

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-10928
(P2022-10928A)

(43)公開日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M 10/0585	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 H 0 4 3
H 0 1 M 50/543(2021.01)	H 0 1 M 2/30	D 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全17頁)

(21)出願番号 特願2020-111725(P2020-111725)	(71)出願人 000204284 太陽誘電株式会社 東京都中央区京橋二丁目7番19号
(22)出願日 令和2年6月29日(2020.6.29)	(74)代理人 100087480 弁理士 片山 修平
	(72)発明者 富沢 祥江 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内
	(72)発明者 伊藤 大悟 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内
	Fターム (参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK01 AL01 AL02 AL03 AL06 AM12 BJ04 DJ05 HJ04 HJ12 5H043 AA04 BA17 BA20 CA08 最終頁に続く

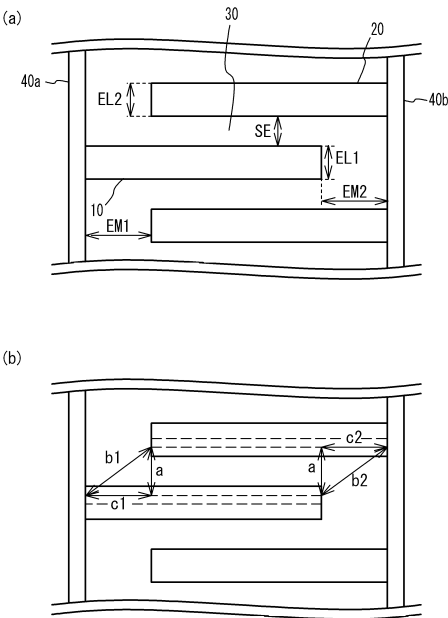
(54)【発明の名称】 全固体電池

(57)【要約】

【課題】 電極層と固体電解質層との接点減少を抑制することができる全固体電池を提供する。

【解決手段】 全固体電池は、固体電解質を含む複数の固体電解質層と、電極活物質を含む複数の内部電極とが交互に積層され、積層方向端の2面以外の2側面に複数の前記内部電極が交互に露出する積層チップと、前記2側面に接するように形成された1対の外部電極と、を備え、異なる外部電極に接続された隣接する2つの内部電極が平面視で交差する交差部において、前記固体電解質層の厚みSEは1μm以上50μm以下であり、前記2つの内部電極それぞれの厚みEL1，EL2は1μm以上200μm以下であり、前記2つの内部電極が平面視で交差しない2つの非交差部の少なくとも一方において、接触する外部電極と当該外部電極と離間する内部電極との距離方向の長さEMが50μm以上800μm以下であり、 $EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は20以下である。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質を含む複数の固体電解質層と、電極活物質を含む複数の内部電極とが交互に積層され、略直方体形状を有し、積層方向端の 2 面以外の 2 側面に複数の前記内部電極が交互に露出する積層チップと、

前記 2 側面に接するように形成された 1 対の外部電極と、を備え、

異なる外部電極に接続された隣接する 2 つの内部電極が平面視で交差する交差部において、前記固体電解質層の厚み SE は $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記 2 つの内部電極それぞれの厚み $EL1$ 、 $EL2$ は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記 2 つの内部電極が平面視で交差しない 2 つの非交差部の少なくとも一方において、接触する外部電極と当該外部電極と離間する内部電極との距離方向の長さ EM が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $800\ \mu\text{m}$ 以下であり、

$EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、20 以下であることを特徴とする全固体電池。

10

【請求項 2】

$EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、0.2 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の全固体電池。

【請求項 3】

固体電解質を含む複数の固体電解質層と、電極活物質を含む複数の内部電極とが交互に積層され、略直方体形状を有し、積層方向端の 2 面以外の 2 側面に複数の前記内部電極が交互に露出する積層チップと、

前記 2 側面に接するように形成された 1 対の外部電極と、を備え、

前記内部電極は、2 層の内部電極層によって導電性材料を主成分とする集電体層が挟まれた構造を有し、

異なる外部電極に接続された隣接する 2 つの内部電極が平面視で交差する交差部において、前記固体電解質層の厚み SE は $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記 2 つの内部電極について、2 層の内部電極層の合計厚みを、それぞれ厚み $EL1$ 、 $EL2$ とした場合に、前記厚み $EL1$ 、 $EL2$ は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記 2 つの内部電極が平面視で交差しない 2 つの非交差部の少なくとも一方において、接触する外部電極と当該外部電極と離間する内部電極との距離方向の長さ EM が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $800\ \mu\text{m}$ 以下であり、

$EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、20 以下であることを特徴とする全固体電池。

20

30

【請求項 4】

$EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、0.2 以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、二次電池が様々な分野で利用されている。電解液を用いた二次電池には、電解液の漏液等の問題がある。そこで、固体電解質を備え、他の構成要素も固体で構成した全固体電池の開発が行われている（例えば、特許文献 1，2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 特開 2011-216235 号公報

50

【特許文献2】特開2011-129474号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

全固体電池においては、充放電に伴う活物質の体積膨張収縮が長期サイクル安定性を低下させる要因となっている。特に焼結型の酸化物系全固体電池では、この体積膨張収縮により電極層と固体電解質層などとの部材同士の接点の減少が起こると、正常な電池動作ができなくなる。また、電極層および固体電解質層の厚みが適正範囲内ないと、ショートの発生や、応答性の低下などにより正常な電池動作ができなくなる。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、正常な電池動作を実現することができる全固体電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る全固体電池は、固体電解質を含む複数の固体電解質層と、電極活物質を含む複数の内部電極とが交互に積層され、略直方体形状を有し、積層方向端の2面以外の2側面に複数の前記内部電極が交互に露出する積層チップと、前記2側面に接するように形成された1対の外部電極と、を備え、異なる外部電極に接続された隣接する2つの内部電極が平面視で交差する交差部において、前記固体電解質層の厚み SE は $1\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であり、前記2つの内部電極それぞれの厚み $EL1$ 、 $EL2$ は、 $1\mu m$ 以上 $200\mu m$ 以下であり、前記2つの内部電極が平面視で交差しない2つの非交差部の少なくとも一方において、接触する外部電極と当該外部電極と離間する内部電極との距離方向の長さ EM が $50\mu m$ 以上 $800\mu m$ 以下であり、 $EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、20以下であることを特徴とする。

