

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6446768号
(P6446768)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 2/22 (2006.01)	HO 1 M 2/22 C
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-184714 (P2013-184714)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成25年9月6日(2013.9.6)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2015-53158 (P2015-53158A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成27年3月19日(2015.3.19)	(74) 代理人	100067828
審査請求日	平成28年6月1日(2016.6.1)		弁理士 小谷 悦司
		(74) 代理人	100115381
			弁理士 小谷 昌崇
		(74) 代理人	100134566
			弁理士 中山 和俊
		(72) 発明者	林 剛司
			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
		(72) 発明者	尾内 倍太
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層型リチウムイオン固体電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

各々が順に積み重ねられた正極層、固体電解質層および負極層から構成される少なくとも第1と第2の単電池と、

前記第1の単電池の正極層に接触する一方側面と、前記第2の単電池の負極層に接触する他方側面とを有し、前記第1と第2の単電池の間に介在するように配置された内部集電層と、を備え、

前記内部集電層は、焼成後に電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料と、電子伝導材料とを含み、

前記電子伝導材料が炭素材料を含み、前記内部集電層が前記ガラス材料を80重量%以上95重量%以下含み、

前記正極層及び前記負極層が固体電解質材料を含み、

前記ガラス材料が、前記固体電解質材料と類似しない組成を有し、

前記ガラス材料は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜鉛系ガラスからなる群より選ばれた少なくとも一種である、積層型リチウムイオン固体電池。

【請求項2】

各々が順に積み重ねられた正極層、固体電解質層および負極層から構成される少なくとも

も第1と第2の単電池と、

前記第1の単電池の正極層に接触する一方側面と、前記第2の単電池の負極層に接触する他方側面とを有し、前記第1と第2の単電池の間に介在するように配置された内部集電層と、を備え、

前記内部集電層は、焼成後に電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料と、電子伝導材料とを含み、

前記電子伝導材料が金属材料を含み、前記内部集電層が前記ガラス材料を1重量%以上70重量%以下含み、

前記正極層及び前記負極層が固体電解質材料を含み、

前記ガラス材料が、前記固体電解質材料と類似しない組成を有し、

前記ガラス材料は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜鉛系ガラスからなる群より選ばれた少なくとも一種である、積層型リチウムイオン固体電池。

【請求項3】

前記ガラス材料は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、および、 GeO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の網目形成酸化物と、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および、 BaO からなる群より選ばれた少なくとも一種の網目修飾酸化物と、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、および、 Bi_2O_3 からなる群より選ばれた少なくとも一種の中間酸化物とを含む、請求項1または2に記載の積層型リチウムイオン固体電池。

【請求項4】

前記正極層および前記負極層より選ばれた少なくとも一つの層に含まれる固体電解質材料と、前記固体電解質層に含まれる固体電解質材料とが、リチウム含有リン酸化合物を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層型リチウムイオン固体電池。

【請求項5】

前記固体電解質材料が、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物を含む、請求項4に記載の積層型リチウムイオン固体電池。

【請求項6】

前記固体電解質材料に含まれるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物が、化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{M}'_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (化学式中、 x は $0 < x < 1$ 、 M は Al または Ga 、 M' は Ti 、 Ge および Zr からなる群より選ばれた1種以上の元素である)で表わされる、請求項5に記載の積層型リチウムイオン固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には積層型固体電池に関し、特定的には単電池を直列に接続するように構成された積層型固体電池に関する。

【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等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。二次電池の一例としてリチウムイオン二次電池は、相対的に大きなエネルギー密度を有することが知られている。このような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等の液体の電解質(電解液)が従来から使用されている。しかし、電解液を用いた二次電池においては、電解液の漏液等の問題がある。そこで、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積層型固体電池の開発が進められている。

