

(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2017-27770

(P2017-27770A)

(43) 公開日 平成29年2月2日(2017.2.2)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 10/0585 (2010.01)

H O 1 M 10/0585

5 H O 2 9

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-144879 (P2015-144879)

(22) 出願日 平成27年7月22日 (2015.7.22)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100123593

弁理士 関根 宣夫

(74) 代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

最終頁に続く

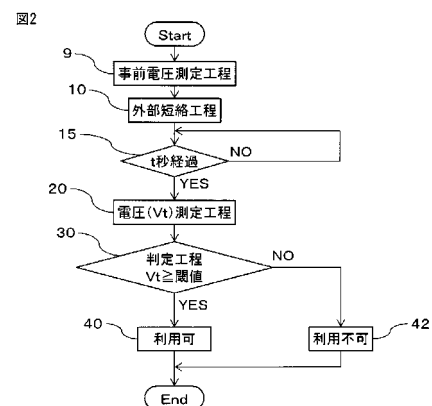
(54) 【発明の名称】 全固体二次電池の検査方法、及びその検査方法を利用した全固体二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】全固体二次電池形成前に構成単位セルの微短絡の有無を検査する方法、及びこの方法を製造工程において行うことで生産効率を向上させた全固体二次電池の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の全固体二次電池の構成単位セルの検査方法は、全固体二次電池の構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する事前電圧測定工程(9)と構成単位セルの正極と負極を外部短絡させる外部短絡工程(10)と、外部短絡工程終了後から一定時間経過後(15)に構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する電圧測定工程(20)と、電圧測定工程により測定された開回路電圧が閾値未満である場合には構成単位セルが利用不可(42)であると判定する判定工程(30)とを有する。また、本発明の全固体二次電池の製造方法は、前記1の判定方法により利用不可であると判定された構成単位セルを除いて複数の構成単位セルを積層することを含む。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

全固体二次電池の構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する事前電圧測定工程と、

前記構成単位セルの正極と負極を外部短絡させる外部短絡工程と、

前記外部短絡工程終了後から一定時間経過後に前記構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する電圧測定工程と

前記電圧測定工程により測定された前記開回路電圧が前記閾値未満である場合には、前記構成単位セルが利用不可であると判定する判定工程と

を有する、全固体二次電池の構成単位セルの検査方法。

10

【請求項 2】

前記全固体二次電池の電解質が硫化物固体電解質である、請求項 1 又は請求項 2 に記載される全固体二次電池の構成単位セルの検査方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載される検査方法により利用不可であると判定された前記構成単位セルを除いて複数の前記構成単位セルを積層することを含む全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、全固体二次電池の検査方法、及びその検査方法を利用した全固体二次電池の製造方法に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウムイオン電池が注目を浴びている。その中でも、電解液を固体電解質に置換した全固体二次電池が特に注目を浴びている。これは、全固体二次電池が電解液を用いる二次電池と異なり電解液を用いないことから、過充電に起因する電解液の分解等を生じることがないこと、並びに高いサイクル耐久性及びエネルギー密度を有していることを理由とする。

【0003】

ところで、二次電池を充電して放置した場合、起電力が低下することが知られている。この原因の一つとして、電池内部に形成された微短絡等による自己放電が挙げられる。電池効率の観点から、自己放電量は小さいことが好ましい。そのため、製造された電池に対して自己放電量を測定し、製品に適合しない電池を取り除くことで、製品全体の品質を維持する製造方法が知られている。

30

【0004】

電池の自己放電量を検査する方法の具体例として特許文献 1 の方法が挙げられる。また、電池の自己放電量を検査する方法を含む電池の製造方法の具体例として特許文献 2 の方法が挙げられる。なお、特許文献 1 及び 2 の方法は、いずれも電解液を用いた電池に関するものである。

【0005】

具体的には特許文献 1 では、電解液を用いた二次個体電池について、電池を充電した後に電池の開回路電圧を測定し、測定された開回路電圧を維持するように、電池に対して定電圧充電を行い、この定電圧充電の際に開回路電圧を維持するために必要な電流量から自己放電量を算出している。

40

【0006】

また、特許文献 2 では、電解液を用いた二次個体電池について、組立が完了してから製品を出荷する前に初期充電を行った後、自己放電検査を行っている。そして、検査した電池について微短絡が検出された場合には、微短絡を除去するために再充放電を行っている。

。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2014-222603号公報

【特許文献2】特開2014-022217号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1の検査方法及び特許文献2の製造方法は、両文献が想定している電解液を用いた二次電池に対して適用した場合には有効である。しかしながら、構成単位セルが多積層化されている全固体二次電池に対して適用した場合には不都合が生じる。

