

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5102056号  
(P5102056)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 1	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 5	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 7	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 8	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2	

請求項の数 17 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-21156 (P2008-21156)	(73) 特許権者	000128784
(22) 出願日	平成20年1月31日(2008.1.31)		株式会社オハラ
(65) 公開番号	特開2009-181877 (P2009-181877A)		神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号
(43) 公開日	平成21年8月13日(2009.8.13)	(74) 代理人	100104329
審査請求日	平成22年10月26日(2010.10.26)		弁理士 原田 卓治
		(74) 代理人	100070747
			弁理士 坂本 徹
		(72) 発明者	加藤 高志
			神奈川県相模原市小山1丁目15番30号
			株式会社オハラ内
		審査官	石井 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電池およびその電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させるとともにセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させて少なくとも一方の電極を構成し、

前記電極活物質の柱状体は、少なくとも集電体に接して設けられ、

前記電極固体電解質の柱状体は少なくとも前記セパレータを構成する固体電解質に接して設けられている電極を備えたことを特徴とする固体電池。

【請求項2】

前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体は、その横断面形状が軸方向に一定あるいは軸方向に変化する矩形ないし台形であることを特徴とする請求項1記載の固体電池。

【請求項3】

前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体は、前記セパレータを構成する固体電解質の平面に垂直に配列されていることを特徴とする請求項1または2記載の固体電池。

【請求項4】

前記電極活物質の柱状体と前記電極固体電解質の柱状体は、体積比において電極活物質が50vol%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の固体電池。

【請求項5】

前記電極活物質の柱状体が平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を用いて構成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の固体電池。

【請求項6】

前記電極固体電解質の柱状体の横断面形状の最大幅は $0.03\ \mu\text{m}\sim 60\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の固体電池。

【請求項7】

前記電極活物質の柱状体の横断面形状の最大幅は $0.1\ \mu\text{m}\sim 60\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の固体電池。

【請求項8】

前記電極活物質の柱状体は電子伝導材を含むことを特徴とする請求項1～5または7のいずれかに記載の固体電池。

【請求項9】

前記電極固体電解質および前記固体電解質はリチウムイオン伝導性の固体電解質である請求項1～6のいずれかに記載の固体電池。

【請求項10】

前記リチウムイオン伝導性の固体電解質は $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2-x\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  (但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ から選ばれる一つ以上)の結晶を含有することを特徴とする請求項9記載の固体電池。

【請求項11】

前記リチウムイオン伝導性の固体電解質は $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2-x\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$  (但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ から選ばれる一つ以上)の結晶相を有するガラスセラミックスを含有することを特徴とする請求項9記載の固体電池。

【請求項12】

前記固体電池はリチウムイオン二次電池である請求項1～11のいずれかに記載の固体電池。

【請求項13】

電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させる固体電池の電極を製造するに際し、

前記電極活物質のスラリーと前記電極固体電解質のスラリーとを隣接させて柱状に成形し、乾燥し、緻密化させることを特徴とする固体電池の電極製造法。

【請求項14】

電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させる固体電池の電極を製造するに際し、

前記電極活物質のスラリーと前記電極固体電解質のスラリーとをそれぞれ離型フィルム上に交互に隣接させて柱状に成形し、乾燥させたのち、これら交互に隣接させた柱状成形体を積層して緻密化したのち、柱状積層体を切断して電極とするようにしたことを特徴とする固体電池の電極の製造方法。

【請求項15】

前記交互に隣接させた柱状成形体の積層を、当該柱状成形体を折り返すように重ね、あるいは巻き取るようにして行うようにしたことを特徴とする請求項14記載の固体電池の電極の製造方法。

【請求項16】

前記離型フィルム上に交互に隣接させた柱状の成形を、印刷法により行うようにしたことを特徴とする請求項14または15記載の固体電池の電極の製造方法。

【請求項17】

前記電極活物質のスラリーを、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下のものを用いて熱処理で緻密化するようにしたことを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載の固体電池の電極の製造方法。

10

20

30

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

この発明は固体電池およびその電極の製造方法に関し、全固体型のリチウムイオン電池の正極又は負極として好適なものである。

**【背景技術】****【0002】**

携帯電話をはじめとする機器の小型化、高機能化に伴い、電源である電池に対する要望も高まり、なかでも高エネルギー密度であるリチウムイオン電池の開発が進められている。

10

**【0003】**

従来から、リチウムイオン二次電池における電解質としては、一般に非水系の電解液をセパレータと称される微多孔膜に含浸させた電解質が使用されていたが、近年、このような液体が中心の電解質に替わり、高分子で構成されたポリマー電解質を用いたリチウムイオン二次電池（ポリマー電池）が開発された。

**【0004】**

さらに、最近、特許文献1に示されるように、電解質中にアルミナ等の無機酸化物を添加して固体電解質とし、機械的強度を向上させたものや 例えば特許文献2に開示されるように、硫化物ガラス等の固体の無機物質をプレスによってペレット化して作成した全固体電解質を使用してリチウムイオン二次電池を組み立てる報告もされており、電解液など可燃性の有機溶剤を用いないため、液漏れや発火の恐れがないため、安全性に優れている。

20

**【0005】**

このような全固体電池の場合、正極、電解質、負極の全てが固体であり、図4に模式的に示すように、固体電池1は、正極2と負極3とがセパレータを構成する固体電解質4を介して対向するように積層され、正極2の外側に正極集電体5が、負極3の外側に負極集電体6が積層されて構成されている。例えば各電極2、3は、粉体状の電極活物質2a、3aと粉体状の電極電解質2b、3bとを混合してスラリーとした後、フィルム状に成形し、乾燥・焼結することで作製されている。

**【特許文献1】**特開平6-140052号公報

30

**【特許文献2】**特開2004-348972号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

このような電極2では、電極活物質2aと電極電解質2bとが混合された無秩序な構造であり、例えば電極2中を通るイオンの経路が作られていないため余計な経路を通ることになって電池反応にかかる時間が長くなるなど、出力の高い電池を得るのは難しいという問題がある。また、電極活物質2a内のイオンや電子の拡散距離が長いため、高い電流密度を取り出すことができないという問題がある。

**【0007】**

40

この発明は、上記従来技術が有する課題に鑑みてなされたもので、電極を構成する電極活物質と電極電解質の配列等を改良することで、高い電流密度を取り出すことができる出力の高い固体電池およびその電極の製造方法を提供しようとするものである。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

リチウムイオン固体電池における電極について鋭意研究を重ねた結果、電極活物質と電極電解質とを混合することなく隣接して配列することで、イオンの移動経路を短くすることができることや電極活物質の粉粒体を調整することで、電極活物質内のイオンおよび電子の拡散距離を短くすることができることを見出し、この発明を完成したものであり、その具体的な構成は以下の通りである。

50

## 【0009】

すなわち、上記課題を解決するためこの発明の請求項1にかかる固体電池は、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させるとともにセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させて少なくとも一方の電極を構成し、前記電極活物質の柱状体は、少なくとも集電体に接して設けられ、前記電極固体電解質の柱状体は少なくとも前記セパレータを構成する固体電解質に接して設けられている電極を備えたことを特徴とするものである。