【0003】

たとえば、国際公開第2012/020700号(以下、特許文献1という)には、積

10

20

30

40

50

層型固体電池の構造が開示されている。

【0004】

特許文献1で開示された積層型固体電池は、少なくとも第1と第2の単電池と、第1と第2の単電池の間に介在するように配置された内部集電層とを備える。第1と第2の単電池は、各々が順に積み重ねられた正極層、固体電解質層および負極層から構成される。内部集電層は、第1の単電池の正極層に接触する一方側面と、第2の単電池の負極層に接触する他方側面とを有する。また、内部集電層は、電子伝導材料と、イオン伝導的に絶縁性の特定伝導材料とを含む。特定伝導材料は、正極層および負極層より選ばれた少なくとも一つの層に含まれる固体電解質材料と類似の構造または組成を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2012/020700号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に開示された積層型固体電池の構造では、内部集電層の両側に異なる極が配置されるので、内部集電層を介在して複数の単電池を直列に接続したバイポーラ型の積層型固体電池を得ることができる。また、特許文献1の積層型固体電池では、第1と第2の単電池の間に介在する内部集電層がイオン伝導的に絶縁性の特定伝導材料を含むので、隣り合う二つの単電池を電氣的に直列に接続できるとともに、隣り合う二つの単電池において正極層と負極層を効率的にイオン伝導的に絶縁することができる。

【0007】

しかしながら、発明者らが検討した結果、内部集電層に含まれるイオン伝導的に絶縁性の特定伝導材料が、正極層および負極層より選ばれた少なくとも一つの層に含まれる固体電解質材料と類似の構造または組成を有する場合、一体焼成（共焼結）によって積層型固体電池を製造すると、焼成時に生じる元素の拡散により、特定伝導材料がイオン伝導性を発現することがわかった。

【0008】

そこで、本発明の目的は、一体焼成時に生じる元素の拡散によるイオン伝導性の発現を抑制することが可能な内部集電層を備えた積層型固体電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に従った第1の積層型リチウムイオン固体電池は、少なくとも第1と第2の単電池と、第1と第2の単電池の間に介在するように配置された内部集電層とを備える。第1と第2の単電池は、各々が順に積み重ねられた正極層、固体電解質層および負極層から構成される。内部集電層は、第1の単電池の正極層に接触する一方側面と、第2の単電池の負極層に接触する他方側面とを有する。また、内部集電層は、焼成後に電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料と、電子伝導材料とを含む。電子伝導材料が炭素材料を含み、内部集電層はガラス材料を80重量%以上95重量%以下含む。正極層及び負極層が固体電解質材料を含む。ガラス材料が、固体電解質材料と類似しない組成を有する。ガラス材料は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜塩系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜塩系ガラスからなる群より選ばれた少なくとも一種である。

本発明に従った第2の積層型リチウムイオン固体電池は、少なくとも第1と第2の単電池と、第1と第2の単電池の間に介在するように配置された内部集電層とを備える。第1と第2の単電池は、各々が順に積み重ねられた正極層、固体電解質層および負極層から構成される。内部集電層は、第1の単電池の正極層に接触する一方側面と、第2の単電池の

10

20

30

40

50

負極層に接触する他方側面とを有する。また、内部集電層は、焼成後に電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料と、電子伝導材料とを含む。電子伝導材料が金属材料を含み、内部集電層はガラス材料を1重量%以上70重量%以下含む。正極層及び負極層が固体電解質材料を含む。ガラス材料が、固体電解質材料と類似しない組成を有する。ガラス材料は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜鉛系ガラスからなる群より選ばれた少なくとも一種である。

【0010】

10

まず、本発明の積層型固体電池では、内部集電層の両側に異なる極が配置されるので、内部集電層を介在して複数の単電池を直列に接続したバイポーラ型の積層型固体電池を得ることができる。これにより、高出力型の積層型固体電池を得ることができる。

【0011】

また、第1と第2の単電池の間に介在する内部集電層がイオン伝導的に絶縁性のガラス材料を含むので、隣り合う二つの単電池を電氣的に直列に接続することができるのととも、隣り合う二つの単電池において正極層と負極層を効率的にイオン伝導的に絶縁することができる。これにより、高い特性を得ることができる。

【0012】

さらに、内部集電層が電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料を含むので、一体焼成時に生じる元素の拡散によるイオン伝導性の発現を抑制することができる。

