

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-218686

(P2010-218686A)

(43) 公開日 平成22年9月30日(2010.9.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/04 (2006.01)	H O 1 M 4/04 1 O 1 Z	5 H O 2 4
H O 1 M 4/02 (2006.01)	H O 1 M 4/02 Z	5 H O 2 8
H O 1 M 4/1391 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 9	5 H O 2 9
H O 1 M 4/131 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 2	5 H O 5 0
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58 1 O 1	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-46916 (P2009-46916)
 (22) 出願日 平成21年2月27日 (2009.2.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-57754 (P2008-57754)
 (32) 優先日 平成20年3月7日 (2008.3.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-34382 (P2009-34382)
 (32) 優先日 平成21年2月17日 (2009.2.17)
 (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

(71) 出願人 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
 (71) 出願人 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
 (74) 代理人 100077665
 弁理士 千葉 剛宏
 (74) 代理人 100116676
 弁理士 宮寺 利幸
 (74) 代理人 100142066
 弁理士 鹿島 直樹
 (74) 代理人 100149261
 弁理士 大内 秀治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極活物質充填方法及び全固体電池の製造方法

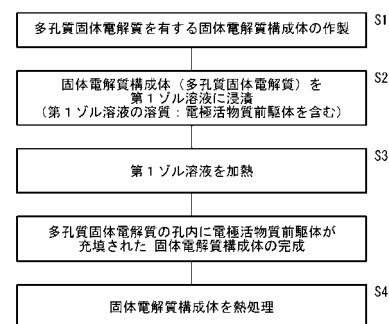
(57) 【要約】

【課題】多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体を大量に、しかも、1回の処理で効率よく充填できるようにする。

【解決手段】多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体を作製する(ステップS1)。その後、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の前駆体を溶質とする第1ゾル溶液の中に浸漬する(ステップS2)。その後、多孔質固体電解質が浸漬された第1ゾル溶液を加熱する。この加熱処理で第1ゾル溶液の溶媒を乾燥させることによって、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体が高濃度で(大量に)充填されることになる。

【選択図】図1

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填方法において、
前記多孔質固体電解質を、少なくとも前記電極活物質の前駆体を溶質とする前駆体溶液に浸漬する浸漬工程と、

前記多孔質固体電解質が浸漬された前記前駆体溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の電極活物質充填方法において、

前記加熱工程の後に、

10

前記多孔質固体電解質の孔内に充填された前記電極活物質の前駆体を熱処理することによって、前記電極活物質の前駆体を、前記電極活物質にする熱処理工程を有することを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の電極活物質充填方法において、

前記浸漬工程の前に、前処理工程を有し、

前記前処理工程は、前記多孔質固体電解質を、少なくとも界面活性剤を溶質とする前処理溶液に浸漬する工程を有することを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の電極活物質充填方法において、

20

前記前処理溶液に含まれる溶媒の成分は、前記前駆体溶液の溶媒と同じであることを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 5】

請求項 1 記載の電極活物質充填方法において、

前記浸漬工程は、前記多孔質固体電解質を、真空脱気した後、前記前駆体溶液に浸漬することを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電極活物質充填方法において、

前記多孔質固体電解質は、酸化物もしくはリン酸化合物であることを特徴とする電極活物質充填方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電極活物質充填方法において、

前記多孔質固体電解質は、



[但し、 x は $0 < x < 2/3$ である。]

又は



[但し、 x は $0 < x < 1$ であり、 M は Ge 、 Ti 、 Zr など 4 価の金属からなる]

又は

リチウム (Li) とランタン (La) とジルコニウム (Zr) と酸素 (O) からなる
ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有し、アルミニウム (Al) を含有する
セラミック材料

40

であることを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電極活物質充填方法において、

前記電極活物質が、酸化物もしくはリン酸化合物であることを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電極活物質充填方法において、

前記電極活物質が

50

リチウムマンガン複合酸化物

又は、

リチウムコバルト複合酸化物

又は

$LVP : Li_m V_2 (PO_4)_3$

[但し、 $1 \leq m \leq 5$ である。]

であることを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 10】

多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填方法において、

前記多孔質固体電解質を、少なくとも前記電極活物質の微粒子を溶質とする電極活物質溶液に浸漬する浸漬工程と、

前記多孔質固体電解質が浸漬された前記電極活物質溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする電極活物質充填方法。

【請求項 11】

多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填工程を少なくとも有する全固体電池の製造方法において、

前記電極活物質充填工程は、

前記多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の前駆体を溶質とする前駆体溶液に浸漬する浸漬工程と、

前記多孔質固体電解質が浸漬された前記前駆体溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする全固体電池の製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 記載の全固体電池の製造方法において、

前記加熱工程の後に、

前記多孔質固体電解質の孔内に充填された前記電極活物質の前駆体を熱処理することによって、前記電極活物質の前駆体を、前記電極活物質にする熱処理工程を有することを特徴とする全固体電池の製造方法。

【請求項 13】

多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填工程を少なくとも有する全固体電池の製造方法において、

前記電極活物質充填工程は、

前記多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の微粒子を溶質とする電極活物質溶液に浸漬する浸漬工程と、

前記多孔質固体電解質が浸漬された前記電極活物質溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする全固体電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体電池の構成部材である多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填方法及び全固体電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ及び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）が従来用いられている。

【0003】

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、爆発等の問題を生ずるおそれがある。

【0004】

10

20

30

40

50

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り形成されることから、発火や漏液の心配がない上、また、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 及び 2 参照）。

【 0 0 0 5 】

このような全固体電池は、上述したように、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、さらには電極と電解質との接続界面における電荷移動抵抗の低減が大きな課題となってきた。

