

(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
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117499 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051267
- (22) 国際出願日: 2016年1月18日(18.01.2016)
- (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 2015-010842 2015年1月23日(23.01.2015) JP
特願 2015-031192 2015年2月20日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 由良 幸信(YURA, Yukinobu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大平 直人(OHIRA, Naoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 小林 伸行(KOBAYASHI, Nobuyuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 新樹グローバル・アイピー特許業務法人(SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪

市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (JP).

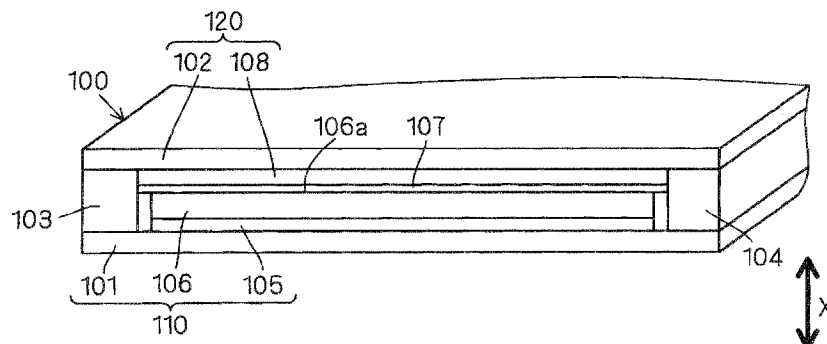
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY, AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池用正極板、全固体電池



(57) Abstract: A positive electrode plate (106) for an all-solid-state battery constitutes the positive electrode of an all-solid-state battery (100) that contains a solid-state electrolyte layer (107) comprising a lithium phosphate oxynitride ceramic material, wherein a solid-state electrolyte layer-side surface (106a), on which the solid-state electrolyte layer (107) is formed, has a surface roughness of 0.1 μm to 0.7 μm .

(57) 要約: 本発明にかかる全固体電池用正極板(106)は、リン酸リチウムオキシナイトライド系セラミックス材料からなる固体電解質層(107)を含む全固体電池(100)の正極を構成するものであり、固体電解質層(107)が形成される固体電解質層側表面(106a)の表面粗さが0.1 μm から0.7 μm までの範囲にある。

WO 2016/117499 A1

明 細 書

発明の名称：全固体電池用正極板、全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池の正極を構成する全固体電池用正極板に関する。

背景技術

[0002] 従来、全固体電池の正極を構成する正極板（正極活物質）としてリチウム酸化物を用いたものが知られており、この種の正極板の一例が特許文献1に開示されている。この正極板は、 Co_3O_4 と配向促進剤とを含有するグリーンシートを焼成し、その焼成体にリチウムイオンが導入されることによって得られる配向焼結板である。この配向焼結板の表面に固体電解質層が形成されることによって全固体電池（全固体リチウム電池）が形成される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2010/074304号公報

発明の概要

[0004] ところで、本発明者らは、この種的全固体電池の開発段階において、正極板のうち固体電解質層が形成される固体電解質層側表面の表面凹凸構造（表面凹凸の度合い）が電池性能に影響を及ぼすという知見を得た。具体的に説明すると、正極板の表面凹凸が大き過ぎると、充放電サイクル試験時にこの凹凸部分に局所的な電界集中が生じ易くなる。例えば、上記の特許文献1に開示の全固体電池の正極板は、その表面粗さ（表面凹凸構造を示す指標の1つである表面粗さ）が $0.8\mu\text{m}$ を上回る程度のレベルにあり、凹凸部分での局所的な電界集中の発生が懸念される。一方で、正極板の表面凹凸が小さ過ぎると、充放電時に体積膨張及び体積収縮を生じた場合に、正極板から固体電解質層が剥離し易くなり、その結果、全固体電池の所望のサイクル特性が得られなくなる。本発明者らは、全固体電池の構成要素が全固体電池の電池性能（サイクル特性、レート特性など）に及ぼす影響

について鋭意検討の結果、少なくとも正極板の表面凹凸構造の適正化を図ることによって、前述のような局所的な電界集中の発生を抑え、且つ前述のような剥離の発生を防止することができ、以って電池性能に優れた全固体電池を構築することが可能であるという知見を得た。

[0005] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的の1つは、電池性能に優れた全固体電池を提供することである。

[0006] (課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明に係る全固体電池用正極板（以下、単に「正極板」ともいう）は、酸化物系セラミックス材料からなる固体電解質層を含む全固体電池の正極を構成するものであり、固体電解質層が形成される固体電解質層側表面（被着面）の表面粗さが $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ までの範囲にある。本発明者らは、全固体電池の評価試験を繰り返し実施した結果、少なくとも正極板の表面粗さを $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ までの範囲に調整した場合は、そうでない場合に比べて、全固体電池の電池性能を高いレベルに維持することができることを見出した。即ち、正極板の表面粗さが $0.1\ \mu\text{m}$ を下回ると、充放電時の正極板の体積膨張及び体積収縮によって正極板から固体電解質層が剥離し易くなりサイクル特性が低下する。また、正極板の表面粗さが $0.7\ \mu\text{m}$ を上回ると、充放電サイクル試験時に表面の凹凸部分に局所的な電界集中が生じ易くなる。従って、正極の表面粗さを $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ までの範囲に調整することによって、特にサイクル特性に優れた全固体電池を構築することが可能になる。

[0007] また、上記構成の固体電解質層側表面に形成される固体電解質層については、その厚さが $1.0\ \mu\text{m}$ から $6.0\ \mu\text{m}$ までの範囲にあるのが好ましい。これによって、固体電解質層の成膜条件によって膜応力を調整することができるため、固体電解質層の剥離を抑制して局所的な短絡を低減させることができる。従って、表面粗さが $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ までの範囲に調整された正極板に対して、厚さが $1.0\ \mu\text{m}$ から $6.0\ \mu\text{m}$ までの範囲に調整された固体電解質層を割り当てることによって、特にサイクル特性及びレート