20

【0014】

また、ガラス材料は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、および、 GeO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の網目形成酸化物と、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および、 BaO からなる群より選ばれた少なくとも一種の網目修飾酸化物と、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、および、 Bi_2O_3 からなる群より選ばれた少なくとも一種の中間酸化物とを含むことが好ましい。

【0019】

正極層および負極層より選ばれた少なくとも一つの層に含まれる固体電解質材料と、固体電解質層に含まれる固体電解質材料とは、リチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。

30

【0020】

上記の固体電解質材料は、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。

【0021】

上記の固体電解質材料に含まれるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物は、化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{M}'_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (化学式中、 x は $0 < x < 1$ 、 M は Al または Ga 、 M' は Ti 、 Ge および Zr からなる群より選ばれた1種以上の元素である) で表わされることが好ましい。

【発明の効果】

40

【0022】

以上のように本発明によれば、内部集電層の両側に異なる極が配置されるので、内部集電層を介在して複数の単電池を直列に接続したバイポーラ型の積層型固体電池を得ることができ、隣り合う二つの単電池において正極層と負極層をイオン伝導的に絶縁することができるのととも、一体焼成時に生じる元素の拡散によるイオン伝導性の発現を抑制することができるので、高い特性の積層型固体電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一つの実施形態として積層型固体電池の断面構造を模式的に示す断面図である。

50

【図2】本発明の実施例1～3と比較例1で作製された積層型固体電池の放電曲線を示す図である。

【図3】本発明の実施例4、5で作製された積層型固体電池の放電曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0025】

まず、本発明の一つの実施形態として積層型固体電池の基本構造となる積層体について説明する。なお、本発明の実施形態において、積層体の平面形状は、限定されないが、たとえば、一般的に矩形状であるとして説明する。

10

【0026】

図1に示すように、積層型固体電池10では、(単電池1)と(単電池2)が内部集電層4を介して積み重ねられている。(単電池1)と(単電池2)の各々は、順に積み重ねられた正極層1、固体電解質層3および負極層2から構成される。

【0027】

内部集電層4の一方側面(図1では上面)に(単電池2)の正極層1が隣接し、内部集電層4の他方側面(図1では下面)に(単電池1)の負極層2が隣接するように、(単電池1)と(単電池2)と内部集電層4とが積層されている。内部集電層4は、電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料と、電子伝導材料とを含む。

【0028】

以上のように構成された本発明の積層型固体電池10では、内部集電層4の両側に異なる極が配置されるので、内部集電層4を介して複数の単電池を直列に接続したバイポーラ型の積層型固体電池10を得ることができる。これにより、高出力型の積層型固体電池10を得ることができる。

20

【0029】

また、本発明の積層型固体電池10では、(単電池1)と(単電池2)の間に介在する内部集電層4がイオン伝導的に絶縁性のガラス材料を含むので、隣り合う二つの単電池を電氣的に直列に接続することができるとともに、隣り合う二つの単電池において正極層1と負極層2を効率的にイオン伝導的に絶縁することができる。これにより、高い特性を得ることができる。

30

【0030】

さらに、内部集電層4が電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性のガラス材料を含むので、一体焼成時に生じる元素の拡散によるイオン伝導性の発現を抑制することができる。

【0031】

以上のように、内部集電層4にイオン伝導的に絶縁性のガラス材料を含ませることによって、内部集電層4を介して積層された正極層1と負極層2をイオン伝導的に絶縁し、かつ、内部集電層4に電子伝導材料を含ませることによって、内部集電層4の電子伝導性を高めることができ、内部集電層4を介して積層された正極層1と負極層2を電氣的に導通させることができる。これにより、内部集電層4に隣接する2つの単電池において、イオン導通した正極層1と負極層2の放電による電池特性の劣化を生じることなく、電氣的に直列に接続された積層型固体電池10を得ることができる。

40

【0032】

ガラス材料は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜塩系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜塩系ガラスからなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことが好ましい。絶縁性と焼成体の密着性との観点から、上記のガラスの群より適宜選択して、上記のガラスの少なくとも一種、また、上記のガラスの混合物を用いることができる。

