

(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2019-102261

(P2019-102261A)

(43) 公開日 令和1年6月24日(2019.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	5 H 0 2 9
CO 1 B 32/198 (2017.01)	CO 1 B 32/198	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2017-231645 (P2017-231645)
 (22) 出願日 平成29年12月1日 (2017. 12. 1)

(71) 出願人 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 栗城 和貴
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 成田 和平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 Fターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AB07 AD22 AD23
 AD25 CB12 CB13 CB22 CB35
 CB36
 5H029 AJ02 AJ06 AK01 AK03 AL02
 AL03 AL11 AM12 BJ02 BJ03
 BJ04 DJ09

最終頁に続く

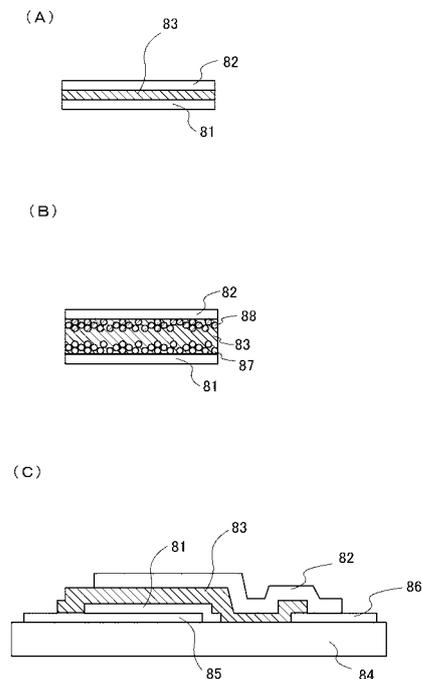
(54) 【発明の名称】 全固体二次電池およびその作製方法

(57) 【要約】

【課題】全固体電池の放電容量を高め、電池効率を向上させる。

【解決手段】酸化物系全固体電池の問題点として、電解質層は電解質粒子同士のパスの形成が不十分でイオン伝導性が低く充放電容量の減少や高レート充電が困難である。しかし、グラフェン化合物の様にシート状のものでパスを補う事でイオン伝導性が改善される。また、負極及び正極電極層内にイオン伝導パスを形成する為に絶縁性の電解質を混ぜる事で、電極の電子電装性が低下する。そこで、還元された酸化グラフェン(RGO)により電解質表面の伝導性を向上させる又は、活物質粒子同士に電子伝導パスを作る事で改善する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極集電体と、
負極集電体と、
前記正極集電体と前記負極集電体との間に、グラフェン化合物と接する固体電解質を有する全固体二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記グラフェン化合物は還元された酸化グラフェンであり、前記還元された酸化グラフェンは、前記固体電解質の表面の少なくとも一部を覆う全固体二次電池。

10

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、前記正極集電体と前記負極集電体との間に、正極活物質層と、固体電解質層と、負極活物質層とを有する全固体二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一において、前記固体電解質は、酸化物であり、リチウムを含む材料である全固体二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一において、前記正極集電体と前記負極集電体との間に、導電助剤、バインダーを有する全固体二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一において、前記グラフェン化合物は官能基を有する全固体二次電池。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一において、前記グラフェン化合物は、酸化グラフェンを有し、該酸化グラフェンの酸素に珪素が結合され、該珪素に官能基が結合している全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の一様態は、物、方法、又は、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニファクチャ、又は、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、照明装置または電子機器の製造方法に関する。特に、電子機器およびそのオペレーティングシステムに関する。

30

【0002】

なお、本明細書中において電子機器とは、蓄電装置を有する装置全般を指し、蓄電装置を有する電気光学装置、蓄電装置を有する情報端末装置などは全て電子機器である。

【背景技術】**【0003】**

使用者が携帯する電子機器や、使用者が装着する電子機器が盛んに開発されている。

【0004】

使用者が携帯する電子機器や、使用者が装着する電子機器は、蓄電装置の一例である一次電池または二次電池を電源として動作する。使用者が携帯する電子機器は、長時間使用することが望まれ、そのために大容量の二次電池を用いればよい。電子機器に大容量の二次電池を内蔵させると大容量の二次電池は大きく、重量がかさむ問題がある。そこで携帯する電子機器に内蔵できる小型または薄型で大容量の二次電池の開発が進められている。

40

【0005】

リチウムイオンを移動させるための媒体として有機溶媒などの液体を用いるリチウムイオン二次電池が一般に普及している。しかし、液体を用いる二次電池においては、液体を用いているため使用温度範囲、使用電位による電解液の分解反応の問題や二次電池外部への漏液の問題がある。また、電解質に液体を用いる二次電池は、漏液による発火のリスクが

50

有る。

【0006】

液体を用いない二次電池として燃料電池があるが、電極に貴金属を用い、固体電解質の材料も高価なデバイスである。

【0007】

また、液体を用いない二次電池として固体電解質を用いる固体電池と呼ばれる蓄電装置が知られている。例えば、特許文献1、特許文献2などが開示されている。また、特許文献3にはリチウムイオン二次電池の電解質に溶媒、ゲル、或いは固体電解質のいずれか一を用いることが記載されている。

【0008】

また、固体電池の正極活物質層に酸化グラフェンを用いる例が、特許文献4に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2012-230889号公報

【特許文献2】特開2012-023032号公報

【特許文献3】特開2013-229308号公報

【特許文献4】特開2013-229315号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

全固体電池は、無機固体電解質と電極との界面が面接触となるため、電気抵抗が大きく、安定した電池特性を得ることが困難である。無機固体電解質と電極との界面における電気抵抗を小さくすることを課題の一つとしている。

【0011】

また、全固体電池の無機固体電解質は大きくわけて硫化物系材料と酸化物系材料とに分類される。酸化物系材料は、組成にチタンやゲルマニウムを含む場合、リチウム金属に対する化学安定性が低いため、チタンやゲルマニウムの還元が生じる。全固体電池の無機固体電解質に酸化物系材料を用いて、生産性よく固体電池を製造する方法を提供する。

