

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5519356号  
(P5519356)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 26 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-66447 (P2010-66447)	(73) 特許権者 591252862 ナミックス株式会社 新潟県新潟市北区濁川3993番地
(22) 出願日 平成22年3月23日(2010.3.23)	
(65) 公開番号 特開2011-198692 (P2011-198692A)	(74) 代理人 100088096 弁理士 福森 久夫
(43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)	
審査請求日 平成25年3月1日(2013.3.1)	(72) 発明者 佐藤 洋 新潟県新潟市藤塚浜3558-2 株式会社アイオムテクノロジー内
(出願人による申告)平成19年度から平成21年度、 経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業(全固体蓄 電部品の開発)」、産業技術力強化法第19条の適用を 受ける特許出願	(72) 発明者 笹川 浩 新潟県新潟市藤塚浜3558-2 株式 会社アイオムテクノロジー内
	(72) 発明者 藤田 隆幸 新潟県新潟市濁川3993番地 ナミック ス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極層と負極層が固体電解質層を介して交互に積層した積層体からなる電極本体に正極端部電極と負極端部電極を設けてなる全固体型リチウムイオン二次電池であって、

前記正極層と接続される前記正極端部電極及び/又は前記負極層と接続される前記負極端部電極は、導電性物質からなる導電性マトリックスが活物質を担持した構造を有し、前記正極端部電極及び/又は前記負極端部電極の断面における前記導電性物質の領域の面積( $S_d$ )と前記活物質の領域の面積( $S_k$ )との比( $S_d/S_k$ )が90:10~40:60の範囲にあることを特徴とする全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質と同一又は合金を形成する材料であり、

前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の活物質は、正極層(又は負極層)の正極活物質(又は負極活物質)と同一である請求項1記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は、金属又は合金であり、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質は金属又は合金である請求項2記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は酸化物であり、前記正極層

(又は負極層)中の導電性物質は導電性酸化物である請求項2記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記金属又は合金と、前記正極層(又は負極層)中の金属又は合金は異なっており、両者は固溶体型の合金を形成する請求項4記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記正極層は正極集電体層と正極活物質層とからなり、前記負極層は負極集電体層と負極活物質層とからなる請求項1ないし5のいずれか1項記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

10

【請求項7】

前記正極層(又は負極層)は、導電性物質からなる導電性マトリックスが正極活物質(又は負極活物質)を担持した構造を有する請求項1ないし5のいずれか1項記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項8】

前記正極端部電極及び/又は負極端部電極は、未焼成の前記積層体に塗布した導電性物質と正極活物質との混合物ペーストを焼成して形成したものであることを特徴とする請求項1記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

【請求項9】

前記正極端部電極及び/又は負極端部電極は、焼成後の前記積層体に塗布した導電性物質と正極活物質との混合物ペーストを焼成して形成したものであることを特徴とする請求項1記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

20

【請求項10】

前記活物質が、遷移金属酸化物、又は、遷移金属複合酸化物からなる化合物であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項11】

前記活物質が、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タンゲステンよりなる群から選択した1種の化合物、又は、2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

30

【請求項12】

前記導電性物質が、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、銅、ニッケルよりなる群から選択した金属、又は、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、銅、ニッケル、錫よりなる群から選択した2種以上の金属からなる合金であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項13】

前記正極端部電極を構成する前記活物質がリチウムマンガン複合酸化物であり、前記負極端部電極を構成する前記活物質がリチウムチタン複合酸化物であり、前記導電性物質が銀パラジウムであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

40

【請求項14】

前記正極端部電極及び、前記負極端部電極の導電率が、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項15】

固体電解質層を形成するための固体電解質ペースト層を形成した固体電解質シートを作製する工程と、

前記固体電解質ペースト層の上に正極層を形成するための正極ペースト層を形成して正極シートを作製する工程と、

前記固体電解質ペースト層の上に負極層を形成するための負極ペースト層を形成して負

50

極シートを作製する工程と、

複数の前記正極シートと複数の前記負極シートとを交互に積層して積層体を作製する工程と、

複数の前記正極層を互いに導通させるための正極端部電極を前記積層体の側面に形成する工程と、

複数の前記負極層を互いに導通させるための負極端部電極を前記積層体の他の側面に形成する工程と、

を有し、

前記正極端部電極及び/又は前記負極端部電極を、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造を有し、前記正極端部電極及び/又は前記負極端部電極の断面における前記導電性物質の面積 ( $S_d$ ) と前記活物質の面積 ( $S_k$ ) との比 ( $S_d / S_k$ ) が  $90 : 10 \sim 40 : 60$  の範囲となるようにすることを特徴とする全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

10

【請求項 16】

前記正極端部電極 (又は負極端部電極) 中の前記導電性物質は、前記正極層 (又は負極層) 中の導電性物質と同一又は合金を形成する材料であり、

前記正極端部電極 (又は負極端部電極) 中の活物質は、正極層 (又は負極層) の正極活物質 (又は負極活物質) と同一である請求項 15 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 17】

前記正極端部電極 (又は負極端部電極) 中の前記導電性物質は、金属又は合金であり、前記正極層 (又は負極層) 中の導電性物質は金属又は合金である請求項 16 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

20

【請求項 18】

前記正極端部電極 (又は負極端部電極) 中の前記導電性物質は酸化物であり、前記正極層 (又は負極層) 中の導電性物質は導電性酸化物である請求項 16 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 19】

前記正極端部電極 (又は負極端部電極) 中の前記金属又は合金と、前記正極層 (又は負極層) 中の金属又は合金は異なっており、両者は固溶体型の合金を形成する請求項 18 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

30

【請求項 20】

前記正極層は正極集電体層と正極活物質層とからなり、前記負極層は負極集電体層と負極活物質層とからなる請求項 15 乃至 19 のいずれか 1 項記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 21】

前記正極層 (又は負極層) は、導電性物質からなる導電性マトリックスが正極活物質 (又は負極活物質) を担持した構造を有する請求項 15 乃至 20 のいずれか 1 項記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 22】

前記正極端部電極及び負極端部電極は、前記積層体に正極端部電極を形成するための正極端部電極ペースト層及び負極端部電極を形成するための負極端部電極ペースト層を前記積層体のそれぞれの側面に形成後、焼成することにより形成することを特徴とする請求項 15 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

40

【請求項 23】

前記正極端部電極ペースト層と前記負極端部電極ペースト層を未焼成の積層体に形成し、前記正極端部電極ペースト層、前記負極端部電極ペースト層及び未焼成の積層体とを一括して焼成することを特徴とする請求項 22 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 24】

50

前記正極端部電極ペースト層と前記負極端部電極ペースト層を焼成後の積層体に形成し、前記正極端部電極ペースト層、前記負極端部電極ペースト層及び前記焼成後の積層体とを一括して焼成することを特徴とする請求項 2 2 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 2 5】

焼成は 600 ~ 1100 の焼成温度で行うことを特徴とする請求項 2 2 又は 2 3 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 2 6】

積層体のみを焼成し、焼成後の積層体に、複数の前記正極層を互いに導通させるための正極端部電極となる正極端部電極ペーストを塗布、乾燥し、複数の前記負極層を互いに導通させるための負極端部電極となる負極端部電極ペーストを塗布、乾燥し、次いで、第 2 回目の焼成を行うことを特徴とする請求項 2 2 又は 2 3 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池及びその製造方法に係る。より詳細には、小型で大きな放電容量を有し、かつ製造が容易な全固体型のリチウムイオン二次電池及びその製造方法に関する。

【0002】

近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれている。これらの要望に応じるために、複数の正極層と負極層が固体電解質層を介して積層された多層型のリチウムイオン二次電池が提案された。多層型のリチウムイオン二次電池は、厚さ数十  $\mu\text{m}$  の電池セルを積層して組み立てられるため、電池の小型軽量化、薄型化を容易に実現できる。特に、並列型又は直並列型の積層電池は、小さなセル面積でも大きな放電容量を達成できる点で優れている。また、電解液の代わりに固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池は、液漏れ、液の枯渇の心配がなく、信頼性が高い。更に、リチウムを用いる電池であるため、高い電圧、高いエネルギー密度を得ることができる。

【0003】

多層全固体型のリチウムイオン二次電池に関しては、特許文献 1 により、負極層、集電体層、負極層、電解質層、正極層、集電体層、正極層を順に積層した電池が提案されている。図 7 は、特許文献 1 に記載された従来のリチウムイオン二次電池の断面図である。電池 101 において、集電体層 105 を挟んだ正極層 103 と、集電体層 106 を挟んだ負極層 104 が、電解質層 102 を介して、積層されている。図 7 に示す電池は、電池の出力端子である正極端子 107、負極端子 108 が、積層体の側面に配置されて、それぞれ複数の正極層 103、複数の負極層 104 と接触する並列型の電池である。特許文献 1 に記載された電池は、正極層及び負極層の材料が活物質からなるものである。正極層の材料として、金属酸化物又は金属硫化物からなる活物質、負極層の材料として、金属リチウム又はリチウム合金からなる活物質が、好適な材料として記載されている。

【0004】

図 7 に示すように、並列多層型の電池は、電極端子から電極層（正極層、負極層）端部までの距離が長い。また、リチウムイオン電池に用いる活物質材料の中で、酸化物系材料は、合金系材料に比べ、リチウムイオンの移動に伴う体積変化が小さく、電極の微粉化、剥離が起きにくい利点を持つが、導電率が小さいという欠点がある。電極層における電気抵抗が高くなると、電池の内部インピーダンスが高くなり、放電負荷特性が劣化し、放電容量が低下するという問題がある。そこで、特許文献 1 では、導電率の大きい集電体層を導電率の小さい電極層に重ねて積層することにより、電極におけるインピーダンスを低減する構造としている。

