

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-192580

(P2019-192580A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(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 4
H O 1 M 6/18 (2006.01)	H O 1 M 6/18 Z	5 H O 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2018-86502 (P2018-86502)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成30年4月27日 (2018.4.27)		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	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	永谷 勝彦
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	神谷 正人
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

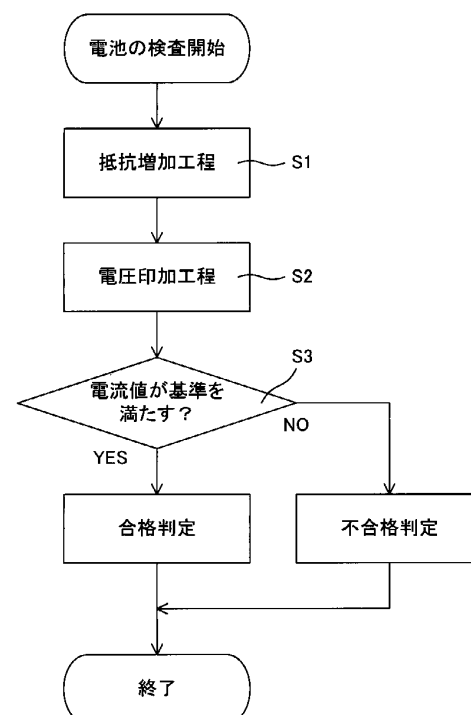
(54) 【発明の名称】 全固体電池の検査方法、全固体電池の製造方法および組電池の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査可能な全固体電池の検査方法を提供。

【解決手段】 全固体電池の抵抗を $3.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させる抵抗増加工程 S1 と、上記抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する電圧印加工程 S2 と、上記電圧印加工程において測定された電流値に基づいて上記全固体電池の合否判定を行う判定工程 S3 と、を有し上記電圧印加工程において、電圧 V_1 を印加する第一電圧印加処理と、上記第一電圧印加処理後に上記電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する第二電圧印加処理と、上記第二電圧印加処理後に上記電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する第三電圧印加処理とを行い、上記電圧 V_1 および上記電圧 V_3 を印加した際に測定された電流値 C_1 および電流値 C_3 に基づいて上記全固体電池の合否判定を行う、全固体電池の検査方法。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全固体電池の抵抗を $3.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させる抵抗増加工程と、
前記抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する電圧印加工程と、
前記電圧印加工程において測定された電流値に基づいて前記全固体電池の合否判定を行う判定工程と、を有し、

前記電圧印加工程において、電圧 V_1 を印加する第一電圧印加処理と、前記第一電圧印加処理後に前記電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する第二電圧印加処理と、前記第二電圧印加処理後に前記電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する第三電圧印加処理とを行い、

前記判定工程において、前記電圧 V_1 および前記電圧 V_3 を印加した際に測定された電流値 C_1 および電流値 C_3 に基づいて前記全固体電池の合否判定を行う、全固体電池の検査方法。

【請求項 2】

前記抵抗増加工程において、凍結処理により、前記全固体電池の抵抗を増加させる、請求項 1 に記載の全固体電池の検査方法。

【請求項 3】

凍結処理により、全固体電池の抵抗を増加させる抵抗増加工程と、
前記抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する電圧印加工程と、
前記電圧印加工程において測定された電流値に基づいて前記全固体電池の合否判定を行う判定工程と、を有し、

前記電圧印加工程において、電圧 V_1 を印加する第一電圧印加処理と、前記第一電圧印加処理後に前記電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する第二電圧印加処理と、前記第二電圧印加処理後に前記電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する第三電圧印加処理とを行い、

前記判定工程において、前記電圧 V_1 および前記電圧 V_3 を印加した際に測定された電流値 C_1 および電流値 C_3 に基づいて前記全固体電池の合否判定を行う、全固体電池の検査方法。

【請求項 4】

前記電圧 V_1 および前記電圧 V_2 が、 $V_2 \leq -V_1 / 250$ を満たす、請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池の検査方法。

【請求項 5】

前記電圧 V_1 および前記電圧 V_3 が、 $0.9V_1 \leq V_3 \leq 1.1V_1$ を満たす、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池の検査方法。

【請求項 6】

全固体電池を準備する準備工程と、
前記全固体電池を、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池の検査方法を用いて検査する検査工程と、
を有する全固体電池の製造方法。

【請求項 7】

全固体電池を準備する準備工程と、
前記全固体電池を、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池の検査方法を用いて検査する検査工程と、
前記検査工程で合格と判定された前記全固体電池を複数用いて、組電池を組立てる組立工程と、
を有する組電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池の検査方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

全固体電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に固体電解質層を有する電池であり、可燃性の有機溶媒を含む電解液を有する液系電池に比べて、安全装置の簡素化が図りやすいという利点を有する。

【0003】

一方、全固体電池に関する技術ではないものの、特許文献1には、正極板、負極板およびセパレータから構成されたセルを備えた未注液電池（電解液を注液する前の電池）に対して、電圧を印加し、短絡検査を行う電池の短絡検査方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2001-110458号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

