

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7045291号  
(P7045291)

(45)発行日 令和4年3月31日(2022.3.31)

(24)登録日 令和4年3月23日(2022.3.23)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/0585(2010.01)	H 0 1 M	10/0585	
C 0 1 B	32/00 (2017.01)	C 0 1 B	32/00	
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	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A

請求項の数 4 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-169749(P2018-169749)  
 (22)出願日 平成30年9月11日(2018.9.11)  
 (65)公開番号 特開2020-42983(P2020-42983A)  
 (43)公開日 令和2年3月19日(2020.3.19)  
 審査請求日 令和3年3月2日(2021.3.2)

(73)特許権者 000204284  
 太陽誘電株式会社  
 東京都中央区京橋二丁目7番19号  
 (74)代理人 100087480  
 弁理士 片山 修平  
 (72)発明者 富沢 祥江  
 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内  
 (72)発明者 伊藤 大悟  
 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内  
 (72)発明者 川村 知栄  
 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内  
 (72)発明者 佐藤 宇人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体電池の製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

Pdを含む集電体用ペースト塗布物上に、カーボンを含む電極層用ペースト塗布物、リン酸塩系の固体電解質の粒子を含むグリーンシート、カーボンを含む電極層用ペースト塗布物、Pdを含む集電体用ペースト塗布物がこの順に積層された構造体を用意する工程と、 $5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 以上 $2 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 以下の酸素分圧範囲で前記構造体を焼成する工程と、を含むことを特徴とする全固体電池の製造方法。

## 【請求項2】

水素ガスおよび不活性ガスの混合比率を調整することで、前記酸素分圧範囲を実現することを特徴とする請求項1記載の全固体電池の製造方法。

## 【請求項3】

前記不活性ガスは、窒素ガスであることを特徴とする請求項2記載の全固体電池の製造方法。

## 【請求項4】

前記リン酸塩系の固体電解質は、NASICON構造を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の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、全固体電池の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、二次電池が様々な分野で利用されている。電解液を用いた二次電池には、電解液の漏液等の問題がある。そこで、固体電解質を備え、他の構成要素も固体で構成した全固体電池の開発が行われている。リン酸塩系固体電解質を備え、焼成によって製造される全固体電池では、集電体層に適用できる金属として、各種材料との反応が起きにくい材料が望まれる。例えば、集電体層にPd（パラジウム）を用いる技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

10

## 【0003】

【文献】特開2017-84643号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

Pdが各種材料との反応が起きにくい性質を有しているため、Pdを電極層の導電助剤として用いることが考えられる。しかしながら、電極層内のPdは、電極層における活物質充填量増大に対して阻害要因となる。そこで、電極層の導電助剤として、カーボンを用いることが好ましい。しかしながら、各層を積層させた積層体を焼成する過程において、カーボンが消失するおそれがある。そこで、焼成雰囲気做强還元雰囲気とすることが考えら

20

## 【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、カーボンの消失およびリン酸塩系固体電解質の融解を抑制することができる、全固体電池の製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明に係る全固体電池の製造方法は、Pdを含む集電体用ペースト塗布物上に、カーボンを含む電極層用ペースト塗布物、リン酸塩系の固体電解質の粒子を含むグリーンシート、カーボンを含む電極層用ペースト塗布物、Pdを含む集電体用ペースト塗布物がこの順に積層された構造体を用意する工程と、 $5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 以上 $2 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 以下の酸素分圧範囲で前記構造体を焼成する工程と、を含むことを特徴とする。

30

## 【0007】

上記全固体電池の製造方法において、水素ガスおよび不活性ガスの混合比率を調整することで、前記酸素分圧範囲を実現してもよい。

## 【0008】

上記全固体電池の製造方法において、前記不活性ガスは、窒素ガスとしてもよい。

## 【0009】

上記全固体電池の製造方法において、前記リン酸塩系の固体電解質は、NASICON構造を有していてもよい。

## 【発明の効果】

40

## 【0010】

本発明によれば、カーボンの消失およびリン酸塩系固体電解質の融解を抑制することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