【 0 0 0 6 】

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。

【 0 0 0 7 】

一方で、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もさらに小さくなることが一般的である。

【 0 0 0 8 】

固体電解質と電極活物質の接触する面積を大きくして固体電解質と電極活物質との電荷移動抵抗を小さくするために、全固体リチウム二次電池として、例えば多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填した複合電極を用いた電池が開示されている（例えば特許文献 3 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 3 1 1 7 1 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 6 3 9 5 8 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 2 6 0 8 8 7 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、特許文献 3 には、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する具体的な手法について何ら記載がなく、多孔質固体電解質の孔内に、より多くの電極活物質を充填するために、どのような手法がよいのか、知られていないのが現状である。

【 0 0 1 1 】

本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を大量に、しかも、1 回の処理で効率よく充填することができる電極活物質充填方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の目的は、多孔質固体電解質の孔内に大量の電極活物質が充填され、固体電解質と電極活物質との電荷移動抵抗が小さい全固体電池を効率よく製造することができる全固体電池の製造方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

第 1 の本発明に係る電極活物質充填方法は、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填方法において、前記多孔質固体電解質を、少なくとも前記電極活物質の前駆体を溶質とする前駆体溶液に浸漬する浸漬工程と、前記多孔質固体電解質が浸漬された前記前駆体溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

そして、第 1 の本発明において、前記加熱工程の後に、前記多孔質固体電解質の孔内に充填された前記電極活物質の前駆体を熱処理することによって、前記電極活物質の前駆体を、前記電極活物質にする熱処理工程を有する。

【 0 0 1 5 】

また、第 1 の本発明において、前記浸漬工程の前に、前処理工程を有し、前記前処理工程は、前記多孔質固体電解質を、少なくとも界面活性剤を溶質とする前処理溶液に浸漬する工程を有するようにしてもよい。前記前処理溶液に含まれる溶媒の成分は、前記前駆体溶液の溶媒と同じであることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、第 1 の本発明において、前記浸漬工程は、前記多孔質固体電解質を、真空脱気した後、前記前駆体溶液に浸漬するようにしてもよい。

【 0 0 1 7 】

また、第 1 の本発明において、前記多孔質固体電解質は、酸化物もしくはリン酸化合物であってもよい。

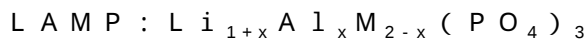
【 0 0 1 8 】

また、第 1 の本発明において、前記多孔質固体電解質は特に限定されないが、



[但し、 x は $0 \leq x \leq 2/3$ である。]

又は



[但し、 x は $0 \leq x \leq 1$ であり、 M は Ge 、 Ti 、 Zr など 4 価の金属からなる]

又は

リチウム (Li) とランタン (La) とジルコニウム (Zr) と酸素 (O) からなるガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有し、アルミニウム (Al) を含有するセラミック材料

であってもよい。

【 0 0 1 9 】

また、第 1 の本発明において、前記電極活物質が、酸化物もしくはリン酸化合物であってもよい。

【 0 0 2 0 】

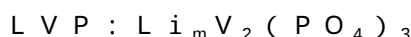
また、第 1 の本発明において、前記電極活物質は特に限定されないが、

リチウムマンガン複合酸化物

又は

リチウムコバルト複合酸化物

又は、



[但し、 $1 \leq m \leq 5$ である。]

であってもよい。リチウムマンガン複合酸化物としては、 Li と Mn を主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム (例えば $LiMn_2O_4$) 等が挙げられ、リチウムコバルト複合酸化物としては、 $LiCoO_2$ 等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

次に、第 2 の本発明に係る電極活物質充填方法は、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填方法において、前記多孔質固体電解質を、少なくとも前記電極活物質の微粒子を溶質とする電極活物質溶液に浸漬する浸漬工程と、前記多孔質固体電

10

20

30

40

50

解質が浸漬された前記電極活物質溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする。

【0022】

次に、第3の本発明に係る全固体電池の製造方法は、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填工程を少なくとも有する全固体電池の製造方法において、前記電極活物質充填工程は、前記多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の前駆体を溶質とする前駆体溶液に浸漬する浸漬工程と、前記多孔質固体電解質が浸漬された前記前駆体溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする。

【0023】

そして、第3の本発明において、前記加熱工程の後に、前記多孔質固体電解質の孔内に充填された前記電極活物質の前駆体を熱処理することによって、前記電極活物質の前駆体を、前記電極活物質にする熱処理工程を有することが好ましい。

10

【0024】

次に、第4の本発明に係る全固体電池の製造方法は、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を充填する電極活物質充填工程を少なくとも有する全固体電池の製造方法において、前記電極活物質充填工程は、前記多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の微粒子を溶質とする電極活物質溶液に浸漬する浸漬工程と、前記多孔質固体電解質が浸漬された前記電極活物質溶液を加熱する加熱工程とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0025】

以上説明したように、本発明に係る電極活物質充填方法によれば、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を大量に、しかも、1回の処理で効率よく充填することができる。

20

【0026】

また、本発明に係る全固体電池の製造方法によれば、多孔質固体電解質の孔内に大量の電極活物質が充填され、固体電解質と電極活物質との電荷移動抵抗が小さい全固体電池を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本実施の形態に係る電極活物質充填方法を示す工程ブロック図である。

【図2】多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体の作製方法を示す工程ブロック図である。

30

【図3】第1の変形例を示す工程ブロック図である。

【図4】第2の変形例を示す工程ブロック図である。

【図5】本実施の形態に係る電極活物質充填方法を示す工程ブロック図である。

【図6】LVP前駆体を充填する前の多孔質固体電解質ペレットのSEM写真を示す図である。

【図7】LVP前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（実施例1）のSEM写真を示す図である。

【図8】LVP前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（比較例1）のSEM写真を示す図である。

【図9】LiMn₂O₄前駆体を充填する前の多孔質固体電解質ペレットのSEM写真を示す図である。

40

【図10】LiMn₂O₄前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（実施例2）のSEM写真を示す図である。

【図11】LiMn₂O₄前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（比較例2）のSEM写真を示す図である。

