

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5281896号  
(P5281896)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585

請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-544221 (P2008-544221)  
 (86) (22) 出願日 平成19年11月14日(2007.11.14)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/072489  
 (87) 国際公開番号 W02008/059987  
 (87) 国際公開日 平成20年5月22日(2008.5.22)  
 審査請求日 平成22年6月11日(2010.6.11)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-308146 (P2006-308146)  
 (32) 優先日 平成18年11月14日(2006.11.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告)平成18年度、独立行政法人科学技術振興機構、革新技術開発研究事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000004064  
 日本碍子株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 (73) 特許権者 305027401  
 公立大学法人首都大学東京  
 東京都新宿区西新宿二丁目8番1号  
 (74) 代理人 100088616  
 弁理士 渡邊 一平  
 (74) 代理人 100089347  
 弁理士 木川 幸治  
 (74) 代理人 100135987  
 弁理士 菅野 重慶  
 (74) 代理人 100154379  
 弁理士 佐藤 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体電池用の固体電解質構造体、全固体電池、及びこれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電解質を含有するセラミックスからなる板状の緻密体、及び、  
 前記緻密体の前記固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有するセラミックスからなり前記緻密体の少なくとも一方の表面に焼成一体化して形成された多孔層、のみからなり、前記緻密体と前記多孔層が、焼結によって焼成一体化されている全固体電池用の固体電解質構造体。

【請求項2】

前記多孔層の気孔率は、10～70体積%である請求項1に記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【請求項3】

板状の前記緻密体の両方の表面に、前記多孔層がそれぞれ焼成一体化して形成されたものである請求項1又は2に記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【請求項4】

前記緻密体と前記多孔層とを構成するそれぞれの前記セラミックスに含有される前記固体電解質が、リン酸化合物である請求項1～3のいずれか一項に記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【請求項5】

前記緻密体と前記多孔層とを構成するそれぞれの前記セラミックスに含有される前記固体電解質が、 $Li_xLa_yTiO_3$  (但し、 $x$ は $0 < x < 1$ 、 $y$ は $0 < y < 1$ )、 $Li_1$

$+xAl_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 、及び  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  (但し、 $x$  は  $0 < x < 1$ ) のうちの少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の全固体電池用の固体電解質構造体と、前記固体電解質構造体の前記多孔層の細孔内に充填された活物質からなる電極と、を備えた全固体電池。

【請求項 7】

前記活物質は、前記多孔層の細孔内に、その内部に空隙を有する状態で充填されたものである請求項 6 に記載の全固体電池。

10

【請求項 8】

前記固体電解質構造体は、前記固体電解質を含有するセラミックス材料を焼成して焼結させたものであり、

前記固体電解質は、前記電極を構成する前記活物質よりも焼結温度が高いものである請求項 6 及び 7 に記載の全固体電池。

【請求項 9】

前記緻密体と前記多孔層とを構成するそれぞれの前記セラミックスに含有される前記固体電解質がリン酸化合物であり、且つ、前記活物質もリン酸化合物である請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 10】

20

固体電解質を含有する第 1 のセラミックス材料を板状に成形して第 1 の成形体を得、得られた前記第 1 の成形体を焼成して、緻密体を形成する工程と、

前記緻密体の前記固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有する第 2 のセラミックス材料を、前記緻密体の少なくとも一方の表面に塗工して第 2 の成形体を得、得られた前記第 2 の成形体を、前記第 1 の成形体の焼成温度よりも低い温度で、前記緻密体とともに追焼成して、前記緻密体の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層を形成する工程と、を備えた全固体電池用の固体電解質構造体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の全固体電池用の固体電解質構造体の製造方法によって固体電解質構造体を得、得られた前記固体電解質構造体を構成する前記多孔層の細孔内に、活物質前駆体を充填し、充填した前記活物質前駆体を焼成して電極を形成する工程を備えた全固体電池の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体電池用の固体電解質構造体、全固体電池、及びこれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、電極との接続界面における接続抵抗を低減することが可能な全固体電池用の固体電解質構造体、このような固体電解質構造体を用いた全固体電池、及びこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池においては、イオンを移動させる媒体として、希釈溶媒に可燃性の有機溶媒を用いた液体の電解質（電解液）が従来使用されている。このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏液等、発火、爆発等の問題を生ずる可能性がある。

【0003】

このような問題を解消すべく、本質的な安全性確保のために液体の電解質に代えて固体電解質を使用するとともに、その他の要素の全てを固体で構成した全固体電池の開発が進められている。このような全固体電池は、電解質が固体である焼結したセラミックスによ

50

り形成されることから、漏液および発火の心配がない上、腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難いものである。なかでも、全固体リチウム二次電池は、容易に高エネルギー密度とすることが可能な二次電池として各方面で盛んに研究が行われている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

このような全固体電池は、上記したように安全性等においては優れたものであるが、電解質までが全て固体であるため、固体電解質自体のイオン伝導性向上や、電解質粒子間の接続抵抗（粒界抵抗）や、更には電極と電解質との接続界面における反応抵抗の低減が大きな課題となっていた。

【0005】

例えば、従来の液系リチウムイオン二次電池は、電解質が液体であるため、固体電極の粒子間にも電解質が浸透しており、固体電極と電解質との接合面積は、単なる固体電極の表面の面積ではなく、固体電極の比表面の面積に相当するものとなる。また、固体電極と電解質との接続に関しても、電解質が固体電極に十分に浸透していれば良好な状態を確保することができる。

【0006】

一方、上記した全固体電池においては、電極と電解質とが共に固体であるため、両者の接合面積は、双方の粒子が接触する面積に依存することになる。電極と電解質との焼成温度が低く焼結が進んでいない状態では、これらの粒子間の接続はほぼ点接触となるが、焼結が進み粒子間の融着が進むことにより接合面積（接触する面積）が拡大して、接続界面における接続抵抗（粒界抵抗）が低減される。即ち、粒子間の接続部分（ネッキング）が太くなるほど接続抵抗が低下する。但し、十分なネッキングを得る焼成温度域においては、双方の材料間の反応性をも考慮に入れる必要があり、実質的な接合面積は容易に得られるものではない。

【0007】

従来、全固体電池を試作する場合には、固体電解質の表面に電極材料（例えば、活物質前駆体）を平面に塗工し、これを焼成して電極を形成する方法を用いていたが、その場合の接合面積は、電極が形成される領域の平面積を超えるものではない。実際には、電極と固体電解質の粒子が接触する面積の合計となるため、上記した電極の表面の面積より更に小さくなるのが一般的である。

【0008】

このようなことから、電極と固体電解質との接続界面における接続抵抗（粒界抵抗）を低減するために、例えば、正負極の活物質粒子間に固体電解質を介在させた全固体電池が開示されている（例えば、特許文献2参照）。具体的には、正負極のそれぞれの電極は、活物質と電解質とを混合したスラリーをシート状に成形して得られたグリーンシートを焼成して形成し、それぞれの電極間に配置する固体電解質（固体電解質層）は、固体電解質の素材のみで成形したシートを焼成して形成するものである。このようにして得られた正電極、固体電解質層、及び負電極を加圧接触、若しくは加圧焼成して全固体電池を製造する。このような全固体電池は、正負電極の活物質中に電解質ネットワークを形成することができる」とされている。

【0009】

【特許文献1】特開平5 - 205741号公報

【特許文献2】特開2000 - 311710号公報

【発明の開示】

【0010】

しかしながら、この特許文献2の全固体電池の製法の場合、用いる活物質と固体電解質の双方の焼結温度が異なる場合においては、接続界面における接続抵抗（粒界抵抗）を低減することができず、良好な充放電特性を得ることができないという問題があった。この原因としては、特許文献2の全固体電池は、正負極の活物質に固体電解質を混合した材料を用いて電極を形成しているが、活物質と固体電解質の焼結温度が異なるために、焼結温

10

20

30

40

50

度の高い材料では十分な接続部分（ネッキング）を形成できなかったためと推測される。

【0011】

一方で、活物質と固体電解質の焼結温度を近い設計にした場合には、今度は双方の材料間で反応が生じ、材料間に異なる物質が生成され、使用する活物質本来の性能が失われることにより充放電容量が低下したり、反応抵抗が増加する場合もあり、接続抵抗（粒界抵抗）の低減との両立には、このような問題をクリアできるような材料設計が求められる。

【0012】

また、二次電池の充放電過程において、電極を構成する活物質内でのイオンの出入りに際し、活物質が膨張収縮を繰り返している。例えば、液系の二次電池の場合には、流動性を有する液体の電解質が用いられているため、その膨張収縮に伴う応力は緩和され、電極と電解質との接続界面に問題が生じることはなかったが、従来の全固体電池においては、この膨張収縮に伴う応力が接続界面に直接作用してしまうため、接続界面にクラック等が生じて剥離し、充放電動作を妨げたり、剥離がより大きくなった場合には、電池としての機能を果たさなくなってしまうという問題もあった。

