

(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2016-12495
(P2016-12495A)

(43) 公開日 平成28年1月21日(2016.1.21)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------|----------------|-------------|
| HO 1 M 10/052 (2010.01) | HO 1 M 10/052 | 5HO29 |
| HO 1 M 10/0562 (2010.01) | HO 1 M 10/0562 | 5HO50 |
| HO 1 M 10/0585 (2010.01) | HO 1 M 10/0585 | |
| HO 1 M 4/134 (2010.01) | HO 1 M 4/134 | |

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-134125 (P2014-134125)
(22) 出願日 平成26年6月30日 (2014.6.30)

(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 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 大友 崇督
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 方城 康利
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

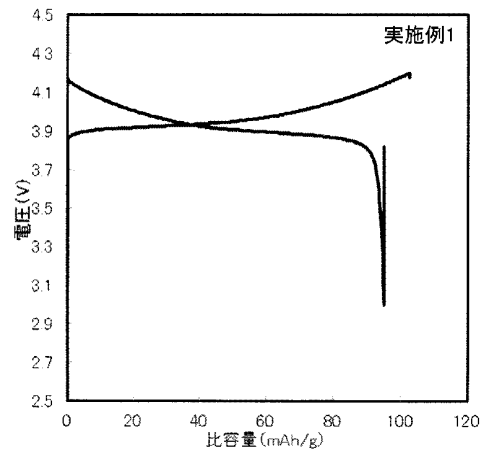
(54) 【発明の名称】 リチウム固体二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、充電時における短絡の発生を抑制したりリチウム固体二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備え、上記負極集電体の表面上に、上記固体電解質層を備え、上記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、上記固体電解質層の厚さが、50 μm以下であり、平面視上、上記負極集電体の外周が、上記固体電解質層の外周より内側に形成され、上記固体電解質層の外周と上記負極集電体の外周との距離が、300 μm以上であることを特徴とするリチウム固体二次電池を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備え、
前記負極集電体の表面上に、前記固体電解質層を備え、
前記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、
前記固体電解質層の厚さが、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、
平面視上、前記負極集電体の外周が、前記固体電解質層の外周より内側に形成され、
前記固体電解質層の外周と前記負極集電体の外周との距離が、 $300\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするリチウム固体二次電池。

【請求項 2】

負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備え、
前記負極集電体の前記固体電解質層側の表面に析出したLi金属である負極活物質層を備え、
前記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、
前記固体電解質層の厚さが、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、
平面視上、前記負極集電体の外周が、前記固体電解質層の外周より内側に形成され、
前記固体電解質層の外周と前記負極集電体の外周との距離が、 $300\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするリチウム固体二次電池。

【請求項 3】

前記固体電解質層の外周と前記負極集電体の外周との距離が、 $640\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム固体二次電池。

【請求項 4】

負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備えた積層体を準備する準備工程と、

前記積層体に充電処理を行う充電工程と、を有し、

前記準備工程において、少なくとも前記固体電解質層を加圧処理により形成し、

前記充電工程において、前記正極活物質層に含まれるLiを前記負極集電体側に移動させることにより、前記負極集電体の前記固体電解質層側の表面に析出したLi金属である負極活物質層を形成し、

前記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、

前記固体電解質層の厚さが、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、

平面視上、前記負極集電体の外周が、前記固体電解質層の外周より内側に形成され、

前記固体電解質層の外周と前記負極集電体の外周との距離が、 $300\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするリチウム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、充電時における短絡の発生を抑制したリチウム固体二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。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、リチウム電池が注目を浴びている。

【0003】

現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したりチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産

10

20

30

40

50

性に優れると考えられている。

【0004】

特許文献1には、正極と負極とが電解質を介して配置された二次電池であって、組み立て時において、負極集電体上に活物質層が形成されていない状態で構成され、充電時において、負極集電体上にアルカリ金属等が析出される二次電池が開示されている。この技術は、電池容量の向上を目的としている。

【0005】

また、特許文献2には、負極にリチウム金属を備えた有機固体電解質電池であって、負極の面積が、正極の面積よりも小さい有機固体電解質電池が開示されている。この技術は、放電末においてもリチウムの残らない安全性の高い有機固体電解質電池を提供することを目的としている。また、特許文献3には、硫化物系固体電解質材料層を備える非水電解質電池であって、正極層と固体電解質層との間に、相互拡散を抑制する中間層を備え、負極層が、正極層および固体電解質層よりも小さく、かつ、中間層よりも大きい非水電解質電池が開示されている。この技術は、充放電サイクル特性の向上を目的としている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-159596号公報

【特許文献2】特開平7-312226号公報

【特許文献3】特開2011-044368号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

組み立て時に負極活物質層を設けず、その後の充電により、負極活物質としてのLi金属を析出させるリチウム固体二次電池は、組み立て時に負極活物質層を設けたリチウム固体二次電池に比べて、デンドライトによる短絡が生じやすくなるという特有の課題がある。組み立て時に負極活物質層を設けたリチウム固体二次電池に充電を行った場合、負極活物質（例えばカーボン）の内部にLiが挿入されるため、通常、負極活物質の表面に直ちにLi析出は生じない。これに対して、組み立て時に負極活物質層を設けない場合、充電時に、負極集電体の表面にLi析出が生じるため、デンドライトによる短絡が生じやすくなる。

30

【0008】

また、硫化物固体電解質粒子を含む固体電解質層（圧粉型固体電解質層）を有するリチウム固体二次電池は、例えば、蒸着法等で形成した薄膜型固体電解質層を有するリチウム固体二次電池に比べて、デンドライトによる短絡が生じやすくなるという特有の課題がある。圧粉型固体電解質層に、薄膜型固体電解質層と同等の緻密性を付与することは困難であるため、デンドライトによる短絡は生じやすい状況にある。特に、圧粉型固体電解質層の厚さを薄くした場合に、短絡の発生が顕著になる。

【0009】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、充電時における短絡の発生を抑制したリチウム固体二次電池を提供することを主目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、圧粉型固体電解質層の厚さが薄い場合、固体電解質層の外周において、特にデンドライトが生じやすい状況にあることを見出した。そのため、固体電解質層の外周から負極集電体の外周までの距離を離すことで、充電時における短絡の発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明においては、負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集