なお、本明細書において「交差する方向に配置」とは、柱状体を、セパレータを構成する固体電解質の平面に対し、非平行な方向に配置する意味である。

この固体電池によれば、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させるとともにセパレータを構成する固体電解質の平面で当該平面に交差する方向に配置させて少なくとも一方の電極を構成し、前記電極活物質の柱状体は、少なくとも集電体に接して設けられ、前記電極固体電解質の柱状体は少なくとも前記セパレータを構成する固体電解質に接して設けられている電極を備えており、電極活物質と電極固定電解質とを柱状体として隣接させるとともに、セパレータを構成する固体電解質の平面で当該平面に交差する方向に配置することで、イオンの移動経路や電子の移動経路を分離して短くできるようになり、電池反応にかかる時間を短くして高い電流密度を取り出すことができるとともに、高出力の固体電池にできるようになる。また、前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体は、その横断面形状が軸方向に一定あるいは軸方向に変化する矩形ないし台形であることが望ましく、イオンおよび電子の経路を確実に確保できるようになる。

## 【0010】

さらに、この発明の請求項3にかかる固体電池は、請求項1または2記載の構成に加え、前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体は、前記セパレータを構成する固体電解質の平面に垂直に配列されていることを特徴とするものである。

この固体電池によれば、前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体は、前記セパレータを構成する固体電解質の平面に垂直に配列されており、イオンの伝導経路（パス）や電子の伝導経路（パス）を最短にでき、電池反応にかかる時間を一層短くして高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にできるようになる。

## 【0011】

また、この発明の請求項4にかかる固体電池は、請求項1～3のいずれかに記載の構成に加え、前記電極活物質の柱状体と前記電極固体電解質の柱状体は、体積比において電極活物質が50vol%以上であることを特徴とするものである。

この固体電池によれば、前記電極活物質の柱状体と前記電極固体電解質の柱状体は、体積比において電極活物質が50vol%以上としてあり、高いエネルギー密度を有し、同時にイオンおよび電子の経路を確実に確保して高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にできるようになる。より好ましくは60vol%以上であり、最も好ましくは65vol%以上である。一方、確実にイオンの経路が電池性能に影響を与えないためには、前記電極活物質の柱状体と前記電極固体電解質の柱状体は、体積比において電極活物質が97vol%以下であり、より好ましくは95vol%以下、最も好ましくは90vol%以下である。

## 【0012】

さらに、この発明の請求項5にかかる固体電池は、請求項1～4のいずれかに記載の構成に加え、前記電極活物質の柱状体が平均粒子径が1 $\mu$ m以下の粒子を用いて構成されていることを特徴とするものである。

この固体電池によれば、前記電極活物質の柱状体が平均粒子径が1 $\mu$ m以下の粒子を用いて構成してあり、電極活物質内のイオンや電子の拡散距離を短くすることができ、イオンの伝導パスや電子の伝導パスを良好にでき、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にできるようになる。より好ましくは0.7 $\mu$ m以下であり、最も好ましくは0.5 $\mu$ m以下である。

10

20

30

40

50

一方、高い活物質の性能を得るため、前記電極活物質の柱状体の平均粒子径は $0.01\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。

【0013】

さらに、この発明の請求項6にかかる固体電池は、請求項1～5のいずれかに記載の構成に加え、前記電極固体電解質の柱状体の横断面形状の最大幅は $0.03\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするものである。

固体電解質柱状体の幅はイオン伝導経路として広い方がよいが電池容量の観点から可能な限り狭い方がよく、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下である。また、電極内のイオン伝導性を考慮すると狭すぎることはイオン伝導をスムーズ進行させないこととなり、電解質13から電極活物質の柱状体の長さ制限が生じることとなり電池容量に影響するため、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、もっとも好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である。

【0014】

さらに、この発明の請求項7にかかる固体電池は、請求項1～5のいずれかに記載の構成に加え、前記電極活物質の柱状体の横断面形状の最大幅は $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするものである。

活物質の横断面形状の幅は狭いほど、活物質内部へのイオン拡散が均一に短時間で進み、活物質粒子内から集電物質までの電子の移動距離にも有利なため、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下である。電池容量の観点から、電極内への活物質充填量は多いほどよいため、好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、もっとも好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上である。

【0015】

ここで、「柱状体の横断面形状の最大幅」とは、電極活物質柱状体と固体電解質柱状体が隣接している部分において、1本の柱状体の横断面の幅が最大となる部分の幅をいう。例えば図2の電極活物質柱状体16のように底部がつながっている場合はこの部分の幅を含まない。

【0016】

さらに、この発明の請求項8にかかる固体電池は、請求項1～5または7のいずれかに記載の構成に加え、前記電極活物質の柱状体は電子伝導材を含むことを特徴とするものである。

電極活物質柱状体に電子伝導材を含むことにより、電極活物質柱状体がより良好な電子伝導性を得ることができる。

【0017】

また、この発明の請求項9にかかる固体電池は、請求項1～6のいずれかに記載の構成に加え、前記電極固体電解質および前記固体電解質はリチウムイオン伝導性の固体電解質であることを特徴とするものである。

電極固体電解質および固体電解質をリチウムイオン伝導性の固体電解質で構成することで、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にできるようになる。このリチウムイオン伝導性の固体電解質は、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ （但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ から選ばれる一つ以上）の結晶を含有するものであることが好ましく、あるいは、リチウムイオン伝導性の固体電解質は $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ （但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ から選ばれる一つ以上）の結晶相を有するガラスセラミックスを含有するものであること望ましい。さらに、固体電池をリチウムイオン二次電池とすることができるものである。

【0018】

また、この発明の請求項13にかかる固体電池の電極の製造方法は、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させる固体電池の電極を製造するに際し、前記電極活物質のスラリ

10

20

30

40

50

ーと前記電極固体電解質のスラリーとを隣接させて柱状に成形し、乾燥し、緻密化させることを特徴とするものである。

この固体電池の電極の製造方法によれば、電極活物質のスラリーと電極固体電解質のスラリーとを隣接させて柱状に成形し、乾燥し、緻密化させるようにしており、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させる固体電池の電極を簡単に製造できるようになる。

【0019】

また、この発明の請求項14にかかる固体電池の電極の製造方法は、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させる固体電池の電極を製造するに際し、前記電極活物質のスラリーと前記電極固体電解質のスラリーとをそれぞれ離型フィルム上に交互に隣接させて柱状に成形し、乾燥させたのち、これら交互に隣接させた柱状成形体を積層して緻密化したのち、柱状積層体を切断して電極とするようにしたことを特徴とするものである。

10

この固体電池の電極の製造方法によれば、電極活物質のスラリーと電極固体電解質のスラリーとをそれぞれ離型フィルム上に交互に隣接させて柱状に成形し、乾燥させたのち、これら交互に隣接させた柱状成形体を積層して緻密化したのち、柱状積層体を切断して電極とするようにしており、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面で当該平面に交差する方向に配置させることができる固体電池の電極を簡単に製造できるようになる。