全固体電池の製造時に、短絡（微短絡を含む）の有無または短絡の原因となる欠陥（例えば異物）の有無を検査することが好ましい。例えば、特許文献1では、正極板、負極板およびセパレータを有し、電解液を有しない電池に対して電圧を印加し、電流値を測定することで、短絡検査を行っている。しかしながら、固体電解質の特性上、このような検査方法を全固体電池に単純に適用することは難しい。

【0006】

本開示は、上記実情に鑑みてなされものであり、電圧を印加し、電流値を測定するという比較的簡便な方法で、短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査可能な全固体電池の検査方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本開示においては、全固体電池の抵抗を $3.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させる抵抗増加工程と、上記抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する電圧印加工程と、上記電圧印加工程において測定された電流値に基づいて上記全固体電池の合否判定を行う判定工程と、を有し、上記電圧印加工程において、電圧 V_1 を印加する第一電圧印加処理と、上記第一電圧印加処理後に上記電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する第二電圧印加処理と、上記第二電圧印加処理後に上記電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する第三電圧印加処理とを行い、上記判定工程において、上記電圧 V_1 および上記電圧 V_3 を印加した際に測定された電流値 C_1 および電流値 C_3 に基づいて上記全固体電池の合否判定を行う、全固体電池の検査方法を提供する。

【0008】

本開示によれば、抵抗を所定の値まで増加させた全固体電池を検査対象とすることで、電圧を印加し、電流値を測定するという比較的簡便な方法で、短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査できる。また、第一電圧印加処理および第三電圧印加処理の間に、逆電圧を印加する第二電圧印加処理を行うことで、検査精度をさらに向上できる。

【0009】

上記開示では、上記抵抗増加工程において、凍結処理により、上記全固体電池の抵抗を増加させてもよい。

【0010】

また、本開示においては、凍結処理により、全固体電池の抵抗を増加させる抵抗増加工程と、上記抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する電圧印加工程と、上記電圧印加工程において測定された電流値に基づいて上記全固体電池の合否判定を行う判定工程と、を有し、上記電圧印加工程において、電圧 V_1 を印加する第一電圧印加処理と、上記第一

10

20

30

40

50

電圧印加処理後に上記電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する第二電圧印加処理と、上記第二電圧印加処理後に上記電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する第三電圧印加処理とを行い、上記判定工程において、上記電圧 V_1 および上記電圧 V_3 を印加した際に測定された電流値 C_1 および電流値 C_3 に基づいて上記全固体電池の可否判定を行う、全固体電池の検査方法を提供する。

【0011】

本開示によれば、凍結処理により抵抗を増加させた全固体電池を検査対象とすることで、電圧を印加し、電流値を測定するという比較的簡便な方法で、短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査できる。また、第一電圧印加処理および第三電圧印加処理の間に、逆電圧を印加する第二電圧印加処理を行うことで、検査精度をさらに向上できる。

10

【0012】

上記開示では、上記電圧 V_1 および上記電圧 V_2 が、 $V_2 \leq -V_1 / 250$ を満たしてもよい。

【0013】

上記開示では、上記電圧 V_1 および上記電圧 V_3 が、 $0.9V_1 \leq V_3 \leq 1.1V_1$ を満たしてもよい。

【0014】

また、本開示においては、全固体電池を準備する準備工程と、上記全固体電池を、上述した全固体電池の検査方法を用いて検査する検査工程と、を有する全固体電池の製造方法を提供する。

20

【0015】

本開示によれば、上述した検査方法を用いて全固体電池を検査することで、より安全性の高い全固体電池を得ることができる。

【0016】

また、本開示においては、全固体電池を準備する準備工程と、上記全固体電池を、上述した全固体電池の検査方法を用いて検査する検査工程と、上記検査工程で合格と判定された上記全固体電池を複数用いて、組電池を組立てる組立工程と、を有する組電池の製造方法を提供する。

【0017】

本開示によれば、検査工程で合格と判定された全固体電池を用いることで、より安全性の高い組電池を得ることができる。

30

【発明の効果】

【0018】

本開示の全固体電池の検査方法は、電圧を印加し、電流値を測定するという比較的簡便な方法で、短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本開示における全固体電池の一例を示す概略断面図である。

40

【図2】本開示の全固体電池の検査方法の一例を説明するフローチャートである。

【図3】本開示における準備工程の一例を示す概略断面図である。

【図4】本開示における異物を説明する概略斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本開示の全固体電池の検査方法、全固体電池の製造方法および組電池の製造方法について詳細に説明する。

【0021】

A. 全固体電池の検査方法

図1は、本開示における全固体電池の一例を示す概略断面図である。図1に示す全固体

50

電池 10 は、正極活物質層 1 と、負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 および負極活物質層 2 の間に形成された固体電解質層 3 とを有する。さらに、全固体電池 10 は、正極活物質層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極活物質層 2 の集電を行う負極集電体 5 とを有する。

【0022】

図 2 は、本開示の全固体電池の検査方法の一例を説明するフローチャートである。本開示の全固体電池の検査方法が開始されると、まず、全固体電池の抵抗を増加させる（抵抗増加工程、S1）。例えば凍結処理により、全固体電池の抵抗を増加させる。次に、抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する（電圧印加工程、S2）。この際、電圧 V_1 を印加する第一電圧印加処理と、第一電圧印加処理後に電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する第二電圧印加処理と、第二電圧印加処理後に電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する第三電圧印加処理とを行う。次に、電圧 V_1 、 V_3 を印加した際に生じる電流を測定し、測定された電流値 C_1 、 C_3 に基づいて全固体電池の合否判定を行う（判定工程、S3）。これにより、検査を終了する。

