素増感型太陽電池、リチウムイオンを電荷移動担体とする他の電気化学素子への応用も可能である。

【 0 0 7 5 】

以下にその他の電気化学素子としての例をいくつか挙げる。

電解質上に、任意の感応電極を取り付けることにより、様々なガスセンサーや検知器に応用することができる。例えば、炭酸塩を電極にすると炭酸ガスセンサー、硝酸塩を含む電極にすると NO_x センサー、硫酸塩を含む電極にすると SO_x センサーに応用することができる。また、電解セルを組むことにより、排ガス中に含まれる NO_x 、 SO_x 等の分解・捕集装置用の電解質にも応用できる。

10

【 0 0 7 6 】

電解質上に Li イオンの挿脱離により着色または変色する無機化合物または有機化合物を取り付け、その上にITOなどの透明電極を取り付けることによりエレクトロクロミック素子を構成することが可能であり、消費電力が少なく、メモリー性のあるエレクトロクロミックディスプレイを提供することができる。

【 0 0 7 7 】

本発明の固体電解質のイオン伝導経路は、リチウムイオンに最適なサイズとなっているため、他のアルカリイオンが存在している場合でもリチウムイオンを選択的に通することができる。そのため、リチウムイオン選択捕集装置の隔膜または Li イオン選択電極用隔膜として使用することができる。また、透過するリチウムイオンの速度は、イオンの質量が小さいほど速いため、リチウムイオンの同位体分離に適用することができる。これにより核融合炉燃料のトリチウム生成ブランケット材に必要な濃縮 6Li （天然存在比で7.42%）の濃縮および分離が可能になる。

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK02 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11
AL12 CJ02 CJ03 CJ08 DJ16 HJ02