50

電体をこの順で備え、上記負極集電体の表面上に、上記固体電解質層を備え、上記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、上記固体電解質層の厚さが、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、平面視上、上記負極集電体の外周が、上記固体電解質層の外周より内側に形成され、上記固体電解質層の外周と上記負極集電体の外周との距離が、 $300\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするリチウム固体二次電池を提供する。

【0012】

本発明によれば、負極集電体の外周が固体電解質層の外周より内側に形成され、その距離が所定の値以上であることから、充電時における短絡の発生を抑制したりチウム固体二次電池とすることができる。

【0013】

また、本発明においては、負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備え、上記負極集電体の上記固体電解質層側の表面に析出したLi金属である負極活物質層を備え、上記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、上記固体電解質層の厚さが、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、平面視上、上記負極集電体の外周が、上記固体電解質層の外周より内側に形成され、上記固体電解質層の外周と上記負極集電体の外周との距離が、 $300\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするリチウム固体二次電池を提供する。

【0014】

本発明によれば、負極集電体の外周が固体電解質層の外周より内側に形成され、その距離が所定の値以上であることから、充電時における短絡の発生を抑制したりチウム固体二次電池とすることができる。

【0015】

上記発明においては、上記固体電解質層の外周と上記負極集電体の外周との距離が、 $640\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0016】

また、本発明においては、負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備えた積層体を準備する準備工程と、上記積層体に充電処理を行う充電工程とを有し、上記準備工程において、少なくとも上記固体電解質層を加圧処理により形成し、上記充電工程において、上記正極活物質層に含まれるLiを上記負極集電体側に移動させることにより、上記負極集電体の上記固体電解質層側の表面に析出したLi金属である負極活物質層を形成し、上記固体電解質層が、硫化物固体電解質粒子を含有し、上記固体電解質層の厚さが、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、平面視上、上記負極集電体の外周が、上記固体電解質層の外周より内側に形成され、上記固体電解質層の外周と上記負極集電体の外周との距離が、 $300\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするリチウム固体二次電池の製造方法を提供する。

【0017】

本発明によれば、負極集電体の外周が固体電解質層の外周より内側に形成され、その距離が所定の値以上であることから、充電時における短絡の発生を抑制したりチウム固体二次電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明のリチウム固体二次電池は、充電時における短絡の発生を抑制できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明のリチウム固体二次電池の一例を示す模式図である。

【図2】短絡のメカニズムを説明する概略断面図である。

【図3】本発明のリチウム固体二次電池を例示する概略断面図である。

【図4】本発明のリチウム固体二次電池を例示する概略断面図である。

【図5】本発明のリチウム固体二次電池の一例を示す概略断面図である。

【図6】本発明のリチウム固体二次電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。

10

20

30

40

50

【図 7】実施例 1 で得られた評価用電池に対する充放電測定の結果である。

【図 8】比較例 1 で得られた評価用電池に対する充放電測定の結果である。

【図 9】比較例 2 で得られた評価用電池に対する充放電測定の結果である。

【図 10】実施例 1 および比較例 1、2 で得られた評価用電池のクーロン効率である。

【図 11】比較例 1 で得られた評価用電池を分解した際の SEM 画像である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明のリチウム固体二次電池、およびリチウム固体二次電池の製造方法について、詳細に説明する。

【0021】

10

A. リチウム固体二次電池

まず、本発明のリチウム固体二次電池は、2つの実施態様に大別できる。以下、本発明のリチウム固体二次電池について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

【0022】

1. 第一実施態様

図 1 は、第一実施態様のリチウム固体二次電池の一例を示す模式図である。具体的に、図 1 (a) はリチウム固体二次電池の概略断面図であり、図 1 (b) はリチウム固体二次電池を負極集電体側からみた概略平面図である。

【0023】

20

図 1 (a) に示すように、第一実施態様のリチウム固体二次電池 10 は、負極集電体 1、固体電解質層 2、正極活物質層 3 および正極集電体 4 をこの順で備える。負極集電体 1 の表面上に、固体電解質層 2 が配置され、両者は接触している。固体電解質層 2 は硫化物固体電解質粒子 (図示せず) を含有し、固体電解質層 2 の厚さは 50 μm 以下である。また、図 1 (b) に示すように、平面視上、負極集電体 1 の外周が、固体電解質層 2 の外周より内側に形成されている。負極集電体 1 の外周と固体電解質層 2 の外周との距離 D が所定の値以上となるように設計する。

【0024】

30

ここで、距離 D とは、図 1 (b) に示すように、固体電解質層 2 の外周上の点を外周部 2 a と定義した場合に、その外周部 2 a から負極集電体 1 の外周上で最短距離にある点 (外周部 1 a) までの距離をいう。また、第一実施態様では、固体電解質層 2 の外周の実質的全域において、距離 D が所定の値以上であることが好ましい。実質的全域とは、固体電解質層 2 の外周全体の 80% 以上をいい、90% 以上であることが好ましく、95% 以上であることがより好ましい。また、固体電解質層 2 の外周全てにおいて、距離 D が所定の値以上であっても良い。なお、デンドライトは固体電解質層 2 の外周のいずれかの箇所が生じるため、固体電解質層 2 の外周全体の 80% 以上において距離 D が所定の値以上であれば、高い確率でデンドライトの発生を抑制することができる。

【0025】

40

第一実施態様によれば、負極集電体の外周が固体電解質層の外周より内側に形成され、その距離が所定の値以上であることから、充電時における短絡の発生を抑制したりチウム固体二次電池とすることができる。また、上記のように、第一実施態様においては、固体電解質層の厚さが薄い場合に、固体電解質層の外周において、特にデンドライトが生じやすい状況になる。その理由は以下の通りであると推測される。

【0026】

すなわち、硫化物固体電解質粒子を加圧成型して固体電解質層を形成する場合、成型時における加圧および除圧により、固体電解質層の外周において空隙が残存しやすいと推測される。具体的には、硫化物固体電解質粒子を成型治具 (金型) に添加し、ピストン等で押圧して成型を行うが、加圧により硫化物固体電解質粒子が押圧されると中央部から外周部への力が働き、固体電解質層の外周部が密な状態となる。その後、除圧すると、外周部の硫化物固体電解質粒子が弾性変形し、固体電解質層の外周部が密な状態から疎な状態となる。これにより、外周部に空隙が残存し、デンドライトが正極方向へ成長しやすくなり

