

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-529645

(P2017-529645A)

(43) 公表日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5 HO 1 1
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 HO 1 7
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5 HO 2 9
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 HO 4 3
HO 1 M 2/30 (2006.01)	HO 1 M 2/30 D	5 HO 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-575464 (P2016-575464)	(71) 出願人	514110783
(86) (22) 出願日	平成27年7月1日 (2015.7.1)		アイ テン
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月22日 (2017.2.22)		フランス国 69410 シャンパーニュ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/051819		ーオーモンードール, ルー ドゥ オール
(87) 国際公開番号	W02016/001588		ンヌ 6
(87) 国際公開日	平成28年1月7日 (2016.1.7)	(74) 代理人	110001427
(31) 優先権主張番号	1456272		特許業務法人前田特許事務所
(32) 優先日	平成26年7月1日 (2014.7.1)	(72) 発明者	ギャバン ファビアン
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国 ダルディリー, モンテ デュ
			クレア 5
		F ターム (参考)	5H011 AA02 AA03 AA09 CC02 CC05
			DD09
			5H017 AA04 CC01 DD03 EE01 EE04
			EE05
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質及びポリマー材料の層を含む全固体電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、電解質層間に相が出現しない全固体薄層電池の製造方法、電極境界面で相互拡散現象が起こらない低温での電池の製造方法、及び／又は工業的に実施可能な薄層電池の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の方法は、導電性基板へのアノード層堆積工程と、同基板へのカソード層堆積工程と、これらの層への固体電解質層堆積工程と、厚さが10 μm未満、好ましくは5 μm未満、より好ましくは2 μm未満の、イオン性原子団を有する架橋型固体ポリマー層を、固体電解質層で被覆されたアノード層、及び／若しくは固体電解質層で任意で被覆されたカソード層に堆積させ、又は、固体電解質材料層で被覆されたカソード層、及び／若しくは固体電解質層で任意で被覆されたアノード層に堆積させる工程と、上記いずれかのアノード層とカソード層とを表面同士を合わせて積層する工程と、そのスタックの熱処理及び／又は機械的圧縮工程とからなる。

【選択図】無し

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも 1 つのアノードの材料を含む層（ここでは「アノード材料層」と呼ばれる）を、好ましくは、金属シート、金属片、金属化絶縁シート、金属化絶縁片、金属化絶縁フィルムから選択される導電性基板に堆積させることにより、前記導電性基板又はその導電性の構成要素をアノードの集電体として機能させることができる工程と、

b) 工程 a) と工程 b) とは順序を逆にできるという理解の下、少なくとも 1 つのカソードの材料を含む層（ここでは「カソード材料層」と呼ばれる）を、好ましくは、金属シート、金属片、金属化絶縁シート、金属化絶縁片、金属化絶縁フィルムから選択される導電性基板に堆積させることにより、前記導電性基板又はその導電性の構成要素をカソードの集電体として機能させることができる工程と、

c) 工程 a) 及び / 又は工程 b) で得られた少なくとも 1 つの層において、少なくとも 1 つの固体電解質層（ここでは「電解質材料層と呼ぶ」）を含む層を堆積させる工程と、

d) 10 μm 未満、好ましくは 5 μm 未満、更により好ましくは 2 μm 未満の厚さを有するイオン性原子団を有する架橋型のポリマー材料の層を、

- 固体電解質材料層で被覆されたアノード材料層及び / 又は固体電解質材料層で被覆された若しくは被覆されていないカソード材料層に、

- 又は、固体電解質材料層で被覆されたカソード材料層及び / 又は固体電解質材料層で被覆された若しくは被覆されていないアノード材料層に堆積させる工程と、

e) そのスタックが、工程 c) で得られた少なくとも 1 つの固体電解質及び工程 d) で得られた少なくとも 1 つの架橋型のポリマー材料層を有する、ということが理解されているものとして、工程 a)、工程 c) 又は工程 d) で得られたアノード材料層を、工程 b)、工程 c) 又は工程 d) で得られたカソード材料層に、表面同士を合わせて連続して積み重ねる工程と、

f) 全固体の薄層の電池を得るために、工程 e) で得られたスタックの熱処理及び / 又は機械的圧縮を行う工程と、

を含む一連の工程を含む全固体の薄層の電池の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、架橋型の前記ポリマー材料はポリメチルメタクリレート、ポリアミン、ポリイミド、又はポリシロキサンから選択することを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の方法において、前記ポリマー材料のイオン性原子団は、以下より選択するカチオン：イミダゾリウム、ピラゾリウム、テトラゾリウム、ピリジニウム、 n -プロピル- n -メチルピロリジニウム（ PYR_{13} とも呼ばれる）若しくは n -ブチル- n -メチルピロリジニウム（ PYR_{14} とも呼ばれる）などのピロリジニウム、アンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウム；

及び / 又は以下より選択されるアニオン：ビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、又は n -（ノナフルオロブタン-スルホニル）- n -（トリフルオロメタンスルホニル）-イミド、

であることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法において、架橋型の前記ポリマー材料は、1 つ以上の熱的又は光化学的に重合することが可能な原子団を含むモノマー及び / 又はオリゴマー及び / 又はプレポリマーの混合物の重合工程によって得られ、前記モノマー及び / 又はオリゴマー及び / 又はプレポリマーの混合物は、前記イオン性原子団をグラフト可能な 1 つ以上の反応性原子団を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法において、前記熱的及び / 又は光化学的重合は前記アノード、カソード及び / 又は電解質層で直接行うことを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法において、前記イオン性原子団を有する架橋型の前記ポリマー材料の堆積は、ディップコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、ドクターブレード、エレクトロスプレー又は電気泳動法の少なくとも 1 つを用いて行うことを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法において、固体の前記アノード、カソード及び電解質層は、

(i) 物理蒸着 (P V D)、より具体的には、真空蒸着、レーザーアブレーション、イオンビーム、又はカソードスパッタリング、

(i i) 化学蒸着 (C V D)、より具体的には、プラズマ C V D (P E C V D)、レーザーアシスト C V D (L A C V D) 又はエアロゾルアシスト C V D (A A - C V D)、

(i i i) エレクトロスプレー、

(i v) 電気泳動法、

(v) エアロゾル沈着、

(v i) ゾルゲル法、

(v i i) ディッピング、より具体的にはディップコーティング、スピンコーティング、又はラングミュア - プロジェット法、

の技術の少なくとも 1 つを使用して堆積させることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法において、前記アノード、カソード及び電解質層は、エレクトロスプレー、電気泳動法、エアロゾルの使用、又はディッピングによって堆積させ、好ましくはすべて電気泳動法によって堆積させることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法において、前記アノード及び / 又はカソード材料層はまた、導電性材料、及び特に電解質フィルムを製造するのに使用するタイプのグラファイト、及び / 又はリチウムイオン伝導性材料のナノ粒子、又はイオン性原子団を有する架橋型の固体ポリマー材料を含むことを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法において、前記アノード及び / 又はカソード及び / 又は電解質層は、エレクトロスプレー、電気泳動法、エアロゾル沈着及びディッピング、のうちの少なくとも 1 つを使用して、それぞれアノード、カソード又は電解質材料のナノ粒子の堆積によって製造することを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法において、前記アノード、カソード、及び電解質材料のナノ粒子の層はすべて電気泳動法によって堆積することを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法において、前記熱処理は、50 ~ 300、好ましくは 100 ~ 200 の温度で実施し、及び / 又は組み立てられる層の機械的圧縮は、10 MPa ~ 100 MPa、好ましくは 20 MPa ~ 50 MPa で実施することを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の方法において、前記アノード材料層 a) は、

(i) 酸窒化スズ (典型的な化学式は $S n O _ x N _ y$) ;

(i i) リン酸鉄リチウム (典型的な化学式は $L i F e P O _ 4$) ;

(i i i) ケイ素とスズとの混合の酸窒化物 (典型的な化学式は $S i _ a S n _ b O _ y N _ z$ 、ここで $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b = 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 3$) ($S i T O N$ ととも呼ばれる)、及び、特に $S i _ 1 S n _ { 0 . 8 7 } O _ { 1 . 2 } N _ { 1 . 7 2 }$; 及び、典型的な化学式が $S i _ a S n _ b C _ c O _ y N _ z$ である酸窒化物 - 炭化物、ここで $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b = 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$; 及び、 $S i _ a S n _ b C _ c O _ y N _ z X _ n$ 、ここで $X _ n$ は F、Cl、Br、I、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、Ge、Pb の

10

20

30

40

50

元素のうち少なくとも1つ、及び $a > 0$, $b > 0$, $a + b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 1$, $0 < y < 2.4$ 及び $0 < z < 1.7$; 及び $\text{Si}_a \text{Sn}_b \text{O}_y \text{N}_z \text{X}_n$ 、ここで X_n は F , Cl , Br , I , S , Se , Te , P , As , Sb , Bi , Ge , Pb の元素のうち少なくとも1つ、及び $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$ 及び $0 < z \leq 3$;

(iv) $\text{Si}_x \text{N}_y$ (特に $x = 3$ 及び $y = 4$ のもの)、 $\text{Sn}_x \text{N}_y$ (特に $x = 3$ 及び $y = 4$ のもの)、 $\text{Zn}_x \text{N}_y$ (特に $x = 3$ 及び $y = 4$ のもの)、 $\text{Li}_{3-x} \text{M}_x \text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}$, Ni , Cu のもの)、のタイプの窒化物;

(v) 酸化物 SnO_2 , $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0.6} \text{P}_{0.4} \text{O}_{2.9}$ 及び TiO_2 、

より選択する材料から製造することを特徴とする方法。

10

【請求項14】

請求項1～13のいずれかに記載の方法において、前記カソード材料層b)は、

(i) 酸化物 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5} \text{Ni}_{0.5-x} \text{X}_x \text{O}_4$ (ここで X は Al , Fe , Cr , Co , Rh , Nd 、他の希土類元素から選択され、及び $0 < x < 0.1$) , LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3} \text{Ni}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{O}_4$;

(ii) リン酸塩 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3 \text{V}_2 (\text{PO}_4)_3$; $\text{LiMM}' \text{PO}_4$ の化学式のリン酸塩であって M 及び M' ($\text{M} \neq \text{M}'$) は Fe , Mn , Ni , Co , V から選択する;

(iii) 以下のカルコゲン化物を全リチウム化したもの: $\text{V}_2 \text{O}_5$, $\text{V}_3 \text{O}_8$, TiS_2 , 酸硫化チタン ($\text{TiO}_y \text{S}_z$)、酸硫化タングステン ($\text{WO}_y \text{S}_z$)、 CuS 、 CuS_2 、

20

より選択するカソードの材料から製造することを特徴とする方法。

【請求項15】

請求項1～14のいずれかに記載の方法において、前記電解質材料層c)は、

- 以下の化学式のガーネット:

$\text{Li}_d \text{A}^1_x \text{A}^2_y (\text{TO}_4)_z$ 、ここで、

- A^1 は、酸化数 + I I のカチオンを表し、好ましくは Ca , Mg , Sr , Ba , Fe , Mn , Zn , Y , Gd であり; また、

- A^2 は、酸化数 + I I I のカチオンを表し、好ましくは Al , Fe , Cr , Ga , Ti , La であり; また、

30

- (TO_4) は、 T が酸化数 + I V の原子であり、酸素原子によって形成される四面体の中心に位置するアニオンを表し、 TO_4 は好ましくはシリケート又はジルコネートアニオンであり、ここで、酸化数 + I V の元素 T のすべて又は一部は、 Al , Fe , As , V , Nb , In , Ta などの酸化数 + I I I 又は + V の原子で置換することができるということが理解されているものとし;