【0023】

本開示によれば、抵抗を増加させた全固体電池を検査対象とすることで、電圧を印加し、電流値を測定するという比較的簡便な方法で、短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査できる。また、第一電圧印加処理および第三電圧印加処理の間に、逆電圧を印加する第二電圧印加処理を行うことで、検査精度をさらに向上できる。

【0024】

ここで、検査精度の向上を目的として、電圧印加処理の回数を単純に増やした場合、電圧印加処理のたびに全固体電池にキャパシタンス成分が蓄積され、抵抗増加の原因となる。そのため、電圧印加処理時に測定される電流値が小さくなり、合格と判定される全固体電池と区別が付きにくくなる場合がある。すなわち、電圧印加処理の回数を単純に増やした場合、検査精度が逆に低下する場合がある。これに対して、本開示においては、第一電圧印加処理および第三電圧印加処理の間に、逆電圧を印加する第二電圧印加処理を行う。これにより、全固体電池に蓄積されたキャパシタンス成分が解消され、検査精度が向上する。

【0025】

本開示においては、固体電解質層における短絡（内部短絡）の有無を精度良く検査できる。また、本開示における短絡には、微短絡も含まれる。微短絡とは、短絡自体は生じているものの、充放電は可能な軽度の短絡をいう。例えば、固体電解質層の絶縁性が低いと微短絡が生じやすい。一方、短絡の原因となる欠陥としては、例えば異物が挙げられる。例えば、固体電解質層の内部または近傍に異物が存在すると、固体電解質層にクラックが生じやすく、結果として短絡が生じやすくなる。

【0026】

上述したように、特許文献 1 では、正極板、負極板およびセパレータを有し、電解液を有しない電池に対して電圧を印加し、電流値を測定することで、短絡検査を行っている。しかしながら、固体電解質の特性上、このような検査方法を全固体電池に単純に適用することは難しい。その理由は、以下の通りである。正極、負極およびセパレータを有し、電解液を有しない電池は、正負極間でイオン伝導が行われない。言い換えると、電池として機能しない状態であるため、正負極間に電圧を印加し、電流値を測定することで、短絡の有無を容易に検査できる。一方、全固体電解質層は、固体電解質層が絶縁性ととともにイオン伝導性を有する。言い換えると、固体電解質層を有する電池は、電池として機能する状態であるため、正負極間に電圧を印加すると、全固体電池の充電が生じてしまい、電流値を測定しても、短絡の有無を検査することは難しい。このように、液系電池の検査方法を、全固体電池に単純に適用することは難しい。

【0027】

これに対して、本開示においては、例えば凍結処理により、全固体電池の抵抗を増加させる。これにより、電池内で生じる反応を抑制することができる。そのような高抵抗状態

の電池の正負極間に電圧を印加し、電流値を測定することで、短絡の有無または短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査することができる。

【0028】

1. 抵抗増加工程

本開示における抵抗増加工程は、全固体電池の抵抗を増加させる工程である。この工程では、全固体電池の抵抗を、例えば $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させてもよく、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させてもよく、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させてもよく、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させてもよく、 $3.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させてもよい。なお、全固体電池の抵抗は、面積に反比例するため、本開示においては、単位面積当たりの抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) として規定している。また、全固体電池の抵抗は、後述する実施例に記載する方法により求めることができる。

10

【0029】

また、全固体電池の抵抗を増加させる程度は、検査の目的によって異なる。難易度が高い検査ほど、全固体電池の抵抗を増加させることが好ましい。検査の目的としては、例えば、短絡検査、微短絡検査、異物検査が挙げられる。また、異物検査としては、例えば、固体電解質層を貫通する異物の検査、固体電解質層を貫通しない異物の検査、固体電解質層に含まれる異物の検査、固体電解質層および電極活物質層（正極活物質層または負極活物質層）の間に含まれる異物の検査が挙げられる。

【0030】

本開示においては、通常、抵抗増加処理により全固体電池の抵抗を増加させる。抵抗増加処理は、特に限定されないが、全固体電池の抵抗を、電池として機能しない程度まで増加させることができる処理であることが好ましい。また、抵抗増加処理は、一時的に全固体電池の抵抗を増加させる処理であることが好ましい。すなわち、後述する電圧印加工程後に、増加した抵抗を低減できる処理であることが好ましい。

20

【0031】

抵抗増加処理の一例としては、凍結処理が挙げられる。凍結処理では、全固体電池の温度を低温にすることで、電池内で生じる反応を全体的に抑制または停止し、全固体電池の抵抗を増加させる。なお、例えば電解液に対して凍結処理を行うと、凍結時の体積変化が大きく、電池にダメージを与えやすい。これに対して、全固体電池は凍結時の体積変化が小さいため、電池にダメージを与えにくいという利点がある。