【0012】

また、全固体電池の放電容量を高め、電池効率を向上させる構成も提供する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

酸化物系全固体電池の問題点として、電解質層は電解質粒子同士のパスの形成が不十分でイオン伝導性が低く充放電容量の減少や高レート充電が困難である。しかし、グラフェン化合物の様にシート状のものでパスを補う事でイオン伝導性が改善される。

【0014】

また、負極及び正極電極層内にイオン伝導パスを形成する為に絶縁性の電解質を混ぜる事で、電極の電子電装性が低下する。そこで、還元された酸化グラフェン(RGO)により電解質表面の伝導性を向上させる又は、活物質粒子同士に電子伝導パスを作る事で改善する。

【0015】

本明細書で開示する構成は、集電体と固体電解質の界面の改善を目的として、集電体と固体電解質との間に界面の接合性を高めるグラフェン化合物を用いる。グラフェン化合物を用いることで接触面積を増やし、集電体と固体電解質の界面抵抗を小さく、それゆえ、より良好な電池効率、充放電レートを向上することができる。

【0016】

固体電解質としては、リチウムイオンを伝導でき、固体成分を含む電解質であればよく、特に限定されない。例えば、セラミックス、高分子電解質などが挙げられる。高分子電解

10

20

30

40

50

質は、電解液を含む高分子ゲル電解質と、電解液を含まない高分子固体電解質に大きく分けることができる。

【0017】

本明細書で開示する構成は、正極集電体と、負極集電体と、正極集電体と負極集電体との間に、グラフェン化合物と接する固体電解質を有する全固体二次電池である。

【0018】

上記構成において、グラフェン化合物は還元された酸化グラフェンであり、還元された酸化グラフェンは、固体電解質の表面の少なくとも一部を覆うことを特徴としている。

【0019】

また、正極集電体と、負極集電体と、正極集電体と負極集電体との間に固体電解質層とを有し、固体電解質層は、グラフェン化合物で固体電解質の表面の少なくとも一部を覆い、グラフェン化合物は、酸化グラフェンを有し、該酸化グラフェンの酸素に珪素が結合され、該珪素に官能基が結合していてもよい。グラフェン化合物の表面の少なくとも一部を化学修飾させた化合物を、表面修飾グラフェンと呼ぶこともある。本明細書において修飾とは、グラフェン化合物を化学的に変化させ、グラフェン化合物の機能または性質を変化させることをいう場合がある。さらに、特定の機能または性質を有する官能基を付加することをいう場合もある。官能基を有する酸化グラフェンにより固体電解質層の体積抵抗率や導電率を高めることができる。

10

【0020】

また、上記構成において、固体電解質層と負極集電体との間に負極活物質層を有していてもよく、その場合、負極活物質層は、還元された酸化グラフェンを含んでいてもよい。還元された酸化グラフェンにより固体電解質と負極活物質の接触面積を大きくすることができ、界面抵抗を下げるすることができる。

20

【0021】

また、上記構成において、固体電解質層と正極集電体との間に正極活物質層を有していてもよく、その場合、正極活物質層は、還元された酸化グラフェンを含んでいてもよい。還元された酸化グラフェンにより固体電解質と正極活物質の接触面積を大きくすることができ、界面抵抗を下げるすることができる。

【0022】

また、上記各構成において、正極集電体と負極集電体との間に、さらに導電助剤、またはバインダーを含ませてもよい。導電助剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、V G C F、グラファイト等の炭素材料を用いることができる。バインダー（結着材とも呼ぶ）としてはポリフッ化ビニリデン（p v d f）等を用いることができる。

30

【0023】

全固体二次電池はバインダーなどを用いない場合、粒子の集合体同士の積層となるため、断面観察を行うと、正極活物質層と固体電解質層の界面は明確でない場合がある。同様に固体電解質層と負極活物質層との界面は明確でない場合がある。緻密性を上げるためにプレスを行う場合には、正極活物質層と固体電解質層の界面に混合層が形成される場合もある。

【0024】

正極活物質層の固体電解質材料と負極活物質層の固体電解質材料は、同じであってもよく、異なってもよいが、材料コスト低減の観点からは同じであることが好ましい。同じ固体電解質材料であれば界面に混合層が形成されてもスムーズなイオン伝導が可能である。

40

【発明の効果】

【0025】

本発明の一態様により、電池を全固体化した全固体リチウムイオン二次電池を実現できる。電池を全固体化すると、有機電解液の不使用が実現できるため、液漏れや、有機電解液の気化による電池の膨張などの問題が解決できる。

【0026】

また、全固体電池は、1つのセル内での多層化や、複数セルの設計が容易となる。また、

50

全固体電池は、サイクル劣化が小さく長期信頼性が高い特徴を有している。

【0027】

また、一個または複数個の蓄電装置に1個または複数個の保護回路が設けられて容器の内部に収納したものを電池パック、または電池モジュールと呼ばれる。電池パック、または電池モジュールは、使用者が携帯する電子機器に限らず、医療機器、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）、又はプラグインハイブリッド車（PHEV）等の次世代クリーンエネルギー自動車などにも用いられる。

【0028】

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の一態様を示す断面図である。

【図2】全固体電池の測定装置の断面である。

【図3】全固体電池の斜視図及び断面図を示す図である。

【図4】全固体電池の斜視図を示す図である。

【図5】全固体電池の断面構造の一例を示す図である。

【図6】車両の一例。

20

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0031】

（実施の形態1）

本実施の形態では、酸化物固体電解質と、酸化物固体電解質の表面に還元された酸化グラフェンを付着させてイオン伝導度を向上させて作製した正極活物質層を用いて全固体二次電池を作製する一例を示す。