特性の双方に優れた全固体電池を構築することが可能になる。

また、上記構成の固体電解質層側表面に形成される固体電解質層については、その厚さが0.5 μm から3.0 μm までの範囲にあるのが好ましい。固体電解質層の厚さを0.5 μm から3.0 μm までの範囲に調整した場合は、そうでない場合に比べて、全固体電池の電池性能をより高いレベルに維持することができる。即ち、固体電解質層の厚さを0.5 μm 以上とすることによって、固体電解質層に欠陥が生じ難くすることができる。また、固体電解質層の厚さを3.0 μm 以下とすることによって、固体電解質層内での剥離を抑制するとともに固体電解質層自体の抵抗が増えることを抑制できるため、レート特性を向上させることができる。従って、表面粗さが0.1 μm から0.7 μm までの範囲に調整された正極板に対して、厚さが0.5 μm から3.0 μm までの範囲に調整された固体電解質層を割り当てることによって、特にサイクル特性及びレート特性の双方に特に優れた全固体電池を構築することが可能になる。

[0008] 上記構成の全固体電池用正極板では、その厚さが10 μm から60 μm までの範囲にあるのが好ましい。これにより、全固体電池に適した厚さの正極板を提供できる。

[0009] 上記構成の全固体電池用正極板は、コバルト酸リチウムを含み、且つ固体電解質層が酸化物系セラミックス材料のうちの1つであるリン酸リチウムオキシナイトライド系セラミックス材料からなるのが好ましい。これにより、全固体リチウム電池に適した正極板を提供できる。

発明の効果

[0010] 以上のように、本発明によれば、少なくとも正極板のうち固体電解質層が形成される固体電解質層側表面の表面凹凸構造を調整することによって、電池性能に優れた全固体電池を提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明にかかる全固体リチウム電池100の積層構造を示す図である。

[図2]図2は、図1中の全固体リチウム電池100を構成する正極板106の製造方法の一例を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

[0013] (全固体リチウム電池)

図1に示されるように、板片状に構成されたチップ型の全固体リチウム電池(以下、単に「全固体電池」ともいう)100は、充放電によって繰り返し使用可能な二次電池(充電式電池)である。この全固体電池100は、正極側集電層101、負極側集電層102、外装材103、104、集電接続層105、正極板106、固体電解質層107及び負極層108を含む。この全固体電池100の板厚方向Xについて正極側から順に、正極側集電層101、集電接続層105、正極板106、固体電解質層107、負極層108、負極側集電層102が積層配置されている。この全固体電池100の板幅方向の端部は外装材103、104によって封止されている。正極側集電層101、集電接続層105及び正極板106によって正極110が構成される。負極側集電層102及び負極層108によって負極120が構成される。この全固体リチウム電池100が本発明の「全固体電池」に相当する。

[0014] (正極板)

正極板106は、主として層状岩塩構造を有する LiCoO_2 からなり、特に複数の結晶面のうちミラー指数 hkl についての(104)面が板面と平行に配向されたコバルト酸リチウム配向焼結板である。この正極板106には、Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi等の元素(以下、「添加元素」ともいう)が1種以上更にドーピング又はそれに準ずる形態(例えば結晶粒子の表層への部分的な固溶、又は偏析)で微量添加されていてもよい。また、この正極板106の表面は、Ti, Al及びZr, W, Mg, Nb, Baからなる群から選択される少なくとも1種以上の添加元素を含む化合物(以下、「添加元素化合物」ともいう)で被覆さ

れ得る。ここでいう正極板 106 が本発明の「全固体電池用正極板」に相当する。

[0015] 正極板 106 は、 LiCoO_2 以外の他の材料からなるものであってもよい。他の材料として、例えば、 $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Mn}_z)\text{O}_2$ (式中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$ 、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $x + y + z = 1$ (好ましくは $0.95 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.1 \leq x < 0.7$ 、 $0.1 \leq y < 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 0.6$ 、 $x + y + z = 1$) 又は $\text{Li}_p(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Al}_z)\text{O}_2$ (式中、 $0.9 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.6 < x < 0.9$ 、 $0.1 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $x + y + z = 1$ (好ましくは $0.95 \leq p \leq 1.1$ 、 $0.7 < x < 0.9$ 、 $0.1 < y \leq 0.25$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $x + y + z = 1$)) で表される基本組成を有する材料を用いることができる。上記の基本組成は、層状岩塩構造を有するリチウム遷移金属酸化物のうちニッケル及びコバルトを含む組成である。そのような組成を有する材料の典型例として、ニッケル・コバルト酸リチウム、コバルト・ニッケル・マンガン酸リチウム、ニッケル・コバルト・アルミニウム酸リチウム等が挙げられる。

[0016] (固体電解質層)

固体電解質層 107 は、酸化物系セラミックス材料の 1 つであるリン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) 系セラミックス材料からなるのが好ましい。この固体電解質層 107 の厚さは特に制限されないが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることができる。固体電解質層 107 の厚さは、 $1.0 \mu\text{m}$ から $6.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これによって、固体電解質層 107 の成膜条件によって膜応力を調整することができるため、固体電解質層 107 の剥離を抑制して局所的な短絡を低減させることができる。また、固体電解質層 107 の厚さは、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることも好ましい。これによって、固体電解質層 107 における欠陥、剥離及び抵抗を抑制できるため、レート特性を向上させることができる。正極板 106 のうち固体電解質層側表面 106a にこのセラミックス材料からなる固体電解質層 107 を被着させて電池化する成膜法としてスパッタリング法を用いるのが好ましい。典型

的には、このスパッタリング法での成膜条件（例えば、成膜時間）を制御することによって、固体電解質層 107 の厚さを調整することができる。正極板 106 は、表面に LiPON からなる固体電解質層をスパッタリング法により形成して電池化した場合であっても電池性能の不具合を生じにくい。LiPON は、 $\text{Li}_{2.9}\text{P}_{0.3}\text{N}_{0.46}$ の組成によって代表されるような化合物群であり、例えば $\text{Li}_a\text{P}_b\text{N}_c$ （式中、 a は 2～4、 b は 3～5、 c は 0.1～0.9 である）で表される化合物群である。従って、スパッタリングによる LiPON 系固体電解質層の形成は、Li 源、P 源及び O 源としてリン酸リチウム焼結体ターゲットを用いて、N 源としてのガス種として N_2 を導入することにより公知の条件に従って行えばよい。スパッタリング法は特に限定されないが、RF マグネトロン方式が好ましい。また、スパッタリング法に代えて、MOCVD 法、ゾルゲル法、エアロゾルデポジション法、スクリーン印刷法、などの成膜法を用いることもできる。ここでいう固体電解質層 107 が本発明の「固体電解質層」に相当する。