【図1】全固体電池の模式的断面図である。

【図2】全固体電池の模式的断面図である。

【図3】全固体電池の製造方法のフローを例示する図である。

【図4】積層工程を例示する図である。

【図5】酸素分圧の経時変化を例示する図である。

50

【図 6】酸素分圧の経時変化を例示する図である。

【図 7】酸素分圧の経時変化を例示する図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面を参照しつつ、実施形態について説明する。

【0013】

図 1 は、全固体電池 100 の模式的断面図である。図 1 で例示するように、全固体電池 100 は、第 1 電極 10 と第 2 電極 20 とによって、リン酸塩系の固体電解質層 30 が挟持された構造を有する。第 1 電極 10 は、固体電解質層 30 の第 1 主面上に形成されており、第 1 電極層 11 および第 1 集電体層 12 が積層された構造を有し、固体電解質層 30 側に第 1 電極層 11 を備える。第 2 電極 20 は、固体電解質層 30 の第 2 主面上に形成されており、第 2 電極層 21 および第 2 集電体層 22 が積層された構造を有し、固体電解質層 30 側に第 2 電極層 21 を備える。

10

【0014】

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

【0015】

固体電解質層 30 は、リン酸塩系固体電解質であれば特に限定されるものではないが、例えば、NASICON 構造を有するリン酸塩系固体電解質を用いることができる。NASICON 構造を有するリン酸塩系固体電解質は、高い導電率を有するとともに、大気中で安定しているという性質を有している。リン酸塩系固体電解質は、例えば、リチウムを含んだリン酸塩である。当該リン酸塩は、特に限定されるものではないが、例えば、Ti との複合リン酸リチウム塩（例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ）などが挙げられる。または、Ti を Ge, Sn, Hf, Zr などといった 4 価の遷移金属に一部あるいは全部置換することもできる。また、Li 含有量を増加させるために、Al, Ga, In, Y, La などの 3 価の遷移金属に一部置換してもよい。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  や、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  などが挙げられる。例えば、第 1 電極層 11 および第 2 電極層 21 に含有されるオリビン型結晶構造をもつリン酸塩が含む遷移金属と同じ遷移金属を予め添加させた Li-Al-Ge-PO<sub>4</sub> 系材料が好ましい。例えば、第 1 電極層 11 および第 2 電極層 21 に Co および Li を含むリン酸塩が含有される場合には、Co を予め添加した Li-Al-Ge-PO<sub>4</sub> 系材料が固体電解質層 30 に含まれることが好ましい。この場合、電極活物質が含む遷移金属の電解質への溶出を抑制する効果が得られる。

20

30

【0016】

第 1 電極層 11 および第 2 電極層 21 のうち、少なくとも、正極として用いられる第 1 電極層 11 は、オリビン型結晶構造をもつ物質を電極活物質として含有する。第 2 電極層 21 も、当該電極活物質を含有していることが好ましい。このような電極活物質として、遷移金属とリチウムとを含むリン酸塩が挙げられる。オリビン型結晶構造は、天然のカンラン石 (olivine) が有する結晶であり、X 線回折において判別することができる。

40

【0017】

オリビン型結晶構造をもつ電極活物質の典型例として、Co を含む  $\text{LiCoPO}_4$  などを用いることができる。この化学式において遷移金属の Co が置き換わったリン酸塩などを用いることもできる。ここで、価数に応じて Li や PO<sub>4</sub> の比率は変動し得る。なお、遷移金属として、Co, Mn, Fe, Ni などを用いることが好ましい。

【0018】

オリビン型結晶構造をもつ電極活物質は、正極として作用する第 1 電極層 11 においては、正極活物質として作用する。例えば、第 1 電極層 11 にのみオリビン型結晶構造をもつ電極活物質が含まれる場合には、当該電極活物質が正極活物質として作用する。第 2 電極層 21 にもオリビン型結晶構造をもつ電極活物質が含まれる場合に、負極として作用する

50

第2電極層21においては、その作用メカニズムは完全には判明してはいないものの、負極活物質との部分的な固溶状態の形成に基づくと推察される、放電容量の増大、ならびに、放電に伴う動作電位の上昇という効果が発揮される。