【0020】

20

さらに、この発明の請求項15にかかる固体電池の電極の製造方法は、請求項14記載の構成に加え、前記交互に隣接させた柱状成形体の積層を、当該柱状成形体を折り返すように重ね、あるいは巻き取るようにして行うようにしたことを特徴とするものである。

この固体電池の電極の製造方法によれば、前記交互に隣接させた柱状成形体の積層を、当該柱状成形体を折り返すように重ね、あるいは巻き取るようにして行うようにしており、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させることが簡単にでき、これを切断することで、簡単にセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させることができる固体電池の電極を製造できるようになる。

【0021】

また、この発明の請求項16にかかる固体電池の電極の製造方法は、請求項14または15記載の構成に加え、前記離型フィルム上に交互に隣接させた柱状の成形を、印刷法により行うようにしたことを特徴とするものである。

30

この固体電池の電極の製造方法によれば、前記離型フィルム上に交互に隣接させた柱状の成形を、印刷法により行うようにしており、各柱状の面積を小さくして高性能な電極を簡単に製造できるようになる。

【0022】

さらに、この発明の請求項17にかかる固体電池の電極の製造方法は、請求項14～16のいずれかに記載の構成に加え、前記電極活物質のスラリーを、平均粒子径が1 $\mu$ m以下のものを用いて熱処理で緻密化するようにしたことを特徴とするものである。

この固体電池の電極の製造方法によれば、前記電極活物質のスラリーを、平均粒子径が1 $\mu$ m以下のものを用いて熱処理で緻密化するようにしており、電極活物質内のイオンや電子の拡散距離を短くすることができ、イオンの伝導パスや電子の伝導パスを良好にでき、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にできるようになる。

40

【発明の効果】

【0023】

この発明の請求項1にかかる固体電池によれば、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させるとともにセパレータを構成する固体電解質の平面で当該平面に交差する方向に配置させて少なくとも一方の電極を構成し、前記電極活物質の柱状体は、少なくとも集電体に接して設けられ、前記電極固体電解質の柱状体は少なくとも前記セパレータを構成する固体電解質に接して設けられている電極を備えているので、電極活

50

物質と電極固定電解質とを柱状体として隣接させるとともに、セパレータを構成する固体電解質の平面で当該平面に交差する方向に配置することで、イオンの移動経路や電子の移動経路を分離して短くすることができ、電池反応にかかる時間を短くして高い電流密度を取り出すことができるとともに、高出力の固体電池とすることができる。また、前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体の横断面形状を軸方向に一定あるいは軸方向に変化する矩形ないし台形とすることで、イオンおよび電子の経路を確実に確保することができる。

【0024】

さらに、この発明の請求項3にかかる固体電池によれば、前記電極活物質の柱状体および前記電極固体電解質の柱状体は、前記セパレータを構成する固体電解質の平面に垂直に配列してあるので、イオンの伝導経路（パス）や電子の伝導経路（パス）を最短にすることができ、電池反応にかかる時間を一層短くして高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にすることができる。

10

【0025】

また、この発明の請求項4にかかる固体電池によれば、前記電極活物質の柱状体と前記電極固体電解質の柱状体は、体積比において電極活物質が50vol%以上としたので、イオンおよび電子の経路を確実に確保して高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にすることができる。

この体積比を、より好ましくは60vol%以上であり、最も好ましくは65vol%以上である。一方、確実にイオンの経路が電池性能に影響を与えないためには、前記電極活物質の柱状体と前記電極固体電解質の柱状体は、体積比において電極活物質が97vol%以下であり、より好ましくは95vol%以下、最も好ましくは90vol%以下である。これにより、一層高いエネルギー密度を有し、同時にイオンおよび電子の経路を確実に確保して高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にすることができる。

20

【0026】

さらに、この発明の請求項5にかかる固体電池によれば、前記電極活物質の柱状体を平均粒子径が1 $\mu$ m以下の粒子を用いて構成したので、電極活物質内のイオンや電子の拡散距離を短くすることができ、イオンの伝導パスや電子の伝導パスを良好にでき、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にすることができる。なお、この電極活物質の柱状体が平均粒子径は、より好ましくは0.7 $\mu$ m以下であり、最も好ましくは0.5 $\mu$ m以下である。一方、高い活物質の性能を得るため、前記電極活物質の柱状体の平均粒子径は0.01 $\mu$ m以上が好ましく、0.03 $\mu$ m以上がより好ましく、0.05 $\mu$ m以上が最も好ましい。これにより、一層電極活物質内のイオンや電子の拡散距離を短くすることができ、イオンの伝導パスや電子の伝導パスを良好にでき、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にすることができる。

30

【0027】

さらに、この発明の請求項6にかかる固体電池によれば、電極固体電解質の柱状体の横断面形状の最大幅を0.03 $\mu$ m~60 $\mu$ mとしてあるので、イオン伝導経路と電池容量を両立させることができる。なお、固体電解質柱状体の幅はイオン伝導経路として広い方がよいが電池容量の観点から可能な限り狭い方がよく、より好ましくは40 $\mu$ m、最も好ましくは20 $\mu$ m以下である。また、電極内のイオン伝導性を考慮すると狭すぎることはイオン伝導をスムーズ進行させないこととなり、電解質13から電極活物質の柱状体の長さ制限が生じることとなり電池容量に影響するため、より好ましくは0.05 $\mu$ m以上、もっとも好ましくは0.1 $\mu$ m以上である。

40

【0028】

さらに、この発明の請求項7にかかる固体電池によれば、電極活物質の柱状体の横断面形状の最大幅を0.1 $\mu$ m~60 $\mu$ mとしたので、活物質内部へのイオン拡散が均一に短時間にできるとともに、活物質粒子内から集電物質までの電子の移動距離にも有利となる。なお、活物質の横断面形状の幅は狭いほど、活物質内部へのイオン拡散が均一に短時間で進み、活物質粒子内から集電物質までの電子の移動距離にも有利なため、より好ましくは

50

40 μm、好ましくは30 μm以下である。電池容量の観点から、電極内への活物質充填量は多いほどよいため、好ましくは0.2 μm以上、もっとも好ましくは0.3 μm以上である。

【0029】

さらに、この発明の請求項8にかかる固体電池は、電極活物質の柱状体は電子伝導材を含むものであるため、電極活物質柱状体がより良好な電子伝導性を得ることができる。

【0030】

また、この発明の請求項9にかかる固体電池によれば、電極固体電解質および固体電解質をリチウムイオン伝導性の固体電解質で構成したので、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池にすることができる。このリチウムイオン伝導性の固体電解質は、 $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_2-xSi_zP_{3-z}O_{12}$  (但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $M = Al, Ga$  から選ばれる一つ以上)の結晶を含有するものであることが好ましく、あるいは、リチウムイオン伝導性の固体電解質は $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_2-xSi_zP_{3-z}O_{12}$  (但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $M = Al, Ga$  から選ばれる一つ以上)の結晶相を有するガラスセラミックスを含有するものであること望ましい。さらに、固体電池をリチウムイオン二次電池とすることができる。