10

【0009】

具体的には、特許文献1の方法は、電池完成後に初期充電を行った後に自己放電量を測定することで、電池内部の微短絡の有無を判定するという方法である。この方法は、電池が完成した後で初めて電池内部の微短絡の有無を検査することができる。多積層化されたりリチウムイオン二次電池に対して特許文献1の方法を使用すると、多積層化されている構成単位セルのうち一部の構成単位セルに微短絡がある場合、電池完成後の自己放電検査によって電池内部に微短絡があると判断される。そのため、特許文献1の方法を全固体二次電池に使用する場合、多積層化されている構成単位セルのうち微短絡のないものが電池の製造において無駄になってしまい、生産効率が悪い。そのため、電池完成前に、各構成単位セルの微短絡の有無を判断し、微短絡があるセルを製造工程から取り除く方法があれば、生産効率を向上させることができる。

20

【0010】

また、特許文献2の製造方法では、電池完成後に、電池内部の微短絡の有無を検査し、微短絡があると判定された電池については、微短絡を除去するための再充放電を行うという方法を行っている。この方法は、電池内部に析出したリチウム等の電導性結晶を原因とする微短絡について、再充放電によってリチウム等の電導性結晶を除去することを原理とする。全固体二次電池の微短絡は固体電解質層の欠落等によるものであり、電解液を用いた電池とは微短絡の原因が異なるので、再充放電によって微短絡を除去することが困難である。したがって、特許文献2の製造方法は、全固体二次電池に使用できない。

【0011】

30

したがって、本発明は、全固体二次電池形成前に構成単位セルの微短絡の有無を検査する方法、及びこの方法を製造工程において行うことで生産効率を向上させた全固体二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、以下の手段によって上記課題を解決できることを見出した。

【0013】

1. 全固体二次電池の構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する事前電圧測定工程と、構成単位セルの正極と負極を外部短絡させる外部短絡工程と、外部短絡工程終了後から一定時間経過後に構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する電圧測定工程と、電圧測定工程により測定された開回路電圧が閾値未満である場合には、前記構成単位セルが利用不可であると判定する判定工程とを有する、全固体二次電池の構成単位セルの検査方法。

40

2. 前記1の判定方法により利用不可であると判定された構成単位セルを除いて複数の構成単位セルを積層することを含む、全固体二次電池の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、全固体二次電池形成前に構成単位セルの微短絡の有無を検査する方法、及びこの方法を製造工程において行うことで生産効率を向上させた全固体二次電池の製造方法を提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の検査方法の対象となる全固体二次電池の構成単位セルの一例を図示したものである。

【図2】図2は、本発明の検査方法の一実施形態のフローを図示したものである。

【図3】図3は、本発明の検査方法の判定工程の原理を図示したものである。

【図4】図4は、従来の二次個体電池の製造工程の一例のフローを図示したものである。

【図5】図5は、本発明の製造方法の一実施形態のフローを図示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

10

以下、本発明の実施の形態について詳述する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるのではなく、本発明の要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

【0017】

1. 検査方法

【0018】

(1) 本発明の検査方法

本発明の検査方法は、全固体二次電池の構成単位セルの正極と負極を外部短絡させる外部短絡工程と、外部短絡工程終了後から一定時間経過後に構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧を測定する電圧測定工程と、電圧測定工程により測定された開回路電圧が閾値未満である場合には構成単位セルが利用不可であると判定する判定工程とを有する、全固体二次電池の構成単位セルの検査方法である。

20

【0019】

本発明の検査方法は、例えば、以下のように行うことができる。まず、構成単位セル製造工程によって構成単位セルを製造する。その後、図2で示すように、本件発明の検査方法として、構成単位セルの正極と負極の間の外部短絡前の開回路電圧(V)を測定する事前電圧測定工程(20)を行い、その後、構成単位セルの正極と負極を外部短絡させる外部短絡工程(10)を行い、外部短絡工程終了後から一定時間経過後(t 秒後)に、構成単位セルの正極と負極の間の開回路電圧(V_t)を測定する電圧測定工程(20)を行う。その後、判定工程(30)において電圧測定工程により測定された開回路電圧(V_t)が閾値未満であるかを判定する。開回路電圧(V_t)が閾値未満である構成単位セルは利用不可(42)として除外される。開回路電圧(V_t)が閾値以上である構成単位セルは、利用可(40)として後の工程において多積層化されて全固体二次電池となる。

