

(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2017-204377
(P2017-204377A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.

H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

F 1

H01M 10/0585
H01M 10/0562

テーマコード(参考)

5 H029

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2016-95280 (P2016-95280)

(22) 出願日

平成28年5月11日 (2016.5.11)

(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】全固体電池

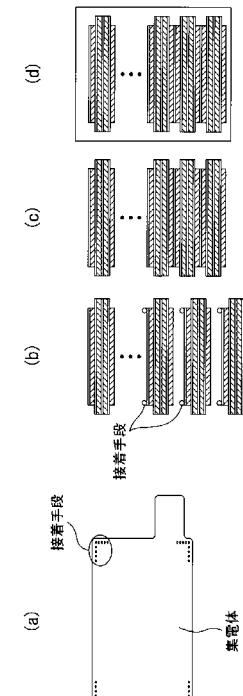
(57) 【要約】

【課題】拘束圧の異なる領域を生じない態様で、積層体が好適に固定された全固体電池を提供すること。

【解決手段】少なくとも第1の電極の集電体、第1の電極の活物質層、固体電解質層、前記第1の電極の対極である第2の電極の活物質層、第2の電極の集電体、第2の電極の活物質層、固体電解質層、及び第1の電極の活物質層がこの順に積層された電池ユニットの2つ以上が積層されて成り、上記電池ユニットの第1の電極の集電体と、該集電体に隣接して積層された電池ユニットとを接着するための接着手段を有することを特徴とする、全固体電池。

【選択図】図2

図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも第1の電極の集電体、第1の電極の活物質層、固体電解質層、前記第1の電極の対極である第2の電極の活物質層、第2の電極の集電体、第2の電極の活物質層、固体電解質層、及び第1の電極の活物質層がこの順に積層された電池ユニットの2つ以上が積層されて成り、

上記電池ユニットの第1の電極の集電体と、該集電体に隣接して積層された電池ユニットとを接着するための接着手段を有することを特徴とする、全固体電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は全固体電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車業界において、環境に対する問題意識の高まりから、電気自動車、燃料電池自動車等の開発が行われており、高電圧の二次電池に対する要求が強くなっている。一方、携帯用電子機器の分野では、その普及・発展に伴って、小型、軽量であって、且つ長時間の連続稼働が可能な高容量の二次電池が求められている。

【0003】

高電圧・高容量の電池を得るために、例えば、多数の電池ユニットを積層して積層型の電池とする技術が知られている。

【0004】

このような積層型電池においては、実使用の際の振動、衝撃等によつても電池性能が変動しないように、積層された複数の電池ユニットが互いにずれないように固定することが望ましい。積層型電池における積層された電池ユニットを固定する技術は、種々提案されている。

【0005】

例えば、積層体の外側にはみ出したセパレータの周辺部同士を接着して強固に一体化する技術、積層体をラミネートフィルムで包装して固定する技術等が知られている。

【0006】

近年、通常の液体系二次電池における電解液を固体電解質に置換した全固体電池が注目されている。全固体電池は、電池の過充電に起因する電解液の分解等を生じることがなく、高いサイクル耐久性及びエネルギー密度を有する点で魅力的である。全固体電池においても、電池ユニットを積層した積層型の全固体電池が開発されている。例えば特許文献1には、高性能の積層型全固体電池を簡易な工程によって製造する方法が記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0007】****【特許文献1】特開2015-125872号公報****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

全固体電池においても、電池ユニットを積層する場合には積層された複数の電池ユニットを固定することが望ましい。しかし全固体電池においては、液体系二次電池における積層体固定技術をそのまま適用することは困難である。

【0009】

全固体電池においては、固体電解質層がセパレータ機能を担っている。この固体電解質層は、セパレータほどの強度がないから固定部材として適当ではなく、電極層と同寸に設計されており、積層体の外側にはみ出さないから、該固体電解質層同士の接着によって積層体を固定することは困難である。