【図12】LiCoO₂前駆体を充填する前の多孔質固体電解質ペレットのSEM写真を示す図である。

【図13】LiCoO₂前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（実施例3）のSEM写真を示す図である。

【図14】LiCoO₂前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（比較例3）の

50

S E M 写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明に係る電極活物質充填方法及び全固体電池の製造方法の実施の形態例を図1～図14を参照しながら説明する。

【0029】

先ず、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質の前駆体（電極活物質前駆体ともいう）を充填する方法として、特願2006-308146号において1つの提案がなされた。

【0030】

この提案の方法は、ゾル状の電極活物質前駆体を多孔質固体電解質の多孔層表面に滴下、又はディッピングする方法であって、特に、ゾル状の電極活物質前駆体を滴下した後、電極活物質前駆体を多孔層の孔内に真空含浸する、もしくは真空下で電極活物質前駆体を滴下して電極活物質前駆体を多孔層の孔内に含浸することが提案されている。

【0031】

しかしながら、この提案に係る方法では、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を大量に、且つ、効率よく充填することは難しい。電極活物質の前駆体溶液は溶液中の電極活物質前駆体の濃度が低いために、1回の処理で多孔質固体電解質の孔内に溶液を完全に充填することができたとしても、実際に電極活物質前駆体として残留する成分は僅かである。

【0032】

また、電極活物質の前駆体溶液は、乾燥すると、固形分が析出する。多孔質固体電解質の多孔層表面部に前駆体溶液を滴下し、真空含浸する際、溶液中の溶媒の揮発が激しく、電解質の一部が多孔層表面部に析出し、多孔層の開口を塞ぐ現象が見られる。従って、多孔質固体電解質の孔内に繰り返し滴下し、真空含浸しても、溶液は孔内に含浸されず、多孔層表面部にて乾燥し、析出してしまうため、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体を大量に、且つ、効率よく充填することは難しい。

【0033】

そこで、本発明者らは、多孔質固体電解質の孔内により多くの電極活物質を充填する方法として以下の充填方法を見い出した。

【0034】

最初に、第1の実施の形態に係る電極活物質充填方法について図1～図4を参照しながら説明する。

【0035】

先ず、図1のステップS1において、多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体を作製する。多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体の作製方法としては、固体電解質の結晶粉末を含むペーストをスクリーン印刷して作製する方法や多孔質固体電解質をポリスチレン粒子を用いたコロイド結晶鑄型法等、様々な方法があるが、代表的に1つの手法を以下に説明する。本発明はこの手法に限定されるものではない。

【0036】

先ず、図2のステップS101において、例えばLAMP： $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ [但し、 x は0 < x < 1であり、MはGe、Ti、Zrなど4価の金属からなる]の結晶粉末を調製する。

【0037】

その後、図2のステップS102において、LAMP結晶粉末を金型プレス成形によって圧粉ペレットに成形し、この圧粉ペレットを焼成して、LAMPの固体電解質焼成体を得る。

【0038】

続いて、図2のステップS103において、LAMP結晶粉末を用いてスクリーン印刷用ペーストを調製する。多孔層に形成する細孔の設計に合わせて、LAMP結晶粉末に、バインダ成分、有機溶剤、造孔剤を混合してスクリーン印刷用ペーストを調製する。

【0039】

10

20

30

40

50

その後、図2のステップS104において、得られたスクリーン印刷用ペーストを、固体電解質焼成体の表面にスクリーン印刷により塗工する。

【0040】

その後、図2のステップS105において、スクリーン印刷用ペーストが塗工された固体電解質焼成体を熱処理して、固体電解質構成体を得る。このとき、固体電解質構成体のうち、固体電解質焼成体に対応する部分が緻密固体電解質となり、ペーストに対応する部分が多孔層、すなわち、多孔質固体電解質となる。

【0041】

上述の例では、固体電解質材料として、特に限定されず今回はLAMPを用いたが、その他、LLT： $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ [但し、 x は $0 < x < 2/3$ である。]又はリチウム(Li)とランタン(La)とジルコニウム(Zr)と酸素(O)からなるガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有し、アルミニウム(Al)を含有するセラミック材料を用いてもよい。

【0042】

そして、図1のステップS2において、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の前駆体を溶質とするゾル溶液(以下、第1ゾル溶液と記す)の中に浸漬する。電極活物質材料としては、特に限定されないが、LVP： $\text{Li}_m\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [但し、 m は $1 < m < 5$ である。]などを用いることができる。具体的には、ビーカー等の容器に入れられた第1ゾル溶液中に、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を浸漬する。

【0043】

その後、図1のステップS3において、多孔質固体電解質が浸漬された第1ゾル溶液を加熱する。例えば大気中で、温度 $60 \sim 200$ ($^{\circ}\text{C}$)、時間 $12 \sim 24$ (時間)の加熱処理を行う。この加熱処理によって、第1ゾル溶液中の溶媒は揮発し、電極活物質前駆体の濃度が上昇する。第1ゾル溶液中では、第1ゾル溶液全体にてその化学ポテンシャルが一定に保たれるため、第1ゾル溶液中の電極活物質前駆体の濃度は一定になろうとする。また、溶媒蒸発により溶液中にて対流が起こるため、更に第1ゾル溶液中の電極活物質前駆体の濃度は一定になろうとする。しかも、溶媒の揮発によって、その濃度は上昇することになる。従って、多孔質固体電解質の孔内の電極活物質前駆体の濃度も上昇し、第1ゾル溶液の溶媒を乾燥させることによって、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体を高濃度で(大量に)、且つ、1回の処理(浸漬→加熱の1サイクル)で効率よく充填することができる。

【0044】

なお、ステップS3での加熱処理が終了した段階で、固体電解質構成体を取り出し、表面を軽く拭いて余分なゾルを取り除く。これによって、多孔質固体電解質の孔内に高濃度の電極活物質前駆体が充填された固体電解質構成体を得ることができる。