30

【0032】

本開示においては、凍結処理により、全固体電池の温度を、例えば -45°C 以下にしてもよく、 -90°C 以下にしてもよく、 -100°C 以下にしてもよく、 -120°C 以下にしてもよく、 -135°C 以下にしてもよく、 -140°C 以下にしてもよい。凍結方法としては、特に限定されないが、全固体電池を冷媒に接触させる方法が挙げられる。冷媒としては、例えば、液体ヘリウム、液体窒素、液体酸素、ドライアイスが挙げられる。また、冷媒として、一般的な寒剤 (freezing mixture) を用いてもよい。

【0033】

抵抗増加処理の他の例としては、全固体電池の拘束圧を低減する処理が挙げられる。全固体電池は、通常、電池抵抗を低減するために拘束圧を付与されている。拘束圧を低減することにより、全固体電池の抵抗を増加させることができる。なお、この処理では、拘束圧を0にしてもよい。また、この処理は、凍結処理の補助的な処理として用いることが好ましい。

40

【0034】

2. 電圧印加工程

本開示における電圧印加工程は、上記抵抗が増加した全固体電池に、電圧を印加する工程である。特に、本開示においては、第一電圧印加処理、第二電圧印加処理および第三電圧印加処理とを行う。

【0035】

(1) 第一電圧印加処理

50

第一電圧印加処理は、抵抗が増加した全固体電池に、電圧 V_1 を印加する処理である。電圧を印加する方法は、特に限定されないが、例えば、絶縁抵抗測定器を正負極端子に接続し、電圧を印加する方法が挙げられる。また、上述したように、電池として機能しない状態で電圧を印加する。そのため、正極活物質層が高電位側となり負極活物質層が低電位側となるように電圧を印加してもよく、その逆となるように電圧を印加してもよい。

【0036】

電圧 V_1 の値は、特に限定されないが、正の数であることが好ましい。電圧 V_1 の値は、例えば1V以上であり、2V以上であってもよく、100V以上であってもよく、500V以上であってもよく、1000V以上であってもよい。電圧 V_1 の値が大きくなるほど、測定される電流値も大きくなる。一方、電圧 V_1 の上限は、特に限定されないが、非常

10

【0037】

(2) 第二電圧印加処理

第二電圧印加処理は、第一電圧印加処理後に、電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧 V_2 を印加する処理である。例えば、第一電圧印加処理において、正極活物質層が高電位側となり負極活物質層が低電位側となるように電圧を印加した場合には、第二電圧印加処理において、正極活物質層が低電位側となり負極活物質層が高電位側となるように電圧を印加する。なお、電圧 V_2 の好ましい値（絶対値）については、上述した電圧 V_1 に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

20

【0038】

電圧 V_2 は、電圧 V_1 の逆電圧に該当する電圧であれば特に限定されない。中でも、電圧 V_2 は、 $V_2 \leq -V_1 / 500$ を満たすことが好ましい。例えば、電圧 V_1 として+1000Vの電圧を印加した場合には、電圧 V_2 として-2V以下の電圧を印加することが好ましい。電圧 V_1 の印加によって全固体電池に生じたキャパシタンス成分が解消されやすくなるからである。電圧 V_2 は、 $V_2 \leq -V_1 / 250$ を満たしてもよく、 $V_2 \leq -V_1 / 200$ を満たしてもよく、 $V_2 \leq -V_1 / 100$ を満たしてもよい。一方、電圧 V_2 は、例えば、 $-V_1 \leq V_2$ を満たしていてもよい。

30

【0039】

(3) 第三電圧印加処理

第三電圧印加処理は、第二電圧印加処理後に、電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧 V_3 を印加する処理である。例えば、第二電圧印加処理において、正極活物質層が低電位側となり負極活物質層が高電位側となるように電圧を印加した場合には、第三電圧印加処理において、正極活物質層が高電位側となり負極活物質層が低電位側となるように電圧を印加する。なお、電圧 V_3 の好ましい値については、上述した電圧 V_1 に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

40

【0040】

電圧 V_3 は、電圧 V_2 の逆電圧に該当する電圧であれば特に限定されない。中でも、電圧 V_3 は、例えば、 $0.5V_1 \leq V_3$ を満たしていてもよく、 $0.7V_1 \leq V_3$ を満たしていてもよく、 $0.9V_1 \leq V_3$ を満たしていてもよい。一方、電圧 V_3 は、例えば、 $V_3 \leq 1.5V_1$ を満たしていてもよく、 $V_3 \leq 1.3V_1$ を満たしていてもよく、 $V_3 \leq 1.1V_1$ を満たしていてもよい。電圧 V_3 が電圧 V_1 に近いほど、検査の信頼性が向上する。

【0041】

なお、本開示においては、第一電圧印加処理、第二電圧印加処理および第三電圧印加処

50

理の少なくとも3回の電圧印加処理を行うが、他の電圧印加処理をさらに行ってもよい。他の電圧印加処理は、任意のタイミングで行うことができる。

【0042】

3. 判定工程

本開示における判定工程は、上記電圧印加工程において測定された電流値に基づいて上記全固体電池の合否判定を行う工程である。特に、本開示においては、電圧 V_1 および電圧 V_3 を印加した際に測定された電流値 C_1 および電流値 C_3 に基づいて全固体電池の合否判定を行う。