【0019】

第1電極層11および第2電極層21の両方ともオリビン型結晶構造をもつ電極活物質を含有する場合に、それぞれの電極活物質には、好ましくは、互いに同一であっても異なってもよい遷移金属が含まれる。「互いに同一であっても異なってもよい」ということは、第1電極層11および第2電極層21が含有する電極活物質が同種の遷移金属を含んでいてもよいし、互いに異なる種類の遷移金属が含まれていてもよい、ということである。第1電極層11および第2電極層21には一種だけの遷移金属が含まれていてもよいし、二種以上の遷移金属が含まれていてもよい。好ましくは、第1電極層11および第2電極層21には同種の遷移金属が含まれる。より好ましくは、両電極層が含有する電極活物質は化学組成が同一である。第1電極層11および第2電極層21に同種の遷移金属が含まれていたり、同組成の電極活物質が含まれていたりすることにより、両電極層の組成の類似性が高まるので、全固体電池100の端子の取り付けを正負逆にしてしまった場合であっても、用途によっては誤作動せずに実使用に耐えられるという効果を有する。

10

【0020】

第1電極層11および第2電極層21のうち第2電極層21に、負極活物質として公知である物質をさらに含有させてもよい。一方の電極層だけに負極活物質を含有させることによって、当該一方の電極層は負極として作用し、他方の電極層が正極として作用することが明確になる。一方の電極層だけに負極活物質を含有させる場合には、当該一方の電極層は第2電極層21であることが好ましい。なお、両方の電極層に負極活物質として公知である物質を含有させてもよい。電極の負極活物質については、二次電池における従来技術を適宜参照することができ、例えば、チタン酸化物、リチウムチタン複合酸化物、リチウムチタン複合リン酸塩、カーボン、リン酸バナジウムリチウムなどの化合物が挙げられる。

20

【0021】

第1電極層11および第2電極層21の作製においては、これら活物質に加えて、酸化物系固体電解質材料や、カーボンや金属といった導電性材料(導電助剤)などをさらに添加してもよい。これらの部材については、バインダと可塑剤を水あるいは有機溶剤に均一分散させることで電極層用ペーストを得ることができる。導電助剤の金属としては、Pd、Ni、Cu、Fe、これらを含む合金などが挙げられる。

30

【0022】

第1集電体層12および第2集電体層22は、導電性材料からなる。

【0023】

図2は、全固体電池の他の例である全固体電池100aの模式的断面図である。全固体電池100aは、略直方体形状を有する積層チップ60と、積層チップ60の第1端面に設けられた第1外部電極40aと、当該第1端面と対向する第2端面に設けられた第2外部電極40bとを備える。以下の説明において、全固体電池100と同一の構成については、同一符号を付すことで詳細な説明を省略する。

【0024】

全固体電池100aにおいては、複数の第1集電体層12と複数の第2集電体層22とが、交互に積層されている。複数の第1集電体層12の端縁は、積層チップ60の第1端面に露出し、第2端面には露出していない。複数の第2集電体層22の端縁は、積層チップ60の第2端面に露出し、第1端面には露出していない。それにより、第1集電体層12および第2集電体層22は、第1外部電極40aと第2外部電極40bとに、交互に導通している。

40

【0025】

第1集電体層12上には、第1電極層11が積層されている。第1電極層11上には、固体電解質層30が積層されている。固体電解質層30は、第1外部電極40aから第2外部電極40bにかけて延在している。固体電解質層30上には、第2電極層21が積層さ

50

れている。第2電極層21上には、第2集電体層22が積層されている。第2集電体層22上には、別の第2電極層21が積層されている。当該第2電極層21上には、別の固体電解質層30が積層されている。当該固体電解質層30は、第1外部電極40aから第2外部電極40bにかけて延在している。当該固体電解質層30上には、第1電極層11が積層されている。全固体電池100aにおいては、これらの積層単位が繰り返されている。それにより、全固体電池100aは、複数の電池単位が積層された構造を有している。