【0013】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、電極との接続界面における接続抵抗を低減することが可能であるとともに、充放電過程における活物質の膨張収縮によって生じる応力を効果的に分散して緩和することが可能な全固体電池用の固体電解質構造体、このような固体電解質構造体を用いた全固体電池、及びこれらの製造方法を提供するものである。

【0014】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、緻密層と多孔層とを焼成一体化した固体電解質構造体を構成することによって上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

即ち、本発明によれば、以下に示す全固体電池用の固体電解質構造体、全固体電池、及びこれらの製造方法が提供される。

【0016】

[1] 固体電解質を含有するセラミックスからなる板状の緻密体、及び、前記緻密体の前記固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有するセラミックスからなり前記緻密体の少なくとも一方の表面に焼成一体化して形成された多孔層、のみからなり、前記緻密体と前記多孔層が、焼結によって焼成一体化されている全固体電池用の固体電解質構造体。

【0017】

[2] 前記多孔層の気孔率は、10～70体積%である前記[1]に記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【0018】

[3] 板状の前記緻密体の両方の表面に、前記多孔層がそれぞれ焼成一体化して形成されたものである前記[1]又は[2]に記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【0019】

[4] 前記緻密体と前記多孔層とを構成するそれぞれの前記セラミックスに含有される前記固体電解質が、リン酸化合物である前記[1]～[3]のいずれかに記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

[5] 前記緻密体と前記多孔層とを構成するそれぞれの前記セラミックスに含有される前記固体電解質が、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ （但し、 $x$ は $0 < x < 1$ 、 $y$ は $0 < y < 1$ ）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、及び $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （但し、 $x$ は $0 < x < 1$ ）のうち少なくとも1種である前記[1]～[4]のいずれかに記載の全固体電池用の固体電解質構造体。

【0020】

[6] 前記[1]～[5]のいずれかに記載の全固体電池用の固体電解質構造体と、

10

20

30

40

50

前記固体電解質構造体の前記多孔層の細孔内に充填された活物質からなる電極と、を備えた全固体電池。

【0021】

〔7〕 前記活物質は、前記多孔層の細孔内に、その内部に空隙を有する状態で充填されたものである前記〔6〕に記載の全固体電池。

【0022】

〔8〕 前記固体電解質構造体は、前記固体電解質を含有するセラミックス材料を焼成して焼結させたものであり、前記固体電解質は、前記電極を構成する前記活物質よりも焼結温度が高いものである前記〔6〕又は〔7〕に記載の全固体電池。

【0023】

〔9〕 前記緻密体と前記多孔層とを構成するそれぞれの前記セラミックスに含有される前記固体電解質がリン酸化合物であり、且つ、前記活物質もリン酸化合物である前記〔6〕～〔8〕のいずれかに記載の全固体電池。

【0024】

〔10〕 固体電解質を含有する第1のセラミックス材料を板状に成形して第1の成形体を得、得られた前記第1の成形体を焼成して、緻密体を形成する工程と、前記緻密体の前記固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有する第2のセラミックス材料を、前記緻密体の少なくとも一方の表面に塗工して第2の成形体を得、得られた前記第2の成形体を、前記第1の成形体の焼成温度よりも低い温度で、前記緻密体とともに追焼成して、前記緻密体の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層を形成する工程と、を備えた全固体電池用の固体電解質構造体の製造方法。

【0025】

〔11〕 前記〔10〕に記載の全固体電池用の固体電解質構造体の製造方法によって固体電解質構造体を得、得られた前記固体電解質構造体を構成する前記多孔層の細孔内に、活物質前駆体を充填し、充填した前記活物質前駆体を焼成して電極を形成する工程を備えた全固体電池の製造方法。

【0026】

本発明の全固体電池用の固体電解質構造体及び全固体電池は、電極との接続界面における接続抵抗（粒界抵抗）を低減させて、良好な充放電特性を実現することができる。更に、充放電過程の活物質の膨張収縮によって生じる応力を効果的に分散し緩和することができる。

【0027】

また、本発明の全固体電池用の固体電解質層及び全固体電池の製造方法は、このような固体電解質構造体及び全固体電池を簡便且つ低コストに製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の固体電解質構造体の一実施形態を示す斜視図である。

【図2】本発明の固体電解質構造体の一実施形態の構成を説明する模式図であり、図1に示す固体電解質構造体のA-A'断面を示す図である。

【図3】本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態における工程（1）を説明する模式図である。

【図4】本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態における工程（2）を説明する模式図である。

【図5】本発明の全固体電池用の一実施形態の構成を説明する模式図である。

【図6】本発明の全固体電池用の他の実施形態の構成を説明する模式図である。

【図7】実施例1における固体電解質構造体の緻密体と多孔層の断面のSEM写真である。

【図8】実施例2における固体電解質構造体の緻密体と多孔層の断面のSEM写真である。

【図9】実施例4における固体電解質構造体の緻密体と多孔層の断面のSEM写真である。

【図9】実施例4における固体電解質構造体の緻密体と多孔層の断面のSEM写真である。

10

20

30

40

50

。【図10】交流インピーダンス測定の結果を示すグラフであり、縦軸が交流インピーダンス( )を示し、横軸が周波数(Hz)を示す。

【符号の説明】

【0029】

1：固体電解質構造体、2：緻密体、3, 3a, 3b：多孔層、4：細孔、10：全固体電池、11, 21, 22：電極、11a：正極、11b：負極、12：第1の成形体、13：第2の成形体、14：正極集電極、15：負極集電極。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

【0031】

[1] 固体電解質構造体：

まず、本発明の全固体電池用の固体電解質構造体(以下、単に「固体電解質構造体」ということがある)の一実施形態について具体的に説明する。ここで、図1は、本発明の固体電解質構造体の一実施形態を示す斜視図であり、図2は、本発明の固体電解質構造体の一実施形態の構成を説明する模式図であり、図1に示す固体電解質構造体のA-A'断面を示す図である。図1及び図2に示すように、本実施形態の固体電解質構造体1は、固体電解質を含有するセラミックスからなる板状の緻密体2と、この緻密体2の固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有するセラミックスからなり、緻密体2の少なくとも一方の表面(図1及び図2においては、板状の緻密体2の両方の表面)に焼成一体化して形成された多孔層3と、を有する全固体電池用の固体電解質構造体1である。

【0032】

なお、上記した「多孔層」とは、その表面から内部にかけて三次元的に連通する多数の細孔を有する多孔体から構成された層であり、本実施形態の固体電解質構造体においては、全固体電池として用いる際に、この細孔内に活物質を充填して電極を形成することができる。一方、「緻密体」とは、積極的に細孔を形成することなく上記したような細孔が存在しないものであり、具体的には、固体電解質を含有するセラミックスが隙間なく詰まって形成された部材のことである。

【0033】

本実施形態の固体電解質構造体1は、実質的な固体電解質部分となる緻密体2と、比表面の面積が大きく、活物質との接合面積を増大させることが可能な多孔層3と、が焼成一体化した積層体であり、この多孔層3の細孔4内に活物質を充填して電極を形成することにより、接続界面における接続抵抗(粒界抵抗)を低減させて、良好な充放電特性を実現することができる。

【0034】

また、この緻密体2と多孔層3とは焼成一体化した積層体であるため、実質的な固体電解質部分となる緻密体2と、活物質を充填して電極が形成される多孔層3との接続状態(ネッキング)も良好となり、単に電極と電解質層とを積層して圧接触させた従来の全固体電池と比較して、緻密体2と多孔層3の間の接続抵抗(粒界抵抗)も低く抑えることが可能となる。

【0035】

更に、多孔層の細孔内に活物質を充填する場合には、活物質と電解質との接続界面が三次元的にランダムに存在する。そのため、充放電動作に伴う活物質の膨張収縮により生じる応力の発生方向も、三次元的にランダムに生じるため、充放電過程の活物質の膨張収縮によって生じる応力を効果的に分散し緩和することができる。

【0036】

10

20

30

40

50

## [ 1 - 1 ] 緻密体 :

本実施形態の固体電解質構造体 1 の緻密体 2 は、固体電解質を含有するセラミックスから構成されたものである。上記したように、この緻密体 2 は板状の形状を呈し、全固体電池において、正極と負極を隔てるように配置され、実質的な固体電解質部分となるものである。