【0031】

また、この発明の請求項13にかかる固体電池の電極の製造方法によれば、電極活物質のスラリーと電極固体電解質のスラリーとを隣接させて柱状に成形し、乾燥し、緻密化させるようにしたので、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させる固体電池の電極を簡単に製造することができる。

【0032】

また、この発明の請求項14にかかる固体電池の電極の製造方法によれば、電極活物質のスラリーと電極固体電解質のスラリーとをそれぞれ離型フィルム上に交互に隣接させて柱状に成形し、乾燥させたのち、これら交互に隣接させた柱状成形体を積層して緻密化したのち、柱状積層体を切断して電極とするようにしたので、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させることができる固体電池の電極を簡単に製造することができる。これにより、イオンの移動経路や電子の移動経路を分離して短くすることができ、電池反応にかかる時間を短くして高い電流密度を取り出すことができるとともに、高出力の固体電池とすることができる。

【0033】

さらに、この発明の請求項15にかかる固体電池の電極の製造方法によれば、前記交互に隣接させた柱状成形体の積層を、当該柱状成形体を折り返すように重ね、あるいは巻き取るようにして行うようにしたので、電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とを交互に隣接させることが簡単にでき、これを切断することで、簡単にセパレータを構成する固体電解質の平面に交差する方向に配置させることができる固体電池の電極を製造することができる。

【0034】

また、この発明の請求項16にかかる固体電池の電極の製造方法によれば、前記離型フィルム上に交互に隣接させた柱状の成形を、印刷法により行うようにしたので、各柱状の面積を小さくして高性能な電極を簡単に製造することができる。

【0035】

さらに、この発明の請求項17にかかる固体電池の電極の製造方法によれば、前記電極活物質のスラリーを、平均粒子径が1 μm以下のものを用いて熱処理で緻密化するようにしたので、電極活物質内のイオンや電子の拡散距離を短くすることができ、イオンの伝導パスや電子の伝導パスを良好にでき、高い電流密度を取り出し、高出力の固体電池を製造することができる。

10

20

30

40

50



## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0036】

以下、この発明を実施するための最良の形態について、図面に基づき説明する。なお、以下の実施の形態では、具体例として種々の限定がなされているが、本発明の範囲は以下の説明において特に限定しない限りこれらの記載に限定するものでない。

図1はこの発明の固体電池の一実施の形態にかかる概略断面図および部分拡大説明図、図2はこの発明の固体電池の他の一実施の形態にかかる概略断面図、図3はこの発明の固体電池の電極の製造法の一実施の形態にかかる概略工程図である。

## 【0037】

この固体電池10は、正極11と負極12とがセパレータを構成する固体電解質13を介して対向するように積層され、正極11の外側に正極集電体14が、負極12の外側に負極集電体15が積層されて構成されている。この固体電池10は、例えば全固体リチウムイオン電池として構成され、正極11、負極12、固体電解質13、正極集電体14および負極集電体15がそれぞれ固体材料とされ、単独もしくは積層したのち、焼結されるものである。

この固体電池10の電極（正極および負極）、ここでは、正極11を例に説明するが）11は、従来と同様に、電極活物質11aと電極固体電解質11bとを備えて構成され、イオン伝導性および電子伝導性を付与することで、電極11として必要なイオン（Liイオン）を吸蔵・放出できるようにする。

## 【0038】

この発明の固体電池10では、電極11を構成する電極活物質11aと電極固体電解質11bとの粉末粒子を混合することなく、電極活物質柱状体16と電極固体電解質柱状体17として交互に隣接して配置され、しかもセパレータを構成する固体電解質13の平面に対して交差する方向に配置させて固体電解質13上に配置してある。そして、電極活物質柱状体16には、電子伝導材料が含まれてあり、電子伝導性を確保できるようにしてある。

このような電極活物質柱状体16と電極固体電解質柱状体17として交互に隣接して配置され、しかもセパレータを構成する固体電解質13の平面で当該平面に対して交差する方向に配置することで、イオンの伝導パス（経路）と電子の伝導パス（経路）を独立させて、例えば、この固体電池10の構造を模式的に示す図1（b）のように、イオンや電子が余計な経路を通ることなく伝導が良好になり、従来より大きな放電電流を取り出すことができる。

したがって、電極活物質柱状体16および電極固体電解質柱状体17は、図1に示すように、セパレータを構成する固体電解質13の平面に対して垂直に配置することがイオンおよび電子の伝導パス（経路）を最短にすることで最適であるが、垂直に限らず、交差した方向（非平行）に配置するようによれば良い。

## 【0039】

また、電極活物質柱状体16および電極固体電解質柱状体17は、図1に示すように、セパレータを構成する固体電解質13と電極集電体14とにそれぞれ接触して配列してあるが、電極活物質柱状体16は、図2に示すように、少なくとも電極集電体14に接していれば良く、電極固体電解質柱状体17は、少なくともセパレータを構成する固体電解質13に接していれば良く、このような構成によってもイオンおよび電子の伝導パスを改善することができ、従来より大きな放電電流を取り出すことができる。

## 【0040】

さらに、このような電極活物質柱状体16および電極固体電解質柱状体17は、その断面形状は、矩形や台形など柱状体を構成できれば良く、柱状体の軸方向に断面形状が一定の直方体状等に限らず、台形すい状等、軸方向に断面形状が変化するものであっても良く、この場合には、電極活物質柱状体16と電極固体電解質柱状体17とを逆向きの台形すい状にするようにすることが望ましい。

## 【0041】

10

20

30

40

50

また、各電極活物質柱状体 1 6 を構成する粉体の平均粒子径が小さい方が電極活物質 1 1 a 内のイオンの拡散距離を短くすることができることから、これまでの電極活物質の平均粒径 1 0 μ m に比べて小さくしており、1 μ m 以下の平均粒径の粉末を用い、これを焼結などの熱処理で電極 1 1 を形成するようにしている。これにより、一層電極活物質 1 1 a 内のイオンの拡散距離を短くして高い電流密度での放電を可能にしている。これと同様に、電極活物質柱状体 1 6 および電極固体電解質柱状体 1 7 は、その断面積が小さい方が各柱状体 1 6 , 1 7 の本数を増加して電極 1 1 を構成する電極活物質 1 1 a および電極固体電解質 1 1 b との反応面積を増大することができ、高電流密度での放電が可能となる。

また、電極活物質柱状体 1 6 と電極固体電解質柱状体 1 7 とは、体積比において、電極活物質柱状体 1 6 が 5 0 v o l % 以上となるようにしてある。こうすることで、イオンおよび電子の経路を確実に確保して高い電流密度を取り出して、高出力の固体電池にできるようにしている。

#### 【 0 0 4 2 】

次に、この固体電池の電極の製造方法について、図 3 に示す製造工程を示す概略図にしたがって、正極 1 1 を製造する場合を例に説明する。

この発明の正極 1 1 の製造方法は、電極活物質 1 1 a の電極活物質柱状体 1 6 と電極固体電解質 1 1 b の電極固体電解質柱状体 1 7 とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質 1 3 の平面に交差する方向に配置させることができる電極 1 1 を単独で製造する方法である。

