

(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2018-92893

(P2018-92893A)

(43) 公開日 平成30年6月14日 (2018.6.14)

(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	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号	特願2017-139363 (P2017-139363)	(71) 出願人	314012076
(22) 出願日	平成29年7月18日 (2017.7.18)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-200538 (P2016-200538)		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(32) 優先日	平成28年10月12日 (2016.10.12)	(74) 代理人	100107641
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 鎌田 耕一
(31) 優先権主張番号	特願2016-237242 (P2016-237242)	(74) 代理人	100168273
(32) 優先日	平成28年12月7日 (2016.12.7)		弁理士 古田 昌稔
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	藤ノ木 紀仁
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	辻田 卓司
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 固体電解質およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】マグネシウムイオンを伝導する新規な固体電解質およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】固体電解質は、一般式 $Mg_xSiO_yN_z$ (ただし、 $1 < x < 2$ 、 $3 < y < 5$ 、 $0 < z < 1$) で示される組成を有し、かつ、非晶質体である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $Mg_xSiO_yN_z$ (ただし、 $1 < x < 2$ 、 $3 < y < 5$ 、 $0 < z < 1$) で示される組成を有し、かつ、非晶質体である、
固体電解質。

【請求項 2】

前記 z が、さらに、 $0 < z < 1$ を満たす、
請求項 1 に記載の固体電解質。

【請求項 3】

前記 z が、さらに、 $z = 0$ を満たす、
請求項 1 に記載の固体電解質。

10

【請求項 4】

前記 x が、さらに、 $1.5 < x < 2$ を満たす、
請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の固体電解質。

【請求項 5】

前記 y が、さらに、 $3.5 < y < 4.5$ を満たす、
請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の固体電解質。

【請求項 6】

前記 z が、さらに、 $0 < z < 0.5$ を満たす、
請求項 2 に記載の固体電解質。

20

【請求項 7】

前記固体電解質は、膜厚が 100 ナノメートル以上 20 マイクロメートル以下の膜である、
請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の固体電解質。

【請求項 8】

正極活物質を含む正極と、
負極活物質を含む負極と、
請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の固体電解質と、を備える、
二次電池。

【請求項 9】

前記正極、前記固体電解質および前記負極は、積層されている、
請求項 8 に記載の二次電池。

30

【請求項 10】

前記正極および前記負極の間の空間に充填され、非水溶媒と前記非水溶媒に溶解したマグネシウム塩とを含有する電解液をさらに備え、
前記固体電解質は、前記正極を覆う、
請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記正極は、複数の正極活物質粒子を含む正極活物質層を含み、
前記固体電解質は、前記正極活物質層の上に配置され、かつ、前記複数の正極活物質粒子を一括して覆う 1 つの層である、
請求項 10 に記載の二次電池。

40

【請求項 12】

前記正極活物質層は、前記複数の正極活物質粒子によって画定される凹凸面を有し、
前記固体電解質は、前記凹凸面に沿って形成されている、
請求項 11 に記載の二次電池。

【請求項 13】

前記正極は、複数の正極活物質粒子を含む正極活物質層を含み、
前記固体電解質は、前記複数の正極活物質粒子を個別に覆う複数の被膜である、
請求項 10 に記載の二次電池。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、固体電解質およびそれを用いた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、マグネシウム二次電池の実用化が期待されている。マグネシウム二次電池は、従来のリチウムイオン電池に比べて、高い理論容量密度を有する。

【0003】

特許文献1は、マグネシウムとケイ素とアルミニウムを含むオリビン型構造の酸化物からなる固体電解質を開示している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2016/042594号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本開示は、マグネシウムイオンを伝導する新規な固体電解質およびそれを用いた二次電池を提供する。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一態様に係る固体電解質は、一般式 $Mg_xSiO_yN_z$ (ただし、 $1 < x < 2$ 、 $3 < y < 5$ 、 $0 < z < 1$) で示される組成を有し、かつ、非晶質体である。

【発明の効果】

【0007】

本開示によれば、マグネシウムイオンを伝導する新規な固体電解質およびそれを用いた二次電池が提供されうる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

30

【図1A】図1Aは、実施形態の二次電池の構成例を模式的に示す断面図である。

【図1B】図1Bは、実施形態の二次電池の第1の変形例を模式的に示す断面図である。

【図1C】図1Cは、実施形態の二次電池の第2の変形例を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、実施例1及び2の固体電解質のXRD回折パターンを示す図である。

【図3】図3は、実施例3から5の固体電解質のXRD回折パターンを示す図である。

【図4】図4は、実施例1及び2の固体電解質に関する温度とイオン伝導率の関係を示す図である。

【図5】図5は、実施例3から5の固体電解質に関する温度とイオン伝導率の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0009】

以下、実施形態について図面を用いてさらに詳細に説明する。

【0010】

以下の説明は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下に示される数値、組成、形状、膜厚、電気特性、二次電池の構造、電極材料などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。加えて、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素は、任意の構成要素である。

【0011】

以下では、主に、二次電池に用いられる固体電解質について説明されるが、本開示の固体電解質の用途はこれに限定されない。固体電解質は、例えば、イオン濃度センサーなど

50

の電気化学デバイスに用いられてもよい。

【0012】

(実施形態)

[1. 固体電解質]

二価のマグネシウムイオンは、一価のリチウムイオンに比べて、固体電解質中のアニオンとの静電相互作用が大きく、したがって、固体電解質中で拡散しにくい。そのため、マグネシウムイオンを伝導する固体電解質において、イオン伝導率の向上が望まれる。

