(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6637412号
(P6637412)

(45)発行日　令和2年1月29日(2020.1.29)　(24)登録日　令和1年12月27日(2019.12.27)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/058	(2010.01)	H01M	10/058	
H01M 4/38	(2006.01)	H01M	4/38	Z
H01M 4/40	(2006.01)	H01M	4/40	
H01M 4/485	(2010.01)	H01M	4/485	
H01M 4/505	(2010.01)	H01M	4/505	

請求項の数 10　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-517290 (P2016-517290)
(86)(22)出願日　平成26年9月5日 (2014.9.5)
(65)公表番号　特表2016-532244 (P2016-532244A)
(43)公表日　平成28年10月13日 (2016.10.13)
(86)国際出願番号　PCT/DE2014/000460
(87)国際公開番号　WO2015/043564
(87)国際公開日　平成27年4月2日 (2015.4.2)
審査請求日　平成29年7月25日 (2017.7.25)
(31)優先権主張番号　102013016131.2
(32)優先日　平成25年9月27日 (2013.9.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　102013017594.1
(32)優先日　平成25年10月22日 (2013.10.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)

(73)特許権者　390035448
フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイルヘルム－ヨーネン－ストラーセ（番地なし）
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實
(74)代理人　100139527
弁理士　上西　克礼
(74)代理人　100164781
弁理士　虎山　一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電池の電気化学セルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
混合導電性アノード、混合導電性カソード、並びにアノードとカソードとの間に配置される電解質層を含む、固体電池のための少なくとも一つの電気化学セルを製造する方法であり、該方法が、
－　LiC_6、$Li_{4.4}Sn$、$Li_{4.4}Si$、$LiTi_5O_{12}$、$Na_2Ti_6O_{13}$又はＮａ金属を活性材料として含む混合導電性アノードを製造するか、又は提供する工程、－　$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2、$LiFePO_4$、$NaFePO_4$、$NaCoO_2$、$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$、$NaVPO_4F$又は$Na_3V_2(PO_4)_3$を活性材料として含む混合導電性カソードを製造するか、又は提供する工程、
－　該二つの電極の少なくとも一つの表面を、追加的な方法工程によってその電極の表面付近の層において、セルに対して垂直な電子伝導率が室温で10^{-8}Ｓ／ｃｍ未満に低下する一方で、イオン伝導率が10^{-6}Ｓ／ｃｍ超であるように改質する工程、
－　その際、少なくとも一つの電極の表面改質が、液体試薬、気体試薬又は固体物質による化学反応、又は物理的な相変換によって行われ、
－　引き続いて、該少なくとも一つの電極の表面改質された層が、該アノードとカソードとの間の境界面において電解質層として配置されるように、該アノード及びカソードを固体電池に組み立てる工程、
を含み、

該表面改質が、
液体試薬による化学反応であって、酸又はアルカリによるエッチング、又はドーピングであり、
気体試薬又はプラズマによる化学反応であって、ガス、又はガスエッチング、またはプラズマ処理における表面の加熱であり、
カソードとアノードとを化学的に結合させる際に、その接触面を変化させる結合剤による化学反応であり、又は
物理的な相変換であって、保護雰囲気を用いるか又は用いない炉中での、表面の加熱、レーザー処理又はプラズマを用いる加熱である、
上記の方法。

【請求項２】
少なくとも一つの電極の表面改質が、該電極と液体試薬との化学反応によって行われる、請求項１に記載の方法。

【請求項３】
少なくとも一つに電極の表面改質が、該電極と固体物質との化学反応によって行われる、請求項１に記載の方法。

【請求項４】
少なくとも一つの電極の表面改質が、該電極と気体試薬との化学反応によって行われる、請求項１に記載の方法。

【請求項５】
少なくとも一つの電極の表面改質が、物理的な相変換によって行われる、請求項１に記載の方法。

【請求項６】
二つの電極の表面が改質される、請求項１～５のいずれか一つに記載の方法。

【請求項７】
組み立てられた際の前記改質された表面、又は改質された複数の表面の層の厚さが、合計で、０．１ｎｍ～最大１００μｍの層厚を有する、請求項１～６のいずれか一つに記載の方法。

【請求項８】
少なくとも一つの電極の表面改質によって、セルに対して垂直な電子伝導率が室温で10^{-9}Ｓ／ｃｍ未満に低下する、請求項１～７のいずれか一つに記載の方法。

【請求項９】
少なくとも一つの表面付近が改質された層を有する前記二つの電極を組み立てる際に、境界に添加剤が導入される、請求項１～８のいずれか一つに記載の方法。

【請求項１０】
前記表面改質後のイオン伝導率が、その領域において、室温で少なくとも10^{-4}Ｓ／ｃｍである、請求項１～９のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、固体電池の製造に関し、特に、電子伝導性の電解質層を介することなく、アノードとカソードとの間を結合することに関する。

【背景技術】
【０００２】
以下において、Ｌｉ－イオン電池とも呼ぶ再充電可能なリチウム－イオン電池は、近年大成功を収めている。すでに多くのモバイル機器にそれらの電池が見られる。ハイブリッドカー及び電気自動車以外のそれらの使用分野は、風力エネルギープラント又は太陽エネルギープラントからの電流を貯蔵する可能性にある。しかしながら、いくつかの要求は、今日のＬｉ－イオン電池は満たしてなく、そのために、新しい電池の概念を研究するべく多くの努力が払われている。

【０００３】
電気エネルギーを貯蔵するための、特にガルヴァーニセルに基づく電気化学的貯蔵器は、一般に電池と呼ばれている。それらは、常に、アノード、カソード及び電解質から構成される。電池は、使い捨てで使用するか（一次電池）、又は再使用するように（二次電池、アキュムレーター）できる。その際、アノード及びカソードに可能な多くの材料があり、それらは、分類するために採用することができ、最も良く知られているのは、亜鉛－炭素（Ｚｎ－Ｃ）電池、アルカリマンガン（アルカリ性）電池、ニッケル－カドミウム（Ｎｉ－Ｃｄ）電池、ニッケル－金属ハイブリッド（Ｎｉ－ＭＨ）電池及び鉛（Ｐｂ）電池である。

【０００４】
追加的に、分類するために電解質を採用することができ、例えば、Ｌｉ－イオン電池に、液体電解質、ゲル電解質又は高分子電解質を使用することができる。今日、標準的な電池のタイプは、ほとんどが液状電解質又はゲル状電解質をもっぱら含んでいる。

【０００５】
これらの液状電解質又はゲル状電解質は重大な安全上の危険性を示す場合がある。それらは、例えば、強酸又は強アルカリであるか又は短鎖有機溶媒を含む場合があり、これらは、燃焼し易い。例えば、短絡などによる加熱の場合、電解質が流出し、利用者が危険に曝されるか、又は、電池全体が燃え始める可能性がある。このことは、例えば、Ｌｉ－イオン電池の場合に熱暴走として知られており、これらの電池タイプの自動車だけでなく、航空機において大規模に使用する際の重大な問題を有する。