[0017] 固体電解質層 107 は、LiPON 系セラミックス材料以外のその他の酸化物系セラミックス材料によって構成されてもよい。その他の酸化物系セラミックス材料としては、ガーネット系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料、ペロブスカイト系セラミックス材料、及びリン酸系セラミックス材料、ゼオライト系材料からなる群から選択される少なくとも一種が挙げられる。ガーネット系セラミックス材料の例としては、 Li-L a-Z r-O 系材料（具体的には、 $\text{Li}_7\text{L a}_3\text{Z r}_2\text{O}_{12}$ など）、 Li-L a-T a-O 系材料も用いることができる。ペロブスカイト系セラミックス材料の例としては、 Li-L a-T i-O 系材料（具体的には、 $\text{LiL a}_{1-x}\text{T i}_x\text{O}_3$ ($0.04 \leq x \leq 0.14$) など）が挙げられる。リン酸系セラミックス材料の例としては、 Li-A l-T i-P-O 、 Li-A l-G e-P-O 、及び $\text{Li-A l-T i-S i-P-O}$ （具体的には、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{A l}_x\text{T i}_{2-x}\text{S i}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$) など）が挙げられる。

[0018]（正極板の製造方法）

図2に示されるように、上記構成の正極板106を製造するための製造方法には、グリーンシート作製工程S101と、グリーンシート焼成工程S102と、コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程S103と、が含まれている。これら3つの各工程の前後に1又は複数の別工程を追加することができる。この別工程として、グリーンシート焼成工程S102で得られた焼成板の表面の表面粗さを調整する工程や、コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程S103で得られた焼結板の表面の表面粗さを調整する工程を採用するのが好ましい。これらの工程では、焼成板や焼結板の表面を研磨する研磨処理、研磨処理後の焼成板又は焼結板を更に焼成する熱処理、エッチングのように化学薬品などの腐食作用を利用した化学処理、リチウムやチタン、マグネシウムなどの添加剤を加えた状態での熱処理、コバルト酸リチウムもしくは酸化コバルト焼結板の上にコバルト酸リチウムもしくは酸化コバルトの粒子を塗布し、熱処理することなどを用いることができる。尚、本明細書では、グリーンシート焼成工程S102で得られるシート状の焼成体、即ち、リチウムが導入される前の焼成体を「焼成板」として記載し、コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程S103で得られるシート状の焼成体、即ち、リチウムが導入された後の焼成体を「焼結板」として記載している。また、リチウムが導入される前のシート状の焼成体、及びリチウムが導入された後のシート状の焼成体のいずれも「焼成板」と称呼することもできる。

[0019] (グリーンシート作製工程)

グリーンシート作製工程は、Co原料（典型的には、 Co_3O_4 （四酸化三コバルト）粒子）と、その配向促進剤としてのビスマス酸化物（典型的には、 Bi_2O_3 粒子）とを含む未焼成のシート状のグリーンシートを作製するための工程である。この工程によれば、典型的には Co_3O_4 粒子及び Bi_2O_3 粒子を含む原料をシート状に成形することによって、このグリーンシートを得ることができる。 Bi_2O_3 粒子の添加量は特に限定されないが、 Co_3O_4 粒子及び Bi_2O_3 粒子の全体量に対して、0.1～30重量%とするのが好ましく、より好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%

である。 Co_3O_4 粒子の体積基準D50粒径は、 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。 Bi_2O_3 粒子の体積基準D50粒径は、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。グリーンシートの厚さは $100 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1 \sim 80 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 65 \mu\text{m}$ である。

[0020] 尚、グリーンシートは、 Co 原料が Co_3O_4 粒子のみからなるものであってもよいし、或いは Co_3O_4 粒子の全部又は一部に代えて、 CoO 粒子及び／又は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子を含有するものであってもよい。即ち、本発明では、 Co 原料は少なくとも Co を含むものであれば Co_3O_4 のみに限定されるものではない。このように CoO 粒子及び／又は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子を含有するグリーンシートの場合においても、グリーンシート焼成工程S102での当該グリーンシートの焼成によって、ミラー指数 hkl についての $(h00)$ 面をシート面と平行に配向した CoO 系焼成中間体ないし Co_3O_4 配向焼成板を作製することができ、その結果、 Co 原料が Co_3O_4 粒子のみからなるグリーンシートを用いる場合と同様に、その後のコバルト酸リチウム配向焼結板作製工程S103で同様の性能を有するコバルト酸リチウム配向焼結板を製造することができる。

[0021] グリーンシートの作製においては、(i)原料粒子を含むスラリーを用いたドクターブレード法、(ii)熱したドラム上へ原料を含むスラリーを塗布し、乾燥させたものをスクレイパーで掻き取る、ドラムドライヤーを用いた手法、(iii)原料粒子を含む坯土を用いた押出成形法等の方法を採用することができる。特に好ましいシート形成方法はドクターブレード法である。このドクターブレード法を用いる場合、可撓性を有する板（例えばPETフィルム等の有機ポリマー板）にスラリーを塗布し、塗布したスラリーを乾燥固化して成形体とし、この成形体と板とを剥離することにより、グリーンシートを作製すればよい。成形前にスラリーや坯土を調製するときには、無機粒子を分散媒に分散させ、バインダーや可塑剤等を適宜加えてもよい。また、スラリーは、粘度が $500 \sim 4000 \text{ cP}$ となるように調製するのが

好ましく、減圧下で脱泡するのが好ましい。

[0022] (グリーンシート焼成工程)

グリーンシート焼成工程は、グリーンシート作製工程で得られたグリーンシートを、所定の焼成温度（ $900\sim 1350^{\circ}\text{C}$ ）で焼成する工程である。この工程によれば、ミラー指数 hkl についての $(h00)$ 面（ h は任意の整数、例えば $h=2$ ）がシート面と平行となるような配向性を有する Co_3O_4 配向焼成板（セラミックシート）を作製することができる。