30

【0020】

原理によって限定されるものではないが、本発明の作用原理は以下のとおりであると考ええる。

【0021】

全固体二次電池の構成単位セルは、正極及び負極のそれぞれの素材が元から有する自然電位によって、構成単位セルの正極負極間に一定の電圧(電位差)を有している。この構成単位セルの正極負極間を外部短絡させることで、この電圧を一時的に0Vにすることができる。この電圧は、外部短絡を終了させた後で一定時間が経過することで元の値に復帰する。しかし、構成単位セル内部に微短絡があると、この部分を通して電子が負極から正極に移動するため、微短絡がない場合よりも復帰に時間がかかる。そして、構成単位セル内部の微短絡の程度が大きいほど、移動する電子がより多くなるため、より復帰に時間がかかる。

40

【0022】

そのため、構成単位セルの正極負極間を一度外部短絡させた後、一定時間後の電圧の復帰状態を見れば、微短絡の有無及び程度を知ることができる。

【0023】

< 事前電圧測定工程 >

事前電圧測定工程は、構成単位セルの正極負極間の開回路電圧(V)を測定する工程で

50

ある。電圧測定方法は、構成単位セルの正極負極間の開回路電圧を測定できる方法であれば特に限定されない。例えば、図 1 に図示されるような構造の構成単位セルに対して行う場合であれば、正極集電体、及び負極集電体に電圧計を接続して測定することができる。事前電圧測定工程により測定された開回路電圧に基づいて、判定工程において使用する閾値を決定することができる。

【 0 0 2 4 】

< 外部短絡工程 >

外部短絡工程は、構成単位セルの正極負極間を外部短絡させる工程である。外部短絡の方法は特に限定されない。例えば、図 1 に図示されるような構造の構成単位セルの場合であれば、正極集電体と負極集電体に導体を接触させることで外部短絡させることができる。外部短絡させる時間は特に限定されないが、検査効率の観点から、短いほうが好ましい。なお、外部短絡によって正極負極間の電圧を 0 V にした後に、導体の正極集電体及び負極集電体への接触を終了させることは言うまでもない。

10

【 0 0 2 5 】

< 電圧測定工程 >

電圧測定工程は、外部短絡工程終了後から一定時間経過後（ t 秒後）の構成単位セルの正極負極間の開回路電圧（ V_t ）を測定する工程である。電圧測定方法は、構成単位セルの正極負極間の開回路電圧を測定できる方法であれば特に限定されない。例えば、事前電圧測定工程における方法と同様にして行うことができる。なお、一定時間経過後（ t 秒後）の開回路電圧（ V_t ）が測定されていればよく、開回路電圧の測定は外部短絡終了直後から連続的に測定していてもよい。

20

【 0 0 2 6 】

< 判定工程 >

判定工程は、電圧測定工程において測定された開回路電圧（ V_t ）が閾値未満であるかを判別する工程である。閾値は構成単位セルの微短絡の有無及び程度が、製造目的とする全固体二次電池の製造に適しているかを判定するための値であり、製造目的である全固体二次電池の性能に合わせてあらかじめ決めておくことができる。

【 0 0 2 7 】

電圧測定工程において測定された開回路電圧（ V_t ）が閾値未満である時には、構成単位セルは微短絡があると判定され、製造したい全固体二次電池に適合する性能を有しておらず、その製造に利用不可であると判断される。なお、この判定工程において利用不可と判定された構成単位セルは、製造目的である全固体二次電池に使用される構成単位セルとしての性能を満たさないと判定されるにすぎず、他の全固体二次電池の製造に用いてもよい。

30

【 0 0 2 8 】

閾値の定め方は、微短絡の有無を判別できる定め方であれば特に限定されない。例えば、以下のようにして定めることができる。

【 0 0 2 9 】

図 3 に示すように、まず、外部短絡前の構成単位セルの正極負極間の開回路電圧を測定する。その後、構成単位セルの正極負極間の外部短絡（61）を行い、外部短絡による電圧の降下（62）によって、構成単位セルの正極負極間の電圧を 0 V にする。外部短絡の終了後、開回路電圧は、図 2 のような復帰カーブ（63）を描いて元の電圧に復帰する。これを複数の構成単位セルについて繰り返して、複数の構成単位セルについて一定時間経過後の正極負極間の開回路電圧（ V_t ）の値を得る。

40

【 0 0 3 0 】

その後、各構成単位セルを単電池として完成させたうえで初期充電後の自己放電検査を行い、この自己放電検査による結果において微短絡があると判定された単電池を構成する構成単位セルの開回路電圧の値（64）と、微短絡があると判定されなかった単電池単電池を構成する構成単位セルの開回路電圧の値（65）を区別できる判定基準値を設け、これを閾値（66）と定めることができる。同一規格により作製された構成単位セルであって