- 以下が理解されているものとする: d は 2 ~ 10、好ましくは 3 ~ 9、更により好ましくは 4 ~ 8 であり、 x は 3 であるが、2.6 ~ 3.4 (好ましくは 2.8 ~ 3.2) であってもよい; y は 2 であるが、1.7 ~ 2.3 (好ましくは 1.9 ~ 2.1) であってもよい; そして、 z は 3 であるが、2.9 ~ 3.1 であってもよい;

40

- 好ましくは以下より選択するガーネット: $\text{Li}_7 \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$; $\text{Li}_6 \text{La}_2 \text{BaTa}_2 \text{O}_{12}$; $\text{Li}_{5.5} \text{La}_3 \text{Nb}_{1.75} \text{In}_{0.25} \text{O}_{12}$; $\text{Li}_5 \text{La}_3 \text{M}_2 \text{O}_{12}$ 、ここで $\text{M} = \text{Nb}$ 又は Ta 又はその2つの化合物の混合物; $\text{Li}_{7-x} \text{Ba}_x \text{La}_{3-x} \text{M}_2 \text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 及び $\text{M} = \text{Nb}$ 又は Ta 又はその2つの化合物の混合物; $\text{Li}_{7-x} \text{La}_3 \text{Zr}_{2-x} \text{M}_x \text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 2$ 及び $\text{M} = \text{Al}$, Ga 又は Ta 又はその2つ若しくは3つの化合物の混合物;

- 好ましくは以下より選択するリン酸リチウム: $\text{Li}_3 \text{PO}_4$; $\text{Li}_3 (\text{Sc}_{2-x} \text{M}_x) (\text{PO}_4)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ 又は Y 及び $0 < x < 1$; $\text{Li}_{1+x} \text{M}_x (\text{Sc})_{2-x} (\text{PO}_4)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$, Y , Ga 又はその3つの化合物の混合物、及び $0 < x < 0.8$; $\text{Li}_{1+x} \text{M}_x (\text{Ga}_{1-y} \text{Sc}_y)_{2-x} (\text{PO}_4)_3$ 、ここで $0 < x$

50

$0.8; 0 < y < 1$ 及び $M = Al$ 又は Y 又はその 2 つの化合物の混合物; $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(PO_4)_3$ 、ここで $M = Al$, Y 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$, 又は $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$; 又は $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1.0$ 及び $0 < z < 0.6$ 及び $M = Al$, Ga 又は Y 又はその 2 つ若しくは 3 つの化合物の混合物; $Li_{3+y}(Sc_{2-x}M_x)Q_yP_{3-y}O_{12}$ 、ここで $M = Al$ 及び / 又は Y 並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se 、 $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$; 又は $Li_{1+x+y}M_xSc_{2-x}Q_yP_{3-y}O_{12}$ 、ここで $M = Al$, Y , Ga 又はその 3 つの化合物の混合物並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se , $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$; 又は $Li_{1+x+y+z}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}Q_zP_{3-z}O_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $0 < z < 0.6$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 又はその 2 つの化合物の混合物並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se ; 又は $Li_{1+x}N_xM_{2-x}P_3O_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 並びに $N = Cr$ 及び / 又は V , $M = Se$, Sn , Zr , Hf , Se 若しくは Si , 若しくはこれらの化合物の混合物;

- 好ましくは以下より選択するホウ酸リチウム: $Li_3(Sc_{2-x}M_x)(BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 及び $0 < x < 1$; $Li_{1+x}M_x(Sc)_{2-x}(BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$, Y , Ga 又はその 3 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_{1+x}M_x(Ga_{1-y}Sc_y)_{2-x}(BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$ 及び $M = Al$ 又は Y ; $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$, Y 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; Li_3BO_3 , $Li_3BO_3 - Li_2SO_4$, $Li_3BO_3 - Li_2SiO_4$, $Li_3BO_3 - Li_2SiO_4 - Li_2SO_4$;

- 好ましくは以下より選択する酸窒化物: $Li_3PO_4 - xN_{2x/3}$, $Li_4SiO_4 - xN_{2x/3}$, $Li_4GeO_4 - xN_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 4$ 又は $Li_3BO_3 - xN_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 3$; リチウム、リン又は酸窒化ホウ素 ($LiPON$ 及び $LIBON$ と呼ばれる) をベースにした材料はまたリン酸リチウムにケイ素、硫黄、ジルコニウム、アルミニウム、又はアルミニウム、ホウ素、硫黄、及び / 若しくはケイ素の組み合わせ、並びにホウ素を含むことができる;

- 好ましくは以下より選択する酸化リチウム: $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 又は $Li_{5+x}La_3(Zr_xA_{2-x})O_{12}$ 、ここで $A = Sc$, Y , Al , Ga 及び $1.4 < x < 2$ 又は $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$;

- 好ましくは以下より選択するケイ酸塩: $Li_2Si_2O_5$, Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_6$, $LiAlSiO_4$, Li_4SiO_4 , $LiAlSi_2O_6$ 、

より選択する電解質材料から製造することを特徴とする方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の方法において、少なくとも 1 つのセラミック、ガラス、又はガラスセラミック材料の封入層の堆積によって、工程 f) で得られる前記電池を封入する工程 g) を含むことを特徴とする方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法において、前記アノード及びカソードの端子は、ニッケルの副層及び / 又は金属粒子で満たされたエポキシ樹脂の副層に任意で堆積させた、好ましくはスズ層の堆積によって、切断した部分の金属化により製造することを特徴とする方法。

【請求項 18】

請求項 10 ~ 17 のいずれかに記載の方法において、電解質材料の前記ナノ粒子のサイズは、100 nm 未満、好ましくは 30 nm 未満であることを特徴とする方法。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の方法において、前記導電性基板は、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、チタン又はニッケル、好ましくはニッケルでできており、任意で、金、白金、パラジウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、ニオブ、タンタル、ク

10

20

30

40

50

ロム、モリブデン、チタン、パラジウム、ジルコニウム、タングステン又はこれらの金属の少なくとも１つを含む任意の合金、の金属から選択する貴金属で被覆することを特徴とする方法。

【請求項 20】

請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の方法により得られる電池。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の電池であって、前記カソードの表面容量は前記アノードの表面容量以上であることを特徴とする電池。

【請求項 22】

請求項 20 又は 21 に記載の電池であって、前記カソード及びアノードの層のスタックは、横方向にオフセットされていることを特徴とする電池。

10

【請求項 23】

請求項 20 ～ 22 のいずれかに記載の電池であって、少なくとも１つの封入層、好ましくはセラミック、ガラス又はガラスセラミック層を含むことを特徴とする電池。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の電池であって、上記の封入層に堆積させた第 2 の封入層を含み、前記第 2 の封入層は好ましくはシリコンであることを特徴とする電池。

【請求項 25】

請求項 23 又は 24 に記載の電池であって、前記少なくとも１つの封入層は、前記電池の 6 つの面のうちの 4 つの面を完全に覆い、前記電池の接続を意図した前記金属化された部分の下に位置する残りの 2 つの面を部分的に覆うことを特徴とする電池。

20

【請求項 26】

請求項 19 ～ 25 のいずれかに記載の電池であって、前記カソード及びアノードの集電体がそれぞれ露出した端子を含むことを特徴とする電池。

【請求項 27】

請求項 26 に記載の電池であって、前記アノード及びカソードの接続部は、前記スタックにおいて反対側に位置することを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、電池、特にリチウムイオン電池の分野に関する。より具体的には、全固体リチウムイオン電池（「Li - イオン電池」）及びそのような電池を製造するための新規な方法に関する。

【背景技術】

【0002】

数多くの論文及び特許において、リチウムイオン電池（Li - イオン電池）を製造する多くの態様が知られている。2002 年に出版された「Advances in Lithium-Ion Batteries」（W. van Schalkwijk, B. Scrosati 編）（Kluwer Academic / Plenum Publishers）には、その状況について良い総説が与えられている。Li - イオン電池の電極は、当業者に知られている印刷技術又は溶着技術、特にロールコーティング、ドクターブレード又はテープ成形によって製造することができる。

40

【0003】

平面構造を有する全固体薄層 Li - イオン電池、すなわち本質的には基本的な電池セルを形成する、電解質層によって分離されたアノード層及びカソード層の 3 層 1 組から構成されるもの、もまた知られている。

【0004】

それらは、金属リチウムアノード及び電解質としてリチウムリン酸窒化物フィルムを使用する。しかしながら、充電及び放電段階におけるリチウムアノードの体積の著しい変動は、封入（encapsulation）のタイトさを失う危険性無しに電池を適切に封

50

入する (e n c a p s u l a t e) ことを極めて困難にする。

【 0 0 0 5 】

もっと最近になって、薄層のスタック (積層体) からなる新しい全固体電池の設計が提案されている。これらの電池は、基本セルが並列に接続され固定され一体に組み立てられて構成されている。これらの電池は、封入の有効性を保証する寸法的に安定なアノードを使用し、平面の構造設計よりも良好な表面エネルギー密度の三次元構造を製造することを可能にする。そのような電池は、文献 W O 2 0 1 3 / 0 6 4 7 7 9 A 1 又は W O 2 0 1 2 / 0 6 4 7 7 7 A 1 に記載されている。これらの文献に記載されている電池は、時間が経過しても電池の良好な安定性を保証するために、電極層に空孔が無く、有機溶媒系の液体電解質を含有しておらず、その構造は全固体の薄い層からなる。 W O 2 0 1 3 / 0 6 4 7 7 9 A 1 又は W O 2 0 1 2 / 0 6 4 7 7 7 A 1 の文献にも記載されているこれらの電池を製造する方法は、多層で薄い層、従って抵抗が無い組立体を製造することを可能にし、電力性能を保存することを可能にするので、多くの利点がある。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、場合によっては、そのような電池を製造する方法は、特に電解質について、使用される材料に応じていくつかの制限があることがある。実際、イオン導電性ガラスを用いるのは困難である可能性がある。例えば、 L i P O N 又はホウ酸リチウムなどの固体電解質は、一般に約 2 5 0 ~ 3 0 0 の比較的低いガラス転移温度を有する：従って、異なる層の加圧焼鈍による電池の組み立て工程中、電解質材料は、部分的結晶化により、そのイオン導電性に変更を加える可能性がある。同様に、固体リチウムリン系の電解質が使用される場合、電解質の性能を最適化するために、電解質の化学組成でアノード及びカソードと接触するものを異なるものにすることは有益であり得る。

20

【 0 0 0 7 】

しかしながら、電極の各面上に堆積させられた 2 つのリチウムリン系電解質配合物を使用することは、組み立てられる 2 つの電解質層の間の境界面における新たな相の出現をもたらし、それ故、導電性が変更し得る。

【 0 0 0 8 】

同様に、固体 L i ₇ L a ₃ Z r ₂ O ₁₂ (L L Z O と呼ばれる) 電解質は、良好なイオン伝導体であり、アノード及びカソードとの接触において非常に安定である。しかし、その高い耐熱性はときに、電極との境界面に相互拡散現象を生じさせることなしに、低温で電極を互いに電解質層を介して溶解させることを難しくする。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 の目的は、組み立てられる 2 つの電解質層の間の境界面に相の出現をもたらさない全固体薄層電池を製造する方法を提案することである。

【 0 0 1 0 】

本発明の他の目的は、電極の境界面で相互拡散現象を引き起こさずに低温で電池を製造する方法を提案することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の別の目的は、比較的簡単な方法によって工業的レベルで実施することができる薄層電池を製造することである。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明の第 1 の目的は以下の一連の工程を含む、全固体薄層電池を製造する方法に関する。