## 【 0 0 3 7 】

緻密体 2 を構成するセラミックスに含有される固体電解質の種類については特に制限はなく、従来公知の固体電解質を用いることができる。例えば、この緻密体 2 を構成するセラミックスに含有される固体電解質としては、可動イオンとしてのリチウムを含むものを好適に用いることができる。例えば、固体電解質に用いるのに好ましい電解質としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ をはじめ、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  に窒素を混ぜた  $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$  等のリチウムイオン伝導性ガラス状固体電解質や、これらのガラスに  $\text{LiI}$  などのハロゲン化リチウム、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  などのリチウム酸素酸塩をドーブしたりリチウムイオン伝導性固体電解質などを挙げるができる。なかでも、リチウムとチタンと酸素を含むチタン酸化物型の固体電解質、例えば、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$  (但し、 $x$  は  $0 < x < 1$ 、 $y$  は  $0 < y < 1$ ) や、リン酸化合物、特にナシコン型のリン酸化合物、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  や  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (但し、 $x$  は  $0 < x < 1$ ) などは酸素雰囲気下での焼成においても安定な性能を示すため好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

固体電解質のより好適な具体例としては、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  を挙げるができる。更に好適な具体例として、ナシコン型のリン酸化合物である  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  を挙げるができる。

## 【 0 0 3 9 】

緻密体 2 の厚みは、特に制限はないが、好ましくは  $5\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、更に好ましくは  $5 \sim 100\ \mu\text{m}$  である。

## 【 0 0 4 0 】

## [ 1 - 2 ] 多孔層 :

本実施形態の固体電解質構造体 1 の多孔層 3 は、上記した緻密体 2 の固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有するセラミックスからなり、緻密体 2 の少なくとも一方の表面に焼成一体化して形成されたものである。この多孔層 3 は、その表面から内部にかけて三次元的に連通する多数の細孔 4 を有し、全固体電池として用いる際に、この細孔 4 内に活物質を充填することにより電極を形成することができる。

## 【 0 0 4 1 】

多孔層 3 を構成するセラミックスに含有される固体電解質の種類については特に制限はなく、従来公知の固体電解質を用いることができる。例えば、固体電解質としては、上記緻密体 2 の固体電解質として挙げた物質を用いることができる。また、この固体電解質は、緻密体 2 の固体電解質と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。なお、緻密体 2 との接続抵抗をより低減させることが可能であることから、緻密体 2 の固体電解質と同一の固体電解質を用いることが好ましい。例えば、特に限定されることはないが、本実施形態の固体電解質構造体 1 においては、緻密体 2 と多孔層 3 とを構成するそれぞれのセラミックスに含有される固体電解質が、それぞれリン酸化合物であることが好ましい。このように構成することによって、固体電解質構造体を用いて全固体電池を製造した場合に、その全固体電池の内部抵抗を低下させることができる。

## 【 0 0 4 2 】

多孔層 3 の厚みは、特に制限はないが、好ましくは  $5\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、更に好ましくは  $5 \sim 500\ \mu\text{m}$  である。

## 【 0 0 4 3 】

また、多孔層 3 の気孔率は、 $10 \sim 70$  体積%であることが好ましく、 $30 \sim 60$  体積%であることが更に好ましい。気孔率は、水銀圧入法により測定した値である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 4 】

この多孔層 3 は、緻密体 2 の少なくとも一方の表面に焼成一体化して形成されていればよいが、図 1 及び図 2 に示すように、板状の緻密体 2 の両方の表面に形成されたものであることが好ましい。このように構成することによって、全固体電池の正極と負極の両方を、それぞれの多孔層 3 の細孔 4 内に形成することができる。なお、図示は省略するが、緻密体の一方の表面のみに多孔層が形成されている場合には、正極又は負極のいずれか一方の電極を多孔層の細孔内に形成し、他方の電極を、緻密体の多孔層が形成された側とは反対側の表面に配設して全固体電池を製造する。

## 【 0 0 4 5 】

このような多孔層 3 は、多孔層 3 に形成される細孔 4 の形状に応じて、上記した固体電解質に、添加量を最適化したバインダー及び有機溶剤のみが含まれた単純なセラミックス材料を用いて形成することもできるし、例えば、焼成雰囲気に応じて適宜選択された、テオプロミン、デンプン、カーボン等の造孔剤が更に含まれたセラミックス材料を用いて形成することもできる。

## 【 0 0 4 6 】

[ 2 ] 固体電解質構造体の製造方法：

次に、本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態について具体的に説明する。本実施形態の固体電解質構造体の製造方法は、上記した図 1 及び図 2 に示すような、固体電解質を含有するセラミックスからなる緻密体 2 と、この緻密体 2 の少なくとも一方の表面に焼成一体化して形成された多孔層 3 と、を有する全固体電池用の固体電解質構造体 1 の製造方法である。

## 【 0 0 4 7 】

本実施形態の固体電解質構造体の製造方法は、図 3 に示すように、固体電解質を含有する第 1 のセラミックス材料を板状に成形して第 1 の成形体 1 2 を得、得られた第 1 の成形体 1 2 を焼成して、緻密体 2 を形成する工程（以下、「工程（ 1 ）」という）と、図 4 に示すように、この緻密体 2 の固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有する第 2 のセラミックス材料を、緻密体 2 の少なくとも一方の表面（図 4 においては、板状の緻密体 2 の両方の表面）に塗工して第 2 の成形体 1 3 を得、得られた第 2 の成形体 1 3 を、第 1 の成形体 1 2（図 3 参照）の焼成温度よりも低い温度で、緻密体 2 とともに追焼成して、緻密体 2 の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層 3 を形成する工程（以下、「工程（ 2 ）」という）と、を備えた固体電解質構造体の製造方法である。ここで、図 3 は、本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態における工程（ 1 ）を説明する模式図であり、図 4 は、本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態における工程（ 2 ）を説明する模式図である。

## 【 0 0 4 8 】

このように構成することによって、図 1 に示すような固体電解質構造体 1 を簡便且つ低コストに製造することができる。以下、本実施形態の固体電解質構造体の製造方法の各工程についてより具体的に説明する。

## 【 0 0 4 9 】

[ 2 - 1 ] 工程（ 1 ）：

図 3 に示すように、工程（ 1 ）は、固体電解質構造体 1（図 1 参照）の緻密体 2 を形成する工程である。第 1 の成形体 1 2 を得る方法としては、プレス法、ドクターブレード法、リバースロールコーター法等の成形方法を用いることができる。プレス法では、固体電解質を含有する粉体状の第 1 のセラミックス材料を金型等に充填し、加圧することで第 1 の成形体 1 2 を得る。

## 【 0 0 5 0 】

一方、ドクターブレード法、リバースロールコーター法では、まず、固体電解質を含有する第 1 のセラミックス材料にポリビニルアルコール等のバインダーを混合して混合物を得る。次に、得られた混合物にトルエン等の有機溶剤を添加してスラリーを調製する。そして、このようにして調製したスラリーを、ドクターブレード法、リバースロールコーター

10

20

30

40

50

一法等の成形方法によって所定厚みの薄膜状又はシート状に成形して第1の成形体12を得る。このようにスラリーを用いて第1の成形体12を得た場合には、成形後、得られた第1の成形体12を乾燥することが好ましい。また、得られた第1の成形体12に、必要に応じて切断等の加工を施してもよい。

【0051】

第1の成形体12の形状及び厚みについては特に制限はなく、固体電解質構造体を用いて製造される全固体電池の構成に応じて適宜選択することができるが、例えば、第1の成形体12の厚みは、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、更に好ましくは $5 \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

【0052】

工程(1)では、このようにして得られた第1の成形体12を、使用した固体電解質の種類に応じて焼成条件を設定し、所定の雰囲気化において焼成することによって緻密体2を形成する。

【0053】

[2-2]工程(2)：

図4に示すように、工程(2)は、上記工程(1)で得られた板状の緻密体2の少なくとも一方の表面に、この緻密体2と焼成一体化した多孔層3を形成する工程である。

【0054】

工程(2)においては、まず、焼成することによって多孔層3となる第2のセラミックス材料を、緻密体2の少なくとも一方の表面に塗工して第2の成形体13を得る。第2のセラミックス材料の塗工方法については特に制限はなく、例えば、スクリーン印刷法等の方法を用いることができる。

【0055】

使用する第2のセラミックス材料は、上記工程(1)で用いた固体電解質(緻密体2の固体電解質)と同一の固体電解質を含有するものであってもよいし、異なる固体電解質を含有するものであってもよい。また、この工程(2)では、第2のセラミックス材料を塗工して第2の成形体13を形成するため、固体電解質にポリビニルアルコール等のバインダーを混合してペースト状に調製する。

【0056】

このような第2のセラミックス材料としては、多孔層3に形成される細孔の形状に応じて、上記した固体電解質に、添加量を最適化したバインダー及び有機溶剤のみが含まれた単純なセラミックス材料を用いることもできるし、例えば、この後の追焼成における焼成雰囲気に応じて適宜選択された、テオプロミン、デンプン、カーボン等の造孔剤が更に含まれたセラミックス材料を用いることもできる。なお、造孔剤は、多孔層3を形成するための追焼成における焼成温度よりも低温域で分解可能なものを選択する。追焼成によって、この造孔剤が消失して細孔が形成される。