30

【0032】

本実施の形態では、酸化物固体電解質としてガーネット型リチウムイオン導電体のLLZ（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）を用いる。また、このLLZと呼ばれる材料は、立方晶の構造を持つ。LLZにアルミニウムやジルコニウムやニオブやタンタルなどを含ませてもよい。

【0033】

次いで、LLZの表面に還元された酸化グラフェン（RGO）を付着させる。またLLZ、活物質両方に付着させても良い。RGOは1wt%以上10wt%以下とする。得られた材料をバインダーを用いてスラリー化して正極集電体に塗布し、乾燥させると正極活物質層が得られる。乾燥後に焼成やプレス工程を施してもよい。なお、プレス工程で同時に加熱を行ってもよい。

40

【0034】

酸化グラフェンを還元して得られる化合物を、「RGO（Reduced Graphene Oxide）」と呼ぶ場合がある。なお、RGOには、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素または酸素を含む原子団が結合した状態で残存する場合がある。例えばRGOは、エポキシ基、カルボキシル基などのカルボニル基、または水酸基等の官能基を有する場合がある。本明細書等においてグラフェン化合物は、グラフェン前駆体を有してもよい。グラフェン前駆体とは、グラフェンを製造するために用いられる物質のことをいい、グラフェン前駆体には例えば、上述の酸化グラフェンや、酸化グ

50

ラファイトなどを含んでもよい。なお、アルカリ金属を有するグラフェンや、酸素等の炭素以外の元素を有するグラフェンを、グラフェン類似体と呼ぶ場合がある。本明細書等においてグラフェン化合物には、グラフェン類似体も含まれる。

【0035】

次いで、負極集電体の表面に、負極活物質、固体電解質、及びバインダーを含むスラリーを塗布し、乾燥させると負極活物質層が得られる。乾燥後に焼成やプレス工程を施してもよい。なお、プレス工程で同時に加熱を行ってもよい。負極活物質としてはカーボン活物質、酸化物活物質 (Nb_2O_5 、 SiO)、金属活物質 (Al 、 In 、 Sn)などを挙げることができる。スラリー状の組成物を形成する場合には、ヘプタンなどの無極性溶媒を用いて活物質を分散させる。

10

【0036】

正極集電体や負極集電体は、全固体電池として使用可能な公知の金属材料を用いることができ、 Cu 、 Ni 、 Al 、 V 、 Au 、 Pt 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Cr 、 Zn 、 Ge 、 In から選ばれる一種または複数種を含む集電体とする。

【0037】

次いで、正極活物質層上または負極活物質層上に固体電解質層を形成する。そして、固体電解質層に接するように負極活物質層を載せて積層する。固体電解質層の厚さは、用いる固体電解質の材料にもよるが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \text{mm}$ 以下、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下とする。

20

【0038】

この段階で正極活物質層上に固体電解質層、該固体電解質層上に負極活物質層、該負極活物質層上に負極集電体と順に積まれた積層体を得られる。接合させるため、積層体に対して熱処理や、プレス工程を行い、緻密性を向上させる。なお、プレス工程で同時に加熱を行ってもよい。

【0039】

また、得られた積層体は、ラミネートフィルムや金属缶などの外装体に収容する。こうして全固体電池を作製することができる。

【0040】

本実施の形態では、LLZの表面に還元された酸化グラフェン (RGO) を付着させる例を示したが特に限定されず、表1に全固体電池の構成例を示す。上述した構成は表1中のNo. 1に対応する。

30

【0041】

【表1】

No.	正極活物質層	固体電解質層	負極活物質層
1	表面にRGO有する正極活物質	固体電解質	負極活物質
2	正極活物質	固体電解質	表面にRGO有する負極活物質
3	表面にRGO有する正極活物質	固体電解質	表面にRGO有する負極活物質

40

【0042】

例えば、表1のNo. 2に示すように、負極活物質の表面に還元された酸化グラフェン (RGO) を付着させてもよい。

【0043】

また、表1のNo. 3に示すように、正極活物質の表面及び負極活物質の表面の両方に還元された酸化グラフェン (RGO) を付着させた全固体電池としてもよい。

【0044】

(実施の形態2)

本実施の形態では、正極活物質の表面または負極活物質の表面に両方またはいずれか一方

50

に還元された酸化グラフェン（RGO）を付着させる全固体電池において、さらに固体電解質層の固体電解質表面に官能基を有するグラフェン化合物を付着させる例を示す。

【0045】

グラフェン化合物は、高い導電性を有するという優れた電気特性と、高い柔軟性および高い機械的強度を有するという優れた物理特性と、を有する場合がある。また、グラフェン化合物は、修飾の種類に応じて、導電性を極めて低くし、絶縁体とすることができる場合がある。グラフェン化合物は、接触抵抗の低い面接触を可能とする。

【0046】

原子または原子団により修飾されたグラフェンの一例として、酸素または酸素を含む官能基に修飾されたグラフェンまたはマルチグラフェンが挙げられる。ここで酸素を含む官能基として例えば、エポキシ基、カルボキシル基などのカルボニル基、または水酸基等が挙げられる。酸素または酸素を有する官能基により修飾されたグラフェン化合物を、酸化グラフェンと呼ぶ場合がある。

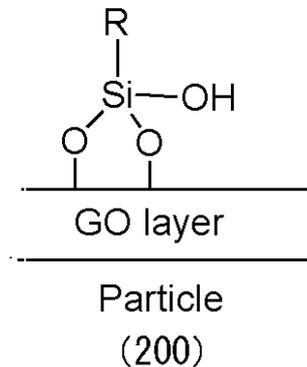
10

【0047】

エーテル修飾されたグラフェン化合物の一例として、下記式（200）で表される構造を有するグラフェン化合物が挙げられる。

【0048】

【化1】



20

【0049】

なお、式（200）中において、粒子上のGO layerは、グラフェンまたは酸化グラフェンを表し、Rは少なくとも2以上のエーテル結合を有する置換または無置換の鎖状の基を表す。