【0007】

上記全固体電池において、 $EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、0.2以上としてもよい。

【0008】

本発明に係る他の全固体電池は、固体電解質を含む複数の固体電解質層と、電極活物質を含む複数の内部電極とが交互に積層され、略直方体形状を有し、積層方向端の2面以外の2側面に複数の前記内部電極が交互に露出する積層チップと、前記2側面に接するように形成された1対の外部電極と、を備え、前記内部電極は、2層の内部電極層によって導電性材料を主成分とする集電体層が挟まれた構造を有し、異なる外部電極に接続された隣接する2つの内部電極が平面視で交差する交差部において、前記固体電解質層の厚み SE は $1\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であり、前記2つの内部電極について、2層の内部電極層の合計厚みを、それぞれ厚み $EL1$ 、 $EL2$ とした場合に、前記厚み $EL1$ 、 $EL2$ は、 $1\mu m$ 以上 $200\mu m$ 以下であり、前記2つの内部電極が平面視で交差しない2つの非交差部の少なくとも一方において、接触する外部電極と当該外部電極と離間する内部電極との距離方向の長さ EM が $50\mu m$ 以上 $800\mu m$ 以下であり、 $EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、20以下であることを特徴とする。

【0009】

上記全固体電池において、 $EM / (SE + EL1 / 4 + EL2 / 4)$ は、0.2以上としてもよい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、正常な電池動作を実現することができる全固体電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】全固体電池の基本構造を示す模式的断面図である。

10

20

30

40

50

【図 2】 (a) および (b) は実施形態に係る全固体電池の模式的断面図である。

【図 3】 (a) および (b) は各寸法を例示する図である。

【図 4】 全固体電池の製造方法のフローを例示する図である。

【図 5】 (a) および (b) は積層工程を例示する図である。

【図 6】 (a) および (b) は他の実施形態に係る全固体電池の模式的断面図である。

【図 7】 (a) および (b) は各寸法を例示する図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面を参照しつつ、実施形態について説明する。

【0013】

(第 1 実施形態)

図 1 は、全固体電池 100 の基本構造を示す模式的断面図である。図 1 で例示するように、全固体電池 100 は、第 1 内部電極 10 と第 2 内部電極 20 とによって、固体電解質層 30 が挟持された構造を有する。第 1 内部電極 10 は、固体電解質層 30 の第 1 主面上に形成されている。第 2 内部電極 20 は、固体電解質層 30 の第 2 主面上に形成されている。

【0014】

全固体電池 100 を二次電池として用いる場合には、第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 の一方を正極として用い、他方を負極として用いる。本実施形態においては、一例として、第 1 内部電極 10 を正極として用い、第 2 内部電極 20 を負極として用いるものとする。

【0015】

固体電解質層 30 は、イオン伝導性を有する固体電解質を主成分とする。固体電解質層 30 の固体電解質は、例えばリチウムイオン伝導性を有する酸化物系の固体電解質である。当該固体電解質は、例えば、NASICON 構造を有するリン酸塩系固体電解質である。NASICON 構造を有するリン酸塩系固体電解質は、高い導電率を有するとともに、大気中で安定しているという性質を有している。リン酸塩系固体電解質は、例えば、リチウムを含んだリン酸塩である。当該リン酸塩は、特に限定されるものではないが、例えば、Ti との複合リン酸リチウム塩（例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ）などが挙げられる。または、Ti を Ge, Sn, Hf, Zr などといった 4 価の遷移金属に一部あるいは全部置換することもできる。また、Li 含有量を増加させるために、Al, Ga, In, Y, La などの 3 価の遷移金属に一部置換してもよい。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ や、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ などが挙げられる。例えば、第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 に含有されるオリビン型結晶構造をもつリン酸塩が含む遷移金属と同じ遷移金属を予め添加させた $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ge}-\text{PO}_4$ 系材料が好ましい。例えば、第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 に Co および Li を含むリン酸塩が含有される場合には、Co を予め添加した $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ge}-\text{PO}_4$ 系材料が固体電解質層 30 に含まれることが好ましい。この場合、電極活物質が含む遷移金属の電解質への溶出を抑制する効果が得られる。第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 に Co 以外の遷移元素および Li を含むリン酸塩が含有される場合には、当該遷移金属を予め添加した $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ge}-\text{PO}_4$ 系材料が固体電解質層 30 に含まれることが好ましい。

【0016】

第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 のうち、少なくとも、正極として用いられる第 1 内部電極 10 は、オリビン型結晶構造をもつ物質を電極活物質として含有する。第 2 内部電極 20 も、当該電極活物質を含有していることが好ましい。このような電極活物質として、遷移金属とリチウムとを含むリン酸塩が挙げられる。オリビン型結晶構造は、天然のカラン石 (olivine) が有する結晶であり、X 線回折において判別することができる。

【0017】

10

20

30

40

50

オリビン型結晶構造をもつ電極活物質の典型例として、 Co を含む LiCoPO_4 などを用いることができる。この化学式において遷移金属の Co が置き換わったリン酸塩などを用いることもできる。ここで、価数に応じて Li や PO_4 の比率は変動し得る。なお、遷移金属として、 Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni などを用いることが好ましい。

【0018】

オリビン型結晶構造をもつ電極活物質は、正極として作用する第1内部電極10においては、正極活物質として作用する。例えば、第1内部電極10にのみオリビン型結晶構造をもつ電極活物質が含まれる場合には、当該電極活物質が正極活物質として作用する。第2内部電極20にもオリビン型結晶構造をもつ電極活物質が含まれる場合に、負極として作用する第2内部電極20においては、その作用メカニズムは完全には判明してはいないものの、負極活物質との部分的な固溶状態の形成に基づくと推察される、放電容量の増大、ならびに、放電に伴う動作電位の上昇という効果が発揮される。