【 0 0 1 3 】

a) 少なくとも 1 つのアノード材料を含む層 (ここでは「アノード材料層」とよぶ) をその導電性基板上に堆積させる。導電性基板は、好ましくは、金属シート、金属片 (a m e t a l s t r i p) 、金属化絶縁シート (a m e t a l l i z e d i n s u l

50

ating sheet)、金属化絶縁片(a metallized insulating strip)、金属化絶縁フィルム(a metallized insulating film)、によって形成される群から選択され、前記導電性基板又はその導電性の構成要素は、アノード集電体として機能させることができる。

【0014】

b) 工程a)と工程b)とは順序を逆にすることができるという理解の下、少なくとも1つのカソード材料を含む層(ここでは「カソード材料層」とよばれる)をその導電性基板上に堆積させる。導電性基板は、好ましくは、金属シート、金属片、金属化絶縁シート、金属化絶縁片、金属化絶縁フィルムによって形成される群から選択され、前記導電性基板又はその導電性の構成要素は、カソード集電体として機能させることができる。

10

【0015】

c) 工程a)及び/又は工程b)で得られた少なくとも1つの層において、少なくとも1つの固体電解質層(ここでは「電解質材料層と呼ぶ」)を含む層を堆積させる。

【0016】

d) 10 µm未満、好ましくは5 µm未満、更により好ましくは2 µm未満の厚さを有するイオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の層を、以下の層上に堆積させる:

- 固体電解質材料層で被覆されたアノード材料層及び/又は固体電解質材料層で被覆された若しくは被覆されていないカソード材料層;

- 又は、固体電解質材料層で被覆されたカソード材料層及び/又は固体電解質材料層で被覆された若しくは被覆されていないアノード材料層。

20

【0017】

e) 工程a)、工程c)又は工程d)で得られたアノード材料層と、工程b)、工程c)又は工程d)で得られたカソード材料層とを、表面同士を合わせて連続して積み重ねる。ここで、そのスタックは、工程c)で得られた少なくとも1つの固体電解質及び工程d)で得られた少なくとも1つの架橋ポリマー材料層を有すると理解されているものとする。

【0018】

f) 全固体薄層電池を得るために、工程e)で得られたスタックの熱処理及び/又は機械的圧縮を行う。

【0019】

上記の架橋ポリマーは、好ましくは、ポリメチルメタクリレート、ポリアミン、ポリイミド又はポリシロキサンから選択する。

30

【0020】

好ましくは、ポリマー材料のイオン性の原子団は、以下より選択するカチオン: イミダゾリウム、ピラゾリウム、テトラゾリウム、ピリジニウム、n-プロピル-n-メチルピロリジニウム(PYR₁₃とも呼ばれる)又はn-ブチル-n-メチルピロリジニウム(PYR₁₄とも呼ばれる)などのピロリジニウム、アンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウム; 及び/又は以下より選択するアニオンである: ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、若しくはn-(ノナフルオロブタンスルホニル)-n-(トリフルオロメタンスルホニル)イミド。

40

【0021】

特定の実施形態では、上記の架橋ポリマー材料は、1つ以上の熱的又は光化学的に重合することが可能な原子団を有するモノマー及び/又はオリゴマー及び/又はプレポリマー(pre-polymers)の混合物の重合工程によって得る。前記モノマー及び/又はオリゴマー及び/又はプレポリマーの混合物は、前記イオン性の原子団をグラフトすることが可能な1つ以上の反応性原子団を有する。

【0022】

好ましくは、熱的及び/又は光化学的重合は、アノード、カソード及び/又は電解質層上で直接行う。

【0023】

50

イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の堆積は、ディップコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、ドクターブレード、エレクトロスプレー又は電気泳動法の少なくとも１つを用いて行うことが好ましい。

【００２４】

ポリマー材料層の厚さは、１０μm未満、好ましくは５μm未満、更により好ましくは２μm未満であり、０．５μm～１μmであることが好ましい。

【００２５】

前記固体アノード、カソード及び電解質層は、以下の技術の少なくとも１つを使用して堆積させる。

【００２６】

(i) 物理蒸着(PVD)、より具体的には、真空蒸着、レーザーアブレーション、イオンビーム、又はカソードスパッタリング(cathode sputtering)、

(ii) 化学蒸着(CVD)、より具体的には、プラズマCVD(PECVD)、レーザーアシストCVD(LACVD)又はエアロゾルアシストCVD(AA-CVD)、

(iii) エレクトロスプレー、

(iv) 電気泳動法、

(v) エアロゾル沈着、

(vi) ゾルゲル法、

(vii) ディッピング、より具体的にはディップコーティング、スピンコーティング、又はラングミュア-プロジェクト法。

【００２７】

好ましくは、アノード、カソード及び電解質層は、エレクトロスプレー、電気泳動法、エアロゾルの使用、又はディッピングによって堆積させ、好ましくはすべて電気泳動法によって堆積させる。

【００２８】

特定の実施形態では、アノード及び／又はカソード材料の層は、導電性材料、及び特に電解質フィルムを製造するのに使用するタイプのグラファイト、及び／又はリチウムイオン伝導性材料のナノ粒子、又はイオン性原子団を有する架橋固体ポリマー材料を含む。

【００２９】

好ましくは、アノード及び／又はカソード及び／又は電解質層は、以下の技術のうちの少なくとも１つを使用して、それぞれアノード、カソード又は電解質材料のナノ粒子の堆積によって製造する：エレクトロスプレー、電気泳動法、エアロゾル沈着及びディッピング。より具体的には、アノード、カソード及び電解質材料のナノ粒子の層はすべて、電気泳動法によって堆積させる。

【００３０】

本発明によれば、熱処理は、５０～３００、好ましくは１００～２００の温度で実施し、及び／又は組み立てられる層の機械的圧縮は、１０MPa～１００MPa、好ましくは２０MPa～５０MPaで実施する。

【００３１】

アノード材料層a)は以下より選択される材料から製造する：

(i) 酸窒化スズ(典型的な化学式は SnO_xN_y)、

(ii) リン酸鉄リチウム(典型的な化学式は LiFePO_4)、

(iii) ケイ素とスズとの混合の酸窒化物(典型的な化学式は $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ 、ここで $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 3$)(SiTONとも呼ばれる)、及び、特に $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ ；及び、典型的な化学式が $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ である酸窒化物、ここで $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 、 $0 < z < 17$ ；及び、 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 、ここで X_n はF、Cl、Br、I、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、Ge、Pbの元素のうち少なくとも１つ、及び $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < c < 10$ 、 $0 < y < 24$ 及び $0 < z < 17$ ；及び $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 、ここで X_n はF、Cl、B

10

20

30

40

50

r, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pbの元素のうち少なくとも1つ、及び $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \leq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 及び $0 < z \leq 3$ 、

(iv) Si_xN_y (特に $x = 3$ 及び $y = 4$ のもの)、 Sn_xN_y (特に $x = 3$ 及び $y = 4$ のもの)、 Zn_xN_y (特に $x = 3$ 及び $y = 4$ のもの)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ のもの)、のタイプの窒化物、

(v) 酸化物 SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 及び TiO_2 。

【0032】

カソード材料層b)は以下から選択されるカソード材料から製造する。

【0033】

(i) 酸化物 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (ここでXはAl, Fe, Cr, Co, Rh, Nd、及び他の希土類元素から選択され、及び $0 < x < 0.1$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 。

【0034】

(ii) リン酸塩 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、及び $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ の化学式のリン酸塩であってM及びM' ($\text{M} \neq \text{M}'$)はFe, Mn, Ni, Co, Vから選択する。

【0035】

(iii) 以下のカルコゲン化物を全リチウム化したもの： V_2O_5 、 V_3O_8 、 TiS_2 、酸硫化チタン(TiO_yS_z)、酸硫化タングステン(WO_yS_z)、 CuS 、 CuS_2 。

【0036】

電解質材料層c)は、以下より選択される電解質材料から製造する：

- 以下の化学式のガーネット

$\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ 、ここで、

- A^1 は、酸化数+IIのカチオンを表し、好ましくはCa, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gd；また、

- A^2 は、酸化数+IIIのカチオンを表し、好ましくはAl, Fe, Cr, Ga, Ti, La；また、

- (TO_4) は、Tが酸化数+IVの原子であり、酸素原子によって形成される四面体の中心に位置するアニオンを表し、 TO_4 はシリケート又はジルコネートアニオンであることが好ましい。ここで、酸化数+IVの元素Tのすべて又は一部は、Al, Fe, As, V, Nb, In, Taなどの酸化数+III又は+Vの原子で置換することができるということが理解されているものとする；

- 以下が理解されているものとする：dは2~10、好ましくは3~9、更により好ましくは4~8であり、xは3であるが、2.6~3.4 (好ましくは2.8~3.2)であってもよい。yは2であるが、1.7~2.3 (好ましくは1.9~2.1)であってもよい。zは3であるが、2.9~3.1であってもよい；

- 好ましくは以下より選択するガーネット： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここでM = Nb又はTa又はその2つの化合物の混合物； $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 及びM = Nb又はTa又はその2つの化合物の混合物； $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 2$ 及びM = Al, Ga, Ta又はその2つ若しくは3つの化合物の混合物；

- 好ましくは以下より選択するリン酸リチウム： Li_3PO_4 ； $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ 、ここでM = Al又はY及び $0 < x < 1$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、ここでM = Al, Y, Ga又はその3つの化合物の混合物、及び $0 < x < 0.8$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_2-x(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ 及びM = Al又はY又はその2つの化合物の混合物； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x$

10

20

30

40

50

$(Ga)_2 - x (PO_4)_3$ 、ここで $M = Al$ 、 Y 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$ ； $Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$ 、又は $Li_{1+x} Al_x Ge_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$ ；又は $Li_{1+x+z} M_x (Ge_{1-y} Ti_y)_2 - x Si_z P_{3-z} O_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1.0$ 及び $0 < z < 0.6$ 及び $M = Al$ 、 Ga 又は Y 又はその 2 つ若しくは 3 つの化合物の混合物； $Li_{3+y} (Sc_{2-x} M_x) Q_y P_{3-y} O_{12}$ 、ここで $M = Al$ 及び / 又は Y 並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se 、 $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$ ；又は $Li_{1+x+y} M_x Sc_{2-x} Q_y P_{3-y} O_{12}$ 、ここで $M = Al$ 、 Y 、 Ga 又はその 3 つの化合物の混合物並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se 、 $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$ ；又は $Li_{1+x+y+z} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_2 - x Q_z P_{3-z} O_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ ； $0 < z < 0.6$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 又はその 2 つの化合物の混合物並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se ；又は $Li_{1+x} N_x M_{2-x} P_3 O_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 並びに $N = Cr$ 及び / 又は V 、 $M = Se$ 、 Sn 、 Zr 、 Hf 、 Se 若しくは Si 、又はこれらの化合物の混合物；

- 好ましくは以下より選択するホウ酸リチウム： $Li_3 (Sc_{2-x} M_x) (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 及び $0 < x < 1$ ； $Li_{1+x} M_x (Sc)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 、 Y 、 Ga 又はその 3 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ ； $Li_{1+x} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_2 - x (BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ 及び $M = Al$ 又は Y ； $Li_{1+x} M_x (Ga)_2 - x (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 、 Y 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ ； $Li_3 BO_3$ 、 $Li_3 BO_3 - Li_2 SO_4$ 、 $Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4$ 、 $Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4 - Li_2 SO_4$ ；