50

、短絡が生じると推測される。

【0027】

図2は、短絡のメカニズムを説明する概略断面図である。図2(a)に示すように、充電時に、正極活物質層3に含まれるLiが負極集電体1側に移動する。次に、図2(b)に示すように、充電が進行することで、負極集電体1の固体電解質層2側の表面に析出したLi金属である負極活物質層5が形成される。一方で、上記のように、固体電解質層2の厚さが薄い場合、固体電解質層2の外周において、デンドライト5aが生じやすく、短絡が起きやすい。これに対して、第一実施態様においては、図1(a)に示すように、負極集電体1の外周が、固体電解質層2の外周より内側に形成されているため、固体電解質層2の外周を貫通するデンドライトが生じにくい。その結果、短絡の発生を抑制できる。

10

【0028】

また、第一実施態様のリチウム固体二次電池は、充電前の段階(電池組み立て時)において、負極活物質(Li金属)を有さず、充電時に、正極活物質層に含まれるLiを用いて、負極活物質(Li金属)を析出・自己形成させる。そのため、負極活物質層を予め設けた場合に比べて、体積や重量の点で有利であり、電池の高エネルギー密度化を図れる。また、電池に使用するLi金属量を最小化できるため、Li金属由来の反応が相対的に少なくなる。

以下、第一実施態様のリチウム固体二次電池について、構成ごとに説明する。

【0029】

(1) 固体電解質層

固体電解質層は、硫化物固体電解質粒子を含有する。硫化物固体電解質粒子を加圧(圧粉)することで、固体電解質層が得られる。また、固体電解質層の厚さは、通常、50μm以下であり、30μm以下であることが好ましく、20μm以下であることがより好ましい。一方、固体電解質層の厚さは、例えば1μm以上であり、10μm以上であることが好ましい。なお、固体電解質層の厚さとは、固体電解質層の平均厚さをいう。

20

【0030】

硫化物固体電解質粒子としては、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiCl$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiBr$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiBr$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiCl$ 、 $Li_2S - SiS_2 - B_2S_3 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Z_mS_n$ (ただし、 m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれか。)、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_xMO_y$ (ただし、 x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。)、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 等を挙げることができる。硫化物固体電解質粒子は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良く、ガラスセラミックスであっても良い。また、Li金属を負極活物質として用いるため、硫化物固体電解質粒子は、 Ge 、 Si 等の金属元素を含有しないことが好ましい。耐還元性が向上するからである。

30

【0031】

硫化物固体電解質粒子は、Li元素、P元素およびS元素を有するイオン伝導体を有することが好ましい。上記イオン伝導体は、通常、Liカチオンと、PおよびSを含むアニオン構造とから構成される。中でも、上記イオン伝導体は、 PS_4^{3-} 構造をアニオン構造の主体(50mol%以上)として含有することが好ましい。中でも、 PS_4^{3-} 構造の割合は、イオン伝導体の全アニオン構造に対して、60mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であることがより好ましく、80mol%以上であることがさらに好ましく、90mol%以上であることが特に好ましい。なお、 PS_4^{3-} 構造の割合は、ラマン分光法、NMR、XPS等により決定することができる。

40

【0032】

また、硫化物固体電解質粒子は、上記イオン伝導体を主体として有する。硫化物固体電

50

解質粒子における上記イオン伝導体の割合は、65 mol%以上であることが好ましく、70 mol%以上であることがより好ましく、75 mol%以上であることがさらに好ましい。また、硫化物固体電解質粒子は上記イオン伝導体のみから構成されていても良く、他の成分を含有していても良い。他の成分としては、例えば、LiIを挙げることができる。

【0033】

LiIの割合は、例えば5 mol%以上であり、10 mol%以上であることが好ましく、20 mol%以上であることがより好ましい。一方、LiIの割合は、例えば35 mol%以下であり、30 mol%以下であることが好ましい。特に、硫化物固体電解質粒子は、 $xLiI \cdot (100 - x)(yLi_2S \cdot (1 - y)P_2S_5)$ (20 x 30、0.7 y 0.8)の組成を有することが好ましい。なお、yは、0.72以上であることが好ましく、0.74以上であることがより好ましい。また、yは、0.78以下であることが好ましく、0.76以下であることがより好ましい。

10

【0034】

また、硫化物固体電解質粒子は、 Li_2S を実質的に含有しないことが好ましい。硫化水素発生量を少なくできるからである。 Li_2S は水と反応することで、硫化水素が発生する。例えば、原料組成物に含まれる Li_2S の割合が大きいと、 Li_2S が残存しやすい。「 Li_2S を実質的に含有しない」ことは、X線回折により確認することができる。具体的には、 Li_2S のピーク(2 = 27.0°、31.2°、44.8°、53.1°)を有しない場合は、 Li_2S を実質的に含有しないと判断することができる。

20

【0035】

また、硫化物固体電解質粒子は、架橋硫黄を実質的に含有しないことが好ましい。硫化水素発生量を少なくできるからである。「架橋硫黄」とは、 Li_2S とPの硫化物とが反応してなる化合物における架橋硫黄をいう。例えば、 Li_2S および P_2S_5 が反応してなる $S_3P - S - PS_3$ 構造の架橋硫黄が該当する。このような架橋硫黄は、水と反応しやすく、硫化水素が発生しやすい。さらに、「架橋硫黄を実質的に含有しない」ことは、ラマン分光スペクトルの測定により、確認することができる。例えば、 $S_3P - S - PS_3$ 構造のピークは、通常 402 cm^{-1} に表れる。そのため、このピークが検出されないことが好ましい。また、 PS_4^{3-} 構造のピークは、通常 417 cm^{-1} に表れる。 402 cm^{-1} における強度 I_{402} は、 417 cm^{-1} における強度 I_{417} よりも小さいことが好ましい。より具体的には、強度 I_{417} に対して、強度 I_{402} は、例えば70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、35%以下であることがさらに好ましい。

30

【0036】

また、硫化物固体電解質粒子は、 Li_2S と、P(リン)の硫化物と、LiIとを含有する原料組成物を非晶質化してなるもの(硫化物ガラス)であっても良く、さらに結晶化させたもの(ガラスセラミックス)であっても良い。 Li_2S は、不純物が少ないことが好ましい。副反応を抑制することができるからである。一方、P(リン)の硫化物としては、例えば、 P_2S_3 および P_2S_5 を挙げることができる。なお、P(リン)の硫化物の代わりに、単体Pおよび単体Sを用いても良い。また、非晶質化する方法としては、例えば、メカニカルミリング法および溶融急冷法を挙げることができる。メカニカルミリングとしては、例えばボールミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができる。また、メカニカルミリングは、乾式で行っても良く、湿式で行っても良いが、後者が好ましい。均一性の高い硫化物固体電解質粒子を得ることができるからである。結晶化させる方法としては、例えば、結晶化温度以上の温度で加熱する方法を挙げることができる。