10

【0019】

第1内部電極10および第2内部電極20の両方ともオリビン型結晶構造をもつ電極活物質を含有する場合に、それぞれの電極活物質には、好ましくは、互いに同一であっても異なってもよい遷移金属が含まれる。「互いに同一であっても異なってもよい」ということは、第1内部電極10および第2内部電極20が含有する電極活物質が同種の遷移金属を含んでいてもよいし、互いに異なる種類の遷移金属が含まれていてもよい、ということである。第1内部電極10および第2内部電極20には一種だけの遷移金属が含まれていてもよいし、二種以上の遷移金属が含まれていてもよい。好ましくは、第1内部電極10および第2内部電極20には同種の遷移金属が含まれる。より好ましくは、両電極が含有する電極活物質は化学組成が同一である。第1内部電極10および第2内部電極20に同種の遷移金属が含まれていたり、同組成の電極活物質が含まれていたりすることにより、両内部電極層の組成の類似性が高まるので、全固体電池100の端子の取り付けを正負逆にしてしまった場合であっても、用途によっては誤作動せずに実使用に耐えられるという効果を有する。

20

【0020】

第1内部電極10および第2内部電極20のうち第2内部電極20に、負極活物質として公知である物質をさらに含有させてもよい。一方の電極だけに負極活物質を含有させることによって、当該一方の電極は負極として作用し、他方の電極が正極として作用することが明確になる。一方の電極だけに負極活物質を含有させる場合には、当該一方の電極は第2内部電極20であることが好ましい。なお、両方の電極に負極活物質として公知である物質を含有させてもよい。電極の負極活物質については、二次電池における従来技術を適宜参照することができ、例えば、チタン酸化物、リチウムチタン複合酸化物、リチウムチタン複合リン酸塩、カーボン、リン酸バナジウムリチウムなどの化合物が挙げられる。

30

【0021】

第1内部電極10および第2内部電極20の作製においては、これら電極活物質に加えて、イオン電導性を有する固体電解質や、導電性材料（導電助剤）などが添加されている。本実施形態においては、これらの部材については、バインダと可塑剤を水あるいは有機溶剤に均一分散させることで内部電極用ペーストを得ることができる。導電助剤として、カーボン材料が含まれていてもよい。導電助剤として、金属が含まれていてもよい。導電助剤の金属としては、 Pd 、 Ni 、 Cu 、 Fe 、これらを含む合金などが挙げられる。第1内部電極10および第2内部電極20に含まれる固体電解質は、例えば、固体電解質層30の主成分固体電解質と同じとすることができる。

40

【0022】

図2(a)は、第1実施形態に係る全固体電池100aの模式的断面図である。全固体電池100aは、複数の電池単位が積層された積層型全固体電池である。全固体電池100aは、略直方体形状を有する積層チップ60を備える。積層チップ60において、積層方向端の上面および下面以外の4面のうちの2面である2側面に接するように、第1外部電極40aおよび第2外部電極40bが設けられている。当該2側面は、隣接する2側面

50

であってもよく、互いに対向する２側面であってもよい。本実施形態においては、互いに対向する２側面（以下、２端面と称する）に接するように第１外部電極４０ａおよび第２外部電極４０ｂが設けられているものとする。

【００２３】

以下の説明において、全固体電池１００と同一の組成範囲、同一の厚み範囲、および同一の粒度分布範囲を有するものについては、同一符号を付すことで詳細な説明を省略する。

【００２４】

全固体電池１００ａにおいては、複数の第１内部電極１０と複数の第２内部電極２０とが、固体電解質層３０を介して交互に積層されている。複数の第１内部電極１０の端縁は、積層チップ６０の第１端面に露出し、第２端面には露出していない。複数の第２内部電極２０の端縁は、積層チップ６０の第２端面に露出し、第１端面には露出していない。それにより、第１内部電極１０および第２内部電極２０は、第１外部電極４０ａと第２外部電極４０ｂとに、交互に導通している。なお、固体電解質層３０は、第１外部電極４０ａから第２外部電極４０ｂにかけて延在している。このように、全固体電池１００ａは、複数の電池単位が積層された構造を有している。

10

【００２５】

第１内部電極１０、固体電解質層３０および第２内部電極２０の積層構造の上面（図２（ａ）の例では、最上層の第１内部電極１０の上面）に、カバー層５０が積層されている。また、当該積層構造の下面（図２（ａ）の例では、最下層の第１内部電極１０の下面）にも、カバー層５０が積層されている。カバー層５０は、例えば、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉなどを含む無機材料（例えば、Ａｌ₂Ｏ₃、ＺｒＯ₂、ＴｉＯ₂など）を主成分とする。カバー層５０は、固体電解質層３０の主成分を主成分として含んでいてもよい。

20

【００２６】

図２（ｂ）で例示するように、第１外部電極４０ａに接続された第１内部電極１０と、第２外部電極４０ｂに接続された第２内部電極２０とが対向する領域は、全固体電池１００ａにおいて電池動作する領域である。当該電池動作する領域は、第１内部電極１０および第２内部電極２０に対する平面視において、第１内部電極１０と第２内部電極２０とが交差する領域であるため、交差部７０と称する。すなわち、交差部７０は、異なる極性の外部電極に接続されて隣接する内部電極同士が対向する領域である。

【００２７】

第１外部電極４０ａに接続された第１内部電極１０同士が、第２外部電極４０ｂに接続された第２内部電極２０を介さずに対向する領域を、非交差部８０ａと称する。また、第２外部電極４０ｂに接続された第２内部電極２０同士が、第１外部電極４０ａに接続された第１内部電極１０を介さずに対向する領域は、非交差部８０ｂと称する。非交差部８０ａ、８０ｂは、第１内部電極１０および第２内部電極２０に対する平面視において、第１内部電極１０と第２内部電極２０とが交差しない領域である。すなわち、非交差部８０ａ、８０ｂは、同じ外部電極に接続された内部電極が極性の異なる外部電極に接続された内部電極を介さずに対向する領域である。非交差部８０ａ、８０ｂは、電池動作しにくい領域である。

30

【００２８】

全固体電池１００ａにおいては、充放電に伴う活物質の体積膨張収縮が、クラックなどを引き起こし、長期サイクル安定性を低下させる要因となっている。特に、焼結型の酸化物系全固体電池では、この体積膨張収縮により、第１内部電極１０と固体電解質層３０との接点減少および第２内部電極２０と固体電解質層３０との接点減少が起きると、正常な電池動作ができなくなる。したがって、接点の減少を抑制することが全固体電池１００ａの長期信頼性および性能向上に求められる。