10

20

30

40

50

【0010】

一方、全固体電池の外周をフィルムで巻いて固定すると、電池の厚さが増えるから、電池体積当たりのエネルギー密度が少なくなり、好ましくない。

【0011】

ところで、全固体電池は、導通を各層間の物理的な接触によっている。そのため、積層型の全固体電池を拘束するに際しては、電極層の全面に均一に拘束圧を印加する必要がある。積層体の拘束圧に不均一な領域があると、拘束圧が高い領域には拘束荷重が集中して電極割れが発生するおそれがあり、拘束圧が低い領域では各層間の導通が不十分となって全体としての電池性能が低下する不都合が生じる場合がある。

【0012】

そこで本発明は、拘束圧の異なる領域を生じない態様で、積層体が好適に固定された全固体電池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】

【0013】

本発明は、以下のとおりに要約される。

【0014】

少なくとも第1の電極の集電体、第1の電極の活物質層、固体電解質層、前記第1の電極の対極である第2の電極の活物質層、第2の電極の集電体、第2の電極の活物質層、固体電解質層、及び第1の電極の活物質層がこの順に積層された電池ユニットの2つ以上が積層されて成り、

上記電池ユニットの第1の電極の集電体と、該集電体に隣接して積層された電池ユニットとを接着するための接着手段を有することを特徴とする、全固体電池。

【発明の効果】

【0015】

本発明によると、簡易且つ効果的な手段によって積層された電池ユニットが固定された高性能の全固体電池が提供される。本発明の全固体電池は、積層された電池ユニットの電極層における拘束圧が全体に均一に印加されたものである。すなわち、拘束圧が他よりも高い領域を有さないことにより電極割れが発生することがなく、拘束圧が他よりも低い領域を有さないことにより全体としての電池性能が損なわれることがない。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、本発明の全固体電池における電池ユニットの構成の一例を概略的に示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の全固体電池における電池ユニット積層体の製造方法を説明するための概念図である。図2(a)は接着手段の塗布位置を、図2(b)及び(c)は接着手段塗布後の電池ユニットの積層の態様を、図2(d)は電池ユニット積層体の加圧工程を、それぞれ示す。

【図3】図3は、実施例における電池ユニット積層体の製造方法を説明するための概念図である。

【図4】図4は、実施例1において測定した、電池ユニット積層体の電池抵抗と、接着手段塗布量との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例2において測定した、電池ユニット積層体層間の接着手段の厚みと、接着手段の塗布時粘度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本実施形態の全固体電池は、

少なくとも第1の電極の集電体(第1の電極の集電体1)、第1の電極の活物質層(第1の電極の活物質層1)、固体電解質層、前記第1の電極の対極である第2の電極の活物質層、第2の電極の集電体、第2の電極の活物質層、固体電解質層、及び第1の電極の活物質層(第1の電極の活物質層2)がこの順に積層された電池ユニットの2つ以上が積層

10

20

30

40

50

されて成る。上記第1の電極の活物質層2の次に、第1の電極の集電体（第1の電極の集電体2）が更に積層されていてもよい。

【0018】

上記第1の電極は正極又は負極であることができる。第1の電極が正極であるとき、その対極である第2の電極は負極であり、第1の電極が負極であるときの第2の電極は正極である。

【0019】

つまり簡単にいうと、本実施形態の全固体電池は、
正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体、負極活物質層、
固体電解質層、及び正極活物質層がこの順に積層された電池ユニット；
正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体、負極活物質層、
固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体がこの順に積層された電池ユニット；
負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、正極集電体、正極活物質層、
固体電解質層、及び負極活物質層がこの順に積層された電池ユニット；又は、
負極集電体、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、正極集電体、正極活物質層、
固体電解質層、負極活物質層、及び負極集電体がこの順に積層された電池ユニット；
の2つ以上の積層体である。

【0020】

上記電池ユニットが第1の電極の集電体2を有さない場合、この電池ユニットの複数の積層体から成る全固体電池は、最外層の第1の電極の活物質層2の更に外側に、第1の電極の集電体を更に有することが好ましい。

【0021】

<電極集電体>

上記正極集電体としては、例えば、ステンレス（SUS）、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Zn等を；

上記負極集電体としては、例えば、SUS、Cu、Ni、Fe、Ti、Co、Zn等をそれぞれ使用することができる。

【0022】

<電極活物質層>

正極活物質層及び負極活物質層は、それぞれ、各極用の活物質を含み、好ましくは更に、固体電解質、バインダー、及び導電材を含有する。

【0023】

[正極活物質層]