10

20

30

40

50

## 【0005】

また、図7に示す構造では、電極面積増加を目的として、正極端子107表面も正極活物質層103で連続して被覆している(特許文献段落番号(0018))。

## 【0006】

しかし、このような構造の電池を製造するには、正極と負極の各電極を形成するのに、電極層、集電体層、電極層のそれぞれの塗布乾燥工程が必要である。さらに電極層と集電体層のアライメント工程も必要になる。そのため、特に積層数が多い場合には、工程が複雑で、製造コストが高くなるという問題があった。また、塗布乾燥工程が多くなるため、電極層、集電体層の形成工程で用いる溶剤により、下地となる電解質層シートの強度低下、損傷が発生し(シートアタック)、電池の製造歩留まりが低下するという問題があった。

10

## 【0007】

また、図7に示す構造の電池を作製するためには図8に示すような複雑な工程を経なければならない。すなわち、まず、シート状支持体12上に無機固体電解質用ペースト、正極・負極活物質用ペーストを用い、無機固体電解質領域31とその両端に正極活物質領域44及び負極活物質領域64を具備する複合電極活物質シートを作製する必要がある。すなわち、電解質シートを作製するために、一つの平面上に異なる三種の領域を形成しなければならない。

## 【0008】

さらに、次に前記複合電極活物質シートの正極活物質領域44および無機固体電解質領域31上にまたがるように第1正極活物質領域41を部分的に形成し、また、無機固体電解質領域31上に隙間埋め用無機固体電解質領域32を、負極活物質領域64上に同じく負極活物質領域65を形成する必要がある。すなわち、正極シートを作製するために、やはり、一つの平面上に、3種の異なる領域を形成しなければならない。負極シートの作製についても同様である。

20

## 【0009】

のみならず、図7に示す構造の電池においては、長期サイクル後における容量保持率が低下することが判明した。本発明者は、その原因を鋭意探求したところ、その原因は、集電体と固体電解質層(あるいは電解質層)との界面にあることを知見した。なお、この知見は本発明者が初めて得た知見である。

30

## 【0010】

なお、特許文献1では、端部電極の具体的な接続については、『<正極・負極端子接続工程>得られた電池要素の正極集電体5、負極集電体7にそれぞれ接続する外部電極8、9を取り付けた』とのみ記載されているにすぎず、外部電極8と正極集電体5、負極集電体7との具体的な接続関係は開示されていない。

## 【0011】

界面を劣化させる基本的原因をさらに追求したところ、充放電時の膨張・収縮による内部応力の発生に起因する疲労にあるのではないかと着想を得た。そこで、引張試験を行ったところ容量保持率の低下が大きい場合には引張強度も低いことを確認した。

## 【0012】

そこで、その内部応力の発生しない界面構造を鋭意探求し、端部電極として、導電性物質からなる導電性マトリックスが活物質を担持した構造を試みたところ、引張強度が改善される場合があることを見出した。ただ、改善されない場合もあり、その理由をさらに探求したところ、両者の面積比が影響することも見出した。その面積比について多大な実験を行うことにより、引張強度が確実に改善され、また、多数サイクル後の容量維持率の低下が少ない電池を得ることが可能となった。

40

## 【0013】

なお、特許文献2では、正極層、負極層について導電性マトリックスが活物質を担持した構造としている。しかし、その対象は、正極層、負極層であり、端部電極ではなく、また、特許文献2では単に正極層、負極層のインピーダンスの低減を目的とするものであり

50

、端部電極と、電池本体部との界面状態の改良を目的とするものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2006-261008号公報

【特許文献2】WO2008/099508号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明によれば、簡便な製法で製造でき、端部電極と電池本体部との界面状態を良好とし、出力電流が大きく電池特性に優れた固体電解質電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

請求項1に係る発明は、正極層と負極層が固体電解質層を介して交互に積層した積層体からなる電極本体に正極端部電極と負極端部電極を設けてなる全固体型リチウムイオン二次電池であって、前記正極層と接続される前記正極端部電極及び/又は前記負極層と接続される前記負極端部電極は、導電性物質からなる導電性マトリックスが活物質を担持した構造を有し、前記正極端部電極及び/又は前記負極端部電極の断面における前記導電性物質の領域の面積( $S_d$ )と前記活物質の領域の面積( $S_k$ )との比( $S_d/S_k$ )が90:10~40:60の範囲にあることを特徴とする全固体型リチウムイオン二次電池。

20

請求項2に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質と同一又は合金を形成する材料であり、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の活物質は、正極層(又は負極層)の正極活物質(又は負極活物質)と同一である請求項1記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

請求項3に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は、金属又は合金であり、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質は金属又は合金である請求項2記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

請求項4に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は酸化物であり、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質は導電性酸化物である請求項2記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

30

請求項5に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記金属又は合金と、前記正極層(又は負極層)中の金属又は合金は異なっており、両者は固溶体型の合金を形成する請求項4記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

請求項6に係る発明は、前記正極層は正極集電体層と正極活物質層とからなり、前記負極層は負極集電体層と負極活物質層とからなる請求項1ないし5のいずれか1項記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

請求項7に係る発明は、前記正極層(又は負極層)は、導電性物質からなる導電性マトリックスが正極活物質(又は負極活物質)を担持した構造を有する請求項1ないし5のいずれか1項記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

請求項8に係る発明は、前記正極端部電極及び/又は負極端部電極は、未焼成の前記積層体に塗布した導電性物質と正極活物質との混合物ペーストを焼成して形成したものであることを特徴とする請求項1記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

40

請求項9に係る発明は、前記正極端部電極及び/又は負極端部電極は、焼成後の前記積層体に塗布した導電性物質と正極活物質との混合物ペーストを焼成して形成したものであることを特徴とする請求項1記載の全固体型リチウムイオン二次電池。

請求項10に係る発明は、前記活物質が、遷移金属酸化物、又は、遷移金属複合酸化物からなる化合物であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

請求項11に係る発明は、前記活物質が、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウ

50

ムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タングステンよりなる群から選択した1種の化合物、又は、2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

請求項12に係る発明は、前記導電性物質が、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、銅、ニッケルよりなる群から選択した金属、又は、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、銅、ニッケル、錫よりなる群から選択した2種以上の金属からなる合金であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

請求項13に係る発明は、前記正極端部電極を構成する前記活物質がリチウムマンガン複合酸化物であり、前記負極端部電極を構成する前記活物質がリチウムチタン複合酸化物であり、前記導電性物質が銀パラジウムであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

10

請求項14に係る発明は、前記正極端部電極及び、前記負極端部電極の導電率が、 $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

請求項15に係る発明は、固体電解質層を形成するための固体電解質ペースト層を形成した固体電解質シートを作製する工程と、前記固体電解質ペースト層の上に正極層を形成するための正極ペースト層を形成して正極シートを作製する工程と、前記固体電解質ペースト層の上に負極層を形成するための負極ペースト層を形成して負極シートを作製する工程と、複数の前記正極シートと複数の前記負極シートとを交互に積層して積層体を作製する工程と、複数の前記正極層を互いに導通させるための正極端部電極を前記積層体の側面に形成する工程と、複数の前記負極層を互いに導通させるための負極端部電極を前記積層体の他の側面に形成する工程と、を有し、前記正極端部電極及び/又は前記負極端部電極を、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造を有し、前記正極端部電極及び/又は前記負極端部電極の断面における前記導電性物質の面積( $S_d$ )と前記活物質の面積( $S_k$ )との比( $S_d/S_k$ )が90:10~40:60の範囲となるようにすることを特徴とする全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

20

請求項16に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質と同一又は合金を形成する材料であり、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の活物質は、正極層(又は負極層)の正極活物質(又は負極活物質)と同一である請求項15記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

30

請求項17に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は、金属又は合金であり、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質は金属又は合金である請求項16記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

請求項18に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記導電性物質は酸化物であり、前記正極層(又は負極層)中の導電性物質は導電性酸化物である請求項16記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

請求項19に係る発明は、前記正極端部電極(又は負極端部電極)中の前記金属又は合金と、前記正極層(又は負極層)中の金属又は合金は異なっており、両者は固溶体型の合金を形成する請求項18記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

40

請求項20に係る発明は、前記正極層は正極集電体層と正極活物質層とからなり、前記負極層は負極集電体層と負極活物質層とからなる請求項15乃至19のいずれか1項記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

請求項21に係る発明は、前記正極層(又は負極層)は、導電性物質からなる導電性マトリックスが正極活物質(又は負極活物質)を担持した構造を有する請求項15乃至20のいずれか1項記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

請求項22に係る発明は、前記正極端部電極及び負極端部電極は、前記積層体に正極端部電極を形成するための正極端部電極ペースト層及び負極端部電極を形成するための負極端部電極ペースト層を前記積層体のそれぞれの側面に形成後、焼成することにより形成することを特徴とする請求項15記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

50

請求項 2 3 に係る発明は、前記正極端部電極ペースト層と前記負極端部電極ペースト層を未焼成の積層体に形成し、前記正極端部電極ペースト層、前記負極端部電極ペースト層及び未焼成の積層体とを一括して焼成することを特徴とする請求項 2 2 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

請求項 2 4 に係る発明は、前記正極端部電極ペースト層と前記負極端部電極ペースト層を焼成後の積層体に形成し、前記正極端部電極ペースト層、前記負極端部電極ペースト層及び前記焼成後の積層体とを一括して焼成することを特徴とする請求項 2 2 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

請求項 2 5 に係る発明は、焼成は 6 0 0 ~ 1 1 0 0 の焼成温度で行うことを特徴とする請求項 2 2 又は 2 3 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

10

請求項 2 6 に係る発明は、積層体のみを焼成し、焼成後の積層体に、複数の前記正極層を互いに導通させるための正極端部電極となる正極端部電極ペーストを塗布、乾燥し、複数の前記負極層を互いに導通させるための負極端部電極となる負極端部電極ペーストを塗布、乾燥し、次いで、第 2 回目の焼成を行うことを特徴とする請求項 2 2 又は 2 3 記載の全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の効果】

【0 0 1 7】

本発明によれば、簡便な製法で製造でき、端部電極と電池本体部との界面状態を良好とし、出力電流が大きく電池特性に優れた固体電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0 0 1 8】

【図 1】本発明の第 1 の形態例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の形態例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図 3】本発明の第 3 の形態例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図 4】本発明の第 1 の形態例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の製造工程図である。