#### 【 0 0 4 3 】

まず、電極活物質 1 1 a のスラリー 2 1 を電極活物質 1 1 a の粉体と、バインダーと、分散剤と水とを分散・混合して調整するとともに、電極固体電解質 1 1 b のスラリー 2 2 を粉体と、バインダーと、分散剤と、消泡剤と水とで分散・混合して調整する。なお、電極活物質 1 1 a の粉体としては、平均粒径が小さい方が電極活物質中のイオンの拡散速度を速くすることができることから、1 μ m 以下のものを用いることが好ましい。

#### 【 0 0 4 4 】

これら電極活物質 1 1 a のスラリー 2 1 と電極固体電解質 1 1 b のスラリー 2 2 をそれぞれキャピラリー 2 3 , 2 4 から離型フィルム 2 5 上に押し出すようにして交互に並べて柱状成形体 2 6 を成形する。なお、各キャピラリー 2 3 , 2 4 からは、その断面形状に応じたスラリー 2 1 , 2 2 を押出す等で、矩形断面や台形断面などとすることもできる。なお、キャピラリーを用いるのに替え、印刷法で柱状成形体を成形するようにしても良く、一層各柱状体の断面積の小さい柱状成形体を得ることができる。

また、電極活物質柱状体 1 6 と電極固体電解質柱状体 1 7 とは、体積比において、電極活物質柱状体 1 6 が 5 0 v o l % 以上となるように柱状体 1 6 , 1 7 を形成する。

#### 【 0 0 4 5 】

こうして成形された電極活物質 1 1 a と電極固体電解質 1 1 b とが交互に並べて成形された柱状成形体 2 6 は、乾燥される。

#### 【 0 0 4 6 】

こののち、電極活物質 1 1 a に電子電導材 2 7 を含むようにするため、積層された柱状成形体 2 6 上に、例えば白金をスパッタリング法により堆積させる。

#### 【 0 0 4 7 】

次いで、平面上に並べられた柱状成形体 2 6 を立体状に配列する積層が行われ、柱状積層体 2 8 が成形される。この柱状積層体 2 8 は、離型フィルム 2 5 を剥離するように折り返して電極活物質 1 1 a と電極固体電解質 1 1 b とが上下方向にも交互に配列されるようにすることで成形される。

なお、折り返すようにして積層して成形するのに替え、ロール状に巻き取るようにして円柱状の柱状積層体 2 8 としても良い。

#### 【 0 0 4 8 】

そして、この立体状の柱状成形体 2 8 は、冷間等方圧加圧法 ( C I P ) 等により加圧成

10

20

30

40

50

形することで、空洞や気孔等をなくすように緻密化する。

【0049】

こうして加圧成形されて緻密化した柱状積層体28は、薄く切断することで、薄膜状の電極前駆体29が得られる。この電極前駆体29を焼結などの熱処理を行うことで、単独の電極11が完成する。

【0050】

なお、固体電池10を製造する場合には、電極11とセパレータを構成する固体電解質13を同時に、焼結する製造工程をとる場合には、薄く切断した電極前駆体29をそのまま使用するようにし、後工程で焼結すれば良い。

【0051】

このような固体電池の電極の製造方法によれば、電極活物質11aの電極活物質柱状体16と電極固体電解質11bの電極固体電解質柱状体17とを交互に隣接させセパレータを構成する固体電解質13の平面に交差する方向に配置させることができる電極11を単独あるいは前駆体を簡単に製造することができる。

【0052】

本発明のリチウムイオン固体電池(二次電池)10の正極11に使用する正極活物質11aとしては、リチウムの吸蔵、放出が可能な遷移金属化合物を用いることができ、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ、モリブデン、チタンから選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属酸化物等を使用することができる。ほとんどの活物質材料は、電子伝導性電子伝導材として、導電性の炭素、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、電子伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましく、正極を焼結して作製する場合には、焼結温度の影響を受けることのないものを使用する。また、活物質11aにイオン伝導助剤を付与しても良く、その場合は、イオン伝導性のガラスセラミックス、セラミックス、アモルファスなどを添加するのが好ましい。これらの電子・イオン伝導助剤の添加量は、正極材料(定義してないから、活物質にした方がよいかと)に対して、0.01~35質量%の範囲であることが好ましく、0.05~30質量%であることがより好ましく、1~25質量%であることが最も好ましい。

【0053】

また、このリチウム固体電池(二次電池)において、その負極12に使用する負極活物質12aとしては、金属リチウムやリチウム-アルミニウム合金、リチウム-インジウム合金などリチウムの吸蔵、放出が可能な合金、チタンやバナジウムなどの遷移金属酸化物、シリコン、錫などを含む合金材料、及び黒鉛などのカーボン系の材料を使用することが好ましい。負極活物質12aに電子伝導性が乏しい場合は、電子伝導材として、導電性の炭素、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維などを添加するのが好ましく、負極を焼結して作製する場合には、焼結温度の影響を受けることのないものを使用する。また、イオン伝導助剤として、イオン伝導性のガラスセラミックス、セラミックス、アモルファスなどを添加するのが好ましい。これらの電子・イオン伝導助剤の添加量は、負極材料(負極活物質の方がよいかと)に対して、合計で0.01~35質量%の範囲であることが好ましく、0.05~30質量%であることがより好ましく、1~25質量%であることが最も好ましい。

【0054】

正極11および負極12に添加するイオン伝導性ガラスセラミックスおよびイオン伝導性ポリマーは、セパレータを構成する固体電解質13に含有されるガラスセラミックス、有機系ポリマーと同じものであることが好ましい。これらが同じものであるとセパレータを構成する固体電解質13と電極材11,12に含まれるポリマー中のイオン移動機構が統一されるため、電解質13 電極11,12間のイオン移動がスムーズに行え、より高出力・高容量の電池が提供できる。

【0055】

このリチウムイオン固体電池10におけるセパレータとして好ましいシート状の固体電解質13は、電池として使用した場合、薄い方がリチウムイオンの移動距離が短いため高

10

20

30

40

50

出力の電池が得られ、また単位体積当りの電極面積が広く確保できるため高容量の電池が得られる。そこで、固体電解質として用いる電解質層の厚みは150 μm以下が好ましく、100 μm以下がより好ましく、50 μm以下が最も好ましい。

【0056】

電極活物質の柱状体と電極固体電解質の柱状体とから構成される本発明の電極の厚みは高出力特性を損なわないために、250 μm以下が好ましく、200 μm以下がより好ましく、150 μm以下が最も好ましい。また、電池容量をより高くするためには10 μm以上が好ましく、30 μm以上がより好ましく、50 μm以上が最も好ましい。

【0057】

リチウムイオン固体電池（二次電池）10の充放電時におけるリチウムイオンの移動性は、電解質のリチウムイオン伝導度およびリチウムイオン輸率に依存する。したがって、本発明の固体電解質にはリチウムイオン伝導性の高い物質を用いることが好ましい。リチウムイオン伝導性の結晶のイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましい。