[0023] Co 原料として Co_3O_4 粒子を含むグリーンシートの場合、焼成前の Co_3O_4 粒子は等方的な形態を有するため、当該グリーンシートは当初は配向性を有していない（無配向である）が、焼成の昇温時に Co_3O_4 粒子が CoO に相変態して粒成長する段階で配向が生じる（以下、「 CoO の配向粒成長」という）。その際、 Co_3O_4 粒子が、 $(h00)$ 面をシート面と平行に配向した CoO に変化した焼成中間体を一時的に経ることとなる。即ち、 Co の酸化物は、 900°C 以上（例えば 920°C 以上）では、室温における Co_3O_4 で表されるスピネル構造から CoO の岩塩構造に相変態する。この焼成により Co_3O_4 が還元されて CoO に相変態するとともにシートが緻密化される。そして、焼成後の降温時に焼成中間体の温度が下がる過程で CoO が Co_3O_4 に酸化される。その際、 CoO の配向方位が Co_3O_4 に引き継がれることで、 $(h00)$ 面がシート面と平行となるように配向された多数の Co_3O_4 粒子からなる配向焼成板が形成される。特に、ビスマス酸化物（典型的には Bi_2O_3 ）の共存下では CoO の配向粒成長が促進される。この焼成時にビスマスは揮発してシートから除去される。

[0024] このグリーンシート焼成工程において、グリーンシートの焼成温度は $900\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度であり、好ましくは $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1050\sim 1300^{\circ}\text{C}$ である。グリーンシートを上記焼成温度で焼成する時間は $1\sim 20$ 時間の範囲内の時間であるのが好ましく、より好ましくは $2\sim 10$ 時間である。また、グリーンシートを上記焼成温度で焼成した後の降温速度は、好ましくは $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の範囲内の速度で

あり、より好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ /時間である。

[0025] CoO の配向粒成長には、 $100\mu\text{m}$ 以下というグリーンシートの厚さが寄与している。すなわち、厚さ $100\mu\text{m}$ 以下のグリーンシートにおいては、シート面内方向（厚さ方向と直交する方向）に比べて、厚さ方向に存在する材料の量が極めて少ない。このため、厚さ方向に複数個の粒子がある初期段階には、ランダムな方向に粒成長する。一方、粒成長が進行して厚さ方向の材料が消費されると、粒成長方向はシート面内の二次元方向（以下、面方向という）に制限されることになる。これにより、面方向への粒成長が確実に促進される。特に、グリーンシートを可能な限り薄く形成したり（例えば数 μm 以下）、あるいはグリーンシートが比較的厚め（例えば $20\mu\text{m}$ 程度）の場合であっても粒成長を可能な限り大きく促進したりすることで、面方向への粒成長を確実に促進させることができる。いずれにしても、焼成の際、表面エネルギーの最も低い結晶面をグリーンシートの面内に持つ粒子のみが選択的に面方向へ扁平状（板状）に粒成長することになる。その結果、グリーンシートの焼成により、アスペクト比が大きく、 $(h00)$ 面が粒子の板面と平行となるように配向した CoO 板状結晶粒子を、その $(h00)$ 面をシート面と平行に配向して含む焼成中間体を得られる。その後、焼成中間体の温度が下がる過程で CoO が Co_3O_4 に酸化され、 $(h00)$ 面がシート面と平行となるように配向された多数の Co_3O_4 粒子からなる配向焼成板が形成されるのは、前述の通りである。

[0026] 多数の Co_3O_4 粒子からなる Co_3O_4 配向焼成板は、独立した板状のシートである。「独立した」シートとは、焼成後に他の支持体から独立して単体で取り扱い可能なシートのことをいう。即ち、「独立した」シートには、焼成により他の支持体（基板等）に固着されて当該支持体と一体化された（分離不能あるいは分離困難となった）ものは含まれない。こうして $(h00)$ 面が粒子の板面と平行となるように配向した多数の粒子が結合した自立した配向焼結板を得られる。この自立板は、上述のような多数の Co_3O_4 粒子が隙間なく結合した、緻密な Co_3O_4 配向焼成板となり得る。

[0027] (コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程)

コバルト酸リチウム配向焼結板作製工程は、グリーンシート焼成工程で得られた Co_3O_4 配向焼成板をリチウム源が共存するリチウム雰囲気下で焼成する工程である。この工程によれば、 Co_3O_4 配向焼成板にリチウム(Li)が導入される。リチウムの導入は、 Co_3O_4 配向焼成板をリチウム化合物と反応させることにより行われるのが好ましい。リチウム源であるリチウム化合物として典型的には、(i)水酸化リチウム、(ii)炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、塩化リチウム、シュウ酸リチウム、クエン酸リチウム等の各種リチウム塩、(iii)リチウムメトキシド、リチウムエトキシド等の各種リチウムアルコキシド等が挙げられ、特に好ましくは水酸化リチウム若しくは炭酸リチウムをリチウム源とする。 Co_3O_4 配向焼成板とリチウム源を共存させる方法としては、リチウム原料粉末を Co_3O_4 配向焼成板の板面に付着させる方法や、リチウム原料が溶解した溶液や原料粉末が分散したスラリーをスプレーやディスペンサなどにより Co_3O_4 配向焼成板の板面に塗布する方法、Li原料粉末を含むグリーンシートを Co_3O_4 配向焼成板の片面若しくは両面に配置する方法、表面にLi化合物を含むセッターに Co_3O_4 配向焼成板を載せる、さらには挟む方法などが挙げられる。リチウムを導入する際の条件、例えば、混合比、昇温速度、加熱温度、加熱時間、雰囲気等は、リチウム源として用いる材料の融点や分解温度、反応性等を考慮して適宜設定すればよく、特に限定されない。例えば、 Co_3O_4 配向焼成板に、 LiOH 粉末の分散したスラリーを所定量塗布して乾燥させた後、加熱することにより、 Co_3O_4 粒子にリチウムを導入することができる。このときの加熱温度は $600\sim 880^\circ\text{C}$ が好ましく、この範囲内の温度で2～20時間加熱を行うのが好ましい。また、 Co_3O_4 配向焼成板に付着させるリチウム化合物の量はLi/Co比で1.0以上とするのが好ましく、より好ましくは1.0～1.5である。Liが多すぎる場合であっても余剰分のLiは加熱に伴い揮発して消失するため問題は無い。コバルト酸リチウム配向焼結板の平坦性を上げる(例えば、板面の凹凸の度合いを小さく抑え

る) ために、 Co_3O_4 配向焼成板を加重をかけた状態で焼成してもよい。合成に必要な酸素を Co_3O_4 配向焼成板の板面に十分に供給するため、多孔質のセッターや、穴の開いたセッター（例えばハニカム状のセッター）で加重してもよい。コバルト酸リチウム配向焼結板が比較的厚い場合（例えば $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上）、付着させる Li 原料が嵩高くなり、加熱中に溶融した Li 原料の一部が、合成に使われずに流れ出してしまう、合成不良になりやすい。こういう場合、 Li 原料を付着させ、熱処理する工程（即ち、 Li を導入する工程）を繰り返しても良い。