【図 5】本発明の第 2 の形態例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の製造工程図である。

【図 6】本発明の第 3 の形態例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の製造工程図である。

30

【図 7】従来例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図 8】従来例に係る全固体型リチウムイオン二次電池の製造工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 9】

本発明を実施するための形態に係る全固体型リチウムイオン二次電池及びその製造方法につき図面に基づき説明する。

A：電池の構造

本発明を実施するための形態に係る全固体型リチウムイオン二次電池は、正極層 1 と負極層 2 が固体電解質層 3 を介して交互に積層した積層体 2 1 に正極端部電極 8 と負極端部電極 9 を設けてなる全固体型リチウムイオン二次電池であって、

40

正極層 1 と接続される正極端部電極 8 と負極層 2 と接続される負極端部電極 9 は、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造を有し、正極端部電極 8、負極端部電極 9 の断面における導電性物質領域の面積 ( $S_d$ ) と活物質領域の面積 ( $S_k$ ) との比 ( $S_d / S_k$ ) が 9 0 : 1 0 ~ 4 0 : 6 0 の範囲にある。

【0 0 2 0】

以下より詳細に説明する。

A - 1 構造 (第一の形態)

図 1 に、本発明を実施するための一形態に係る全固体型リチウムイオン二次電池 1 0 の基本構造を示す。

【0 0 2 1】

50



この電池 10 は、電池本体部 21 と端部電極 8, 9 とから構成される。

【0022】

電池本体部 21 は複数の層を積層した積層体である。積層体である電池本体部 21 は、複数の正極層 1 と複数の負極層 2 が固体電解質層 3 を介して交互に積層した積層体により構成される。

【0023】

図 1 に示す形態例では、正極層 1 は、正極集電体層 5 を 2 つの正極活物質層 4 で挟んで構成している。負極層 2 は、負極集電体層 7 を 2 つの負極活物質層 6 で挟んで構成している。

【0024】

すなわち、電池本体部 21 は、正極層 1、負極層 2、固体電解質層 3 を具備する。正極層 1 と負極層 2 とが無機固体電解質層 3 を介して対向するように互いに間隔を持ちつつかみ合っており、その間に無機固体電解質 3 が充填されている。

【0025】

各々の正極層 1 の端面に接続して複数の正極層 1 を互いに導通させ、外部に電流を取り出す正極端部電極 8 と、各々の負極層 2 の端面に接続して複数の負極層 2 を互いに導通させ、外部に電流を取り出す負極端部電極 9 を設けてある。

【0026】

正極層 1 と接続される正極端部電極 8、負極層 2 と接続される負極端部電極 9 は、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造であり、正極端部電極 8 及  
負極端部電極 9 の断面における前記導電性物質の面積 ( $S_d$ ) と前記活物質の面積 ( $S_k$ ) との比 ( $S_d / S_k$ ) が 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲にある。

【0027】

なお、ここで、「導電性マトリックス」とは、導電性物質粒子が三次元的に連続して互いに接触した構造体を意味するものとする。導電性物質が金属の場合は、「金属マトリックス」という用語を用いる場合もある。また、「導電性マトリックスに活物質が担持された構造」とは、三次元的に連続して互いに接触した導電性物質粒子の間に活物質粒子が分布した構造体を意味するものとする。活物質粒子は、連続に分布していても、不連続に分布していてもかまわないが、端部電極内で均一に分布していることが好ましい。また、「三次元的に連続」とは二次元の断面において一部不連続な部分があっても、少なくとも  
他の断面において連続である面があれば三次元的に連続であるとする。

【0028】

なお、端部電極の材料として、活物質、導電性物質以外に微量の添加物を加える場合であっても、添加物の添加によって活物質や導電性物質の量が大きく減少する程度の量でなければ、ペーストの材料となる導電性物質と活物質との混合比を体積比で 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲にすることにより、端部電極の構造を活物質が担持された導電性マトリックスとすることができ、インピーダンスが低く、放電容量の大きい優れた電池を作製することができる。

【0029】

本実施形態の電池構造は特に小型電池に適しており、例えば正極活物質層 4 の厚さは 500 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 50 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、正極集電体層 5 の厚さは 500 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 50 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、無機固体電解質層 3 の厚さは 500 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 50 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、負極活物質層 6 の厚さは 500 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 50 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、負極集電体層 7 の厚さは 500 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 50 ~ 1  $\mu\text{m}$ 、の範囲が例示される。

A - 2 構造 (第二の形態)

なお、図 1 に示す構造においては、図 2 に示すように、正極集電体層 5 の、正極端部電極 8 と接続する端面 5a と反対側の端面 5b を正極活物質で被覆した構造とした電池本体部 21 に本発明の端部電極の構成を適用してもよい。

【0030】

10

20

30

40

50

すなわち、正極層 1 は、互いに間隔を持って並列した複数の正極集電体層 5、各々の正極集電体層 5 の端面に接続して複数の正極集電体層 5 を互いに導通させ外部に電流を取り出す正極端部電極 8、正極集電体層 5 の、正極端部電極 8 が接続した面以外の端面と両面を被覆する正極活物質層 4 を具備する。

負極側も同様である。

負極層 2 は、互いに間隔を持って並列した複数の負極集電体層 7、各々の負極集電体層 7 の端面に接続して複数の負極集電体層 7 を互いに導通させ外部に電流を取り出す負極端部電極 9、負極集電体層 7 の、負極端部電極 9 が接続した面以外の端面と両面を被覆する負極活物質層 6 を具備する。

【 0 0 3 1 】

この場合は、特許文献 1 に係る発明において達成される効果が達成される。すなわち、より大きな出力電流を得ることができるとともに、固体電解質層に亀裂が発生することを防止することができる。

【 0 0 3 2 】

負極集電体層 7 についても同様である。

【 0 0 3 3 】

他の点は A - 1 構造の例と同様である。

A - 3 構造（第三の形態）

さらに、図 3 に示すように、正極層 1 を正極層導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造とすることが好ましい。この場合、導電性物質の面積（ $S_d$ ）と前記活物質の面積（ $S_k$ ）との比（ $S_d / S_k$ ）が 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲とすることが好ましい。この場合、正極層 1 は、端部電極 8 と同じ材料とすることがより好ましい。

【 0 0 3 4 】

また、電極層を活物質と導電性物質を最適範囲の混合比で混合した材料で形成するのは、正極層と負極層の両方に適用してもよいし、いずれか一方の電極層にのみ適用してもよい。いずれか一方の電極層にのみ適用した場合であっても、工程の簡略化、製造コストの削減に効果がある。

【 0 0 3 5 】

負極層 2 についても同様である。

他の点は A - 1 構造の例と同様である。

【 0 0 3 6 】

B：電池の製造方法

本発明の実施の形態に係る全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法は、固体電解質層 3 を形成するための固体電解質ペースト層 3 g を形成した固体電解質シート 2 2 を作製する工程と、

固体電解質ペースト層 3 g の上に正極層 1 を形成するための正極ペースト層 1 g を形成して正極シート 2 3 を作製する工程と、

固体電解質ペースト層 3 g の上に負極層 2 を形成するための負極ペースト層 2 g を形成して負極シート 2 4 を作製する工程と、

複数の前記正極シート 2 3 と複数の負極シート 2 4 とを交互に積層して積層体 3 0 を作製する工程と、

複数の前記正極層 1 を互いに導通させるための正極端部電極 8 を前記積層体 3 0 の側面に形成する工程と、

複数の前記負極層 2 を互いに導通させるための負極端部電極 9 を前記積層体の他の側面に形成する工程と、

を有し、

前記正極端部電極 8 及び / 又は前記負極端部電極 9 を、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造を有し、前記正極端部電極 8 及び / 又は前記負極端部電極 9 の断面における前記導電性物質の面積（ $S_d$ ）と前記活物質の面積（ $S_k$ ）との比

10

20

30

40

50

( $S_d / S_k$ ) が 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲となるようにする。

【0037】

以下、より詳細に説明する。

B - 1 方法

図 1 に示す電池の製造方法例について図 4 に基づき説明する。

【0038】

例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) 製のシート状の支持体 12 上に固体電解質ペーストを塗布、乾燥させ、固体電解質ペースト層 3 g を形成した固体電解質シート 22 を形成する (図 4 (a))。

【0039】

固体電解質シート 22 の固体電解質ペースト層 3 g 上に、正極活物質ペースト、正極集電体ペースト、正極活物質ペーストを順次、乾燥させ、正極活物質ペースト層 4 g、正極集電体ペースト層 5 g、正極活物質ペースト層 4 g を形成し、固体電解質シートと一体となった正極シート 23 を作製する (図 4 (b))。

【0040】

この際、固体電解質ペースト層 3 g、正極活物質ペースト層 4 g、正極集電体ペースト層 5 g、正極活物質ペースト層 4 g の一方の端面 (図面において左側の側面) は面一とする。

【0041】

また、他方の端面 (図面において右側側面) については、正極層と固体電解質層との間で段差が生じるようにしておく。

【0042】

負極シート 24 についても同様に作製する (図 4 (c))。

【0043】

正極シート 23、負極シート 24 は複数個用意する。

【0044】

複数の正極シート 23 及び複数の負極シート 24 からシート状の支持体 12 を除去する。シート状の支持体 12 を除去した複数の正極シート 1 g と複数の負極シート 2 g とを交互に積層して積層体 30 を形成する (図 4 (d))。

【0045】

この積層体 30 は未焼成の積層体である。

【0046】

複数の前記正極層 1 を互いに導通させるための正極端部電極 8 となる正極端部電極ペースト層を前記積層体 30 の側面に形成する。

【0047】

負極端部電極 9 も同様に形成すればよい。

【0048】

正極端部電極ペースト、負極端部電極ペーストは、導電性物質と活物質との混合物からなるペースト (活物質・導電性物質混合ペースト) である。焼結後における導電性物質の面積 ( $S_d$ ) と前記活物質の面積 ( $S_k$ ) との比 ( $S_d / S_k$ ) が 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲となるようにするためには、始発材料である導電性物質と活物質との体積比を 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲とすればよい。

【0049】

また、導電性物質からなる導電性マトリックスに活物質が担持された構造とするためには、始発材料である導電性物質と活物質との体積比を 90 : 10 ~ 40 : 60 の範囲とするとともに、所定の焼成条件のもとで一括焼成を行えばよい。

【0050】

本願発明者は、さらに、正負の端部電極を構成する活物質と導電性物質の混合比を変化させて正負の端部電池を作製し評価した結果、ペーストの材料となる導電性物質と正極活物質の混合比、及び、導電性物質と負極活物質の混合比が、体積比にして、いずれも 90

10

20

30

40

50

：10～40：60の場合に、導電率が高く、放電容量が大きい優れた特性の電池を作製できることを見出した。この最適条件により作製した電池の断面をSEM及びEDSで観察した結果、電極断面の導電性物質と活物質の面積比も体積比と同様に90：10～40：60となっていることがわかった。また、導電性物質の混合率が体積比にして40%以上の場合は、導電性物質が断面内において、マトリックス状に連続しており、係るマトリックス状導電性物質の中に活物質が担持されていることがわかった。このようなマトリックス構造を形成するためには、600以上の高温で焼成しなければならないこともわかった。

#### 【0051】

焼成条件は、活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、無機固体電解質スリップに含まれる有機バインダー、溶剤、カップリング剤、及び分散剤の種類、活物質ペーストに含まれる活物質種、活物質混合集電電極ペーストに使用される金属種によって適宜選択される。焼成過程における有機物の未分解は、焼成後の積層体の剥離の原因になるとともに残存カーボンによる電池内部ショートの一因となる虞がある。特に酸素を含まない雰囲気下で焼成を行なう場合、電池内の残存カーボンを最小限とするため、更に水蒸気を導入して焼成し有機物の酸化を促すことが好ましい。

#### 【0052】

(一括焼成条件)

・焼成温度

焼成温度は600～1100が好ましい。

600未満の場合は、マトリックス状導電性物質の中に活物質が担持されている構造が達成されない。より好ましくは、700～900である。

・焼成雰囲気

焼成の雰囲気は、大気雰囲気、中性雰囲気、還元雰囲気のいずれの雰囲気でもよい。電池の構成材料の種類に応じて適宜選択すればよい。

#### 【0053】

B-2方法

本形態例では、積層体30を一旦焼成(1回目焼成)し、1回目焼成後の積層体に端部電極ペーストを塗布、乾燥して端部電極ペースト層を形成し、次いで2回目の焼成を行う。

B-1で述べた一括焼成に比べ本例の焼成(2段階焼成という。)の場合は、低温で焼結する材料を適用できるため材料の選択肢が広がり、例えば安価な材料を選択することによる製造コストの低減、あるいは導電率の高い材料を選択することによる導電率の向上というメリットがある。また、低温で焼成するため冷却時の端部電極中の導電性物質と集電体材料、端部電極中の活物質材料と電池積層体の固体電解質材料ならびに活物質材料の線膨張率の差に起因するクラックやデラミネーションを抑制できる。

#### 【0054】

本例では、1回目の焼成はB-1方法で述べた焼成条件と同じ条件で行うことができる。

第2回目の焼成における焼成温度も600～1100が好ましい。ただ、第1回目の焼成温度よりも低い温度で行うことが好ましい。第1回目の焼成温度より低い温度で焼成を行うことにより過焼結による空隙の発生を防止することができる。

#### 【0055】

B-3方法

本形態例は図2に示す構造の電池の製造方法である。その方法を図5に示す。正極シート正極集電体ペースト5gを正極活物質ペースト4gよりも短めに形成する。すなわち、図5(b)に示すように、空隙13を設けて正極集電体ペーストと正極活物質ペースト4gを形成する。負極シートについても同様である。

正極シート、固体電解質シート、負極シートを交互に積層した後に圧着すると、空隙13

10

20

30

40

50

には、活物質が流れ込み集電体の端面は活物質により被覆される。その状態で焼成を行えばよい。

【0056】

B - 4 方法

本形態例は図3に示す構造の電池の製造方法である。

本形態例では、正極層ないし負極層に、導電性物質からなる導電性マトリックスが活物質を担持した構造である。

前述したB - 1方法においては、固体電解質ペースト上に活物質ペースト、電極集電体ペースト、活物質ペーストを順次塗布している。それに対して本形態例では、導電性物質と活物質との混合体のペーストを固体電解質ペースト上に塗布する。導電性物質と活物質との混合体のペーストは焼成後においては、端部電極と同様に、導電性マトリックスが活物質を担持した構造となる。

ここで、用いる導電性物質は、端部電極に用いる導電性物質と同一の材料あるいは合金を形成する材料を用いることが特に好ましい。また、活物質は、端部電極に用いる活物質と同一の材料を用いることが好ましい。さらに、導電性物質と活物質との割合は、端部電極における導電性物質と活物質との割合と同じあるいは10%以内とすることが好ましい。

この割合とすることにより、混合体と端部電極との結合がより強固にすることが可能となる。

本方法では、層数が他の方法に比べて少ない。すなわち、他の方法では、例えば図1においては、活物質層4、集電体層5、活物質層4の3層が固体電解質層3上に形成されている。それに対して本方法では、固体電解質層3上には、混合体層45gの一層のみが形成されただけである。従って、本方法の場合には、多数の単位電池を積層しても小型が維持される。また、製造が容易である。

のみならず、製造過程において、固体電解質層との段差は混合体層の一層分だけである。従って、段差にともなうデラミネーションやその他の電池特性の低下を防止することもできる。

【0057】

他の手順はB - 1方法と同様である。

【0058】

C - 1：材料の組み合わせ

本発明では、正極層と接続される正極端部電極及び/又は負極層と接続される負極端部電極は、導電性物質からなる導電性マトリックスが活物質を担持した構造を有している。

ここにおいて、正極端部電極中の導電性物質は、正極層中の導電性物質と同一又は合金を形成する材料とし、正極端部電極中の活物質は、正極層の正極活物質と同一とすることが特に好ましい。なお、負極側についても同様である。

かかる場合、まず、正極層1の導電体物質(図1の場合では集電体層5、図3の場合では正極層のマトリックスに担持された導電体物質(図示せず))と、正極端部電極8のマトリックスを構成する導電性物質とは同一材料であるいは相互に合金を形成する材料であるので、両者間での接合がなされる。それとともに、正極層1の正極活物質(図1の場合では、正極活物質層4、図3の場合では正極層1のマトリックス)と、正極端部電極8中のマトリックスに担持された活物質とは同一材料であるので両者間での接合がなされる。このように正極層1の端部全面が正極端部電極8と接合しているため強固な接合が得られる。負極側も同様である。

すなわち、正極端部電極中の導電性物質として金属又は合金を用いた場合には、正極層内で用いる導電性物質として金属又は合金を用い、正極端部電極中の導電性物質として導電性酸化物を用いた場合には、正極層内で用いる導電性物質として導電性酸化物を用いることが特に好ましい。この場合、導電性物質の構成元素が同一であることが好ましく、さらに、構成元素の組成比も同一であることがより好ましい。

導電性物質として金属又は合金を用いる場合、正極層側と端部電極側とで構成元素が同

10

20

30

40

50

じ金属又は合金を用いてもよい。金属（純金属）の場合には、合金領域が形成されないため、抵抗値の低い取り出し電極（端部電極）とすることが可能となる。さらに、次に述べる合金を形成する場合に比べると延性が高い接合が得られ、衝撃的外力が加わっても剥離しにくい接合が得られる。

一方、構成元素が相互に異なる金属又は合金も用いてもよい。合金形成時に、金属間化合物や共晶物の析出が生じない金属の組み合わせが好ましい。特に、固溶体型の合金を形成する組み合わせが好ましい。次に述べる始発材料から適宜選択すればよい。

C - 2 : 始発材料

(正極活物質)

正極層 1 は、例えば、正極集電体層 5 と正極活物質層 4 とから構成されている。

10

【0059】

本形態のリチウムイオン二次電池の正極活物質層 4 を構成する正極活物質としては、リチウムイオンを効率よく放出、吸着する材料を用いるのが好ましい。例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物を用いるのが好ましい。また、種々の金属酸化物、金属硫化物などを用いることができる。特に金属酸化物が用いられる場合には、電池要素焼結を酸素雰囲気下で行うことが可能となり、得られる電池は、酸素欠陥が少なく、結晶性が高い活物質を得ることが可能になるため、理論容量に近い高容量な電池を作製できるため望ましい。

【0060】

正極活物質の具体例としては、二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タンゲステン、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  $Li_xMn_2O_4$  または  $Li_xMnO_2$ ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば  $Li_xNiO_2$ ）、リチウムコバルト複合酸化物 ( $Li_xCoO_2$ )、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 ( $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ )、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 ( $Li_xFePO_4$ 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 $Li_xCoPO_4$  など)、硫酸鉄 ( $Fe_2(SO_4)_3$ )、バナジウム酸化物（例えば  $V_2O_5$ ）などから選択される少なくとも一種が挙げられる。なお、これらの化学式中、 $x, y$  は 0 ~ 1 の範囲であることが好ましい。）

20

【0061】

より好ましい正極活物質は、電池電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物 ( $Li_xMn_2O_4$ )、リチウムニッケル複合酸化物 ( $Li_xNiO_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物 ( $Li_xCoO_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ( $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ )、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物 ( $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ( $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$ )、リチウムリン酸鉄 ( $Li_xFePO_4$ ) などが挙げられる。（なお、 $x, y$  は 0 ~ 1 の範囲であることが好ましい。）これらの正極活物質は酸化性の雰囲気下での焼結により結晶性が向上し電池特性を向上させる。さらに、リチウムマンガン複合酸化物、及び、リチウムチタン複合酸化物は、リチウムイオンの吸着、放出による体積変化が特に小さく、電極の微粉化、剥離が起きにくいいため、活物質材料としてより好適に用いることができる。

30

40

(負極活物質層)

【0062】

正極活物質と負極活物質には明確な区別がなく、2種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、正極活物質について述べた材料の中から、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。

【0063】

また、負極活物質は、金属リチウム、若しくはリチウム合金が挙げられる。前記リチウム合金としてはリチウム及び Sn、In、Zn から選択される少なくとも一種の合金が、容量が大きいため薄型化が可能となり、界面での応力を抑制できるために望ましい。具体