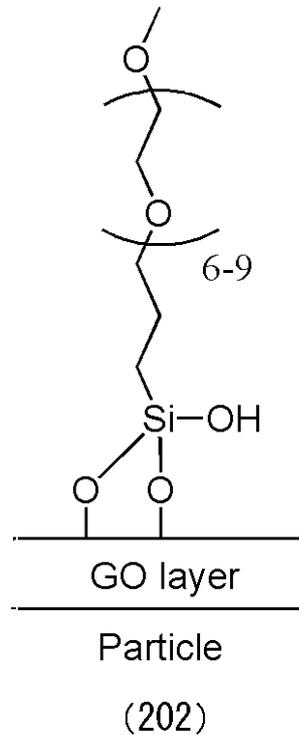
30

【0050】

また、エーテル修飾されたグラフェン化合物の一例として、下記式（201）で表される構造を有するグラフェン化合物が挙げられる。

【0051】

【化 3】



10

20

【0056】

なお、式(202)中において、粒子上のGO layerは、グラフェンまたは酸化グラフェンを表す。

【0057】

なお、式(202)においてRは少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する置換または無置換の鎖状の基を表し、Rは分岐していても良い。本発明の一態様に係るグラフェン化合物のグラフェンは、その分子量または構造をただ一つには限定されず、あらゆる大きさのグラフェンが適用可能である。そのため、本発明の一態様に係るグラフェン化合物の分子構造を詳細に特定し、それを完全に表現することは不可能である。そのため本発明の一態様に係る化学修飾されたグラフェン化合物を、少なくとも2つ以上のエーテル結合を有する置換または無置換の基を有するシリル化剤により化学修飾されたグラフェン化合物、などと製造方法的な表現により特定することが現実的である場合があり、そのように表現しないことが不可能または非実際的である場合がある。また、GOとSiは、上式のように2本のSi-O結合によりGO層状に固定化されている場合もあるが、Si-O結合が1本又は3本により固定化されている場合もある。また、結合はSi-O結合に限定されるものではなく、その他の結合によりGOとSiが固定化されていてもよい。

30

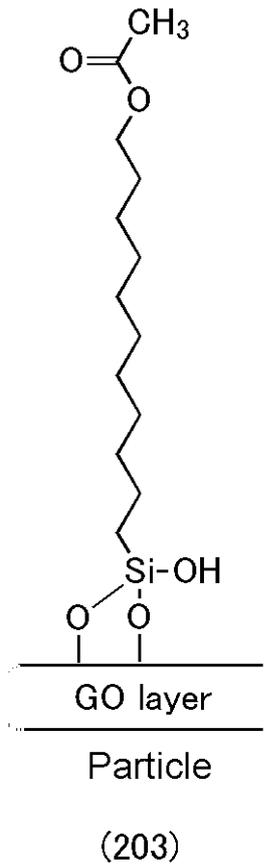
【0058】

また、エステル修飾されたグラフェン化合物の一例として、下記式(203)で表される構造を有するグラフェン化合物が挙げられる。

40

【0059】

【化4】



10

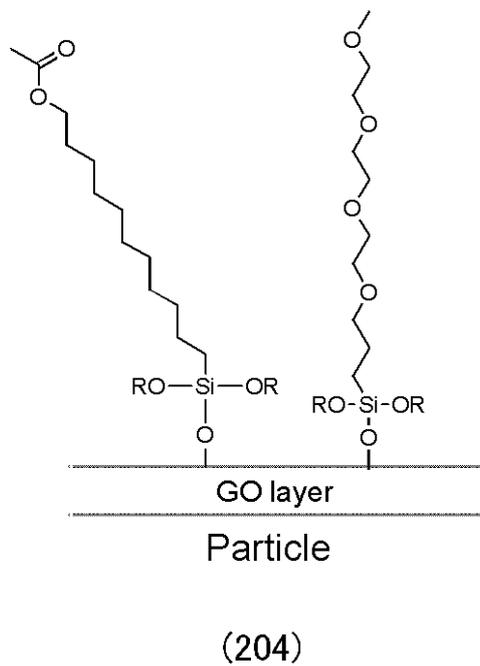
20

【0060】

また、エーテル修飾及びエステル修飾されたグラフェン化合物の一例として、下記式(204)で表される構造を有するグラフェン化合物が挙げられる。

【0061】

【化5】



30

40

【0062】

50

また、化学修飾されたかどうかの判断は、FT-IR分析を行うことでエーテル結合を有する基に由来すると思われるピークの存在で判断できる。例えば、測定は、Thermo Scientific社製“Nicolet NEXUS 670”を使用してATR法（全反射測定法）のFT-IR分析を行えばよい。

【0063】

なお、酸化グラフェンにおける修飾の一例としてシリル化について示したが、シリル化は酸化グラフェンにおける修飾には限定されず、酸化されていないグラフェンに対しても適用できる場合がある。また、本実施の形態で説明する修飾についても酸化グラフェンに対する修飾に限定するものではなく、広くグラフェン化合物に適用することができる場合がある。また、修飾はシリル化に限定されず、シリル化も上述の方法に限定されない。

10

【0064】

修飾は、1種類の原子または原子団を導入するだけでなく、複数の種類の修飾を施し、複数の種類の原子または原子団を導入してもよい。また、修飾は、水素、ハロゲン原子、炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環化合物基を付加する反応でもよい。また、グラフェンに原子団を導入する反応として、付加反応、置換反応等が挙げられる。また、フリーデル・クラフツ（Friedel-Crafts）反応、ピンゲル（Bingel）反応等を行ってもよい。グラフェンに対してラジカル付加反応を行ってもよく、シクロ付加反応によりグラフェンと原子団との間に環を形成してもよい。