【0033】

50

また、ガラス材料は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、および、 GeO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の網目形成酸化物と、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および、 BaO からなる群より選ばれた少なくとも一種の網目修飾酸化物と、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、および、 Bi_2O_3 からなる群より選ばれた少なくとも一種の中間酸化物とを含むことが好ましい。絶縁性と焼成体の密着性との観点から、上記の酸化物の群より適宜選択して、網目形成酸化物と網目修飾酸化物と中間酸化物との混合物を用いることができる。

【0034】

さらに、ガラス材料の軟化点は、当該積層型固体電池を製造する際の焼成温度以下であることが好ましく、500以上900以下の範囲内であることがさらに好ましい。ガラス材料の軟化点を上記の範囲に限定することにより、内部集電層4と正極層1との界面、および、内部集電層4と負極層2との界面において密着性を高めることができる。

10

【0035】

内部集電層4に含まれる電子伝導材料は、金属材料または炭素材料を含むことが好ましい。上記の金属材料としては、電気抵抗が低いニッケル、銅、銀等が好ましい。

【0036】

上記の電子伝導材料が炭素材料を含む場合、内部集電層4がガラス材料を80重量%以上95重量%以下含むことにより、内部集電層4においてイオン伝導に対する高い絶縁性を確保することができるとともに、内部集電層4と正極層1との界面、および、内部集電層4と負極層2との界面において密着性を高めることができる。

20

【0037】

上記の電子伝導材料が金属材料を含む場合、内部集電層がガラス材料を1重量%以上70重量%以下含むことにより、内部集電層4においてイオン伝導に対する高い絶縁性を確保することができるとともに、内部集電層4と正極層1との界面、および、内部集電層4と負極層2との界面において密着性を高めることができる。

【0038】

正極層1および負極層2より選ばれた少なくとも一つの層に含まれる固体電解質材料と、固体電解質層3に含まれる固体電解質材料とは、リチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。このように正極層1または負極層2と固体電解質層3とに含まれる固体電解質材料がリチウム含有リン酸化合物を含むことにより、正極層1または負極層2と固体電解質層3とがリン酸骨格を共有化することになるので、より緻密で低抵抗の積層型固体電池10を一体焼成によって作製することができる。

30

【0039】

上記の固体電解質材料は、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。上記の固体電解質材料に含まれるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物は、化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{M}'_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （化学式中、 x は $0 < x < 1$ 、 M は Al または Ga 、 M' は Ti 、 Ge および Zr からなる群より選ばれた1種以上の元素である）で表わされることが好ましい。

【0040】

上記の固体電解質材料に用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物としては、たとえば、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ と $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 等の異なる組成を有する2つ以上のナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物を混合した混合物を用いてもよい。

40

【0041】

また、上記の固体電解質材料に用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物としては、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の結晶相を含む化合物、または、熱処理によりナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の結晶相を析出するガラスを用いてもよい。

【0042】

なお、上記の固体電解質材料に用いられる材料としては、ナシコン型構造を有するリチ

50

ウム含有リン酸化合物以外に、イオン伝導性を有し、電子伝導性が無視できるほど小さい材料を用いることが可能である。このような材料として、たとえば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、および、これらの誘導体を挙げることができる。また、リン酸リチウム (Li_3PO_4) 等の Li-P-O 系化合物、リン酸リチウムに窒素を混ぜた LiPON ($\text{LiPO}_{4-x}\text{N}_x$)、 Li_4SiO_4 等の Li-Si-O 系化合物、 Li-P-Si-O 系化合物、 Li-V-Si-O 系化合物、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト型構造を有する化合物、 Li 、 La 、 Zr を有するガーネット型構造を有する化合物等を挙げることができる。

【0043】

本発明の積層型固体電池 10 において、正極層 1 または負極層 2 の少なくともいずれか一つの層に含まれる活物質材料と、正極層 1 または負極層 2 の少なくともいずれか一つの層に含まれる固体電解質材料と、固体電解質層 3 に含まれる固体電解質材料とが、リチウム含有リン酸化合物を含むことが好ましい。このように構成することにより、正極層 1 または負極層 2 と固体電解質層 3 とがリン酸骨格を共有化することによって、より緻密で低抵抗の積層型固体電池 10 を一体焼成によって作製することができる。