50

的な合金組成としては、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 $\text{LiIn}$ 、 $\text{LiZn}$ などが挙げられ、特に $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ などが高容量で薄膜化が可能であるため望ましい。

【0064】

金属リチウム、若しくはリチウム合金の負極活物質層6は、電池組み立て後、初回充電時に析出形成することができる。負極集電体層7として導電性金属酸化物を用いた場合、正極活物質層4もしくは無機固体電解質層3から放出されるリチウムイオンと反応する材料（たとえば錫酸化物、インジウム酸化物、亜鉛酸化物）である場合には、無機固体電解質層3と負極集電体層7の間に負極活物質層6となるリチウム合金層が形成される。また、負極集電体層7として導電性金属酸化物を用いた場合、負極集電体層7である導電性金属酸化物が、正極から放出されるリチウムイオンと反応しない材料（例えばチタン酸化物）である場合には、無機固体電解質層3と負極集電体層7の間に負極活物質層6となる金属リチウム層が形成される。このような充電によって形成される負極活物質層6は、隣接する無機固体電解質3、あるいは負極集電体層7との接合性に富む良好な界面が形成される。この結果、界面抵抗が小さい優れた電池を作製できる。

10

【0065】

また、二次電池用の負極活物質層6に用いられる負極活物質は、負極2の作動電位が金属リチウムの電位に対して1.0Vよりも貴となる活物質を用いてもよい。負極集電体7に導電性金属酸化物を用いた場合、リチウムイオンを挿入・脱離する電位は1.0V以下である。したがって負極活物質層6でリチウムイオンの挿入・脱離反応が進行する電位で、負極集電体層7の導電性金属酸化物がリチウムイオンと反応することはない。したがって負極集電体層7の導電性金属酸化物の反応によって負極活物質自体の電極反応を阻害することがなく、電池の繰り返し寿命が向上する。

20

【0066】

（正極集電体層、負極集電体層の材料）

次に、正極集電体層5及び負極集電体層7の材料について説明する。

【0067】

本発明のリチウムイオン二次電池の集電体電極層を構成する導電性物質としては、導電率が大きい材料を用いるのが好ましい。例えば、焼成した後に、導電率が $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上の導電率を有する金属又は合金である。具体的には、金属であれば、銀（Ag）、パラジウム（Pd）、金（Au）、白金（Pt）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）などを用いるのが好ましい。合金であれば、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、錫から選ばれる2種以上の金属からなる合金が好ましく、例えば、AgPdを用いるのが好ましい。AgPdは、Ag粉末とPd粉末の混合粉末、又は、AgPd合金の粉末を始発材料として用いるのが好ましい。

30

【0068】

又、好適な金属種の選択は、一括焼成時に活物質との副反応が最小限であり、且つ、焼成時に金属粉表面の流動性が増し、金属粉同士のネッキングが起こることで活物質の集電効率を最大限にできる金属粉末、混合粉末、合金粉末であることが好ましい。

【0069】

また、正極集電体層5、負極集電体層7の少なくとも一方は、導電性金属酸化物層を用いることもできる。導電性金属酸化物層とは、導電性金属酸化物同士が一体化しており層状の形状を構成したものを指す。層内に微小な孔を有する多孔質体であっても良い。この材料の適用により、電極、電解質及び集電体を同時に焼結することが可能であり、それにより活物質の結晶性が高くなり導電性がさらに向上するため、優れた電池特性を得る上で非常に適している。

40

【0070】

正極集電体層5及び負極集電体層7のどちらか一方に、導電性金属酸化物を用いない場合は、負極の充放電電位でリチウムと反応しない銅やニッケルなどの金属、合金製集電体を用いることは可能であるが、正極集電体層5及び負極集電体層7共に導電性金属酸化物

50

層を用いることが特に望ましい。

前記導電性金属酸化物としては、Sn、In、Zn、Tiから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物が挙げられる。さらに具体的には、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_x$  ( $0.5 < x < 2$ )が挙げられる。これら導電性金属酸化物には、構造中にSb、Nb、Taなど導電性を高めるための微量元素を(例えば10at%以下)含んでも良い。

#### 【0071】

(固体電解質の材料)

本発明のリチウムイオン二次電池の固体電解質層を構成する固体電解質としては、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を用いるのが好ましい。また、大気雰囲気中で高温焼成できる無機材料であることが好ましい。例えば、ケイリン酸リチウム ( $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ )、リン酸チタンリチウム ( $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_2$ )、リン酸ゲルマニウムリチウム ( $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ )、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ よりなる群から選択される少なくとも1種の材料を用いるのが好ましい。さらに、これらの材料に、異種元素や、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiPO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{LiBO}_2$ 等をドーブした材料を用いてもよい。また、固体電解質層の材料は、結晶質、非晶質、ガラス状のいずれであってもよい。

#### 【0072】

(端部電極の材料)

得られた積層体の正極集電体に接続する正極端部電極を形成する。本発明のリチウムイオン二次電池では、端部電極材料として、活物質と導電性物質を混合した材料を用いる。

#### 【0073】

活物質は、前記した活物質を用いる。導電性物質としては、次の材料を用いればよい。

(導電性物質)

リチウムイオン二次電池の電極層を構成する導電性物質としては、導電率が大きい材料を用いるのが好ましい。例えば、焼成した後に、導電率が $1 \times 10^1 \text{ S/cm}$ 以上の導電率を有する金属又は合金である。具体的には、金属であれば、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、銅、ニッケルなどを用いるのが好ましい。合金であれば、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、錫から選ばれる2種以上の金属からなる合金が好ましく、例えば、AgPdを用いるのが好ましい。AgPdは、Ag粉末とPd粉末の混合粉末、又は、AgPd合金の粉末を始発材料として用いるのが好ましい。

#### 【0074】

D：ペーストの作製・印刷等

(活物質ペースト作製工程)

活物質ペーストは、以下の様に作製される。所定の活物質粉末を乾式粉碎機・湿式粉碎機を用いて全固体二次電池に好適な粒度にまで粉碎した後、プラネタリーミキサー、三本ロールミル等の分散機にて有機バインダー、溶剤中に分散する。有機バインダー中への活物質分散を良好にする目的で、適宜、カップリング剤、分散剤を添加してもかまわない。本発明に適應される分散方法は上記分散方法に限定されるものではなく、ペースト中に活物質の凝集が認められず、固体電解質シートへの印刷の妨げとならない高分散が実現されるものであれば良い。又、本発明に用いられるペーストは印刷性を良好にするために、適宜溶剤を加え粘度を調整することが好ましい。更に、必要とする電池性能に合わせて更に助導電材料、レオロジー調整剤等を適宜添加しても良い。

#### 【0075】

(固体電解質シート作製工程)

固体電解質薄層シートは、以下の様に作製される。固体電解質粉末を乾式粉碎機・湿式粉碎機を用いて全固体二次電池に好適な粒度にまで粉碎した後、更に、有機バインダー、溶剤と混合し、ポットミル、ビーズミル等の湿式粉碎機にて分散し無機固体電解質スリップを得る。得られた固体電解質スリップは、ドクターブレード法等によりペットフィルム

10

20

30

40

50



等の基材上に薄く塗布した後、乾燥することにより溶剤を蒸発させ基材上に固体電解質薄層シートを得ることができる。有機バインダー中への固体電解質粉末の分散を良好にする目的で、適宜、カップリング剤、分散剤を添加してもかまわない。又、本発明に適用される分散方法は上記分散方法に限定されるものではなく、固体電解質シート中、及び表面に無機固体電解質粉末の凝集が認められず、固体電解質シートへの印刷の妨げとならない高分散が実現されるものであれば良い。

#### 【0076】

(固体電解質への活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、活物質ペースト印刷工程)

このようにして得られた固体電解質シート上に活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、更に活物質ペーストを重ねて印刷した後、乾燥することで活物質印刷固体電解質シートを得る。固体電解質シートへの活物質ペーストの印刷は、ペーストの塗布毎に乾燥を行なっても、活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト、活物質ペーストの三層を印刷した後でもかまわない。印刷方法としては、スクリーン印刷、インクジェット印刷等が挙げられるが、スクリーン印刷による場合は、前者の印刷・乾燥工程によるほうが好ましく、インクジェット印刷による場合は後者の印刷・乾燥工程によるほうが好ましい。後者の印刷・乾燥工程による場合、無機固体電解質へ活物質ペーストを印刷後、乾燥工程を経ずに活物質混合集電電極ペーストが印刷されることから、活物質ペースト印刷界面と活物質混合集電電極ペースト印刷界面との接合をより良好に形成することができる。

#### 【0077】

(電池端面の処理について)

活物質ペースト印刷端面及び活物質混合集電電極ペースト印刷端面、又は活物質混合集電電極ペースト印刷端面は、無機固体電解質シートのいずれかの端面にまで延出するように印刷される。或いは、活物質、活物質混合集電電極ペーストを積層印刷した固体電解質シートを基材から剥離し、このシート同士を更に積層・プレスし、得られた積層体を切断することにより所定の端面を得ることができる。

#### 【0078】

(融剤の添加)

積層体を構成する各層の活物質、集電体金属、無機固体電解質の焼結挙動を一致させる、又は低温での焼結を可能とするために、活物質ペースト、活物質混合集電電極ペースト無機固体電解質スリップには焼結を促す融剤が添加されていても良い。融剤の添加方法は、活物質粉末又は、無機固体電解質を原料粉末から合成する際に予め添加する方法、合成された活物質、無機固体電解質を有機バインダー、溶剤等に分散する工程に添加する方法のいずれでもかまわない。

#### 【0079】

(端部電極ペースト作製工程)

活物質・導電性混合物ペーストは、以下の様に作製される。所定の活物質粉末を乾式粉碎機・湿式粉碎機を用いて全固体二次電池に好適な粒度にまで粉碎した後、端部電極となる金属粉末とを混合し、プラネタリーミキサー、三本ロールミル等の分散機にて有機バインダー、溶剤中に分散する。有機バインダー中への活物質分散を良好にする目的で、適宜、カップリング剤、分散剤を添加してもかまわない。

