

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6693226号
(P6693226)

(45) 発行日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月20日(2020.4.20)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-67819 (P2016-67819)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成28年3月30日 (2016.3.30)		TDK株式会社
(65) 公開番号	特開2017-183052 (P2017-183052A)		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(43) 公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)	(72) 発明者	田中 禎一
審査請求日	平成30年12月11日 (2018.12.11)		東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		(72) 発明者	大石 昌弘
			東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		(72) 発明者	上野 哲也
			東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
		審査官	鈴木 雅雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体型二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体層と、正極活物質層と、固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層の順に積層された全固体電池部分、と

集電体層と、固体電解質層と、集電体層の順に積層された電子移動促進部分、

を含み、

前記正極集電体層または前記負極集電体層の少なくとも1つと、電子移動促進部分に含まれる少なくとも1つの前記集電体層とが同一である共通集電体層を少なくとも1つ含むこと、

を特徴とする全固体型二次電池。

【請求項2】

前記共通集電体層は、

一面に前記正極活物質層または前記負極活物質層が積層され、他面には前記電子移動促進部分に含まれる前記固体電解質層が積層されていること、

を特徴とする、請求項1に記載の全固体型二次電池。

【請求項3】

前記全固体電池部分と前記電子移動促進部分のそれぞれの実効面積の割合は、

全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積が2以下であることを特徴とする、請求項1～2のいずれか一項に記載の全固体型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体型二次電池に関するものである。

【背景技術】

【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おり、電解質が固体電解質から成る全固体型の全固体型二次電池が注目されている。

【0003】

特許文献1において、空气中で安定な酸化物系固体電解質を用い、各部材をシート化し、積層した後、同時に焼成するという、工業的に採用し得る量産可能な製造方法により作製される全固体電池が提唱されている。しかしながら、実用化に向けて、より高い放電レート特性を有する全固体型二次電池が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特国際公開第07/135790号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、高い放電レート特性を有する全固体型二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、本発明にかかる全固体型二次電池は、正極集電体層と、正極活物質層と、固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層の順に積層された全固体電池部分と、集電体層と、誘電体層または固体電解質層と、集電体層の順に積層された電子移動促進部分、を含み、前記正極集電体層または前記負極集電体層の少なくとも1つと、電子移動促進部分に含まれる少なくとも1つの前記集電体層とが同一である共通集電体層を少なくとも1つ含むこと、を特徴とする全固体型二次電池。

【0007】

かかる構成によれば、共通集電体層が存在することにより、放電の際に、電子移動促進部分の集電体層と、誘電体層または固体電解質層との界面において発生する起電力が、電子移動促進部分の集電体層と同一とする全固体電池部分の正極集電体層に接する正極活物質層または負極集電体層に接する負極活物質の電子移動を加速させ、電池反応が起きるのを円滑にすることができるため、放電レート特性を向上することができる。

【0008】

本発明にかかる全固体型二次電池の前記共通集電体層は、一面に前記正極活物質層または前記負極活物質層が積層され、他面には前記電子移動促進部分に含まれる前記誘電体層または前記固体電解質層が積層されていることが好ましい。

【0009】

かかる構成によれば、電子移動促進部分と全固体電池部分を同一とする共通集電体層を効率的に配置することができ、起電力が発生する電子移動促進部分の集電体層と、誘電体層または固体電解質層との界面と、全固体電池部分の正極集電体層と正極活物質層の界面または負極集電体層と負極活物質層の界面との距離を短くできる。

【0010】

このようにして、電子移動促進部分の集電体層と、誘電体層または固体電解質層との界面に発生する起電力の影響を強くすることができるため、全固体電池部分の正極活物質層または負極活物質中の電子移動の加速がより効果的になるため、放電レート特性を向上す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0011】

本発明にかかる全固体型二次電池は、前記全固体電池部分と前記電子移動促進部分のそれぞれの実効面積の割合は、全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積が2以下であることが好ましい。

【0012】

かかる構成によれば、電子移動促進部分と全固体電池部分を同一とする共通集電体層を効率的に配置することができ、全固体電池部分の活物質層中の電子移動の加速がより効果的になるため、放電レート特性を向上することができる。

【0013】

尚、全固体電池部分の実効面積とは、全固体型二次電池の、正極集電体層と、正極活物質と、固体電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層が順に積層された面方向の面積の合計を指し、電子移動促進部分の実効面積とは、全固体型二次電池の、集電体層と、誘電体層または固体電解質層と、集電体層が順に積層された面方向の面積の合計を指す。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、高い放電レート特性を有する全固体型二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態の全固体型二次電池素子の全固体電池部分の概念的構造を示す断面図である。

【図2】本実施形態の全固体型二次電池素子の電子移動促進部分の概念的構造を示す断面図である。

【図3】本実施形態の全固体型二次電池素子の概念的構造を示す断面図である。

【図4】本実施形態の全固体型二次電池素子の概念的構造を示す断面図である。

【図5】本実施形態の全固体型二次電池素子の概念的構造を示す断面図である。

【図6】本実施形態の全固体電池部分の実効面積を示す斜視図である。

【図7】本実施形態の電子移動促進部分の実効面積を示す斜視図である。

【図8】本実施形態の全固体型二次電池の概念的構造を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

【0017】

(全固体型二次電池素子の構造)

図1は、本実施形態の全固体型二次電池素子の全固体電池部分10の概念的構造を示す断面図である。全固体電池部分10は、正極集電体層1、正極活物質層2、固体電解質層3、負極活物質層4、負極集電体層5から構成され、それぞれが積層された構造を有している。

【0018】

図2は、本実施形態の全固体型二次電池素子の電子移動促進部分11の概念的構造を示す断面図である。電子移動促進部分11は、集電体層6、誘電体層または固体電解質層7、集電体層8から構成され、それぞれが積層された構造を有している。

【0019】

図3は、本実施形態の一例にかかる全固体型二次電池素子20の概念的構造を示す断面図である。本実施形態の全固体型二次電池素子20は、正極集電体層21、正極活物質層22、固体電解質層23、負極活物質層24、負極集電体層25から構成され、それぞれ