【0013】

これに対して、本発明者は、以下の新規の固体電解質を見出した。

【0014】

本実施形態に係る固体電解質は、一般式 $Mg_xSiO_yN_z$ (ただし、 $1 < x < 2$ 、 $3 < y < 5$ 、 $0 < z < 1$) で示される組成を有し、かつ、非晶質体である。

【0015】

本開示における「固体電解質」は、上記一般式を厳密に満たすものに限定されず、当該一般式で示される構成元素以外に極微量の不純物を含有するものをも包含する。

【0016】

本開示における「非晶質体」は、結晶構造を完全にもたない物質に限定されず、短距離秩序の範囲で結晶質の領域を有する物質をも包含する。非晶質体は、例えば、X線回折(XRD)において、結晶由来のシャープなピークを示さず、かつ/又は、非晶質由来のブロードなピークを示す物質を意味する。

【0017】

本実施形態に係る固体電解質は、優れたマグネシウムイオンの伝導率を示しうる。これは、以下の理由によるものと推察される。

【0018】

本実施形態に係る固体電解質は、短距離秩序の領域において、配位多面体からなる複数の層と、これらの層の間に挿入されたマグネシウムイオンとによって構成される。配位多面体は、ケイ素原子の周りに酸素イオンが6配位した八面体、または、ケイ素原子の周りに窒素イオン又は酸素イオンが6配位した八面体である。本実施形態にかかる固体電解質は、配位多面体を構成する原子の欠損、及び/又はマグネシウム原子の欠損を有するため、高い伝導性を示しうる。

【0019】

上記の一般式において、マグネシウムの組成比を表す x は、 $1 < x < 2$ を満たす。これにより、固体電解質は、マグネシウム原子の欠損を有しうる。この欠損により、マグネシウムイオンが移動しやすくなる。そのため、固体電解質内におけるマグネシウムイオンの伝導率を向上させることができる。

【0020】

x は、さらに、 $1.5 < x < 2$ を満たしてもよい。これにより、固体電解質の構造が安定化され、温度変化に対する安定性が高くなる。また、マグネシウムイオンのキャリア密度が十分に確保されるため、固体電解質は優れたイオン伝導特性を有しうる。

【0021】

上記の一般式において、酸素の組成比を表す y は、 $3 < y < 5$ を満たす。これにより、例えば、 $3 < y < 4$ の場合、固体電解質は、酸素原子の欠損を有しうる。例えば、 $4 < y < 5$ の場合、固体電解質は、マグネシウム原子の欠損、又は、 MgO を有しうる。いずれの場合にも、酸素イオンがマグネシウムイオンに与える静電引力が弱まる。そのため、固体電解質内におけるマグネシウムイオンの伝導率を向上させることができる。

【0022】

y は、さらに、 $3.5 < y < 4.5$ を満たしてもよい。これにより、固体電解質の構造が安定化され、温度変化に対する安定性が高くなる。また、十分な量の酸素欠陥が確保されるため、固体電解質は優れたイオン伝導特性を有しうる。 y は、さらに、 $4 < y < 4.5$ を満たしてもよい。これにより、固体電解質の構造がより安定化され、固体電解質はよ

10

20

30

40

50

り優れたイオン伝導特性を有しうる。

【0023】

上記の一般式において、窒素の組成比を表す z は、 $0 < z < 1$ を満たす。

【0024】

z が $0 < z < 1$ を満たす場合、固体電解質は、窒素を含有し、ケイ素原子と窒素原子の結合によって生じる欠陥を有する。この欠陥により、窒素イオンがマグネシウムイオンに与える静電引力が弱まる。そのため、固体電解質内におけるマグネシウムイオンの伝導率を向上させることができる。さらに、固体電解質が窒素を含有するため、固体電解質の非晶質化が容易に制御されうる。

【0025】

z は、さらに、 $0 < z < 0.5$ を満たしてもよい。これにより、固体電解質の構造が安定化され、温度変化に対する安定性が高くなる。

【0026】

$z = 0$ の場合、固体電解質は、窒素を含有しない。この場合、固体電解質は窒素原子に起因する欠陥は有しないが、上述されたマグネシウム原子の欠損及び／又は酸素原子の欠損によって、固体電解質内におけるマグネシウムイオンの伝導性が確保されうる。

【0027】

固体電解質は、非晶質体から構成される。これにより、固体電解質を構成する原子及び／又はイオンの間の間隔が広がる。これにより、マグネシウムイオンが移動できる空間が広がり、マグネシウムイオンが周りのイオンから受ける静電引力が低減されうる。その結果、固体電解質は、優れたイオン伝導特性を示しうる。

【0028】

固体電解質は、非晶質体であるため、薄膜として形成することができる。固体電解質の膜厚は、例えば、100ナノメートル以上、かつ、20マイクロメートル以下であってもよく、さらに、2マイクロメートル以下であってもよい。これにより、固体電解質におけるピンホールの発生を抑制しつつ、マグネシウムイオンの伝導に対する抵抗値を低減できる。例えば、固体電解質のイオン伝導率が $2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であり、かつ、膜厚が100nmである場合、固体電解質の単位面積あたりの抵抗値は、 $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となりうる。

【0029】

[2. 固体電解質の製造方法]