40

【0037】

原料組成物が Li_2S および P_2S_5 を含有する場合、化学量論的にオルト組成を得る割合は、モル基準で、 $Li_2S : P_2S_5 = 75 : 25$ である。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。

50

硫化物で最も Li_2S が付加している結晶組成をオルト組成という。例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当する。原料組成物が、 Li_2S および P_2S_5 を含有する場合、 Li_2S および P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、70 mol% ~ 80 mol% の範囲内であることが好ましく、72 mol% ~ 78 mol% の範囲内であることがより好ましく、74 mol% ~ 76 mol% の範囲内であることがさらに好ましい。

【0038】

硫化物固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $0.01 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方、硫化物固体電解質粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $50 \mu\text{m}$ 以下であり、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、硫化物固体電解質粒子は、 Li イオン伝導性が高いことが好ましく、常温 (25°C) における Li イオン伝導度は、例えば $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。

10

【0039】

固体電解質層は、硫化物固体電解質粒子のみから構成されていても良く、他の成分を含有していても良い。他の成分としては、例えば、後述する結着材を挙げることができる。固体電解質層に含まれる硫化物固体電解質粒子の割合は、例えば50体積%以上であり、60体積%以上であることが好ましく、70体積%以上であることがより好ましく、80体積%以上であることがさらに好ましく、90体積%以上であることが特に好ましい。

20

【0040】

固体電解質層の平面視形状は、特に限定されるものではないが、例えば、円状、楕円状、矩形状、任意の多角形状等を挙げることができる。

【0041】

水銀圧入法により求められる固体電解質層の平均細孔半径は、例えば、 $0.0057 \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.0054 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.0051 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。固体電解質層の平均細孔半径は、水銀圧入法により求める。具体的には、後述する実施例に記載するように、細孔分布測定装置を用いることによって、細孔分布曲線から平均細孔半径を求めることができる。固体電解質層の中心領域 (外周から $250 \mu\text{m}$ 以上内部の領域) の平均細孔半径は、固体電解質層の外周領域 (外周から $250 \mu\text{m}$ 内部までの領域) の平均細孔半径よりも高いと推測される。

30

【0042】

固体電解質層の充填率は、例えば89%以上であり、90%以上であることが好ましく、92%以上であることがより好ましく、94%以上であることがさらに好ましい。固体電解質層の充填率は、アルキメデス法で求めた真密度と、ペレットの厚さおよび重量から算出した見かけ密度との比較から算出することができる。固体電解質層の中心領域 (外周から $250 \mu\text{m}$ 以上内部の領域) の充填率は、固体電解質層の外周領域 (外周から $250 \mu\text{m}$ 内部までの領域) の充填率よりも高いと推測される。

【0043】

(2) 負極集電体

第一実施態様において、負極集電体は、固体電解質層と接するように配置される。また、平面視上、負極集電体の外周は、固体電解質層の外周より内側に形成される。また、平面視上、負極集電体の外周は、固体電解質層の外周を超えないことが好ましい。すなわち、平面視上、負極集電体の外周は、固体電解質層の外周に包含されていることが好ましい。また、負極集電体の外周と固体電解質層の外周との距離 D は、通常、 $300 \mu\text{m}$ 以上であり、 $640 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。短絡の発生をさらに抑制できるからである。一方、距離 D は、例えば $1000 \mu\text{m}$ 以下であり、 $800 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。距離 D が大きすぎると、固体電解質層の外周に発生するデンドライトによる短絡を抑制する効果は変わらないまま、集電効率が低下する可能性があるからである。

40

【0044】

負極集電体の材料は、 Li と合金化しない材料であることが好ましく、例えば SUS 、

50

銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。負極集電体の形態としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができる。負極集電体の平面視形状は、特に限定されるものではないが、例えば、円状、楕円状、矩形状、任意の多角形状等を挙げることができる。また、負極集電体の平面視形状は、固体電解質層の平面視形状の相似形であっても良い。また、負極集電体の厚さは、形状によって異なるものであるが、例えば $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0045】

(3) 正極活物質層

正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。正極活物質は、通常、Liを含有する。正極活物質としては、例えば酸化物活物質を挙げることができ、具体的には、 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 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCuPO_4 等のオリビン型活物質等を挙げることができる。また、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有酸化物を正極活物質として用いても良い。正極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。

10

【0046】

また、正極活物質の表面は、コート層で被覆されていても良い。正極活物質と固体電解質材料との反応を抑制できるからである。コート層の材料としては、例えば、 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 LiPON 等のLiイオン伝導性酸化物を挙げることができる。コート層の平均厚さは、例えば $1\ \text{nm} \sim 20\ \text{nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $1\ \text{nm} \sim 10\ \text{nm}$ の範囲内であることがより好ましい。

20

【0047】

正極活物質層は、さらに固体電解質材料を含有していても良い。固体電解質材料の種類は特に限定されるものではないが、例えば、硫化物固体電解質材料を挙げることができる。硫化物固体電解質材料としては、上述した硫化物固体電解質粒子と同様の材料を用いることができる。

30

【0048】

正極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、正極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、正極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、正極活物質層の厚さは、例えば $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0049】

(4) その他の構成

リチウム固体二次電池は、通常、正極活物質層の集電を行う正極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。正極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

40

【0050】

(5) リチウム固体二次電池

第一実施態様のリチウム固体二次電池は、固体電解質層、負極集電体、正極活物質層および正極集電体を有するものであれば、特に限定されるものではない。また、第一実施態様のリチウム固体二次電池は、充電前または完全に放電した場合の状態である。

50

【0051】

図3、図4は、第一実施態様のリチウム固体二次電池を例示する概略断面図である。なお、図3、図4における電池ケース6では、短絡しないように、適宜、絶縁処理がなされているものとする。また、図3、図4では、端子について特に図示しないが、任意の方法で電気を取り出せば良い。