【0057】

第2の成形体13は、緻密体2の少なくとも一方の表面に形成すればよいが、全固体電池として用いた際に、正極と負極の両方をそれぞれの多孔層3の細孔内に形成することができるように、緻密体2の両方の表面に形成することが好ましい。

【0058】

また、第2の成形体13の形状及び厚みについては特に制限はなく、固体電解質構造体を用いて製造される全固体電池の構成に応じて適宜選択することができるが、例えば、第2の成形体13の厚みは、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、更に好ましくは $5 \sim 500\ \mu\text{m}$ である。

【0059】

また、第2のセラミックス材料に含まれるバインダーを揮発させるため、第2のセラミックス材料を塗工して第2の成形体13を得た後に、得られた第2の成形体13を乾燥することが好ましい。

【0060】

次に、得られた第2の成形体13を、第1の成形体12(図3参照)の焼成温度よりも

10

20

30

40

50

低い温度で、緻密体 2 とともに追焼成して、緻密体 2 の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層 3 を形成する。第 1 の成形体 1 2 ( 図 3 参照 ) の焼成温度よりも低い温度で追焼成することにより、バインダーや造孔剤等が分解して抜けた跡の細孔が、焼成収縮により消失する前に焼成を終了することができる。これにより、その表面から内部にかけて三次元的に連通する多数の細孔を有する多孔層 3 を良好に形成することができる。なお、具体的な焼成温度は、使用する固体電解質、バインダー、及び造孔剤等の種類に応じて適宜決定することができる。

#### 【 0 0 6 1 】

また、このように第 1 の成形体 1 2 ( 図 3 参照 ) の焼成温度よりも低い温度で追焼成することにより、多孔層 3 を構成する粒子間において良好な接続部分 ( ネッキング ) を形成することができるとともに、緻密体 2 と多孔層 3 との接続界面においても同様に良好なネッキングを形成することが可能となる。なお、追焼成の焼成温度があまりにも低すぎると、粒子間のネッキングが不十分となり、接続界面における接続抵抗 ( 粒界抵抗 ) の上昇を招くことがある。このため、例えば、追焼成の焼成温度は、第 1 の成形体 1 2 ( 図 3 参照 ) の焼成温度よりも、10 ~ 200 低い温度であることが好ましく、30 ~ 100 低い温度であることが更に好ましい。

#### 【 0 0 6 2 】

以上のようにして、図 1 及び図 2 に示すような、固体電解質を含有するセラミックスからなる緻密体 2 と、この緻密体 2 の固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有するセラミックスからなり、緻密体 2 の少なくとも一方の表面 ( 図 1 においては、両方の表面 ) に焼成一体化して形成された多孔層 3 と、を有する全固体電池用の固体電解質構造体 1 を製造することができる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### [ 3 ] 全固体電池 :

次に、本発明の全固体電池の一実施形態について具体的に説明する。ここで、図 5 は、本発明の全固体電池用の一実施形態の構成を説明する模式図である。図 5 に示すように、本実施形態の全固体電池 10 は、図 1 に示したような本発明の一実施形態である固体電解質構造体 1 と、この固体電解質構造体 1 の多孔層 3 の細孔 4 内に充填された活物質からなる電極 11 と、を備えた全固体電池 10 である。

#### 【 0 0 6 4 】

図 5 に示す本実施形態の全固体電池 10 においては、固体電解質構造体 1 の緻密体 2 の両方の表面にそれぞれ多孔層 3 ( 3 a , 3 b ) が形成されており、一方の多孔層 3 a の細孔 4 内に充填された活物質によって正極 11 a が形成され、他方の多孔層 3 b の細孔 4 内に充填された活物質によって負極 11 b が形成されている。なお、正極 11 a には、正極集電極 14 が電氣的に接続されている。また、負極 11 b には、負極集電極 15 が電氣的に接続されている。

#### 【 0 0 6 5 】

本実施形態の全固体電池 10 は、図 1 に示すような本発明の一実施形態である固体電解質構造体 1 の緻密体 2 が全固体電池 10 における実質的な固体電解質部分となり、この緻密体 2 を挟むようにして、多孔層 3 の比表面の面積の大きな細孔 4 内に充填された活物質からなる正極 11 a 及び負極 11 b が配置されているため、接続界面における接続抵抗 ( 粒界抵抗 ) を低減させて、良好な充放電特性を実現することができる。

#### 【 0 0 6 6 】

更に、固体電解質構造体 1 を構成する緻密体 2 と多孔層 3 とは焼成一体化したものであるため、実質的な固体電解質部分となる緻密体 2 と、活物質を充填して電極が形成される多孔層 3 との接続状態 ( ネッキング ) も良好となり、単に電極と電解質層とを積層して圧接触させた従来の全固体電池と比較して、緻密体 2 と多孔層 3 の間の接続抵抗 ( 粒界抵抗 ) も低く抑えることが可能となる。

#### 【 0 0 6 7 】

なお、図 5 に示す全固体電池 10 においては、固体電解質構造体 1 の緻密体 2 の両方の

10

20

30

40

50

表面にそれぞれ多孔層 3 ( 3 a , 3 b ) が形成されているが、例えば、図 6 に示すように、固体電解質構造体 1 の緻密体 2 の一方の表面のみに多孔層 3 が形成されており、この多孔層 3 の細孔 4 内に充填された活物質によって正極又は負極のいずれか一方の電極 2 1 ( 例えば、正極 ) が形成され、緻密体 2 の多孔層 3 が形成された側とは反対側の表面には、別途形成された他方の電極 2 2 ( 例えば、負極 ) が配設されたものであってもよい。このように、緻密体 2 の一方の表面のみに多孔層 3 が形成された固体電解質構造体 1 を用いた場合であっても、接続界面における接続抵抗 ( 粒界抵抗 ) を低減させ、良好な充放電特性を実現することができる。

【 0 0 6 8 】

[ 3 - 1 ] 固体電解質構造体 :

図 5 に示すように、本実施形態の全固体電池 1 0 に用いられる固体電解質構造体 1 は、これまでに説明した本発明の一実施形態である固体電解質構造体 1 ( 図 1 参照 ) と同様に構成されたものを好適に用いることができる。なお、固体電解質構造体 1 の緻密体 2 及び多孔層 3 を構成するセラミックスに含有される固体電解質の種類については、正極 1 1 a 及び負極 1 1 b を構成する活物質の種類に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 6 9 】

なお、本実施形態の全固体電池 1 0 においては、固体電解質構造体 1 を構成する固体電解質が、電極 1 1 を構成する活物質よりも焼結温度が高いものであることが好ましい。このように構成することによって、個々の焼成時における双方の材料間の反応性が抑制される。

【 0 0 7 0 】

[ 3 - 2 ] 電極 :

図 5 に示すように、本実施形態の全固体電池 1 0 の電極 1 1 は、正極 1 1 a 及び負極 1 1 b のうちの少なくとも一方 ( 図 5 においては、正極 1 1 a 及び負極 1 1 b の両方 ) が、固体電解質構造体 1 の多孔層 3 の細孔 4 内に充填された活物質によって形成されている。このような電極 1 1 は、多孔層 3 の細孔 4 内に活物質前駆体を充填して形成することができる。

【 0 0 7 1 】

また、図 6 に示すように、固体電解質構造体 1 の緻密体 2 の一方の表面のみに多孔層 3 が形成されている場合には、一方の電極 2 1 は、多孔層 3 の細孔 4 内に充填された活物質によって形成されたものであり、他方の電極 2 2 は、活物質を含む電極材料を所定厚みの薄膜状又はシート状に成形して形成されたものが用いられる。このような他方の電極 2 2 は、例えば、プレス法、ドクターブレード法、ロールコーター法等の従来公知の方法で製造した電極 2 2 を、例えば、スパッタリング法、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、イオンビームにより蒸着源を加熱して蒸着させるイオンビーム蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法等の方法によって、緻密体 2 の多孔層 3 が形成された側とは反対側の表面に配設することができる。

【 0 0 7 2 】

図 5 に示すような正極 1 1 a は、正極用の活物質 ( 正極活物質 ) によって形成されたものである。正極活物質の種類については特に制限はなく、従来公知の全固体電池に用いられる正極活物質を用いることができる。特に、正極活物質として金属酸化物が用いられる場合には、二次電池の焼結を酸素雰囲気下で行うことが可能となる。こうした正極活物質の具体例としては、二酸化マンガン (  $MnO_2$  )、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物 ( 例えば、 $Li_x Mn_2 O_4$  又は  $Li_x MnO_2$  )、リチウムニッケル複合酸化物 ( 例えば、 $Li_x NiO_2$  )、リチウムコバルト複合酸化物 ( 例えば、 $Li_x CoO_2$  )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ( 例えば、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ( 例えば、 $LiMn_yCo_{1-y}O_2$  )、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物 ( 例えば、 $Li_x Mn_{2-y}Ni_yO_4$  )、オリビン構造を有するリチウムリン酸化合物 ( 例えば、 $Li_x FePO_4$ 、 $Li_x Fe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 $Li_x CoPO_4$  )、ナシコン構造を有するリチウムリン酸化