10

20

30

40

50

が積層された構造である全固体電池部分 10 と、集電体層 25、誘電体層または固体電解質層 26、集電体層 27 から構成され、それぞれが積層された構造である電子移動促進部分 11 とからなり、電子移動促進部分 11 と、全固体電池部分 10 とを下から順に交互に 2 組ずつ積層された構造を有している。そして、全固体型二次電池素子 20 の左右の端部に全固体電池部分 10 の正極集電体層 21 と負極集電体層 25 が左右それぞれの端部に露出する構造を有している。同様に、電子移動促進部分 11 の対になる集電体層 25 及び集電体層 27 も左右それぞれの端部に露出する構造を有している。そして、一部の集電体層が全固体電池部分 10 と電子移動促進部分 11 の同一の共通集電体層からなる。全固体電池部分 10 の負極集電体層 25 は電子移動促進部分 11 の集電体層 25 と同一であり、電子移動促進部分 11 の集電体層 27 は全固体電池部分の正極集電体層と同一である。

10

【0020】

尚、図 3 では、2 組の全固体電池部分 10、及び、2 組の電子移動促進部分 11 が積層し構成された全固体型二次電池素子 20 の断面図が示されている。しかし、本実施形態の全固体型二次電池素子 20 に関する技術は、図 3 に限らず、複数層が積層した全固体型二次電池 20 に適用でき、要求される全固体型二次電池 20 の容量や電流仕様に依りて幅広く変化させることが可能である。

【0021】

図 4 は、本実施形態の一例にかかる全固体型二次電池素子 30 の概念的構造を示す断面図である。本実施形態の全固体型二次電池素子 30 は、集電体層 31、誘電体層または固体電解質層 36、集電体層 35 から構成され、それぞれが積層された構造である電子移動促進部分 11 と、正極集電体層 37、正極活物質層 32、固体電解質層 33、負極活物質層 34、負極集電体層 35 から構成され、それぞれが積層された構造である全固体電池部分 10 とからなり、電子移動促進部分 11 と、全固体電池部分 10 とを下から順に、電子移動促進部分 11、全固体電池部分 10 を 2 組、電子移動促進部分 11 の順番で積層された構造を有している。そして、全固体型二次電池素子 20 の左右の端部に全固体電池部分 10 の正極集電体層 37 と負極集電体層 35 が左右それぞれの端部に露出する構造を有している。同様に、電子移動促進部分 11 の対になる集電体層 31 及び集電体層 35 も左右それぞれの端部に露出する構造を有している。そして、一部の集電体層が全固体電池部分 10 と電子移動促進部分 11 の同一の共通集電体層からなる。全固体電池部分 10 の負極集電体層 35 は電子移動促進部分 11 の集電体層 35 と同一である。

20

30

【0022】

本実施形態において図 4 に示すように、全固体電池部分 10、及び、電子移動促進部分 11 の積層する順番は交互でなくてもよく、自由に配置させることが可能である。

【0023】

図 5 は、本実施形態の一例にかかる全固体型二次電池素子 40 の概念的構造を示す断面図である。本実施形態の全固体型二次電池素子 40 は、集電体層 41、固体電解質層 43、集電体層 45 から構成され、それぞれが積層された構造である電子移動促進部分 11 と、正極集電体層 41、正極活物質層 42、固体電解質層 43、負極活物質層 44、負極集電体層 45 から構成され、それぞれが積層された構造である全固体電池部分 10 とからなり、電子移動促進部分 11 と、全固体電池部分 10 とが同一積層面内に配置された構造を有している。そして、全固体型二次電池素子 20 の左右の端部に全固体電池部分 10 の正極集電体層 41 と負極集電体層 45 が左右それぞれの端部に露出する構造を有している。同様に、電子移動促進部分 11 の対になる集電体層 41 及び集電体層 45 も左右それぞれの端部に露出する構造を有している。そして、一部の集電体層が全固体電池部分 10 と電子移動促進部分 11 の同一の共通集電体層からなる。全固体電池部分 10 の負極集電体層 35 は電子移動促進部分 11 の集電体層 35 と同一である。

40

【0024】

本実施形態において図 5 に示すように全固体電池部分 10、及び、電子移動促進部分 11 は同一積層面上に配置することが可能である。

【0025】

50

(全固体電池部分の実効面積と電子移動促進部分の実効面積の比率について)

また、全固体型二次電池の全固体電池部分 10、及び、電子移動促進部分 11のそれぞれの実効面積の割合は、全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積が 2 以下であることが好ましい。なお、全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積が小さいほど、電子移動促進部分の割合が大きくなり、放電レートが向上するため特に下限値はないが、全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積が小さくなると容量密度が低下するため、容量密度とのバランスを考えると、全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積が 0.1 以上 2 以下であることがより好ましい。

【0026】

尚、全固体型二次電池の全固体電池部分 10の実効面積とは、図 6 に示す全固体電池部分の実効面積 50のように正極集電体層 51、正極活物質層 52、固体電解質層 53、負極活物質層 54、負極集電体層 55と積層される部分の積層面の面積の、全固体型二次電池中の総面積である。

10

【0027】

尚、全固体型二次電池の電子移動促進部分 11の実効面積とは、図 7 に示す電子移動促進部分の実効面積 60のように集電体層 61、誘電体層または固体電解質層 62、集電体層 63と積層される部分の積層面の面積の、全固体型二次電池中の総面積である。

【0028】

(全固体型二次電池の構造)

図 8 は本実施形態の一例にかかる全固体型二次電池 100の概念的構造を示す断面図である。本実施形態の全固体型二次電池 100は、正極集電体層 101、正極活物質層 102、固体電解質層 103、負極活物質層 104、負極集電体層 105から構成され、それぞれが積層された構造である全固体電池部分と、集電体層 105、誘電体層または固体電解質層 106、集電体層 107から構成され、それぞれが積層された構造である電子移動促進部分とからなり、電子移動促進部分と、全固体電池部分とを下から順に交互に 2 組ずつ積層された構造である。そして、全固体型二次電池素子の左右の端部に全固体電池部分 10の正極集電体層 101と負極集電体 105が左右それぞれの端部に露出する構造を有している。同様にして、電子移動促進部分の対になる集電体層 105及び集電体層 107も左右それぞれの端部に露出する構造を有している。そして、一部の集電体層が全固体電池部分と電子移動促進部分の同一の共通集電体層からなる全固体型二次電池素子である。そして、全固体型二次電池素子の最下層と最上層の集電体層に接するように最外装固体電解質層 108を備え、左右それぞれの端部より表面に露出する集電体層と接し電氣的導通を取るための端子電極 109を備える。