【0043】

合否判定の基準は、検査の目的に応じて、適宜設定できる。例えば、電流値 C_1 を電流値 I_A とする。一方、合否判定の基準となる電流値を電流値 I_B とする。 I_B に対する I_A の割合(I_A/I_B)が、基準値未満であれば仮合格と判定し、基準値以上であれば不合格と判定することができる。次に、電流値 C_3 を電流値 I_A として、同様に判定する。例えば、電流値 C_1 、 C_3 の両方が仮合格と判定された場合に、真の合格と判定することができる。 I_A/I_B の基準値は、特に限定されないが、例えば1.5以上であり、2以上であってもよい。

【0044】

4. 全固体電池

本開示における全固体電池は、固体電解質層を有する電池であれば特に限定されないが、金属イオンを電荷キャリアとする電池であることが好ましい。特に、本開示における全固体電池は、全固体リチウムイオン電池であることが好ましい。また、全固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。また、全固体電池は、正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層を有する発電要素を一つ有する電池であってもよく、複数の発電要素を有する電池であってもよい。後者の場合、全固体電池は、複数の発電要素を並列に接続した電池であってもよく、複数の発電要素を直列に接続した電池であってもよい。また、隣り合う発電要素は、集電体を共有していてもよい。

【0045】

(1) 固体電解質層

固体電解質層は、固体電解質を含有する層であり、バインダーをさらに含有していてもよい。固体電解質としては、例えば無機固体電解質が挙げられる。無機固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質が挙げられる。また、無機固体電解質は、例えば Li イオン伝導性を有することが好ましい。

【0046】

硫化物固体電解質としては、例えば、 Li 元素、 X 元素(X は、 P 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 B 、 Al 、 Ga 、 In の少なくとも一種である)、および、 S 元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、さらにハロゲン元素を含有していてもよい。また、酸化物固体電解質としては、例えば、 Li 元素、 Y 元素(Y は、 Nb 、 B 、 Al 、 Si 、 P 、 Ti 、 Zr 、 Mo 、 W 、 S の少なくとも一種である)、および、 O 元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、窒化物固体電解質としては、例えば Li_3N が挙げられ、ハロゲン化物固体電解質としては、例えば $LiCl$ 、 LiI 、 $LiBr$ が挙げられる。

【0047】

固体電解質層に用いられるバインダーとしては、例えば、ブチレンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム($SEBR$)等のゴム系バインダー、ポリフッ化ビニリデン($PVdF$)等のフッ化物系バインダーが挙げられる。

【0048】

固体電解質層の厚さは、例えば $0.1\mu m$ 以上であり、 $1\mu m$ 以上であってもよく、 $10\mu m$ 以上であってもよい。一方、固体電解質層の厚さは、例えば $300\mu m$ 以下であり

、100 μmの範囲内であってもよい。

【0049】

(2) 正極活物質層

正極活物質層は、正極活物質を含有する層であり、さらに、固体電解質、導電化材、バインダーの少なくとも一つをさらに含有していてもよい。

【0050】

正極活物質としては、例えば、酸化物活物質、硫黄活物質が挙げられる。また、正極活物質は、例えばLiイオンと反応可能であることが好ましい。酸化物活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 等のオリビン型活物質が挙げられる。また、正極活物質の表面には、Liイオン伝導性酸化物を含有するコート層が形成されていてもよい。正極活物質と、固体電解質との反応を抑制できるからである。

【0051】

正極活物質に用いられる導電化材としては、例えば、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、等の炭素材料が挙げられる。また、正極活物質に用いられる固体電解質およびバインダーについては、上述した固体電解質の欄に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0052】

正極活物質層の厚さは、例えば0.1 μm以上であり、1 μm以上であってもよく、10 μm以上であってもよい。一方、正極活物質層の厚さは、例えば300 μm以下であり、100 μmの範囲内であってもよい。また、正極活物質層の集電を行う正極集電体としては、例えば、SUS箔、Al箔が挙げられる。

【0053】

(3) 負極活物質層

負極活物質層は、負極活物質を含有する層であり、さらに、固体電解質、導電化材、バインダーの少なくとも一つをさらに含有していてもよい。

【0054】

負極活物質としては、例えば、金属活物質、カーボン活物質が挙げられる。また、負極活物質は、例えばLiイオンと反応可能であることが好ましい。金属活物質としては、例えば、金属単体、金属合金、金属酸化物が挙げられる。金属活物質に含まれる金属元素としては、例えば、Li、Si、Sn、In、Alが挙げられる。金属合金は、上記金属元素を主成分として含有する合金であることが好ましい。カーボン活物質としては、例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボンが挙げられる。

【0055】

負極活物質に用いられる固体電解質、導電化材、バインダーについては、上述した固体電解質および正極活物質層の欄に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0056】

負極活物質層の厚さは、例えば0.1 μm以上であり、1 μm以上であってもよく、10 μm以上であってもよい。一方、負極活物質層の厚さは、例えば300 μm以下であり、100 μmの範囲内であってもよい。また、負極活物質層の集電を行う負極集電体としては、例えば、SUS箔、Cu箔が挙げられる。