10

20

30

40

50

合物（例えば、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ）、硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、バナジウム酸化物（例えば、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ）などを挙げることができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。なお、これらの化学式中、 $x, y$ は $1 < x < 5, 0 < y < 1$ の範囲であることが好ましい。

【0073】

なお、正極には、正極活物質のほか適宜、電子電導助剤を含有させてもよい。電子電導助剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、種々炭素繊維、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。

【0074】

このような電子電導助剤を含有させることによって、電極を構成する層内における電子電導性を高めることができ、電子電導に起因する電池の内部抵抗を低減する効果を得ることができる。この電子電導助剤は、電極に用いる活物質となる材料自身の電子電導性を補助する役割で投入される。活物質となる材料の特性によっては、自らが電子電導性を併せ持つものもあり、この電子電導助剤をほとんど必要としない材料も存在するが、活物質となる材料の中には電子電導性をほとんど持たないものも存在するため、このような電子電導助剤を含有させることによって、電子電導性が改善され電池特性を向上させることができる。

【0075】

正極活物質のより好適な具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 等を挙げることができる。更に具体的な好適例として、ナシコン構造を有するリチウムリン酸化合物である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を挙げることができる。

【0076】

負極11bは、負極用の活物質（負極活物質）によって形成されたものである。負極活物質の種類については特に制限はなく、従来公知の全固体電池に用いられる負極活物質を用いることができる。例えば、カーボン、金属リチウム（ $\text{Li}$ ）、金属化合物、金属酸化物、 $\text{Li}$ 金属化合物、 $\text{Li}$ 金属酸化物（リチウム - 遷移金属複合酸化物を含む）、ホウ素添加炭素、グラファイト、ナシコン構造を有する化合物などを挙げることができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。例えば、上記金属リチウム（ $\text{Li}$ ）を用いた場合には、全固体電池の容量を拡大させることができる。

【0077】

上記カーボンとしては、例えば、グラファイトカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボンなど、従来公知のカーボン材料を挙げることができる。上記金属化合物としては、 $\text{LiAl}$ 、 $\text{LiZn}$ 、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ 、 $\text{Li}_3\text{Cd}$ 、 $\text{Li}_3\text{Sd}$ 、 $\text{Li}_4\text{Si}$ 、 $\text{Li}_4\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_4\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{0.17}\text{C}(\text{LiC}_6)$ 等を挙げることができる。上記金属酸化物としては、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 等を挙げることができる。 $\text{Li}$ 金属化合物としては、 $\text{Li}_3\text{FeN}_2$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 等を挙げることができる。 $\text{Li}$ 金属酸化物（リチウム - 遷移金属複合酸化物）としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるリチウム - チタン複合酸化物等を挙げることができる。上記ホウ素添加炭素としては、ホウ素添加カーボン、ホウ素添加グラファイト等を挙げることができる。

【0078】

負極には、負極活物質のほか適宜導電助材を含めることができる。導電助剤は、上記した正極活物質にて説明した導電助剤と同様のものを好適に用いることができる。上記ナシコン構造を有する化合物としては、リチウムリン酸化合物（ $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ など）を挙げることができる。

【0079】

負極活物質のより好適な具体例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等を挙げることができる。更に具体的な好適例として、ナシコン構造を有するリチウムリン酸化合物で

10

20

30

40

50

ある  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  を挙げることができる。

【0080】

また、特に限定されることはないが、本実施形態の全固体電池においては、上記固体電解質構造体を構成するセラミックス材料に含まれる固体電解質がリン酸化合物であり、且つ、上記した活物質（正極活物質及び負極活物質）もリン酸化合物であることが好ましい。このように構成することによって、全固体電池の内部抵抗をより低下させることができる。

【0081】

図5に示すような、多孔層3の細孔4内に形成された電極11は、例えば、微粒化した上記活物質を有機系溶剤、水系溶剤、純水等を用いてコロイド状に分散溶液化した活物質前駆体や、活物質をゾル化した溶液からなる活物質前駆体を用いて形成することができる。

10

【0082】

なお、本実施形態の全固体電池においては、活物質は、多孔層の細孔内部に空隙を有する状態で充填されたものである、即ち、活物質は多孔層の細孔空間に対し満充填されない状態で形成されたものであることが好ましい。このように構成することによって、電池として充放電動作時のイオンの出入りに際し、活物質は膨張収縮を繰返すが、多孔層の細孔空間に対し満充填されず内部に空隙を有することで、活物質の膨張収縮に伴う応力が緩和され、クラック等の発生による剥離を抑制することができる。

【0083】

20

また、本実施形態の全固体電池10に用いられる正極集電極14及び負極集電極15を構成する材料としては、例えば、白金(Pt)、白金(Pt)/パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ITO(インジウム-錫酸化膜)、SUS板等の一般的な電子電導性金属材料を挙げることができる。

【0084】

[4] 全固体電池の製造方法：

次に、本発明の全固体電池の製造方法の一実施形態について具体的に説明する。本実施形態の全固体電池の製造方法は、上述した本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態によって固体電解質構造体を得、得られた固体電解質構造体を構成する多孔層の細孔内に、活物質前駆体を充填し、充填した活物質前駆体を焼成して電極を形成する工程を備えた全固体電池の製造方法である。

30

【0085】

具体的には、まず、図3に示すように、固体電解質を含有する第1のセラミックス材料を板状に成形して第1の成形体12を得、得られた第1の成形体12を焼成して、緻密体2を形成し、図4に示すように、形成した緻密体2の固体電解質と同一又は異なる固体電解質を含有する第2のセラミックス材料を、緻密体2の少なくとも一方の表面(図4においては、緻密体2の両方の表面)に塗工して第2の成形体13を得、得られた第2の成形体13を、第1の成形体12(図3参照)の焼成温度よりも低い温度で、緻密体2とともに追焼成して、緻密体2の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層3を形成して固体電解質構造体1を得、得られた固体電解質構造体1を構成する多孔層3の細孔4(図2参照)内に、活物質前駆体を充填し、充填した活物質前駆体を焼成して、図5に示すような、電極11を形成する。

40

【0086】

ここで、固体電解質構造体1を得るまでの工程については、上述した本発明の固体電解質構造体の製造方法の一実施形態と同様の方法であるため説明を省略する。

【0087】

得られた固体電解質構造体1の多孔層3の細孔4内に充填する活物質前駆体は、例えば、本発明の全固体電池において説明した正極活物質や負極活物質等の活物質を微粒化し、有機系溶剤、水系溶剤、純水等を用いてコロイド状に分散溶液化したものや、上記活物質をゾル化した溶液等を用いることができる。

50

## 【0088】

活物質前駆体を多孔層3の細孔4内に充填する方法としては、例えば、ゾル状の活物質前駆体を、大気中、Ar雰囲気中若しくは真空中で多孔層3の表面に滴下、又はディッピングすることにより、多孔層3の細孔4内に滴下後に真空含浸若しくは真空中で滴下含浸させる方法を用いることができる。

## 【0089】

また、この後、多孔層3の細孔4内に充填した活物質前駆体を、固体電解質構造体とともに焼成(加熱)して、活物質前駆体に含まれる有機系溶剤等の液体を揮発させる若しくは有機分を焼き飛ばす。また、一回の操作で活物質前駆体が十分に充填されない場合には、複数回充填を繰り返して、多孔層3の細孔4内に活物質前駆体が行き渡るようにする。

10

## 【0090】

なお、図5に示すように、固体電解質構造体1の緻密体2の両方の表面に多孔層3が形成されている場合には、正極用と負極用の二種類の活物質前駆体を用いて、それぞれの多孔層3の細孔4内に活物質前駆体を充填し、充填した活物質前駆体を焼成する。一方、図6に示すように、固体電解質構造体1の緻密体2の一方の表面に多孔層3が形成されている場合には、一方の電極21は、上述した方法を用いて多孔層3の細孔4内に活物質前駆体を充填して形成し、他方の電極22は、例えば、プレス法、ドクターブレード法、ロールコーター法等の従来公知の方法で製造した電極22を、例えば、活物質前駆体、若しくは固体電解質と同じ原料からなる接着ペーストを塗布し積層、接着する方法、スパッタリング法、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、イオンビームにより蒸着源を加熱して蒸着させるイオンビーム蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法等の方法によって、緻密体2の多孔層3が形成された側とは反対側の表面に配設することによって形成する。例えば、金属Liを配設することによっても形成可能であり、この場合には充放電容量の拡大につながる。