本実施形態の固体電解質は、例えば、物理堆積法又は化学堆積法によって形成されうる。物理堆積法の例としては、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、及びパルスレーザ堆積 (PLD) 法が挙げられる。化学堆積法の例としては、原子層堆積法 (ALD)、化学気相蒸着 (CVD) 法、液相成膜法、ゾル・ゲル法、金属有機化合物分解 (MOD) 法、スプレー熱分解 (SPD) 法、ドクターブレイド法、スピコート法、及び印刷技術が挙げられる。CVD法の例としては、プラズマCVD法、熱CVD法、及びレーザCVD法が挙げられる。液相成膜法は、例えば湿式メッキであり、湿式メッキの例としては、電解メッキ、浸漬メッキ、及び無電解メッキが挙げられる。印刷技術の例としては、インクジェット法及びスクリーンプリンティングが挙げられる。しかし、固体電解質の形成方法は、これらの方法に制限されるものではない。固体電解質は、望ましくは、スパッタリング法、真空蒸着法、PLD法、CVD法のいずれかにより成膜されうる。

【0030】

本実施形態の固体電解質は、例えば、アニールレスで形成されうる。そのため、製造方法を簡素化でき、製造コストを低減でき、歩留まりを向上できる。

【0031】

[3. 二次電池]

[3-1. 構成]

本実施形態に係る二次電池の一例について、図1Aを用いて説明する。図1Aは、本実

10

20

30

40

50

施形態の二次電池 10 の構成例を模式的に示す断面図である。

【0032】

二次電池 10 は、基板 11 と、正極集電体 12 と、正極 13 と、固体電解質 14 と、負極 15 と、負極集電体 16 とを備える。固体電解質 14 は、正極 13 と負極 15 の間に配置されればよく、それらの間に中間層が設けられてもよい。マグネシウムイオンは、固体電解質 14 を通って正極 13 および負極 15 の間を移動しうる。

【0033】

基板 11 は、絶縁性基板であってもよく、導電性基板であってもよい。基板 11 は、その上に無機物の層または有機物の層が形成される際に、変化しないものであればよい。基板 11 の例としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、高分子フィルム、シリコン基板、金属板、金属箔シート、及びこれらを積層したものが挙げられる。基板 11 は、市販のものであってもよく、または、公知の方法により製造されてもよい。

10

【0034】

正極集電体 12 は、二次電池 10 の動作電圧の範囲内において正極 13 に含有されるイオン伝導体と化学変化を起こさないような、電子伝導体で構成される。マグネシウムの標準酸化還元電位に対する正極集電体 12 の動作電圧は、例えば、+2.5V ~ +4.5V の範囲内にあってもよい。正極集電体 12 の材料は、例えば、金属または合金である。より具体的には、正極集電体 12 の材料は、銅、クロム、ニッケル、チタン、白金、金、アルミニウム、タングステン、鉄、および、モリブデンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの金属元素を含む金属または合金であってもよい。正極集電体 12 の材料は、導電性、イオン伝導体に対する耐性、および酸化還元電位の観点から、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、白金または金であってもよい。

20

【0035】

正極集電体 12 は透明な導電膜で形成されていてもよい。透明な導電膜の例として、インジウム・スズ酸化物 (ITO)、インジウム・亜鉛酸化物 (IZO)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、アンチモンドープ酸化スズ (ATO)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化スズ (SnO_2)、及び、Al 含有 ZnO が挙げられる。

【0036】

正極集電体 12 は、上記の金属及び / 又は透明な導電性膜が積層された積層膜であってもよい。

30

【0037】

正極 13 は、マグネシウムイオンを吸蔵および放出し得る正極活物質を含有する。正極活物質の例としては、金属酸化物、ポリアニオン塩化合物、硫化物、カルコゲナイド化合物、及び、水素化物が挙げられる。金属酸化物の例としては、 V_2O_5 、 MnO_2 、 MoO_3 などの遷移金属酸化物、並びに、 MgCoO_2 、 MgNiO_2 などのマグネシウム複合酸化物が挙げられる。ポリアニオン塩化合物の例としては、 MgCoSiO_4 、 MgMnSiO_4 、 MgFeSiO_4 、 MgNiSiO_4 、 MgCo_2O_4 、及び、 MgMn_2O_4 が挙げられる。硫化物の例としては、 Mo_6S_8 が挙げられる。カルコゲナイド化合物の例としては、 $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ が挙げられる。

40

【0038】

正極活物質は、例えば結晶質である。正極 13 は、2 種類以上の正極活物質を含有していてもよい。

【0039】

正極 13 は、必要に応じて、導電材や結着剤などを含んでもよい。

【0040】

導電材は、電子伝導性材料であればよく、特に限定されない。導電材の例として、炭素材料、金属、及び導電性高分子が挙げられる。炭素材料の例としては、天然黒鉛 (例えば塊状黒鉛、鱗片状黒鉛) や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、及び、炭素繊維が挙げられる。金属の例としては、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、及び金が挙げられる。これ

50

らの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。導電材の材料は、電子伝導性および塗工性の観点より、例えば、カーボンブラック又はアセチレンブラックであってもよい。

【0041】

結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たせばよく、特に限定されない。結着剤の例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDMゴム、並びに、天然ブチルゴム（NBR）が挙げられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。結着剤は、例えば、セルロース系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体であってもよい。

10

【0042】

正極活物質、導電材、及び、結着剤を分散させる溶剤の例としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、及びテトラヒドロフランが挙げられる。溶媒は、例えば、分散剤に増粘剤を加えたものでもよい。増粘剤の例としては、カルボキシメチルセルロース、及び、メチルセルロースが挙げられる。