【0057】

B. 全固体電池の製造方法

本開示の全固体電池の製造方法は、全固体電池を準備する準備工程と、上記全固体電池を、上述した検査方法を用いて検査する検査工程と、を有する。

【0058】

10

20

30

40

50

本開示によれば、上述した検査方法を用いて全固体電池を検査することで、より安全性の高い全固体電池を得ることができる。

【0059】

1. 準備工程

準備工程は、全固体電池（検査工程前の全固体電池）を準備する工程である。全固体電池の準備方法は、特に限定されず、自ら作製してもよく、他者から購入してもよい。前者の場合、一般的な全固体電池の作製方法を採用できる。

【0060】

図3は、本開示における準備工程の一例を示す概略断面図である。まず、正極集電体4を用意する（図3（a））。次に、正極集電体4上に、正極活物質を少なくとも含有するスラリーを塗布し、乾燥することで、正極集電体4および正極活物質層1を有する正極を得る（図3（b））。次に、負極集電体5を用意する（図3（c））。次に、負極集電体5上に、負極活物質を少なくとも含有するスラリーを塗布し、乾燥することで、負極集電体5および負極活物質層2を有する負極を得る（図3（d））。次に、固体電解質を少なくとも含有するスラリーを塗布し、乾燥し、プレスすることで、固体電解質層3を形成する（図3（e））。次に、固体電解質層3の一方の面と、正極の正極活物質層1とが対向するように両者を配置する。次に、固体電解質層3の他方の面と、負極の負極活物質層2とが対向するように両者を配置する。その後、プレスを行うことにより、全固体電池10が得られる（図3（f））。

【0061】

2. 検査工程

検査工程は、上記全固体電池（準備工程において準備した全固体電池）を、上記「A. 全固体電池の検査方法」に記載した方法を用いて検査する工程である。検査方法については、上述した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0062】

C. 組電池の製造方法

本開示の組電池の製造方法は、全固体電池を準備する準備工程と、上記全固体電池を、上述した検査方法を用いて検査する検査工程と、上記検査工程で合格と判定された上記全固体電池を複数用いて、組電池を組立てる組立工程と、を有する。

【0063】

本開示によれば、検査工程で合格と判定された全固体電池を用いることで、より安全性の高い組電池を得ることができる。準備工程および検査工程については、上記「B. 全固体電池の製造方法」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、組立工程についても、一般的な組電池の組立工程と同様である。本開示の組電池は、複数の全固体電池を並列に接続した電池であってもよく、複数の全固体電池を直列に接続した電池であってもよい。また、隣り合う全固体電池は、集電体を共有していてもよい。

【0064】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0065】

〔製造例1〕

（正極の作製）

正極活物質としてコバルト酸リチウム、固体活物質として $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックス、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を含有する正極合材スラリーを調製した。正極合材スラリーを、正極集電体としてのSUS箔の片面に塗布して乾燥することにより、正極集電体上に正極活物質層を有する正極を得た（図3（a）、（b））。

【0066】

(負極の作製)

負極活物質としてグラファイト、固体活物質として $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックス、バインダーとしてPVDfを含有する負極合材スラリーを調製した。負極スラリーを、負極集電体としてのSUS箔の両面にそれぞれ塗布して乾燥することにより、負極集電体の両面上に負極活物質層をそれぞれ有する負極を得た(図3(c)、(d))。

【0067】

(固体電解質層の作製)

固体電解質として $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックス、バインダーとしてブタジエンゴム(BR)を含有する固体電解質合材スラリーを調製した。固体電解質合材スラリーを、塗布して乾燥させ、圧力を印加することにより、固体電解質層を得た(図3(e))。

【0068】

(評価用セルの作製)

固体電解質層の一方の面に正極を配置し、固体電解質層の他方の面に負極を配置し、圧力を印加して、評価用セル(異物なし)を得た(図3(f))。なお、固体電解質層の厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0069】

[製造例2]

図4に示すように、L字形状を有するSUS304製異物(導電性異物)11を準備した。この異物を用いたこと以外は、製造例1と同様にして評価用セル(異物あり)を得た。具体的には、図3(e)に示す固体電解質層の作製後、かつ、図3(f)に示す評価用セルの作製前のタイミングにおいて、固体電解質層および正極活物質層の間に、異物を配置したこと以外は、製造例1と同様にして評価用セル(異物あり)を得た。なお、評価用セルに含まれる異物は、固体電解質層を貫通しない状態で存在している。

【0070】

[参考例1]

製造例1で得られた評価用セル(異物なし)に対して、厚さ方向に 10MPa の拘束圧を加えた。次に、拘束された評価用セルを、発泡スチロール製の箱の中に静置した。次に、箱の中に、評価用セルが完全に浸漬するように、液体窒素を注入した。なお、液体窒素が減った場合、適宜追加注入した。これにより、評価用セルの温度を -190°C まで低下させ、凍結した。なお、評価用セルの温度は、セル表面にT型熱電対を貼ることにより測定した。

【0071】

(抵抗測定)

凍結した評価用セル(異物なし)の正負極端子間の抵抗を、デジタルマルチメーター(Agilent製、34410A)に用いて測定した。得られた抵抗に、正極活物質層および負極活物質層の対向面積(1000cm^2)を乗じることにより、抵抗($\Omega\cdot\text{cm}^2$)を求めた。その結果、評価用セルの抵抗は、測定限界($1.2\times 10^{17}\Omega\cdot\text{cm}^2$)を越えていた。