20

## 【0091】

このように構成することによって、緻密体2の少なくとも一方の表面に多孔層3が焼成一体化して形成された固体電解質構造体1と、この固体電解質構造体1の多孔層3の細孔内に充填された活物質からなる電極11と、を備えた全固体電池10を簡便且つ低コストに製造することができる。

## 【0092】

なお、本実施形態の全固体電池の製造方法においては、このようにして電極11を形成した後、この電極11(正極11a及び負極11b)に、正極集電極14及び負極集電極15を配設する工程を更に備えていてもよい。正極集電極14及び負極集電極15を構成する材料としては、例えば、白金(Pt)、白金(Pt)/パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、ITO(インジウム-錫酸化膜)、及び一般的な電子電導性金属材料等を挙げることができる。

30

## 【0093】

正極集電極14及び負極集電極15は、例えば、スパッタリング法、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、イオンビームにより蒸着源を加熱して蒸着させるイオンビーム蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法等の方法によって、電極11(正極11a及び負極11b)に配設することができる。なお、得られた全固体電池をケース等に収納する際には、正極集電極14と負極集電極15間の絶縁を確保する。

40

## 【実施例】

## 【0094】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0095】

## (実施例1)

$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (固体電解質)の粉末(第1のセラミックス材料)

50

を金型プレスで成形することにより、焼成後の寸法が直径約 13 mm、厚み 1 mm の第 1 の成形体を得た。得られた第 1 の成形体を大気雰囲気中、1150 で焼成することにより、緻密体を作製した。

【0096】

次に、第 1 の成形体に用いた固体電解質と同一材料組成の固体電解質の粉末を用いて、スクリーン印刷用ペースト（第 2 のセラミックス材料）を調製した。本実施例においては、多孔層に形成する細孔の設計に合わせて、上記固体電解質の粉末に、バインダー成分としてエスレック B（商品名：積水化学工業社製）、有機溶剤として CS-12（商品名：チッソ社製）、造孔剤としてテオプロミンを加えてスクリーン印刷用ペーストを調製した。得られたスクリーン印刷用ペーストを、緻密体の表面にスクリーン印刷法によって塗工

10

【0097】

次に、得られた第 2 の成形体を、第 1 の成形体の焼成温度よりも低い温度で、緻密体とともに追焼成して、緻密体の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層を形成して、固体電解質構造体を作製した。追焼成の条件は、大気雰囲気中、1100 とした。ここで、図 7 は、実施例 1 における固体電解質構造体 1 の緻密体 2 と多孔層 3 の断面の SEM 写真である。

【0098】

次に、得られた固体電解質構造体を構成する多孔層の細孔内に、ゾル状の活物質前駆体を充填して電極とした。なお、正極用の活物質前駆体は、 $\text{LiCoO}_2$  の前駆体となる  $\text{LiCoO}$  ゾル溶液としたものを用い、負極用の活物質前駆体は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の前駆体となる  $\text{LiTiO}$  ゾル溶液としたものを用いた。また、充填方法としては、液滴下後に真空含浸する方法を用いた。

20

【0099】

活物質前駆体を充填する工程は所望する充填量を得られるまで繰り返し実施した。その際、充填作業を行う毎に、大気雰囲気中 450 で加熱焼成して、残存有機分を焼き飛ばした上で、充填作業を繰り返し実施した。

【0100】

所定の活物質量を多孔層の細孔内に充填した後に、この活物質前駆体の本焼成を行って電極を形成した。なお、この本焼成は、負極と正極とに分けて二回行った。具体的には、まず、負極用の活物質前駆体（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）を充填した後に、800 にて負極用の活物質前駆体の本焼成を行い、その後、正極用の活物質前駆体（ $\text{LiCoO}_2$ ）を充填した後に、700 にて正極用の活物質前駆体の本焼成を行った。

30

【0101】

次に、本焼成して得られた正負極両面の表面に金（Au）をスパッタして、厚みが約 500 オングストロームの集電極をそれぞれ形成した。

【0102】

こうして多孔層の細孔内に電極が形成され、その表面に集電極が形成された固体電解質構造体を、真空中にて加熱乾燥（130、一晚）を行った後に不活性雰囲気グローブボックス内で CR2032 型のコイン電池に組み込み、全固体電池（実施例 1）を作製した。

40

【0103】

（実施例 2）

固体電解質構造体の多孔層を形成するためのスクリーン印刷用ペースト（第 2 のセラミックス材料）を、上記固体電解質の粉末に、バインダー成分としてエスレック B（商品名：積水化学工業社製）、有機溶剤として CS-12（商品名：チッソ社製）のみから調整して、実施例 1 の多孔層よりも、気孔率が低く、細孔の細孔径が小さくなるように多孔層を形成した以外は、前述の実施例 1 の場合と同様にして、全固体電池（実施例 2）を作製した。ここで、図 8 は、実施例 2 における固体電解質構造体 1 の緻密体 2 と多孔層 3 の断面の SEM 写真である。

50

## 【0104】

(実施例3)

$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (固体電解質)の粉末(第1のセラミックス材料)を金型プレスで成形することにより、焼成後の寸法が直径約13mm、厚み1mmの第1の成形体を得た。得られた第1の成形体を大気雰囲気中、840 で焼成することにより、緻密体を作製した。

## 【0105】

次に、第1の成形体に用いた固体電解質と同一材料組成の固体電解質の粉末を用いて、スクリーン印刷用ペースト(第2のセラミックス材料)を調製した。本実施例においては、多孔層に形成する細孔の設計に合わせて、上記固体電解質の粉末に、バインダー成分としてエスレックB(商品名:積水化学工業社製)、有機溶剤としてCS-12(商品名:チッソ社製)、造孔剤としてテオブロミンを加えてスクリーン印刷用ペーストを調製した。得られたスクリーン印刷用ペーストを、緻密体の表面にスクリーン印刷法によって塗布することにより、焼成後の寸法が直径約12mm、厚み20 $\mu\text{m}$ の第2の成形体を得た。

10

## 【0106】

次に、得られた第2の成形体を、第1の成形体の焼成温度よりも低い温度で、緻密体とともに追焼成して、緻密体の少なくとも一方の表面に焼成一体化した多孔層を形成して、固体電解質構造体を作製した。追焼成の条件は、大気雰囲気中、800 とした。

## 【0107】

次に、得られた固体電解質構造体を構成する多孔層の細孔内に、ゾル状の活物質前駆体を充填して電極とした。なお、正極用の活物質前駆体は、 $\text{LiFePO}_4$ の前駆体ゾル溶液を用い、負極用の活物質前駆体は、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の前駆体となるゾル溶液を用いた。また、充填方法としては、液滴下後に真空含浸する方法を用いた。

20

## 【0108】

所定の活物質量を多孔層の細孔内に充填した後に、この活物質前駆体の本焼成を行って電極を形成した。なお、この本焼成は、正極を充填した後と、負極を充填した後の二度行った。具体的には、正負極共にAr雰囲気中600 にて活物質前駆体の本焼成を行った。

## 【0109】

次に、本焼成して得られた正負極の両表面に金(Au)を厚み約500オングストロームスパッタして、集電極とした。

30

## 【0110】

こうして多孔層の細孔内に電極が形成され、その表面に集電極が形成された固体電解質構造体を、真空中にて加熱乾燥(130、一晚)を行った後に不活性雰囲気グローブボックス内でCR2032型のコイン電池に組み込み、全固体電池(実施例3)を作製した。

## 【0111】

(実施例4)

前述の実施例3の場合と同じ、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の固体電解質構造体を作製した。ここで、図9は、実施例4における固体電解質構造体1の緻密体2と多孔層3の断面のSEM写真である。

40

## 【0112】

次に、得られた固体電解質構造体を構成する多孔層の細孔内に、ゾル状の活物質前駆体を充填して電極とした。なお、正極用の活物質前駆体は、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の前駆体となるゾル溶液としたものを用い、負極用の活物質前駆体も同じく、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の前駆体ゾル溶液を用いた。また、充填方法としては、実施例3と同様に、液滴下後に真空含浸する方法を用いた。

## 【0113】

活物質前駆体を充填する工程は所望する充填量を得られるまで繰り返し実施した。その際、充填作業を行う毎に、大気中80 で乾燥のみを行って、充填作業を繰り返し実施し

50

た。

【0114】

所定の活物質を多孔層の細孔内に充填した後に、この活物質前駆体の本焼成を行って電極を形成した。なお、この本焼成は、負極と正極とを両方充填した後に一度に行った。具体的には、Ar 雰囲気中 600 にて活物質前駆体の本焼成を行った。