【0044】

なお、上記の活物質材料の種類は限定されないが、正極活物質材料としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、または、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物を使用することができる。また、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の層状化合物、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のスピネル型構造を有するリチウム含有化合物、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のリン酸化合物を正極活物質材料として用いることができる。負極活物質材料としては、黒鉛、リチウム化合物、 Li-Al 等のリチウム合金、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の酸化物等を用いることができる。また、負極活物質としては、 Ti 、 Si 、 Sn 、 Cr 、 Fe 、 Nb 、および、 Mo からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物を用いてもよい。具体的には、負極活物質は、酸化チタン、酸化シリコン、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化ニオブ、および、酸化モリブデンからなる群より選ばれた少なくとも一種の酸化物を含んでいることが好ましい。

【0045】

上述のように構成された積層型固体電池 10 を製造するために、本発明では、まず、正極層 1、負極層 2、固体電解質層 3、内部集電層 4 の未焼成体である各未焼成層を作製する（未焼成層作製工程）。その後、作製された未焼成層を積層して積層体を形成する（積層体形成工程）。そして、得られた積層体を焼成する（焼成工程）。焼成により、正極層 1、負極層 2、固体電解質層 3、内部集電層 4 が接合される。最後に、焼成した積層体を、たとえばコインセル内に封止する。封止方法は特に限定されない。たとえば、焼成後の積層体を樹脂で封止してもよい。また、 Al_2O_3 等の絶縁性を有する絶縁体ペーストを積層体の周囲に塗布またはディップして、この絶縁ペーストを熱処理することにより封止してもよい。

【0046】

なお、最外層に位置する正極層 1 と負極層 2 から効率的に電流を引き出すため、正極層 1 と負極層 2 の上に炭素層、金属層、酸化物層等の集電体層を形成してもよい。集電体層の形成方法は、たとえば、スパッタリング法が挙げられる。また、金属ペーストを塗布またはディップして、この金属ペーストを熱処理してもよい。

【0047】

上記の未焼成層を形成する方法は特に限定されないが、グリーンシートを形成するためにドクターブレード法、ダイコーター、コンマコーター等、または、印刷層を形成するためにスクリーン印刷等を使用することができる。上記の未焼成層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、冷間等方圧プレス、静水圧プレス等を使用して未焼成

10

20

30

40

50

層を積層することができる。

【0048】

グリーンシートまたは印刷層を形成するためのスラリーは、有機材料を溶剤に溶解した有機ビヒクルと、（正極活物質および固体電解質、負極活物質および固体電解質、固体電解質、または、内部集電体材料）とを湿式混合することによって作製することができる。湿式混合ではメディアを用いることができ、具体的には、ボールミル法、ビスコムル法等を用いることができる。一方、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、ニーダー分散法等を用いることができる。グリーンシートまたは印刷層を成形するためのスラリーに含まれる有機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、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などを用いることができる。

10

【0049】

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等のフタル酸エステル等を使用してもよい。

【0050】

焼成工程では、雰囲気は特に限定されないが、電極活物質に含まれる遷移金属の価数が変化しない条件で行うことが好ましい。焼成温度は400 以上1000 以下であることが好ましい。

【0051】

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。

20

【実施例】

【0052】

（実施例A）

以下、内部集電層の材料として、焼成後においても電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性を示すガラス材料を用いて作製した積層型固体電池の実施例1～3と、内部集電層の材料として、固体電解質材料と類似の組成を有し、焼成後においてイオン伝導性を発現するガラス材料を用いて作製した積層型固体電池の比較例1について説明する。

【0053】

<材料粉末の準備>

30

まず、実施例1～3と比較例1の積層型固体電池に用いられる固体電解質材料、正極活物質材料、負極活物質材料、内部集電層用絶縁材料、正負極層に含まれる導電剤と内部集電層に含まれる電子伝導材料を、以下のとおり準備した。

【0054】

固体電解質材料： $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ の組成を有するナシコン型構造の結晶相を含むリチウム含有リン酸化合物粉末