[0028] コバルト酸リチウム配向焼結板の前駆体である Co_3O_4 配向焼成板の表面粗さを調整する工程を用いる場合、リチウム導入前に Co_3O_4 配向焼成板の表面を研磨処理するのが好ましい。この場合、研磨処理後にリチウム導入を行うことで Co_3O_4 配向焼成板の表面粗さを制御することができる。

[0029] こうして得られるコバルト酸リチウム配向焼結板（図1中の正極板106）は、 LiCoO_2 の（104）面が板面と平行となるような配向性を有するものである。従って、複数の結晶面のうちリチウムイオンの出入りが良好に行われる（104）面が配向焼結板の板面と平行に配向される。このため、この配向焼結板を正極活物質として用いて電池を構成した場合に、電解質に対する当該面の露出（接触）がより多くなるとともに、当該粒子や板の表面における（003）面（リチウムイオンの出入りに適さない面）の露出割合が極めて低くなる。例えば、コバルト酸リチウム配向焼結板を固体型リチウム二次電池の正極材料として用いた場合に、高容量と高レート特性とを同時に達成することができる。コバルト酸リチウム配向焼結板の配向性については、焼結板の表面にX線を照射したときのXRDプロファイルにおいて、（104）面による回折強度（ピーク高さ）に対する（003）面による回折強度（ピーク高さ）の比率 $I[003]/I[104]$ であらわされる。比率 $I[003]/I[104]$ が1.6近傍であるとき、無配向の状態であり、比率 $I[003]/I[104]$ がそれより小さい値（例えば1.2以下）のとき、（104）面が配向焼結板の板面と平行に配向しているという

ことができる。その回折強度の比率が配向性によるものかどうかについては、焼結板を粉砕し、粉末状態で測定したときのプロファイルが、焼結板の表面に対して測定したプロファイルと変わるかどうかで判断できる。

[0030] コバルト酸リチウム配向焼結板の厚さは、好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、コバルト酸リチウム配向焼結板のサイズは、好ましくは $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 平方以上、より好ましくは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \sim 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 平方であり、さらに好ましくは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 平方であり、別の表現をすれば、好ましくは 25 mm^2 以上、より好ましくは $100 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 2500 \text{ mm}^2$ である。

[0031] コバルト酸リチウム配向焼結板の緻密度は、好ましくは80体積%以上であり、より好ましくは85体積%以上且つ99.8体積%以下、さらに好ましくは90体積%以上且つ99.5体積%以下である。ここで「緻密度」とは、典型的にはコバルト酸リチウム配向焼結板の密度をコバルト酸リチウムの理論密度（公知の値）で除することによって算出される値である。その他の手法として、「気孔率（体積%）」を、基板の断面研磨面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察したときの、所定領域（例えば、縦横 $50 \mu\text{m}$ ）内に観察される気孔の面積比から測定し、その測定値を「 $100 \text{ (体積\%)} - \text{気孔率 (体積\%)}$ 」の式に適用することによって緻密度を算出してもよい。完全に緻密である場合、即ち気孔が全くない（気孔率＝0体積%）場合に緻密度が100体積%となる。緻密度が高いほど気孔が少なくなり、板表面が粗くなり難い。従って、コバルト酸リチウム配向焼結板の緻密度が上記の数値範囲（緻密度が高い範囲）にある場合、緻密度が当該数値範囲よりも低い数値範囲にある場合に比べて、気孔が少なくなり、表面粗さが小さくなり且つ電池容量を高められる。一方、完全に緻密である（緻密度100体積%）と充放電時の正極板の膨張収縮により正極板内部に割れが生じ易くなり、サイクル特性が劣化する。

- [0032] 尚、上記のコバルト酸リチウム配向焼結板作製工程（図2中の工程S103）の前或いは後に、コバルト酸リチウム配向焼結板の表面を前記の添加元素化合物（Ti, Al及びZr, W, Mg, Nb, Baからなる群から選択される少なくとも1種以上の添加元素を含む化合物）によって被覆する工程を追加することもできる。この場合、添加元素化合物による被覆工程は、図2中の工程S102と工程S103との間において工程S103に先立ち行われる工程であってもよい、或いは工程S103の後に行われる工程であってもよい。
- [0033] コバルト酸リチウム配向焼結板への前記の添加元素（Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Bi等）の添加を、上述の工程S101～S103及び前記の被覆工程の4つの工程のうちのいずれか1つの工程（典型的には、工程S101又は工程S103）で行うことができる。
- [0034] コバルト酸リチウム配向焼結板（正極板）のうち固体電解質層が形成される表面（図1中の固体電解質層側表面106a）の表面粗さ（表面の平滑性）を調整する工程を用いる場合、研磨紙や研磨工具などによる研磨処理を実施してもよいし、研磨処理後に更に熱処理を実施してもよい。熱処理の条件は、300℃～900℃で1時間～10時間が好ましい。また研磨処理を行わずに熱処理を行ったり、上述した添加元素若しくは上述したリチウム原料を含む化合物を付着させた後に熱処理を行ったりしても、コバルト酸リチウム配向焼結板の表面粗さを調整することができる。若しくは、コバルト酸リチウム配向焼結板を酢酸などの弱酸に漬け、表面を化学処理することでもコバルト酸リチウム配向焼結板の表面粗さを調整することができる。その他に、コバルト酸リチウムもしくは酸化コバルト焼結板の上にコバルト酸リチウムもしくは酸化コバルトの粒子を塗布して熱処理することによってもコバルト酸リチウム配向焼結板の表面粗さを調整することができる。また必要に応じて、