【0052】

図3(a)では、負極集電体1の周囲に、不活性ガスから構成される短絡防止領域11が設けられている。図3(b)では、負極集電体1の周囲に、固体電解質層2とは異なる絶縁性材料から構成される短絡防止領域11が設けられている。絶縁性材料として、電子伝導性を有しない任意の材料を用いることができる。図3(c)では、負極集電体1の周囲に固体電解質層2が配置されている。言い換えると、負極集電体1が固体電解質層2に埋設するように配置されている。

10

【0053】

図4(a)では、負極集電体1の固体電解質層2側の表面(固体電解質層2の外周に対応する位置)に、絶縁処理部からなる短絡防止領域11が設けられている。この場合、負極集電体1の外周は示される位置となる。図4(b)では、中空状部材を電池ケース6として用いている。この中空状部材は、固体電解質層2を形成する際の成型治具であっても良い。また、負極集電体1の周囲に、固体電解質層2とは異なる絶縁性材料からなる短絡防止領域11が設けられているが、短絡防止領域11は、図3(a)のように不活性ガスから構成されていても良い。図4(c)では、電池ケース6が、負極集電体1および正極集電体4の機能を兼ねている。このように、電池ケースは、負極集電体および正極集電体の少なくとも一方の機能を兼ねていても良い。

20

【0054】

リチウム固体二次電池は、充電時の電流密度を制御する充電制御部を有していても良い。充電時の電流密度は、短絡が生じない電流密度であれば特に限定されるものではないが、例えば 0.026 mA/cm^2 以上であり、 0.26 mA/cm^2 以上であることが好ましく、 2.6 mA/cm^2 以上であることがより好ましい。一方、充電時の電流密度は、例えば 52 mA/cm^2 以下であり、 10.4 mA/cm^2 以下であることが好ましく、 5.2 mA/cm^2 以下であることがより好ましい。

【0055】

リチウム固体二次電池は、拘束部材により、厚さ方向の拘束圧が付与されていても良い。拘束部材の種類は特に限定されるものではなく、一般的な拘束部材を用いることができる。拘束圧(面圧)は、特に限定されるものではないが、例えば 0.1 MPa 以上であり、 1 MPa 以上であることが好ましい。拘束圧を大きくすることで、活物質粒子と電解質粒子との接触等、粒子同士の接触を維持しやすいという利点がある。一方、拘束圧(面圧)は、例えば 100 MPa 以下であり、 50 MPa 以下であることが好ましい。拘束圧が大きすぎると、拘束部材に高い剛性が求められ、拘束部材が大型化する可能性があるからである。

30

【0056】

リチウム固体二次電池の用途は、特に限定されるものではないが、例えば車載用電池として有用である。リチウム固体二次電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。

40

【0057】

2. 第二実施態様

図5は、第二実施態様のリチウム固体二次電池の一例を示す概略断面図である。図5に示すように、第二実施態様のリチウム固体二次電池10は、負極集電体1、固体電解質層2、正極活物質層3および正極集電体4をこの順で備える。さらに、負極集電体1の固体電解質層2側に析出したLi金属である負極活物質層5を備える。なお、他の特徴については、上述した第一実施態様に記載した内容と同様である。

【0058】

50

ここで、Li金属が負極集電体の表面に析出していることは、両者の界面を観察することで確認することができる。界面の観察には、例えば電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いることができる。例えば、予めLi金属を配置した場合、Li金属は密な状態で均一に存在している。一方、Li金属を析出させた場合、Li金属は少し疎な状態で比較的電解質に追従して存在している。また、析出したLi金属の表面は、繊維状(直径約100nm)になることがある。

【0059】

第二実施態様によれば、負極集電体の外周が固体電解質層の外周より内側に形成され、その距離が所定の値以上であることから、充電時における短絡の発生を抑制したりリチウム固体二次電池とすることができる。

10

【0060】

負極集電体の表面に析出するLi金属の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、上記距離Dの値よりも十分に小さい。また、Li金属の厚さは、充電状態(State of Charge)によっても変動する。Li金属の最大厚さは、例えば50 μ m以下であり、30 μ m以下であることが好ましく、20 μ m以下であることがより好ましい。なお、Li金属の最大厚さは、最も充電が進んだ状態における平均厚さとして算出することができる。

【0061】

また、第二実施態様においては、充電時に析出するLi金属を負極活物質とする。そのため、電池全体におけるLi量は、通常、正極活物質層および固体電解質層のLi量と一致する。また、固体電解質層で電気化学的な酸化還元分解反応等が起こらない場合、固体電解質層のLi量が一定であるため、充電時において正極活物質層から減少したLi量と、充電時において負極集電体上に析出したLi量とは一致することになる。また、充電が完全に進んだ状態では、正極活物質がLiを含有しない場合がある。

20

【0062】

第二実施態様における他の事項については、上述した第一実施態様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、第二実施態様のリチウム固体二次電池は、第一実施態様のリチウム固体二次電池に対して充電を行った状態に相当する。

【0063】

B. リチウム固体二次電池の製造方法

図6は、本発明のリチウム固体二次電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。まず、負極集電体1、固体電解質層2、正極活物質層3および正極集電体4をこの順で備えた積層体11を準備する(図6(a))。通常、負極集電体1の表面上に固体電解質層2が配置され、両者は接触している。また、積層体11を作製する際に、少なくとも固体電解質層2を加圧処理により形成する。次に、積層体11に充電処理を行い、正極活物質層3に含まれるLiを負極集電体1側に移動させる(図6(b))。これにより、負極集電体1の表面にLi金属(負極活物質層5)を析出させる(図6(c))。なお、他の特徴については、上記「A. リチウム固体二次電池」に記載した内容と同様である。

30

【0064】

本発明によれば、負極集電体の外周が固体電解質層の外周より内側に形成され、その距離が所定の値以上であることから、充電時における短絡の発生を抑制したりリチウム固体二次電池を得ることができる。

40

以下、本発明のリチウム固体二次電池の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0065】

1. 準備工程

本発明における準備工程は、負極集電体、固体電解質層、正極活物質層および正極集電体をこの順で備えた積層体を準備する工程である。

【0066】

積層体を構成する部材については、上記「A. リチウム固体二次電池」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、積層体の作製方法は、少なくとも固体電解質層を加圧処理により形成する方法であれば特に限定されるものではない。上記加