【0065】

グラフェン化合物に特定の原子団を導入することで、グラフェン化合物の物性を変化させることができる。従って、グラフェン化合物の用途に応じて望ましい修飾を施すことにより、グラフェン化合物に所望の性質を意図的に発現させることができる。

20

【0066】

化学修飾したグラフェン化合物を用いた全固体電池の構成を以下の表2に示す。

【0067】

【表2】

No.	正極活物質層	固体電解質層	負極活物質層
4	表面にRGO有する正極活物質	固体電解質+化学修飾させたG	負極活物質
5	表面にRGO有する正極活物質	固体電解質+化学修飾させたG	表面にRGO有する負極活物質
6	正極活物質	固体電解質+化学修飾させたG	表面にRGO有する負極活物質
7	正極活物質	固体電解質+化学修飾させたG	負極活物質

30

【0068】

本実施の形態は実施の形態1と自由に組み合わせることができる。

【0069】

40

（実施の形態3）

図1（A）は固体電池の概念を示す図であり、正極81と負極82の間に固体電解質層83を有する。また、固体電池には薄膜型全固体電池とバルク型全固体電池がある。薄膜型全固体電池は、薄膜と積層することによって得られる全固体電池であり、バルク型全固体電池は微粒子を積層することによって得られる全固体電池である。

【0070】

図1（B）は、バルク型全固体電池の一例であり、正極81の近傍に粒子状の正極活物質87と、負極82の近傍に粒子状の負極活物質88を有し、それらの隙間を埋めるように固体電解質層83が配置される。正極81と負極82との間を加圧プレスによって空隙がなくなるように複数種類の粒子を充填させている。全固体電池の積層構造は、実施の形態

50

1に示した表1のNo. 1、2、3、実施の形態2に示した表2のNo. 4、5、6、7のいずれか一の構成とする。

【0071】

また、図1(C)は、薄膜型全固体電池の一例である。薄膜型全固体電池は気相法(真空蒸着法、溶射法、パルスレーザー堆積法、イオンプレーティング法、コールドスプレー法、エアロゾルデポジション法、スパッタリング法)を用いて成膜する。図1(C)では基板84上に配線電極85、86を形成した後、配線電極85上に正極81を形成し、正極81上に固体電解質層83を形成し、固体電解質層83及び配線電極86上に負極82を形成してリチウムイオン蓄電池を作製する例である。基板84としては、セラミックス基板、ガラス基板、プラスチック基板、金属基板などが挙げられる。

10

【0072】

図2は、全固体電池の材料を評価するセルの一例である。

【0073】

図2(A)は断面模式図であり、評価セルは、下部部材61と、上部部材62と、それらを固定する固定ねじや蝶ナット64を有し、押さえ込みねじ63を回転させることで電極プレート53を押して評価材料を固定している。ステンレス材料で構成された下部部材61と、上部部材62と、押さえ込みねじ63の間には密閉するためのリング65、66が設けられている。

【0074】

評価材料は、電極プレート51に載せられ、周りを絶縁管52で囲み、上方から電極プレート53で押されている状態となっている。この評価材料周辺を拡大した斜視図が図2(B)である。

20

【0075】

評価材料としては、正極層50a、固体電解質層50b、負極層50cの積層の例を示しており、断面図を図2(C)に示す。なお、図2(A)、(B)、(C)において同じ箇所には同じ符号を用いる。

【0076】

また、電極プレート51、53はそれぞれ集電端子用ねじに電氣的に接続され、評価材料に押圧をかけながら電気抵抗などを測定することができる。

【0077】

また、固体電池の封止容器としては、気密性に優れたパッケージを使用することが好ましく、セラミックパッケージや樹脂パッケージを用いる。また、封止する際には、外気を遮断し、密閉した雰囲気下、例えばグローブボックス内で行うことが好ましい。

30

【0078】

図3(A)には、外部電極71、72を有し、パッケージ部材で封止された全固体二次電池の斜視図を示している。

【0079】

また、図3(A)中の点線で切断した断面の一例を図3(B)に示す。積層は、平板に電極層73aが設けられたパッケージ部材70aと、棒状のパッケージ部材70bと、平板に電極層73bが設けられたパッケージ部材70cと、で囲まれて封止された構造となっている。パッケージ部材70a、70b、70cは、絶縁材料、例えば樹脂材料やセラミックを用いることができる。

40

【0080】

外部電極71は、電極層73aを介して電氣的に正極層50aと接続され、正極として機能する。また、外部電極72は、電極層73bを介して電氣的に負極層50cと接続され、負極として機能する。

【0081】

図3(B)では、正極層50a、固体電解質層50b、負極層50cの積層を一組とする例を示したが、さらに複数組を積層させてもよい。

【0082】

50

また、図3(A)に示すパッケージ方法とは異なるラミネート型の二次電池の作製例を図4(A)、(B)、(C)、(D)に示す。

【0083】

図4(A)は正極503及び負極506の外観図を示す。正極503は正極集電体501を有し、正極活物質層502は正極集電体501の表面に形成されている。また、正極503は正極集電体501が一部露出する領域(以下、タブ領域という)を有する。負極506は負極集電体504を有し、負極活物質層505は負極集電体504の表面に形成されている。また、負極506は負極集電体504が一部露出する領域、すなわちタブ領域を有する。正極及び負極が有するタブ領域の面積や形状は、図4(A)に示す例に限られない。

10

【0084】

まず、負極506、固体電解質層507及び正極503を積層する。図4(B)に積層された負極506、固体電解質層507及び正極503を示す。ここでは負極を5組、正極を4組使用する例を示す。次に、正極503のタブ領域同士の接合と、最表面の正極のタブ領域への正極リード電極510の接合を行う。接合には、例えば超音波溶接等を用いればよい。同様に、負極506のタブ領域同士の接合と、最表面の負極のタブ領域への負極リード電極511の接合を行う。