コバルト酸リチウム配向焼結板の表面粗さを調整する処理として、前述の処理以外の処理を利用することもできる。

[0035] 本実施形態では、工程 S 1 0 2 で得られる Co_3O_4 配向焼成板、及び工程 S 1 0 3 で得られるコバルト酸リチウム配向焼結板のうちの少なくとも一方の表面粗さを調整することによって、最終的に固体電解質層が形成される正極板の表面粗さを所望の設定範囲に調整することができる。正極板の表面粗さが $0.1\ \mu\text{m}$ を下回ると、充放電時の正極板の体積膨張及び体積収縮によって正極板から固体電解質層が剥離し易くなりサイクル特性が低下する。また、正極板の表面粗さが $0.7\ \mu\text{m}$ を上回ると、充放電サイクル試験時に表面の凹凸部分に局所的な電界集中が生じ易くなる。そこで、正極板の表面粗さを $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ までの範囲に調整することによって、局所的な電界集中の発生を抑え、且つ前述のような剥離の発生を防止することができる。その結果、正極板の表面粗さの調整によって、特にサイクル特性に優れた全固体リチウム電池を提供できる。なお、正極板の表面粗さには、J I S 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に記載の方法に準拠して求められる算術平均粗さ R_a を用いるものとする。具体的に、正極板の表面粗さ（算術平均粗さ） R_a は、正極板の表面の異なる 3 箇所において 3 D レーザ顕微鏡（オリンパス社製 O L S 4 1 0 0）で $0.15\ \text{mm}$ の範囲を走査して得られる 3 つの測定結果を算術平均することによって取得できる。

[0036] 尚、本実施の形態では、正極板の表面凹凸構造を特定するパラメータの 1 つである表面粗さについて記載しているが、必要に応じて、表面粗さに代えて或いは加えて、表面凹凸構造を特定する別のパラメータ（例えば、比表面積）を用いることもできる。

[0037] また、本実施形態では、正極板の表面粗さを前記の設定範囲に調整した上で、更に固体電解質層の厚さを $1.0\ \mu\text{m}$ から $6.0\ \mu\text{m}$ までの範囲に調整するのが好ましい。これにより、固体電解質層の成膜条件によって膜応力を調整することができるため、固体電解質層の剥離を抑制して局所的な短絡を低減させることができる。従って、表面粗さが $0.1\ \mu\text{m}$ から $0.7\ \mu\text{m}$ ま

での範囲に調整された正極板に対して、厚さが $1.0\mu\text{m}$ から $6.0\mu\text{m}$ までの範囲に調整された固体電解質層を割り当てることによって、特にサイクル特性及びレート特性の双方に優れた全固体電池を提供できる。

また、本実施形態では、正極板の表面粗さを前記の設定範囲に調整した上で、更に固体電解質層の厚さを $0.5\mu\text{m}$ から $3.0\mu\text{m}$ までの範囲に調整するのが好ましい。固体電解質層の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることによって、固体電解質層に欠陥が生じ難くすることができる。また、固体電解質層の厚さを $3.0\mu\text{m}$ 以下とすることによって、固体電解質層内での剥離を抑制するとともに固体電解質層自体の抵抗が増えることを抑制できるため、レート特性を向上させることができる。従って、固体電解質層自体の抵抗を抑えたい場合のように、固体電解質層の厚さに制限がある場合でも、レート特性を向上させることができる。その結果、サイクル特性及びレート特性の双方に優れた全固体リチウム電池を提供できる。

[0038] (実施例)

本発明の一態様及びその作用効果は、以下に説明する実施例によってより明確化される。尚、以下の説明では、各処理や各操作の実行主体である発明者の記載を便宜上省略している。

[0039] (1) コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 配向焼結板の作製

実施例及び比較例として、以下の手順により、5種類のコバルト酸リチウム配向焼結板を作製した。

[0040] (1a) グリーンシートの作製

Co_3O_4 原料粉末(体積基準D50粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、正同化学工業株式会社製)に10wt%の割合で Bi_2O_3 (体積基準D50粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、太陽鋳工株式会社製)を添加して混合粉末を得た。次に、この混合粉末100重量部と、分散媒(トルエン:イソプロパノール=1:1)100重量部と、バインダー(ポリビニルブチラール:品番BM-2、積水化学工業株式会社製)10重量部と、可塑剤(DOP:Di(2-ethylhexyl)phthalate、黒金化成株式会社製)4重量部と、分散剤(製品名レ

オドールSP-O30、花王株式会社製）2重量部とを混合した混合物を得た。この混合物を減圧下での攪拌によって脱泡するとともに、4000cPの粘度に調製した。なお、調製時の粘度をブルックフィールド社製のLV型粘度計で測定した。上記のようにして調製されたスラリーをドクターブレード法によって、PETフィルムの上に、乾燥後の厚さが24 μ mとなるように、シート状に成形してグリーンシートを得た。

[0041] (1b) Co₃O₄配向焼成板の作製

前記のPETフィルムから剥がしたグリーンシートを、カッターで50mm角に切り出し、突起の大きさが300 μ mのエンボス加工が施されたジルコニア製セッター（寸法90mm角、高さ1mm）の中央に載置し、1300℃で5時間焼成後、降温速度50℃/時間の条件で降温し、セッターに溶着していない部分をCo₃O₄配向焼成板として取り出した。

[0042] (1c) Co₃O₄配向焼成板へのリチウムの導入

水酸化リチウムとしてのLiOH $\cdot$ H₂O粉末（和光純薬工業株式会社製）をジェットミルで1 μ m以下に粉砕し、エタノールに分散したスラリーを作製した。このスラリーをCo₃O₄配向焼成板にLi/Co=1.3になるように塗布し、乾燥した。その後、大気中にて840℃で10時間加熱処理することによってコバルト酸リチウム配向焼結板を得た。得られた5つのコバルト酸リチウム配向焼結板のそれぞれを、#1000から#150までの粒度を有する5種類の研磨部材で研磨し、500℃で5時間の熱処理を行なうことによって、表面粗さの異なる5種類のコバルト酸リチウム配向焼結板（表面粗さ：0.05 μ m、0.1 μ m、0.4 μ m、0.7 μ m、1.2 μ m）を作製した。

[0043] (2) 各種評価

こうして作製された5種類のコバルト酸リチウム配向焼結板について、以下の評価を行った。

[0044] (2a) XRD測定による配向性の確認

各コバルト酸リチウム配向焼結板において、複数の結晶面のうちLiCo

O_2 の(104)面が板面に平行に配向していることを確認すべく、XRD (X線回折)測定を行った。この測定では、XRD装置(株式会社リガク製、ガイガーフレックスRAD-1B)を用い、焼結板の表面に対してX線を照射したときのXRDプロファイルを測定した。測定されたこのXRDプロファイルから(104)面による回折強度(ピーク高さ)に対する(003)面による回折強度(ピーク高さ)の比率 $I[003]/I[104]$ を求めたところ、この比率 $I[003]/I[104]$ が0.3であった。一方、同じ板を乳鉢で十分に粉砕して粉末状にしたうえで、粉末XRDのプロファイルを測定したところ、比率 $I[003]/I[104]$ は1.6であった。このことから、 LiCoO_2 の(104)面が板面に平行に多数存在している、即ち高容量のリチウム二次電池に適した所望の配向性を有することが確認できた。