50

も、自然電位は構成単位セルごとに微小な差があるため、閾値は、外部短絡前の開路電圧に応じて異なる値を定めることができる。例えば、閾値は、外部短絡前の開路電圧の何割として定めることができる。

【0031】

なお、構成単位セルに内部短絡(67)がある場合、外部短絡工程前から開回路電圧は0Vであり、一定時間経過後も0Vのままである。

【0032】

この例において、正極負極間の開回路電圧の値は上述の電圧測定工程において用いるものと同様の方法で測定できる。また、自己放電検査は、公知の自己放電検査により行うことができる。

【0033】

(2) 検査の対象となる全固体二次電池

本発明の検査方法の対象となる全固体二次電池の構成単位セルの構造について説明する。この構成単位セルは、正極活物質層、固体電解質層、及び負極電解質層をこの順で有しており、さらに、正極集電体、及び/又は負極集電体を有していてもよい。

【0034】

構成単位セルの構成例としては、正極集電体(1)、正極活物質層(2)、固体電解質層(3)、負極電解質層(4)、及び負極集電体(5)をこの順で有しているものが挙げられる(図1)。

【0035】

< 正極活物質層 >

正極活物質層は、正極活物質、固体電解質、及び結着用バインダーを有しており、さらに、導電助剤を有していてもよい。

【0036】

正極活物質としては、金属イオン、例えば、リチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に限定されず、公知の正極活物質を用いることができる。例えば、マンガン、コバルト、ニッケル及びチタンから選ばれる少なくとも1種の遷移金属及びリチウムを含む金属酸化物、例えば、コバルト酸リチウム(Li_xCoO_2)、ニッケル酸リチウム(Li_xNiO_2)、若しくはニッケルコバルトマンガン酸リチウム($\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0037】

固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質であれば特に限定されないが、硫化物固体電解質であってよい。硫化物固体電解質としては、例えば、 Li_2S と P_2S_5 を混合して作成したものが挙げられる。 Li_2S と P_2S_5 の混合比は、質量比で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ が50:50から100:0の間であることが好ましく、70:30であってよい。

【0038】

結着バインダーとしては、特に限定されないが、ポリマー樹脂、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、ポリアミドイミド(PAI)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、若しくはカルボキシメチルセルロース(CMC)等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。高温耐久性の観点から、結着バインダーとしては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル、若しくはカルボキシメチルセルロース等、又はこれらの組み合わせが好ましい。

【0039】

導電助剤としては、VGCf、アセチレンブラック、又はケッチェンブラック等の炭素材料の他、ニッケル・アルミニウム・SUS等の金属、又はこれらの組み合わせを上げることができる。

【0040】

10

20

30

40

50

正極活物質層の厚みは特に限定されないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0041】

< 固体電解質層 >

固体電解質層は、固体電解質及び結着バインダーを有する。固体電解質としては特に限定されず、電池に使用可能な公知の固体電解質を使用することができる。例えば、上記正極活物質層に用いる固体電解質を用いることができる。結着用バインダーとしては特に限定されないが、ブタジエンゴム (BR) を用いることができる。電解質層の厚さは、電解質の種類や電池の構成等によって大きく異なるものであるが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、 $800\mu\text{m}$ 以下、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $300\mu\text{m}$ 以下でよい。

10

【0042】

< 負極活物質層 >

負極活物質層は、負極活物質、固体電解質、及び結着用バインダーを有しており、さらに、導電助剤を有してよい。

【0043】

負極活物質としては、負極活物質としては、金属イオン、例えば、リチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に限定されないが、金属、例えば、Li、Sn、Si、若しくはIn等、LiとTi、Mg若しくはAlとの合金、若しくは炭素材料、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン若しくはグラファイト等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

20

【0044】

負極活物質層の導電助剤、バインダー、電解質としては、正極活物質層に関して挙げた材料を用いることができる。

【0045】

負極活物質層の厚みは特に限定されないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0046】

< 集電体 >

集電体としては、正極集電体又は負極集電体を挙げることができる。正極集電体又は負極集電体の原材料としては、特に限定されることなく、各種金属、例えば、SUS、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Co、若しくはZn等、又はこれらの合金を用いることができる。正極集電体の原材料としては、化学的安定性の観点から、SUS、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、及びZn等が好ましく、Alがより好ましい。負極集電体の原材料としては、化学的安定性の観点から、SUS、Cu、Ni、Fe、Ti、Co、Zn等が好ましく、Cuがより好ましい。

30

【0047】

2. 製造方法

(1) 本発明の全固体二次電池の製造方法

本発明の全固体二次電池の製造方法は、本発明の判定方法により利用不可であると判定された構成単位セルを除いて複数の構成単位セルを積層することを含む、全固体二次電池の製造方法である。