【０００６】
上述の安全上の危険性が内在しない、そしてそれ故に、この点において、従来のものより明らかに優れている新しいタイプの電池の一つは、固体電池又は固体電解質電池である。この場合、通常は、液体の、又は高分子を用いて安定化させた（ゲル）電解質の代わりにイオン伝導性の固体が使用される。これは有機であるか（高分子等）又は無機（セラミック、ガラス等）である場合がある。その際に電解質の機能性について決定的なこととは、アノード材料及びカソード材料に対して、イオン伝導率と（電子）化学的安定性とが高い一方で、電子伝導率が低いことである。

【０００７】
無機固体イオン伝導体の例は、例えば、イットリウム安定化二酸化ジルコニウム、又はガドリニウム安定化酸化セリウムであり、これらは、酸素イオンを伝導させることができ、そして金属－金属酸化物高温電池の電解質として使用することができ、これは、酸化セラミックの燃料電池に似た構造を有する。更なる例はβ－酸化アルミニウムであり、これは、ナトリウムイオンを伝導させることができ、そして、Ｎａ－液体金属電池に使用され、並びに、リチウム－リン－オキシ－亜硝酸塩（ＬＩＰＯＮ）であり、これは、リチウムイオンを伝導させることができ、そして、リチウム－薄層電池に使用される。このシリーズのものは、多数の別の元素又は化合物由来のイオンに続くことができ（F^-、CO^{2-}、…）、問題のある電池用途に適合し得るため、特許請求項の範囲に完全に記載していないか、又は排他基準を特に記していない。電解質材料の原則的な特性だけを、強調すべきである。

【０００８】
例えば、ある研究において、ＡｌとＣｕとの接点を有する$LiFePO_4$カソード、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$電解質及びＳｉアノードを有する本質的に安全なリチウム固体電池が知られている。また、類似の構造を有する薄層電池も知られていて、すでに商業化されており、Ｉｎｆｉｎｉｔｅ　Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎ社及びＭａｒｋｅｎｎａｍｅｎからＴｈｉｎｅｒｇｙ（登録商標）が販売されている。上述したアルミニウム酸化物－固体電解質を備えた高温ナトリウム電池は、Ｆｉａｍｍ　Ｓｏｎｉｃｋ社から、電気自動車に使用するためにすでに販売されている。

【０００９】
一般に、一般的な電池、並びに固体電池の場合に、－一次電池も、二次電池も同様に－

、カソード及びアノードは、単相又は多相の混合物を含む。その場合、これらの相は、例えば、イオンを貯蔵又は放出する活性材料を含む第一の相ａ、イオン電導性のための材料を含む第二の相ｂ、そして、電子伝導性を備えた材料を含む更なる相ｃである。場合によっては、一つ又は二つ以上の機能が、材料を介して別の相に引き継がれることもある。個々の相は、－必須ではないが－同じ凝集状態にあることができ、以下において、混合導電性電極と呼ばれる。

【００１０】

慣用的なリチウムイオン電池の場合、例えば、炭素からなる多孔質のマトリックスがアノード面上に存在し、これは、リチウムイオンを貯蔵するだけでなく、電流輸送にも利用される。カソード面上には、$LiFePO_4$及び炭素からなる多孔質のマトリックスが存在する。二つのマトリックスには、液体電解質が含浸されている。それ故、アノード面上には２－相混合物（固体－液体）が存在し、そして、カソード面上には３－相混合物（固体－固体－液体）が存在している。

【００１１】

これらのアノード及びカソードは、それぞれが電解質によって分離されており、該電解質は電子伝導性の層ではないが、可能な限り高いイオン電導性を有する。従来のＬｉイオン電池の場合、追加的な、多孔質の非電子伝導性又はイオン伝導性の、電解質を含浸させたセパレーターによってこのことが起こり、このセパレーターは、とりわけ、液体を含浸させたアノード及びカソードを空間的に分離するのに利用される。セルの全抵抗を可能な限り低く保つために、この空間的な分離をできる限り薄く有利に維持しなくてはならない。

【００１２】

固体電解質を製造又は適用するための典型的な方法を以下に示すが、これらに限定されものではない。

【００１３】

薄い層を製造する場合、典型的なセラミックス法（例えば、スクリーン印刷、フィルム成形、インクジェット印刷）を用いて、又は物理的もしくは化学的薄膜処理法（例えば、物理的又は化学的蒸着、ゾル－ゲル法（ディップコーティング、スピンコーティング等）又は熱噴霧（真空噴霧又は大気プラズマ噴霧等））を用いて製造される。これらの方法は全て、上述した特性、低い電子伝導性及び高いイオン伝導性を有する追加の電解質層の施用に基づいており、これにより、プロセスの運用、材料の選択及びアノード、カソード及び電解質の品質に関するより高い要求に合わせることができるが、技術的な煩雑さ、そしてそれ故に最終製品の製造費用が高くなる可能性がある。

【００１４】

そのような固体電池又は固体電解質を有する電池の産業からの実施形態は知られているが、これまでのところ、費用のかかる製造方法及びそのための高いコスト（ユニット当たりの容量）に起因して、この実施形態はむしろ依然として特定分野に限られている。リチウムをベースとする市販の固体薄層セルは、例えば、“Ｉｎｆｉｎｉｔｅ　Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ”社から商品名”Ｔｈｉｎｅｒｇｙ（登録商標）　ＭＥＣ２００で販売されている。この際、そのセルの各構成要素は、手間暇のかかる気相法によって製造される。この種類のものをベースにした場合、薄い電極しか実現することができず、そのセルの全容量は、著しく損なわれる。

【００１５】

別の実施形態の一つは、ＦＩＡＭＭから販売されている”Ｚｅｂｒａ”電池であり、これは、上述したような、Ｎａイオン技術に基づく液体－固体－液体電池であり、約２７０℃で作動する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１６】