【0115】

次に、本焼成して得られた正負極両面の表面に金 (Au) をスパッタして、厚みが約 500 オングストロームの集電極をそれぞれ形成した。

【0116】

こうして多孔層の細孔内に電極が形成され、その表面に集電極が形成された固体電解質構造体を、真空中にて加熱乾燥 (130、一晚) を行った後に不活性雰囲気のグローブボックス内で CR2032 型のコイン電池に組み込み、全固体電池 (実施例 4) を作製した。

10

【0117】

(比較例 1)

$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (固体電解質) の粉末 (第 1 のセラミックス材料) を金型プレスで成形することにより、焼成後の寸法が直径約 13 mm、厚み 1 mm の第 1 の成形体を得た。得られた第 1 の成形体を大気雰囲気中、1150 で焼成することにより、緻密体 (固体電解層) を作製した。

【0118】

20

次に、第 1 の成形体に用いた固体電解質と同一材料組成の固体電解質の粉末と、実施例 1 の正負極それぞれを構成する活物質と同一の活物質からなる電極材料粉末を体積比で 1 : 1 に混合して混合粉末を得、得られた混合粉末にバインダー成分としてエスレック B (商品名: 積水化学工業社製)、有機溶剤として CS-12 (商品名: チッソ社製) を加えて、正極用及び負極用のスクリーン印刷用ペーストをそれぞれ調製した。

【0119】

得られたスクリーン印刷用ペーストのうち、まず負極用活物質を含有する負極用のスクリーン印刷用ペーストを緻密体の一方の表面にスクリーン印刷法によって塗工した後に、800 にて焼成し、次に、正極用活物質を含有する正極用のスクリーン印刷用ペーストを緻密体の反対側の表面にスクリーン印刷法によって塗工した後に、700 にて焼成することにより、緻密体の表面に、焼成後の寸法が直径約 12 mm、厚み 10  $\mu\text{m}$  の正極及び負極をそれぞれ形成した。

30

【0120】

次に、焼成して得られた正負極両面の表面に金 (Au) をスパッタして、厚みが約 500 オングストロームの集電極をそれぞれ形成した。

【0121】

得られた積層体を、不活性雰囲気のグローブボックス内で CR2032 型のコイン電池に組み込み、全固体電池 (比較例 1) を作製した。

【0122】

[交流インピーダンス測定]: 交流インピーダンスの測定は、ソーラートロン社製のポテンショ・ガルバノスタット 1287 型 (商品名) と周波数応答アナライザ 1255B 型 (商品名) を使用した。測定周波数は、1 MHz から 0.1 Hz までとし、測定信号電圧 10 mV にて測定した。図 10 は、この測定結果を示すグラフであり、縦軸が交流インピーダンス ( ) を示し、横軸が周波数 (Hz) を示す。なお、このグラフにおける三角 ( ) が実施例 1 の測定結果を示し、四角 ( ) が実施例 2 の測定結果を示し、バツ (x) が実施例 3 の測定結果を示し、ダイヤ ( ) が実施例 4 の測定結果を示し、丸 ( ) が比較例の測定結果を示す。

40

【0123】

[充放電時の内部インピーダンス]: 充放電時の内部インピーダンスの測定は、充電完了後に一定時間開放状態を置いた状態での自然電位と、その後放電開始直後の放電電位を

50

測定した。測定した両者の電位差を放電電流の値で割ったものを内部インピーダンス ( $k \cdot cm^2$ ) とした。内部インピーダンスの測定結果を表 1 に示す。また、この充放電時における充放電可否について測定した結果についても表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
充放電時の 内部インピーダンス ( $k\Omega \cdot cm^2$ )	146	34	20	2	1747
充放電の可否	可能	可能	可能	可能	不可能

10

【 0 1 2 5 】

( 考察 )

図 10 に示す交流インピーダンス測定結果から、比較例の全固体電池に対し、実施例 1 及び 2 の全固体電池は、電極と電解質の反応抵抗までのトータルのインピーダンスを示す低周波側で見たインピーダンスの比較から、およそ 1 桁から 2 桁減少するという良好な結果を得ることができた。そして、固体電解質及び活物質をリン酸化合物の系とした実施例 3 及び 4 においても上記と同様に良好な結果を得られることができた。特に、活物質としてナシコン構造を有するリチウムリン酸化合物を用いた実施例 4 は、オリピン構造を有するリチウムリン酸化合物を用いた実施例 3 や実施例 1 及び 2 と比較して、更に 1 桁の内部インピーダンスの低下が確認され、より良好な結果を得ることができた。

20

【 0 1 2 6 】

このことから、本発明の全固体電池においては、固体電解質と活物質との構造に対し組み合わせる材料の選択により、更に良好な結果を得られることが確認された。また、比較例の全固体電池は、表 1 に示すように、充放電時の内部インピーダンスが極めて高く、充放電が不可能なものであったが、実施例 1 ~ 4 の全固体電池は、充放電時の内部インピーダンスが低く、充放電が可能なものであった。

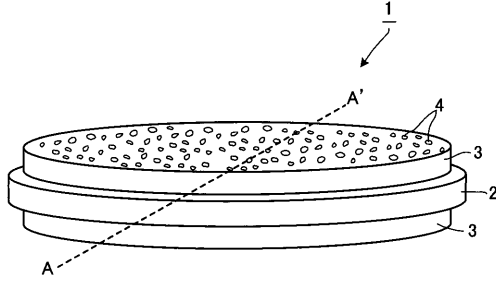
30

【産業上の利用可能性】

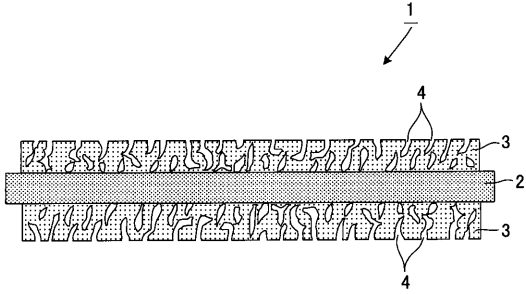
【 0 1 2 7 】

本発明の全固体電池は、ポータブル機器用電池、IC カード内蔵用電池、インプラント医療器具用電池、基板表面実装用電池、太陽電池をはじめとする他の電池と組み合わせて用いられる電池 (ハイブリッド電源用電池) 等としても好適である。