20

30

【0029】

図 8 に示すように全固体型二次電池素子に最外装固体電解質層 108と端子電極 109を備えることで、湿気や二酸化炭素などの環境の影響を受けにくくなり、エポキシ基板などの電池基板に全固体型二次電池を実装することが容易にすることができる。

【0030】

全固体型二次電池 100の端子電極 109の材料の具体例としては、金 (Au)、白金 (Pt)、白金 (Pt) - パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、銀 (Ag) - パラジウム (Pd)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、インジウム、インジウム - 鈴酸化膜 (ITO)、などの、電氣的導通がとれ、抵抗の小さいものを用いることができる。

40

【0031】

端子電極 109の形成方法は限定されないが、積層セラミックコンデンサや積層セラミック電池部品などに用いられている技術を用いることができる。

【0032】

(全固体電池部分の固体電解質)

本実施形態の全固体型二次電池の全固体電池部分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。例えば、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型化合物や、 Li_1

50

4 Zn (Ge O 4) 4 などのリシコン型化合物、Li 7 La 3 Zr 2 O 1 2 などのガーネット型化合物、Li 1 . 3 Al 0 . 3 Ti 1 . 7 (PO 4) 3 や Li 1 . 5 Al 0 . 5 Ge 1 . 5 (PO 4) 3 などのナシコン型化合物、Li 3 . 2 5 Ge 0 . 2 5 P 0 . 7 5 S 4 や Li 3 P S 4 などのチオリシコン型化合物、Li 2 S - P 2 S 5 や Li 2 O - V 2 O 5 - Si O 2 などのガラス化合物、Li 3 P O 4 や Li 3 . 5 Si 0 . 5 P 0 . 5 O 4 や Li 2 . 9 P O 3 . 3 N O . 4 6 などのリン酸化合物、よりなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

【0033】

本実施形態の全固体型二次電池の全固体電池部分の固体電解質層を構成する固体電解質の粒径は、0.1 μm以上4.0 μm以下であることが望ましい。0.1 μm以上4.0 μm以下であれば、固体電解質層3に巨大な空隙が残存し難く、薄くかつ緻密に形成することができる。

10

【0034】

(電子移動促進部分の誘電体)

本実施形態の全固体型二次電池の電子移動促進部分の誘電体層を構成する誘電体としては、絶縁性が高く、誘電率が高い材料を用いるのが好ましい。例えば、BaTiO₃などのペロブスカイト型化合物や、NbO、Ta₂O₃、Al₂O₃、雲母などの酸化物、から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

【0035】

本実施形態の全固体型二次電池の電子移動促進部分の誘電体層を構成する誘電体の粒径は、0.1 μm以上4.0 μm以下であることが望ましい。0.1 μm以上4.0 μm以下であれば、誘電体層に巨大な空隙が残存し難く、薄くかつ緻密に形成することができる。

20

【0036】

(電子移動促進部分の固体電解質)

本実施形態の全固体型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。例えば、La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃などのペロブスカイト型化合物や、Li₁₄Zn(GeO₄)₄などのリシコン型化合物、Li₇La₃Zr₂O₁₂などのガーネット型化合物、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃やLi_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃などのナシコン型化合物、Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄やLi₃PS₄などのチオリシコン型化合物、Li₂S-P₂S₅やLi₂O-V₂O₅-SiO₂などのガラス化合物、Li₃PO₄やLi_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O₄やLi_{2.9}PO_{3.3}NO_{.46}などのリン酸化合物、よりなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

30

【0037】

本実施形態の全固体型二次電池の電子移動促進部分の固体電解質層を構成する固体電解質の粒径は、0.1 μm以上4.0 μm以下であることが望ましい。0.1 μm以上4.0 μm以下であれば、固体電解質層に巨大な空隙が残存し難く、薄くかつ緻密に形成することができる。

40

【0038】

また、電子移動促進部分の誘電体層または固体電解質層は、誘電体材料と固体電解質を混合した層、もしくは、誘電体層と固体電解質層をもつ複合層であってもよい。

【0039】

(正極活物質及び負極活物質)

本実施形態の全固体型二次電池の全固体電池部分の正極活物質層、及び、負極活物質層を構成する正極活物質、及び、負極活物質としては、リチウムイオンを効率よく挿入、脱離できる材料を用いるのが好ましい。

【0040】

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。具体的には、リ

50

チウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_{x3}\text{Ma}_{1-x3}\text{O}_3$ ($0.8 < x < 1$ 、 $\text{Ma} = \text{Co}$ 、 Ni)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 LiMbPO_4 (ただし、 Mb は、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Mg 、 Nb 、 Ti 、 Al 、 Zr より選ばれる 1 種類以上の元素)、リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ または LiVOPO_4)、 Li 過剰系固溶体正極 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMCO}_2$ ($\text{Mc} = \text{Mn}$ 、 Co 、 Ni)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.9 < a < 1.3$ 、 $0.9 < x + y + z < 1.1$) で表される複合金属酸化物のいずれかであることが好ましい。

10

【0041】

特に、固体電解質層に $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.6$)、正極活物質層、及び、負極活物質層の一方、または、両方に LiVOPO_4 及び $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の一方または両方を用いると、正極活物質及び負極活物質の一方、または、両方と固体電解質の界面における接合が強固なものになると同時に、接触面積を広くできるため望ましい。

【0042】

また、正極活物質層、または、負極活物質層を構成する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、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。また、リチウムイオン放出能とリチウムイオン吸蔵能を同時に併せ持つ化合物であれば、正極活物質層、及び、負極活物質層に同一の化合物を用いてもよい。

20

【0043】

本実施形態の全固体型二次電池の正極活物質層、及び、負極活物質層を構成する正極活物質、及び、負極活物質の粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、正極活物質層、及び、負極活物質層に巨大な空隙が残存し難く、薄くかつ緻密に形成することができる。

【0044】

(集電体)

本実施形態の全固体型二次電池の全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層と、電子移動促進部分の集電体層を構成する材料としては、電子伝導率が大きい材料を用いるのが好ましく、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、及び、ニッケルのいずれかの金属、または、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケルのいずれかを含む合金、あるいはそれらの金属や合金から選ばれる 2 種以上の混合物を用いるのが好ましい。特に、銅は固体電解質層の $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.6$) と反応し難く、さらに全固体型二次電池素子の内部抵抗の低減に効果があるため好ましい。

30

【0045】

また、全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層と、電子移動促進部分の集電体層を構成する材料は、それぞれで同じであってもよいし、異なってもよい。