【特許文献１】ドイツ国特許出願公開第１９８３２７１８Ａ１号明細書

【非特許文献】
【００１７】
【非特許文献１】Ｕｎｔｅｒｓｕｃｈｕｎｇｅｎ ｚｕｒ Ｏｘｉｄａｔｉｏｎｓｂｅｓｔａｅｎｄｉｇｋｅｉｔ ｖｏｎ Ｇｒａｐｈｉｔｆｏｌｉｅｎ ｆｕｅｒ Ｗａｅｒｍｅｓｐｅｉｃｈｅｒ Ｔｈｏｍａｓ Ｂａｕｅｒ Ｄｅｕｔｓｃｈｅｓ Ｚｅｎｔｒｕｍ ｆｕｅｒ Ｌｕｆｔ－ ｕｎｄ Ｒａｕｍｆａｈｒｔ ｅ．Ｖ． （ＤＬＲ） Ｉｎｓｔｉｔｕｔ ｆｕｅｒ Ｔｅｃｈｎｉｓｃｈｅ Ｔｈｅｒｍｏｄｙｎａｍｉｋ Ａｒｂｅｉｔｓｋｒｅｉｓ Ｔｈｅｒｍｏｐｈｙｓｉｋ Ｓｉｔｚｕｎｇ， Ｋａｒｌｓｒｕｈｅ ａｍ ４／５． Ｍａｅｒｚ ２０１０
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１８】
本発明の課題は、固体電池を製造するための新規な方法を提供することであり、該電池には、可能な限り薄く、イオン伝導性であるが、電気的に絶縁の層が、電池セルのアノードとカソードとの間に電解質として、簡単及び／又は安価に設けられる。
【課題を解決するための手段】
【００１９】
本発明の課題は、主請求項に記載の方法によって解決される。該方法の有利な実施形態は、従属請求項から察知される。
【００２０】
以下の本発明の説明において使用される場合に限り、固体電池という語は、一次電池及び二次電池いずれの意味も有する。
【００２１】
本発明の基本的な考えは、固体電池を製造する際に、分離のための電解質層の導入又は構築をやめて、混合導電性電極中に含まれるイオン伝導性の層を、電極を電子的に分離するのに直接利用することに基づいている。そのために、アノード及び／又はカソードを製造する際に、新しいプロセス工程が提供され、その際に、製造されたか、又は提供された混合導電性電極のうちの少なくとも一つの表面から所定の深さまで改質することによって、改質されたその領域における電子伝導率が、明らかに低減されるか、又は著しく低減される。しかしながら、その際、この表面の領域に存在するイオン伝導性に対する悪影響は可能な限り少なくなければならない。そのように改質された領域は、引き続いて、電解質層の機能を有利に引き受けることができる。
【００２２】
本発明の有利な実施形態において、二つの混合導電性電極、すなわち、アノード及びカソード両方の表面のそれぞれが、この技術に基づいて改質され、その際、その後に組み立てられる時に、二つの改質された領域によって一緒に形成されることが企図される。
【００２３】
典型的な混合導電性電極は、電子もイオンも伝導性であるように設計されて、本発明の範囲内で製造されるか、又は使用することができ、一般に、単相又は多相混合物を含む。
【００２４】
本発明において、電極の表面改質とは、追加的な処理によって、一方又は両方の電極の表面付近の領域を、この（これらの）領域が、電解質の機能を引き受けることができるように変更することを意味している。それ故、この改質の目的は、アノード及びカソードを組み立てた後に、機能を有する電池がもたらされ、その際、二つの電極の少なくとも一方の改質された表面領域が、良好なイオン伝導性であるが、電子伝導性には劣るように、一つの混合導電性電極の表面領域における電子伝導率を低減さることである。本発明によって改質された表面領域は、それにより、電極間における直接的な電気接触、及びそれによるショートを防ぐ。
【００２５】
本発明の範囲内において、“電子伝導性に劣る”という意味は、電導率が1×10^{-8}

Ｓ／ｃｍ未満であると理解される。この値は、アノードとカソードとの間の電気ショートを規則正しく防ぐために、表面の境界に存在する。しかしながら、有利には、電子伝導率は１×１０$^{-10}$Ｓ／ｃｍ未満である。しかしながら、電解質層は可能な限り薄く形成すべきであるため、この改質された領域に有利なのは、その領域における電子伝導率がさらに小さく、１×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍ又はもっと小さいことが特に望ましい。

【００２６】

適性以外に、一つの電極の表面領域における電子電導率を低減するために、その混合導電性電極の改質された表面領域のイオン電導性に不利な影響を及ぼさない追加的な処理方法を特性と同時に有するべきである。

【００２７】

これは、そのように追加的な処理の後に、改質された表面領域は、電解質に一般に必要なイオン電導率が、Ｌｉイオン電池の場合には、１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ未満であり、有利には、１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ未満であり、そしてさらに有利には１０$^{-2}$Ｓ／ｃｍ超であることを意味する。

【００２８】

それとは逆に、特に薄い層の厚さは、部分的に、それほど良好でないイオン伝導率を再び補償する場合があるため、固体電池に必要な改質された表面領域のイオン伝導率はそれぞれもまた、それらの層の厚さに依存する。

【００２９】

本発明の範囲において、混合導電性電極の表面領域における電子伝導率を、そのイオン伝導性に不利な影響をおよぼさずに低減する追加的な処理方法として次が挙げられるが、それらに限定されるものではない：

－液体試薬による化学反応（例えば、酸又はアルカリによるエッチング、又はドーピング）；

－気体試薬又はプラズマによる化学反応（例えば、ガス、又はガスエッチング、またはプラズマ処理における表面の加熱）；

－固体試薬による化学反応（例えば、カソードとアノードとを上述の技術において化学的に結合させる際に、その接触面を変化させる結合剤による）；

－物理的な相変換（例えば、保護雰囲気を用いるか又は用いない炉中での、表面の加熱、レーザー処理又はプラズマを用いる加熱）。

【００３０】

化学反応による追加の処理方法の適当な例としては、酸素、空気又はオゾン中での加熱が挙げられ、プラズマを用いたオゾンエッチング、及び酸化性の酸による表面の処理であるか、例えば、炭素による改質であることもできる。

【００３１】

相変換の適当な例は、不活性雰囲気、例えば、Ｈｅ又はＡｒ中での表面のレーザー処理、又は、Ｈｅプラズマ又はＡｒプラズマを用いる表面の加熱である。

【００３２】

上記の追加的な処理によって電極の電子伝導性を破壊しなければならない深さは、いくつかのパラメーターに依存する。ここで最も重要なことは、電極の改質によって製造された電解質層自体の電子伝導率である。固体電池としての機能性のために、十分低い自己放電が保証されなくてはならない。望ましくは、電解質又は改質された表面領域の電子伝導率の値は、最大１×１０$^{-8}$Ｓ／ｃｍであり、その際、１×１０$^{-10}$Ｓ／ｃｍであるのがより良好であり、そして、１×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍ未満であるのが特に有利である。追加に処理によって、混合導電体の改質された領域における電子伝導率がさらに低減することができればできるほど、処理が十分に到達しなければならない厚さまで、選択された層の厚さを、より薄くすることができる。

【００３３】

固体電池の公称電圧Ｕ、最大自己放電電流Ｉ、電極面積Ａ、電解質の層の厚さｄ、本発明の範囲における、二つの電極の改質された領域の層の一つの層の厚さか、又はこの領域

の累積した層の厚さ（電解質が組み立てられた場合に限る）のいずれか一方、及び電子伝導率σの間の関係は、次の式によって与えられる。

【００３４】

Ｉ＝Ｕ／Ｒ及びＲ＝ｄ／σＡ

【００３５】

そのため、固体電池の所与の公称電圧Ｕ、電極面積Ａ及び所与の最大自己放電電流Ｉ、処理すべき領域の深さｄは、処理によって達成される電子伝導率σに依存する。

【００３６】

ｄ＝（ＡＵ／Ｉ）σ

【００３７】

目標とする電子伝導率に依存して、改質された表面領域の層の必要な厚さは、典型的に、合計で、１ｎｍ～数１０μｍの範囲にある。

【００３８】

さらに、混合導電性電極の粒度及び相分布に関連して処理が必要な深さを選択することもまた意義がある。混合導電性電極を製造するのに適した汎用的なセラミック粉末は、１ｎｍ～１ｍｍの粒度範囲を有する。この場合、最も慣用的な用途に有意であるか、又は関連するのは、１０ｎｍ～１００μｍの範囲である。特に有利な範囲の一つは、およそ１μｍの粒度であるが、用途の特定の要求に応じて可変である。