【0085】

次に外装体509上に、負極506、固体電解質層507及び正極503を配置する。固体電解質層507としては、リチウムイオンを伝導できる固体成分を含む材料層(セラミックなど)であればよい。例えば、固体電解質層507はセラミック粉末またはガラス粉末をスラリー化してシートを成型する。セラミックの定義は金属、非金属を問わず、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物などの無機化合物の材料である。ガラスは非晶質であり、ガラス転移現象を有する材料と定義されるが、微結晶体化させたものをセラミックガラスと呼ぶこともある。セラミックガラスは結晶性を有するため、X線回析法により確認することができる。固体電解質としては酸化物固体電解質、硫化物固体電解質などを用いることができる。また、正極活物質層502や負極活物質層505にも固体電解質を含ませている。導電助剤を含ませてもよい。導電助剤は、電子伝導性を有している材料であればよく、例えば、炭素材料、金属材料などを用いることができる。

20

【0086】

また、正極活物質として用いられる酸化物固体電解質としては、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 LiNbO_3 、 LiVO_2 、 LiTiO_3 、 LiZrO_3 などを用いることができる。また、これらの複合化合物であってもよく、例えば $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ などを挙げることもできる。また、固体電解質の表面は1nm以上20nm以下のコート層で少なくとも一部覆われていてもよく、コート層の材料は、 Li イオン伝導性酸化物を用いる。

30

【0087】

負極活物質として用いられる酸化物固体電解質としては、 Nb_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO などを挙げることもできる。本明細書等において、 SiO は例えば一酸化シリコンを指す。あるいは SiO は、 SiO_2 と比較してシリコンの組成が多い材料を指し、 SiO_x と表すこともできる。ここで x は1近傍の値を有することが好ましい。例えば x は、0.2以上1.5以下が好ましく、0.3以上1.2以下がより好ましい。

40

【0088】

また、正極活物質として用いられる硫化物固体電解質としては、 Li 及び S を含む材料、具体的には $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ などを挙げることもできる。

【0089】

次に、図4(C)に示すように、外装体509を破線で示した部分で折り曲げる。その後、外装体509の外周部を接合する。外装体509は金属箔と有機樹脂フィルムとを積層したラミネートフィルム、例えば、アルミニウム箔やステンレス箔を用い、接合には、例

50

えば熱圧着等を用いればよい。このようにして、図4(D)に示すラミネート型の二次電池500を作製することができる。また、ここでは1枚のラミネートフィルムを用いて接合する例を示したが、2枚のラミネートフィルムを重ねて周縁部を接着させて封止する構成としてもよい。

【0090】

複数のラミネート型の二次電池500を1個のバッテリーモジュールとして電気自動車などに搭載することができる。

【0091】

図5(A)は、3個のラミネート型の二次電池500を第1のプレート521と第2のプレート524の間に挟み、固定する様子を示す斜視図である。図5(B)に示すように固定器具525aおよび固定器具525bを用いて第1のプレート521と第2のプレート524との間の距離を固定することで、3個の二次電池500を加圧することができる。

10

【0092】

図5(A)、及び図5(B)では3個のラミネート型の二次電池500を用いる例を示したが、特に限定されず、4個以上の二次電池500を用いることもでき、10個以上を用いれば、小型車両の電源として利用することができ、100個以上用いれば車載用の大型電源として利用することもできる。また、過充電を防ぐために保護回路や、温度上昇をモニタするための温度センサをラミネート型の二次電池500に設けてもよい。二次電池の形状は、ラミネート型に限定されず、コイン型、円筒型、角型などがある。

20

【0093】

全固体電池においては、積層した正極や負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、内部における界面の接触状態を良好に保つことができる。正極や負極の積層方向に所定の圧力を加えることで、全固体電池の充放電によって積層方向に膨張することを抑えることができ、全固体電池の信頼性を向上させることができる。

【0094】

(実施の形態4)

本実施の形態では、車両に本発明の一態様である全固体二次電池を搭載する例を示す。車両として例えば自動車、二輪車、自転車、等が挙げられる。

【0095】

全固体二次電池を車両に搭載すると、ハイブリッド車(HEV)、電気自動車(EV)、又はプラグインハイブリッド車(PHEV)等の次世代クリーンエネルギー自動車を実現できる。

30

【0096】

図6において、本発明の一態様である全固体二次電池を用いた車両を例示する。図6(A)に示す自動車8400は、走行のための動力源として電気モーターを用いる電気自動車である。または、走行のための動力源として電気モーターとエンジンを適宜選択して用いることが可能なハイブリッド自動車である。自動車8400は全固体二次電池を有する蓄電システムを有する。全固体二次電池は電気モーター8406を駆動するだけでなく、ヘッドライト8401やルームライト(図示せず)などの発光装置に電力を供給することができる。また、全固体二次電池の異常によって電力供給が停止してハザードランプがつかなくなることを回避するため、車両には駆動用とは別に独立する二次電池を設けておくことが好ましい。

40

【0097】

また、全固体二次電池は、自動車8400が有するスピードメーター、タコメーターなどの表示装置に電力を供給することができる。また、全固体二次電池は、自動車8400が有するナビゲーションシステムなどに電力を供給することができる。

【0098】

図6(B)に示す自動車8500は、自動車8500が有する全固体二次電池にプラグイン方式や非接触給電方式等により外部の充電設備から電力供給を受けて、充電することができる。図6(B)に、地上設置型の充電装置8021から自動車8500に搭載され

50

た全固体二次電池 8024 に、ケーブル 8022 を介して充電を行っている状態を示す。充電に際しては、充電方法やコネクタの規格等は CHAd eMO（登録商標）やコンボ等の所定の方式で適宜行えばよい。充電装置 8021 は、商用施設に設けられた充電ステーションでもよく、また家庭の電源であってもよい。例えば、プラグイン技術によって、外部からの電力供給により自動車 8500 に搭載された全固体二次電池 8024 を充電することができる。充電は、ACDC コンバータ等の変換装置を介して、交流電力を直流電力に変換して行うことができる。全固体二次電池 8024 は、実施の形態 2 に示した全固体二次電池を有する。