40

【００２９】

非交差部８０ａ、８０ｂが電池動作しにくいと、充電時の活物質の体積膨張収縮により、同一電極内の交差部７０と非交差部８０ａ、８０ｂとの間で体積のずれが生じ、境界部の部材同士の接点が減少し、正常な電池動作ができなくなる可能性がある。そこで、本実施

50

形態に係る全固体電池 100a は、非交差部 80a, 80b が電池動作しやすい構造を有している。すなわち、全固体電池 100a は、全固体電池 100a の全体の電池動作における非交差部 80a, 80b の電池動作割合が高い構造を有している。それにより、第 1 内部電極 10 と固体電解質層 30 との接点減少および第 2 内部電極 20 と固体電解質層 30 との接点減少を抑制することができる。

【0030】

まず、第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 が薄いと、全固体電池 100a 全体の容量密度が低くなるおそれがある。一方、第 1 内部電極 10 および第 2 内部電極 20 が厚いと、全固体電池 100a 全体の応答性が低下するおそれがある。次に、固体電解質層 30 が薄いと、ショートが発生するおそれがあり、全固体電池 100a 全体の信頼性が低下するおそれがある。一方、固体電解質層 30 が厚いと、全固体電池 100a 全体の応答性が低下するおそれがある。以上のことから、第 1 内部電極 10 の厚みに上限および下限を設けることが好ましく、第 2 内部電極 20 の厚みに上限および下限を設けることが好ましく、固体電解質層 30 の厚みに上限および下限を設けることが好ましい。

【0031】

図 3 (a) で例示するように、図 2 (b) で例示した交差部 70 における固体電解質層 30 の 1 層あたりの平均厚みを厚み SE とする。第 1 内部電極 10 の 1 層あたりの平均厚みを厚み EL1 とする。第 2 内部電極 20 の 1 層あたりの平均厚みを厚み EL2 とする。第 1 外部電極 40a と第 2 内部電極 20 の端部との距離方向において、図 2 (b) で例示した非交差部 80a の長さを長さ EM1 とする。第 2 外部電極 40b と第 1 内部電極 10 の端部との距離方向において、図 2 (b) で例示した非交差部 80b の長さを長さ EM2 とする。

【0032】

本実施形態においては、厚み SE は、1 μ m 以上である。厚み SE は、2 μ m 以上であることが好ましく、5 μ m 以上であることがより好ましい。また、厚み SE は、50 μ m 以下である。厚み SE は、30 μ m 以下であることが好ましく、20 μ m 以下であることがより好ましい。

【0033】

また、厚み EL1 は、200 μ m 以下である。厚み EL1 は、100 μ m 以下であることが好ましく、50 μ m 以下であることがより好ましい。また、厚み EL2 は、200 μ m 以下である。厚み EL2 は、100 μ m 以下であることが好ましく、50 μ m 以下であることがより好ましい。厚み EL1 は、1 μ m 以上である。厚み EL1 は、5 μ m 以上であることが好ましく、10 μ m 以上であることがより好ましい。また、厚み EL2 は、1 μ m 以上である。厚み EL2 は、5 μ m 以上であることが好ましく、10 μ m 以上であることがより好ましい。

【0034】

非交差部 80a, 80b が短いと、非交差部 80a, 80b の電池動作割合が高くなる。非交差部 80a, 80b における電極の任意の箇所と、対極端との平均距離が小さくなるからである。一方、非交差部 80a, 80b が短すぎると、内部電極と、極性の異なる外部電極との距離が短くなるため、ショートが発生するショート率が高くなるおそれがある。以上のことから、長さ EM1 および長さ EM2 に上限および下限を設けることが好ましい。本実施形態においては、長さ EM1 は、50 μ m 以上である。長さ EM1 は、100 μ m 以上であることが好ましく、150 μ m 以上であることがより好ましい。長さ EM1 は、800 μ m 以下である。長さ EM1 は、600 μ m 以下であることが好ましく、400 μ m 以下であることがより好ましい。

【0035】

次に、図 3 (b) で例示するように、 $a = SE + EL1 / 4 + EL2 / 4$ とする。 $c1 = EM1$ とする。 $c2 = EM2$ とする。長さ a および長さ c1 を直交する 2 辺とした場合の斜辺の長さを b1 とする。長さ a および長さ c2 を直交する 2 辺とした場合の斜辺の長さを b2 とする。

10

20

30

40

50

【0036】

b1/a が小さいと、第1内部電極10と第2内部電極20との距離に対して、第2内部電極20から、第1内部電極10のうち最も離れた箇所である第1外部電極40a近傍までの距離が短いことになる。この場合、非交差部80aの電池動作割合が高くなる。そこで、b1/aは小さいことが好ましい。b1/aはc1/aに略比例することから、本実施形態においてはc1/aを小さい値とする。本実施形態においては、c1/aは、20以下である。c1/aは、15以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

【0037】

一方、b1/aが小さすぎると、ショートのリスクが高まるおそれがある。そこで、b1/aに下限を設けることが好ましい。例えば、b1/aは、0.2以上であることが好ましく、0.77以上であることがより好ましく、2.14以上であることがさらに好ましい。

10

【0038】

b2/a が小さいと、第1内部電極10と第2内部電極20との距離に対して、第1内部電極10から、第2内部電極20のうち最も離れた箇所である、第2外部電極40b近傍までの距離が短いことになる。この場合、非交差部80bの電池動作割合が高くなる。そこで、b2/aは小さいことが好ましい。b2/aはc2/aに略比例することから、本実施形態においてはc2/aを小さい値とする。本実施形態においては、c2/aは、20以下である。c2/aは、15以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

20

【0039】

一方、b2/aが小さすぎると、ショートのリスクが高まるおそれがある。そこで、b2/aに下限を設けることが好ましい。例えば、b2/aは、0.2以上であることが好ましく、0.77以上であることがより好ましく、2.14以上であることがさらに好ましい。

【0040】

続いて、図2(a)で例示した全固体電池100aの製造方法について説明する。図4は、全固体電池100aの製造方法のフローを例示する図である。

【0041】

30

(固体電解質層用の原料粉末作製工程)