【００３９】

従来のＬｉイオン電池において、電流密度は、アノード又はカソードの活性材料の粒度に対して反比例的であり、すなわち、粒子が小さければ小さいほど一益々大きいか、又は高い放電流（小さい容量）である一方、エネルギー密度は、アノード又はカソードの活性材料の粒度に対して比例的であり、すなわち、粒子が大きければ大きいほど、益々小さい放電流（高い容量）であることが判明している。

【００４０】

そのように処理された電極の表面は、本発明の方法により、電極の表面における電子伝導性が消滅するか、大幅に低減されるが、イオン伝導性は影響を受けないように処理される。この処理によって、この処理された表面の領域は今や、電解質の機能を引き受けるようになる。このとき、場合によっては、必ずしも必要ではないが、同じ工程か又は第二の工程で、活性材料を改質することもできる。

【００４１】

その際の活性材料の改質はまた、例えば、活性材料自体が無視できない程の導電性を有する場合には必要となり得る。そうした場合、例えば、カソード材料$LiCoO_2$は比較的良好な導電性を有するが、カソード材料としての$FePO_4$は、非常に低い導電率しか有さない。

【００４２】

本発明の特別な実施形態において、二つの混合導電性電極、すなわち、アノード及びカソードの両方は、追加の処理に供されるため、その後、二つの電極は、著しく低減された電子伝導率を有する表面領域を示すことになる。

【００４３】

この場合、電極材料に応じて、同じ処理方法も、また、異なる処理方法も使用することができる。アノードについても、また、カソードについても、単にただ一つの追加の方法を使用しなければならないため、同じ処理方法は、プロセスに関連する費用をさらに節約した。

【００４４】

この場合、アノードもカソードも追加の処理に供され、改質された領域の層の必要な厚さに関する上述の検証を参照して、それからその場合必要な層は、電解質を形成し、アノード及びカソードの個々の層の厚さの合計になる。

【００４５】

本発明の実施形態において、アノードもカソードも、表面改質は、同じ方法を用いて行

われ、そして、決定した必要な層の厚さは、アノード及びカソードに、均等に分割される。これは、単にアノード又はカソードのいずれの表面を改質すべきかにかかわらず、プロセスの設定をほぼ同じに維持できるというさらなる利点を有する。

【００４６】

引き続いて、アノード及びカソードを、それらのうちの少なくとも一方が、上述の表面処理を経た後一緒にして適切な方法で接合する。その際、製造すべき電池中にイオンがその境界面を介して移動できるように機能性が維持されるのを確実にすべきである。しかしながら、この場合電子結合は復元されず、つまり、短絡は回避されなければならない。

【００４７】

二つの電極を結合するために、材料特定の、新規又は既知の方法が使用できる。セラミック材料の場合、例えば、高められた温度でのか焼によって、結合は簡単に行える。そのようにして製造されたセルは、その後、セル結合体に、そして実際の固体電池にさらに加工することができる。

【００４８】

その場合、固体電池の組み立ては、アノード及び／又はかソードのそのように処理された表面の少なくとも一つが、電極の境界領域として形成され、そしてそれにより、電極の機能を引き受けるように行われる。

【００４９】

この方法により、混合導電性アノード及び混合導電性カソードは、電子的に互いに分離されるが、その際、イオン伝導性は依然として維持されたままである。

【００５０】

二つの電極が処理された場合の実施形態において、組み立ては、アノード及びカソードの二つの処理された表面が隣接して配置され、そしてそれにより、これらの表面が電極の間にあるように行われる。二つの処理された表面は、電解質の機能を一緒に引き受ける。

【００５１】

本発明のさらなる実施形態において、そのように製造されたセルを直列回路にすることもでき、その際、セルのアノード／カソードユニットは、スタックの所望の数の繰り返しユニットに達するまで、直接又は電流コネクターを介して組み立てられる。

【００５２】

本発明のさらなる実施形態は、アノード及びカソード中のイオン伝導体又は電子伝導体に非常に多くの異なる材料も場合によっては使用することを考慮するものである。この場合、例えば、著しく異なる導電性を有する材料を使用することができる。その他に、又は代替的に、様々な活性材料も使用することができ、その際、材料は、例えば、著しくより高い容量を有する。これらの場合、固体電池を製造するために、一つ（又は二つ以上）の、例えば、２個のカソードが、１個のアノードを中心としてその外側にある（あるいは、その逆も）サンドイッチ型ユニットが考えられる。その場合、一般に、仕上げに応じて伝導密度又はエネルギー密度において有利な結果をもたらす。このサンドイッチ型ユニットは、特に、三極の実施形態の場合に提供することができる。

【００５３】

上記の実施形態に関し、これは、製造における様々な変形例をもたらす。それ故、単に、中央の電極において、二つの対向する表面を本発明により処理し、その後、それらのそれぞれに、処理していない対抗電極を設けるだけであり、これは方法技術的に有利であることできる。あるいはまた、外側に設ける電極についても、それぞれの一方の表面だけを処理し、そして、その後、処理していない中央の電極の領域を介してこれらの領域を結合させる。

【００５４】

そのように製造されたセルもまた、スタックの所望する数の繰り返しユニットが得られるまで直列回路に、直接又は電流コレクターを介した隣接するサンドイッチ型ユニットに組み立てることができる。

【００５５】

固体電池を組み立てる際、例えば、電気的接続の回復を抑制する、及び／又は境界面におけるイオンの移動を緩和するために、任意に、さらなるプロセス工程、又は追加の材料の助けを借りてアノードとカソードとの間の結合が行われる。

【００５６】

特に良好な結合体の製造は、例えば、添加剤を、混合導電性電極中に使用すること、又は境界面にいわゆるか焼助剤（又は触媒、充填剤等）を追加的に導入することを包含する。例として、電極の相としての$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）の場合、添加剤として、溶融物を形成するＬｉ塩、又は、より低い融点を有する別の酸化物、例えば、Li_3BO_3を使用することもできる。

【００５７】

さらに、アノード及びカソードの表面を最適に結合するために使用される、例えば、境界面の予備粗面化又は予熱、並びに加圧下での固定のような、機械的又は化学的プロセス工程も了解されるべきである。

【００５８】

本発明の方法は、固体電池の有利な製造プロセスを可能にし、これまでの、別個の電解質を製造するためのプロセスはほとんどが高価であり、複雑化されていた薄膜処理に変えて、該方法では、電解質を製造するために、少なくとも一つの電極の本質的に簡単な表面処理方法が使用される。

【００５９】

そのことから、制御すべき表面の公差に関して、材料の選択及びプロセス速度に関して特に有利であり、これは、他の製造プロセスに比べて、費用の面でとりわけ有利である。

【００６０】

本発明の製造方法は以下のように要約することができ、少なくとも次のプロセス工程を含む：

－混合導電性アノード及び混合導電性カソードを製造又は準備すること；

－電子伝導性が消滅する相のある程度まで、電子伝導率が著しく低減される、特に、10^{-8}Ｓ／ｃｍ未満まで低減されるまでこれらの混合導電性電極のうちの少なくとも一つの表面を改質すること；