【0099】

また、図示しないが、受電装置を車両に搭載し、地上の送電装置から電力を非接触で供給して充電することもできる。この非接触給電方式の場合には、道路や外壁に送電装置を組み込むことで、停車中に限らず走行中に充電を行うこともできる。また、この非接触給電の方式を利用して、車両どうしで電力の送受信を行ってもよい。さらに、車両の外装部に太陽電池を設け、停車時や走行時に全固体二次電池の充電を行ってもよい。このような非接触での電力の供給には、電磁誘導方式や磁界共鳴方式を用いることができる。

10

【0100】

また、図 6 (C) は、本発明の一態様の全固体二次電池を用いた二輪車の一例である。図 6 (C) に示すスクータ 8600 は、全固体二次電池 8602、サイドミラー 8601、方向指示燈 8603 を備える。全固体二次電池 8602 は、方向指示燈 8603 に電気を供給することができる。

20

【0101】

また、図 6 (C) に示すスクータ 8600 は、座席下収納 8604 に、全固体二次電池 8602 を収納することができる。全固体二次電池 8602 は、座席下収納 8604 が小型であっても、座席下収納 8604 に収納することができる。

【0102】

本実施の形態は、他の実施の形態の記載と適宜組み合わせることができる。

【符号の説明】

【0103】

- 50 a 正極層
- 50 b 固体電解質層
- 50 c 負極層
- 51 電極プレート
- 52 絶縁管
- 53 電極プレート
- 61 下部部材
- 62 上部部材
- 64 蝶ナット
- 65 Oリング
- 66 Oリング
- 70 a パッケージ部材
- 70 b パッケージ部材
- 70 c パッケージ部材
- 71 外部電極
- 72 外部電極
- 73 a 電極層
- 73 b 電極層
- 81 正極
- 82 負極
- 83 固体電解質層
- 84 基板

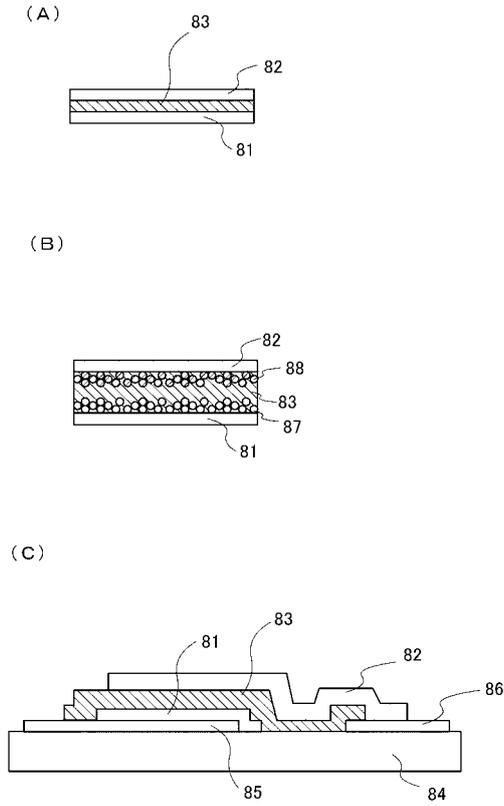
30

40

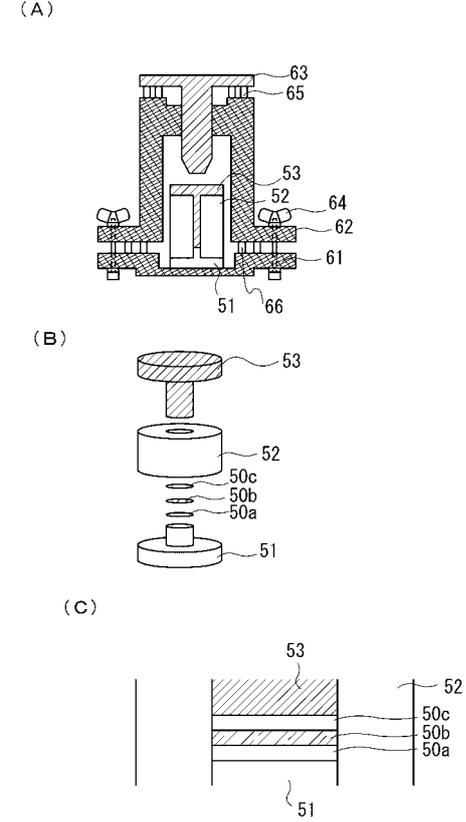
50

8 5	配線電極	
8 6	配線電極	
8 7	正極活物質	
8 8	負極活物質	
5 0 0	二次電池	
5 0 1	正極集電体	
5 0 2	正極活物質層	
5 0 3	正極	
5 0 4	負極集電体	
5 0 5	負極活物質層	10
5 0 6	負極	
5 0 7	固体電解質層	
5 0 9	外装体	
5 1 0	正極リード電極	
5 1 1	負極リード電極	
5 2 1	プレート	
5 2 4	プレート	
5 2 5 a	固定器具	
5 2 5 b	固定器具	
8 0 2 1	充電装置	20
8 0 2 2	ケーブル	
8 0 2 4	全固体二次電池	
8 4 0 0	自動車	
8 4 0 1	ヘッドライト	
8 4 0 6	電気モーター	
8 5 0 0	自動車	
8 6 0 0	スクーター	
8 6 0 1	サイドミラー	
8 6 0 2	全固体二次電池	
8 6 0 3	方向指示灯	30
8 6 0 4	座席下収納	