#### 【0026】

全固体電池100または全固体電池100aのように、リン酸塩系固体電解質を備え、焼成によって製造される全固体電池では、集電体層に適用できる金属として、酸化されにくく各種材料との反応が起きにくい材料が望まれる。そこで、第1集電体層12および第2集電体層22は、導電性材料として、Pdを含んでいる。また、Pdは、金属のなかではセラミックスとの高い密着性を有している。それにより、第1電極層11と第1集電体層12との高い密着性が得られ、第2電極層21と第2集電体層22との高い密着性が得られる。したがって、第1集電体層12および第2集電体層22がPdを含むことで、全固体電池100が良好な性能を発揮することができる。

#### 【0027】

Pdが各種材料との反応が起きにくい性質を有していることを利用して、Pdを第1電極層11および第2電極層21の導電助剤として用いることが考えられる。しかしながら、第1電極層11および第2電極層21内のPdは、焼成過程において球状化・粒成長することで電極内における導電ネットワークを十分とするために20vol.%~50vol.%程度存在させることが望ましく、導電性を高めようと体積分率を高めると電極層における活物質充填量増大に対して阻害要因となる。また、Pdは、クラーク数が極めて小さい元素であるため、非常に高価である。そこで、第1電極層11および第2電極層21の導電助剤として、カーボンを用いることが好ましい。一方、カーボンは、焼成過程において球状化や粒成長が起こらないため、より少ない体積分率で高い導電性を担保できるといった理由により、電極層における活物質充填量増大に対して阻害要因となりにくい。また、カーボンは、安価である。しかしながら、各層を積層させた積層体を焼成する過程において、カーボンが消失するおそれがある。そこで、焼成雰囲気が強還元雰囲気とすることが考えられる。しかしながら、強還元雰囲気では、リン酸塩系固体電解質が融解するおそれがある。以下では、カーボンの消失およびリン酸塩系固体電解質の融解を抑制することができる、全固体電池の製造方法について説明する。

#### 【0028】

図3は、全固体電池100および全固体電池100aの製造方法のフローを例示する図である。

#### 【0029】

(グリーンシート作製工程)

まず、上述の固体電解質層30を構成するリン酸塩系固体電解質の粉末を作製する。例えば、原料、添加物などを混合し、固相合成法などを用いることで、固体電解質層30を構成するリン酸塩系固体電解質の粉末を作製することができる。得られた粉末を乾式粉砕することで、所望の粒子径に調整することができる。例えば、5mmのZrO<sub>2</sub>ボールを用いた遊星ボールミルで、所望の粒子径に調整する。

#### 【0030】

次に、得られた粉末を、結着材、分散剤、可塑剤などとともに、水性溶媒あるいは有機溶媒に均一に分散させて、湿式粉砕を行うことで、所望の粒子径を有する固体電解質スラリーを得る。このとき、ビーズミル、湿式ジェットミル、各種混練機、高圧ホモジナイザーなどを用いることができ、粒度分布の調整と分散とを同時に行うことができる観点からビーズミルを用いることが好ましい。得られた固体電解質スラリーにバインダを添加して固体電解質ペーストを得る。得られた固体電解質ペーストを塗工することで、グリーンシートを作製することができる。塗工方法は、特に限定されるものではなく、スロットダイ方式、リバースコート方式、グラビアコート方式、パーコート方式、ドクターブレード方式など

10

20

30

40

50

を用いることができる。湿式粉碎後の粒度分布は、例えば、レーザ回折散乱法を用いたレーザ回折測定装置を用いて測定することができる。

#### 【0031】

(電極層用ペースト作製工程)

次に、上述の第1電極層11および第2電極層21の作製の電極層用ペーストを作製する。例えば、導電助剤、活物質、固体電解質材料、バインダ、可塑剤などを水あるいは有機溶剤に均一分散させることで電極層用ペーストを得ることができる。固体電解質材料として、上述した固体電解質ペーストを用いてもよい。導電助剤として、各種カーボン材料を用いる。第1電極層11と第2電極層21とで組成が異なる場合には、それぞれの電極層用ペーストを個別に作製すればよい。

10

#### 【0032】

(集電体用ペースト作製工程)

次に、上述の第1集電体層12および第2集電体層22の作製の集電体用ペーストを作製する。例えば、Pdの粉末、バインダ、分散剤、可塑剤などを水あるいは有機溶剤に均一分散させることで、集電体用ペーストを得ることができる。