－引き続いて、改質された表面の少なくとも一つ、又は境界面において改質された表面を、二つの電極の間に配置し、そして電解質の機能を引き受けるように、該電極を一緒にし、そして、適切な方法で電気化学セルに結合すること。

【図面の簡単な説明】

【００６１】

【図１】本発明による、アノード又はカソードの一方の混合導電性電極の表面だけが改質される場合の、電気化学セルのための代替的な製造経路が概略的に示されている。

【図２】本発明による、アノード及びカソード両方の表面が改質される場合の、電気化学セルのための代替的な製造経路が概略的に示されている。

【図３】本発明による、サンドイッチ型ユニットの形態の可能な変更又は配置変更を示している。

【図４】本発明による、別の、サンドイッチ型ユニットの形態の可能な変更又は配置変更を示している。

【発明を実施するための形態】

【００６２】

以下に、本発明を、プロセス工程に適当な材料、実施例及び説明に基づいてより詳しく説明する。

【００６３】

本発明のための材料の具体的な使用例及びさらなる特性をとりわけ以下に示すが、例えば、Ｌｉイオン電池の例に限定されるものではない。

【００６４】

ａ）本発明の方法に使用できる、Ｌｉイオン電池（市場から入手可能）のための混合導電

性カソードに適した活性材料（活性材料）：

【００６５】

【表１】

カソード材料	$LiCoO_2$	$LiMn_2O_4$	Li（NiCoMn）O_2	$LiFePO_4$
可逆容量（mAh／g）	１４０	１００	１５０	１４５
作動電圧（V）	３．６	３．８	３．８	３．２
電池のエネルギー密度（Wh／kg）	１８０	１００	１７０	１３０

【００６６】

本発明に使用でき、かつ、改質できる、可能な、更なる混合導電性カソードの適当な活性材料としては、$LiNiO_2$、Ni、Co、Feでドープした$LiMn_2O_4$、及びA＝Fe、Ni，Co、Mnである$LiAPO_4$が挙げられる。

【００６７】

ナトリウムイオン電池に適した活性材料は、とりわけ次が挙げられる：$NaFePO_4$、$NaCoO_2$、$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$、$NaVPO_4F$、$Na_3V_2(PO_4)_3$

【００６８】

ｂ）本発明の方法に使用できるＬｉイオン電池のための混合導電性アノードに適した活性材料：

【００６９】

【表２】

アノード材料	制限化合物	中央電圧対Li^+／Li（V）	理論的な比容量（mAh／g）	理論的な容量密度（Ah／L）	得られた理論的な容量における体積膨張率（%）
炭素ベース	LiC_6	０．１	３７４	７６０	１２．８
スズベース	$Li_{4.4}Sn$	０．４	９９２	７２４０	２６０
ケイ素ベース	$Li_{4.4}Si$	０．３	４２００	９６６０	３１０
$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_7Ti_5O_{12}$	１．５	１７５	６１０	＜１

【００７０】

本発明により使用できかつ改質できる、更なる混合導電性アノードの可能な活性材料として、例えば、Ｌｉ金属も挙げられる。

【００７１】

ナトリウムイオン電池のための適切な活性材料としては、とりわけ次が挙げられる：製造する電極に適合する限り、炭素（カーボン）、ナトリウム金属、及び$Na_2Ti_6O_{13}$を使用した材料

【００７２】

ｃ）本発明によって電解質層を形成する、混合導電性アノード又はカソードのイオン伝導性の相として適した材料（セラミックの固体－Ｌｉイオン導電体の例）

【００７３】

リン酸塩：$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（式中、x～０．２）、Li－NASICON、$Li_{3+x}PO_{4-x}N_x$（式中、x～０．２）、LiPONガラス

酸化物：$Li_{5.5}La_3Nb_{1.75}In_{0.25}O_{12}$，$Li_{6.625}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$（ガーネット構造）、$Li_{3x}La_{(2/3)-x}TiO_3$（ペロブスカイト）、

硫酸塩：Li_2S－P_2S_5系、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系（チオ－LISICON）

【００７４】

さらに、固体電解質材料としてナトリウムイオン電池に適した材料、例えば、β－もしくはβ’’－酸化アルミニウム、又は$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3x}O_{12}$（０＜x＜３

）（ＮＡＳＩＣＯＮ材料）も挙げられる。
【００７５】
１．本発明のリチウムイオン固体電池セルの製造方法のための実施形態
混合導電性カソードの製造は次を含む：
電子伝導相：　３５体積％　Ｃ
イオン伝導相：３５体積％　$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）
活性材料：　　３０体積％　$LiFePO_4$
【００７６】
６０μｍの所定の層の厚さを有するカソードの容量は、３０体積％の場合に３．６ｇ／ｃｍ^{3}の密度、１４５（ｍＡｈ／ｇ）の可逆容量を有する活性材料（$LiFePO_4$）から算出される。
【００７７】
【数１】

$$0{,}3\cdot 145\frac{mAh}{g}\cdot 3{,}6\frac{g}{cm^3}\cdot 10cm^2\cdot 60\times 10^{-4}cm=9{,}4mAh$$

【００７８】
混合導電性アノードの製造は次を含む：
電子伝導相及び活性材料：５０体積％　Ｃ
イオン伝導相：　　５０体積％　$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
【００７９】
カソードと同じ容量を有するアノード（Ｃ）の最小の厚さは、５０体積％の場合の２．１ｇ／ｃｍ^{3}の密度（グラファイト）、３７４（ｍＡｈ／ｇ）の理論的な比容量によって算出される。
【００８０】
【数２】

$$\frac{9{,}4mAh}{0{,}5\cdot 374\frac{mAh}{g}\cdot 2{,}1\frac{g}{cm^3}\cdot 10cm^2}=24\times 10^{-4}cm=24\mu m$$

【００８１】
そのようにして製造されたセルの仕様は次のとおりである。
－セル電圧：　３．２Ｖ
－寸法：　カソードの厚さ：　６０．０μｍ
　　アノードの厚さ：　２４．０μｍ
　　電流導体の厚さ：　２×２０．０μｍ
　　セル全体の厚さ：　１２４．０μｍ
　　面積：　１０．０ｃｍ^2
－可能容量：セル　９．４ｍＡｈ
　　１ｍｍ厚の電池（セル８個）　７５．２ｍＡｈ
【００８２】
２．ナトリウムイオン固体電池セルの本発明による製造方法の実施形態
カソード活性材料：１８７ｍＡｈ／ｇを有するＣアノード及びβ－固体電解質に対して１５４ｍＡｈ／ｇ及び約２．８Ｖを有する$NaFePO_4$。
【００８３】
混合導電性カソードの製造は次を含む：
電子伝導相：　３５体積％　Ｃ
イオン伝導相：３５体積％　βAl_2O_3
活性材料：　　３０体積％　$NaFePO_4$
【００８４】
６０μｍの所定の層の厚さを有するカソードの容量は、３０体積％の場合の３．６６ｇ／ｃｍ^{3}の密度、１５４（ｍＡｈ／ｇ）の可逆容量を有する活性材料（$NaFePO_4$）