10

【0058】

固定電解質13において使用するリチウムイオン伝導性の無機粉体は、リチウムイオン伝導性のガラス粉体、リチウムイオン伝導性の結晶（セラミックまたはガラスセラミックス）粉体またはこれらの混合物の粉体を含有するものである。高いリチウムイオン伝導性を得るためにリチウムイオン伝導性の無機粉体はリチウム、シリコン、リン、チタンを主成分として含有することが好ましい。固体電解質中にこれらの結晶を多く含むことにより、より高い伝導度を得られるため、固体電解質中に50 wt%以上のリチウムイオン伝導性の結晶を含むことが好ましい。より好ましくは55 wt%以上、最も好ましくは60 wt%以上である。

20

【0059】

また、固体電解質13を得るための成形体に含まれるリチウムイオン伝導性の無機粉体中においてもこれらの結晶を多く含むことにより、より高い伝導度を得られるため、リチウムイオン伝導性の無機粉体中に50 wt%以上のリチウムイオン伝導性の結晶を含むことが好ましい。より好ましくは55 wt%以上、最も好ましくは60 wt%以上である。

【0060】

ここで、使用できるリチウムイオン伝導性の結晶としては、イオン伝導を阻害する結晶粒界を含まない結晶であるとイオン伝導の点で有利であり、LiN、LISICON類、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ などのリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶や、NASICON型構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ や、これら結晶を析出させたガラスセラミックスを用いることができる。好ましいリチウムイオン伝導性の結晶としては、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ （但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ から選ばれる一つ以上）である。特にNASICON型構造を有する結晶を析出させたガラスセラミックスは、イオン伝導を妨げる空孔や結晶粒界をほとんど有しないため、イオン伝導性が高くかつ化学的な安定性に優れるため、より好ましい。固体電解質中にはこのガラスセラミックスを多く含むことにより高い伝導率が得られるため、固体電解質中に80 wt%以上のリチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを含むことが好ましい。より好ましくは85 wt%以上、最も好ましくは90 wt%以上である。

30

40

【0061】

ここで、イオン伝導を妨げる空孔や結晶粒界とは、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質全体の伝導度を該無機物質中のリチウムイオン伝導性結晶そのものの伝導度に対し、 $1/10$ 以下へ減少させる空孔や結晶粒界等のイオン伝導性阻害物質をさす。ここで、ガラスセラミックスとは、ガラスを熱処理することによりガラス相中に結晶相を析出させて得られる材料であり、非晶質固体と結晶からなる材料をいう。また、ガラスセラミックスとは、結晶の粒子間や結晶中に空孔がほとんどなければガラス相すべてを結晶相に相

50

転移させた材料、すなわち、材料中の結晶量（結晶化度）が100質量%のものを含む。一般にいわれるセラミックスや焼結体はその製造工程上、結晶の粒子間や結晶中の空孔や結晶粒界の存在が避けられず、ガラスセラミックスとは区別することができる。特にイオン伝導に関しては、セラミックスの場合は空孔や結晶粒界の存在により、結晶粒子自体の伝導度よりかなり低い値となってしまう。ガラスセラミックスは結晶化工程の制御により結晶間の伝導度の低下を抑えることができ、結晶粒子と同程度の伝導度を保つことができる。

#### 【0062】

また、ガラスセラミックス以外で、イオン伝導を妨げる空孔や結晶粒界をほとんど有しない材料として、上記結晶の単結晶が挙げられるが、製造が難しくコストが高いため、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを用いるのが最も好ましい。

10

#### 【0063】

この固体電解質層13に含有させる高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性の無機粉体としては、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを粉碎したものを使用することが好ましい。このリチウムイオン伝導性の無機粉体は、固体電解質中に均一に分散されていることが固体電解質のイオン伝導性、及び機械的強度の点で好ましい。分散性を良好にするため、また固体電解質の厚さを所望のものとするために、リチウムイオン伝導性の無機粉体の粒径は、平均で20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、15 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、10 $\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

#### 【0064】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスは、母ガラスが酸化物基準のmol%で

20

$\text{Li}_2\text{O}$  10~25%、および

$\text{Al}_2\text{O}_3$  および/または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0.5~15%、および

$\text{TiO}_2$  および/または  $\text{GeO}_2$  25~50%、および

$\text{SiO}_2$  0~15%、および

$\text{P}_2\text{O}_5$  26~40%

の各成分を含有するものであり、このガラスを熱処理して結晶化させ、その際の主結晶相が  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2-x\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ （但し、 $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ 、 $\text{Ga}$  から選ばれる一つ以上）である。

30

#### 【0065】

上述の組成の場合、熔融ガラスをキャストして容易にガラスを得ることができ、このガラスを熱処理して得られた上記結晶相をもつガラスセラミックスは高いリチウムイオン伝導性を有する。また、上記の組成以外にも、類似の結晶構造を有するガラスセラミックスであれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  を  $\text{GeO}_2$  に一部または全部置換することも可能である。さらに、ガラスセラミックスの製造の際、その融点を下げるかまたはガラスの安定性を上げるために、イオン伝導性を下げない範囲で他の原料を微量添加することも可能である。

#### 【0066】

ガラスセラミックスの組成には、 $\text{Li}_2\text{O}$  以外の  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O}$  などのアルカリ金属は、出来る限り含まないことが望ましい。これら成分がガラスセラミックス中に存在するとアルカリイオンの混合効果により、 $\text{Li}$  イオンの伝導を阻害して伝導度を下げることになる。また、ガラスセラミックスの組成に硫黄を添加すると、リチウムイオン伝導性は少し向上するが、化学的耐久性や安定性が悪くなるため、出来る限り含有しない方が望ましい。ガラスセラミックスの組成には、環境や人体に対して害を与える可能性のある  $\text{Pb}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$  などの成分もできる限り含有しないほうが望ましい。

40

#### 【0067】

リチウムイオン伝導性の無機粉体すなわち高いリチウムイオン伝導度と化学的安定性を有するガラス、結晶（セラミックスもしくはガラスセラミックス）の粉体またはこれらの

50

粉体の混合物を、有機系のバインダーや必要に応じて分散剤等とともに溶剤を用いて混合し、ドクターブレード法などの簡易な作製方法により、グリーンシートを作製する。作製したグリーンシートを任意の形状に加工し、好ましくはロールプレスや一軸、等方加圧等により加圧した後焼成して有機バインダーの有機成分を除去することにより、薄いシート状あるいは任意の形状の全固体電解質が得られる。

#### 【0068】

グリーンシートの成形時に用いる有機バインダーは、ドクターブレード用の成形助剤として市販されているバインダーを用いることができる。また、ドクターブレード用以外にもラバープレス、押し出し成形などに一般に用いられている成形助剤を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、ブチルメタアクリレート、ビニル系の共重合体等を用いることができる。これらのバインダーの他に、粒子の分散性を高めるための分散剤や、乾燥時の泡抜きを良好にするための界面活性剤などを適量添加すると、より好ましい。

10

#### 【0069】

また、リチウム伝導性を阻害せず、電子伝導性を上げたければ、他の無機粉体や有機物を加えても問題はない。無機粉体として誘電性の高い絶縁性の結晶またはガラスを少量加えることにより効果が得られることがある。例えば  $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $LaTiO_3$  等が挙げられる。有機物は、焼成時に除去されるため、成型時のスラリーの粘度調整などに使用しても問題はない。