#### 【0080】

分散方法は上記分散方法に限定されるものではなく、ペースト中に活物質の凝集が認められず、固体電解質シートへの印刷の妨げとならない高分散が実現されるものであれば良い。又、本発明に用いられるペーストは印刷性を良好にするために、適宜溶剤を加え粘度を調整することが好ましい。更に、必要とする電池性能に合わせて更に助導電材料、レオロジー調整剤等を適宜添加しても良い。

#### 【0081】

本発明の多層全固体型リチウムイオン二次電池を構成する積層体は、積層体を構成する正極層、固体電解質層、負極層、及び、任意の保護層の各材料をペースト化し、塗布乾燥

10

20

30

40

50

してグリーンシートを作製し、係るグリーンシートを積層し、作製した積層体を一括焼成することにより製造する。

【0082】

ここで、ペースト化に使用する正極活物質、負極活物質、固体電解質、導電性物質、活物質と導電性物質の混合体の各材料は、それぞれの原料である無機塩等を仮焼したものを使用することができる。仮焼により、原料の化学反応を進め、一括焼成後にそれぞれの機能を十分に発揮させる点からは、正極活物質、負極活物質、固体電解質の仮焼温度は、いずれも700以上とするのが好ましい。

【0083】

ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、有機溶媒とバインダーのビヒクルに、上記の各材料の粉末を混合してペーストを得ることができる。例えば、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粉末と導電性物質としてAgとPdの金属粉末の混合物を所定の体積比で混合し、混合物を溶媒とビヒクルに分散して、正極ペーストを作製することができる。活物質粉末と導電性物質粉末の粒子の直径(粒径)は、正極活物質、負極活物質、導電性物質のいずれも、 $3\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。また、活物質粉末と導電性物質粉末の粒径比は、正極活物質、負極活物質のいずれの場合も、活物質：導電性物質が、1：50～50：1とするのが好ましい。以上の範囲の粒径、粒径比であれば、焼成により端部電極中に導電性マトリックスが適切に形成され、活物質が適切にマトリックスに担持されるため、インピーダンス低減、放電容量増加など電池の性能向上に有効である。導電性物質粉末と活物質粉末を混合する体積比は、90：10～40：60の範囲とするのが好ましい。導電性物質としてAgPdを用いる場合は、AgとPdの金属粉末の混合物の他に、例えば、Ag/Pd共沈法による合成粉末、又は、Ag/Pd合金の粉末を用いることができる。係る方法により、正極層用のペースト、固体電解質層用のペースト、負極用のペーストを作製する。

【0084】

作製したペーストをPETなどの基材上に所望の順序で塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材を剥離し、グリーンシートを作製する。ペーストの塗布方法は、特に限定されず、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

【0085】

作製した正極層用、固体電解質層用、負極層用のそれぞれのグリーンシートを所望の順序、積層数で積み重ね、必要に応じアライメント、切断等を行い、積層体を作製する。並列型又は直並列型の電池を作製する場合は、正極層の端面と負極層の端面が一致しないようにアライメントを行い積み重ねるのが好ましい。

【0086】

作製した積層体を一括して圧着する。圧着は加熱しながら行うが、加熱温度は、例えば、40～80とする。圧着した積層体を、例えば、大気雰囲気下で加熱し焼成を行う。ここで、焼成とは焼結を目的とした加熱処理のことを言う。焼結とは、固体粉末の集合体を融点よりも低い温度で加熱すると、固まって焼結体と呼ばれる緻密な物体になる現象のことを言う。本発明のリチウムイオン二次電池の製造では、焼成温度は、600～1100の範囲とするのが好ましい。600未満では、電極層中に導電性マトリックスが形成されず、1100を超えると、固体電解質が融解する、正極活物質、負極活物質の構造が変化するなどの問題が発生するためである。焼成時間は、例えば、1～3時間とする。

【実施例】

【0087】

(実施例1)

以下の手順にて二次電池を作製した。二次電池の構造を示す概略断面図を図1に、その製造過程の一部を図4に示す。

【0088】

## &lt; 固体電解質シートの作製 &gt;

無機固体電解質として  $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$  粉末 100 重量部、ポリビニールブチラルをバインダーとして 16 重量部、可塑剤としてフタル酸ベンジルブチルを 4.8 重量部と溶剤としてエタノール 100 重量部、トルエン 200 重量部を混合し、ボールミルで分散してペーストとし、このペーストを脱泡して固体電解質セラミック用ペーストを作製した。

このペーストをポリエチレンテレフタレート (PET) 製シート状支持体キャリアシート 12 上に塗布、乾燥させ、キャリアシート 12 に固体電解質ペースト層 3 g を形成し、固体電解質シート 22 を作製した (図 4 (a))。

【0089】

10

## &lt; 正極シートの作製 &gt;

次に正極活物質として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末 100 重量部、バインダーとしてエチルセルロースを 15 重量部、溶剤としてジヒドロターピネオール 65 重量部を混合し、三本ロールで混練・分散してペーストとし、このペーストを脱泡して、正極活物質用ペーストを作製した。

このペーストを固体電解質シート 22 の固体電解質ペースト層 3 g 上に塗布、乾燥させ、第 1 の正極活物質ペースト層 4 g を形成した。

次に、重量比 70 / 30 の  $\text{Ag} / \text{Pd}$  粉末と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末とを体積割合で 60 : 40 となるように混合した粉末 100 重量部、バインダーとしてエチルセルロース 10 重量部、溶剤としてジヒドロターピネオール 50 重量部を混合し、三本ロールで混練・分散してペーストとし、このペーストを脱泡して正極集電体用ペーストを作製した。

20

このペーストを上記第 1 の正極活物質ペースト層 4 g 上に塗布、乾燥させ、前記固体電解質ペースト層 3 g の上の正極活物質ペースト層 4 g 上に正極集電体ペースト層 5 g を形成した。

【0090】

さらに前記正極活物質ペーストを用い、前記正極集電体領域 5 g 上に第 2 の正極活物質ペーストを塗布、乾燥させ、第 2 の正極活物質ペースト層 4 g を形成した。

このようにして図 4 (b) に示す正極シート 23 を作製した。

## &lt; 負極シートの作製 &gt;

上記 B-4 で述べた負極シート形成工程にて負極シート 24 を作製した。

30

負極活物質として  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  粉末 100 重量部、バインダーとしてエチルセルロース 15 重量部、溶剤としてジヒドロターピネオール 65 重量部を混合し、三本ロールで混練・分散しペーストとし、このペーストを脱泡して負極活物質用ペーストを作製した。

【0091】

このペーストを固体電解質シート 22 の固体電解質ペースト層 3 g 上に塗布、乾燥させ、第 1 の負極活物質ペースト層 6 g を形成した。

次に、重量比 70 / 30 の  $\text{Ag} / \text{Pd}$  粉末と  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  粉末とを体積割合で 60 : 40 となるように混合した粉末 100 重量部、バインダーとしてエチルセルロース 10 重量部、溶剤としてジヒドロターピネオール 50 重量部を混合し、三本ロールで混練・分散してペーストとし、このペーストを脱泡して負極集電体ペーストを作製した。

40

このペーストを上記第 1 の負極活物質ペースト層 6 g 上に塗布、乾燥させ、前記固体電解質ペースト層 3 g の上の負極活物質ペースト層 6 g 上に、負極集電体ペースト層 7 g を形成した。

【0092】

さらに前記負極活物質ペーストを、前記負極集電体ペースト 7 g 上に塗布、乾燥させ、第 2 の負極活物質ペースト層 6 g を形成した。

【0093】

このようにして図 4 (c) に示す負極シート 24 を作製した。

## &lt; 積層工程 &gt;

50

得られた正極シート 23 および負極シート 24 からキャリアシート 12 を剥離しつつ両者 23, 24 を交互に順次積層させた。

【0094】

積層後、これをセラミックスのカバーシートで挟み込み静水圧プレスによりラミネートし、正極・負極集電体が積層体 30 のそれぞれ異なる面で露出するようにした。

【0095】

<正極端部電極ペーストの作製>

本例では、正極端部電極の始発材料である、正極活物質として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用い、導電性物質として重量比 70/30 の  $\text{Ag/Pd}$  を用いた。

【0096】

活物質である  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の粉末と、導電性物質である重量比 70/30 の  $\text{Ag/Pd}$  の粉末とを体積割合で 60:40 となるように混合し、さらにバインダーとしてアクリルバインダー 5 重量部、溶剤としてジヒドロターピネオール 10 重量部を混合して活物質・導電性物質ペーストを作製した。

この活物質・導電性物質ペーストを未焼成の積層体 30 の正極集電体の端面が露出している側に塗布し、乾燥した。

【0097】

なお、塗布したペーストの厚さは  $5\ \mu\text{m}$  とした。

<負極端部電極ペーストの作製>

本例では、負極端部電極の始発材料である、負極活物質として  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  を用い、導電性物質として重量比 70/30 の  $\text{Ag/Pd}$  を用いた。

【0098】

活物質である  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  の粉末と、導電性物質である重量比 70/30 の  $\text{Ag/Pd}$  の粉末とを体積割合で 60:40 となるように混合し、さらにバインダーとしてアクリルバインダー 5 重量部、溶剤としてジヒドロターピネオール 10 重量部を混合して活物質・導電性物質ペーストを作製した。

この活物質・導電性物質ペーストを未焼成の積層体 30 の負極集電体の端面が露出している側に塗布し、乾燥した。

【0099】

なお、塗布したペーストの厚さは  $5\ \mu\text{m}$  とした。

【0100】

<焼成>

正極端部電極ペーストと負極端部電極ペーストを塗布した積層体 30 の焼成を行った。焼成は次の条件で行った。

【0101】

焼成温度：800

保持時間：30分

昇温速度：1500 / hr

焼成雰囲気：大気雰囲気

【0102】

<電池の評価>

焼成により得られた電池に対して、次の項目について特性を評価した。

(a) 電池容量

正極端部電極及び負極端部電極にリード線を取り付け、電池の容量測定を行った。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも  $0.1\ \mu\text{A}$ 、充電時及び放電時の打ち切り電圧をそれぞれ  $4.0\ \text{V}$ 、 $0.5\ \text{V}$  とした。