正極活物質材料： $Li_3V_2(PO_4)_3$ の組成を有するナシコン型構造の結晶相を含むリチウム含有リン酸化合物粉末

負極活物質材料：二酸化チタン粉末

内部集電層用絶縁材料：以下の表1に示す組成を有するガラス材料粉末（絶縁材料1～3）

40

正負極層に含まれる導電剤と内部集電層に含まれる電子伝導材料：炭素材料粉末

【0055】

【表 1】

		絶縁材料1	絶縁材料2	絶縁材料3
組成 [重量%]	SiO ₂	45	12	-
	B ₂ O ₃	25	46	-
	P ₂ O ₅	-	-	38
	GeO ₂	-	-	50
	Li ₂ O	-	-	12
	Na ₂ O	5	8	-
	BaO	5	-	-
	ZnO	15	33	-
	Al ₂ O ₃	5	1	-
軟化点[°C]		625	560	-
抵抗率 logρ [Ω cm]		35.0	28.6	19.5

10

【0056】

20

<スラリーの作製>

次に、下記の主材、ポリビニルアセタール樹脂、および、アルコールを、100：15：140の重量比率で秤量した。ポリビニルアセタール樹脂をアルコールに溶解させ、主材をメディアとともに容器に封入して容器を回転させることにより混合した後、容器からメディアを取り出し、固体電解質スラリー、正極スラリー、負極スラリー、および、内部集電層スラリーの各スラリーを作製した。

【0057】

固体電解質スラリーの主材：固体電解質材料の粉末

正極スラリーの主材：正極活物質材料、導電剤、および、固体電解質材料を40：10：50の重量比率で混合した粉末

30

負極スラリーの主材：負極活物質材料、導電剤、および、固体電解質材料を重量比40：10：50の重量比率で混合した粉末

内部集電層スラリーの主材：表1に示す絶縁材料1～3のいずれかと電子伝導材料とを80：20（実施例1）、90：10（実施例2、3と比較例1）の重量比率で混合した粉末

【0058】

<グリーンシートの作製>

ドクターブレード法を用いてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの上に各スラリーを塗工し、40の温度に加熱したホットプレートの上で乾燥させることにより、下記の厚みになるようにシート状に成形した。その後、25mm×25mmの大きさの正形状シートに切断して、固体電解質シート、正極シート、負極シート、内部集電層シートの各シートを作製した。

40

【0059】

固体電解質シート：35 μm

正極シート：35 μm

負極シート：20 μm

内部集電層シート：35 μm

【0060】

<積層体の作製>

PETフィルムから剥がした正極シート、固体電解質シート、負極シート、および、内

50

部集電層シートを、60 の温度に加熱した2枚のステンレス鋼板で挟んで、1000 kg/cm² (約98.1 MPa)の圧力にて熱圧着した。次に、この圧着体をポリエチレン製のフィルム容器に封入し、180 MPaの水圧で等方圧プレスして、積層体を作製した。積層体は図1に示すように正極層1、固体電解質層3、負極層2、および、内部集電層4から構成される。5枚の固体電解質シートからなる固体電解質層3の片面に、1枚の正極シートからなる正極層1と、正極層1とは反対側の固体電解質層3の片面に、1枚の負極シートからなる負極層2を積層し、(単電池1)と(単電池2)のそれぞれの積層体を作製した。そして、図1に示すように、1枚の内部集電層シートからなる内部集電層4の片面に(単電池1)の負極層2が隣接し、内部集電層4の反対側の片面に(単電池2)の正極層1が隣接するように、(単電池1)、(単電池2)および内部集電層4を積層し、

10

【0061】

< 固体電池の作製 >

積層体を10 mm × 10 mmの大きさの平面形状に切断し、2枚の多孔性のセッターで挟持した後、2 kgf/cm² (約196.2 kPa)の圧力で加圧した状態で焼成して、焼成体を作製した。焼成は、1体積%の酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中で500 の温度に加熱することにより、ポリビニルアセタール樹脂を除去した後、窒素ガス雰囲気中で700 の温度に加熱することによって行った。