から算出される：

【００８５】

【数３】

$$0,3\cdot 154\frac{mAh}{g}\cdot 3,66\frac{g}{cm^3}\cdot 10cm^2\cdot 60\times 10^{-4}cm=10,1mAh$$

【００８６】

混合導電性アノードの製造は次を含む：

電子伝導相及び活性材料：５０体積％　Ｃ

イオン伝導相：　　５０体積％　βＡｌ$_2$Ｏ$_3$

【００８７】

カソードと同じ容量を有するアノード（Ｃ）の最小の厚さは、５０体積％の場合の２．１ｇ／ｃｍ^{3}の密度（グラファイト）、１８７（ｍＡｈ／ｇ）の理論的な比容量によって算出される。

【００８８】

【数４】

$$\frac{10,1mAh}{0,5\cdot 187\frac{mAh}{g}\cdot 2,1\frac{g}{cm^3}\cdot 10cm^2}=51\times 10^{-4}cm=51\mu m$$

【００８９】

そのようにして製造したセルの仕様は次のとおりである。

－セル電圧：　２．８Ｖ

－寸法：　カソードの厚さ：　６０．０μｍ

アノードの厚さ：　５１．０μｍ

電流導体の厚さ：　２×２０．０μｍ

セル全体の厚さ：　１５１．０μｍ

面積：　１０．０ｃｍ^2

－可能容量：セル　１０．１ｍＡｈ

１ｍｍ厚の電池（セル６．６個）　６６．７ｍＡｈ

【００９０】

ｄ）本発明による表面の処理により電子伝導率が低減されるべき、可能な必要な深さの算出

電子伝導率を消滅させるか又は著しく低下させるべき深さは、様々なパラメーターに依存する。ここで最も重要なのは、電極の改質によって製造された電解質自体の電子伝導率である。その際、十分に低い自己放電を確保しなければならない。この場合望ましくは、電極又は変更された表面の電子伝導率の値は＜１×１０$^{-8}$Ｓ／ｃｍであり、その際、ほぼ１×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍ周囲の値が特に有利であると見なされている。

【００９１】

上記の１の項から標準的なセルの場合の例の計算が与えられる。３．２Ｖ、１０ｃｍ^{2}の面積、及び０．６μＡの最大自己放電流、５００μｍの層厚の電解質を有するリチウムイオン電池の実施形態の電子伝導率を１×１０$^{-9}$Ｓ／ｃｍに低下させることができた。電解質の電子伝導率をさらに約１×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍにまで低下させることができる場合、それに対応して、必要な層の厚さは約０．５μｍと小さくなる。

【００９２】

その際、自己放電流の値は、０．６μＡと見積もられる。というのも、良好なリチウムーポリマー（ＭＰ３プレーヤー、カメラ等のためのアキュムレーター）の場合、１ヶ月当たり、最大容量の５％が自己放電流の典型的な値であるからである。

【００９３】

それ故、上記の１．リチウムイオン固体電池セルの実施形態に与えられる自己放電流は次のとおりである：

セル当たり９．４ｍＡｈの５％：０，０５・９，４０ｍＡｈ＝０，４７ｍＡｈ

【００９４】
【数５】

$$\text{１ヶ月当たり（７２０時間）} \rightarrow \frac{0,47\times10^{-3}Ah}{720h}=0,65\times10^{-6}A=0,65\mu A$$

【００９５】
処理された表面領域の電子伝導率を１×１０$^{-9}$Ｓ／ｃｍまで低下させることができた場合、製造する電解質の必要な層の厚さは次のようになる：
【００９６】
【数６】

$$d=\frac{AU}{I}\sigma=\frac{10cm^2\cdot3,2V}{0,65\times10^{-6}A}\cdot1\times10^{-9}\frac{A}{Vcm}=0,05cm=500\mu m$$

【００９７】
処理すべき表面領域が結果として、１×１０$^{-12}$Ｓ／ｃｍの電子伝導率しか有していなければ、製造する電極に必要な層の厚さは次のように小さくなる：
【００９８】
【数７】

$$d=\frac{AU}{I}\sigma=\frac{10cm^2\cdot3,2V}{0,65\times10^{-6}A}\cdot1\times10^{-12}\frac{A}{Vcm}=0,5\times10^{-4}cm=0,5\mu m$$

【００９９】
さらに、粒度及び混合導電性電極の相の部分に関連して表面処理の必要な深さを選択することが重要である。適切な慣用のセラミック粉末の粒度は、一般に、１ｎｍ～１ｍｍの範囲にある。ここで重要、あるいは、関連があるのは、ほとんどの慣用的な用途に関する下限値が１００ｎｍ～１００μｍであるということである。最適な範囲の一つは約１μｍの粒度であるが、これは、特定の用途の要件に応じて可変である。
【０１００】
ＬＬＺ－相（イオン伝導相）の電子伝導率が約１×１０$^{-11}$Ｓ／ｃｍであり、そして所望の漏洩電流（自己放電流）が０．６５μＡである上記の実施形態について、改質すべき表面領域に必要な層の厚さは約５μｍである。この場合、二つの電極の表面は、同じ方法の表面処理を用いて処理すべきであり、例えば、それぞれの電極の２．５μｍの深さにおいて、電子伝導相はいずれも消滅しているか、又は適当な所与の値に低減されているべきである。ＬＬＺマトリックスの意図する粒度、約１μｍは、これを実現する値である。
【０１０１】
ｅ）本発明に適切な表面処理方法
本発明の、混合導電性電極の表面改質を有効にできる具体的な処理方法として、熱処理が挙げられ、その場合、例えば、導電相としての炭素を、酸素含有の雰囲気中で、６００℃を超える温度に加熱することによって、燃焼させることができる。これは、表面を、例えば、空気又は酸素を充填した慣用的な高い加熱速度の炉又はハロゲンオーブン中で行うことができるか、又は、空気中でレーザー照射を用いて行い、そして表面領域から炭素を定期的に焼尽させ、その際、特に、保持する深さによって作用時間が決まる。
【０１０２】
それにより、炉中での加熱時に、電極の全ての面を熱処理に供することなく、所定の面を処理しないために、例えば、以下のように保護することができる：
１）保護粉末（例えば、セラミック又は炭素等）中で加熱する、つまり、処理すべき面だけが開放されるようにプローブを埋設する。
２）薄いフィルム（例えば、金、白金、その他の高融点の金属）中に電極を包む、つまり、保護すべき面をフィルム上に置き、そしてその面を、所定の処理する面を覆うことなく、上に曲げる。
【０１０３】
これらの燃焼工程は、技術的にすでに十分調査されており、そして様々な炭素改質のための、例えば、金属鋳型での中空体の製造時の燃焼速度（ドイツ国特許出願公開第１９８