- 好ましくは以下より選択する酸窒化物： $Li_3 PO_4 - x N_{2x/3}$ 、 $Li_4 SiO_4 - x N_{2x/3}$ 、 $Li_4 GeO_4 - x N_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 4$ 又は $Li_3 BO_3 - x N_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 3$ ；リチウム、リン又は酸窒化ホウ素 ($LiPON$ 及び $LiBON$ と呼ばれる) をベースにした材料はまたリン酸リチウムにケイ素、硫黄、ジルコニウム、アルミニウム、又はアルミニウム、ホウ素、硫黄、及び / 若しくはケイ素の組み合わせ、並びにホウ素を含むことができる；

- 好ましくは以下より選択する酸化リチウム： $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ 又は $Li_{5+x} La_3 (Zr_x A_{2-x}) O_{12}$ 、ここで $A = Sc$ 、 Y 、 Al 、 Ga 及び $1.4 < x < 2$ 若しくは $Li_{0.35} La_{0.55} TiO_3$ ；

- 好ましくは以下より選択するケイ酸塩： $Li_2 Si_2 O_5$ 、 $Li_2 SiO_3$ 、 $Li_2 Si_2 O_6$ 、 $LiAlSiO_4$ 、 $Li_4 SiO_4$ 、 $LiAlSi_2 O_6$ 。

【0037】

著しい還元電位 (significantly reducing potentials) で機能するアノードと接触して安定な電解質材料層 c) は、以下から選択する電解質材料から製造する。

【0038】

- 以下のガーネット：

$Li_d A^1_x A^2_y (TO_4)_z$ 、ここで、

- A^1 は、酸化数 + I II のカチオン、好ましくは Ca 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Fe 、 Mn 、 Zn 、 Y 、 Gd を表し、

- A^2 は、酸化数 + I II I のカチオン、好ましくは Al 、 Fe 、 Cr 、 Ga 、 Ti 、 La を表し、

- (TO_4) は、 T が酸化数 + I V であり、酸素原子によって形成される四面体の中心に位置する原子を表し、また TO_4 はケイ酸アニオン又はジルコン酸アニオンであることが好ましい。ここで酸化数 + I V の元素 T のすべて又はいくつかは、 Al 、 Fe 、 As 、 V 、 Nb 、 In 、 Ta などの酸化数 + I II I 又は + V の原子で置換することができることが理解されているものとする；

- 以下のことが理解されているものとする。 d は 2 ~ 10 であり、好ましくは 3

～ 9、更により好ましくは 4～8；x は 3 であるが 2.6～3.4（好ましくは 2.8～3.2）であってもよい；y は 2 であるが 1.7～2.3（好ましくは 1.9～2.1）であってもよい；また z は 3 であるが 2.9～3.1 であってもよい；

- 好ましくは以下より選択するガーネット： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで $\text{M} = \text{Nb}$ 又は Ta 又はその 2 つの化合物の混合物； $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 及び $\text{M} = \text{Nb}$ 又は Ta 又はその 2 つの化合物の混合物； $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 2$ 及び $\text{M} = \text{Al}$ ， Ga 又は Ta 又はその 2 つ若しくは 3 つの化合物の混合物；

- 好ましくは以下より選択するリン酸リチウム： Li_3PO_4 ； $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ 又は Y 及び $0 < x < 1$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ ， Y ， Ga 又はその 3 つの化合物の混合物、及び $0 < x < 0.8$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ 及び $\text{M} = \text{Al}$ 又は Y 又はその 2 つの化合物の混合物； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ ， Y 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$ ，又は $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$ ；又は $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1.0$ 及び $0 < z < 0.6$ 及び $\text{M} = \text{Al}$ ， Ga 又は Y 又はその 2 つ若しくは 3 つの化合物の混合物；

$\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ 及び / 又は Y 並びに $\text{Q} = \text{Si}$ 及び / 又は Se 、 $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$ ；又は $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ ， Y ， Ga 又はその 3 つの化合物の混合物並びに $\text{Q} = \text{Si}$ 及び / 又は Se ， $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$ ；又は $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ ； $0 < z < 0.6$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ 又は Y 又はその 2 つの化合物の混合物並びに $\text{Q} = \text{Si}$ 及び / 又は Se ；又は $\text{Li}_{1+x}\text{N}_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 並びに $\text{N} = \text{Cr}$ 及び / 又は V 、 $\text{M} = \text{Se}$ ， Sn ， Zr ， Hf ， Se 又は Si 、又はこれらの化合物の混合物；

- 好ましくは以下より選択するホウ酸リチウム： $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ 又は Y 及び $0 < x < 1$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ ， Y ， Ga 又はその 3 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ 及び $\text{M} = \text{Al}$ 又は Y ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ 、ここで $\text{M} = \text{Al}$ ， Y 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$ ； $0 < y < 1$ ； Li_3BO_3 ， $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_4$ ， $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_4$ ， $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ ；

- 好ましくは以下より選択する酸窒化物： $\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ ， $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ ， $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 4$ 又は $\text{Li}_3\text{BO}_3 - x\text{N}_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 3$ ；リチウム、リン若しくは酸窒化ホウ素（ LiPO_4 及び LiPON と呼ばれる）をベースにした材料はまたリン酸リチウムにケイ素、硫黄、ジルコニウム、アルミニウム、又はアルミニウム、ホウ素、硫黄、及び / 若しくはケイ素の組み合わせ、並びにホウ素含むことができる；

- 好ましくは以下より選択する酸化リチウム： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 又は $\text{Li}_5 + x\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ 、ここで $\text{A} = \text{Sc}$ ， Y ， Al ， Ga 及び 1.4 $x < 2$ 又は $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ；

- 好ましくは以下より選択するケイ酸塩： $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， Li_2SiO_3 ， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ， LiAlSiO_4 ， Li_4SiO_4 ， $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 。

【0039】

これらの電解質は、全てのアノードの化学組成物と共に使用することができる。

【0040】

10

20

30

40

50

イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の層を、固体電解質材料層で被覆されたアノード（カソード）材料層及び／又は固体電解質で被覆された若しくは被覆されていないカソード（アノード）材料層に添加することによって、アノードと接触して安定な前記電解質材料層 c) を、カソードと専ら接触するであろう他の固体電解質配合物と結合させることが可能である。カソードと接触するときのみにいて安定なこれらの電解質は、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 及び $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ の組成式のペロブスカイトであり、ここで $\square$ はその構造中に存在する空孔を表す。従って、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の場合、その組成物は、 $2/3-x \sim 1/3-x$ 、 $0 < x < 0.20$ 、好ましくは $0 < x < 0.16$ で変化することができるランタン空孔を含む； $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の場合、その組成物はストロンチウム空孔を含み、該組成物中のストロンチウムの割合は $x \sim 1/3-x$ で変化することができ、 $0 < x < 0.20$ 、好ましくは $0 < x < 0.16$ である； $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ の場合、その組成物はリチウム空孔を含み、その組成物中のリチウムの割合は $x \sim 1/3-x$ の間で変化することができ、 $0 < x < 0.20$ 、好ましくは $0 < x < 0.16$ である。特定の実施形態では、本方法はまた、少なくとも 1 つのセラミック、ガラス、又はガラスセラミック材料の封入層の堆積によって、工程 f) で得られる電池を封入する工程 g) を含む。

10

【0041】

アノード及びカソード端子は、ニッケルの副層上及び／又は金属粒子で満たされたエポキシ樹脂の副層上に任意で堆積させた、好ましくはスズ層の堆積による、切断面の金属化により製造することが好ましい。

20

【0042】

好ましくは、電解質材料のナノ粒子のサイズは、100 nm 未満、好ましくは 30 nm 未満である。

【0043】

導電性基板は、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、チタン又はニッケル、好ましくはニッケルでできており、任意で以下の金属から選択される貴金属で被覆される：金、白金、パラジウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、マンガン、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、チタン、パラジウム、ジルコニウム、タングステン又はこれらの金属の少なくとも 1 つを含む任意の合金。

30

【0044】

本発明の他の目的は、本発明の方法によって得ることができる電池に関する。

【0045】

カソードの表面容量はアノードの表面容量以上であることが好ましい。

【0046】

好ましい実施形態では、カソード層及びアノード層のスタックは、横方向にオフセット（補正）（offset）されている。

【0047】

電池は、少なくとも 1 つの封入層、好ましくはセラミック、ガラス又はガラスセラミック層を含むことが好ましい。更に好ましくは、電池は、前記第 1 封入層上に堆積させた第 2 封入層を含み、前記第 2 封入層は好ましくはシリコンである。

40

【0048】

好ましくは、前記少なくとも 1 つの封入層は、前記電池の 6 つの面のうちの 4 つの面を完全に覆い、電池の接続部を意図した金属化された部分の下に位置する残りの 2 つの面を部分的に覆う。

【0049】

好ましい実施形態においては、電池はカソード及びアノード集電体がそれぞれ露出した端子を含む。

【0050】

50

好ましくは、上記のアノード接続部及びカソード接続部は、スタックにおいて反対側に配置する。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】図1は、本発明の実施例の電池を循環させたときの充電放電曲線を示す。

【図2】図2は、本発明の実施例の電池のサイクル間の容量変化を示す。

【発明を実施するための形態】

【0052】

(発明の詳細な説明)

(定義)

本発明においては、「電気泳動堆積」又は「電気泳動法による堆積」は、液体媒体中に予め懸濁した粒子を、好ましくは導電性基板上に堆積させる方法によって、堆積させた層を意味する。その懸濁液中にある2つの電極間に電場を作用させることによって、その粒子の基板表面への移動が起こる。ここで、一方の電極は堆積が起こる導電性基板であり、他方の電極(対向電極)は液相に配置されている。粒子懸濁液のゼータ電位が適切な値であるとき、並びに/又は、特定の熱的及び/若しくは機械的高密度化処理の後、基板上に粒子のいわゆる「高密度」堆積が形成される。この堆積は当業者であれば認識可能な特定の構造を有しており、当業者であれば他の技術によって得られた堆積と区別することができる。

【0053】

本発明においては、粒子のサイズは、その最大寸法を意味する。従って、「ナノ粒子」は、寸法の少なくとも1つが100nmより小さい粒子である。粉末又は粒子群の「粒子サイズ」又は「平均粒子サイズ」は D_{50} として与えられる。

【0054】

「全固体」電池は、液相材料を含まない電池である。

【0055】

電極の「表面容量」は、電極にインサクション可能なリチウムイオンの量($\text{mA} \cdot \text{h} / \text{cm}^2$ として表される)を意味する。

【0056】

本発明においては、ガーネット型化合物を、特に電解質として使用することができる。ここで、そのイオン伝導性はリチウムイオンによって保証される。ガーネットの化学組成は、その基本的な組成式 $\text{Li}_d\text{A}^1_x\text{A}^2_y(\text{TO}_4)_z$ を構成する異なる原子の同形置換(isomorphic substitution)に応じて変わり得る。この式において、Liはリチウムカチオンを表す。dは、2~10、好ましくは3~9、更により好ましくは4~8である。この式において、 A^1 は、擬立方晶配位部位(the pseudocubic coordination site)8における酸化数+IIのカチオンを表す。xは典型的には3であるが、化学量論的な偏差を有していてもよい。 A^1 は、例えば、C, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gdであってもよい。 A^2 は、八面体配位部位6における酸化数+IIIのカチオンを表す。yは、典型的には2であるが、化学量論的な偏差が存在し得る。 A^2 は、例えば、Al, Fe, Cr, Ga, Ti, Laであってもよい。 A^1 及び A^2 は同じカチオンを表すことができる。 TO_4 は、4つの酸素原子が四面体を形成し、カチオンTがその四面体の中心にあるアニオンを表す；Tは主として酸化数+IVのカチオン、主にケイ素を表す。この最後の場合、 TO_4 はケイ酸アニオン(SiO_4) $^{4-}$ を表す。これらのガーネットはネソケイ酸塩であると考えられ、その構造は SiO_4 四面体が、その頂点によって八面体 A^2O_6 に結びつくようにして形成された三次元的ネットワーク構造によって説明できる。形成された空洞は、歪んだ立方体形状 A^1O_8 (十二面体)を有する。各々の四面体は4つの異なる八面体とその頂点を共有する。各々の八面体は頂点で6つの異なる四面体に、辺で6つの十二面体につながっている。各々の12面体は、4つの他の12面体、4つの八面体、及び2つの4面体とその辺を共有する。その辺のうち2つだけは共有されない。Tはまた、カチオンZ