【0062】

正負極層の上に、スパッタリングによって、集電層となる白金(Pt)層を形成した後、焼成体を100 の温度で乾燥して水分を除去し、2032型のコインセルで封止して実施例1~3と比較例1の固体電池を作製した。

20

【0063】

< 固体電池の評価 >

以上のようにして得られた実施例1~3と比較例1の固体電池を、25 の温度に保持した恒温槽に入れ、正極活物質材料の重量に対して約0.1 Cの電流に相当する30 μAの電流で6.5 Vの電圧まで充電し、6.5 Vの電圧で5時間保持した後に、3時間休止し、30 μAの電流で0 Vの電圧まで放電した後に、3時間休止した。このようにして測定された放電曲線を図2に示す。また、焼成後の内部集電層4の密着状態と固体電池の放電容量を以下の表2に示す。

30

【0064】

なお、内部集電層4の密着状態は次のようにして評価し、表2においては密着性が良好なものを で示す。焼成体をその積層方向に沿って中央部で破断した破断面を、SEM(走査型電子顕微鏡)で10000倍に拡大して撮影し、内部集電層部分のクラックや剥がれの有無を観察することで密着状態を判断した。クラックや剥がれが観察されない場合に、密着状態が良好であると評価した。

【0065】

【表 2】

	絶縁材料 種類	絶縁材料 含有量[重量%]	内部集電層 密着性	放電容量 [μ Ah]
実施例1	絶縁材料1	80	○	270
実施例2	絶縁材料1	90	○	230
実施例3	絶縁材料2	90	○	280
比較例1	絶縁材料3	90	○	30

10

【0066】

以上の結果から、実施例1～3の固体電池では、内部集電層4の密着性が良好で、所望の放電容量が得られたことがわかる。一方、比較例1の固体電池では、内部集電層4を介して(単電池1)の負極層2と(単電池2)の正極層1とが短絡したため、所望の放電容量が得られなかったことがわかる。このことから、比較例1の固体電池では、内部集電層4に含まれるガラス材料が、正極層1および負極層2に含まれる固体電解質材料と類似の組成を有するために、焼成時に生じる元素の拡散により、焼成後にイオン伝導性を発現したものと考えられる。実施例1～3の固体電池では、焼成後においても内部集電層4に含まれるガラス材料が電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性を示すので、隣り合う二つの単電池において正極層1と負極層2をイオン伝導的に絶縁することができたものと考えられる。

20

【0067】

(実施例B)

以下、内部集電層の材料として、焼成後においても電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性を示すガラス材料と、電子伝導材料である銅粉末とを用いて作製した積層型固体電池の実施例4、5について説明する。

【0068】

<材料粉末の準備>

まず、実施例4、5の積層型固体電池に用いられる固体電解質材料、正極活物質材料、負極活物質材料、内部集電層用絶縁材料、正負極層に含まれる導電剤、内部集電層に含まれる電子伝導材料を、以下のとおり準備した。

30

【0069】

固体電解質材料： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の組成を有するナシコン型構造の結晶相を含むリチウム含有リン酸化合物粉末

正極活物質材料： $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の組成を有するナシコン型構造の結晶相を含むリチウム含有リン酸化合物粉末

負極活物質材料：二酸化チタン粉末

内部集電層用絶縁材料：表1に示す絶縁材料1のガラス材料粉末

正負極層に含まれる導電剤：炭素材料粉末

内部集電層に含まれる電子伝導材料：銅粉末

40

【0070】

<固体電池の作製>

内部集電層スラリーの主材として、表1に示す絶縁材料1と電子伝導材料である銅粉末とを50：50(実施例4)、70：30(実施例5)の重量比率で混合した粉末を用いたこと、水蒸気と0.01体積%の水素ガスとを含む窒素ガス雰囲気中で500の温度に加熱することにより、ポリビニルアセタール樹脂を除去した後、水蒸気と0.01体積%の水素ガスとを含む窒素ガス雰囲気中で700の温度に加熱することによって焼成を