【0072】

(電流測定)

凍結した評価用セル(異物なし)の正負極端子に、絶縁抵抗計(ADCMT製、8340A、ULTRA HIGH RESISTANCE METER)を接続し、 1000V を印加し、電流値 I_1 を測定した。その結果、電流値 I_1 は $9.8\times 10^{-9}\text{mA}$ であった。一方、製造例2で得られた評価用セル(異物あり)の温度を上記と同様に -190°C まで低下させ、凍結した。凍結した評価用セル(異物あり)に対して、同様に電流値 I_2 を測定した。その結果、電流値 I_2 は 6.3mA であった。ここで、異物の検出可能な判断基準を、 $I_2/I_1\geq 1.5$ を満たすか否かとした場合、参考例1では、異物の検出が可能であった。

【0073】

10

20

30

40

50

〔参考例 2 ～ 4〕

印加電圧と、凍結時の評価用セルの温度とを、表 1 に示す条件に変更したこと以外は、参考例 1 と同様にして、抵抗測定および電流測定を行った。

【0074】

【表 1】

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
温度 (°C)	-190	-190	-140	-140
抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ※異物なしセル	1.2×10^{17} 以上	1.2×10^{17} 以上	3.2×10^8	3.2×10^8
印加電圧 (V)	1000	2	1000	2
電流 (mA)	異物なし	9.8×10^{-9}	0.1×10^{-9}	3.2
	異物あり	0.013	0.013	0.0065
異物の検出	可	可	可	可

10

【0075】

表 1 に示すように、参考例 1 ～ 4 では、全固体電池の抵抗を $3.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上に増加させることで、短絡の原因となる欠陥の有無を精度良く検査することができた。なお、製造例 2 で作製した評価用セルでは、異物が、固体電解質層を貫通しない状態で存在しているため、検査の難易度は高い。そのため、難易度が比較的低い検査（例えば微短絡の有無の検査）であれば、全固体電池の抵抗を、参考例 1 ～ 4 の水準まで増加させる必要はない。

20

【0076】

〔製造例 3〕

異物が固体電解質層を貫通させる状態にしたこと以外は、製造例 2 と同様にして評価用セル（異物あり）を得た。なお、異物の一部は正極活物質層に点接触しており、微短絡が生じている。

【0077】

〔参考例 5〕

製造例 2 で得られた評価用セル（異物あり）の代わりに製造例 3 で得られた評価用セル（異物あり）を用い、凍結時の評価用セルの温度を -90°C に変更し、印加電圧を 2 V に変更したこと以外は、参考例 1 と同様にして、抵抗測定および電流測定を行った。

30

【0078】

【表 2】

		参考例5
温度 (℃)		-90
抵抗値 (Ω・cm ²) ※異物なしセル		3.2×10 ⁵
印加電圧 (V)		2
電流 (mA)	異物なし	5.8
	異物あり	10
微短絡の検出		可

40

【0079】

表 2 に示すように、参考例 5 では、全固体電池の抵抗を高くすることで、微短絡の有無を精度良く検査することができた。

【0080】

50

〔実施例 1〕

製造例 2 で得られた評価用セル（異物あり）に対して、厚さ方向に 10 MPa の拘束圧を加えた。次に、拘束された評価用セルを、発泡スチロール製の箱の中に静置した。次に、箱の中に、評価用セルが完全に浸漬するように、液体窒素を注入した。なお、液体窒素が減った場合、適宜追加注入した。これにより、評価用セルの温度を -190°C まで低下させ、凍結した。なお、評価用セルの温度は、セル表面に T 型熱電対を貼ることにより測定した。

【0081】

（抵抗測定）

凍結した評価用セル（異物あり）の正負極端子間の抵抗を、デジタルマルチメーター（Agilent 製、34410A）を用いて測定した。得られた抵抗に、正極活物質層および負極活物質層の対向面積（ 1000 cm^2 ）を乗じることにより、抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）を求めた。

【0082】

（電流測定）

凍結した評価用セル（異物あり）の正負極端子に、絶縁抵抗計（ADCMT 製、8340A、ULTRA HIGH RESISTANCE METER）を接続し、第一電圧印加処理として $+1000\text{ V}$ を印加し、第二電圧印加処理として -1000 V を印加し、第三電圧印加処理として $+1000\text{ V}$ を印加し、第一電圧印加処理時の電流値 C_1 および第三電圧印加処理時の電流値 C_3 を測定した。以下の判断基準に基づいて、検査精度の向上効果を評価した。

<判断基準>

$$S: 0.9 \leq C_3 / C_1$$

$$A: 0.8 \leq C_3 / C_1 < 0.9$$

$$B: 0.5 \leq C_3 / C_1 < 0.8$$

$$C: C_3 / C_1 < 0.5$$

【0083】

〔実施例 2～9 および比較例 1～3〕

印加電圧条件を、表 3 および表 4 に示す条件に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、抵抗測定および電流測定を行った。