40

【0048】

(2) 製造方法の実施態様の例

< 従来方法及びその例 >

図4は、従来の全固体二次電池の製造方法の流れの一例を図示したものである。

【0049】

図4のとおり、従来の製造方法においては、構成単位セル製造工程(100)により構成単位セルを製造した後で、構成単位セルの正極負極間の開回路電圧測定(110)を行い、測定された開回路電圧が開回路電圧判定基準値(120)以上であるかを判定している。測定された開回路電圧が開回路電圧判定基準値(120)以上でない構成単位セルは

50

製造工程から除去される。この検査は、構成単位セルの正極及び負極のそれぞれの材料が元から有する電位差を測定することで、内部短絡の有無を判定している。この検査は、具体的には、構成単位セルの正極負極間の開回路電圧を電圧計等によって測定することで行われる。

【 0 0 5 0 】

その後、多積層化工程（ 1 3 0 ）において構成単位セルを多積層化して全固体二次電池を完成させる。全固体二次電池完成後に、多積層化工程において電池に短絡が生じていないか検査するために、開回路電圧測定（ 1 4 0 ）を行う。判定基準値未満である全固体二次電池は製造工程から除去される。この検査では、完成された全固体二次電池の正極負極間の開回路電圧を測定することで、電池に内部短絡があるか検査している。この検査は、多積層化工程において全固体二次電池を製造する際に、電池に内部短絡が生じた場合に備えて行われる。

10

【 0 0 5 1 】

さらに、全固体二次電池の微短絡の有無を検査するための自己放電検査（ 1 6 0 ）を行い、電圧降下判定基準値（ 1 7 0 ）未満である場合には出荷可能（ 1 8 0 ）と判断される。自己放電検査は、例えば、完成された電池を充電した後に一定時間放置し、自己放電量を測定することによって、微短絡の有無を測定することができる。自己放電検査の方法としては特に限定されず、公知の検査方法が用いられている。

【 0 0 5 2 】

< 本発明の実施態様の一つの方法 >

20

図 5 は本発明の実施態様の一つを図示したものである。

【 0 0 5 3 】

図 5 に図示される実施態様においては、まず、構成単位セル製造工程（ 3 0 0 ）による構成単位セル製造後に、本発明の検査方法（ 3 1 0 ）が行われる。この検査方法では、一定時間経過後（ t 秒後）の開回路電圧（ V_t ）が閾値未満であると判定された構成単位セルは利用不可として生産工程から除去される。その後、本発明の検査方法において閾値以上であると判定された構成単位セルを多積層化（ 3 3 0 ）して、全固体二次電池を完成させる。

【 0 0 5 4 】

全固体二次電池完成後に行われる開回路電圧検査（ 3 4 0 ）では、完成された全固体二次電池の正極負極間の開回路電圧を測定している。この検査では、完成された全固体二次電池に内部短絡があるかを検査している。開回路電圧検査の結果、開回路電圧判定基準値以上である全固体二次電池は、出荷可（ 3 6 0 ）と判断される。

30

【 0 0 5 5 】

なお、本発明の検査方法は、製造された構成単位セル全てに対して行われるのが好ましいが、製造の効率化のため、ある生産ロットに対して一定の数のサンプルに対してのみ行い、その生産ロットの構成単位セル全ての利用の可否を判断する方法をとることもできる。

【 0 0 5 6 】

従来の方法では、多積層化工程前に構成単位セルの開回路電圧を測定している。この方法では構成単位セルに内部短絡があるかを判定することはできるが、微短絡までは判定することができない。構成単位セルに内部短絡がある場合、構成単位セルの正極負極間が短絡しており開回路電圧は 0 V になるため、開回路電圧を測定することで内部短絡の有無を測定することは容易である。これに対して、構成単位セル内に内部短絡はないが微短絡がある場合、0 V にはならない。そのため、単純に構成単位セルの開回路電圧を測定するだけでは構成単位セルの微短絡の有無及び程度は判断できない。

40

【 0 0 5 7 】

ゆえに従来の方法では、多積層化工程前に微短絡のある構成単位セルを除外できず、微短絡のある構成単位セルも多積層化して全固体二次電池を製造していたため、微短絡のない構成単位セルが無駄になり、生産性が悪かった。本発明の製造方法は、従来

50

と異なり、全固体二次電池を完成させる前に構成単位セルの微短絡の有無を判定することのできる本発明の方法を工程に加えている。これにより、微短絡のある構成単位セルを多積層化工程に入る前に除外することができ、微短絡のない構成単位セルのみを多積層化して全固体二次電池を製造することができる。