本実施形態の全固体電池に含まれる電池ユニットにおける正極活物質層には、例えば、コバルト酸リチウムに代表される公知の正極活物質を適宜用いることができる。

【0024】

正極活物質層における固体電解質としては、硫化物系固体電解質を好適に使用することができ、具体的には例えば、Li₂SとP₂S₅との混合物（混合質量比Li₂S:P₂S₅=50:50~100:0、特に好ましくはLi₂S:P₂S₅=70:30）を挙げることができる。

【0025】

正極活物質層におけるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）に代表されるフッ素原子含有樹脂等を使用することができる。

【0026】

正極活物質層における導電材としては、カーボンナノファイバー（例えば昭和電工（株）製のVGC-F等）、アセチレンブラック等の公知の導電材を挙げることができる。

【0027】

本実施形態の全固体電池に含まれる電池ユニットにおける正極活物質層の厚みは、特に限定されるものではない。正極活物質層の厚みとして、例えば、0.1μm以上1,000μm以下の範囲を例示することができる。

10

20

30

40

50

【0028】

[負極活物質層]

負極活物質層には、例えば、グラファイトに代表される公知の負極活物質を適宜用いることができる。ただし、負極活物質層における負極活物質は、グラファイトに限定されず、その他の公知の負極活物質も適宜選択して使用可能である。

【0029】

負極活物質層における固体電解質及びバインダーとしては、それぞれ、正極活物質層に使用できるものとして上述した材料を適宜用いることができる。

【0030】

負極活物質層における導電材としては、アセチレンブラック等の公知の導電材を挙げることができる。

【0031】

本実施形態の全固体電池に含まれる電池ユニットにおける負極活物質層の厚みは、特に限定されるものではない。正極活物質層の厚みとして、例えば、0.1 μm 以上 1,000 μm 以下の範囲を例示することができる。

【0032】

第1の電極が正極であり、第2の電極が負極である場合の電池ユニットの一例を、図1に示した。

【0033】

<固体電解質層>

本実施形態の全固体電池に含まれる電池ユニットにおける固体電解質層は、固体電解質を含み、好ましくは更にバインダーを含有する。

【0034】

固体電解質層における固体電解質としては、正極活物質層に使用できるものとして上述した材料を用いることができる。バインダーとしてはブタジエンゴム(BR)が好適である。

【0035】

電池ユニットにおける固体電解質層の厚みは、使用する固体電解質の種類、固体電池の構成等によって大きく異なり、目的に応じて適宜に選択されることがある。非限定的な数値範囲として、例えば、0.1 μm 以上 1,000 μm 以下の範囲を例示することができ、0.1 μm 以上 300 μm 以下の範囲が好ましい。

【0036】

<電池ユニットの製造>

上記の材料を使用して電池ユニットを製造するには、例えば、下記の方法を採用することができる：

(1) 集電体の上に電極活物質スラリー(正極活物質スラリー又は負極活物質スラリー)を塗工した後に、これを乾燥又は仮焼成して電極活物質層(正極活物質層又は負極活物質層)を得て、次に、該電極活物質層の上に固体電解質スラリーを塗工し、これを乾燥又は焼成することにより固体電解質層を得る、ウェット・オン・ドライ方式の製造方法；

(2) 電極活物質スラリーを塗工して電極活物質スラリー層を形成し、この上に固体電解質スラリーを塗工して固体電解質スラリー層を形成し、これらを乾燥又は焼成することにより電極活物質層及び固体電解質層を得る、ウェット・オン・ウェット方式の製造方法；並びに

(3) 個別に乾燥又は焼成した正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を積層した後に、この積層体をプレスする、積層プレス方式の製造方法。

【0037】

<全固体電池>

本実施形態の全固体電池は、上記の構成の電池ユニットの2つ以上が積層されて成り、上記電池ユニットの第1の電極の集電体1と、該集電体に隣接して積層された電池ユニットとを接着するための接着手段を有するものである。

10

20

30

40

50

【0038】

積層される電池ユニット数は、2個以上であればよく、例えば、2個以上50個以下とすることができる。

【0039】

[接着手段]