【0043】

正極13は、例えば、次のように形成される。まず、正極活物質と導電材と結着剤とが混合される。次に、この混合物に適当な溶剤が加えられ、これによりペースト状の正極材が得られる。次に、この正極材が正極集電体の表面に塗布され、乾燥される。これにより、正極13が得られる。なお、正極材は、電極密度を高めるために、圧縮されてもよい。

20

【0044】

正極13は、薄膜状であってもよい。正極13の膜厚は、例えば、500ナノメートル以上、20マイクロメートル以下であってもよい。

【0045】

固体電解質14は、上述の固体電解質であるため、説明が省略される。

【0046】

負極15は、マグネシウム金属を溶解および析出し得る負極活物質、又は、マグネシウムイオンを吸蔵および放出し得る負極活物質を含有する。負極活物質の例としては、金属、合金、硫化物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体、及び有機高分子化合物が挙げられる。金属の例としては、マグネシウム、錫、ビスマス、及びアンチモンが挙げられる。合金は、例えば、アルミニウム、シリコン、ガリウム、亜鉛、錫、マンガン、ビスマス、及びアンチモンから選択される少なくとも1つと、マグネシウムとの合金である。

30

【0047】

負極15は、2種類以上の負極活物質を含有していてもよい。

【0048】

負極15は、必要に応じて、導電材や結着剤などを含んでいてもよい。負極15における導電材、結着剤、溶剤および増粘剤は、正極13について説明したものを適宜利用することができる。

40

【0049】

負極15は、薄膜状であってもよい。負極15の膜厚は、例えば、500ナノメートル以上、20マイクロメートル以下であってもよい。

【0050】

負極集電体16は、二次電池10の動作電圧の範囲内において負極15に含有されるイオン伝導体と化学変化を起こさないような、電子伝導体で構成される。マグネシウムの標準還元電位に対する負極集電体16の動作電圧は、例えば、0V～+1.5Vの範囲内であってもよい。負極集電体16の材料は、正極集電体12について説明したものを適宜利用することができる。

50

【 0 0 5 1 】

正極集電体 1 2、正極 1 3、固体電解質 1 4、負極 1 5、負極集電体 1 6 は、それぞれ、先述の化学堆積法又は物理堆積法によって形成することができる。

【 0 0 5 2 】

二次電池 1 0 の上面視における形状は、例えば、矩形、円形、楕円形、又は六角形であってもよい。二次電池 1 0 の構造は、円筒型、角型、ボタン型、コイン型、または扁平型であってもよい。

【 0 0 5 3 】

[3 - 2 . 第 1 の変形例]

図 1 B は、本実施形態の第 1 の変形例に係る二次電池 1 0 A の構成を示す模式的な断面図である。

10

【 0 0 5 4 】

二次電池 1 0 A は、正極集電体 1 2 と、正極活物質層 1 3 と、負極活物質層 1 5 と、負極集電体 1 6 と、電解液 1 4 L と、固体電解質層 1 4 S とを備える。二次電池 1 0 A は、例えば、固体電解質層 1 4 S と負極活物質層 1 5 とを隔てるセパレータ（図示せず）をさらに備えてもよい。この場合、電解液 1 4 L は、セパレータの内部に含浸されていてもよい。

【 0 0 5 5 】

正極活物質層 1 3 は、正極集電体 1 2 の上に配置され、複数の正極活物質粒子 1 3 P を含む。言い換えると、複数の正極活物質粒子 1 3 P が、正極集電体 1 2 の上に配置されている。正極活物質層 1 3 の上面は、複数の正極活物質粒子 1 3 P によって画定される凹凸面である。正極活物質層 1 2 は、正極活物質に加えて、必要に応じて、導電材及び / 又は結着剤が添加されていてもよい。

20

【 0 0 5 6 】

負極活物質層 1 5 は、負極集電体 1 6 の上に配置され、複数の負極活物質粒子 1 5 P を含む。言い換えると、複数の負極活物質粒子 1 5 P が、負極集電体 1 6 の上に配置されている。負極活物質層 1 5 の下面は、複数の負極活物質粒子 1 5 P によって画定される凹凸面である。

【 0 0 5 7 】

固体電解質層 1 4 S は、正極活物質層 1 3 上に配置された 1 つの層であり、複数の正極活物質粒子 1 3 P を一括して覆っている。固体電解質層 1 4 S は、複数の正極活物質粒子 1 3 P によって画定される凹凸面に沿って形成されている。

30

【 0 0 5 8 】

固体電解質層 1 4 S の組成は、固体電解質 1 4 と同様である。固体電解質層 1 4 S は、非晶質体であるため、薄膜として形成することができる。この薄膜の膜厚は、例えば、1 ナノメートル以上、かつ、2 0 0 ナノメートル以下であってもよい。加えて、固体電解質層 1 4 S は、非晶質体であるため、正極活物質層 1 2 の凹凸面に沿って形成しやすい。

【 0 0 5 9 】

電解液 1 4 L は、正極活物質層 1 3 と負極活物質層 1 5 の間の空間に充填されている。電解液 1 4 L は、さらに、複数の正極活物質粒子 1 3 P の間の間隙を充填していてもよく、複数の負極活物質粒子 1 5 P の間の間隙を充填していてもよい。

40

【 0 0 6 0 】

電解液 1 4 L は、非水溶媒中にマグネシウム塩が溶解した液体であり、電場に応じてマグネシウムイオンを移動させる。

【 0 0 6 1 】

非水溶媒の材料の例としては、環状エーテル、鎖状エーテル、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、ピロ炭酸エステル、リン酸エステル、ホウ酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、環状スルホン、鎖状スルホン、ニトリル、及びスルトンが挙げられる。溶媒として、上記の物質のうち 1 種類だけが用いられてもよいし、2 種類以上が組み合わせられて用いられてもよい。