50

行ったこと以外は、実施例 A に記載された製造方法と同様にして、固体電解質スラリー、正極スラリー、および、負極スラリーの各スラリーを作製し、さらに、固体電解質シート、正極シート、負極シートの各シートを作製し、積層体を作製し、積層体を焼成し、実施例 4、5 の固体電池を作製した。

【0071】

< 固体電池の評価 >

以上のようにして得られた実施例 4、5 の固体電池を、25 の温度に保持した恒温槽に入れ、正極活物質材料の重量に対して約 0.1 C の電流に相当する 30 μ A の電流で 6.5 V の電圧まで充電し、6.5 V の電圧で 5 時間保持した後に、3 時間休止し、30 μ A の電流で 0 V の電圧まで放電した後に、3 時間休止した。このようにして測定された放電曲線を図 3 に示す。また、焼成後の内部集電層 4 の密着状態と固体電池の放電容量を以下の表 3 に示す。

10

【0072】

【表 3】

	絶縁材料 種類	絶縁材料 含有量[重量%]	内部集電層 密着性	放電容量 [μ Ah]
実施例 4	絶縁材料 1	50	○	230
実施例 5	絶縁材料 1	70	○	150

20

【0073】

以上の結果から、実施例 5、6 の固体電池では、内部集電層 4 の密着性が良好で、所望の放電容量が得られたことがわかる。このことから、実施例 4、5 の固体電池では、焼成後においても内部集電層 4 に含まれるガラス材料が電子伝導的にかつイオン伝導的に絶縁性を示すので、隣り合う二つの単電池において正極層 1 と負極層 2 をイオン伝導的に絶縁することができたものと考えられる。

【0074】

30

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ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許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】

【0075】

本発明の積層型固体電池によれば、内部集電層を介在して複数の単電池を直列に接続したバイポーラ型の積層型固体電池を得ることができる。また、積層型固体電池を構成する複数の単電池を直列に接続することができるとともに、隣り合う二つの単電池において正極層と負極層をイオン伝導的に絶縁することができるので、高い特性の積層型固体電池を得ることができる。

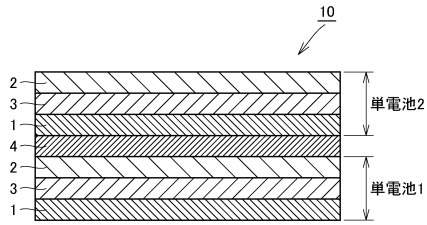
40

【符号の説明】

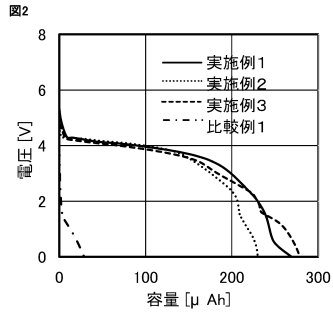
【0076】

1 : 正極層、2 : 負極層、3 : 固体電解質層、4 : 内部集電層、10 : 積層型固体電池。

【図1】



【図2】



【図3】

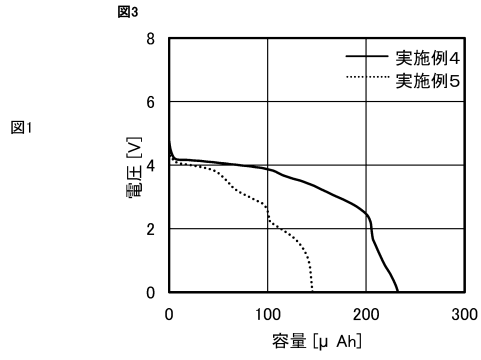


図1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z

- (72)発明者 吉岡 充
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
- (72)発明者 石倉 武郎
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
- (72)発明者 伊藤 彰佑
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

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 国際公開第2013/038880(WO,A1)
特開2004-362862(JP,A)
国際公開第2012/020700(WO,A1)
特開2007-227362(JP,A)
特開2007-005279(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------------------------|
| H 0 1 M | 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7 |
| H 0 1 M | 4 / 6 2 |
| H 0 1 M | 4 / 6 6 |
| H 0 1 M | 2 / 2 2 |