50

圧処理により、通常、硫化物固体電解質粒子の塑性変形が生じる。また、固体電解質層を形成する際には成型治具（例えば金型）を用いることが好ましい。すなわち、成型治具の内部に、硫化物固体電解質粒子を含む固体電解質層形成用材料を添加し、加圧治具を用いて加圧処理を行うことで固体電解質層を形成することが好ましい。固体電解質層形成用材料は、粉末状であっても良く、層状であっても良い。層状の固体電解質層形成用材料は、例えば、基材上に、スラリー状の固体電解質層形成用材料を塗工し、その後、乾燥することによって得ることができる。基材を剥離した表面に、負極集電体を配置することもできる。また、成型治具は、中空状であっても良く、凹部を有していても良い。また、成型治具を電池ケースとして用いても良い。

【0067】

固体電解質層に付与される最大圧力は、例えば、550 MPa以上であり、600 MPa以上であることが好ましく、650 MPa以上であることがより好ましく、700 MPa以上であることがさらに好ましく、750 MPa以上であることが特に好ましい。一方、固体電解質層に付与される最大圧力は、例えば1000 MPa以下であり、800 MPa以下であることが好ましい。固体電解質層に付与される圧力が大きすぎると、治具が大型化や、固体電解質粒子に割れが生じ電池性能が低下する等の背反が生じる可能性がある。なお、「固体電解質層に付与される最大圧力」とは、積層体を作製する工程において付与される圧力のみならず、後述する工程等において固体電解質層に付与される圧力の中で、最も高いものをいう。また、本発明において加圧する方法は特に限定されるものではないが、例えば、平板プレス、ロールプレス等を挙げることができる。

【0068】

積層体の作製方法として、任意の方法を採用することができる。例えば、固体電解質層形成用材料のみに加圧処理を行っても良く、他の部材の形成用材料の一部または全てと共に加圧処理を行っても良い。また、積層体作製時における加圧処理の回数は、一回であっても良く、複数回であっても良い。

【0069】

2. 充電工程

本発明における充電工程は、上記積層体に充電処理を行う工程である。

【0070】

充電時の電流密度は、短絡が生じない電流密度であれば特に限定されるものではないが、例えば0.026 mA/cm²以上であり、0.26 mA/cm²以上であることが好ましく、2.6 mA/cm²以上であることがより好ましい。一方、充電時の電流密度は、例えば5.2 mA/cm²以下であり、10.4 mA/cm²以下であることが好ましく、5.2 mA/cm²以下であることがより好ましい。

【0071】

本発明においては、充電時に積層体に拘束圧（面圧）を付与しても良く、付与しなくても良い。拘束圧（面圧）は、例えば0.1 MPa以上であり、1 MPa以上であることが好ましい。拘束圧を大きくすることで、活物質粒子と電解質粒子との接触等、粒子同士の接触を維持しやすいという利点がある。一方、拘束圧（面圧）は、例えば100 MPa以下であり、50 MPa以下であることが好ましい。拘束圧が大きすぎると、拘束部材に高い剛性が求められ、拘束部材が大型化する可能性があるからである。

【0072】

3. リチウム固体二次電池

本発明により得られるリチウム固体二次電池については、上記「A. リチウム固体二次電池 2. 第二実施態様」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。

【0073】

なお、本発明は、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、本発明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発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0074】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0075】

[実施例1]

(硫化物固体電解質粒子の作製)

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、純度99.9%、日本化学工業社製)と、五硫化二リン (P_2S_5 、純度99%、アルドリッチ社製)と、ヨウ化リチウム (LiI 、純度99.9%、アルドリッチ社製)とを用いた。次に、Ar雰囲気下(露点-70)のグローブボックス内で、 Li_2S 、 P_2S_5 および LiI を、 $20\text{LiI} \cdot 80(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ の組成比で混合した。この混合物2gを、遊星型ボールミルの容器(45cc、 ZrO_2 製)に投入し、脱水ヘプタン(水分量30ppm以下、4g)を投入し、さらに ZrO_2 ボール(=5mm、53g)を投入し、容器を完全に密閉した(Ar雰囲気)。この容器を遊星型ボールミル機(フリッチュ製P7)に取り付け、台盤回転数500rpmで、1時間処理および15分休止のメカニカルミリングを40回行った。次に、ヘプタンを除去するため、100、1時間の条件で乾燥を行った。これにより、硫化物ガラスを得た。その後、得られた硫化物ガラスに対して、Ar雰囲気、180、3時間の条件で熱処理を行うことで、硫化物ガラスを結晶化させ、ガラスセラミックス(硫化物固体電解質粒子)を得た。

10

【0076】

(正極の作製)

20

正極活物質として、 LiCoO_2 (日本化学工業製、商品名セルシード、平均粒径 $D_{50} = 10\mu\text{m}$)を用意した。この正極活物質の表面に、転動流動コーティング装置(パウレック社製、MP01)を用いて、 LiNbO_3 から構成されるコート層(平均厚さ10nm)を形成した。

【0077】

得られた正極活物質(LiNbO_3 でコートした LiCoO_2)と、硫化物固体電解質粒子($20\text{LiI} \cdot 80(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$)、ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50} = 0.8\mu\text{m}$)とを、正極活物質:硫化物固体電解質粒子=93:7の重量比で混合した。次に、酪酸ブチルに溶解したPVdF(結着材)を添加し、超音波ホモジナイザーにて混合して正極用スラリーを得た。次に、ドクターブレードにて、正極用スラリーを、カーボンコートしたAl箔(正極集電体)上に塗工した。自然乾燥後、100、1時間の条件で乾燥を行い、正極を得た。

30

【0078】

(固体電解質層形成用シートの作製)

硫化物固体電解質粒子($20\text{LiI} \cdot 80(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$)、ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50} = 0.8\mu\text{m}$)に、酪酸ブチルに溶解したPVdF(結着材)を添加し、超音波ホモジナイザーにて混合して固体電解質層用スラリーを得た。次に、ドクターブレードにて、固体電解質層用スラリーを、Al箔(基材)上に塗工した。自然乾燥後、100、1時間の条件で乾燥を行い、固体電解質層形成用シートを得た。

40

【0079】

(評価用電池の作製)

マコール製のシリンダ(=11.28mm)の中に、同径に打ち抜いた正極および固体電解質層形成用シートを入れ、=11.28mmのピストンを用いて、784MPaで加圧成形した。次に、固体電解質層形成用シートからAl箔(基材)を剥離し、露出した固体電解質層上に、先端が=10mmのSUS製ピストン(負極集電体)を配置し、ボルト3本で締め付けることで、評価用電池を得た(トルク=2Ncm、面圧=15MPa)。その後、評価用電池を、ガラス製容器(Ar雰囲気)に入れて密閉した。なお、正極活物質、固体電解質層および負極集電体は、図1(b)に示すような同心円状に配置した。また、正極活物質層の重量は21.5mgであり、固体電解質層の重量は3.2mg