10

20

30

40

50

r^{4+} であってもよい。酸化数 + I V の元素 T の全部又は一部は、酸化数 + I I I 又は + V の A l , F e , A s , V , N b , I n , T a , Z r などの原子で置換してもよい；これは、組成式 $Li_d A^1_x A^2_y (TO_4)_z$ 中の酸素のモル量の変化を引き起こす可能性がある。この組成式において、原子 A^1 、 A^2 、T 及び O は、同形置換してもよい。この同形置換は、異なるタイプであってもよく、主に 2 つのタイプであってもよい：いくつかの原子がそれと同じ個数だけ、同じ価数で異なる原子（いわゆる第 1 種同形）で置換されてもよく、1 個の原子が、同等のイオン半径であり価数が 1 異なる原子 1 個（いわゆる異原子価置換による、いわゆる第 2 種同形）で置換されてもよい；この第 2 の場合、電気的中性は、結晶ネットワークにおける対応する置換によって、又は空孔によって、又は移動性格子間イオン（アニオン又はカチオン）によって保証される。この移動性格子間イオンはリチウムであってもよい。上記の組成式において、z は、通常、3 に等しいか又は 3 に近い。酸素原子のごく一部は、任意に、水素原子（O ではなく O H 基）に結合していてもよい。原子団 (TO_4) のごく一部も O H 基で置換することができる。この場合は $(TO_4)_3$ ではなく $(TO_4)_3 - p (OH)_4 p$ と表すべきである。酸素は、少なくとも部分的に 2 価又は 3 価のアニオン（例えば、 N^{3-} ）によって置換されていてもよい。

10

20

30

40

50

【0057】

移動性リチウムイオンを有するガーネットベースのイオン伝導体は、例えば $WO_{2.0}O_{5.0}/O_{8.5}I_{3.8}$ 、 $WO_{2.0}O_{9.0}/O_{0.3}G_{9.5}$ 及び $WO_{2.0}O_{1.0}/O_{9.0}I_{3.0}$ に記載されている。リチウムイオンは、結晶部位を占め、また、格子間位置にも存在し得る。

【0058】

本発明において、前記ガーネットタイプの化合物は好ましくは以下より選択する：

- $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ ；
- $Li_6 La_3 BaTa_2 O_{12}$ ；
- $Li_{5.5} La_3 Nb_{1.75} In_{0.25} O_{12}$ ；
- $Li_5 La_3 M_2 O_{12}$ 、ここで $M = Nb$ 又は Ta 又はそれら 2 つの化合物の混合物；
- $Li_{7-x} Ba_x La_{3-x} M_2 O_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 及び $M = Nb$ 又は Ta 又はこれら 2 つの化合物の混合物；
- 及び、 $Li_{7-x} La_x Zr_{2-x} M_x O_{12}$ 、ここで $0 < x < 2$ 及び $M = Al, Ga$ 又は Ta 又はその 2 つ若しくは 3 つの化合物の混合物。

【0059】

（詳細な説明）

本発明の発明者は、前述の欠点に対処するために、燃焼の危険性無しに加熱できるように有機溶媒を含まない全固体電池を製造する新しい方法を開発した。その目的は、イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の少なくとも 1 つの層を含む薄層電池を製造する方法の実施によって達成される。本発明による方法によって得られる電池は、良好なエネルギー及び電力密度を有する電池を得るために、従来の薄層電池の平面構造とは対照的に、多層構造を有する。更に、これらの電池を得るための方法により、結果として得られる電池を構成する電極の表面容量を低下させることなく、比較的低温、すなわち 300 未満の温度で電池層の集合体 (assembly) を製造することができるようになる。「全固体」電池を製造するには、特に封止部又は電極の変形の制限に関して、電池の挙動を信頼できるものにするために、寸法的に安定した材料の使用が必要である。

【0060】

固体アノード、カソード及び電解質層は、以下の技術の 1 つを使用して堆積させる。

【0061】

- i) 物理蒸着 (PVD)、より具体的には真空蒸着、レーザーアブレーション、イオンビーム、カソードスパッタリング、
- ii) 化学蒸着 (CVD)、より具体的にはプラズマ CVD (PECVD)、レーザーアシスト CVD (LACVD) 又はエアロゾルアシスト CVD (AA-CVD)、

i i i) エレクトロスプレー、
 i v) 電気泳動法、
 v) エアロゾル沈着、
 v i) ゼルゲル法、
 v i i) ディッピング、より具体的にはディップコーティング、スピンコーティング、
 又はラングミュア - プロジェット法。

【0062】

本発明によると、固体アノード、カソード及び電解質層は、好ましくは、電気泳動法によって堆積させる。粒子の電気泳動堆積は、堆積が生成する基板と対向電極との間に電場を作用させ、コロイド懸濁液の荷電粒子を移動させて基板上に堆積させることによって行
 う。上記の粒子とともに表面に堆積させるバインダ及び他の溶媒が存在していないことにより、非常にコンパクトな堆積物を得ることが可能になる。電気泳動堆積により得られるコンパクトさは、乾燥工程中の堆積物における亀裂又は他の欠陥の出現の危険性を抑え、そして防ぎさえもする。更に、堆積の速度は、作用する電場及び懸濁液の粒子の電気泳動の移動度によって速くすることができる。

10

【0063】

本発明によると、全固体電池を製造する方法はアノード材料層の堆積の工程 a) を含む。アノード材料層の材料は好ましくは以下の材料から選択する：

- i) 酸窒化スズ (典型的な化学式は SnO_xN_y) ;
- i i) リン酸鉄リチウム (典型的な化学式は LiFePO_4) ;
- i i i) ケイ素とスズとの混合の酸窒化物 (典型的な化学式は $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ 、ここで $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z \leq 3$) (SiTiON と呼ばれる)、及び、特に $\text{Si}_1\text{Sn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$; 及び、 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ の酸窒化物、ここで、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $0 < y \leq 24$ 、 $0 < z \leq 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 、ここで X_n は F 、 Cl 、 Br 、 I 、 S 、 Se 、 Te 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Ge 、 Pb の元素のうち少なくとも1つ、及び、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < c \leq 10$ 、 $0 < y \leq 24$ 及び $0 < z \leq 17$; 及び $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 、ここで X_n は F 、 Cl 、 Br 、 I 、 S 、 Se 、 Te 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Ge 、 Pb の元素のうち少なくとも1つ、及び $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $a + b \geq 2$ 、 $0 < y \leq 4$ 及び $0 < z \leq 3$;
- i v) Si_xN_y (特に $x = 3$ 及び $y = 4$)、 Sn_xN_y (特に $x = 3$ 及び $y = 4$)、 Zn_xN_y (特に $x = 3$ 及び $y = 4$)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (ここで $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) のタイプの窒化物 ;
- v) 酸化物 SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 及び TiO_2 。

20

30

【0064】

アノード層を製造するための $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は特に好ましい。更に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、ホスト材料を変形させることなくリチウムイオンを可逆的にインサクションするリチウムインサクション材料である。

【0065】

本発明によれば、全固体電池の製造方法は、カソード材料層を堆積させる工程 b) を含む。カソード材料層は、好ましくは電気泳動法により製造する。カソード材料層のための材料は、好ましくは以下の材料から選択する。

40

【0066】

- i) 酸化物 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (ここで X は Al 、 Fe 、 Cr 、 Co 、 Rh 、 Nd 、及び他の希土類元素から選択され、 $0 < x < 0.1$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 、
- i i) リン酸化物 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、

50

i i i) 以下のカルコゲン化合物を全リチウム化したもの： V_2O_5 ， V_3O_8 ， TiS_2 ，酸硫化チタン（ TiO_yS_z ）、酸硫化タングステン（ WO_yS_z ）、 CuS ， CuS_2 。

【0067】

金属基板、好ましくはニッケル上に堆積させた $LiMn_2O_4$ 薄層からなるカソード電極は、好ましくは真空技術又はドライルーム（実装するのに非常に高価な装置である）を使用せずに製造する。実際、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ と同様、 $LiMn_2O_4$ は、空気に対して自然発生的な影響を受けにくい。しかしながら、長期間空気に曝すことは避けることが推奨される。電極の製造中にカソード材料を空気へ曝すことの影響は、比較的短い実施時間に関しては無視できる。

10

【0068】

アノード又はカソードを製造するためには、上述した導電性材料のナノ粒子、及び特に電解質フィルム（以下に記載）を製造するために用いられるタイプのグラファイト、及び／又はイオン伝導性材料のナノ粒子、又はイオン性原子団を有する架橋ポリマー材料を添加することが可能である。

【0069】

好ましくは、アノード及びカソード材料層の堆積は、アノード及びカソード材料ナノ粒子の電気泳動堆積によってそれぞれ行う。

【0070】

好ましくは、アノード及びカソード材料ナノ粒子の層の堆積は、金属基板上で直接行う。小さなナノ粒子サイズ、すなわち100nm未満、については、アノード、カソード及び電解質層の堆積は、エレクトロスプレー、電気泳動法、エアロゾル沈着又はディッピングによって行う。好ましくは、アノード、カソード及び電解質層はすべて電気泳動法によって堆積させる。本発明による方法のこの特定の実施形態は、特に、電気泳動堆積工程、乾燥工程及び／又は低温の熱処理工程中のナノ粒子層の自己焼結によって、高密度でコンパクトなナノ粒子層を得ることを可能にする。更に、アノード又はカソード材料ナノ粒子の層の電気泳動堆積がコンパクトであるため、インク又は液体から製造されたナノ粒子層とは異なり、乾燥後の層のひび割れの危険性が低減する。インク又は液体から製造されたナノ粒子層は、乾燥抽出物含量が低くその堆積物が大量の溶媒を含み、乾燥後に堆積物に亀裂が生じるため、電池の動作に障害が生じる。

20

30

【0071】

本発明によれば、アノード又はカソード材料のナノ粒子の層の堆積は、その導電性基板上に直接行う。その導電性基板は、好ましくはニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン又は銅から選択される金属導電性基板である。好ましい実施形態では、アノード又はカソード材料のナノ粒子層の堆積はニッケル基板上で行う。基板の厚さは10 μ m未満、好ましくは5 μ m未満である。

【0072】

導電性基板は、シートの形態で使うことができ、任意で、プレカット電極パターン（pre-cut electrode patterns）を含むシート、又は細長い片（strips）の形態で使うことができる。電極との電氣的接触の質を改善するために、基板は、好ましくは、金、クロム、ステンレス鋼、パラジウム、モリブデン、チタン、タンタル又は銀から選択される金属又は金属合金で被覆してもよい。

40

【0073】

本発明によれば、アノード又はカソード材料のナノ粒子層をその導電性基板上に直接、例えば電気泳動法によって堆積させることにより、高密度なナノ結晶構造の層を得ることが可能になる。しかしながら、粒子境界（grain boundaries）が形成される可能性があり、これは特定の場合に電極の厚みにおいてリチウムイオンの拡散の運動（kinetics）を制限し得る、アモルファスと結晶材料との間の特定の構造を有する層の形成につながる。従って、電池電極の電力及びそのライフサイクル（寿命）（the life cycle）が影響を受ける可能性がある。好ましくは、電池の性能を向