３２７１８Ａ１号明細書（特許文献１））あるいは、カーボンファイバー複合材料のための燃焼速度（Ｕｎｔｅｒｓｕｃｈｕｎｇｅｎ ｚｕｒ Ｏｘｉｄａｔｉｏｎｓｂｅｓｔａｅｎｄｉｇｋｅｉｔ ｖｏｎ Ｇｒａｐｈｉｔｆｏｌｉｅｎ ｆｕｅｒ Ｗａｅｒｍｅｓｐｅｉｃｈｅｒ Ｔｈｏｍａｓ Ｂａｕｅｒ Ｄｅｕｔｓｃｈｅｓ Ｚｅｎｔｒｕｍ ｆｕｅｒ Ｌｕｆｔ－ ｕｎｄ Ｒａｕｍｆａｈｒｔ ｅ．Ｖ．（ＤＬＲ） Ｉｎｓｔｉｔｕｔ ｆｕｅｒ Ｔｅｃｈｎｉｓｃｈｅ Ｔｈｅｒｍｏｄｙｎａｍｉｋ Ａｒｂｅｉｔｓｋｒｅｉｓ Ｔｈｅｒｍｏｐｈｙｓｉｋ Ｓｉｔｚｕｎｇ， Ｋａｒｌｓｒｕｈｅ ａｍ ４／５． Ｍａｅｒｚ ２０１０（非特許文献１））はすでに調査されている。

【０１０４】

しかしながら、電解質材料（イオン伝導相）$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）は、＞１２５０℃で初めて分解するため、影響を受けない。

【０１０５】

さらに、温度は、例えば、８００℃まで高めることもできる。この温度では、活性材料$LiFePO_4$（ＬＦＰ）はカソード中で分解するため、その活性材料にわたり、可能性のあるショートをさらに回避することができる。

【０１０６】

上述の方法に対する一代替法は、強酸性の酸を用いた、例えば、硫酸（場合によっては、高温硫酸）又は硝酸を用いた炭素の分離である。硝酸を使用した場合の最終生成物は、例えば、メリット酸（$C_6(CO_2H)_6$）であり、さらに、転化率を高めるために、触媒V_2O_5として使用できる。

【０１０７】

さらに、炭素の電気化学的酸化、例えば、水酸化物（ＬｉＯＨ、ＫＯＨ又はＮａＯＨ）の溶融物の支援下で、そして、アルカリ燃料電池（ＡＦＣ）又は直接炭素型燃料電池（ＤＣＦＣ）の場合のように知られている電圧の適用である。その際も、電流の強さ及び作用時間が、酸化の層の深さを決定する。（作用温度、約７００℃、アノード及び“燃料”としての混合電極中のグラファイト、典型的な電流密度、０．４５Ｖで約１００ｍＡ／cm^2）

【０１０８】

使用する電極材料にこれら二つの方法が適合しない場合、それは例えば、電極が、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）以外の材料、例えば、Ｔ＞８００℃ではもはや分解してしまうリン酸塩を使用しているからであり、その場合、例えば、オゾン浄化を用いて穏やかに除去することができる。そのような方法は、産業界で使用されているＳｉウェハにおける類似の形態に見られる。混合導電性アノードの場合も、しばしば、導電相として炭素が使用されるため、アノードの処理にも同じ方法が有利に使用できる。

【０１０９】

上述の全ての方策、特に、炉中での加熱の場合において、適切に改質すべき表面だけを適切な方法で処理することによって改質する、適切な方策が取られるべきである。

【０１１０】

炉中での加熱の場合、例えば、電極は、改質すべきできでない表面を、保護層、例えば、追加のグラファイト層を設けることによってその表面を保護できる。液体試薬で処理する場合、電極に、例えば、改質すべき表面だけにその液体を含浸させることができるか、また、改質すべき表面に、その液体を表面だけに使用することができる。

【０１１１】

以下の表は、本発明の重要なさらなる混合導電性アノード及びカソードを、適切な表面処理方法とそれぞれ組み合わせた例を示している。

【０１１２】

【表３】

アノード	製造する“電極”	導電性添加剤（電気的）	処理方法
$Li_{4.4}Sn$	$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	Ｓｎ（＝アノード）	O_3プラズマ又はＨＣｌ溶液
Ｌｉ－金属	ＬｉＰＯＮ	Ｌｉ－金属（＝アノード）	空気中又は酸素中での酸化又はN_2中での窒化
$Li_{4.4}Si$	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	Ｂ（ドープＳｉ）	８００℃で空気中における酸化（炉）
Ｎａ－金属	βAl_2O_3	Ｎａ（＝アノード）	Cl_2ガス→ＮａＣｌ形成
$Na_2Ti_6O_{13}$	$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3x}O_{12}$	Ｃ	酸素／空気中又は酸化性酸中での加熱

【０１１３】

【表４】

カソード	製造する“電極”	導電性添加剤（電気的）	処理方法
$LiMn_2O_4$	$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$	Ｃ	O_3プラズマ又はＨＣｌ溶液
$LiCoO_2$	ＬｉＰＯＮ	Ｃｏ	空気中又は酸素中又はＨＣＬ酸での酸化又はＨＣＬ酸
Ｌｉ（ＮｉＣｏＭｎ）O_2	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	Ｎｉ	空気中又は酸素中又はＨＣＬ酸での酸化又はＨＣＬ酸
$NaCoO_2$,	$\beta\ Al_2O_3$	Ｃｏ	空気中又は酸素中又はＨＣＬ酸での酸化又はＨＣＬ酸
$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$	$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3x}O_{12}$	Ｃ	酸素／空気中又は酸化性酸中での加熱

【０１１４】

ｆ）アノード及び／又はカソードの処理

固体電池に一緒に組み立てるべきアノード表面及びカソード表面を追加的に処理すべきか否かの決定、及び最適の結果をもたらす決定は、特に、アノード及びカソードの電子伝導相、及び電極材料と処理方法との相互適合性に依存する。

【０１１５】

二つの混合導電性電極が電子伝導性の要因となる同じ相を有する場合、カソードとアノードの両方の表面における電子伝導率を低下させるために同じ方法を利用することは可能である。これは、プロセス速度の観点から、産業上大いに有利である可能性が高い。それ故、一方の表面からだけ、二倍の深さに処理する場合よりも、両側の表面から所定の深さまでの処理が有利である可能性がある。

【０１１６】

別の相、つまり、二つの電極の活性材料及びイオン伝導相が選択した表面処理方法と適合する場合、その二つの電極に同じ方法が有利に適用できる。

【０１１７】

そうでなければ、場合によっては、上述のプロセス速度の利点を高めるために、二つの異なる表面処理方法が選択されるが、その場合、これは、投資費用がより高くなる可能性がある。

【０１１８】

使用すべきアノード及びカソードが、電子伝導性のために二つの異なる材料を使用するか、又はこの相が、互いに独立して影響を及ぼさない二つの特性を有する場合、最終的に

、混合導電性電極のうちの一方だけが処理に供される可能性がある。

【０１１９】

ｇ）処理された表面においてアノード及びカソードを接合するための適切な方法：

本発明の具体的な実施形態において、本発明による改質が行われた混合導電性のアノード及びカソードの表面のような例の$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（ＬＬＺ）マトリックスは互いに積層され、そして加圧せずに１２００℃で３５時間空気中でか焼される。

【０１２０】

比較として、ＬＬＺマトリックスからなる同じ試料を用いた。試料の伝導率は、境界面によって、及び、接触がどのように変化したかによって求めた。その結果、全伝導率は、8.8×10^{-5}Ｓ／ｃｍの同じ大きさの均質な比較試料に比べて、１．５倍分の、5.8×10^{-5}Ｓ／ｃｍに低下したことがわかった。