まず、上述の固体電解質層30を構成する固体電解質層用の原料粉末を作製する。例えば、原料、添加物などを混合し、固相合成法などを用いることで、固体電解質層用の原料粉末を作製することができる。得られた原料粉末を乾式粉碎することで、所望の平均粒径に調整することができる。例えば、5mmφのZrO₂ボールを用いた遊星ボールミルで、所望の平均粒径に調整する。

【0042】

(カバー層用の原料粉末作製工程)

まず、上述のカバー層50を構成するセラミックスの原料粉末を作製する。例えば、原料、添加物などを混合し、固相合成法などを用いることで、カバー層用の原料粉末を作製することができる。得られた原料粉末を乾式粉碎することで、所望の平均粒径に調整することができる。例えば、5mmφのZrO₂ボールを用いた遊星ボールミルで、所望の平均粒径に調整する。

40

【0043】

(内部電極用ペースト作製工程)

次に、上述の第1内部電極10および第2内部電極20の作製用の内部電極用ペーストを作製する。例えば、導電助剤、電極活物質、固体電解質材料、焼結助剤、バインダ、可塑剤などを水あるいは有機溶剤に均一分散させることで内部電極用ペーストを得ることができる。固体電解質材料として、上述した固体電解質ペーストを用いてもよい。導電助剤として、カーボン材料を用いる。導電助剤として、さらに金属を用いてもよい。導電助剤の

50

金属としては、Pd、Ni、Cu、Fe、これらを含む合金などが挙げられる。Pd、Ni、Cu、Fe、これらを含む合金や各種カーボン材料などをさらに用いてもよい。第1内部電極10と第2内部電極20とで組成が異なる場合には、それぞれの内部電極用ペーストを個別に作製すればよい。

【0044】

（外部電極用ペースト作製工程）

次に、上述の第1外部電極40aおよび第2外部電極40bの作製の外部電極用ペーストを作製する。例えば、導電性材料、ガラスフリット、バインダ、可塑剤などを水あるいは有機溶剤に均一分散させることで外部電極用ペーストを得ることができる。

【0045】

（固体電解質グリーンシート作製工程）

固体電解質層用の原料粉末を、結着材、分散剤、可塑剤などとともに、水性溶媒あるいは有機溶媒に均一分散させて、湿式粉碎を行うことで、所望の平均粒径を有する固体電解質スラリーを得る。このとき、ビーズミル、湿式ジェットミル、各種混練機、高圧ホモジナイザーなどを用いることができ、粒度分布の調整と分散とを同時に行うことができる観点からビーズミルを用いることが好ましい。得られた固体電解質スラリーにバインダを添加して固体電解質ペーストを得る。得られた固体電解質ペーストを塗工することで、固体電解質グリーンシート51を作製することができる。塗工方法は、特に限定されるものではなく、スロットダイ方式、リバースコート方式、グラビアコート方式、バーコート方式、ドクターブレード方式などを用いることができる。湿式粉碎後の粒度分布は、例えば、レーザ回折散乱法を用いたレーザ回折測定装置を用いて測定することができる。

【0046】

（積層工程）

図5(a)で例示するように、固体電解質グリーンシート51の一面に、内部電極用ペースト52を印刷する。なお、内部電極用ペースト52の厚みは、固体電解質グリーンシート51の厚み以上とする。固体電解質グリーンシート51上で内部電極用ペースト52が印刷されていない領域には、逆パターン53を印刷する。逆パターン53として、固体電解質グリーンシート51と同様のものを用いることができる。印刷後の複数の固体電解質グリーンシート51を、交互にずらして積層する。図5(b)で例示するように、積層方向の上下から、カバーシート54を圧着することで、積層体を得る。この場合、当該積層体において、2端面に交互に、内部電極用ペースト52が露出するように、略直方体形状の積層体を得る。カバーシート54は、固体電解質グリーンシート作製工程と同様の手法でカバー層用の原料粉末を塗工することで形成することができる。カバーシート54は、固体電解質グリーンシート51よりも厚く形成しておく。塗工時に厚くしてもよく、塗工したシートを複数枚重ねることで厚くしてもよい。

【0047】

次に、2端面のそれぞれに、ディップ法等で外部電極用ペースト55を塗布して乾燥させる。これにより、全固体電池100aを形成するための成型体が得られる。

【0048】

（焼成工程）

次に、得られた積層体を焼成する。焼成の条件は酸化性雰囲気下あるいは非酸化性雰囲気下で、最高温度を好ましくは400℃～1000℃、より好ましくは500℃～900℃などとするのが特に限定なく挙げられる。最高温度に達するまでにバインダを十分に除去するために酸化性雰囲気において最高温度より低い温度で保持する工程を設けてもよい。プロセスコストを低減するためにはできるだけ低温で焼成することが望ましい。焼成後に、再酸化処理を施してもよい。以上の工程により、全固体電池100aが生成される。

【0049】

（第2実施形態）

図6(a)および図6(b)は、第2実施形態に係る全固体電池100bを例示する図である。図6(a)および図6(b)で例示するように、全固体電池100bが全固体電池

10

20

30

40

50

100aと異なる点は、第1内部電極10の代わりに第1内部電極10bが備わり、第2内部電極20の代わりに第2内部電極20bが備わっている点である。図6(a)で例示するように、第1内部電極10bは、2層の第1内部電極層11によって1層の第1集電体層12が挟まれた構造を有する。第2内部電極20bは、2層の第2内部電極層21によって1層の第2集電体層22が挟まれた構造を有する。第1内部電極層11は、第1内部電極10と同様の材料からなる。第2内部電極層21は、第2内部電極20と同様の材料からなる。第1集電体層12および第2集電体層22は、導電性材料を主成分とする。例えば、第1集電体層12および第2集電体層22の導電性材料として、金属、カーボンなどを用いることができる。第1集電体層12を第1外部電極40aに接続し、第2集電体層22を第2外部電極40bに接続することで、集電効率が向上する。

10

【0050】

図7(a)は、全固体電池100bにおける各厚みの定義を例示する図である。図7(a)で例示するように、全固体電池100bにおいては、厚みSEは、図6(b)で例示した交差部70における固体電解質層30の1層あたりの平均厚みと定義することができる。厚みEL1の2分の1は、第1内部電極層11の1層あたりの平均厚みと定義することができる。したがって、厚みEL2の2分の1は、第2内部電極層21の1層あたりの平均厚みと定義することができる。このように定義することで、第1内部電極10bにおいて第1集電体層12を除いた部分の平均厚みがEL1と定義される。また、第2内部電極20bにおいて第2集電体層22を除いた部分の平均厚みがEL2と定義される。