[0045] (2b) 表面粗さ

3Dレーザー顕微鏡(オリンパス社製 OLS4100)を用いて、各コバルト酸リチウム配向焼結板の表面粗さを0.15mmの走査範囲で測定し、JIS0601-2001に記載の方法に準拠して表面粗さ R_a を求めた。この場合、各焼結板の表面について異なる3箇所での表面粗さを測定し、得られた3つの測定結果の平均値を表面粗さ(算術平均粗さ) R_a とした。

[0046] (2c) 緻密度

各コバルト酸リチウム配向焼結板の外形寸法を光学顕微鏡によって測定し、測定した外径寸法から、かかる焼結板の体積を算出した。各コバルト酸リチウム配向焼結板の重量を電子天秤によって測定した。重量を体積で除することで密度を算出し、算出した密度をコバルト酸リチウムの理論密度(公知の値)で除した値を、各コバルト酸リチウム配向焼結板の緻密度として求めた。

[0047] (2d) 電池の作製及び評価

(i) 正極の作製

各コバルト酸リチウム配向焼結板(正極板)を、導電性カーボンを分散さ

せたエポキシ系の導電接着剤でステンレス集電板（正極側集電極）に固定することによって正極を作製した。

（i i）固体電解質層の作製

直径4インチ（約10cm）のリン酸リチウム焼結体ターゲットを準備した。このターゲットを用いて、スパッタリング装置（キャノンアネルバ社製 SPF-430H）によりRFマグネトロン方式にてガス種であるN₂を圧力0.2Pa、出力0.2kWの条件で膜厚（厚さ）が2μmとなるようにスパッタリングした。こうして、膜厚が2μmのLiPON系固体電解質スパッタ膜を正極板上に形成した。この場合、固体電解質層の表面を化学研磨（CP研磨）した後の断面SEM観察によって、固体電解質層の実際の膜厚を確認した。

（i i i）全固体リチウム電池の作製

イオンスパッタリング装置（日本電子社製 JFC-1500）を用いたスパッタリングにより、固体電解質層上に厚さ500Å（オングストローム）のAu膜を形成した。得られたAu膜上に、Ar雰囲気中のグローブボックス中で、Li金属箔、及び集電層としてのCu箔を載置し、200℃のホットプレート上にて加圧圧着した。こうして正極板／固体電解質層／負極層の単位電池（サイズ：10mm×10mm平方）を得た。こうして得られた単位電池をAr雰囲気中でAlラミネートフィルムからなる外装材に封入することで、コバルト酸リチウム配向焼結板（正極板）の表面粗さRaが異なる5種類の全固体リチウム電池A～Eを得た（表1参照）。

（i v）電池評価

得られた全固体リチウム電池A～Eのそれぞれを、0.1mA定電流で4.2Vまで充電し、その後定電圧で電流が0.05mAになるまで充電した。その後、0.05mA定電流で2.5Vまで放電し、得られた放電容量をW0とした。この操作を各全固体リチウム電池について10回繰り返し、その際の放電容量をW10とした。放電容量W10を放電容量W0で除した値（=（W10／W0）×100）を容量維持率（%）とした。

[0048]

表 1

全固体リチウム電池	正極板表面粗さ [μm]	容量維持率 [%]
A (比較例 1)	0. 0 5	6 0
B (実施例 1)	0. 1	9 8
C (実施例 2)	0. 4	9 8
D (実施例 3)	0. 7	9 9
E (比較例 2)	1. 2	(ショート)

[0049] (評価)

表 1 に示されるように、全固体リチウム電池 A (比較例 1) を使用した場合、正極板の表面 (固体電解質層との界面) からの固体電解質層の剥離の発生によって、容量維持率が 6 0 % まで低下した。この場合、充放電時の正極板の体積膨張及び体積収縮によって正極板から固体電解質層が剥離し易くなりサイクル特性が低下した。また、全固体リチウム電池 E (比較例 2) を使用した場合、充放電サイクル試験時に正極板の表面の凹凸部分に局所的な電界集中が生じることでショートした。このように、正極板の表面粗さ R_a が 0. 1 μm を下回る場合や、0. 7 μm を上回る場合には、発明者が所望する高性能の全固体リチウム電池が得られない。これに対して、全固体リチウム電池 B ~ D (実施例 1 ~ 3) を使用した場合はいずれも、正極板からの固体電解質層の剥離が発生することなく、容量維持率が 9 8 % 以上の高いレベルに維持されることが確認された。従って、正極板の表面粗さ R_a を 0. 1 μm ~ 0. 7 μm までの範囲に調整することによって、容量低下が少ない高性能の全固体リチウム電池を提供できることが確認された。