50

上させるために、結晶性改善のための再結晶化熱処理を行い、電極（アノード及び／又はカソード）の電力を強化するために任意で電極を圧密化する（consolidated）。

【0074】

アノード及び／又はカソード層の再結晶化熱処理は、300 ～ 1000、好ましくは400 ～ 800、更により好ましくは500 ～ 700の温度で行う。熱処理は、アノード及び／又はカソード層の堆積の工程a)及び／又は工程b)の後で、電解質層の堆積の工程c)の前に行わなければならない。

【0075】

本発明によれば、電池の製造方法は、電解質材料層の堆積の工程c)を含む。電解質材料層の堆積は、アノード材料層及び／又はカソード材料層上で行う。

【0076】

アノード及び／又はカソード層上の固体電解質層の堆積によって、電気化学セルの内部短絡からの保護が可能になる。また、製造が簡単な、寿命の長い全固体電池の製造が可能になる。電解質材料層の堆積は、好ましくは電気泳動法により行う。

【0077】

より具体的には、電解質材料は、好ましくは以下の材料から選択する：

- 工程a)及び／又は工程b)で得られた層上において：

- 以下のガーネット：

$Li_d A^1_x A^2_y (TO_4)_z$ 、ここで、

- A^1 は、酸化数+IIのカチオン、好ましくはCa, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Y, Gdを表し、

- A^2 は、酸化数+IIIのカチオン、好ましくはAl, Fe, Cr, Ga, Ti, Laを表し、

- (TO_4) は、Tが酸化数+IVであり、酸素原子によって形成される四面体の中心に位置する原子であるアニオンを表し、また TO_4 は好ましくはケイ酸アニオン又はジルコン酸アニオンを表す。ここで酸化数+IVの元素Tのすべて又はいくつかは、Al, Fe, As, V, Nb, In, Taなどの酸化数+III又は+Vの原子で置換することができることが理解されているものとする；

- 以下のことが理解されているものとする。dは2～10であり、好ましくは3～9、更により好ましくは4～8；xは3であるが2.6～3.4（好ましくは2.8～3.2）であってもよい；yは2であるが1.7～2.3（好ましくは1.9～2.1）であってもよい；またzは3であるが2.9～3.1であってもよい；

- 好ましくは以下より選択するガーネット： $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ ； $Li_6 La_2 BaTa_2 O_{12}$ ； $Li_{5.5} La_3 Nb_{1.75} In_{0.25} O_{12}$ ； $Li_5 La_3 M_2 O_{12}$ 、ここでM=Nb又はTa又はその2つの化合物の混合物； $Li_{7-x} Ba_x La_{3-x} M_2 O_{12}$ 、ここで0 < x < 1及びM=Nb又はTa又はその2つの化合物の混合物； $Li_{7-x} La_3 Zr_{2-x} M_x O_{12}$ 、ここで0 < x < 2及びM=Al, Ga又はTa又はその2つ若しくは3つの化合物の混合物；

- 好ましくは以下より選択するリン酸リチウム： $Li_3 PO_4$ ； $Li_3 (Sc_{2-x} M_x) (PO_4)_3$ 、ここでM=Al又はY及び0 < x < 1； $Li_{1+x} M_x (Sc)_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここでM=Al, Y, Ga又はその3つの化合物の混合物、及び0 < x < 0.8； $Li_{1+x} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで0 < x < 0.8；0 < y < 1及びM=Al又はY又はその2つの化合物の混合物； $Li_{1+x} M_x (Ga)_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここでM=Al, Y又はその2つの化合物の混合物及び0 < x < 0.8； $Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで0 < x < 1、又は $Li_{1+x} Al_x Ge_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで0 < x < 1；又は $Li_{1+x+z} M_x (Ge_{1-y} Ti_y)_{2-x} Si_z P_{3-z} O_{12}$ 、ここで0 < x < 0.8及び0 < y < 1.0及び0 < z < 0.6及びM=Al, Ga又はY又はその2つ若しくは3つの化合物の混合物； $Li_{3+y} (Sc_{2-x} M_x) Q_y P_{3-y} O_{12}$ 、ここでM=Al及び／又はY並

10

20

30

40

50

びに $Q = Si$ 及び / 又は Se , $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$; 又は $Li_{1+x+y} M_x Sc_{2-x} Q_y P_{3-y} O_{12}$ 、ここで $M = Al, Y, Ga$ 又はその 3 つの化合物の混合物並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se , $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1$; 又は $Li_{1+x+y+z} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_{2-x} Q_z P_{3-z} O_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $0 < z < 0.6$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 又はその 2 つの化合物の混合物並びに $Q = Si$ 及び / 又は Se ; 又は $Li_{1+x} N_x M_{2-x} P_3 O_{12}$ 、ここで $0 < x < 1$ 並びに $N = Cr$ 及び / 又は $V, M = Se, Sn, Zr, Hf, Se$ 又は Si 又はこれらの化合物の混合物;

- 好ましくは以下より選択するホウ酸リチウム: $Li_3 (Sc_{2-x} M_x) (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 及び $0 < x < 1$; $Li_{1+x} M_x (Sc)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al, Y, Ga$ 又はその 3 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_{1+x} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$ 及び $M = Al$ 又は Y ; $Li_{1+x} M_x (Ga)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al, Y$ 又はその 2 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_3 BO_3, Li_3 BO_3 - Li_2 SO_4, Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4, Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4 - Li_2 SO_4$;

- 好ましくは以下より選択する酸窒化物: $Li_3 PO_4 - x N_{2x/3}, Li_4 SiO_4 - x N_{2x/3}, Li_4 GeO_4 - x N_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 4$ 又は $Li_3 BO_3 - x N_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 3$; リチウム、リン若しくは酸窒化ホウ素 ($LiPON$ 及び $LiBON$ と呼ばれる) をベースにした材料はまたリン酸リチウムにケイ素、硫黄、ジルコニウム、アルミニウム、又はアルミニウム、ホウ素、硫黄、及び / 若しくはケイ素の組み合わせ、並びにホウ素を含むことができる;

- 好ましくは以下より選択する酸化リチウム: $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ 又は $Li_{5+x} La_3 (Zr_x, A_{2-x}) O_{12}$ 、ここで $A = Sc, Y, Al, Ga$ 及び $1.4 < x < 2$ 若しくは $Li_{0.35} La_{0.55} TiO_3$;

- 好ましくは以下より選択するケイ酸塩: $Li_2 Si_2 O_5, Li_2 SiO_3, Li_2 Si_2 O_6, LiAlSiO_4, Li_4 SiO_4, LiAlSi_2 O_6$ 。

【0078】

好ましくは、電解質材料層が工程 b) で得られる層上にのみ堆積させるとき、以下より選択する電解質材料層を堆積させる:

- $Li_3 (Sc_{2-x} M_x) (PO_4)_3$ 、ここで $M = Al$ 若しくは Y 及び $0 < x < 1$; 又は

- $Li_{1+x} M_x (Sc)_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $M = Al, Y, Ga$ 若しくはその 2 つ若しくは 3 つの化合物の混合物、及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1.0$; 又は

- $Li_{1+x} M_x (Ga)_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $M = Al, Y$ 若しくはその 2 つの M の化合物の混合物、及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1.0$; 又は

- $Li_{1+x} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1.0$ 及び $M = Al$ 若しくは Y ; 若しくはその 2 つの化合物の混合物; 又は

- $Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$; 又は

- $Li_{1+x} Al_x Ge_{2-x} (PO_4)_3$ 、ここで $0 < x < 1$; 又は

- $Li_{1+x+z} M_x (Ge_{1-y} Ti_y)_{2-x} Si_z P_{3-z} O_{12}$ 、ここで $0 < x < 0.8$ 及び $0 < y < 1.0$ 及び $0 < z < 0.6$ 及び $M = Al, Ga$ 若しくは Y 若しくは 2 つ又は 3 つの化合物の混合物; 又は

- 以下より選択される酸化リチウム: $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ 又は $Li_{5+x} La_3 (Zr_x, A_{2-x}) O_{12}$ 、ここで $A = Sc, Y, Al, Ga$ 及び $1.4 < x < 2$, $Li_{0.35} La_{0.55} TiO_3$ 又は $Li_{0.5} La_{0.5} TiO_3$;

- 好ましくは以下より選択するホウ酸化リチウム: $Li_3 (Sc_{2-x} M_x) (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 及び $0 < x < 1$; $Li_{1+x} M_x (Sc)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al, Y, Ga$ 若しくはその 3 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_{1+x} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_{1+x} M_x (Ga)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_3 BO_3, Li_3 BO_3 - Li_2 SO_4, Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4, Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4 - Li_2 SO_4$;

- 好ましくは以下より選択する酸窒化物: $Li_3 PO_4 - x N_{2x/3}, Li_4 SiO_4 - x N_{2x/3}, Li_4 GeO_4 - x N_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 4$ 又は $Li_3 BO_3 - x N_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 3$; リチウム、リン若しくは酸窒化ホウ素 ($LiPON$ 及び $LiBON$ と呼ばれる) をベースにした材料はまたリン酸リチウムにケイ素、硫黄、ジルコニウム、アルミニウム、又はアルミニウム、ホウ素、硫黄、及び / 若しくはケイ素の組み合わせ、並びにホウ素を含むことができる;

- 好ましくは以下より選択する酸化リチウム: $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ 又は $Li_{5+x} La_3 (Zr_x, A_{2-x}) O_{12}$ 、ここで $A = Sc, Y, Al, Ga$ 及び $1.4 < x < 2$, $Li_{0.35} La_{0.55} TiO_3$ 又は $Li_{0.5} La_{0.5} TiO_3$;

- 好ましくは以下より選択するホウ酸化リチウム: $Li_3 (Sc_{2-x} M_x) (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$ 又は Y 及び $0 < x < 1$; $Li_{1+x} M_x (Sc)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $M = Al, Y, Ga$ 若しくはその 3 つの化合物の混合物及び $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_{1+x} M_x (Ga_{1-y} Sc_y)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_{1+x} M_x (Ga)_{2-x} (BO_3)_3$ 、ここで $0 < x < 0.8$; $0 < y < 1$; $Li_3 BO_3, Li_3 BO_3 - Li_2 SO_4, Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4, Li_3 BO_3 - Li_2 SiO_4 - Li_2 SO_4$;

$0.8; 0 < y < 1$ 及び $M = Al$ 又は Y ; $Li_{1+x}M_x(Ga)_{2-x}(BO_3)_3$ 、ここで $M = Al$, Y 又はその 2 つの化合物の混合物、及び $0 < x < 0.8; 0 < y < 1$; Li_3BO_3 , $Li_3BO_3 - Li_2SO_4$, $Li_3BO_3 - Li_2SiO_4$, $Li_3BO_3 - Li_2SiO_4 - Li_2SO_4$;

- 好ましくは以下より選択する酸窒化物: $Li_3PO_4 - xN_{2x/3}$, $Li_4SiO_4 - xN_{2x/3}$, $Li_4GeO_4 - xN_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 4$ 又は $Li_3BO_3 - xN_{2x/3}$ 、ここで $0 < x < 3$; リチウム、リン、又は酸窒化ホウ素をもとにした材料 ($LiPON$ 及び $LiBON$ と呼ばれる) はまたリン酸リチウムに、ケイ素、硫黄、ジルコニウム、アルミニウム、又はアルミニウム、ホウ素、硫黄及び / 若しくはケイ素の組み合わせ、並びにホウ素を含むことができる;