40

【0046】

また、全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層と、電子移動促進部分の集電体層はそれぞれ、1 種からなる 1 層でもよいし、2 種以上からなる 2 層以上の構成でもよい。

【0047】

また、全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層は、それぞれが接する正極活物質層、または、負極活物質層の構成材料である正極活物質、または、負極活物質が添加されていてもよい。

【0048】

50

全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層は、正極活物質層、または、負極活物質層と接する場合、それぞれが接する層の構成材料である正極活物質、もしくは、負極活物質を集電体層に含むことにより、全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層と接する正極活物質層、または、負極活物質層との密着性が向上するため望ましい。

【0049】

本実施形態における全固体型二次電池の全固体電池部分の正極集電体層、及び、負極集電体層は、正極活物質層2、または、負極活物質層3と接する場合、それぞれが接する層の構成材料である正極活物質、もしくは、負極活物質を集電体層に占める比率は、集電体として機能する限り特に限定はされない。

【0050】

(焼結助剤)

本実施形態の全固体型二次電池素子の固体電解質層と正極活物質層、及び、負極活物質層の構成される材料の粒径を制御するために、固体電質層、または、正極活物質層、または、負極活物質層は焼結助剤を含んでいてもよい。焼結助剤の種類は特に限定されず、リチウム酸化物、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化ビスマス、酸化リンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが望ましい。

【0051】

(全固体型二次電池の製造方法)

本実施形態の全固体型二次電池は、全固体電池部分を構成する正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層と、電子移動促進部分を構成する集電体層、誘電体層または固体電解質層、集電体層の材料をペースト化し、塗布乾燥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、作製した積層体を同時に焼成することにより製造する。

【0052】

ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、ビヒクルに上記各材料の粉末を混合してペーストを得ることができる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒、バインダーが含まれる。係る方法により、正極集電体層用のペースト、正極活物質層用のペースト、固体電解質層用のペースト、負極活物質層用のペースト、負極集電体層用のペースト、誘電体層または固体電解質層用のペースト、及び、集電体層用のペーストを作製する。

【0053】

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。

【0054】

作製したグリーンシートやペーストが塗布された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。並列型または直並列型の電池を作製する場合は、正極集電体層の端面と負極集電体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。

【0055】

また、図8の全固体電池に示す最外装固体電解質層を設けるために、積層体を作製する最初と最後に固体電解質のグリーンシートを積み重ねてもよい。

【0056】

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、40～90 とする。

【0057】

圧着した積層体を、例えば、窒素雰囲気下で加熱し焼成を行う。本実施形態の全固体型二次電池10の製造では、焼成温度は、720～1000 の範囲とするのが好ましい。720 未満ではチタン及びアルミニウムの拡散や焼結が十分進まず、1000 を超え

10

20

30

40

50

るとリン酸バナジウムリチウムが融解するなどの問題が発生するためである。さらに750～900の範囲とするのがより好ましい。750～900の範囲とする方が、チタン及びアルミニウムの拡散や焼結の促進、製造コストの低減により好適である。焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。

【0058】

(端子電極の形成)

続いて、得られた素子の両端面に、端子電極109を形成するために、端子電極用ペーストをディップにより形成する。端子電極用ペーストはCu電極ペースト、AgZn電極ペーストやAl電極ペーストなどを用いればよい。

【0059】

続いて、端子電極用ペーストが形成された素子を、400～700で焼付けた後、はんだめっきを行い、図8に示すような全固体型二次電池を作製することが出来る。

【0060】

なお、端子電極109は、スパッタリングなどの成膜法により形成しても良い。

【0061】

(全固体電池部分と電子移動促進部分の実効面積比の操作方法)

まず、全固体電池部分と電子移動促進部分の配置を、積層面の水平方向に対して操作する方法を説明する。図5に示すような集電体の一部を活物質が覆う構造を作製する場合、集電体用のペーストを印刷するための印刷パターンと、負極活物質用または正極活物質用のペーストを印刷する活物質の印刷パターンの製版を用意し、それぞれの製版でスクリーン印刷、塗布、転写などを行うことで作製できる。

【0062】

このようにして、目的の構造に応じて製版を用意することによって、全固体電池部分と電子移動促進部分の積層面に対して水平方向の配置を所望の設計で作製することが出来、実効面積比を操作することが出来る。

【0063】

また、全固体電池部分と電子移動促進部分の配置を、積層方向に対して操作する方法を説明する。積層方向に対して操作する場合、まず、積層体のグリーンシートを基点としたユニットを作製する。例えば、図8の積層体を作製したい場合、固体電解質で作製したグリーンシートに、固体電解質層103に負極活物質層104用ペーストを塗布、乾燥し、続いて、負極集電体層105用ペーストを塗布、乾燥し、負極活物質ユニットを作製する。同様に、誘電体層または固体電解質層、集電体層、正極活物質層の順で構成されるユニットを作製する。

【0064】

このように必要なユニットを作製し、各種用意したユニットを、所望の全固体電池部分と電子移動促進部分の配置になるように、順番に積層することで、積層方向に対して操作することが出来る。

【0065】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で変形可能である。

【実施例】

【0066】

(実施例1)

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0067】

(正極活物質及び負極活物質の作製)

正極活物質及び負極活物質として、以下の方法で作製したLi3V2(PO4)3を用いた。Li2CO3とV2O5とNH4H2PO4とを出発材料とし、これらをモル比3:2:6となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った後

10

20

30

40

50

、脱水乾燥した。得られた粉体を 850 で 2 時間、窒素水素混合ガス中で仮焼した。仮焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボールミルで 24 時間湿式粉碎を行った後、脱水乾燥して正極活物質粉末及び負極活物質粉末を得た。この粉体の平均粒径は 0.2 μm であった。作製した粉体の組成が $Li_3V_2(PO_4)_3$ であることは、X 線回折装置を使用して確認した。

【0068】

(正極活物質ペースト及び負極活物質ペーストの作製)

正極活物質ペースト及び負極活物質ペーストは、この正極活物質粉末及び負極活物質粉末を重量比 100 に対して、バインダーとしてエチルセルロース 15 と、溶媒としてジヒドロターピネオール 65 とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極活物質ペースト及び負極活物質ペーストを作製した。

10

【0069】

(固体電解質シートの作製)