(b) 充放電後の容量維持率特性

容量維持率は、上記条件で充放電を繰り返したときの 1 サイクル目の電池容量に対する 500 サイクル目の電池容量の比とした。

(c) 充放電後の固体電解質層におけるクラックの有無

10

20

30

40

50

充放電を5サイクル繰り返した後の電池を分解し、SEMにて観察した。

(d) 充放電後の端部電極と集電体との界面強度

電池端面と端部電極との接合強度は、リード線を端部電極の中央に垂直に半田接合をし、ロードセル試験器により引っ張り試験を行うことで調べた。

試料は、500サイクル後における試料を用いた。

【0103】

<正極・負極端部電極接続工程>

得られた積層体30の正極集電体5、負極集電体7に、それぞれ接続する正極端部電極ペースト8、負極端部電極9を取り付け、図2に断面を示す無機固体電解質二次電池を完成させた。

10

【0104】

<電池の評価>

完成した電池の容量は1.2  $\mu$ Ah、500サイクル後の容量維持率は98%であった。

サイクル寿命後の電池を分解し、SEMにて観察した結果、集電体端面が活物質で覆われており、無機固体電解質層に亀裂などの欠陥は観察されなかった。なお、サイクル寿命試験は20で行い、充電電流0.1  $\mu$ A、放電電流0.1  $\mu$ Aとし、充電及び放電終止電圧は4.0V、0.5Vとして充放電サイクルを繰り返して容量維持率を測定した。

なお、本実施例においては図4に示し、B-1方法で述べた方法により正極シート及び負極シートを作製したが、B-2方法、B-3方法、B-4方法で述べた方法により正極シート、負極シートを形成した場合においても本実施例とほぼ同様な特性を有する電池が得られることを確認した。

20

【0105】

なお、B-1方法により正極シート、負極シートを形成し、これらを積層して積層電池を作製した場合、正極・負極それぞれの端子と接続されない端部において段差が生じないため多く積層する場合はデラミネーションなどの不良がより発生しにくいという利点があった。また、B-4方法による製造工程の場合には、工程が簡略化出来る点で有利であった。

30

また、具体的には100層程度までは、上記実施例1で述べたB-1方法を採用し、100層を超える場合はB-4方法を採用することが望ましいこともわかった。

【0106】

(実施例2)

本例では、導電性物質と活物質との混合割合を変化させた。

導電性物質：活物質の体積比は次の通り変化させた。

試料1 100:0(従来例)  
 試料2 90:10(実施例)  
 試料3 80:20(実施例)  
 試料4 70:30(実施例)  
 試料5 60:40(実施例)  
 試料6 50:50(実施例)  
 試料7 40:60(実施例)  
 試料8 30:70(比較例)

40

	電池容量 ( $\mu$ Ah)	接合強度	導電率 (S/cm)
試料1	1.0	x	$1 \times 10^5$
試料2	1.1		$6 \times 10^4$
試料3	1.2		$2 \times 10^4$

50

試料 4	1 . 3	$1 \times 10^4$
試料 5	1 . 4	$5 \times 10^3$
試料 6	1 . 5	$6 \times 10^3$
試料 7	1 . 6	$6 \times 10^3$
試料 8	0	$\times 2 \times 10^{-4}$

\* 接合強度における記号の説明

：電池サンプルが端部電極との接合部分よりも先に破壊  
(端部電極の接合が電池サンプルよりも高強度)

：電池サンプルとほぼ同時に端部電極が外れた。

×：電池サンプルの破壊よりも先に端部電極が外れた。  
(端部電極の接合が電池サンプルよりも強度が弱い)

\* 導電率における記号の説明

： $1 \times 10^1 \text{ S / cm}$ よりも大きい

×： $1 \times 10^1 \text{ S / cm}$ よりも小さい

【0107】

\* \* 試料 8 は、接合強度は良好だが、導電率が低いために電池の内部抵抗が高くなり、電池容量は 0 となった。

【0108】

(実施例 3)

本例では図 2 に示す構造の電池を製造した。

すなわち、集電電極層の端面を活物質で被覆した構造を有している。

他の点は実施例 1 と同様である。

製造手順は図 5 に示す前述した B - 3 に記載した手順によった。

本実施例においては、充放電後の容量維持率が実施例 1 の場合よりも優れており、また、充放電後の固体電解質層におけるクラックの数は、実施例 1 の場合よりも少なかった。

【0109】

(実施例 4)

本例では、図 3 に示す構造の電池を製造した。

すなわち、正極層と負極層を、導電性物質からなるマトリックス中に活物質を担持した構造とした。その層を形成するためのペーストは端部電極を形成したペーストと同じペーストを使用した。

他の点は実施例 1 と同様とした。

本例においては、実施例 1 に比べ、より優れた放電容量が得られた。

なお、本例では、正極層と正極端部電極とで同じ材料を用いたが異なる材料を用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0110】

(実施例 5)

実施例 1 においては、圧着後の未焼成の積層体(電池本体部)に端部電極ペーストを塗布した後に、電池本体部と端部電極との一括焼成を行った。

それに対して、本例では、まず、未焼成の電池本体部を一旦焼成(第 1 回目焼成)した。

第 1 回目焼成後に端部電極ペーストを塗布、乾燥した。

次いで、第 2 回目の焼成を行った。

第 1 回目の焼成は、実施例 1 と同じ条件で行った。

第 2 回目の焼成は、第 1 回目の焼成温度よりも 50 低い温度で行った。また、その焼成温度に達するまでの昇温速度は、第 1 回目の焼成時の 3 倍とした。

また、焼成温度における保持時間は、第 1 回目の焼成時の半分とした。

本例においては、実施例 1 の場合よりも高い電池容量が得られた。

なお、第 2 回目の焼成を第 1 回目の焼成よりも高い温度で行ったものは、空隙の発生が

10

20

30

40

50

若干認められた。

【0111】

(実施例6)

実施例1では、正極集電体層5(負極集電体層6)の材料として金属を用い、正端部電極8(負端部電極9)の導電性物質として金属を用いた。本例では、正極集電体層5(負極集電体層6)の集電体材料として導電性酸化物を用い、正端部電極8(負端部電極9)の導電性物質として導電性酸化物を用いた。

具体的には、導電性酸化物には酸化インジウムスズを用いた。

他の点は実施例1と同様とした。

導電性物質：活物質が体積比で90:10~40:60では電池サンプルが端部電極との接合部分よりも先に破壊され、端部電極の接合が電池サンプルよりも高強度であることが確認された。

10

【0112】

(実施例7：請求項2の比較例)

本例では、正極集電体層5(負極集電体層6)の集電体材料として導電性酸化物を用い、正端部電極8(負端部電極9)の導電性物質として導電性酸化物を用いた。また、正極集電体層5(負極集電体層6)の活物質材料として合金系活物質を用い、正端部電極8(負端部電極9)の活物質として合金系活物質を用いた。

具体的には、導電性酸化物には酸化インジウムスズ、合金系活物質にはケイ素を用いた。

20

他の点は実施例1と同様とした。

【0113】

導電性物質：活物質が体積比で90:10~40:60では電池サンプルが端部電極との接合部分よりも先に破壊され、端部電極の接合が電池サンプルよりも高強度であることが確認された。

【0114】

(実施例8：請求項2の比較例)

実施例1では、正極集電体5(負極集電体層6)の導電性物質として金属を用いた。

本例では、正極集電体層5(負極集電体層6)の活物質材料として合金系活物質を用い、正端部電極8(負端部電極9)の活物質として合金系活物質を用いた。

30

【0115】

具体的には、合金系活物質にはケイ素を用いた。

他の点は実施例1と同様とした。

【0116】

導電性物質：活物質が体積比で90:10~40:60では電池サンプルが端部電極との接合部分よりも先に破壊され、端部電極の接合が電池サンプルよりも高強度であることが確認された。

【0117】

(比較例1)

本例では、正極層1(負極層2)の正極活物質層4(負極活物質層6)としてケイ素を用いた。

40

他の点は実施例1と同様とした。

いずれの比率においても電池サンプルの破壊よりも先に端部電極が外れた。

【0118】

(比較例2)

本例では、端部電極の導電性物質として導電性金属酸化物を用いた。

具体的には、酸化インジウムスズを用いた。

他の点は比較例1と同様とした。

いずれの比率においても電池サンプルの破壊よりも先に端部電極が外れた。

【0119】

50

## (比較例 3)

本例では、正極集電体層 5 (負極集電体層 6) の導電性物質として導電性酸化物を用い、正極層 1 (負極層 2) の正極活物質層 4 (負極活物質層 6) としてケイ素を用いた。

他の点は実施例 1 と同様とした。

いずれの比率においても電池サンプルの破壊よりも先に端部電極が外れた。

## 【0120】

## (比較例 4)

本例では、正極集電体層 5 (負極集電体層 6) の導電性物質として導電性酸化物を用い、正極層 1 (負極層 2) の正極活物質層 4 (負極活物質層 6) としてケイ素を用いた。