上記の接着手段は、電池ユニットの積層体において、隣接して積層された2個の電池ユニットの間を固定するための手段である。この接着手段により、1つの電池ユニットにおける第1の電極の集電体1と、該集電体に隣接して積層された電池ユニットとを接着する。

【0040】

10

上記第1の電極の集電体1と接着される隣接する電池ユニットの部位は、

該電池ユニットが第1の電極の集電体2を有さない場合には、第1の電極の活物質層2であり；

該電池ユニットが第1の電極の集電体2を有する場合には、当該第1の電極の集電体2である。

【0041】

好みしくは、本実施形態の全固体電池におけるすべての電池ユニット間に、上記の接着手段を施すことである。

【0042】

20

この接着手段としては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂を用いることが好みしい。ここで例えば両面テープの如き接着手段を使用することは、該両面テープの貼付領域に段差が生じ、拘束圧の不均一を招来するおそれがある。

【0043】

本発明の好みしい態様においては、電池ユニットの所定箇所に熱可塑性樹脂を塗布したうえで、複数の電池ユニットを積層し、得られた積層体を好みしくは加熱下に加圧することにより、前記隣接する2個の電池ユニットを固定することができる。

【0044】

30

上記熱可塑性樹脂としては、融点又は軟化点が電池材料の劣化温度以下である樹脂を好適に使用することができる。熱可塑性樹脂として例えばポリオレフィン系樹脂を使用することができ、具体的には例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）等である。本実施形態における接着手段としては、EVAを使用することが好みしい。

【0045】

上記接着手段として熱可塑性樹脂を用いる場合、その塗布時の粘度は低い方が、接着手段の厚さを薄くすることができ、従って、全固体電池の厚さを不必要に厚くしない点で好みしい。例えば、接着手段として、塗布時の粘度が1,800mPa·s以下の熱可塑性樹脂を用いることが、該接着手段の厚さを全固体電池の電極厚さの5%以下に抑制することができる点で好みしい。

【0046】

40

上記接着手段として熱可塑性樹脂を用いる場合、その塗布量を、電極の面積に対して0.1μL/cm²以下とすることが、電池抵抗の増加を低くできる点で好みしい。十分な接着強度を得る観点からは、熱可塑性樹脂の塗布量を0.05μL/cm²以上とすることが好みしい。

【0047】

<全固体電池の製造方法>

以下、本実施形態の全固体電池の製造方法について、具体的に説明する。

【0048】

個々の電池ユニットは、上記の好みしい材料を用いて公知の方法、例えば上述の（1）～（3）の方法により、製造することができる。

【0049】

50

得られた電池ユニットの最上面は第1の電極の集電体1の面である。この集電対面上の所定箇所に熱可塑性樹脂を塗布する。塗布する場所は、塗布後に好ましく行われる加熱工程(後述)における熱の伝導性、及びハンドリングの容易性の観点から、該集電体の外側近傍が好ましい。集電体の主要部分(耳部以外の部分)の形状が例えば方形である場合には、該方形の頂点ごとに、該頂点近傍の辺に沿ってL字型に塗布することがより好ましい(図2(a))。

【0050】

次に、集電体面上の所定箇所に接着手段を塗布した電池ユニットの2つ以上を積層し(図2(b))、積層体を得る(図2(c))。ここで、電池ユニットが第1の電極の集電体2を有さない場合には、得られた積層体の最外層にある第1の電極活物質層2の外側に、第1の電極の集電体を更に積層することが好ましい。

10

【0051】

その後、好ましくは加熱下に加圧する(図2(d))。積層体を加圧する際の加圧方法としては、例えば、機械加圧、ガス加圧等を挙げることができる。

【0052】

上記機械加圧としては、例えば、モーターを駆動してボールネジを介して積層体の積層方向に加圧する方法、モーターを駆動して油圧を介して積層体の積層方向に加圧する方法等を挙げることができる。このとき、所望の圧力まで加圧又は降圧した後、メカニカルストッパーを用いてプレス機の稼働部を固定することにより、モーターの駆動に必要なエネルギーの消費を必要最小限に抑制することができる。