50

【 0 0 6 2 】

マグネシウム塩の例としては、 MgBr_2 、 MgI_2 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{SbF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{SiF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_2$ 、 $\text{MgB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{MgB}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Mg}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3\text{C}_2\text{F}_5]_2$ 、及び $\text{Mg}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$ が挙げられる。マグネシウム塩として、上記の物質のうち1種類だけが用いられてもよいし、2種類以上が組み合わせられて用いられてもよい。

【 0 0 6 3 】

電解液を有し、かつ、固体電解質層を有さない従来の二次電池の場合、正極活物質と電解液の接触面において電子が授受されて、電解液が分解する虞がある。一方、二次電池10Aは、正極活物質層13を覆う固体電解質層14Sを有するため、正極活物質層13と電解液14Lの間のマグネシウムイオンの移動を許容しながら、正極活物質層13と電解液14Lの電子の移動を抑止することができる。そのため、二次電池10Aの電気的特性を維持しながら、電解液14Lの分解を抑止することができる。その結果、二次電池10Aが安定化され、長寿命化されうる。

【 0 0 6 4 】

なお、固体電解質層14Sは、正極活物質層13と電解液14Lの接触を完全に防いでいなくてもよく、例えば、固体電解質層14Sがない構成に比べて、正極活物質層13と電解液14Lの接触面積を低減していればよい。

【 0 0 6 5 】

特に、二次電池10Aの充電時に正極の充電電位が4Vを超えるような場合、固体電解質層14Sが電解液14Lの分解を抑止する作用は、より有意にはたらく。例えば、設計者は、充電電位が4Vを超える領域では使用できないと考えられていた電解液の材料を、二次電池10Aには使用することができる。例えば、設計者は、従来のリチウムイオン二次電池で使用されていた非水溶媒を、高容量のマグネシウム二次電池の非水溶媒として採用することができる。したがって、二次電池10Aの材料選択の自由度が増す。

【 0 0 6 6 】

二次電池10Aにおいて、電解液14Lと固体電解質層14Sとが電解質として機能しうる。設計者は、例えば、負極活物質層15と固体電解質層14Sの間の距離と、固体電解質層14Sの膜厚とを調整することで、電解液14Lを電解質の主成分として機能させることができる。これにより、例えば、電解質が全て固体である二次電池（すなわち全固体二次電池）に比べて、優れた電気的特性を有する電解質を有する二次電池が実現されうる。

【 0 0 6 7 】

二次電池10Aにおいて、固体電解質層14Sは、複数の正極活物質粒子13Pを一括して覆うようにして、正極活物質層13を覆う。そのため、固体電解質層14Sは、例えば後述の固体電解質被膜14Cに比べて、製造方法が容易である。さらに、例えば正極活物質層13が導電材を含む場合には、固体電解質層14Sは、複数の正極活物質粒子13Pに加えて、導電材も覆うことができる。そのため、固体電解質層14Sは、導電材と電解液14Lとの間の反応も抑制することができる。

【 0 0 6 8 】

さらに、固体電解質層14Sは、正極活物質層13を覆うことによって不動態膜の発生を抑制し、これにより、二次電池10Aの安定した充放電動作を保障しうる。

【 0 0 6 9 】

[3 - 3 . 第2の変形例]

図1Cは、本実施形態の第2の変形例に係る二次電池10Bの構成を示す模式的な断面図である。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

二次電池 10B は、固体電解質層 14S の代わりに固体電解質被膜 14C を備えることを除き、二次電池 10A と同様の構成を有する。

【0071】

複数の正極活物質粒子 13P のそれぞれの表面は、固体電解質被膜 14C によって覆われている。言い換えると、正極活物質層 13 は、複数の固体電解質被膜 14C で構成される固体電解質によって覆われている。

【0072】

固体電解質被膜 14C の組成は、固体電解質 14 と同様である。固体電解質被膜 14C は、非晶質体であるため、正極活物質粒子 13P の形状に沿って形成されやすくなり、被覆性が向上する。固体電解質被膜 14C の膜厚は、例えば、1 ナノメートル以上、かつ、200 ナノメートル以下であってもよい。

10

【0073】

正極活物質層 13 は、例えば、次のように形成される。まず、正極活物質粒子 13P の表面に固体電解質を被覆することにより、固体電解質被膜 14C を形成する。その後、被覆された正極活物質粒子 13P と導電材と結着剤と混合する。次に、この混合物に適当な溶剤が加えられ、これによりペースト状の正極合材が得られる。次に、この正極合材が正極集電体 12 の表面に塗布され、乾燥される。

【0074】

固体電解質被膜 14C は、例えば、正極活物質粒子 13P を動かしながら、物理堆積法又は化学堆積法によって固体電解質材料を堆積させることによって形成されてもよい。あるいは、固体電解質被膜 14C は、例えば、ゾル-ゲル法または上記の液相成膜法によって形成されてもよい。

20

【0075】

二次電池 10B は、第 1 の変形例で説明された種々の効果と同様の効果を奏する。さらに、二次電池 10B では、複数の正極活物質粒子 13P のそれぞれが固体電解質被膜 14C で覆われている。そのため、複数の正極活物質粒子 13P の間の間隙に、正極活物質粒子 13P の表面が露出しない、あるいは、露出しにくい。したがって、例えば電解液 14L がこれらの間隙を充填している場合であっても、電解液 14L の酸化分解をより効果的に抑止することができ、かつ/又は、正極上の不動態膜の発生を効果的に抑制することができる。