20

【0051】

次に、図7(b)で例示するように、 $a = SE + EL1 / 4 + EL2 / 4$ と定義することができる。c1 = EM1とし、c2 = EM2とすると、長さaおよび長さc1を直交する2辺とした場合の斜辺の長さをb1と定義することができ、長さaおよび長さc2を直交する2辺とした場合の斜辺の長さをb2と定義することができる。

【0052】

なお、第1実施形態において説明した製造工程において、内部電極用ペーストと、導電性材料を含む集電体用ペーストと、内部電極用ペーストとを順に積層して焼成することで、全固体電池100bの第1内部電極10bおよび第2内部電極20bを形成することができる。

30

【実施例】

【0053】

以下、第1実施形態に従って全固体電池を作製し、特性について調べた。

【0054】

（実施例1）

所定の粒子径を有するリン酸塩系固体電解質に焼結助剤を添加し、分散媒中で分散させて固体電解質スラリーを作製した。得られた固体電解質スラリーにバインダを添加することで、固体電解質ペーストを作製した。固体電解質ペーストを塗工することで、グリーンシートを作製した。

【0055】

電極活物質および固体電解質材料を湿式ビーズミル等で高分散化し、セラミックス粒子のみからなるセラミックスペーストを作製した。次に、セラミックスペーストと導電性材料とをよく混合し、内部電極用ペーストを作製した。

40

【0056】

固体電解質グリーンシート上に、所定のパターンのスクリーンを用いて、内部電極用ペーストを印刷した。印刷後のシートを、左右に電極が引き出されるようにずらして100枚重ねた。

【0057】

所定の粒子径を有するリン酸塩系固体電解質に焼結助剤を添加し、分散媒中で分散させて固体電解質スラリーを作製した。得られた固体電解質スラリーにバインダを添加することで、カバーシート用ペーストを作製した。カバーシート用ペーストを塗工することで、カバー

50

シートを作製した。

【0058】

固体電解質グリーンシートを重ねたものをカバー層として上下に貼り付け、熱加圧プレスにより圧着し、ダイサーにて積層体を所定のサイズにカットした。それにより、略直方体形状の積層体を得た。当該積層体において、内部電極用ペーストが露出する2端面のそれぞれに、ディップ法等で、外部電極用ペーストを塗布して乾燥させた。その後、300℃以上500℃以下で熱処理して脱脂し、900℃以下で熱処理して焼結させ焼結体を作製した。

【0059】

厚みEL1および厚みEL2は、20μmであった。厚みSEは、20μmであった。長さEM1および長さEM2は、200μmであった。c1/aおよびc2/aは、5であった。

10

【0060】

(実施例2)

実施例2では、厚みEL1および厚みEL2が10μmであり、厚みSEが10μmであり、長さEM1および長さEM2が200μmであり、c1/aおよびc2/aが10であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

【0061】

(実施例3)

実施例3では、厚みEL1および厚みEL2が5μmであり、厚みSEが5μmであり、長さEM1および長さEM2が200μmであり、c1/aおよびc2/aが20であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

20

【0062】

(実施例4)

実施例4では、厚みEL1および厚みEL2が20μmであり、厚みSEが40μmであり、長さEM1および長さEM2が200μmであり、c1/aおよびc2/aが3.3であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

【0063】

(実施例5)

実施例5では、厚みEL1および厚みEL2が180μmであり、厚みSEが20μmであり、長さEM1および長さEM2が200μmであり、c1/aおよびc2/aが1であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

30

【0064】

(実施例6)

実施例6では、厚みEL1および厚みEL2が20μmであり、厚みSEが20μmであり、長さEM1および長さEM2が60μmであり、c1/aおよびc2/aが1.5であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

【0065】

(実施例7)

実施例7では、厚みEL1および厚みEL2が20μmであり、厚みSEが20μmであり、長さEM1および長さEM2が700μmであり、c1/aおよびc2/aが17.5であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

40

【0066】

(比較例1)

比較例1では、厚みEL1および厚みEL2が2μmであり、厚みSEが2μmであり、長さEM1および長さEM2が200μmであり、c1/aおよびc2/aが50であった。その他の条件は、実施例1と同様とした。

【0067】

(比較例2)

比較例2では、厚みEL1および厚みEL2が2μmであり、厚みSEが0.5μmであ

50

り、長さ $EM1$ および長さ $EM2$ が $200\ \mu m$ であり、 $c1/a$ および $c2/a$ が 80 であった。その他の条件は、実施例 1 と同様とした。

【0068】

(比較例 3)

比較例 3 では、厚み $EL1$ および厚み $EL2$ が $20\ \mu m$ であり、厚み SE が $60\ \mu m$ であり、長さ $EM1$ および長さ $EM2$ が $200\ \mu m$ であり、 $c1/a$ および $c2/a$ が 2.5 であった。その他の条件は、実施例 1 と同様とした。

【0069】

(比較例 4)

比較例 4 では、厚み $EL1$ および厚み $EL2$ が $230\ \mu m$ であり、厚み SE が $20\ \mu m$ であり、長さ $EM1$ および長さ $EM2$ が $200\ \mu m$ であり、 $c1/a$ および $c2/a$ が 0.8 であった。その他の条件は、実施例 1 と同様とした。

10

【0070】

(比較例 5)

比較例 5 では、厚み $EL1$ および厚み $EL2$ が $20\ \mu m$ であり、厚み SE が $20\ \mu m$ であり、長さ $EM1$ および長さ $EM2$ が $40\ \mu m$ であり、 $c1/a$ および $c2/a$ が 1 であった。その他の条件は、実施例 1 と同様とした。

【0071】

(比較例 6)

比較例 6 では、厚み $EL1$ および厚み $EL2$ が $20\ \mu m$ であり、厚み SE が $20\ \mu m$ であり、長さ $EM1$ および長さ $EM2$ が $900\ \mu m$ であり、 $c1/a$ および $c2/a$ が 22.5 であった。その他の条件は、実施例 1 と同様とした。