#### 【0033】

(積層工程)

図1で説明した全固体電池100については、電極層用ペーストおよび集電体用ペーストをグリーンシートの両面に印刷する。印刷の方法は、特に限定されるものではなく、スクリーン印刷法、凹版印刷法、凸版印刷法、カレンダーロール法などを用いることができる。薄層かつ高積層の積層デバイスを作製するにはスクリーン印刷がもっとも一般的と考えられる一方、ごく微細な電極パターンや特殊形状が必要な場合はインクジェット印刷を適用する方が好ましい場合もある。

20

#### 【0034】

図2で説明した全固体電池100aについては、図4で例示するように、グリーンシート51の一面に、電極層用ペースト52を印刷し、さらに集電体用ペースト53を印刷し、さらに電極層用ペースト52を印刷する。グリーンシート51上で電極層用ペースト52および集電体用ペースト53が印刷されていない領域には、逆パターン54を印刷する。逆パターン54として、グリーンシート51と同様のものを用いることができる。印刷後の複数のグリーンシート51を、交互にずらして積層し、積層体を得る。この場合、当該積層体において、2端面に交互に、電極層用ペースト52および集電体用ペースト53のペアが露出するように、積層体を得る。

30

#### 【0035】

(焼成工程)

次に、得られた積層体を焼成する。本実施形態においては、電極層用ペーストに含まれるカーボンの消失を抑制する観点から、焼成雰囲気中の酸素分圧に上限を設ける。具体的には、焼成雰囲気中の酸素分圧を $2 \times 10^{-13}$  atm以下とする。一方、リン酸塩系固体電解質の融解を抑制する観点から、焼成雰囲気中の酸素分圧に下限を設ける。具体的には、焼成雰囲気中の酸素分圧を $5 \times 10^{-22}$  atm以上とする。このように酸素分圧の範囲を定めることで、カーボンの消失およびリン酸塩系固体電解質の融解を抑制することができる。焼成雰囲気中の酸素分圧の調整手法は、特に限定されるものではない。

40

#### 【0036】

例えば、水素ガスと不活性ガスとの混合ガス、CO<sub>2</sub>とCOとの混合ガス、水素ガスと水蒸気との混合ガスなどを用いることができる。ただし、CO<sub>2</sub>-CO系ガスを用いると、炭酸リチウム化や骨格への導入(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>などの、より低イオン伝導相の生成を引き起こす)などが問題になるおそれがある。また、水素ガスと水蒸気との混合ガスでは、設備投資費用が大きくなるおそれがある。したがって、水素ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いることが好ましい。不活性ガスとして、窒素ガスなどを用いることができる。

#### 【0037】

50

カーボン消失を抑制する観点から、焼成雰囲気酸素分圧は、 $10^{-13}$  atm以下であることが好ましく、 $10^{-14}$  atm以下であることがより好ましく、 $10^{-16}$  atm未満であることがさらに好ましい。リン酸塩系固体電解質の融解を抑制する観点から、焼成雰囲気酸素分圧は、 $10^{-22}$  atm以上であることが好ましく、 $10^{-21}$  atm以上であることがより好ましい。

**【0038】**

焼成工程において、最高温度を好ましくは400 ~ 1000、より好ましくは500 ~ 900 などとすることが特に限定なく挙げられる。最高温度に達するまでにバインダを十分に除去するために酸化性雰囲気において最高温度より低い温度で保持する工程を設けてもよい。プロセスコストを低減するためにはできるだけ低温で焼成することが望ましい。焼成後に、再酸化処理を施してもよい。このようにして、全固体電池100または全固体電池100aが製造される。

10

**【0039】**

本実施形態に係る製造方法によれば、焼成雰囲気酸素分圧を $5 \times 10^{-22}$  atm以上、 $2 \times 10^{-13}$  atm以下とすることで、電極層用ペーストのカーボンの消失を抑制できるとともに、グリーンシートのリン酸塩系固体電解質の融解を抑制することができる。