【0045】

ここで、2つの変形例について図3及び図4を参照しながら説明する。

【0046】

第1の変形例に係る電極活物質充填方法は、先ず、図3のステップS201において、多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体を作製する。その後、図3のステップS202において、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を、少なくとも界面活性剤を溶質とする前処理溶液に浸漬する(前処理)。例えば $1 \sim 4$ 時間ほど浸漬する。

【0047】

固体電解質構成体を前処理溶液から取り出した後、図3のステップS203～ステップS204において、図1のステップS2～ステップS3と同様に、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を、第1ゾル溶液の中に浸漬し(ステップS203)、その後、多孔質固体電解質が浸漬された第1ゾル溶液を加熱する(ステップS204)。加熱処理が終了した後、固体電解質構成体を取り出して表面を軽く拭いて、余分なゾルを取り除く。これにより、多孔質固体電解質の孔内に高濃度の電極活物質前駆体が充填された固体

10

20

30

40

50

電解質構成体を得ることができる。

【0048】

この第1の変形例では、ステップS202において前処理を行うようにしているため、多孔質固体電解質の孔内に第1ゾル溶液を満遍なく入れることが可能となる。すなわち、第1ゾル溶液の溶媒が水のように表面張力が大きい場合、第1ゾル溶液は多孔質固体電解質の孔内に容易には入らない。そこで、前もって、多孔質固体電解質を、少なくとも界面活性剤を溶質とする前処理溶液に浸漬しておくことで、前処理溶液は表面張力が小さいため、多孔質固体電解質の孔内に容易に入り込むことになる。その後、多孔質固体電解質は、前処理溶液から取り出されて、第1ゾル溶液に浸漬されるが、多孔質固体電解質の孔内には予め前処理溶液が入り込んでいることから、孔内に電極活物質前駆体が容易に拡散することになる。つまり、第1ゾル溶液の溶媒が水のように表面張力が大きくても、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体を容易に入り込ませることができる。

10

【0049】

前処理溶液の溶媒が、第1ゾル溶液の溶媒と同じ成分であれば、多孔質固体電解質を第1ゾル溶液に浸漬した際に、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体を効率よく拡散させることができる。

【0050】

また、界面活性剤としては、特に限定されないが、エタノール等の陽イオン性界面活性剤や、ドデシル硫酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤を用いることができる。

20

【0051】

次に、第2の変形例に係る電極活物質充填方法は、先ず、図4のステップS301において、多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体を作製する。その後、図4のステップS302において、多孔質固体電解質を真空に引いて、多孔質固体電解質の孔内の空気を除去する。その後、ステップS303において、固体電解質の少なくとも多孔質固体電解質を、第1ゾル溶液の中に浸漬する。予め真空脱気をすることによって、第1ゾル溶液の溶媒が、例えば水のように表面張力が大きくても、多孔質固体電解質の孔内に第1ゾル溶液を容易に入り込ませることができる。その後、図4のステップS304において、図1のステップS3と同様に、多孔質固体電解質が浸漬された第1ゾル溶液を加熱する。加熱処理が終了した後、固体電解質構成体を取り出して表面を軽く拭いて、余分なゾルを取り除く。これにより、多孔質固体電解質の孔内に高濃度の電極活物質前駆体が充填された固体電解質構成体を得ることができる。

30

【0052】

なお、上述した第1変形例に係る前処理や第2の変形例に係る真空引きは、第1ゾル溶液の溶媒が有機溶剤のように表面張力が低い場合、行わなくてもよい。

【0053】

そして、上述した本実施の形態の加熱工程（図1のステップS3）、あるいは第1の変形例の加熱工程（図3のステップS204）、あるいは第2の変形例の加熱工程（図4のステップS304）を経て電極活物質前駆体の充填を終えた段階で、図1のステップS4において、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質前駆体が充填された固体電解質構成体に対して、例えば不活性雰囲気中、温度600（℃）、時間2（時間）の熱処理を行って、多孔質固体電解質の孔内に充填されている電極活物質前駆体を電極活物質にする。この段階で、多孔質固体電解質と電極活物質による複合電極ができる。すなわち、固体電解質構成体のうち、多孔質固体電解質に対応する部分が複合電極とされる。

40

【0054】

この場合、固体電解質構成体における緻密固体電解質の両面にそれぞれ多孔質固体電解質が形成されている場合は、図1のステップS4を経ることによって、緻密固体電解質の一方の面に複合電極による正極が形成され、緻密固体電解質の他方の面に複合電極による負極が形成された全固体電池が完成することになる。

【0055】

また、固体電解質構成体における緻密固体電解質の一方の面に多孔質固体電解質が形成

50

されている場合は、図 1 のステップ S 4 を経ることによって、緻密固体電解質の一方の面に複合電極による正極又は負極が形成されることになるため、その後、緻密固体電解質の他方の面に、例えば金属膜による対極を形成することによって、全固体電池が完成する。なお、「対極」とは、複合電極側が負極であれば、正極を示し、複合電極側が正極であれば、負極を示す。

【 0 0 5 6 】

このように、本実施の形態に係る電極活物質充填方法においては、多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質前駆体を溶質とする第 1 ゾル溶液に浸漬し、その後、多孔質固体電解質が浸漬された第 1 ゾル溶液を加熱するようにしたので、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を大量に、しかも、1 回の処理で効率よく充填することができる。

10

【 0 0 5 7 】

次に、第 2 の実施の形態に係る電極活物質充填方法について図 5 を参照しながら説明する。

【 0 0 5 8 】

先ず、図 5 のステップ S 4 0 1 において、多孔質固体電解質を有する固体電解質構成体を作製する。

【 0 0 5 9 】

その後、図 5 のステップ S 4 0 2 において、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の微粒子を溶質とするゾル溶液（以下、第 2 ゾル溶液と記す）の中に浸漬する。具体的には、ピーカー等の容器に入れられた第 2 ゾル溶液中に、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を浸漬する。電極活物質の微粒子の粒径 D_1 は多孔質固体電解質の孔径 D_2 よりも小さいことが望ましく、 $D_1 / D_2 < 1 / 10$ であることがさらに望ましい。