【０１２１】

図１～図４には、二つ電極の電気化学セルへの様々な可能な結合形態が示されている。図中、Ｅ＝混合導電性電極（アノード又はカソード）及びＥ’＝対応する混合導電対抗電極（カソード又はアノード）を意味する。E_mは、電極Ｅの改質された表面領域を特徴付けており、そして、E'_mは、対抗電極Ｅ’の改質された表面領域を特徴づけている。ＣＣにより、集電器が特徴付けられている。

【０１２２】

図１及び図２に、一方の混合導電性電極の表面だけが改質されるか、又はアノード及びカソード両方の表面が改質されるかに応じて、電気化学セルのための代替的な製造経路が概略的に示されている。

【０１２３】

図３及び図４には、サンドイッチ型ユニットの形態の可能な変更又は配置変更が示されており、これは、所定の材料系に、一般に有利により高い電圧又は電流密度を与え、それ故、より高いエネルギー密度又は伝導密度をもたらす。

【０１２４】

ｈ）本発明の特許請求の範囲を用いて製造されたセルの同定：

表面の処理によって、イオン伝導相は理想的に変化せず、それにより、後々一緒に組み立てる箇所の構造は得られたままの状態である。混合導電性アノード及びカソードの最終的な組み立て時にこれが変化しなければ、この領域は、場合によっては、適切な顕微鏡法で簡単に同定できる。その場合、改質されたか又は完全に消滅した導電相、さもなければ改質されていないイオン伝導相のマトリックスのコントラストは、有効に利用でき得る。

本発明の特徴は次の通りである。

１．　混合導電性アノード、混合導電性カソード、並びにアノードとカソードとの間に配置される電解質層を含む、固体電池のための少なくとも一つの電気化学セルを製造する方法であり、該方法が、

－　混合導電性アノードを製造するか、又は提供する工程、

－　混合導電性カソードを製造するか、又は提供する工程、

－　該二つの電極の少なくとも一つの表面を、追加的な方法工程によってその電極の表面付近の層において、セルに対して垂直な電気伝導率が室温で10^{-8}Ｓ／ｃｍ未満に低下する一方で、イオン伝導率が10^{-6}Ｓ／ｃｍ超であるように改質する工程、

－　その際、少なくとも一つの電極の表面改質が、液体試薬、気体試薬又は固体物質による化学反応、又は物理的な相変換によって行われ、

－　引き続いて、該少なくとも一つの電極の表面改質された層が、該アノードとカソードとの間の境界面において電解質層として配置されるように、該アノード及びカソードを固体電池に組み立てる工程、

を含む、上記の方法。

２．　LiC_6、$Li_{4.4}Sn$、$Li_{4.4}Si$、$LiTi_5O_{12}$、$Na_2Ti_6O_{13}$Ｎａ又はＬｉ金属を活性材料として含むアノードが使用される、上記の特徴１に記載の方法。

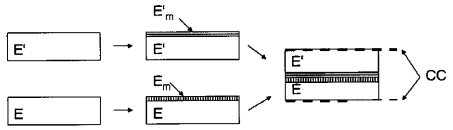
３．　$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、Li（Ni，Co，Mn）O_2、$LiFePO_4$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$、$LiNi_xMn_{2-x}O_4$、$NaFePO_4$、$NaCoO_2$、$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$、$NaVPO_4F$又は$Na_3V_2(PO_4)_3$を活性材料として含むカソードが使用される、上記の特徴１又は２に記載の方法。
４．　少なくとも一つの電極の表面改質が、該電極と液体試薬との化学反応によって行われる、上記の特徴１～３のいずれか一つに記載の方法。
５．　少なくとも一つに電極の表面改質が、該電極と固体物質との化学反応によって行われる、上記の特徴１～３のいずれか一つに記載の方法。
６．　少なくとも一つの電極の表面改質が、該電極と気体試薬との化学反応によって行われる、上記の特徴１～３のいずれか一つに記載の方法。
７．　少なくとも一つの電極の表面改質が、物理的な相変換によって行われる、上記の特徴１～３のいずれか一つに記載の方法。
８．　二つの電極の表面が改質される、上記の特徴１～７のいずれか一つに記載の方法。
９．　組み立てられた際の前記改質された表面、又は改質された複数の表面の層の厚さが、合計で、０．１ｎｍ～最大１００μｍの層厚、特に、０．１μｍ～１０μｍの層厚を有する、上記の特徴１～８のいずれか一つに記載の方法。
１０．　少なくとも一つの電極の表面改質によって、セルに対して垂直な電子伝導率が室温で10^{-9}Ｓ／ｃｍ未満に、そして有利には10^{-12}Ｓ／ｃｍ未満に低下する、上記の特徴１～９のいずれか一つに記載の方法。
１１．　少なくとも一つの表面付近が改質された層を有する前記二つの電極を組み立てる際に、境界に添加剤が導入される、上記の特徴１～１０のいずれか一つに記載の方法。
１２．　前記表面改質後のイオン伝導率が、その領域において、室温で少なくとも10^{-4}Ｓ／ｃｍであり、そして特に、10^{-2}Ｓ／ｃｍ超である、上記の特徴１～１１のいずれか一つに記載の方法。

【図１】



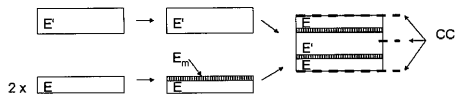
Figur 1

【図２】



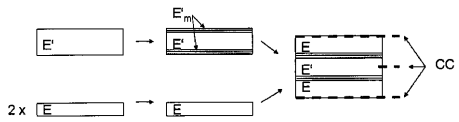
Figur 2

【図３】



Figur 3

【図４】



Figur 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	H01M	4/525
H01M	***4/58***	***(2010.01)***	H01M	4/58
H01M	***4/587***	***(2010.01)***	H01M	4/587
H01M	***10/0562***	***(2010.01)***	H01M	10/0562

(72)発明者　フィンスターブッシュ・マルティン
ドイツ連邦共和国、５２４２８　ユーリヒ、プファーラー－エンゲルス－ストラーセ、２３
(72)発明者　ツァイ・チーロン
ドイツ連邦共和国、５２４２８　ユーリヒ、リーゼ－マイトナー－ストラーセ、５
(72)発明者　ウーレンブルック・スヴェン
ドイツ連邦共和国、５０２５９　プルハイム、クネヒトシュテーデーナー・ストラーセ、３０
(72)発明者　ブーフクレーマー・ハンス－ペーター
ドイツ連邦共和国、５２５２５　ハインスベルク－シャフハウゼン、イム・ミューレンカンプ、３１

審査官　藤原　敬士

(56)参考文献　特開昭５５－１０４０７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１９８８６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１８９１６９（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２０６９４２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０１２４１６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１２／１７６８０８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ	１０／０５	－	１０／０５８７
Ｈ０１Ｍ	４／００	－	４／６２
Ｈ０１Ｍ	６／００	－	６／２２
Ｈ０１Ｍ	１０／３６	－	１０／３９