**【0040】**

カーボン材料は、特に限定されないが、導電性を効果的に向上させることができる点でカーボンブラックを用いることが好ましい。含有量としては、活物質含有量を高める観点ならびに電極層の焼結緻密化阻害を防止する観点から30 vol.%以下が好ましく、20 vol.%以下がさらに好ましい。また、実用的な導電性確保のために3 vol.%以上が好ましく、5 vol.%以上がさらに好ましい。存在状態として、導電ネットワークを形成させるために粗大凝集の内容に電極層内に分散させることが重要である一方、導電ネットワークの開裂を防止するためにも必要以上に分散処理を施さないことも重要である。これらの考え方は、一般的な電解液系のリチウムイオン電池と同様である。本実施形態のような焼成が必要な酸化物固体電解質を用いる全固体電池系では、焼成過程におけるカーボン消失を少なくするために酸素分圧をできるだけ低くするなどの工夫が必要であるが、それでも若干消失する場合は消失する分を、上記含有量に対して予め多く含有させておく

20

**【実施例】**

30

**【0041】**

以下、実施形態に係る製造方法に従って全固体電池を作製し、特性について調べた。

**【0042】****(実施例1)**

所定の粒子径を有するリン酸塩系固体電解質を分散媒中で分散させて固体電解質スラリーを作製した。得られた個体電解質スラリーにバインダを添加することで、固体電解質ペーストを作製した。固体電解質ペーストを塗工することで、グリーンシートを作製した。次に、例えば湿式ビーズミルにて電極活物質、固体電解質、カーボンブラックを秤量し、溶剤、バインダとともにスラリー状に混練しシートに塗工したものを作製し、これをカーボン入り電極シートとした。次に、Pd粉末をシート状に塗工し、集電シートを作製した。グリーンシートを複数枚重ね合わせて形成した固体電解質層の上下にカーボン入り電極シートおよび集電シートを重ね貼り付け円板型に打ち抜いたものを試料とした。

40

**【0043】**

この試料に対して焼成を行った。焼成温度は、700 から800 の温度範囲とした。実施例1では、水素ガス濃度を0.05 vol.%とし、窒素ガス濃度を99.95 vol.%とし、酸素分圧を $2 \times 10^{-13}$  atmとした。実施例2では、水素ガス濃度を0.1 vol.%とし、窒素ガス濃度を99.9 vol.%とし、酸素分圧を $8 \times 10^{-16}$  atmとした。実施例3では、水素ガス濃度を0.15 vol.%とし、窒素ガス濃度を99.85 vol.%とし、酸素分圧を $2 \times 10^{-18}$  atmとした。実施例4では、水素ガス濃度を2 vol.%とし、窒素ガス濃度を98 vol.%とし、酸素分圧を $5 \times 10^{-22}$  atm

50

とした。比較例 1 では、水素ガス濃度を 0 vol% とし、窒素ガス濃度を 100 vol% とし、酸素分圧を  $3 \times 10^{-5}$  atm とした。比較例 2 では、水素ガス濃度を 0.01 vol% とし、窒素ガス濃度を 99.99 vol% とし、酸素分圧を  $4 \times 10^{-12}$  atm とした。比較例 3 では、水素ガス濃度を 4 vol% とし、窒素ガス濃度を 96 vol% とし、酸素分圧を  $1 \times 10^{-23}$  atm とした。

【0044】

なお、図 5 は、実施例 3 の焼成工程における酸素分圧の経時変化を示す図である。図 5 において、黒丸が温度（右縦軸）を表し、白丸が酸素分圧（左縦軸）を示す。図 6 および図 7 においても同様である。図 5 に示すように、時間の経過とともに温度が高くなり、略一定となった。また、時間の経過とともに酸素分圧が低下し、略一定となった。この略一定となった値を酸素分圧値とした。図 6 は、比較例 1 の焼成工程における酸素分圧の経時変化を示す図である。図 6 に示すように、時間の経過とともに温度が高くなり、略一定となった。酸素分圧は略一定であった。図 7 は、比較例 3 の焼成工程における酸素分圧の経時変化を示す図である。図 7 に示すように、時間の経過とともに温度が高くなり、略一定となった。酸素分圧は急激に低下して略一定となった。