20

【 0 0 6 0 】

その後、図 5 のステップ S 4 0 3 において、多孔質固体電解質が浸漬された第 2 ゾル溶液を加熱する。例えば大気中で、温度 $60 \sim 200$ ()、時間 $12 \sim 24$ (時間) の加熱処理を行う。この加熱処理によって、第 2 ゾル溶液中の溶媒は揮発し、電極活物質の微粒子の濃度が上昇する。従って、多孔質固体電解質の孔内に入り込んだ電極活物質の微粒子の濃度も上昇し、第 2 ゾル溶液を完全に乾燥させることによって、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を高濃度で（大量に）、且つ、1 回の処理（浸漬→加熱の 1 サイクル）で効率よく充填することができる。

30

【 0 0 6 1 】

なお、ステップ S 4 0 3 での加熱処理が終了した段階で、固体電解質構成体を取り出し、表面を軽く拭いて余分なゾルを取り除く。これによって、多孔質固体電解質の孔内に高濃度の電極活物質が充填された固体電解質構成体、すなわち、複合電極が形成された全固体電池を得ることができる。

【 0 0 6 2 】

この第 2 の実施の形態に係る電極活物質充填方法においても、上述した第 1 変形例に係る前処理や第 2 の変形例に係る真空引きを行うようにしてもよい。

【 0 0 6 3 】

このように、第 2 の実施の形態に係る電極活物質充填方法においては、固体電解質構成体の少なくとも多孔質固体電解質を、少なくとも電極活物質の微粒子を溶質とする第 2 ゾル溶液に浸漬し、その後、多孔質固体電解質が浸漬された第 2 ゾル溶液を加熱するようにしたので、多孔質固体電解質の孔内に電極活物質を大量に、しかも、1 回の処理で効率よく充填することができる。

40

【 0 0 6 4 】

また、本実施の形態に係る全固体電池の製造方法においては、上述した本実施の形態に係る電極活物質充填方法を利用して全固体電池を作製するようにしたので、多孔質固体電解質の孔内に大量の電極活物質が充填され、固体電解質と電極活物質との電荷移動抵抗が小さい全固体電池を効率よく製造することができる。

50

【実施例】

【0065】

<第1実施例>

次に、第1実施例について説明する。この第1実施例は、実施例1及び比較例1について、多孔質固体電解質の孔内への電極活物質の充填の度合いをみたものである。

【0066】

[実施例1]

(多孔質固体電解質の作製)

Li_2CO_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末を、固体電解質「 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 」(LAGP)の結晶粉末(以下、LAGP結晶粉末と記す)が得られるように、化学量論組成で混合し、その後、大気中において温度900で焼成(固相合成法)することにより、LAGP結晶粉末を得た。

10

【0067】

得られたLAGP結晶粉末を金型プレス成形により直径が約16mm、高さ(厚み)が約1mmの圧粉ペレットに成形した。この圧粉ペレットを大気雰囲気中、温度840にて焼成して、LAGPによる固体電解質焼成体ペレットを得た。

【0068】

次に、LAGP結晶粉末を用いて、スクリーン印刷用ペーストを調製した。実施例では、多孔層に形成する細孔の設計に合わせて、LAGP結晶粉末に、バインダ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、固体電解質焼成体ペレットの表面にスクリーン印刷により塗工した。その後、この固体電解質ペレット(スクリーン印刷用ペーストが塗工されたペレット)を、大気中において温度800で熱処理することにより、多孔質固体電解質ペレットを得た。

20

【0069】

(電極活物質前駆体溶液の調製)

V_2O_5 と H_2O_2 水溶液を混合した後、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ 及びクエン酸を、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (電極活物質材料:以下、LVPと記す)が得られるように、化学量論組成で混合し、この溶液を温度60で10時間攪拌することにより、LVP前駆体溶液を得た。

30

【0070】

(電極活物質前駆体の充填)

多孔質固体電解質ペレットを、0.02mol/リットルの陰イオン性界面活性剤を含む水溶液、例えばSDS水溶液(ドデシル硫酸ナトリウム水溶液)に2時間浸漬した後、多孔質固体電解質ペレットを取り出し、軽く表面を拭き取った後、次に、多孔質固体電解質ペレットを4mlのLVP前駆体溶液中に浸漬した。この多孔質固体電解質ペレットが浸漬された溶液(例えば溶液が入ったビーカー)を、温度150のホットプレート上に溶液を蒸発させた後、さらに温度80の乾燥機内に静置し、溶液中の溶媒を完全に乾燥させた。乾燥後、多孔質固体電解質ペレットを取り出し、さらに、アルゴン気流中において、温度600で2時間熱処理した。

40

【0071】

(SEM観察)

図6に、LVP前駆体を充填する前の多孔質固体電解質ペレットのSEM写真を示し、図7に、LVP前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット(実施例)のSEM写真を示す。充填前と比較すると、多孔質固体電解質の孔内にLVP前駆体が充填されている様子がわかる。

【0072】

[比較例1]

(多孔質固体電解質の作製)

50

上述した実施例 1 と同様にして、多孔質固体電解質ペレットを作製した。

【0073】

(電極活物質前駆体溶液の調製)

上述した実施例 1 と同様にして、電極活物質前駆体溶液を調製した。

【0074】

(電極活物質前駆体の充填)

得られた多孔質固体電解質ペレットの多孔層の表面に、LVP 前駆体溶液を 5 μ l 滴下した。その後、溶液が乾燥する前に、手早く多孔質固体電解質ペレットをデシケータ内に入れ、デシケータ内の雰囲気を用いて 1 分間真空引きした。その後、多孔質固体電解質ペレットを温度 80 で乾燥した。

10

【0075】

(SEM 観察)