20

【0072】

(ショート試験)

実施例 1～7 および比較例 1～6 のそれぞれについてショート試験を行なった。ショート試験においては、DC 電圧印加試験を行なった。具体的には $0.5\ V$ の DC 電圧を印加し続け、1 時間後の電流値が放電容量に対して規定されるクレートで $0.01\ C$ 以下であれば合格「○」と判定し、 $0.01\ C$ を超えれば不合格「×」と判定した。

【0073】

(応答性試験)

実施例 1～7 および比較例 1～6 のそれぞれについて応答性試験を行なった。応答性試験においては、レート特性評価を行なった。具体的には $0.2\ C$ での充放電と $1\ C$ での充放電を行い、放電容量比 ($1\ C / 0.2\ C$) が $50\ %$ 以上であれば合格「○」と判定し、 $50\ %$ 未満であれば不合格「×」と判定した。

30

【0074】

(非交差部の動作割合)

実施例 1～7 および比較例 1～6 のそれぞれについて、非交差部の電池動作割合について調べた。具体的には、ケルビンプローブフォース顕微鏡による表面電位分布測定を行なった。充電前後で交差部と同様の電位変化が認められた場合は合格「○」と判定し、交差部よりも少ないが電位変化が認められた場合は良好「△」と判定し、電位変化が認められない場合は不合格「×」と判定した。

40

【0075】

(総合判定)

ショート試験、応答性試験、および非交差部の動作割合で、1 つも不合格がなければ合格「○」と判定し、1 つでも不合格があれば不合格「×」と判定した。

【0076】

ショート試験、応答性試験、非交差部の動作割合、および総合判定の結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、実施例 1～7 では、いずれも総合判定が合格「○」と判定された。これは、 $1\ \mu m \leq SE \leq 50\ \mu m$ 、 $1 \leq EL1 \leq 200\ \mu m$ 、 $50\ \mu m \leq EM1 \leq 800\ \mu m$ および $c1/a \leq 20$ の条件、または $1\ \mu m \leq SE \leq 50\ \mu m$ 、 $1 \leq EL2 \leq 200\ \mu m$

50

m、 $50\mu\text{m} \leq \text{EM}2 \leq 800\mu\text{m}$ および $c2/a \leq 20$ の条件が成立したからであると考えられる。

【0077】

一方、比較例1では、非交差部の動作割合が不合格と判定された。これは、 $c1/a \leq 20$ の条件、または $c2/a \leq 20$ の条件の条件が成立しなかったからであると考えられる。比較例2では、ショート試験で不合格と判定された。これは、 $1\mu\text{m} \leq \text{SE}$ の条件が成立しなかったからであると考えられる。比較例3では、応答性試験が不合格と判定された。これは、 $\text{SE} \leq 50\mu\text{m}$ の条件が成立しなかったからであると考えられる。比較例4では、応答性試験が不合格と判定された。これは、 $\text{EL}1 \leq 200\mu\text{m}$ または $\text{EL}2 \leq 200\mu\text{m}$ の条件が成立しなかったからであると考えられる。比較例5では、ショート試験が不合格と判定された。これは、 $50\mu\text{m} \leq \text{EM}1$ または $50\mu\text{m} \leq \text{EM}2$ の条件が成立しなかったからであると考えられる。比較例6では、非交差部の動作割合が不合格と判定された。これは、 $c1/a \leq 20$ の条件もしくは $c2/a \leq 20$ の条件の条件が成立しなかったからか、または、 $50\mu\text{m} \leq \text{EM}1 \leq 800\mu\text{m}$ の条件もしくは $50\mu\text{m} \leq \text{EM}2 \leq 800\mu\text{m}$ の条件が成立しなかったからであると考えられる。

10

【0078】

なお、実施例3，7よりも、実施例1，2，4～6では、非交差部の動作割合の結果が良好となった。これは、 $c1/a$ および $c2/a$ のいずれかが15以下となったからであると考えられる。

20

【表1】

	EL1 EL2 (μm)	SE (μm)	EM1 EM2 (μm)	$c1/a$ $c2/a$	ショート	応答性	非交差部の 動作割合	判定
実施例1	20	20	200	5	○	○	○	○
実施例2	10	10	200	10	○	○	○	○
実施例3	5	5	200	20	○	○	△	○
実施例4	20	40	200	3.3	○	○	○	○
実施例5	180	20	200	1	○	○	○	○
実施例6	20	20	60	1.5	○	○	○	○
実施例7	20	20	700	17.5	○	○	△	○
比較例1	2	2	200	50	○	○	×	×
比較例2	2	0.5	200	80	×	—	—	×
比較例3	20	60	200	2.5	○	×	×	×
比較例4	230	20	200	0.8	○	×	○	×
比較例5	20	20	40	1	×	—	—	×
比較例6	20	20	900	22.5	○	○	×	×

30

40

【0079】

以上、本発明の実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【符号の説明】

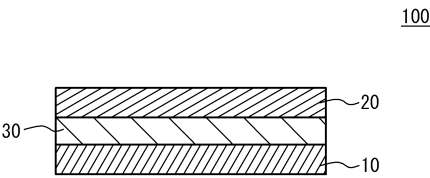
【0080】

50

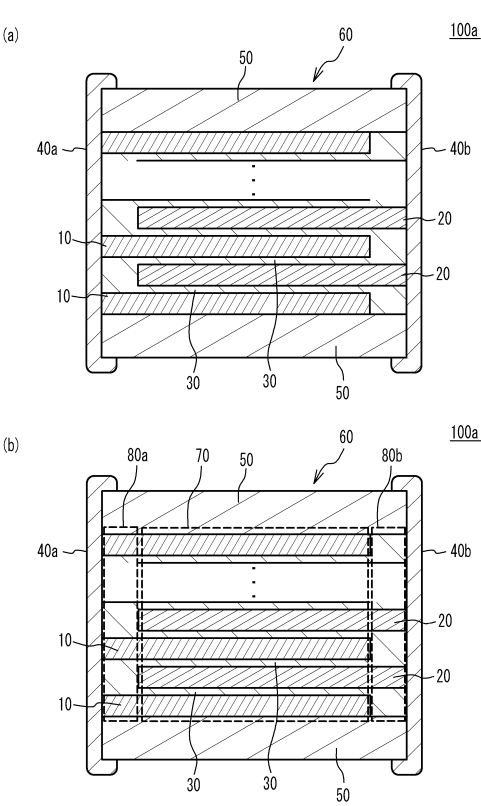
- 1 0 , 1 0 b 第 1 内部電極
- 1 1 第 1 内部電極層
- 1 2 第 1 集電体層
- 2 0 , 2 0 b 第 2 内部電極
- 2 1 第 2 内部電極層
- 2 2 第 2 集電体層
- 3 0 固体電解質層
- 4 0 a 第 1 外部電極
- 4 0 b 第 2 外部電極
- 5 0 カバー層
- 5 1 固体電解質グリーンシート
- 5 2 内部電極用ペースト
- 5 3 逆パターン
- 5 4 カバーシート
- 5 5 外部電極用ペースト
- 6 0 積層チップ
- 1 0 0 , 1 0 0 a , 1 0 0 b 全固体電池