20

【0053】

上記ガス加圧としては、例えば、ガスボンベ等から供給される加圧ガスを介して積層体を加圧する方法等を挙げることができる。

【0054】

積層体を加圧するときの圧力は例えば1MPaとすることができます、加熱温度は例えば140とすることができる。

【0055】

以上の操作により、本実施形態の全固体電池における電池ユニットの積層体を得ることができる。

30

【0056】

そして、得られた電池ユニットの積層体を適当な外装体に収納するとともに、正負極をそれぞれ外部電極に電気的に接続することにより、本実施形態の全固体電池を得ることができる。

【0057】

本実施形態の積層型全固体電池は、電源として使用されるときに電極部(電極活物質層の存在領域)に印加される圧力が1MPa以上45MPa以下であることが好ましい。電池を使用しないときに電極部に印加される圧力としては、0MPa以上1MPa以下であることが好ましい。

【実施例】

【0058】

40

<実施例1>

本実施例では接着手段の塗布量が電池抵抗に与える影響について調べた。

【0059】

40

<電池ユニットの製造>

[正極の製造]

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Li₂S:P₂S₅=70:30(質量比)の混合物、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含有する正極合剤スラリーを調製した。該スラリーを、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。

【0060】

50

[負極の製造]

負極活物質としてグラファイト、固体活物質としてLi₂S:P₂S₅=70:30(質量比)の混合物、及びバインダーとしてPVDFを含有する負極合剤スラリーを調製した。該スラリーを、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正極活物質層をそれぞれ有する負極を得た。

【0061】

[固体電解質層の製造]

固体電解質としてLi₂S:P₂S₅=70:30(質量比)の混合物、及び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剤スラリーを調製した。該スラリーを、剥離シートの片面に塗布して乾燥することにより、剥離シートの片面に固体電解質層を有する転写シートを得た。

10

【0062】

[電池ユニットの製造]

上記で得た負極の両面に上記転写シートを、それぞれ、負極活物質層と固体電解質層とが接触するように積層し、100MPaの圧力を印加して、負極の両面に固体電解質層を転写積層して積層体を得た。

【0063】

次いで、上記積層体の両面の剥離シートを剥離した後、上記正極を、それぞれ、固体電解質層と正極活物質層とが接触するように積層し、600MPaの圧力を印加して、上記積層体の両面に正極を積層することにより、電池ユニットを得た。

20

【0064】

<接着手段の塗布>

上記の電池ユニットの最外面である正極集電体に、接着手段としての日立化成(株)製のエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)を、塗布量を、正極の面積に対して、0μL/cm²、0.05μL/cm²、0.1μL/cm²、及び0.2μL/cm²と変量して塗布した。このとき接着手段は、正極集電体の耳部を除いた4つの頂点近傍の辺に沿ってL字型に塗布した。

【0065】

<電池ユニットの積層>

次いで、上記で得た接着手段を塗布した電池ユニットを40個積層し、1MPaの圧力を印加しつつ140℃に加熱することにより、電池ユニットの積層体を製造した。

30

【0066】

上述の電池ユニット積層体の製造方法の概略を、図3にまとめた。

【0067】

<電池ユニット積層体の評価>

上記で得られた接着手段塗布量の異なる電池ユニット積層体について、該積層体全体としての電池抵抗を測定した。結果を図4に示した。

【0068】

図4から理解されるように、接着手段の塗布量が0.1μL/cm²以下のときには、積層体全体としての電池抵抗に有意の上昇は見られなかった。

40

【0069】

<実施例2>

本実施例では、接着手段の塗布時の粘度と、得られる電池ユニット積層体における接着手段の厚さとの関係を調べた。

【0070】

<電池ユニット積層体の製造>

接着手段の塗布量を0.05μL/cm²に固定し、接着手段の塗布時の粘度を、1,500mPa·s、1,800mPa·s、2,000mPa·s、及び5,000mPa·sと変量した他は上記実施例1と同様にして電池ユニットの積層体を製造した。

【0071】

50

<電池ユニット積層体の評価>

上記で得られた接着手段塗布量の異なる電池ユニット積層体について、層間の接着手段の厚みを測定した。結果を図5に示した。

【0072】

図5から理解されるように、接着手段の塗布時の粘度が $1,800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下のとき、層間の接着手段の厚みが電極厚さの5%以下に抑制され、実用電池として許容される範囲内であった。