図 8 に、LVP 前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット (比較例 1) の SEM 写真を示す。実施例 1 (図 7 参照) と比較すると、多孔質固体電解質の孔内に LVP 前駆体がほとんど充填されていないことがわかる。

【0076】

< 第 2 実施例 >

次に、第 2 実施例について説明する。この第 2 実施例は、実施例 2 及び比較例 2 について、多孔質固体電解質の孔内への電極活物質の充填の度合いをみたものである。

【0077】

20

[実施例 2]

(多孔質固体電解質の作製)

ポリスチレンの単分散球状粒子 (直径 3 μ m) をエタノールに分散させた懸濁液を調整した。この懸濁液をろ過することによりポリスチレン粒子を堆積させた。この堆積物を乾燥させた後、100 で 15 分熱処理することにより、ポリスチレン粒子同士を融着させた。

【0078】

前記ポリスチレン粒子の堆積物に固体電解質である $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ のゾルを充填した。このゾルは、2 - プロパノール、酢酸、チタンテトライソプロポキシド、水、酢酸リチウム、酢酸ランタンを化学両論組成で混合したものである。

30

【0079】

$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ のゾルをゲル化した後、ポリスチレン粒子と $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ のゲルとの複合体を大気中 450 で 1 時間熱処理して、ポリスチレン粒子を除去し、さらに 1000 で 1 時間熱処理することにより、多孔質固体電解質ペレット ($\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$) を得た。

【0080】

(電極活物質前駆体溶液の調製)

酢酸マンガン四水和物、酢酸リチウムをモル比にて 2 : 1 . 2 で水に溶かした。また、ポリビニルピロリドン、酢酸を 2 - プロパノールに溶かした。この 2 種類の溶液を混合して LiMn_2O_4 前駆体溶液を得た。

40

【0081】

(電極活物質前駆体の充填)

多孔質固体電解質ペレットを、0 . 02 mol / リットルの陰イオン性界面活性剤を含む水溶液、例えば SDS 水溶液 (ドデシル硫酸ナトリウム水溶液) に 2 時間浸漬した後、多孔質固体電解質ペレットを取り出し、軽く表面をふき取った後、次に、多孔質固体電解質ペレットを 20 ml の LiMn_2O_4 前駆体溶液中に浸漬した。この多孔質固体電解質ペレットが浸漬された溶液 (例えば溶液が入ったビーカー) を、温度 100 のホットプレート上にて溶液を蒸発させた後、さらに温度 80 の乾燥機内に静置し、溶液中の溶媒を完全に乾燥させた。乾燥後、多孔質固体電解質ペレットを取り出し、さらに、大気において、温度 700 で 2 時間熱処理した。

50

【 0 0 8 2 】

(S E M 観 察)

図 9 に、 LiMn_2O_4 前駆体を充填する前の多孔質固体電解質ペレットの S E M 写真を示し、図 10 に、 LiMn_2O_4 前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（実施例 2）の S E M 写真を示す。充填前と比較すると、多孔質固体電解質の孔内に LiMn_2O_4 前駆体が充填されている様子がわかる。

【 0 0 8 3 】

[比較例 2]

(多孔質固体電解質の作製)

上述した実施例 2 と同様にして、多孔質固体電解質ペレットを作製した。

10

【 0 0 8 4 】

(電極活物質前駆体溶液の調製)

上述した実施例 2 と同様にして、電極活物質前駆体溶液を調製した。

【 0 0 8 5 】

(電極活物質前駆体の充填)

得られた多孔質固体電解質ペレットに、 LiMn_2O_4 前駆体溶液を $5\mu\text{l}$ 滴下した。その後、溶液が乾燥する前に、手早く多孔質固体電解質ペレットをデシケータ内に入れ、デシケータ内の雰囲気をも 10 分間真空引きした。その後、多孔質固体電解質ペレットを温度 80°C で乾燥した。

【 0 0 8 6 】

(S E M 観 察)

図 11 に、 LiMn_2O_4 前駆体を充填した後の多孔質固体電解質（比較例 2）の S E M 写真を示す。実施例 2（図 10 参照）と比較すると、多孔質固体電解質の孔内に LiMn_2O_4 前駆体がほとんど充填されていないことがわかる。

20

【 0 0 8 7 】

< 第 3 実施例 >

次に、第 3 実施例について説明する。この第 3 実施例は、実施例 3 及び比較例 3 について、多孔質固体電解質の孔内への電極活物質の充填の度合いをみたものである。

【 0 0 8 8 】

(多孔質固体電解質の作製)

まず、固体電解質の微粒子として、粒径約 $1\mu\text{m}$ のセラミック材料（リチウムとランタンとジルコニウムと酸素からなるガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有し、アルミニウムを含有するセラミック材料：以下、便宜的に LLZ 微粒子と記す）を用いた。この LLZ 微粒子： 30mg 、粒径約 $3\mu\text{m}$ のポリスチレン 10% 溶液： 0.2ml 、 EtOH ： 30ml の溶液を調製し、該溶液を超音波照射しながら混合した。その後、この溶液を濾過器（溶液を濾過するためのフィルタがはめ込まれている）に投入し、約 $1.0 \times 10^{-1}\text{kPa}$ でゆっくりと吸引濾過してフィルタ上に多孔質固体電解質前駆体を得た。

30

【 0 0 8 9 】

その後、多孔質固体電解質前駆体をフィルタ上でそのまま室温にて乾燥させた後、フィルタから取り外し、 60MPa で 5 分間加圧した。その後、 1125°C まで 1 時間で昇温し、さらに 1125°C で 6 時間保持することによって、多孔質固体電解質ペレット（LLZ）を得た。

40

【 0 0 9 0 】

(電極活物質前駆体溶液の調製)

酢酸コバルト四水和物、酢酸リチウム及び水をモル比にて $1 : 1 : 1 : 70$ で混合した。また、ポリビニルピロリドン、酢酸及び 2 - プロパノールをモル比にて $1 : 20 : 20$ で混合した。この 2 種類の溶液を混合して LiCoO_2 前駆体溶液を得た。