- 好ましくは以下より選択するケイ酸塩: $Li_2Si_2O_5$, Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_6$, $LiAlSiO_4$, Li_4SiO_4 , $LiAlSi_2O_6$ 。

【0079】

好ましくは、固体電解質層は、電気絶縁性の電解質材料のナノ粒子の電気泳動堆積によって製造する。得られる層は局所的な欠損 (欠陥) の無い完全な被覆をもたらす。電流堆積密度 (the current deposition densities) は、より絶縁性の低い領域、特に、欠損 (欠陥) が存在し得る領域に集中する。

【0080】

電解質層に欠損 (欠陥) が無いことにより、クリープ短絡の出現、過度の自己放電、又は電池セルの破損さえもが防止される。

【0081】

本発明による方法によって得られる電池の性能は、部分的には電解質材料の結晶構造によるものである。良好な電池性能を得るためには、アモルファスガラス又はナノ結晶構造の電解質を得ることが好ましい。従って、堆積後の電解質材料の粒径の成長を防止し、境界面での反応を防止するために、電池の組立は高温、すなわち 300°C を超える温度で実施してはならない。

【0082】

本発明によれば、電解質材料層の堆積の後、以下の層上において、イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の層を製造する:

- 固体電解質材料層で被覆されたアノード材料層上において、及び / 又は固体電解質材料層で被覆された若しくは被覆されていないカソード材料層上において;

- 又は、固体電解質材料層で被覆されたカソード材料層上において、及び / 又は固体電解質材料層で被覆された若しくは被覆されていないアノード材料層上において。

【0083】

好ましくは、架橋ポリマー材料は、以下に記載のカチオン性原子団を有するあらゆるタイプのポリマーから選択する。より具体的には、架橋ポリマー材料は、ポリメチルメタクリレート、ポリアミン、ポリイミド又はポリシロキサンから選択する。好ましくは、ポリマー材料のイオン性原子団は、以下のカチオンから選択する: イミダゾリウム、ピラゾリウム、テトラゾリウム、ピリジニウム、 n -プロピル- n -メチルピロリジニウム (PYR_{13} と呼ばれる) 若しくは n -ブチル- n -メチルピロリジニウム (PYR_{14} と呼ばれる) などのピロリジニウム、アンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウム; 及び / 又は以下のアニオンから選択する: ビス (トリフルオロメタン) スルホンイミド、ビス (フルオロスルホニル) イミド、若しくは n - (ノナフルオロブタンスルホニル) - n - (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (化学式は $C_5F_{12}NO_4S_2$ 、 IM_{14} と呼ばれる)。そのようなアニオンを使用することにより、空気及び水分への暴露に対する耐性の良好な特性を維持することが可能になり、それによって工業的实施が単純化され、電池の寿命の面で良好な性能を保証できるようになる。更に、イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の層は、短絡及び溶媒の発火の危険から電池を保護することによって、電池の安全性及び寿命を保証することを可能にする。実際、これらのポリマー材料は全固体であり、液体電解質又は溶媒に溶解した電解質を含まない。更に、これらの架橋ポリ

10

20

30

40

50

マー材料は、有機溶媒の蒸発又は発火の危険が無いので、高温に耐性がある。

【0084】

本発明による方法の一実施形態では、イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料は、ディップコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、ドクターブレード、エレクトロスプレー又は電気泳動法によって直接堆積させる。このために、ポリマー材料を最初に適切な溶媒に溶解し、アノード、カソード及び/又は電解質層上に溶解したポリマー材料を堆積させ、次いで溶媒を除去する前にポリマー材料層を乾燥させる。

【0085】

好ましくは、架橋ポリマー材料の堆積は、最終的な電池の短絡を引き起こす可能性がある層の欠陥を制限するために、電気泳動法によって行う。電気泳動法による堆積は、高密度でコンパクトな層を得ることを可能にする。更に、電気泳動堆積は、乾燥抽出物が少ないインク又は流体によって製造される層とは異なり、乾燥後の層のひび割れの危険性の抑制を可能にする。そのような層は、堆積物が大量の溶媒を含み、乾燥後に亀裂が生じるため、電池の動作に障害が生じる。

【0086】

本発明による方法の他の実施形態では、1つ以上の重合可能な原子団を有するモノマー及び/又はオリゴマー及び/又はプレポリマーを堆積させる。好ましくは、1つ以上の反応性原子団を含むプレポリマーを堆積させ、イオン性原子団のグラフトを可能にする。重合は、アノード、カソード又は電解質層上に直接、熱的及び/又は光化学的に行う。典型的には、重合は、例えばベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド又はアゾイソプロピロニトリルから選択される熱反応開始剤 (a thermal initiator)、及び/又は、例えばベンゾイン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン又は2,2-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンから選択される光化学反応開始剤 (a photochemical initiator) の存在化で行う。

【0087】

イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の堆積は、電解質のイオン伝導度をかなり増加させることを可能にする。更に、これらの材料は、比較的不燃性であり、高温に耐性があり、蒸気圧が無視できるほど小さい。従って、イオン性原子団を有する架橋ポリマー層は、前記電池の組み立て工程の間に熱処理及び/又は極端な機械的圧縮を用いることなく、薄層三次元電池を製造することを可能にする。

【0088】

実際、イオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の少なくとも1つの層の製造は、低温、すなわち300を超えない温度、好ましくは200、更により好ましくは150の温度で電極を組み立てることを可能にする。好ましくは、イオン性液体、PYR 13、PYR 14及び/又はリチウム塩を、イオン性原子団を有する前記架橋ポリマーに溶解してもよい。イオン性液体、PYR 13、PYR 14及び/又はリチウム塩の添加は、電気化学的性能のために有益であり、この添加によって、伝導性が改善されることが可能となるだけでなく、ポリマーフィルムの剛性を低下させることも可能にする。この添加がなければ、ポリマーフィルムは非常に壊れやすいままとなる。

【0089】

本発明の方法の特定の実施形態によれば、電極(アノード及びカソード)は、製造される電池の寸法の切れ目を生成するために、切断パターンに従って「打ち抜く」。電極の打ち抜きは電解質層の堆積工程c)の後、又はイオン性原子団を有する架橋ポリマー材料の堆積工程d)の後に行う。これらのパターンは、隣接する(例えばU字形の)3つの切れ目を含み、これによって電池の寸法が決まる。構成物の封入に必要な物質が通過できることを確実にするために、非切断部に第2の切れ目(スロット)(slot)を形成してもよい。次に、複数の基本セルのスタックを形成するために、アノード電極とカソード電極とが交互に積み重ねる。アノード及びカソードの切断パターンは、「ヘッドトゥテール(head-to-tail)」構成で配置する。

【0090】

本発明による方法の他の特定の実施形態では、電解質層の堆積工程 c) の前に電極を切断し、電極の縁を電解質フィルムによって覆い、それ故電極が大気との接触から保護され、電池の寿命を向上させることができる。他の代替の実施形態では、アノード及びカソード層の堆積工程 a) 及び工程 b) の前に基板上に切れ目を生成し、電極の縁を電解質フィルムによって覆うことが可能になる。この特定の実施形態は、電解質材料のナノ粒子の層を堆積させる前に電極の縁を覆い、それにより、特に電解質層が水分に対して安定な材料からなる場合に、封入フィルムを電極の周りに容易に生成させることができる、という利点を有する。電極の側端部を覆うことによってまた、セルの短絡の危険性を低減することも可能になる。

【 0 0 9 1 】

最後に、本発明による方法の本質的な工程は、全固体薄層電池を得るために、上記で得られたスタックの熱処理及び / 又は機械的圧縮を含む。熱処理は、50 ~ 300、好ましくは100 ~ 200 の温度で行う。好ましくは、熱処理の温度は200を超えない。好ましくは、組み立てられる層の機械的圧縮は、10 ~ 100 MPa、好ましくは20 ~ 50 MPa の圧力で行う。

【 0 0 9 2 】

特定の実施形態では、電池セルを大気から確実に保護するために、上記のスタック工程の後、そして端子を追加する前、薄い封入層を堆積させることによって、前記スタックを封入することが好ましい。封入層は、バリア層としての機能を果たすために、化学的に安定で、高温に耐性があり、大気に対して不透過でなければならない。好ましくは、前記薄い封入層は、例えば、酸化物、窒化物、リン酸塩、酸窒化物又はシロキサン形態であり得るポリマー、セラミック、ガラス又はガラスセラミックからなる。更に好ましくは、この封入層は、エポキシ樹脂又はシリコン樹脂で被覆する。

【 0 0 9 3 】

封入層は、好ましくは化学蒸着 (C V D) によって堆積させることができ、これにより接触可能な全てのスタック表面の被覆が可能となる。従って、封入は、スタック上に直接的に実施することができ、浸透可能な空洞 (空孔) (*the available cavities*) のすべてを被覆することができる。好ましくは、電池セルの外部環境からの保護を高めるために、第2封入層を上記の第1封入層上に堆積させることができる。典型的には、前記第2層の堆積は、シリコン含浸によって行うことができる。そのような材料は、それが高温に耐えるという事実に基づいて選択し、従って、封入材料のガラス転移を起こすこと無く電子カード (基盤) (*electronic cards*) 上で溶接して電池を容易に組み立てることができる。

【 0 0 9 4 】

好ましくは、電池の封入は、前記スタックの6面のうちの4面に対して行う。封入層はスタックの外面を取り囲む。それによる外気からの保護がされていない残りの部分は、端子によって得られる層により確実に保護される。

【 0 0 9 5 】

好ましくは、カソード及びアノード接続は横方向にオフセットされている。これによって、これらの端部での短絡の発生を防止するために、封入層が誘電性の層として作用することが可能となる。

【 0 0 9 6 】

一度スタックを作製し、スタックを封入する場合には封入工程後に、カソード又はアノード集電体のそれぞれ露出した (封入層で被覆されていない) 部分に端子 (電気的接点) を追加する。これらの接触領域は、電流を集めるためにスタックにおいて反対側に位置させてもよいが、隣接する側面にも位置させてもよい。

【 0 0 9 7 】

端子を製造するために、前記スタックは、任意で被覆され、電池の接続部 (+) 及び (-) の切断面各々を露出させ、単一の電池部品を得ることが可能となるような切断面で切断する。次に、接続部は、当業者に知られているプラズマ堆積技術によって、並びに / 又

10

20

30

40

50

は（銀で満たされた）導電性エポキシ樹脂及び／若しくは溶融スズ浴に浸漬することによって、金属化させることができる。端子は、各端部に交互に正及び負の電気接続を確立することを可能にする。これらの端子は、異なる電池要素の間で並列に電氣的接続を生成することを可能にする。このため、一端には（＋）接続のみが出現し、他端では（－）接続が可能になる。

【0098】

この電池は全固体であり、アノード材料としてリチウムインサージョン材料を使用するので、再充電工程中の金属リチウムデンドライトが形成する危険性は無く、リチウムアノードのインサージョン容量は制限される。

【0099】

更に、本発明による電池の良好なサイクル性能を保証するために、カソードの表面容量がアノードの表面容量以上である電池設計が好ましい。

【0100】

電池を形成する層が全固体であるので、アノードが完全に充電されているとき、リチウムデンドライトの形成の危険性はもはや無い。従って、そのような電池設計によって、過剰な電池セルの作製を回避できる。

【0101】

更に、アノードの表面容量以上のカソード表面容量を有するそのような電池の製造は、サイクル数として表される寿命の観点で、性能を向上させることを可能にする。実際、電極が高密度で全固体であるため、粒子間の電氣的接触が失われる危険性は無い。更に、電解質又は電極の空孔に金属リチウムが沈殿する危険性も無くなり、最終的にはカソード材料の結晶構造が劣化する虞も無くなる。