固体電解質として、以下の方法で作製した $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ を用いた。 Li_2CO_3 と Al_2O_3 と TiO_2 と $NH_4H_2PO_4$ を出発材料として、これらをモル比 0.65 : 0.15 : 1.7 : 3 となるように秤量し、水を溶媒としてボールミルで 16 時間湿式混合を行った後、脱水乾燥した。得られた粉体を 800 で 2 時間、空気中で仮焼した。仮焼品を粗粉碎し、水を溶媒としてボールミルで 18 時間湿式粉碎を行った後、脱水乾燥して固体電解質の粉末を得た。この粉体の平均粒径は 0.6 μm であった。作製した粉体の組成が $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ であることは、X 線回折装置を使用して確認した。

20

【0070】

次いで、この粉末を重量比 100 に対して、溶媒としてエタノール 100、トルエン 200 をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラール系バインダー 16 とフタル酸ベンジルブチル 4.8 をさらに投入し、混合して固体電解質ペーストを調製した。この固体電解質ペーストをドクターブレード法で PET フィルムを基材としてシート成形し、厚さ 15 μm の固体電解質シートを得た。

【0071】

(集電体ペーストの作製)

集電体として用いた Cu と正極活物質及び負極活物質として用いた $Li_3V_2(PO_4)_3$ とを体積比率で 60 : 40 となるように混合した後、Cu と正極活物質及び負極活物質として用いた $Li_3V_2(PO_4)_3$ の合計重量比 100 に対して、バインダーとしてエチルセルロース 10 と、溶媒としてジヒドロターピネオール 50 を加えて三本ロールで混練・分散して集電体ペーストを作製した。Cu の平均粒径は 0.6 μm であった。

30

【0072】

(端子電極ペーストの作製)

銀粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを三本ロールで混練・分散し、熱硬化型の端子電極ペーストを作製した。

【0073】

これらのペーストを用いて、以下のようにして全固体電池部分と電子移動促進部分とが交互に積層され、それぞれが 10 組と 100 組ずつ備え、全固体電池部分の実効面積 / 電子移動促進部分の実効面積 = 0.1 である全固体型二次電池を作製した。

40

【0074】

(正極活物質ユニットの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを 80 で 10 分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で正極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した正極活物質ペーストを 80 で 10 分間乾燥し、次いで PET フィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、集電体ペースト、正極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された正極活物質ユニットのシートを得た。

50

【 0 0 7 5 】

(負極活物質ユニットの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で負極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した負極活物質ペーストを 80℃ で 10 分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを 80℃ で 10 分間乾燥し、次いで PET フィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、負極活物質ペースト、集電体ペーストがこの順に印刷・乾燥された負極活物質ユニットのシートを得た。

【 0 0 7 6 】

(集電体ユニットの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で集電体ペーストを印刷した。印刷した集電体ペーストを 80℃ で 10 分間乾燥し、次いで PET フィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、集電体ペーストが印刷・乾燥された集電体ユニットのシートを得た。

【 0 0 7 7 】

(積層体の作製)

固体電解質シートを 10 枚積み重ね、集電体ユニット 9 枚を、ペースト印刷面を下にして積み重ねた。このとき、奇数枚目の集電体ユニットの集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、偶数枚目の集電体ユニットの集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。続いて、負極活物質ユニット 1 枚と正極活物質ユニット 1 枚を、同様にペースト印刷面を下にして積み重ねた。このとき、1 枚目の負極活物質ユニットの集電体ペースト層が、直前に積み重ねた集電体ユニットの集電体ペースト層の他の端面にのみ延出し、2 枚目の正極活物質ユニットの集電体ペースト層が直前に積み重ねた負極活物質ユニットの集電体ペースト層の他の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。続いて、正極活物質ユニット 1 枚を、ペースト印刷面を下にして、直前に積み重ねた負極活物質ユニットの集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、正極活物質ユニットをずらして積み重ねた。続いて、同様に、各ユニットのペースト印刷面を下にして積み重ね、直前に積み重ねたユニットの集電体ペースト層とは他の端面にのみ延出するようにして、各ユニットをずらして積み重ねるようにして、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 8 枚、負極活物質ユニット 1 枚、正極活物質ユニット 1 枚、集電体ユニット 10 枚の順に積み重ねた。そして、固体電解質シートを 10 枚積み重ねた。その後、これを温度 80℃ で圧力 1000 kgf / cm² (98 MPa) で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度 200℃ / 時間で焼成温度 840℃ まで昇温して、その温度に 2 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外觀サイズは、3.2 mm × 2.5 mm × 2.4 mm であった。

【 0 0 7 8 】

(端子電極形成工程)

積層体の端面に端子電極ペーストを塗布し、150℃、30 分の熱硬化を行い、一對の端子電極を形成して全固体型二次電池を得た。

【 0 0 7 9 】

(実施例 2)

積層体の作製以外は実施例 1 と同様にして、以下のように積層体を作製した。全固体電

10

20

30

40

50

池部分と電子移動促進部分とが交互に積層され、それぞれが10組と20組ずつ備え、全固体電池部分の実効面積/電子移動促進部分の実効面積 = 0.5であり、全固体電池部分の実効面積は実施例1と同様である全固体型二次電池を作製した。

【0080】

(積層体の作製)

固体電解質シートを10枚積み重ね、集電体ユニット1枚を、ペースト印刷面を下にして積み重ねた。続いて、負極活物質ユニット1枚と正極活物質ユニット1枚を、同様にペースト印刷面を下にして積み重ねた。このとき、1枚目の負極活物質ユニットの集電体ペースト層が、直前に積み重ねた集電体ユニットの集電体ペースト層の他の端面にのみ延出し、2枚目の正極活物質ユニットの集電体ペースト層が、直前に積み重ねた負極活物質ユニットの集電体ペースト層の他の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。続いて、同様に、各ユニットのペースト印刷面を下にして積み重ね、直前に積み重ねたユニットの集電体ペースト層とは他の端面にのみ延出しするようにして、各ユニットをずらして積み重ねるようにして、集電体ユニット2枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚、集電体ユニット2枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚、集電体ユニット2枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚、集電体ユニット2枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚、集電体ユニット2枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚、集電体ユニット2枚、負極活物質ユニット1枚、正極活物質ユニット1枚の順に積み重ねた。そして、固体電解質シートを10枚積み重ねた。その後、これを温度80で圧力1000kgf/cm²(98MPa)で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度200/時間で焼成温度840まで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.8mmであった。