30

【0076】

[3 - 4 . その他の変形例]

本実施形態に係る二次電池の構造は、上記に限定されない。例えば、二次電池は、正極活物質粒子を一括して覆う第 1 の固体電解質層と、負極活物質粒子を一括して覆う第 2 の固体電解質層とを備えてもよい。例えば、二次電池は、第 1 の固体電解質層を備えず、第 2 の固体電解質層を備えてもよい。例えば、二次電池は、正極活物質粒子のそれぞれを個別に覆う第 1 の固体電解質被膜と、負極活物質粒子のそれぞれを個別に覆う第 2 の固体電解質被膜とを備えてもよい。例えば、二次電池は、第 1 の固体電解質被膜を備えず、第 2 の固体電解質被膜を備えてもよい。例えば、二次電池の正極および負極の少なくとも 1 つは平板状の金属電極であってもよい。

40

【0077】

[4 . 実験結果]

[4 - 1 . 実施例 1]

[4 - 1 - 1 . サンプルの作製]

実施例 1 として、固体電解質の複数のサンプルを作製した。

【0078】

まず、基板を準備し、これを洗浄した後、真空チャンバーの中にセットした。次に、真空チャンバー内を真空排気し、チャンバー内を 2×10^{-6} Pa 程度まで減圧した。その後、直径 4 インチの Mg_2SiO_4 をターゲットとして用いて、高周波マグネトロンスパッタリングで、基板上に固体電解質を形成した。スパッタリングガスは、流量 19.6 scc

50

mのArガス、及び、流量 2.4 sccm の O_2 ガスであり、それらのガス圧は 0.65 Pa であった。スパッタリングパワーは、 200 W (RF) であった。これにより、膜厚が 590 nm の固体電解質が形成された。複数のサンプルの基板は、シリコン基板、ガラス基板、及び石英基板のいずれかであり、それらの基板はいずれも、大きさ $18\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ 、厚さ 1 mm であった。

【0079】

石英基板が採用された場合のみ、固体電解質の上下に、次のように白金電極が形成された。まず、固体電解質を形成する前に、白金をターゲットとして用いて、基板上に白金電極を形成した。白金電極は、大きさ 1 mm 幅のストライプ状のシャドーマスクを用いて形成され、その厚さは 200 nm であった。スパッタリングガスはArガスであった。その後、上記の条件で固体電解質を形成した。最後に、上記と同様の手法により、固体電解質上に白金電極を形成した。

10

【0080】

[4-1-2. 組成分析]

実施例1の固体電解質の組成を、X線電子分光分析法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)により評価した。ここでは、シリコン基板上に形成された固体電解質がサンプルとして用いられた。XPS装置(Quanterra SXM: アルバック・ファイ株式会社製)を用いて、固体電解質のXPS測定と固体電解質に対するArスパッタとを交互に繰り返し、これによって、膜の深さ方向における元素濃度プロファイルを測定した。測定の結果、実施例1の固体電解質の組成は、 $\text{Mg}_{1.77}\text{SiO}_{4.15}$ であった。

20

【0081】

[4-1-3. 構造解析]

実施例1の固体電解質の結晶性を、X線回折(X-Ray Diffraction: XRD)により評価した。ここでは、ガラス基板上に形成された固体電解質がサンプルとして用いられた。XRD装置(SmartLab: 株式会社リガク社製)を用いて、広角X線回折法の $\theta - 2\theta$ 法によって、サンプルの構造を解析した。図2に示すように、実施例1の固体電解質は非晶質体であった。なお、 $\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近に見られるブロードなピークは、ガラス基板に由来するものである。

30

【0082】

[4-1-4. イオン伝導率評価]

実施例1の固体電解質のイオン伝導率を、交流インピーダンス法により測定した。ここでは、石英基板上に形成された固体電解質がサンプルとして用いられた。まず、サンプルをチャンバー内の加熱ステージにセットし、チャンバー内を窒素雰囲気で置換した。その後、サンプルの温度を変えながら、サンプルの固体電解質における交流インピーダンスを測定した。具体的には、電気化学測定システム(Modulab; 株式会社リガク社製)を用い、周波数範囲 $0.01\text{ Hz} \sim 1\text{ MHz}$ 、振幅 30 mV のACバイアスの条件で、固体電解質における交流インピーダンスを測定した。このようにして、固体電解質層の主面の法線方向に沿った抵抗値を測定し、測定された抵抗値をイオン伝導率に換算した。図4は、実施例1の固体電解質における温度とイオン伝導率の関係を示す。実施例1の固体電解質のイオン伝導率は、 500 において、約 $2.0 \times 10^{-7}\text{ S/cm}$ であった。

40

【0083】

[4-2. 実施例2]

[4-2-1. サンプルの作製]

実施例2として、固体電解質の複数のサンプルを作成した。製造方法は、(i)スパッタリングガスが流量 22 sccm のArガスである点、(ii)そのガス圧が 0.13 Pa である点、及び、(iii)スパッタリングパワーが 100 W (RF) である点を除き、実施例1と同様であった。これにより、膜厚が 520 nm の固体電解質が形成された。

【0084】

[4-2-2. 組成分析]

50

実施例 2 の固体電解質の組成を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。測定の結果、実施例 2 の固体電解質の組成は、 $Mg_{1.42}SiO_{3.67}$ であった。

【0085】

[4 - 2 - 3 . 構造解析]

実施例 2 の固体電解質の結晶性を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 2 に示すように、実施例 2 の固体電解質は非晶質体であった。