20

#### 【0070】

当グリーンシートの成形には、簡易なドクターブレード、ロールコーター、ダイコーターを用いることができる。また粘性を調整すれば、混練・押し出しなどの汎用の装置を用いることができるため、様々な形状の固体電解質を効率よく安価に製造することができる。

#### 【0071】

焼成して得られるシート状の固体電解質 13 は、成形したグリーンシートの形状がそのまま得られるため、任意の形状への加工が容易であり、したがって薄い膜や任意の形状の固体電解質あるいはこの固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の製造が可能になる。また、焼成後の固体電解質は有機物を含まないため、耐熱性および化学的耐久性にすぐれ、また安全性や環境に対しても害を及ぼすことが少ない。

30

#### 【実施例】

#### 【0072】

以下、本発明の固体電池をリチウムイオン二次電池に適用した場合について、具体的な実施例を挙げて説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施し得るものである。

#### 【0073】

##### (実施例 1)

##### 〔非晶質の酸化物ガラス粉末の作製〕

原料として  $H_3PO_4$ 、 $Al(PO_3)_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$  を使用し、これらを酸化物換算の mol% で  $P_2O_5$  を 35.0%、 $Al_2O_3$  を 7.5%、 $Li_2O$  を 15.0%、 $TiO_2$  を 38.0%、 $SiO_2$  を 4.5% といった組成になるように秤量して均一に混合した後に、白金ポットに入れ、電気炉中 1500 の温度で撈拌しながら 3 時間加熱・溶解してガラス融液を得た。

40

その後、ガラス融液をポットに取り付けた白金製のパイプから加熱しながら室温の流水中に滴下させることにより急冷し、酸化物ガラスを得た。

このガラスを 1000 の電気炉にて結晶化を行い、リチウムイオン伝導度の測定を行ったところ、室温にて  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であった。

また、析出した結晶相は粉末 X 線回折法により、 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$  ( $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$ ) が主結晶相であることが確認された。

50

得られた酸化物ガラスをジェットミルにて粉碎後、エタノールを溶媒としたボールミルに入れ、湿式粉碎を行い、平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  の酸化物ガラス粉末を得た。

【0074】

〔電解質グリーンシートの作製〕

平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  の酸化物ガラスを、アクリル系のバインダー、分散剤、消泡剤とともに水を溶剤として、分散・混合して電解質スラリーを調製した。スラリーは減圧して泡抜きをした後、ドクターブレードを用いて成形、乾燥させて厚み  $30 \mu\text{m}$  の電解質グリーンシートを作製した。

【0075】

〔正極前駆体の作製〕

正極活物質として、市販のチタン酸リチウムを平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$  に粉碎し、アクリル系のバインダー、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合して正極スラリーを調製した。

電解質スラリーと正極スラリーをそれぞれ内径  $0.2 \text{mm}$  のガラスキャピラリーを通して離型フィルム上に、ライン状に交互になるよう成型し、乾燥させた。

その後、スパッタリング法にて白金を堆積させたものをロール状に巻き取り円柱物を作製した。この円柱物の外径は  $12$  であった。

この円柱物を、CIP（冷間等方圧加圧法）を用いて室温にてプレス、緻密化させた。

その後、円柱の断面を切るように厚さ  $80 \mu\text{m}$  で切断し、正極前駆体を作製した。

【0076】

〔正極・電解質積層体の作製〕

こうして得られた正極前駆体 1 枚と電解質グリーンシート 1 枚を重ね合わせ、ホットプレス機にて  $120$ 、 $50 \text{kgf}$  にて貼り合わせた。

貼り合わせた積層体を、CIP（冷間等方圧加圧）を用いて室温にてプレスし、緻密化させた。

作製した積層体をアルミナセッターに挟み、電気炉内にて  $400$  に加熱し、積層体内のバインダーや分散剤などの有機物を除去した。

その後、 $900$  に急昇温を行い、5 分間保持し、冷却することにより、正極と電解質の積層焼結体を作製した。

前記積層焼結体の一部を切断、研磨して日立製作所の走査型電子顕微鏡にて観察した所、電極固体電解質の柱状体の断面形状の最大幅は  $9 \mu\text{m}$ 、活物質固体電解質の断面形状の柱状体の最大幅は  $18 \mu\text{m}$  であった。

【0077】

〔固体電池作製〕

上記で作製した正極と電解質の積層焼結体の両面にスパッタリング法にて銅を成膜した。

その後、正極との対面の電解質面上に形成された銅薄膜上に貼り付けるように Li 金属箔を設置して固体電池を完成した。

得られた固体電池について、その出力を放電容量によって評価した。

【0078】

〔出力評価〕

作製した固体電池を  $2 \text{V}$  まで充電し、 $0.1 \text{mA}$ 、 $0.5 \text{mA}$ 、 $1 \text{mA}$  で  $1 \text{V}$  まで放電した。

このとき、 $0.1 \text{mA}$  で放電した容量を  $100\%$  として場合に、 $0.5 \text{mA}$  では  $97\%$ 、 $1 \text{mA}$  では  $90\%$  の放電容量を示した。

【0079】

〔実施例 2〕

電解質グリーンシートは実施例 1 と同様に作製した。

【0080】

10

20

30

40

50

## 〔正極前駆体の作製〕

正極活物質として、本荘ケミカル製のマンガン酸リチウムを平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ に粉碎し、アクリル系のバインダー、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合して負極スラリーを調製した。

電解質スラリーと正極スラリーを、実施例1と同様に、内径 $0.2\text{mm}$ の石英ガラスキャピラリーを通して離型フィルム上に、ライン状に交互になるよう成型し、乾燥させた。

その後、スパッタリング法にて白金を堆積させてたものをロール状に巻き取り円柱物を作製した。この円柱物の外径は $9$ であった。

この円柱物をCIP(冷間等方圧加圧)を用いて室温にてプレス、緻密化させた。その後、円柱物の断面を切るように厚さ $80\mu\text{m}$ で切断し、負極前駆体を作製した。

10

## 【0081】

## 〔正極・電解質積層体の作製〕

実施例1と同様に作製した。

前記積層焼結体の一部を切断・研磨して日立製作所社の走査型電子顕微鏡にて観察した所、電極固体電解質の柱状体の断面形状の最大幅は $10\mu\text{m}$ 、活物質固体電解質の断面形状の柱状体の最大幅は $13\mu\text{m}$ であった。

## 【0082】

## 〔固体電池作製〕

上記で作製した正極と電解質の積層焼結体の正極側にアルミニウムペーストを塗布後、乾燥・焼成することにより、正極集電体を取り付けた。

20

その後、積層焼結体の電解質面にスパッタリング法にてCu薄膜を形成し、そのCu薄膜状に貼り付けるようにLi金属箔を設置して固体電池を完成した。

## 【0083】

## 〔出力評価〕

作製した固体電池を $4.5\text{V}$ まで充電し、 $0.1\text{mA}$ 、 $0.5\text{mA}$ 、 $1\text{mA}$ で $1\text{V}$ まで放電した。