【0081】

(実施例3)

積層体の作製以外は実施例1と同様にして、以下のように積層体を作製した。図3のように全固体電池部分と電子移動促進部分とが交互に積層され、それぞれが10組ずつ備え、全固体電池部分の実効面積/電子移動促進部分の実効面積 = 1であり、全固体電池部分の実効面積は実施例1と同様である全固体型二次電池を作製した。

【0082】

(積層体の作製)

固体電解質シートを10枚積み重ね、集電体ユニット1枚と負極活物質ユニット1枚を、ペースト印刷面を下にして積み重ねた。このとき、1枚目の集電体ユニットの集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、2枚目の負極活物質ユニットの集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。続いて、正極活物質ユニット1枚と負極活物質ユニット1枚を、ペースト印刷面を下にして、負極活物質ユニットの集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。これを正極活物質ユニットと負極活物質ユニット交互に積み重ねていき、各ユニットをそれぞれ10枚ずつ積み重ねた。そして、固体電解質シートを10枚積み重ねた。その後、これを温度80で圧力1000kgf/cm²(98MPa)で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度200/時間で焼成温度840まで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm×2.5mm×0.6mmであった。

【0083】

(実施例4)

固体電池部分と電子移動促進部分の実効面積を実施例3と同じにし、構造の異なる図5

に示すような同一積層面内で固体電池部分と電子移動促進部分を分ける構造の全固体型二次電池を作製した。ユニットの作製を変更したこと以外は実施例 1 と同様にして全固体型二次電池を作製した。

【 0 0 8 4 】

(正極活物質ユニットの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で正極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した正極活物質ペーストを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で正極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した正極活物質ペーストを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥し、次いで P E T フィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質ペースト、集電体ペースト、正極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された正極活物質ユニットのシートを得た。

10

【 0 0 8 5 】

(負極活物質ユニットの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で負極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した負極活物質ペーストを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で負極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した負極活物質ペーストを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間乾燥し、次いで P E T フィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、負極活物質ペースト、集電体ペースト、負極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された負極活物質ユニットのシートを得た。

20

【 0 0 8 6 】

(積層体の作製)

固体電解質シートを 10 枚積み重ね、正極活物質ユニット 1 枚と負極活物質ユニット 1 枚を、印刷された面を下にして積み重ねた。このとき、1 枚目の正極活物質ユニットの集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、2 枚目の負極活物質ユニットの集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。このようにして、正極活物質ユニット 11 枚と負極活物質ユニット 10 枚を交互に積み重ねた。そして、固体電解質シートを 10 枚積み重ねた。その後、これを温度 80 $^{\circ}\text{C}$ で圧力 1000 kgf/cm^2 (98 MPa) で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度 200 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で焼成温度 840 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温して、その温度に 2 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2 mm x 2.5 mm x 0.65 mm であった。

30

【 0 0 8 7 】

(実施例 5)

固体電池部分と電子移動促進部分の実効面積を実施例 3 と同じにし、電子移動促進部分に誘電体層を用いた構造の全固体型二次電池を作製した。誘電体シートを作製し、正極活物質ユニットの作製を変更したこと以外は実施例 3 と同様にして全固体型二次電池を作製した。

40

【 0 0 8 8 】

(誘電体シートの作製)

誘電体として、平均粒径は 1.0 μm である S i O 2 - B 2 O 3 系ガラス粉末 (奥野製薬ガラス製 G F 5 7 8 0) を用いた。

【 0 0 8 9 】

次いで、S i O 2 - B 2 O 3 系ガラス粉末の重量比 100 に対して、溶媒としてエタノール 100、トルエン 200 をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニールブチラール系バインダー 16 とフタル酸ベンジルブチル 4.8 をさらに投入し、混合して誘電体ペーストを調製した。この誘電体ペーストをドクターブレード法で P E T フィルムを

50

基材としてシート成形し、厚さ15 μmの誘電体シートを得た。

【0090】

(正極活物質ユニットの作製)

上記の誘電体シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80℃で10分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで正極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した正極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、誘電体シート上に、集電体ペースト、正極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された正極活物質ユニットのシートを得た。

【0091】

(実施例6)

実施例1のように全固体電池部分と電子移動促進部分とが積層され、それぞれが10組と5組ずつ備え、全固体電池部分の実効面積/電子移動促進部分の実効面積=2であり、全固体電池部分の実効面積は実施例1と同様である全固体型二次電池を作製した。ユニットの作製、及び、積層体の作製を変更したこと以外は実施例1と同様にして全固体型二次電池を作製した。

【0092】

(正極活物質ユニットAの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで正極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した正極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80℃で10分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで正極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した正極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質ペースト、集電体ペースト、正極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された正極活物質ユニットAのシートを得た。

【0093】

(正極活物質ユニットBの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで正極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した正極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80℃で10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質ペースト、集電体ペーストがこの順に印刷・乾燥された正極活物質ユニットBのシートを得た。

【0094】

(正極活物質ユニットCの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで正極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した正極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80℃で10分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで正極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した正極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質ペースト、集電体ペースト、正極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された正極活物質ユニットCのシートを得た。

【0095】

(負極活物質ユニットAの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで負極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した負極活物質ペーストを80℃で10分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μmで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80℃で10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、

10

20

30

40

50

固体電解質シート上に、負極活物質ペースト、集電体ペーストがこの順に印刷・乾燥された負極活物質ユニットのシートを得た。

【0096】

(負極活物質ユニットBの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μ mで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ5 μ mで負極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した負極活物質ペーストを80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、集電体ペースト、負極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された負極活物質ユニットBのシートを得た。

10

【0097】

(負極活物質ユニットCの作製)

上記の固体電解質シート上に、スクリーン印刷により厚さ5 μ mで負極活物質ペーストを印刷した。次に、印刷した負極活物質ペーストを80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ5 μ mで集電体ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体ペーストを80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ5 μ mで負極活物質ペーストを再度印刷した。印刷した負極活物質ペーストを80 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥し、次いでPETフィルムを剥離した。このようにして、固体電解質シート上に、負極活物質ペースト、集電体ペースト、負極活物質ペーストがこの順に印刷・乾燥された負極活物質ユニットCのシートを得た。

20

【0098】

(集電体ユニットの作製)

実施例1と同様に作製した。

【0099】

(積層体の作製)