さらに、正端部電極 8 (負端部電極 9) の導電性物質として導電性金属酸化物を用いた

10

。

具体的には、酸化インジウムスズを用いた。

他の点は実施例 1 と同様とした。

いずれの比率においても電池サンプルの破壊よりも先に端部電極が外れた。

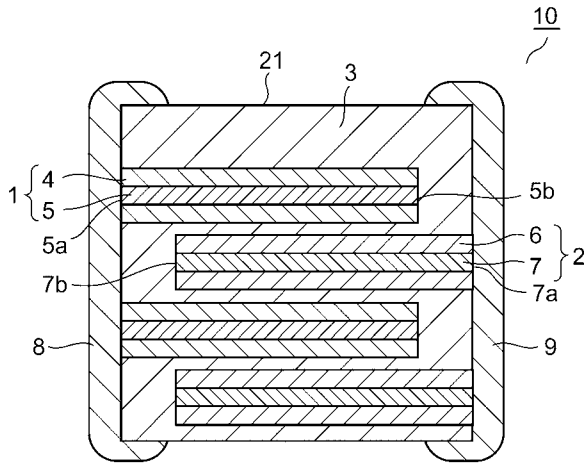
## 【符号の説明】

## 【0121】

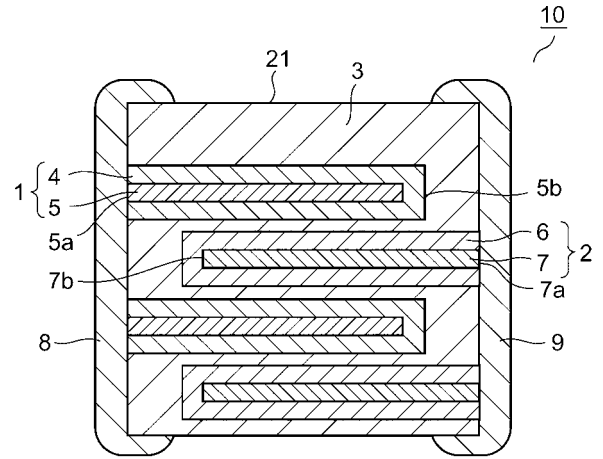
- |             |                  |    |
|-------------|------------------|----|
| 1           | 正極層              |    |
| 1 g         | 正極ペースト           |    |
| 2           | 負極層              |    |
| 2 g         | 負極ペースト           | 20 |
| 3           | 固体電解質層           |    |
| 3 g         | 固体電解質ペースト        |    |
| 4           | 正極活物質層           |    |
| 4 g         | 正極活物質ペースト        |    |
| 5           | 正極集電体層           |    |
| 5 g         | 正極集電体ペースト        |    |
| 5 a , 5 b   | 端面               |    |
| 7 a , 7 b   | 端面               |    |
| 6           | 負極活物質層           |    |
| 6 g         | 負極活物質ペースト        | 30 |
| 7           | 負極集電体層           |    |
| 7 g         | 負極集電体ペースト        |    |
| 8           | 正極端部電極           |    |
| 9           | 負極端部電極           |    |
| 10          | 全固体型リチウムイオン二次電池  |    |
| 21          | 電池本体部 (積層体)      |    |
| 22          | 固体電解質シート         |    |
| 23          | 正極シート            |    |
| 24          | 負極シート            |    |
| 30          | 焼成前積層体           | 40 |
| 45 g , 67 g | 導電性物質・活物質混合体ペースト |    |
| 101         | 電池               |    |
| 102         | 固体電解質層           |    |
| 103         | 正極層              |    |
| 104         | 負極層              |    |
| 105、106     | 集電体層             |    |
| 107         | 正極端子             |    |
| 108         | 負極端子             |    |



【図1】

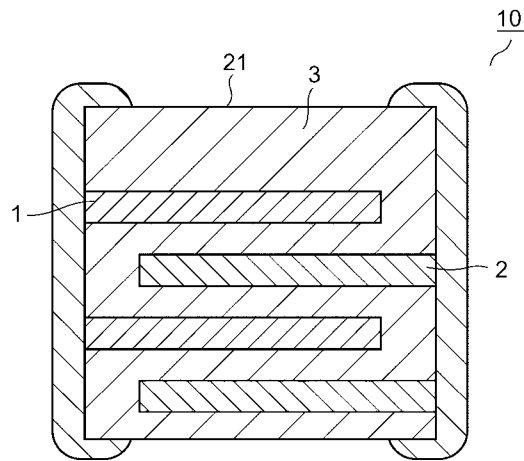


【図2】

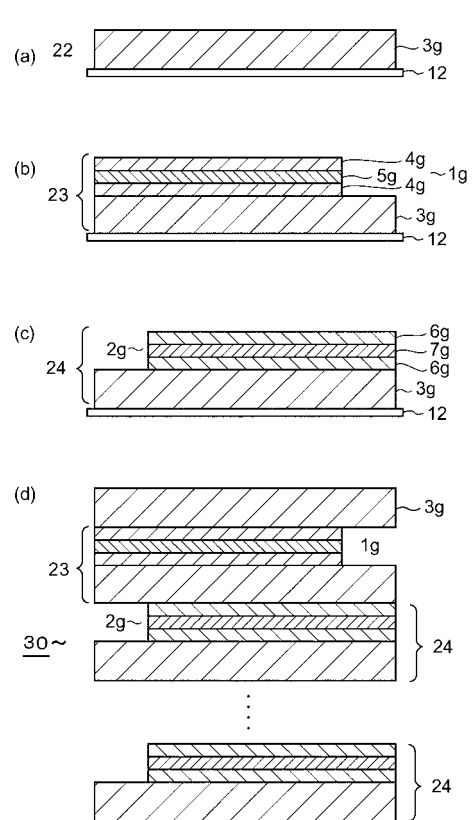


- |          |                    |
|----------|--------------------|
| 1 正極層    | 7 負極集電体層           |
| 2 負極層    | 7a,7b 端面           |
| 3 固体電解質層 | 8 正極端部電極           |
| 4 正極活物質層 | 9 負極端部電極           |
| 5 正極集電体層 | 10 全固体型リチウムイオン二次電池 |
| 5a,5b 端面 | 21 電池本体部(積層付)      |
| 6 負極活物質層 |                    |

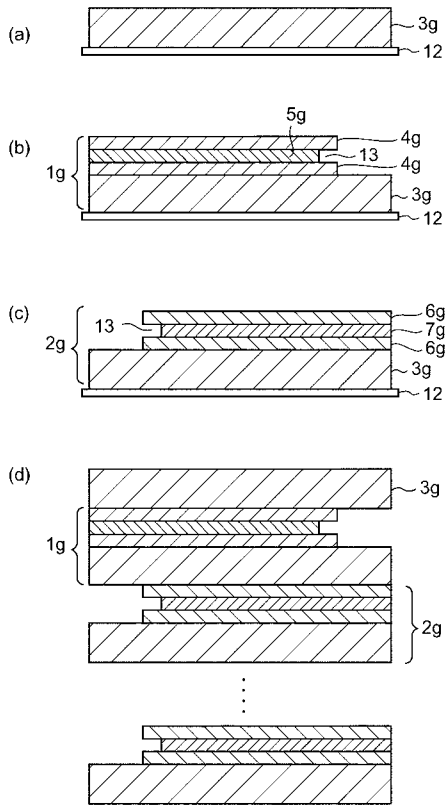
【図3】



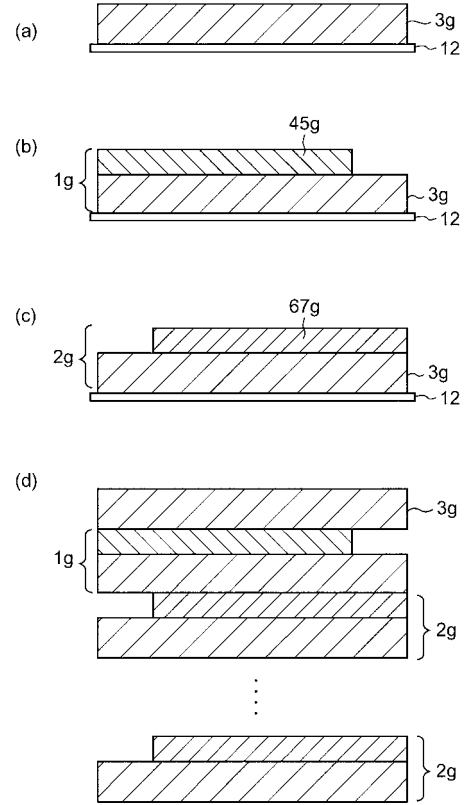
【図4】



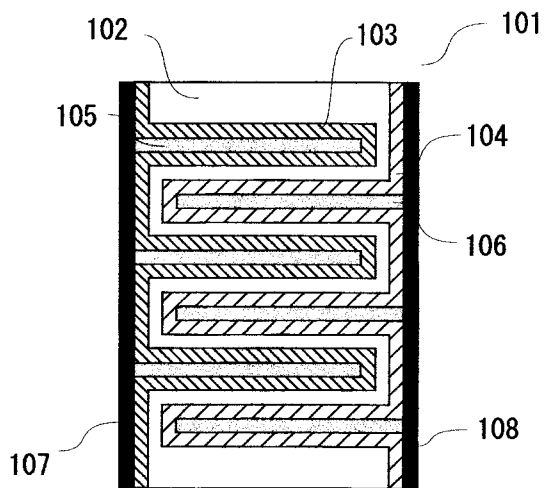
【 図 5 】



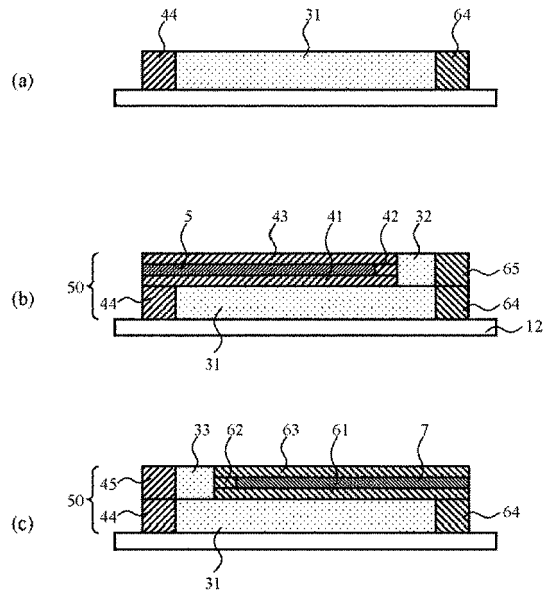
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/64	(2006.01)	H 0 1 M	4/64	A
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A

(72)発明者 加藤 理恵子  
新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株式会社内

審査官 山下 裕久

(56)参考文献 国際公開第2008/143027(WO,A1)  
国際公開第2008/099508(WO,A1)  
国際公開第2007/135790(WO,A1)  
特開2006-261008(JP,A)  
特開2007-080812(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H 0 1 M 4 / 1 3 - 7 0  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7