【実施例】

【0058】

<実施例1>

(1) 構成単位セルの作製

本発明の方法及び製造方法の実証のために用いた構成単位セルは、正極合材スラリー、負極合材スラリー、固体電解質スラリーを作製し、正極集電体としてのA1箔に正極合材スラリーを塗工・乾燥し、負極集電体としてのCu箔に負極合材スラリーを塗工・乾燥し、これらの間に固体電解質層を転写してプレスするという方法により作製した。より具体的な作製方法は、下記のとおりである。

10

【0059】

ア．正極合材スラリーの作製

平均粒径D50が5 μ mのLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂（日亜化学工業）52g、VGCF（昭和電工）、硫化物固体電解質17g、バインダー（PVDF）2g、及び酪酸ブチル（和光純薬）52gを秤量し、十分に混合したものを正極合材スラリーとした。なお、正極活物質であるLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂の表面は、あらかじめLiNbO₃をコートした。

20

【0060】

イ．負極合材スラリーの作製

グラファイト36g、硫化物固体電解質25g、バインダー2g、及び酪酸ブチル（和光純薬）42gを秤量して混合したものを負極合材とした。

【0061】

ウ．固体電解質スラリーの作製

硫化物固体電解質25g、バインダー1g、及び脱水ヘプタン25gを十分に混合したものを固体電解質スラリーとした。

【0062】

エ．構成単位セルの作製

30

A1箔に正極合材スラリーを塗工し、乾燥させたのち裁断した。Cu箔に負極合材スラリーを塗工し、乾燥させたのち裁断した。固体電解質スラリーを基材上に塗工・乾燥させたのち裁断して固体電解質層を作成した。そして、A1箔に正極合材スラリーを塗工・乾燥裁断したものとCu箔に負極合材スラリーを塗工・乾燥裁断したものの間に、硫化物固体電解質からなる固体電解質層を転写した。そして、A1箔に正極合材スラリーを塗工・乾燥裁断したものの、Cu箔に負極合材スラリーを塗工・乾燥裁断したものの、及び固体電解質層をプレスして、構成単位セルを作製した。

【0063】

(2) 本発明の検査方法の検証

本発明の検査方法の実効性を検証するために、構成単位セルに対して外部短絡前のOCV検査及び本発明の検査をこの順で行い、その後、この構成単位セルを用いて完成させた単電池に対して自己放電検査を行い、各検査結果を比較した。なお、本検証では、構成単位セルを単電池として完成させた後で自己放電検査を行っている。これは、本検証に用いた構成単位セルがリチウムイオン電池であり、外気に長時間触れることで性能が劣化するため、構成単位セルに対して検査に長時間を要する自己放電検査を行うことは現実的でないからである。

40

【0064】

ア．外部短絡前の開回路電圧検査

構成単位セルの正極集電体と負極集電体の間に電圧計を接続して、開回路電圧を測定した。構成単位セルのうち、開回路電圧が0Vより大きい値を有するものと、0Vであるも

50

のがあった。開回路電圧が 0 V であった構成単位セルを、第 1 グループとした。

【 0 0 6 5 】

イ．本発明の検査

外部短絡前の開回路電圧を測定後、構成単位セルの正極集電体及び負極集電体を導体で接続して、外部短絡させた。外部短絡終了後、構成単位セルの正極集電体と負極集電体の間に電圧計を接続して、外部短絡終了後から 30 秒後の開回路電圧を測定した。

【 0 0 6 6 】

開回路電圧が 0 V である第 1 グループの構成単位セルは、本発明の測定方法においても開回路電圧が 0 V であった。その他の構成単位セルについては、30 秒経過後の開回路電圧が閾値以上のものと閾値未満のものがあった。開回路電圧が閾値未満の構成単位セルを第 2 グループとし、開回路電圧が閾値以上の構成単位セルを第 3 グループとした。

10

【 0 0 6 7 】

ウ．単電池の作製

第 2 及び第 3 グループの構成単位セルに対して、集電タブとセル端子を超音波溶接し、これをアルミニウムラミネートフィルムで真空封入することで単電池を作製した。

【 0 0 6 8 】

エ．自己放電検査

第 2 及び第 3 グループの各電池に対して自己放電検査を行った。自己放電検査の具体的な方法は、以下のとおりである。なお、第 1 グループの電池については単電池に対する自己放電検査は行っていない。これは、第 1 グループの構成単位セルは内部短絡しているため、単電池を作成して初期充電を行ったとしても、所定の電圧まで充電することができないためである。