固体電解質シートを10枚積み重ね、負極活物質ユニットA、正極活物質ユニットC、負極活物質ユニットB、正極活物質ユニットB、負極活物質ユニットC、正極活物質ユニットA、負極活物質ユニットA、正極活物質ユニットC、負極活物質ユニットB、正極活物質ユニットB、負極活物質ユニットC、正極活物質ユニットA、負極活物質ユニットA、正極活物質ユニットC、負極活物質ユニットB、集電体ユニットの順で積み重ね、印刷された面を下にして積み重ねた。このとき、正極活物質ユニットの正極集電体ペースト層、及び、集電体ユニットの集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、負極活物質ユニットの負極集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。そして、固体電解質シートを10枚積み重ねた。その後、これを温度80 $^{\circ}$ Cで圧力1000kgf/cm²(98MPa)で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度200 $^{\circ}$ C/時間で焼成温度840 $^{\circ}$ Cまで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、3.2mm \times 2.5mm \times 0.5mmであった。

30

【0100】

(実施例7)

実施例1のように全固体電池部分と電子移動促進部分とが積層され、それぞれが10組と3組である全固体電池部分の実効面積は実施例1と同じで、全固体電池部分の実効面積/電子移動促進部分の実効面積=3.33である全固体型二次電池を作製した。積層体の作製を変更したこと以外は実施例6と同様にして全固体型二次電池を作製した。

40

【0101】

(積層体の作製)

固体電解質シートを10枚積み重ね、負極活物質ユニットA、正極活物質ユニットC、負極活物質ユニットC、正極活物質ユニットA、負極活物質ユニットA、正極活物質ユニットC、負極活物質ユニットC、正極活物質ユニットB、負極活物質ユニットB、正極活

50

物質ユニットC、負極活物質ユニットC、正極活物質ユニットA、負極活物質ユニットA、正極活物質ユニットC、負極活物質ユニットBの順で積み重ね、印刷された面を下にして積み重ねた。このとき、正極活物質ユニットの正極集電体ペースト層、及び、集電体ユニットの集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、負極活物質ユニットの負極集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。そして、固体電解質シートを10枚積み重ねた。その後、これを温度80で圧力1000kgf/cm²(98MPa)で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度200/時間で焼成温度840まで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外觀サイズは、3.2mm×2.5mm×0.47mmであった。

10

【0102】

(比較例1)

従来の全固体型二次電池を作製した。実施例1と全固体電池部分の実効面積が同じ全固体型二次電池を作製するため、積層体の作製を変更したこと以外は実施例5と同様にして全固体型二次電池を作製した。

【0103】

(積層体の作製)

固体電解質シートを10枚積み重ね、正極活物質ユニットCを1枚と負極活物質ユニットCを1枚、印刷された面を下にして積み重ねた。このとき、1枚目の正極活物質ユニットCの集電体ペースト層が一の端面にのみ延出し、2枚目の負極活物質ユニットCの集電体ペースト層が他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。このようにして、正極活物質ユニットCと負極活物質ユニットCを交互に10枚ずつ積み重ねた。そして、固体電解質シートを10枚積み重ねた。その後、これを温度80で圧力1000kgf/cm²(98MPa)で成形し、次いで切断して積層ブロックを作製した。その後、積層ブロックを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、窒素中で昇温速度200/時間で焼成温度840まで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外觀サイズは、3.2mm×2.5mm×0.4mmであった。

20

【0104】

(放電レート特性の評価)

それぞれの作製した全固体型二次電池の端子電極をバネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け、放電レート特性の評価を行った。

30

【0105】

測定条件は、充電時の電流はいずれも8.0μA(0.2C)で行い、放電レートの評価には放電電流値が4.0μA(0.1C)、8.0μA(0.2C)、20μA(0.5C)、40μA(1.0C)、80μA(2.0C)、200μA(5.0C)の放電容量を測定した。充電時及び放電時の打ち切り電圧をそれぞれ1.8V及び0Vとした。表1に測定した放電容量を示した。

【0106】

【表1】

40

	全固体電池部分の実効面積/ 電子移動促進部分の実効面積	放電レート特性[μAh]					
		0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	5.0C
実施例1	0.1	40	40	40	40	38	27
実施例2	0.5	40	40	40	39	35	26
実施例3	1	40	40	40	39	35	24
実施例4	1	40	40	40	36	32	18
実施例5	1	40	40	39	35	26	13
実施例6	2	40	40	39	36	30	18
実施例7	3.33	40	40	38	33	22	10
比較例1	電子移動促進部分なし	40	40	36	27	15	3

【0107】

表1より、実施例1~7の電子移動促進部分を備える全固体型二次電池の方が、比較例1の全固体電池部分のみで構成される全固体型二次電池より、放電レート1.0C以上で

50

放電容量の減少が小さく、より早い放電を可能にしており放電レート特性が優れていることが分かる。

【0108】

さらに、実施例1～6の全固体型二次電池の方が、実施例7の全固体型二次電池よりも、放電レート1.0C以上で放電容量の減少が小さく、より早い放電を可能にしており放電レート特性が優れていることが分かる。したがって、全固体電池部分の実効面積/電子移動促進部分の実効面積が2以下であることによって、より良好な放電レート特性を示すことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0109】

より大きな電力を必要とする電子機器の電源として利用することが出来るようになり、全固体型二次電池の用途が拡大できる。

【符号の説明】

【0110】

- | | | |
|----|--|----|
| 10 | 全固体電池部分 | |
| 1 | 正極集電体層 | |
| 2 | 正極活物質層 | |
| 3 | 固体電解質層 | |
| 4 | 負極活物質層 | |
| 5 | 負極集電体層 | 20 |
| 11 | 電子移動促進部分 | |
| 6 | 集電体層 | |
| 7 | 誘電体層または固体電解質層 | |
| 8 | 集電体層 | |
| 20 | 全固体型二次電池素子 | |
| 21 | 正極集電体層 | |
| 22 | 正極活物質層 | |
| 23 | 固体電解質層 | |
| 24 | 負極活物質層 | |
| 25 | 全固体電池部分の負極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通集電体層 | 30 |
| 26 | 誘電体層または固体電解質層 | |
| 27 | 全固体電池部分の正極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通集電体層 | |
| 30 | 全固体型二次電池素子 | |
| 31 | 集電体層 | |
| 32 | 正極活物質層 | |
| 33 | 固体電解質層 | |
| 34 | 負極活物質層 | |
| 35 | 全固体電池部分の負極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通集電体層 | 40 |
| 36 | 誘電体層または固体電解質層 | |
| 37 | 全固体電池部分の正極集電体層 | |
| 40 | 全固体型二次電池素子 | |
| 41 | 全固体電池部分の正極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通集電体層 | |
| 42 | 正極活物質層 | |
| 43 | 固体電解質層 | |
| 44 | 負極活物質層 | |
| 45 | 全固体電池部分の負極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通集電体層 | 50 |