【 0 0 9 1 】

(電極活物質前駆体の充填)

50

多孔質固体電解質ペレットを、 $2 \times 10^{-2} \text{mol}$ / リットルの陰イオン性界面活性剤を含む水溶液、例えば SDS 水溶液（ドデシル硫酸ナトリウム水溶液）に浸漬して、減圧下にて 1 時間浸漬した後、多孔質固体電解質ペレットを取り出し、軽く表面をふき取った後、次に、多孔質固体電解質ペレットを 20 ml の LiCoO_2 前駆体溶液中に浸漬した。この多孔質固体電解質ペレットが浸漬された溶液（例えば溶液が入ったビーカー）を、温度 70 のホットプレート上にて溶液を蒸発させた後、さらに温度 85 の乾燥機内に静置し、溶液中の溶媒を完全に乾燥させた。乾燥後、多孔質固体電解質ペレットを取り出し、さらに、大気中において、仮焼成 450 で 1 時間、本焼成として 800 で 5 時間熱処理した。

【0092】

10

（SEM 観察）

図 12 に、 LiCoO_2 前駆体を充填する前の多孔質固体電解質ペレットの SEM 写真を示し、図 13 に、 LiCoO_2 前駆体を充填した後の多孔質固体電解質ペレット（実施例 3）の SEM 写真を示す。充填前と比較すると、多孔質固体電解質の孔内に LiCoO_2 前駆体が充填されている様子がわかる。

【0093】

[比較例 3]

（多孔質固体電解質の作製）

上述した実施例 3 と同様にして、多孔質固体電解質ペレットを作製した。

【0094】

20

（電極活物質前駆体溶液の調製）

上述した実施例 3 と同様にして、電極活物質前駆体溶液を調製した。

【0095】

（電極活物質前駆体の充填）

得られた多孔質固体電解質ペレットを、 LiCoO_2 前駆体溶液中に含浸した。その後、多孔質固体電解質ペレットを温度 80 で乾燥した。

【0096】

（SEM 観察）

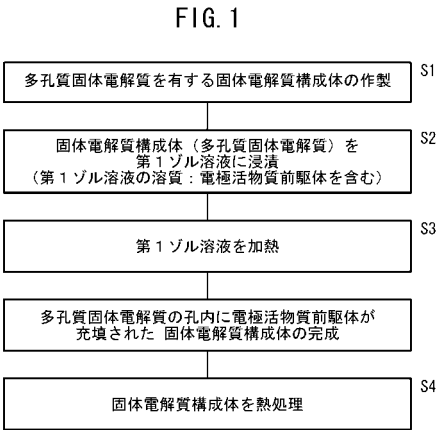
図 14 に、 LiCoO_2 前駆体を充填した後の多孔質固体電解質（比較例 3）の SEM 写真を示す。実施例 3（図 13 参照）と比較すると、多孔質固体電解質表面には LiCoO_2 前駆体が充填されているが、多孔質固体電解質の奥の孔内には LiCoO_2 前駆体がほとんど充填されていないことがわかる。

30

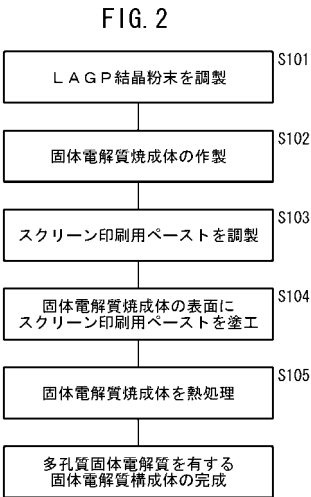
【0097】

なお、本発明に係る電極活物質充填方法及び全固体電池の製造方法は、上述の実施の形態に限らず、本発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