【実施例】

【0102】

アノード材料の懸濁液は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を粉砕し、そして数 ppm のクエン酸を含む 10 g / l の無水エタノール中に分散させることにより得た。

【0103】

カソード材料の懸濁液は、 LiMn_2O_4 を粉砕し、そして 25 g / l の無水エタノール中に分散させることにより得た。次いで、カソード懸濁液はアセトン中で 5 g / l の濃度に希釈した。

【0104】

セラミック電解質材料の懸濁液は、 $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ の粉末を粉砕し、そして 5 g / l の無水エタノール中に分散させることにより得た。

【0105】

これらの懸濁液の全てについて、上記の粉砕は、100 nm 未満の粒子サイズを有する安定な懸濁液を得るために行った。

【0106】

アノードは、上記の予め調製された懸濁液中に含まれる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ナノ粒子の電気泳動堆積によって調製した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の薄いフィルム（約 1 μm ）を基板の 2 つの面上に堆積させた。そして、これらの負極を 600 °C で熱処理した。

【0107】

カソードは、 LiMn_2O_4 懸濁液からの電気泳動堆積によって同じ方法で調製した。 LiMn_2O_4 の薄いフィルム（約 1 μm ）を基板の 2 つの面上に堆積させた。そして、それらの正極を 600 °C で処理した。

【0108】

熱処理後、電気泳動堆積により、アノードとカソードとをセラミック電解質層 $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ で被覆した。上記の LASP の厚さは各電極上で約 500 nm であった。そしてこれらの電解質フィルムを熱処理により乾燥させた。

【0109】

電池セルの集合体を製造するために使用されたポリマー配合物は、イオン液体 1 - ブチ

10

20

30

40

50

ル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート[B M I m][B F 4] (質量比約 3 : 7) とリチウム塩 (リチウムビス (トリフルオロメタンスルフォニル) イミド又は L i T F S I) とを含んだポリエチレングリコールモノメチルアクリレートで構成されていた。光開始剤 (約 1 質量%)、この場合は 2, 2' - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン (I r g a c u r e T M 6 5 1、C i b a - G e i g y)、を添加した。架橋構造は、アルゴン雰囲気中、周囲温度で 3 6 6 n m の紫外光を 1 0 分間照射することにより得た。

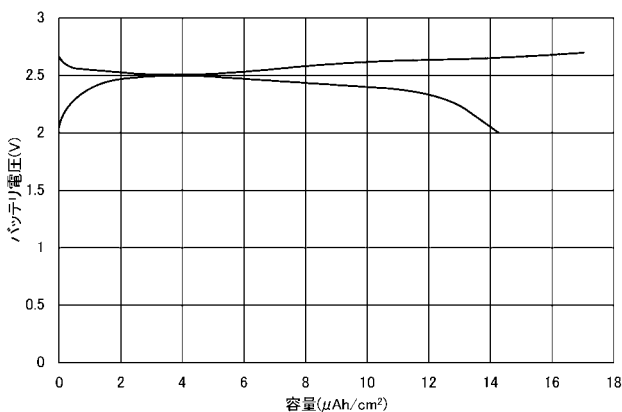
【 0 1 1 0 】

固体電解質フィルムで被覆された電極は、次いで、ディップコーティング (浸漬後乾燥) によって、イオン性液体ポリマーの微細層 (a f i n e l a y e r) で被覆した。次いで、多層スタックを得るために、アノード及びカソードのスタックを製造した。その集合体は、製造のために、1 0 0 で 1 5 分間加圧状態に保った。

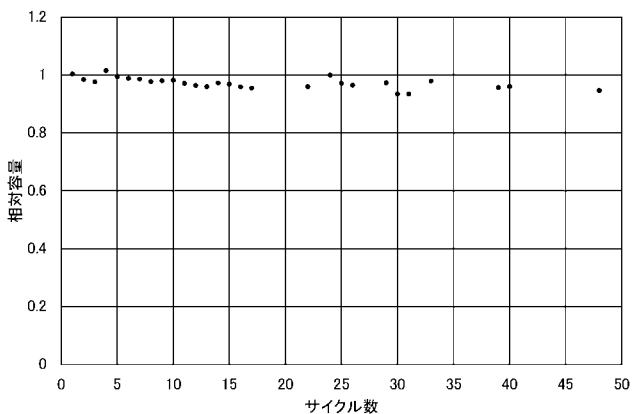
【 0 1 1 1 】

このようにして得た電池を、2 ~ 2.7 V で循環させた。図 1 及び図 2 は、得られた充放電曲線を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/0525 H01M10/056 H01M10/0585
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/015061 A1 (KLAASSEN JODY J [US]) 18 January 2007 (2007-01-18)	20
Y	paragraph [0013] - paragraph [0014] paragraph [0042] paragraph [0046] - paragraph [0049] paragraph [0053] paragraph [0093] - paragraph [0094] paragraph [0103] paragraph [0109]	1-19, 21-27
Y	----- JP 2008 171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 July 2008 (2008-07-24) paragraph [0001] - paragraph [0002] paragraph [0007] paragraph [0010] - paragraph [0011] paragraph [0014] - paragraph [0021] ----- -/-	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2015

Date of mailing of the international search report

02/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051819

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	W0 2013/064779 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 10 May 2013 (2013-05-10) page 7, line 16 - page 9, line 18 page 21, line 10 - page 22, line 30 page 31, line 27 - line 31 figures 9-11 -----	1-27
Y	FR 2 893 623 A1 (INST NAT POLYTECH GRENOBLE [FR]; ERAS LABO [FR]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 25 May 2007 (2007-05-25) page 2, line 10 - line 12 page 5, line 1 - page 6, line 16 page 9, line 10 - line 19 page 10, line 5 - line 17 page 21, line 1 - line 16 -----	1-15,20, 26,27
A	FR 2 880 198 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 30 June 2006 (2006-06-30) page 4, line 4 - line 11 page 5, line 21 - page 6, line 24 page 10, line 1 - line 11 -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007015061 A1	18-01-2007	US 2007015061 A1 US 2010316913 A1 US 2011200868 A1 US 2013071729 A1	18-01-2007 16-12-2010 18-08-2011 21-03-2013
JP 2008171588 A	24-07-2008	JP 5093449 B2 JP 2008171588 A	12-12-2012 24-07-2008
WO 2013064779 A1	10-05-2013	CN 103947015 A EP 2774196 A1 EP 2823524 A1 FR 2982082 A1 JP 2014534592 A KR 20140096332 A US 2014308576 A1 WO 2013064779 A1 WO 2013064781 A1	23-07-2014 10-09-2014 14-01-2015 03-05-2013 18-12-2014 05-08-2014 16-10-2014 10-05-2013 10-05-2013
FR 2893623 A1	25-05-2007	CA 2630422 A1 CN 101365741 A EP 1966288 A1 FR 2893623 A1 JP 2009516761 A KR 20080094888 A US 2008290022 A1 WO 2007060321 A1	31-05-2007 11-02-2009 10-09-2008 25-05-2007 23-04-2009 27-10-2008 27-11-2008 31-05-2007
FR 2880198 A1	30-06-2006	EP 1854163 A1 FR 2880198 A1 JP 2008525954 A JP 2013168372 A US 2008044732 A1 WO 2006070158 A1	14-11-2007 30-06-2006 17-07-2008 29-08-2013 21-02-2008 06-07-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051819

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M10/0525 H01M10/056 H01M10/0585 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/015061 A1 (KLAASSEN JODY J [US]) 18 janvier 2007 (2007-01-18)	20
Y	alinéa [0013] - alinéa [0014] alinéa [0042] alinéa [0046] - alinéa [0049] alinéa [0053] alinéa [0093] - alinéa [0094] alinéa [0103] alinéa [0109]	1-19, 21-27
Y	----- JP 2008 171588 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 24 juillet 2008 (2008-07-24) alinéa [0001] - alinéa [0002] alinéa [0007] alinéa [0010] - alinéa [0011] alinéa [0014] - alinéa [0021] ----- -/-	1-27
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
25 septembre 2015		02/10/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gamez, Agnès

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051819

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	W0 2013/064779 A1 (GABEN FABIEN [FR]) 10 mai 2013 (2013-05-10) page 7, ligne 16 - page 9, ligne 18 page 21, ligne 10 - page 22, ligne 30 page 31, ligne 27 - ligne 31 figures 9-11 -----	1-27
Y	FR 2 893 623 A1 (INST NAT POLYTECH GRENOBLE [FR]; ERAS LABO [FR]; CENTRE NAT RECH SCIEN) 25 mai 2007 (2007-05-25) page 2, ligne 10 - ligne 12 page 5, ligne 1 - page 6, ligne 16 page 9, ligne 10 - ligne 19 page 10, ligne 5 - ligne 17 page 21, ligne 1 - ligne 16 -----	1-15,20, 26,27
A	FR 2 880 198 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 30 juin 2006 (2006-06-30) page 4, ligne 4 - ligne 11 page 5, ligne 21 - page 6, ligne 24 page 10, ligne 1 - ligne 11 -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051819

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007015061	A1	18-01-2007	US 2007015061 A1	18-01-2007
			US 2010316913 A1	16-12-2010
			US 2011200868 A1	18-08-2011
			US 2013071729 A1	21-03-2013

JP 2008171588	A	24-07-2008	JP 5093449 B2	12-12-2012
			JP 2008171588 A	24-07-2008

WO 2013064779	A1	10-05-2013	CN 103947015 A	23-07-2014
			EP 2774196 A1	10-09-2014
			EP 2823524 A1	14-01-2015
			FR 2982082 A1	03-05-2013
			JP 2014534592 A	18-12-2014
			KR 20140096332 A	05-08-2014
			US 2014308576 A1	16-10-2014
			WO 2013064779 A1	10-05-2013
			WO 2013064781 A1	10-05-2013

FR 2893623	A1	25-05-2007	CA 2630422 A1	31-05-2007
			CN 101365741 A	11-02-2009
			EP 1966288 A1	10-09-2008
			FR 2893623 A1	25-05-2007
			JP 2009516761 A	23-04-2009
			KR 20080094888 A	27-10-2008
			US 2008290022 A1	27-11-2008
			WO 2007060321 A1	31-05-2007

FR 2880198	A1	30-06-2006	EP 1854163 A1	14-11-2007
			FR 2880198 A1	30-06-2006
			JP 2008525954 A	17-07-2008
			JP 2013168372 A	29-08-2013
			US 2008044732 A1	21-02-2008
			WO 2006070158 A1	06-07-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 M 2/02 (2006.01)	H 0 1 M	2/02		K		
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62		Z		
C 0 4 B 35/16 (2006.01)	C 0 4 B	35/16				
C 0 4 B 35/486 (2006.01)	C 0 4 B	35/486				

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム (参考) 5H029 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL03 AM12 AM16
 BJ04 BJ12 CJ02 CJ03 CJ22 CJ24 DJ02 DJ05 DJ08 DJ09
 EJ01 EJ04 EJ06 EJ08 EJ12 HJ02 HJ04 HJ05 HJ12 HJ14
 HJ15 HJ19
 5H043 AA19 BA19 CA08 CA13 DA08 DA11 DA15 HA23D JA13D KA01D
 KA07D KA29D LA21D
 5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB01
 CB02 CB03 DA04 DA06 DA07 DA08 DA09 DA13 DA20 EA01
 EA09 EA12 EA14 EA23 FA02 GA02 GA03 GA22 GA24 HA02
 HA04 HA12 HA14 HA15 HA19