集電体層

- 5 0 全固体電池部分の実効面積
- 5 1 正極集電体層
- 5 2 正極活物質層
- 5 3 固体電解質層
- 5 4 負極活物質層
- 5 5 負極集電体層
- 6 0 電子移動促進部分の実効面積
- 6 1 集電体層
- 6 2 誘電体または固体電解質層
- 6 3 集電体層

10

- 1 0 0 全固体型二次電池
- 1 0 1 正極集電体層
- 1 0 2 正極活物質層
- 1 0 3 固体電解質層
- 1 0 4 負極活物質層
- 1 0 5 固体電池部分の負極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通

集電体層

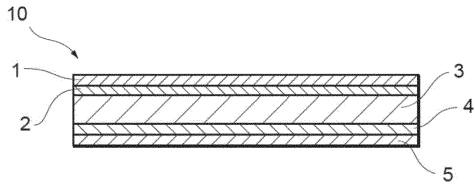
- 1 0 6 誘電体層または固体電解質層
- 1 0 7 固体電池部分の正極集電体層と電子移動促進部分の集電体層と同一である共通

20

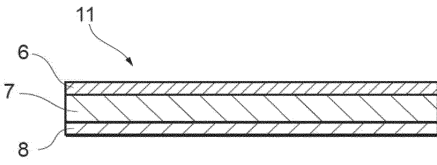
集電体層

- 1 0 8 最外装固体電解質層
- 1 0 9 端子電極

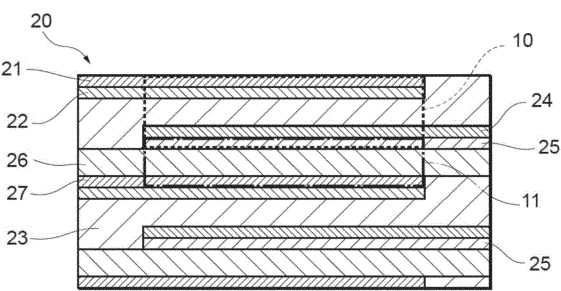
【図 1】



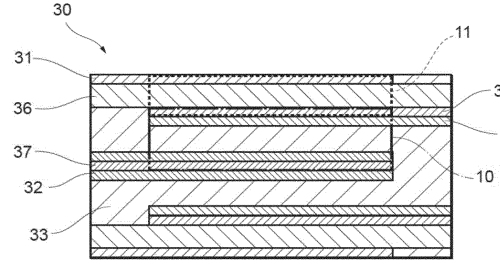
【図 2】



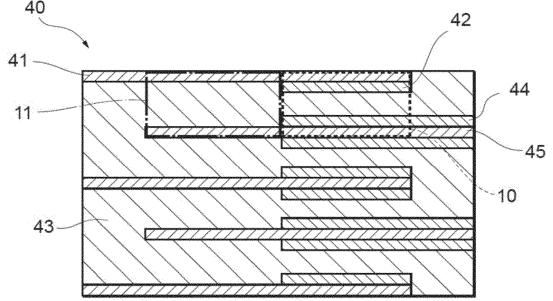
【図 3】



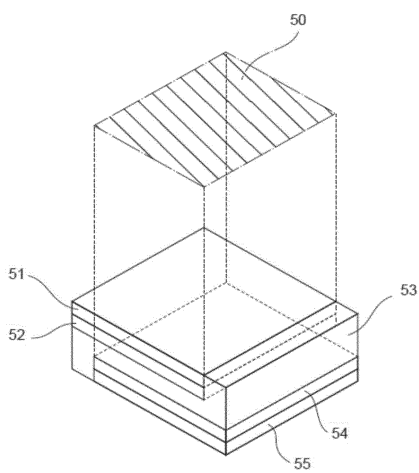
【図 4】



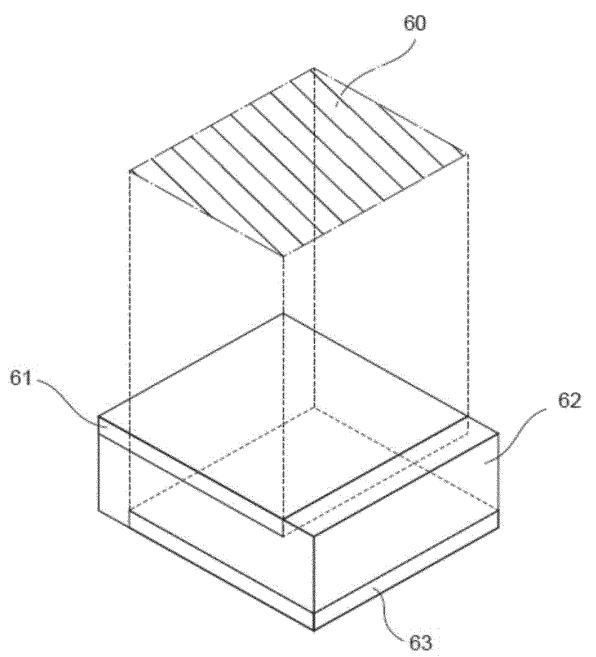
【図 5】



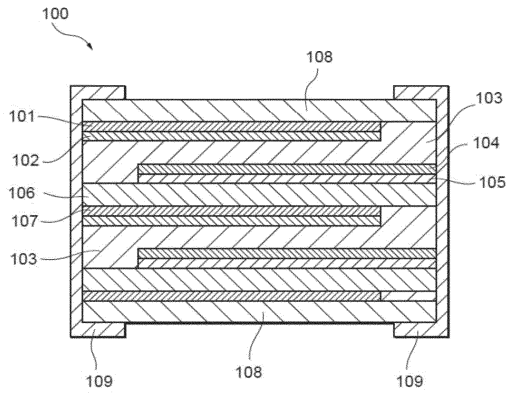
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 9 5 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 9 6 2 3 5 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 0 4 5 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 5 8 2 2 2 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 7 8 5 6 8 (U S , A 1)

(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 4 / 6 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2