符号の説明

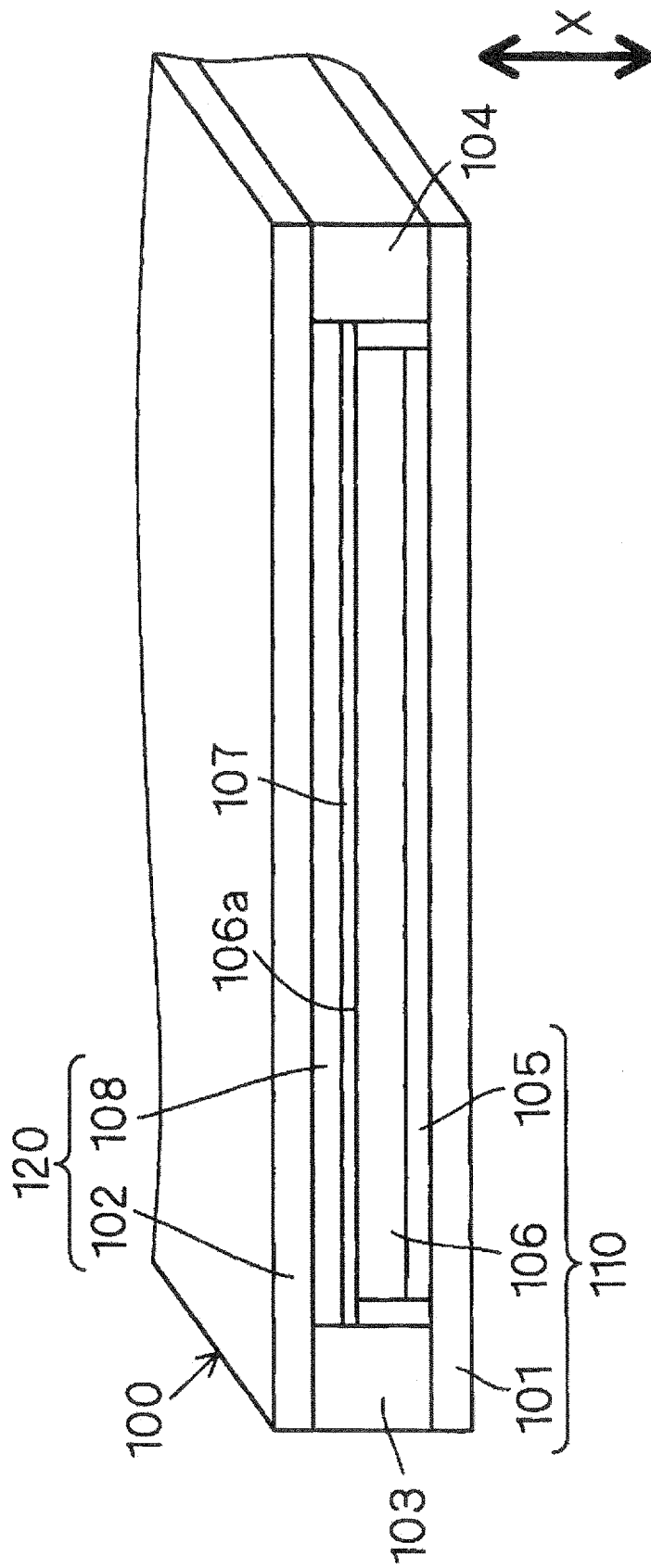
[0050] 1 0 0 … 全固体リチウム電池 (全固体電池)、1 0 1 … 正極側集電極、1 0 2 … 負極側集電極、1 0 3, 1 0 4 … 外装材、1 0 5 … 集電接続層、1 0 6 … 正極板 (コバルト酸リチウム配向焼結板)、1 0 6 a … 固体電解質層側

表面、107…固体電解質層、108…負極層、110…正極、120…負極

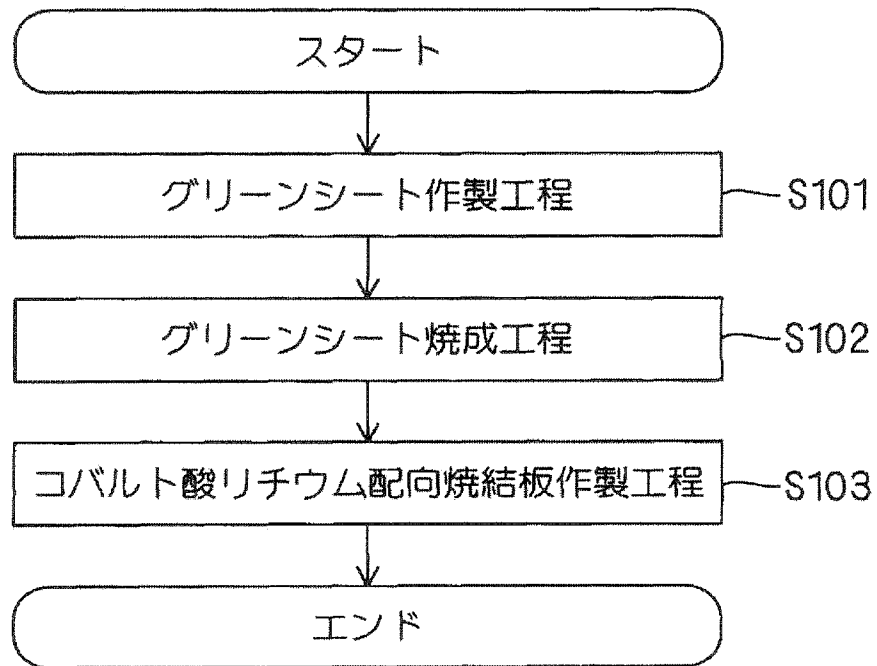
請求の範囲

- [請求項1] 酸化物系セラミックス材料からなる固体電解質層を含む全固体電池の正極を構成する全固体電池用正極板であって、
前記固体電解質層が形成される固体電解質層側表面の表面粗さが0.1 μm から0.7 μm までの範囲にある、全固体電池用正極板。
- [請求項2] 請求項1に記載の全固体電池用正極板であって、
前記固体電解質層側表面に形成される前記固体電解質層の厚さが0.5 μm から3.0 μm までの範囲にある、全固体電池用正極板。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の全固体電池用正極板であって、
厚さが10 μm から60 μm までの範囲にある、全固体電池用正極板。
- [請求項4] 請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の全固体電池用正極板であって、
コバルト酸リチウムを含み、前記固体電解質層が酸化物系セラミックス材料のうちの1つであるリン酸リチウムオキシナイトライド系セラミックス材料からなる、全固体電池用正極板。
- [請求項5] 正極板と、前記正極板の表面に形成された固体電解質層と、を含む全固体電池であって、
前記正極板が請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の全固体電池用正極板である、全固体電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H01M4/131, H01M10/052, H01M10/0562

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2014-35818 A (TDK Corp.), 24 February 2014 (24.02.2014), (Family: none)	1-5
A	JP 2011-124080 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), (Family: none)	1-5
A	WO 2010/074304 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), & US 2010/0159332 A1 & EP 2369664 A1 & CN 102239587 A	1-5

☒ 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 April 2016 (05.04.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051267

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2015/151566 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), paragraphs [0021], [0023] to [0024]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(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. H01M4/131, H01M10/052, H01M10/0562

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2014-35818 A（TDK株式会社）2014.02.24, （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2011-124080 A（住友電気工業株式会社）2011.06.23, （ファミリーなし）	1-5
A	WO 2010/074304 A1（日本碍子株式会社）2010.07.01, & US 2010/0159332 A1 & EP 2369664 A1 & CN 102239587 A	1-5

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

05.04.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

藤原 敬士

4 X

5 0 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
P, X	WO 2015/151566 A1 (日本碍子株式会社) 2015. 10. 08, 段落 0021, 0023-0024, 実施例 (ファミリーなし)	1-5