50

であり、固体電解質層の厚さは15 μmであった。

【0080】

[比較例1]

負極集電体として、φ = 11.28 mmのピストンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、評価用電池を得た。

【0081】

[比較例2]

固体電解質層の重量を10.7 mgとし、固体電解質層の厚さを50 μmとしたこと以外は、比較例1と同様にして、評価用電池を得た。

【0082】

[評価]

(充放電測定)

実施例1および比較例1、2で得られた評価用電池を用いて、充放電測定を行った。測定条件は、25℃、電位範囲3.0 V ~ 4.2 V、電流密度0.26 mA/cm²、CC充放電とした。内部短絡が起きた場合には、充電が終了しないため、その場合は20時間で充電を終了させ、放電させた。なお、内部短絡の有無は、充電時の急激な電圧低下の有無、充電容量、および、クーロン効率から判断した。

【0083】

その結果を図7~図9に示す。図7~図9に示すように、実施例1では、充電中に明確な内部短絡の兆候は見られず、4.2 Vまで充電が可能であった。さらに、3.0 Vまで放電も可能であった。これに対して、比較例1では、充電中に急激な電圧降下が確認され、4.2 Vまで充電することができなかった。また、充電容量はLiCoO₂の理論容量である137 mAh/gより大きくなった。これは、内部短絡が起き、充電による電圧上昇が正常に行われなかったためであると推測される。さらに、放電容量も小さかった。また、比較例2では、充電中に急激な電圧降下は確認されなかったが、充電容量はLiCoO₂の理論容量である137 mAh/gより大きくなった。これは、微小な内部短絡が起き、充電による電圧上昇が正常に行われなかったためであると推測される。

【0084】

クーロン効率の結果を図10に示す。図10に示すように、実施例1では、93%という高いクーロン効率を得られ、内部短絡が起きていないことが確認された。なお、実施例1では、僅かに不可逆性が確認されたが、これは、硫化物固体電解質粒子とLi金属との化学反応が生じたため、あるいは、電氣的にLi金属が欠落したためであると推測される。これに対して、比較例1では、8%という非常に低いクーロン効率を得られた。なお、比較例1では、20時間で充電を終了させたが、20時間以上充電を行った場合には、クーロン効率はさらに低下する。また、比較例2では、51%という低いクーロン効率を得られた。比較例1、2では、上記のように、充電中に内部短絡が起きたと推測される。

【0085】

以上のように、固体電解質層の厚さが50 μm以下である場合に、固体電解質層の外周部に由来する内部短絡が顕在化し始めるが、その場合に、負極集電体の外周を、固体電解質層の外周よりも内側とすることで、内部短絡の発生を抑制できることが確認された。

【0086】

(SEM観察)

比較例1の評価用電池を作製後、ピストンを外し、固体電解質層の表面をSEMで観察した。その結果を図11に示す。図11に示すように、固体電解質層の外周は約250 μmの幅で剥がれ、正極活物質層が露出していた。メカニズムから推測すれば、正極活物質層が露出した部分(固体電解質層が剥がれた部分)や、固体電解質層と正極活物質との界面に見える明るい部分(空隙の多い部分)でデンドライト発生すると推測される。図11に示すように、正極活物質層が露出した部分の距離は約250 μm、空隙の多い部分を含めると距離は約300 μmである。そのため、固体電解質層の外周と負極集電体の外周との距離Dが300 μm以上であれば、本願の効果が得られる。また、固体電解質層の外周

10

20

30

40

50

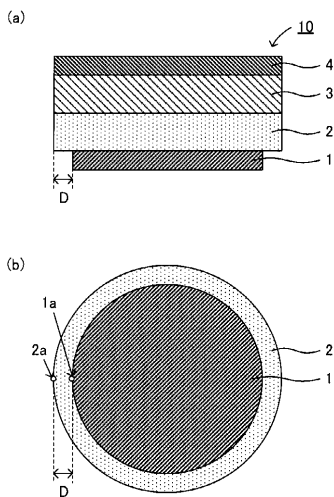
は、固体電解質層の厚さが薄い場合に外周部の空隙が多くなり、デンドライト発生の原因になることが確認された。

【符号の説明】

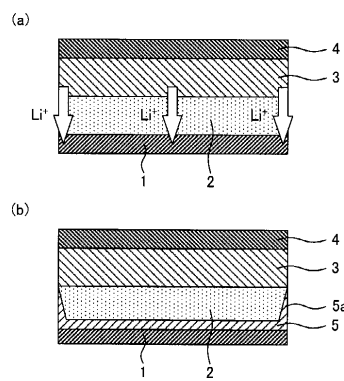
【0087】

- 1 ... 負極集電体
- 1 a ... 負極集電体の外周部
- 2 ... 固体電解質層
- 2 a ... 固体電解質層の外周部
- 3 ... 正極活物質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極活物質層
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... リチウム固体二次電池
- 11 ... 短絡防止領域