10

【0045】

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3 の焼成後の各サンプルに対して、SEM 観察にて電極層におけるカーボンの残存有無を観察した。また、リン酸塩系固体電解質の焼結状態を確認した。さらに、電極層における Pd の状態を確認した。表 1 に結果を示す。表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 のいずれにおいても、カーボンが残存し、消失が抑制された。また、実施例 1 ~ 4 のいずれにおいても、リン酸塩系固体電解質の焼結が確認された。これは、焼成雰囲気中の酸素分圧を  $5 \times 10^{-22}$  atm 以上としたからであると考えられる。

20

【表 1】

	水素濃度 (vol%)	窒素濃度 (vol%)	酸素分圧 (atm)	Pd	カーボン	電解質	総合
実施例 1	0.05	99.95	$2 \times 10^{-13}$	○	△	◎	△
実施例 2	0.1	99.9	$8 \times 10^{-16}$	○	○	○	○
実施例 3	0.15	99.85	$2 \times 10^{-18}$	○	◎	○	◎
実施例 4	2	98	$5 \times 10^{-22}$	○	○	△	△
比較例 1	0	100	$3 \times 10^{-5}$	○	× 消失	○	×
比較例 2	0.01	99.99	$4 \times 10^{-12}$	○	× 消失	○	×
比較例 3	4	96	$1 \times 10^{-23}$	○	○	× 焼結不可	×

30

【0046】

一方、比較例 1 では、カーボンが消失したことが確認された。これは、焼成雰囲気中の酸素分圧が  $2 \times 10^{-13}$  atm を上回る高い値であったからであると考えられる。比較例 2 でも、カーボンが消失したことが確認された。これも、焼成雰囲気中の酸素分圧が  $2 \times 10^{-13}$  atm を上回る高い値であったからであると考えられる。比較例 3 では、カーボンが残存した一方で、リン酸塩系固体電解質が焼結しなかった。これは、焼成雰囲気中の酸素分圧が  $5 \times 10^{-22}$  atm を下回る低い値であったからであると考えられる。各焼成雰囲気での Pd、カーボン、電解質の状態のそれぞれにおいて次のような判定を行った。Pd については、SEM 観察で連続性を保持しており元素分析で O（酸素）が検出されなければと判定し、連続性を保持しており一部で O（酸素）が検出された場合にと判定し、連続性が保持されていない場合は × とした。カーボンは、大気雰囲気下の熱重量分析において、理論量に対して 80% 以上である場合にと判定し、50% ~ 80% の場合にと判定し、20% ~ 50% の場合にと判定し、20% 以下である場合に × と判定した。

40

50



電解質は同一焼成条件で電解質単体を焼成して得られた焼結体において、イオン伝導（室温総合導電率）の大気焼成条件に対する減少量が  $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  以下の場合に ○ と判定し、 $1 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の場合に △ と判定し、 $3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  以上の場合に × と判定し、融解してしまい焼結不可であった場合に × と判定した。総合判定として、Pd、カーボン、電解質の各判定に、×があるものを総合判定×と判定し、×がなく △があるものを総合判定△と判定し、△しかないものを総合判定△と判定し、×と△がなく ○があるものを総合判定○と判定した。

【0047】

なお、実施例1よりも、実施例2においてカーボンの残存状態が良好であった。これは、実施例2の焼成雰囲気酸素分圧が  $10^{-14} \text{ atm}$  以下であったからであると考えられる。

10

【0048】

実施例2よりも、実施例3においてカーボンの残存状態が良好であった。これは、実施例3の焼成雰囲気酸素分圧が  $10^{-16} \text{ atm}$  未満であったからであると考えられる。

【0049】

実施例4よりも、実施例3において、リン酸塩系固体電解質の焼結状態が良好であった。これは、実施例3の焼成雰囲気酸素分圧が  $10^{-21} \text{ atm}$  以上であったからであると考えられる。

【0050】

実施例3では、カーボンの残存状態が最も良好であり、リン酸塩系固体電解質の焼結状態が最も良好であった。これは、焼成雰囲気酸素分圧が  $10^{-21} \text{ atm}$  以上  $10^{-16} \text{ atm}$  未満の範囲内であったからであると考えられる。