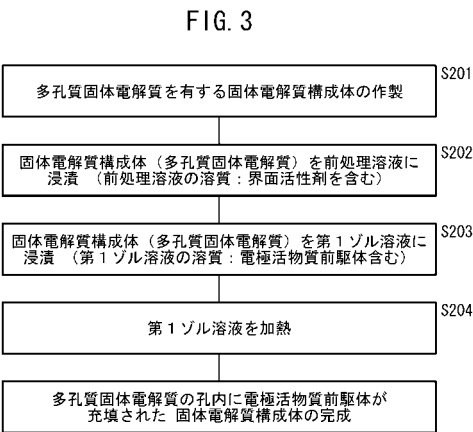
【 図 1 】



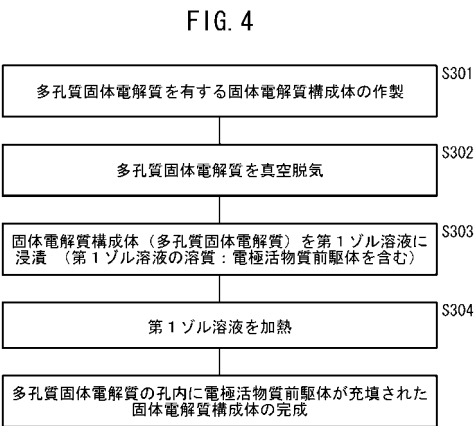
【 図 2 】



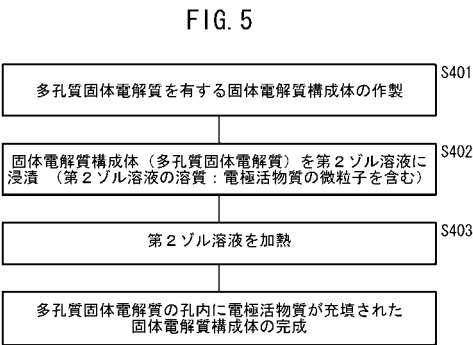
【 図 3 】



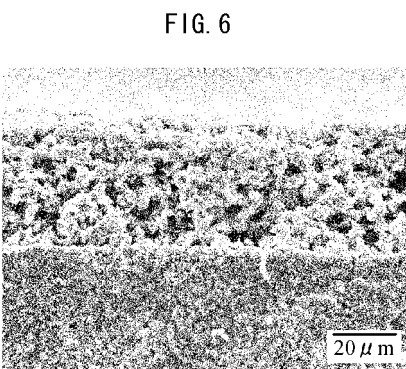
【 図 4 】



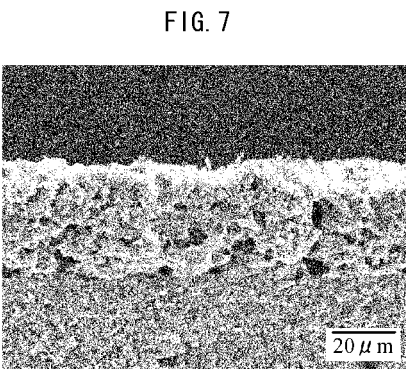
【 図 5 】



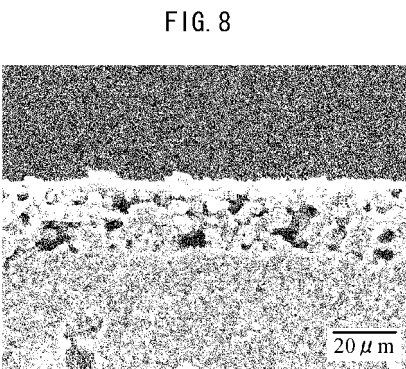
【 図 6 】



【 図 7 】

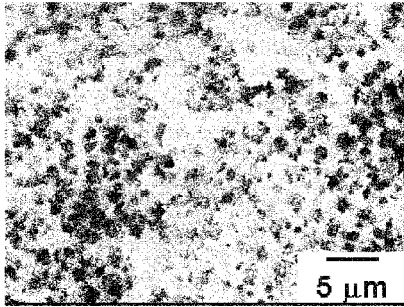


【 図 8 】



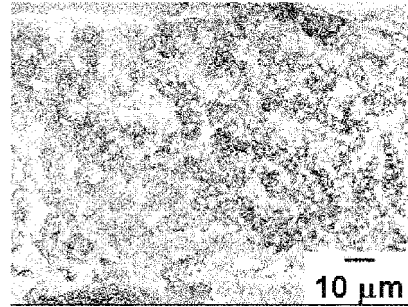
【図 9】

FIG. 9



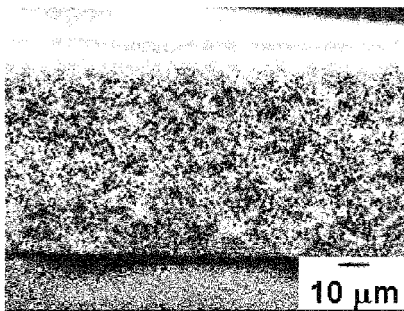
【図 10】

FIG. 10



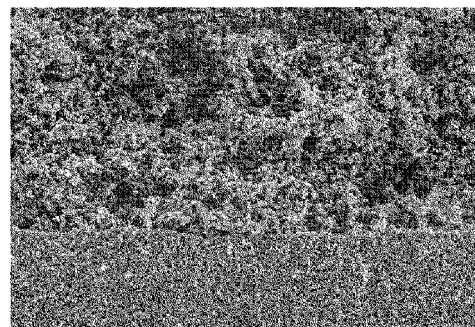
【図 11】

FIG. 11



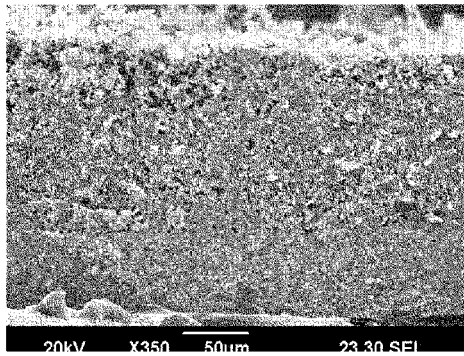
【図 12】

FIG. 12



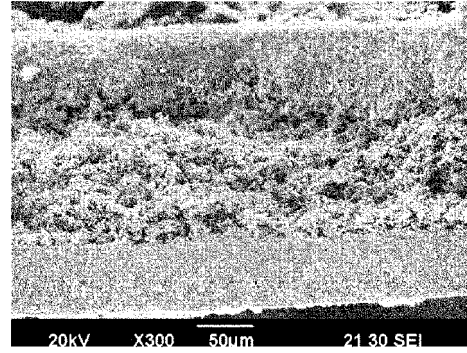
【図 13】

FIG. 13



【図 14】

FIG. 14



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 7	
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 1 5	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 2	
H 0 1 M 6/18 (2006.01)	H 0 1 M 6/18 A	
H 0 1 M 10/04 (2006.01)	H 0 1 M 6/18 Z	
	H 0 1 M 10/04 Z	

- (72)発明者 金村 聖志
東京都八王子市南大沢 1 - 1 公立大学法人首都大学東京南大沢キャンパス内
- (72)発明者 原 正則
東京都八王子市南大沢 1 - 1 公立大学法人首都大学東京南大沢キャンパス内
- (72)発明者 帰山 敦史
東京都八王子市南大沢 1 - 1 公立大学法人首都大学東京南大沢キャンパス内
- (72)発明者 佐藤 洋介
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 吉田 俊広
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

F ターム(参考) 5H024 BB01 BB10 DD15 EE05 EE06 FF21 FF22
5H028 BB03 BB05 BB15 EE04 EE05
5H029 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AM11 AM12 CJ02 CJ13 CJ28 DJ07
DJ13 EJ03 EJ05 HJ02 HJ13
5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 DA04 FA09 FA13
GA02 GA13 GA27 HA02 HA13