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

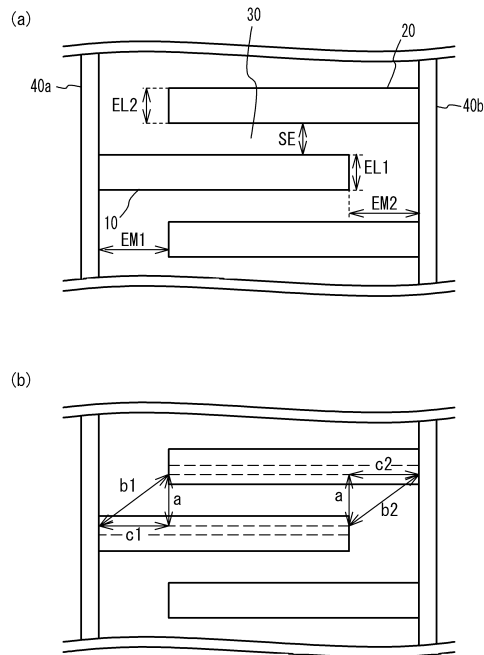
20

30

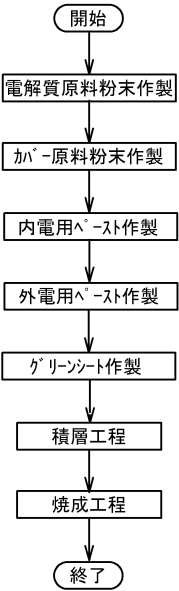
40

50

【図 3】



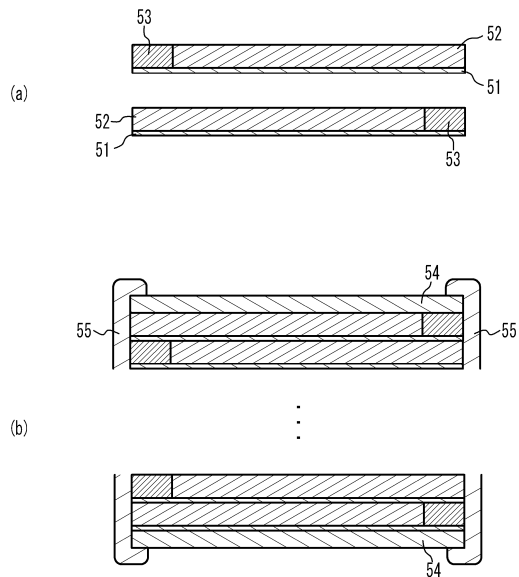
【図 4】



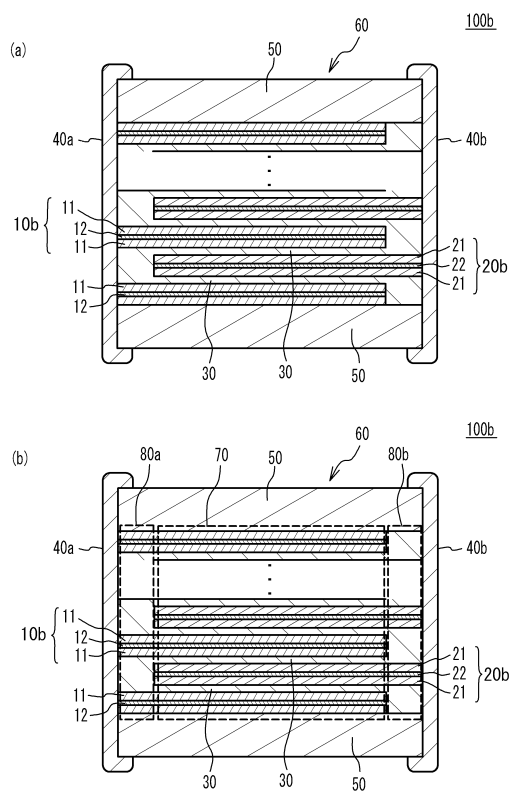
10

20

【図 5】



【図 6】

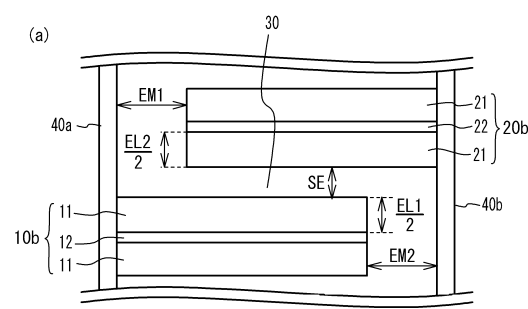


30

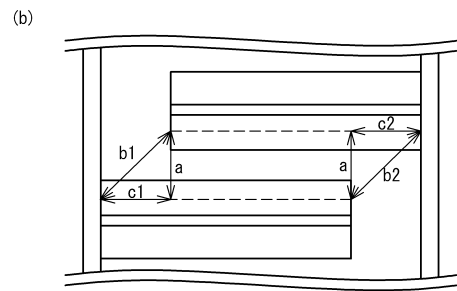
40

50

【 図 7 】



10



20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム (参考)

DA08 LA02D LA21D
5H050 AA07 AA15 BA15 BA16 BA17 CA01 CB01 CB02 CB03 CB07
DA20 EA01 HA04 HA12