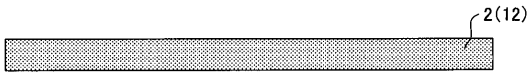
【図1】



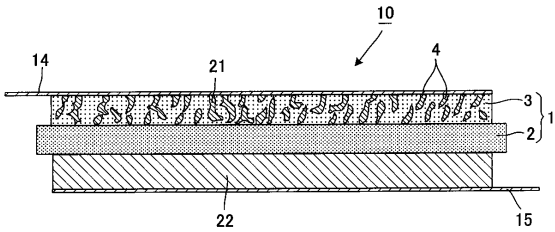
【図2】



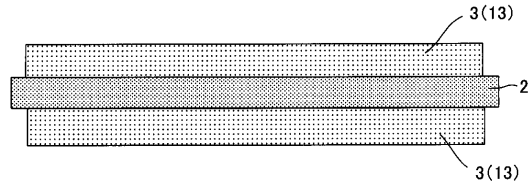
【図3】



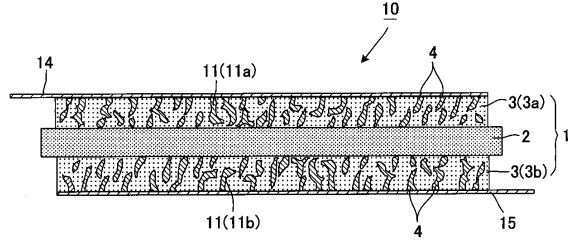
【図6】



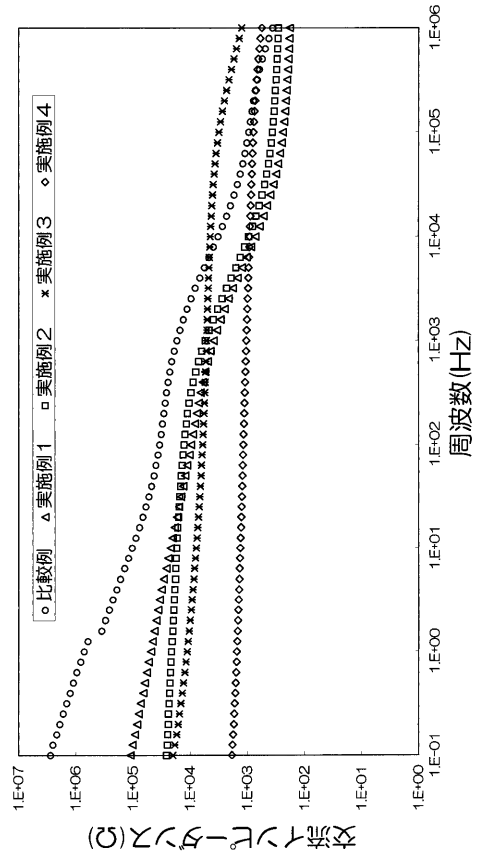
【図4】



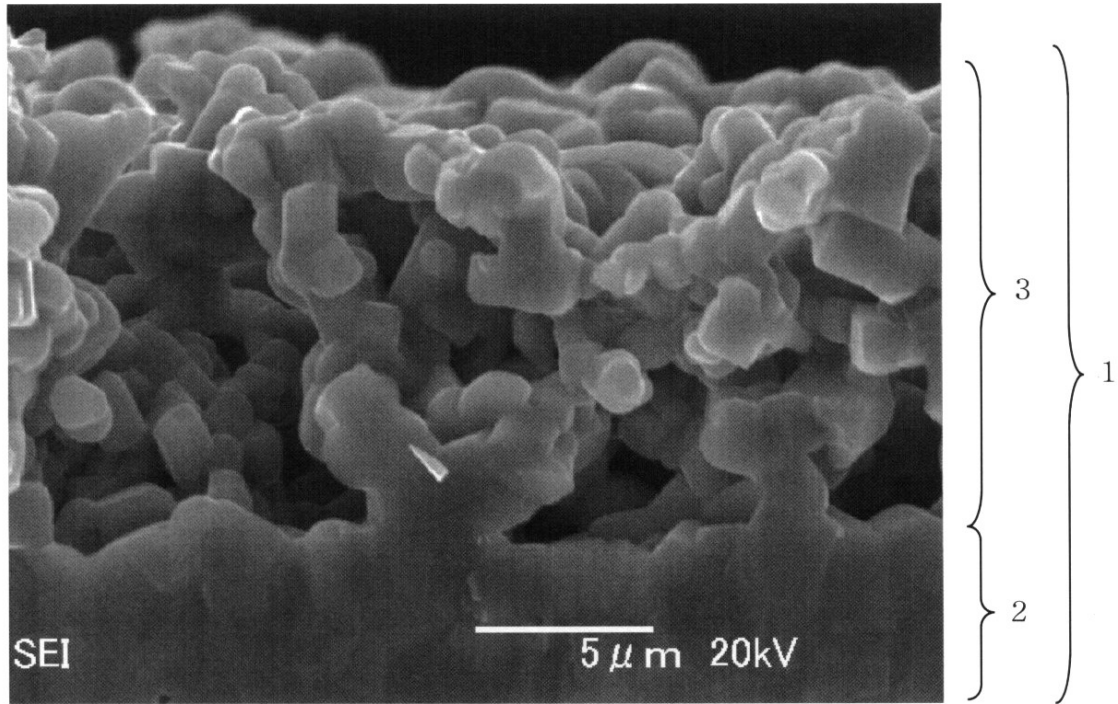
【図5】



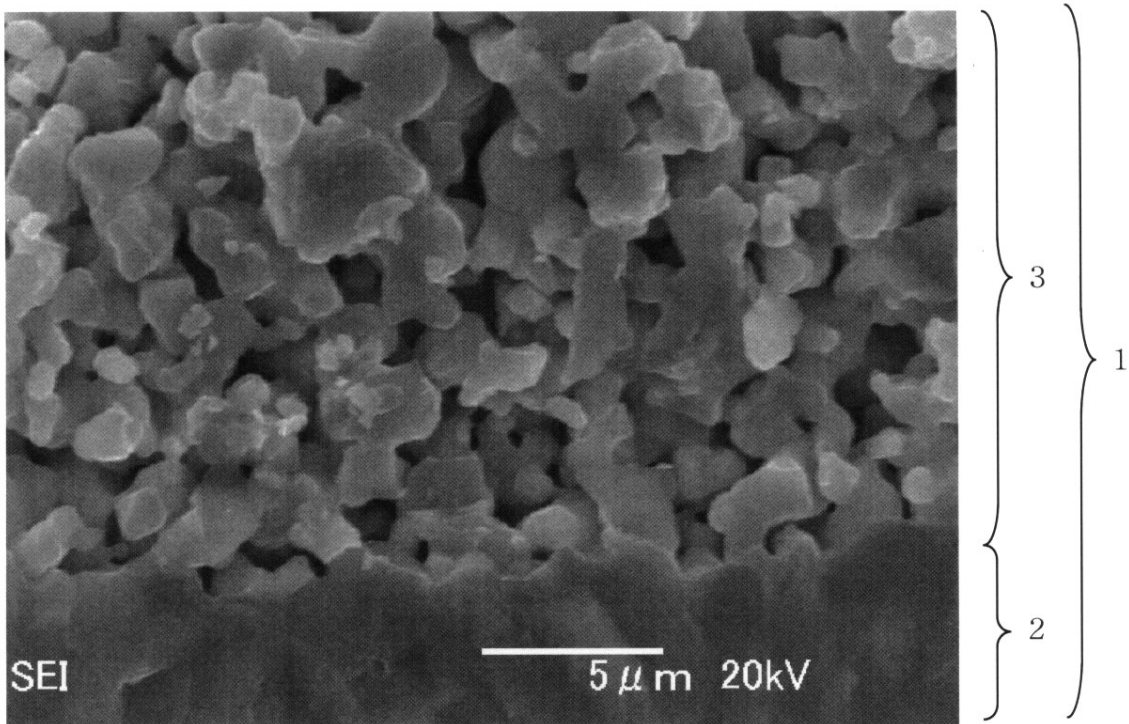
【図10】



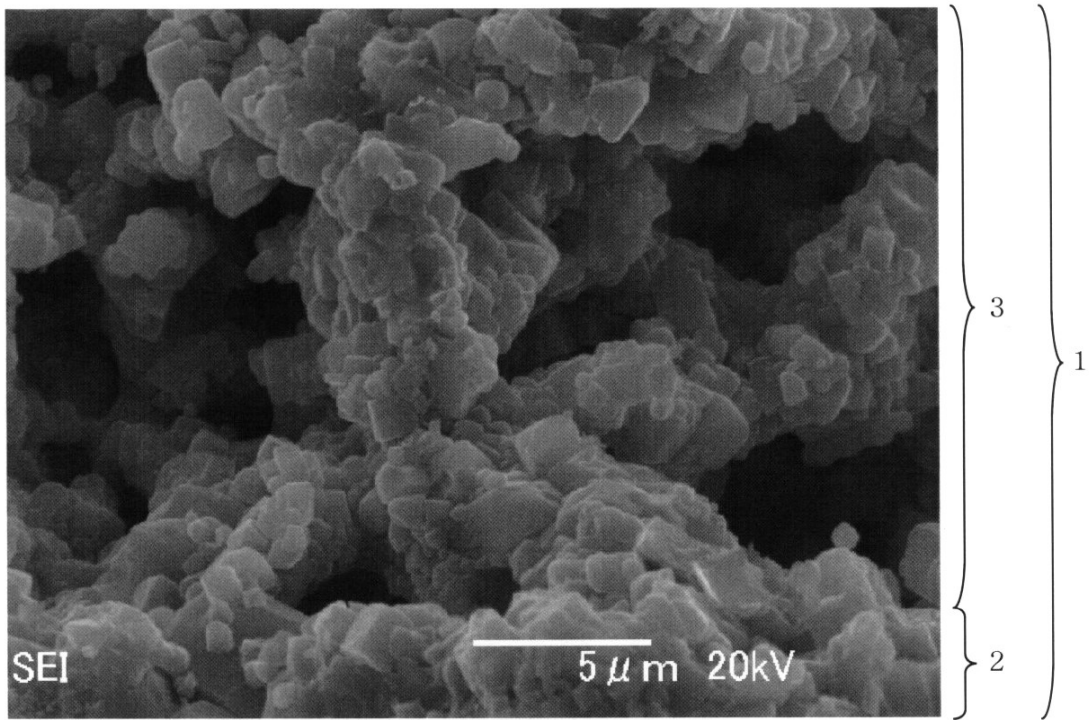
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 4 B 35/447 (2006.01)</b>		C 0 4 B 35/00	S
<b>C 0 4 B 38/06 (2006.01)</b>		C 0 4 B 38/06	D
<b>C 0 4 B 41/85 (2006.01)</b>		C 0 4 B 41/85	C

(74)代理人 100154829

弁理士 小池 成

(72)発明者 吉田 俊広

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

(72)発明者 山本 一博

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

(72)発明者 金村 聖志

東京都八王子市上柚木3-9-5-301

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開2001-102056(JP,A)

特開2000-164252(JP,A)

国際公開第2006/064774(WO,A1)

特開2007-5279(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 4 / 1 3 9

H 0 1 M 4 / 5 8