【0086】

[4 - 2 - 4 . イオン伝導率評価]

実施例 2 の固体電解質のイオン伝導率を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 4 は、実施例 2 の固体電解質における温度とイオン伝導率の関係を示す。実施例 2 の固体電解質のイオン伝導率は、500 において、 $1.7 \times 10^{-9} S / cm$ であった。

10

【0087】

[4 - 3 . 実施例 3]

[4 - 3 - 1 . サンプルの作製]

実施例 3 として、固体電解質の複数のサンプルを作成した。製造方法は、(i)スパッタリングガスが流量 22 sccm の N_2 ガスである点、及び (ii) そのガス圧が 2.6 Pa である点を除き、実施例 1 と同様であった。これにより、膜厚が 400 nm の固体電解質が形成された。

【0088】

20

[4 - 3 - 2 . 組成分析]

実施例 3 の固体電解質の組成を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。測定の結果、実施例 3 の固体電解質の組成は、 $Mg_{1.87}SiO_{4.03}N_{0.06}$ であった。

【0089】

[4 - 3 - 3 . 構造解析]

実施例 3 の固体電解質の結晶性を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 3 に示すように、実施例 3 の固体電解質は非晶質体であった。

【0090】

[4 - 4 - 4 . イオン伝導率評価]

実施例 3 の固体電解質のイオン伝導率を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 5 は、実施例 3 の固体電解質における温度とイオン伝導率の関係を示す。実施例 3 の固体電解質のイオン伝導率は、500 において、 $8.3 \times 10^{-9} S / cm$ であった。

30

【0091】

[4 - 4 . 実施例 4]

[4 - 4 - 1 . サンプルの作製]

実施例 4 として、固体電解質の複数のサンプルを作成した。製造方法は、(i)スパッタリングガスが流量 22 sccm の N_2 ガスである点、及び、(ii) そのガス圧が 0.65 Pa である点を除き、実施例 1 と同様であった。これにより、膜厚が 590 nm の固体電解質が形成された。

40

【0092】

[4 - 4 - 2 . 組成分析]

実施例 4 の固体電解質の組成を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。測定の結果、実施例 4 の固体電解質の組成は、 $Mg_{1.84}SiO_{3.82}N_{0.14}$ であった。

【0093】

[4 - 4 - 3 . 構造解析]

実施例 4 の固体電解質の結晶性を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 3 に示すように、実施例 4 の固体電解質は非晶質体であった。

【0094】

[4 - 4 - 4 . イオン伝導率評価]

50

実施例 4 の固体電解質のイオン伝導率を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 5 は、実施例 4 の固体電解質における温度とイオン伝導率の関係を示す。実施例 4 の固体電解質のイオン伝導率は、500 において、 $1.9 \times 10^{-9} \text{ S / cm}$ であった。

【0095】

[4 - 5 . 実施例 5]

[4 - 5 - 1 . サンプルの作製]

実施例 5 として、固体電解質の複数のサンプルを作成した。製造方法は、(i)スパッタリングガスが流量 22 sccm の N_2 ガスである点、及び、(ii) そのガス圧が 0.13 Pa である点を除き、実施例 1 と同様であった。これにより、膜厚が 510 nm の固体電解質が形成された。

10

【0096】

[4 - 5 - 2 . 組成分析]

実施例 5 の固体電解質の組成を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。測定の結果、実施例 5 の固体電解質の組成は、 $\text{Mg}_{1.69} \text{SiO}_{3.37} \text{N}_{0.40}$ であった。

【0097】

[4 - 5 - 3 . 構造解析]

実施例 5 の固体電解質の結晶性を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 3 に示すように、実施例 5 の固体電解質は非晶質体であった。

20

【0098】

[4 - 5 - 4 . イオン伝導率評価]

実施例 5 の固体電解質のイオン伝導率を、実施例 1 に記載の方法と同様の方法によって測定した。図 5 は、実施例 5 の固体電解質における温度とイオン伝導率の関係を示す。実施例 5 の固体電解質のイオン伝導率は、500 において、 $1.1 \times 10^{-9} \text{ S / cm}$ であった。

【0099】

[5 . 補足]

本開示は、上述の実施形態および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形、変更が可能である。例えば、実施形態及び / 又は実施例に記載の技術的特徴を、適宜、差し替える、または、組み合わせることができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0100】