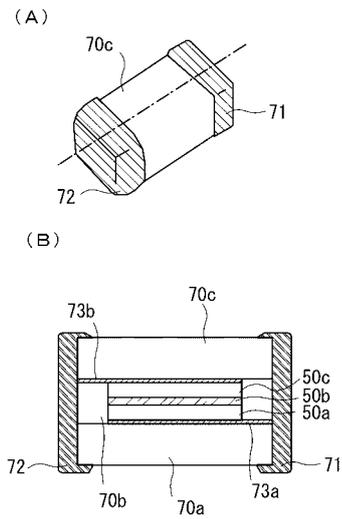
【図 1】



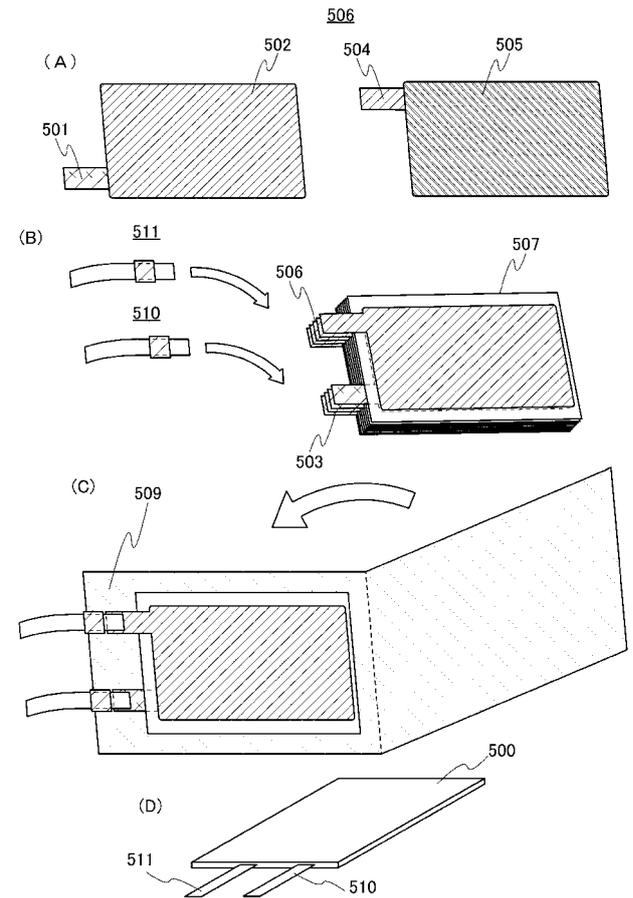
【図 2】



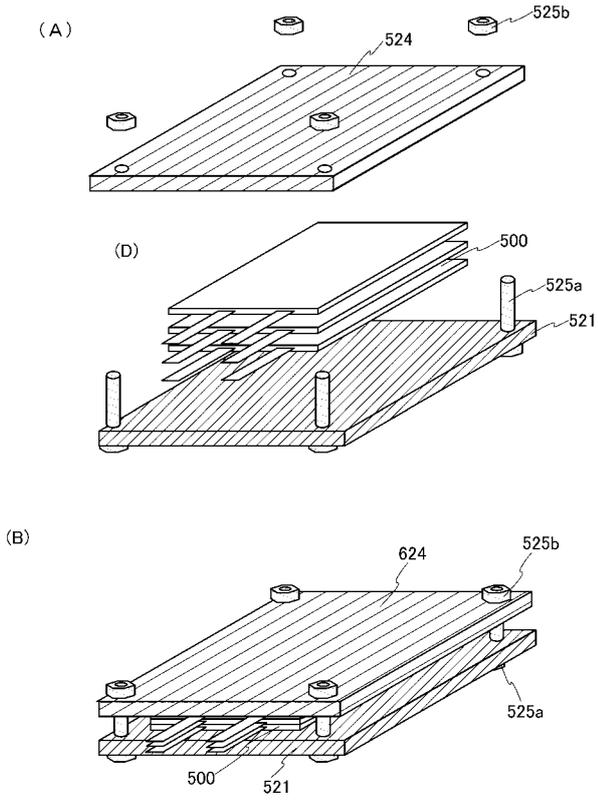
【図 3】



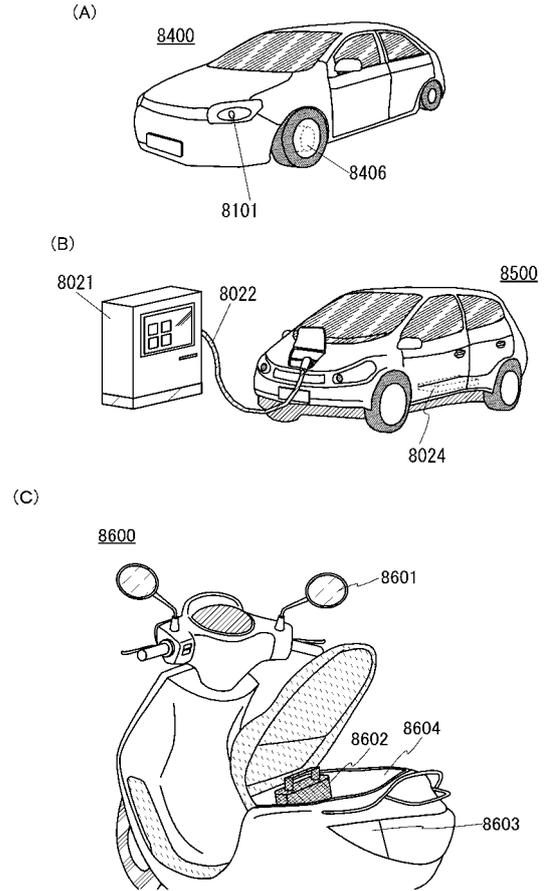
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA12 BA15 CA01 CA07 CB02 CB03 CB11 DA09 EA12