20

【 0 0 6 9 】

単電池に充電器及び電圧センサーを接続し、単電池の正極負極間の電圧を監視しつつ C モード（定電流モード）で上限電圧まで充電を行った。電池充電後、C C モードで所定時間放電を行ない、その後、単電池を C C C V モード（定電流定電圧モード）で所定の電圧になるまで充電して、電池の電圧を安定させた。これは、電池を充電した直後は電池の電圧が安定せず、そのまま自己放電検査を行うことができないためである。

【 0 0 7 0 】

その後、初期電圧として開回路電圧（V 1）を測定した。その後、電池を常温である約 25℃ で 30 時間放置して自己放電させ、そして、開回路電圧（V 2）を測定した。30 時間にわたる自己放電の前後の電圧の差（V 1 - V 2）を計算し、あらかじめ定めた自己放電検査用の閾値と比較して、この差（V 1 - V 2）が自己放電検査用の閾値未満であれば電池に微短絡がないと判定し、この差（V 1 - V 2）が自己放電検査用の閾値以上であれば電池に微短絡があると判定した。

30

【 0 0 7 1 】

外部短絡前の開回路電圧検査、本発明の検査、及び単電池に対する自己放電検査の各検査結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

40

<表 1>

	第 1 グループ	第 2 グループ	第 3 グループ
外部短絡前の開回路電圧検査	×	○	○
本発明の検査	×	×	○
単電池に対する自己放電検査	—	×	○

【 0 0 7 3 】

50

表 1 は、実施例 1 の各検査の結果を比較したものである。表において、「○」は検査において判定基準を満たしていることを示しており、「×」は判定基準を満たしていないことを示している。外部短絡前の開回路電圧検査では、測定された開回路電圧が判定基準値以上であれば「○」、判定基準値未満であれば「×」となる。本発明の検査では、測定された開回路電圧 (V_t) が閾値以上であれば「○」、閾値未満であれば「×」となる。単電池に対する自己放電検査では、30 時間にわたる自己放電の前後の電圧の差 ($V_1 - V_2$) が自己放電検査用の閾値未満であれば「○」、この差 ($V_1 - V_2$) が自己放電検査用の閾値以上であれば「×」となる。なお、「○」は検査を行っていないことを示している。

【0074】

第 1 グループの構成単位セルは、外部短絡前の開回路電圧検査及び本発明の検査共に判定基準を満たしていない。これは、外部短絡前の開回路電圧検査において構成単位セルに内部短絡があると判断される構成単位セルは、本発明の検査においても利用不可と判定されることを示している。

【0075】

第 2 及び第 3 グループの構成単位セルは、外部短絡前の開回路電圧検査では判定基準を満たしている。しかしながら、本発明の検査及び単電池に対する自己放電検査では第 3 グループのみが判定基準を満たしている。これは、本発明の検査では、外部短絡前の開回路電圧検査では検出することのできなかった微短絡を検出できることを示している。

【0076】

< 実施例 2 >

本発明の製造方法の検証のため、本発明の製造方法によって多積層型の全固体二次電池を製造したうえで自己放電検査を行い、製造された全固体二次電池に微短絡がないことを確認した。具体的には、以下の方法により検証を行った。

【0077】

実施例 1 の方法によって構成単位セルを作製した。その後、構成単位セルの正極集電体及び負極集電体を導体で接続して、外部短絡させた。外部短絡終了後、構成単位セルの正極集電体と負極集電体の間に電圧計を接続して、外部短絡終了後から 30 秒後の開回路電圧を測定した。測定の結果、開回路電圧が閾値未満であった構成単位セルを除外して、それ以外の構成単位セルを積層した。その後、集電タブとセル端子を超音波溶接し、アルミニウムラミネートフィルムで真空封入することで、実施例 2 の全固体二次電池を製造した。

【0078】

製造した全固体二次電池に対して、上記 (2) エの方法と同様にして自己放電検査を行った。

【0079】

自己放電検査の結果、作成したすべての全固体二次電池において微短絡がないと判定された。

【0080】

以上から、本発明の製造方法によって、微短絡のない構成単位セルのみを多積層化した全固体二次電池を製造できるといえる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明を利用すれば、全固体二次電池を効率よく製造することができ、全固体二次電池の製造コストを削減できる。