【0084】

〔表 3〕

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-190	-190	-190	-190	-190	-190
抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ※異物ありセル	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9
印加電圧 V_1 (V)	+1000	+1000	+1000	+500	+500	+500
印加電圧 V_2 (V)	-1000	-4	-3.5	-500	-2	-1.5
印加電圧 V_3 (V)	+1000	+1000	+1000	+500	+500	+500
電流	C_1 (μA)	10.1	10.0	10.0	5.1	5.0
	C_3 (μA)	10.0	9.2	8.0	5.1	4.0
検査精度の向上	S	S	A	S	S	A

【0085】

【表 4】

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
温度 (°C)	-190	-190	-190	-190	-190	-190
抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ※異物ありセル	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9
印加電圧 V_1 (V)	+100	+100	+100	+1000	+500	+100
印加電圧 V_2 (V)	-100	-0.4	-0.35	+1000	+500	+100
印加電圧 V_3 (V)	+100	+100	+100	+1000	+500	+100
電流	C_1 (μA)	1.0	1.0	1.0	10.0	5.1
	C_3 (μA)	1.0	0.9	0.8	4.9	2.4
検査精度の向上	S	S	A	C	C	C

10

【0086】

表3および表4に示すように、実施例1～9では、電流値 C_1 および電流値 C_3 の変化が小さかった。これは、所定の第二電圧印加処理時を行うことで、第一電圧印加処理によって全固体電池に生じたキャパシタンス成分が解消されたためであると推測される。なお、実施例3、6、9では、他の実施例に比べて検査精度の向上効果が若干弱かったが、実用に耐え得るレベルであった。これに対して、比較例1～3では、電流値 C_1 および電流値 C_3 の変化が大きかった。そのため、電圧印加を複数回行った場合に、全固体電池の抵抗増加による電流値の低下が生じ、合否判断が難しくなる場合があることが示唆された。

20

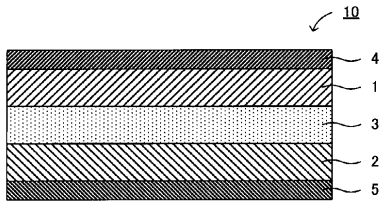
【符号の説明】

【0087】

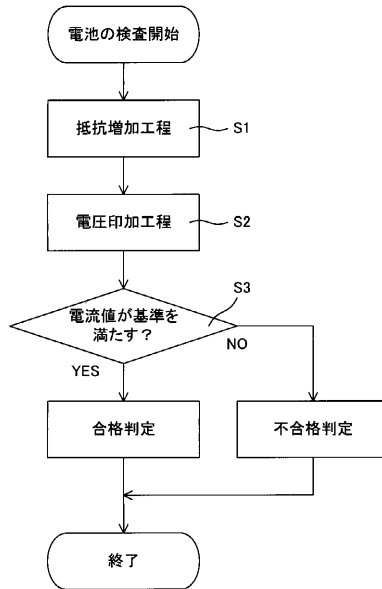
- 1 … 正極活物質層
- 2 … 負極活物質層
- 3 … 固体電解質層
- 4 … 正極集電体
- 5 … 負極集電体
- 10 … 全固体電池
- 11 … 異物

30

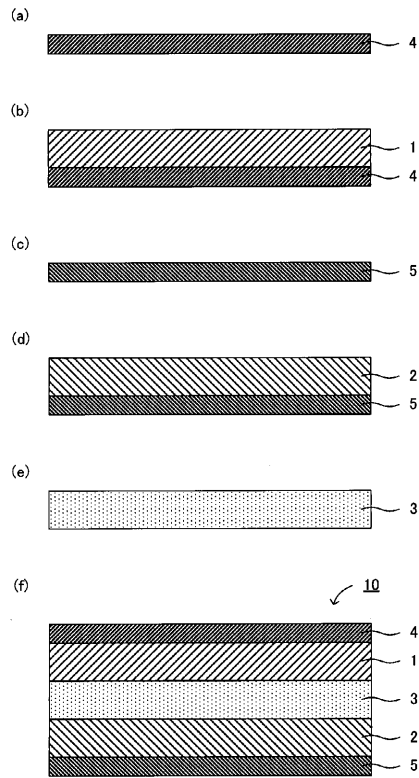
【図 1】



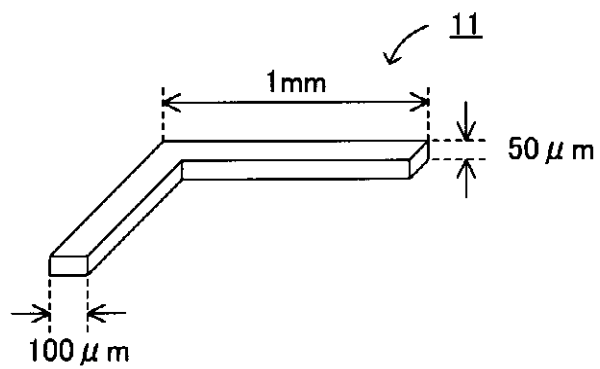
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 岡山 忍

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) 5H024 AA02 AA11 AA12 BB11 BB13 BB17 HH00 HH04

5H029 AJ14 AK01 AK03 AL07 AL11 AL12 AM12 BJ12 CJ11 CJ16

HJ18 HJ20