このとき、 $0.1\text{mA}$ で放電した容量を $100\%$ として場合に、 $0.5\text{mA}$ では $92\%$ 、 $1\text{mA}$ では $84\%$ の放電容量を示した。

## 【0084】

## 〔実施例3〕

## 〔正極・電解質・負極積層体の作製〕

前記実施例1で作製したチタン酸リチウムを用いた負極前駆体1枚と電解質グリーンシート1枚、実施例2で作製した正極前駆体1枚を重ね合わせ、ホットプレス機にて $120$ 、 $50\text{kgf}$ にて貼り合わせた。貼り合わせた積層体を、CIP(冷間等方圧加圧)を用いて室温にてプレスし、緻密化させた。作製した積層体をアルミナセッターに挟み、電気炉内にて $400$ に加熱し、積層体内のバインダーや分散剤などの有機物を除去した。その後、 $900$ に急昇温を行い、5分間保持し、冷却することにより、正極、電解質および負極の積層焼結体を作製した。

30

前記積層焼結体の一部を切断・研磨して日立製作所の走査型電子顕微鏡にて観察した所、電極固体電解質の柱状体の断面形状の最大幅は $11\mu\text{m}$ 、活物質固体電解質の断面形状の柱状体の最大幅は $16\mu\text{m}$ であった。

40

## 【0085】

## 〔電池作製〕

上記で作製した積層焼結体の正極側に、アルミニウムペーストを塗布後、乾燥・焼成することにより、正極集電体を取り付けた。負極側に、銅ペーストを印刷後、乾燥・焼き付けることにより負極集電体を取付けた。

## 【0086】

## 〔出力評価〕

こうして作製した固体電池を $3\text{V}$ まで充電し、 $0.1\text{mA}$ 、 $0.5\text{mA}$ 、 $1\text{mA}$ で $2\text{V}$ になるまで放電した。

50



その結果、0.1 mAで放電した容量を100%として場合に、0.5 mAでは90%、1 mAでは79%の放電容量を示した。

【0087】

〔比較例〕

正極活物質として、市販のチタン酸リチウムを平均粒径0.2 μmに粉碎し、アクリル系のバインダー、分散剤とともに水を溶剤として、分散・混合して正極スラリーを調製した。

このスラリーを減圧して泡抜きをした後、ドクターブレードを用いて成形、乾燥させたのち、CIPを用いて室温にてプレス、緻密化させた。

そのときの正極グリーンシートの厚さは65 μmであった。

これを実施例1の正極・電解質層の作製、電池の作製と同様にして、固体電池を作製し、出力評価を行った。

その結果、放電容量は、0.5 mAでは52%、1 mAでは10%であった。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】この発明の固体電池の一実施の形態にかかる概略断面図および部分拡大説明図である。

【図2】この発明の固体電池の他の一実施の形態にかかる概略断面図である。

【図3】この発明の固体電池の電極の製造法の一実施の形態にかかる概略工程図である。

【図4】従来の固体電池の部分拡大断面図である。

【符号の説明】

【0089】

- 10 固体電池（リチウムイオン固体電池）
- 11 正極
- 11 a 正極活物質
- 11 b 正極固体電解質
- 12 負極
- 12 a 負極活物質
- 12 b 負極固体電解質
- 13 セパレータの固体電解質
- 14 正極集電体
- 15 負極集電体
- 16 電極活物質柱状体
- 17 電極固体電解質柱状体
- 21 電極活物質スラリー
- 22 電極固体電解質スラリー
- 23, 24 キャピラリー
- 25 離型フィルム
- 26 柱状成形体
- 27 電子伝導材
- 28 柱状積層体
- 29 電極前駆体

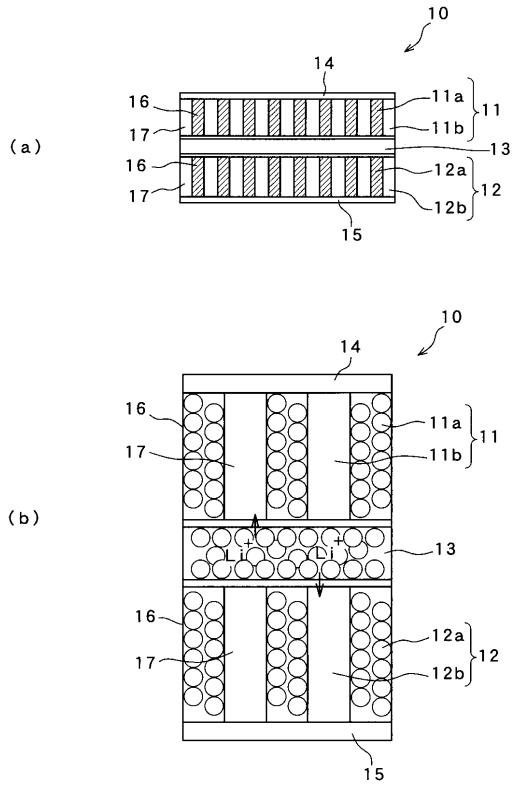
10

20

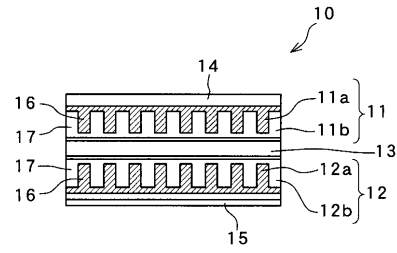
30

40

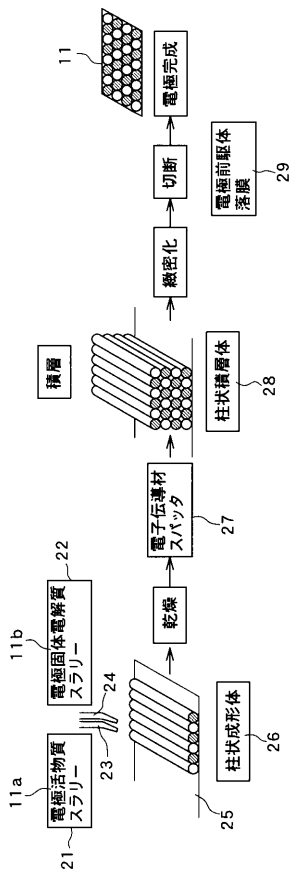
【図1】



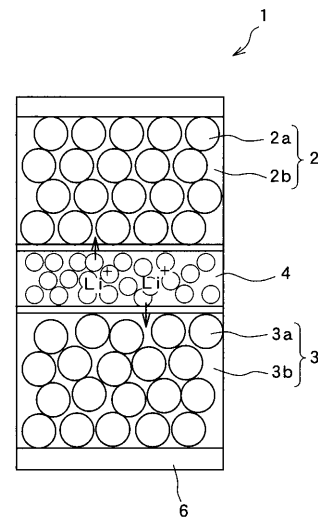
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-127613(JP,A)  
特開2005-135599(JP,A)  
特開2007-066703(JP,A)  
特開2009-140910(JP,A)  
特開2009-140911(JP,A)  
特開2007-080609(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/058  
H01M 4/13  
H01M 4/139  
H01M 10/052  
H01M 10/0562