【符号の説明】

【0082】

- 1 正極集電体
- 2 正極活物質層
- 3 固体電解質層

10

20

30

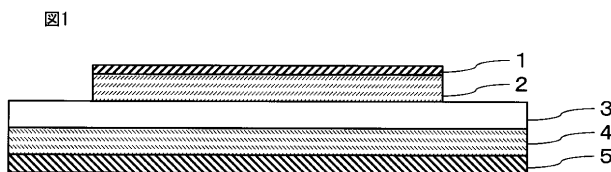
40

50

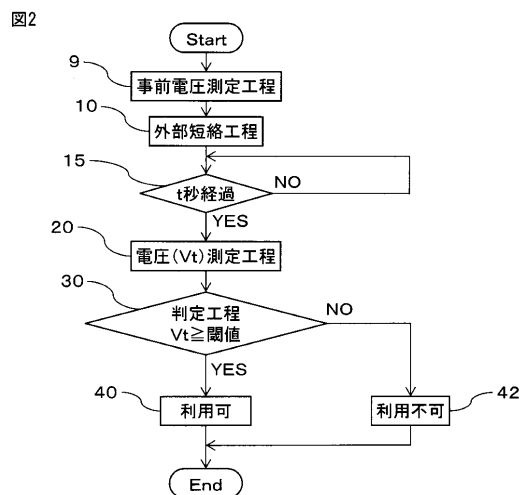
- 4 負極活物質層
- 5 負極集電体
- 6 0 外部短絡前の開回路電圧
- 6 1 外部短絡
- 6 2 利用可
- 6 3 閾値
- 6 4 利用不可
- 6 5 内部短絡
- 6 6 外部短絡による電圧の降下
- 6 7 復帰カーブ

10

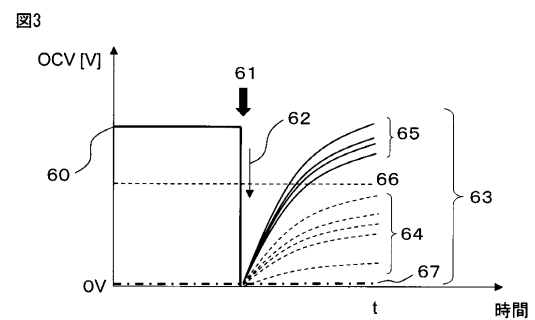
【図1】



【図2】

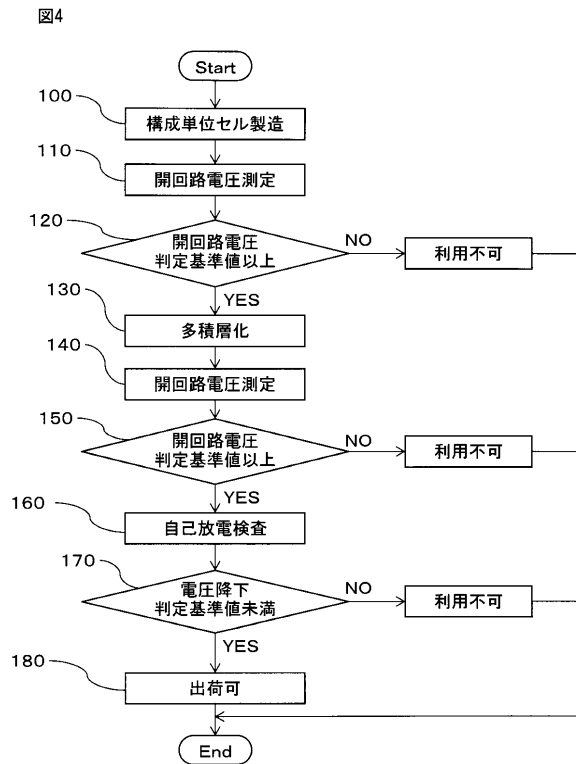


【図3】

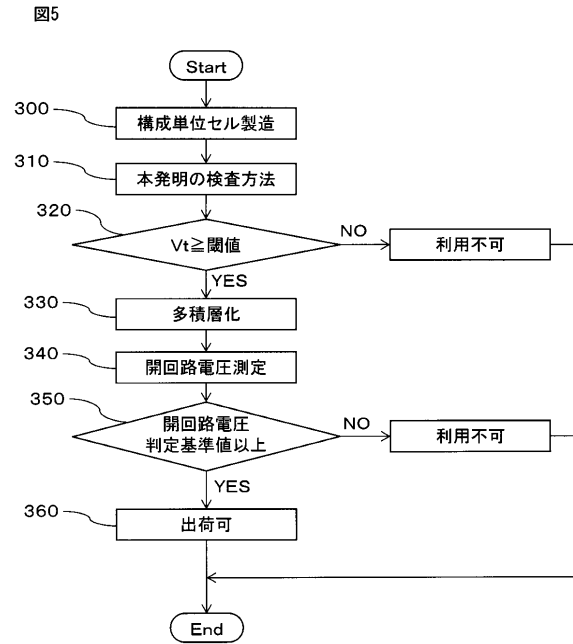


構成単位セルの短絡・微短絡検査判定図

【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 勇司

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AK18 AL06 AL07 AL11 AL12 AL18 AM12 BJ04
BJ06 CJ00 HJ18