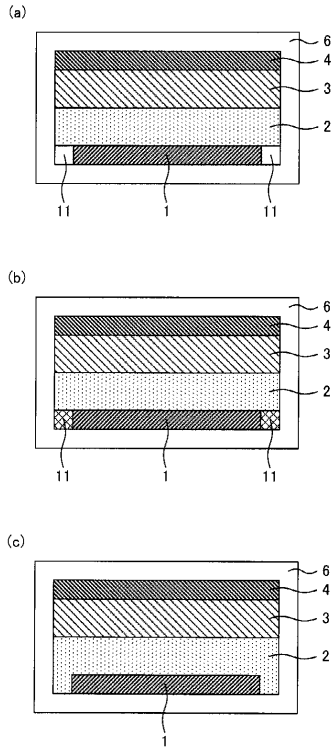
【図1】



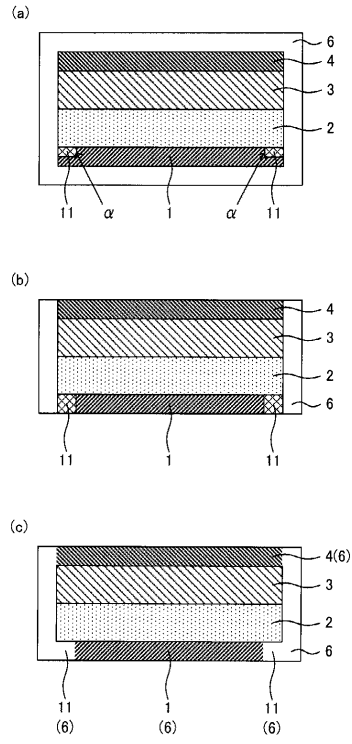
【図2】



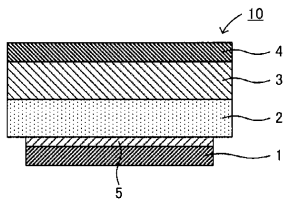
【 図 3 】



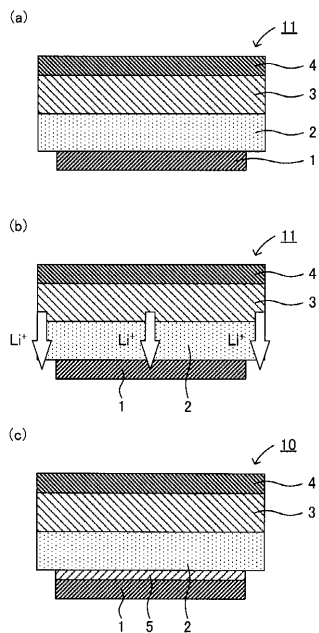
【 図 4 】



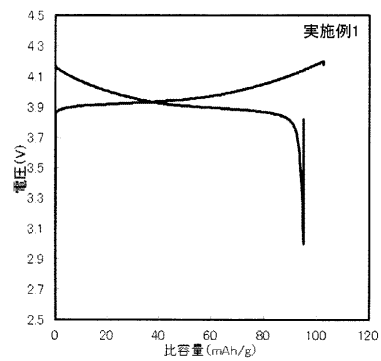
【 図 5 】



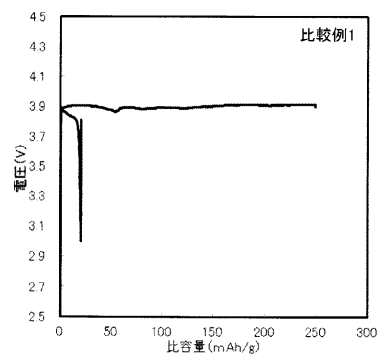
【 図 6 】



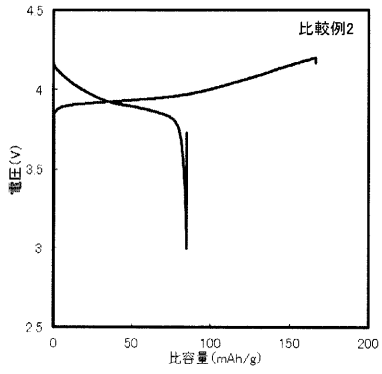
【 図 7 】



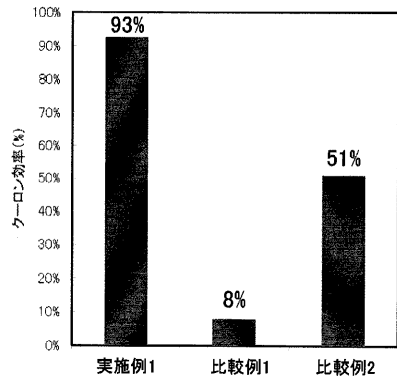
【 図 8 】



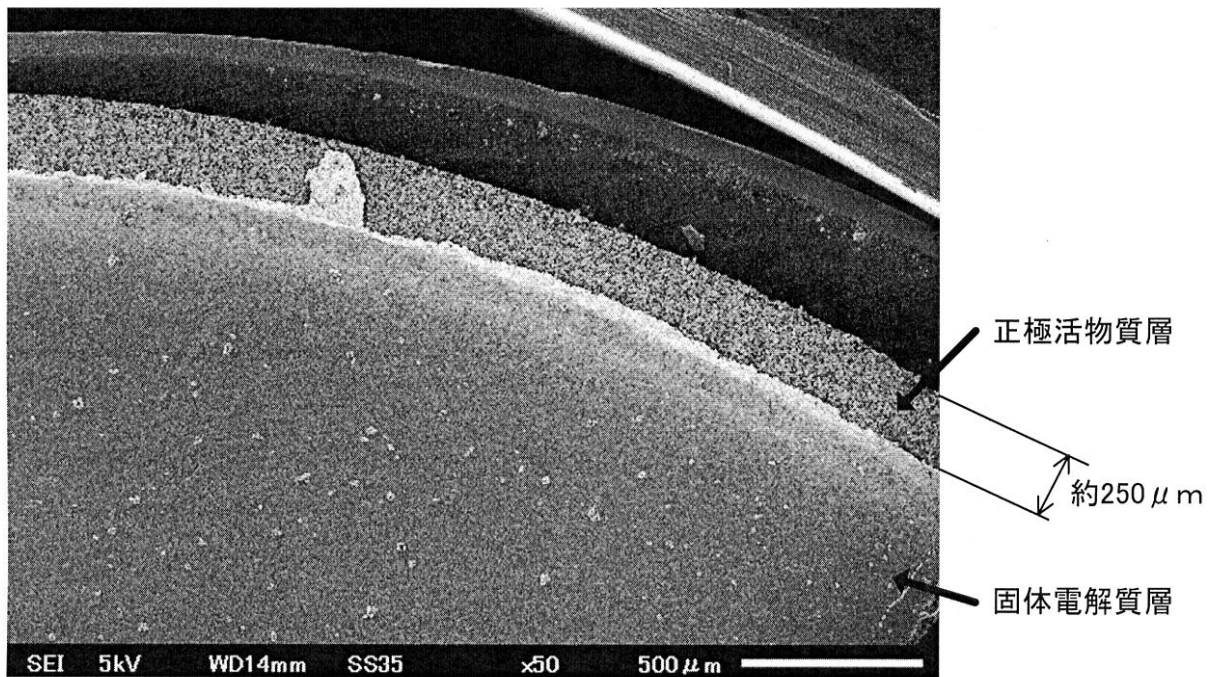
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 諒子

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 AJ12 AK03 AL12 AM11 BJ12 CJ03 DJ07 HJ04 HJ12

5H050 AA15 BA16 CA07 CA08 CA09 CB12 DA04 DA13 FA02 GA03

HA04 HA12