本開示に係る固体電解質は、例えば二次電池に採用されうる。

【符号の説明】

【0101】

10、10A、10B 二次電池

11 基板

12 正極集電体

13 正極、正極活物質層

13P 正極活物質粒子

40

14 固体電解質

14C 固体電解質被膜

14L 電解液

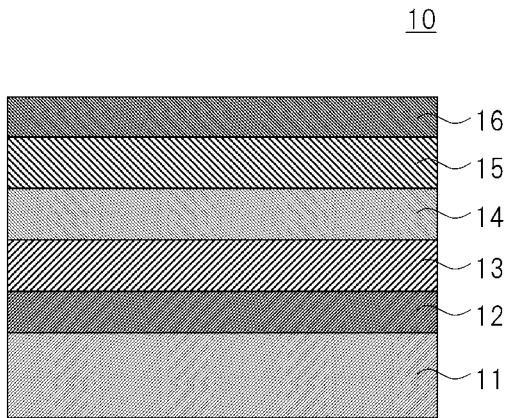
14S 固体電解質層

15 負極、負極活物質層

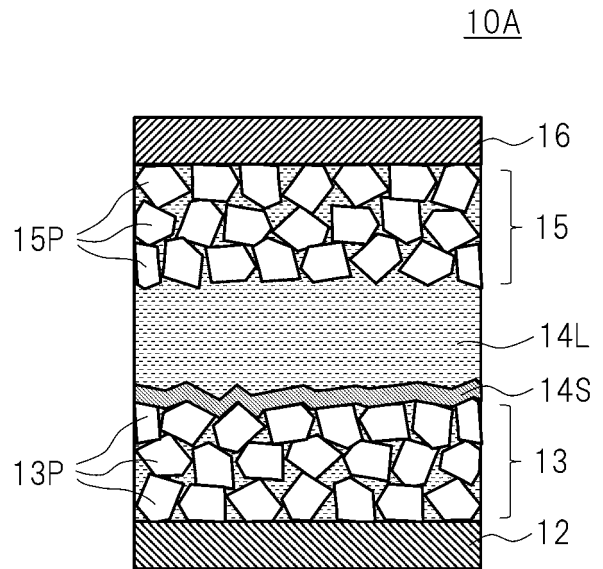
15P 負極活物質粒子

16 負極集電体

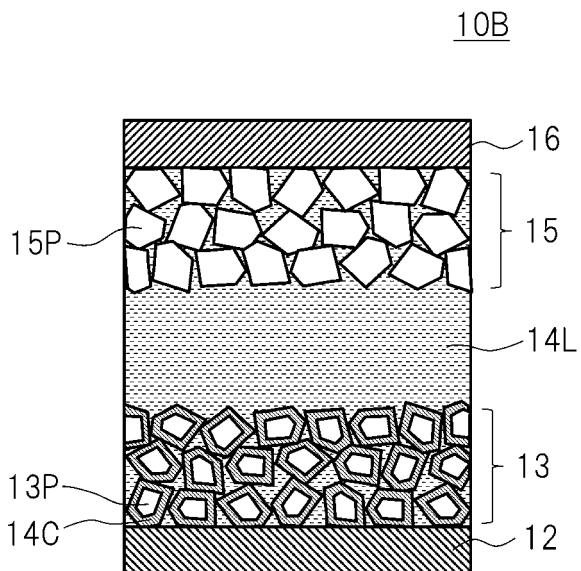
【図 1 A】



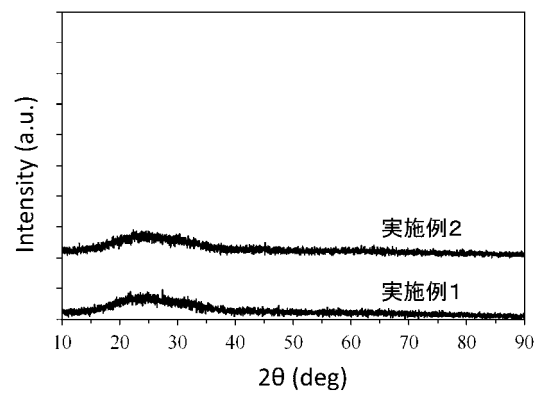
【図 1 B】



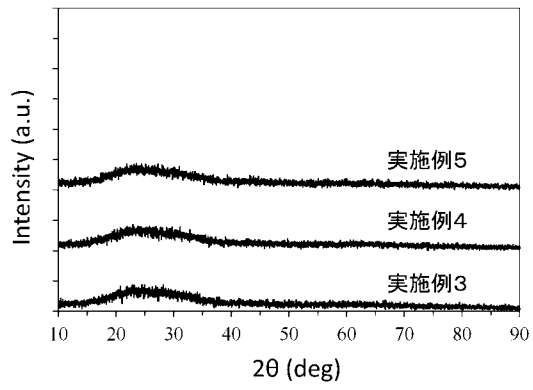
【図 1 C】



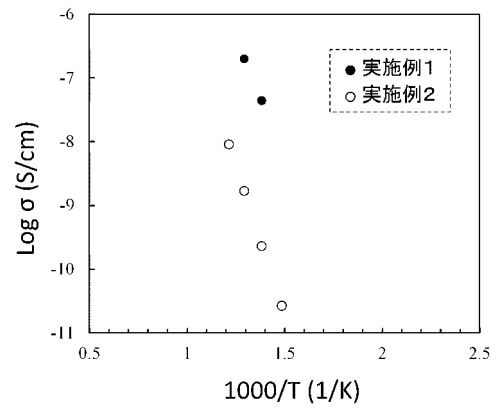
【図 2】



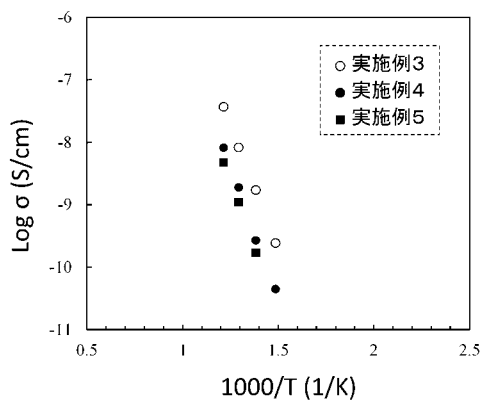
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 西谷 雄

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 富山 盛央

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム(参考) 5G301 CA02 CD01 CE01

5H029 AJ03 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK05 AL01 AL06 AL11 AL16
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM11 BJ12 CJ24 DJ18 EJ03
HJ04

5H050 AA08 AA12 BA15 CA01 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CB01
CB07 CB11 CB19 CB20 DA02 DA13 EA01 FA02 FA10 FA20
GA24 HA04