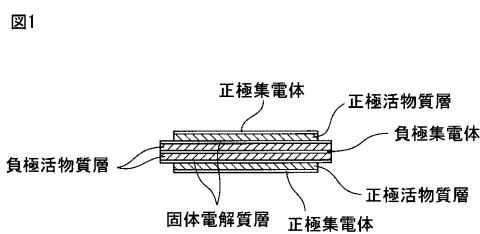
【産業上の利用可能性】

【0073】

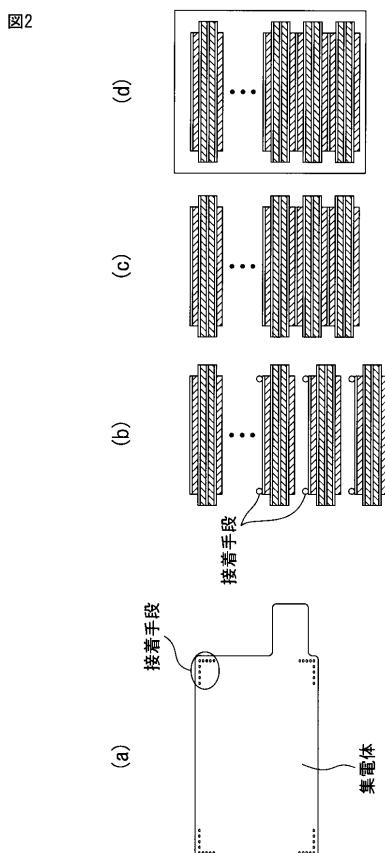
本発明の全固体電池は、例えば、電気自動車、燃料電池自動車、携帯用電子機器等の駆動用電源として、好適に使用することができる。上記の電気自動車には、駆動を電池のみによって内燃機関を搭載しない電気自動車と、電池及び内燃機関の双方を搭載するハイブリッド自動車と、を包含する。

10

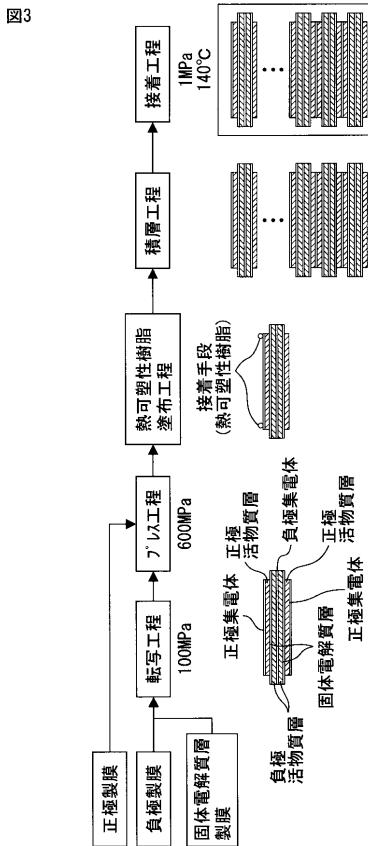
【図1】



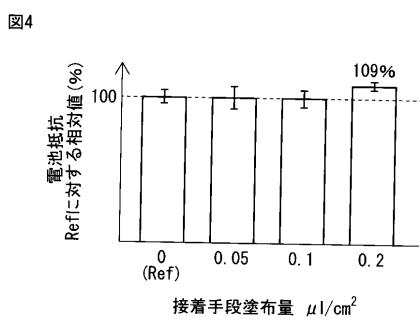
【図2】



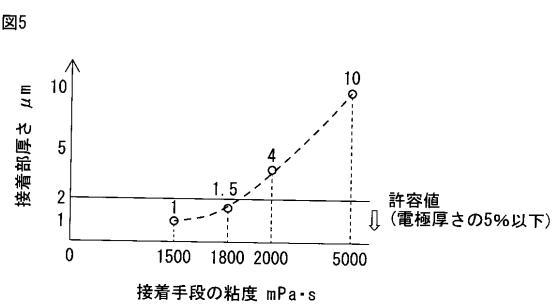
【 义 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 和仁

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 AJ01 AJ14 AK03 AL07 AM12 BJ04 CJ05 DJ07 HJ12