20

【0051】

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

【符号の説明】

【0052】

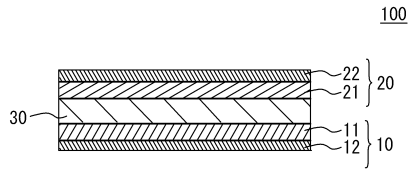
- 10 第1電極
- 11 第1電極層
- 12 第1集電体層
- 20 第2電極
- 21 第2電極層
- 22 第2集電体層
- 30 固体電解質層
- 40a 第1外部電極
- 40b 第2外部電極
- 51 グリーンシート
- 52 電極層用ペースト
- 53 集電体用ペースト
- 54 逆パターン
- 60 積層チップ
- 100 全固体電池

30

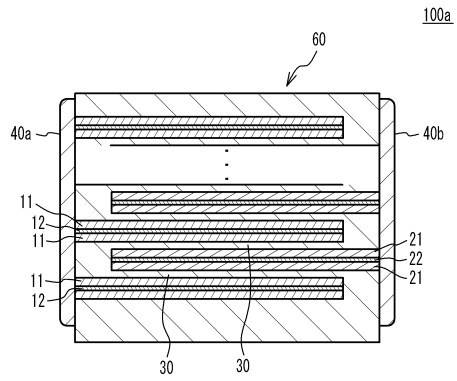
40

【図面】

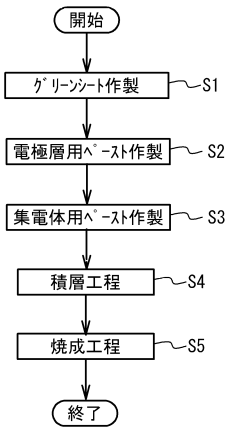
【図 1】



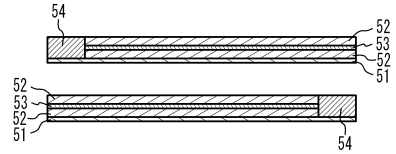
【図 2】



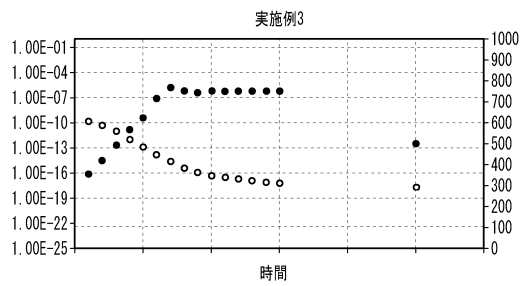
【図 3】



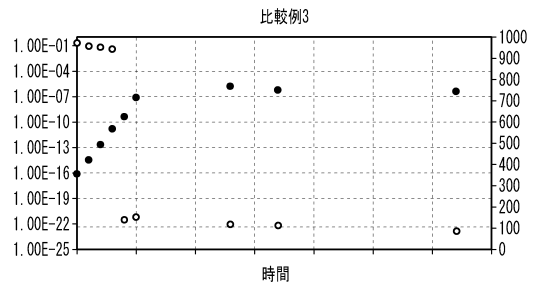
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

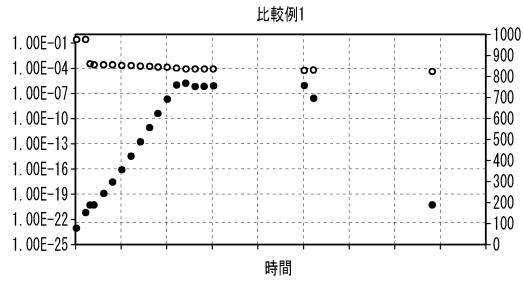
20

30

40

50

【 図 7 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

*H 0 1 M 10/052(2010.01)*

H 0 1 M 10/052

*H 0 1 M 10/0562(2010.01)*

H 0 1 M 10/0562

東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2017-84643(JP,A)

特開2008-198492(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 4 / 6 6

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3 9

C 0 1 B 3 2 / 0 0

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2