

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4656102号
(P4656102)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7
HO 1 M 2/08 (2006.01)	HO 1 M 2/08 Z
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 Z
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 7
HO 1 M 10/50 (2006.01)	HO 1 M 10/50
請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-195469 (P2007-195469)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成19年7月27日 (2007.7.27)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2009-32539 (P2009-32539A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成21年2月12日 (2009.2.12)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	平成20年8月7日 (2008.8.7)	(74) 代理人	100108800 弁理士 星野 哲郎
		(72) 発明者	濱 重規 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	横石 章司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体型電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極層、硫化物系固体電解質膜および負極層がこの順に積層された発電要素と、前記発電要素を収納する電池ケースと、前記電池ケース内で前記発電要素を浸漬させ、前記発電要素に接触し、かつ、前記硫化物系固体電解質膜と反応しない性質を有する流動性封止剤と、を有することを特徴とする固体型電池。

【請求項 2】

前記流動性封止剤が、疎水性液体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体型電池。

【請求項 3】

前記疎水性液体が、流動パラフィンであることを特徴とする請求項 2 に記載の固体型電池。

【請求項 4】

前記発電要素が、中間集電体を介して複数積層されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載の固体型電池。

【請求項 5】

前記電池ケースが、開放型電池ケースであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の固体型電池。

【請求項 6】

前記電池ケースが、密閉型電池ケースであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 ま

でのいずれかの請求項に記載の固体型電池。

【請求項 7】

前記流動性封止剤を攪拌する攪拌手段を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載の固体型電池。

【請求項 8】

前記攪拌手段が、前記流動性封止剤を、前記電池ケースに連結された外部経路を通じて循環させる手段であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体型電池。

【請求項 9】

前記流動性封止剤を加熱または冷却する温度調整手段を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の固体型電池。

10

【請求項 10】

前記発電要素が、前記電池ケースの底面側に、気泡を逃すガイド手段を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載の固体型電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、封止部分にクラック等が生じることを防止でき、水分の浸入による硫化物系固体電解質膜の劣化を抑制できる固体型電池に関する。

【背景技術】

20

【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、可燃性の有機溶剤を溶媒とする有機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・材料面での改善が必要となる。

30

【0004】

これに対し、液体電解質を固体電解質に変えて、電池を全固体化した全固体型リチウム電池は、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、製造コストや生産性に優れると考えられている。しかしながら、固体電解質膜として、硫化物系固体電解質膜を用いた場合には、硫化物系固体電解質膜と空気中の水分とが接触すると、硫化水素が発生し、硫化物系固体電解質膜の性能が著しく劣化するという問題があった。

【0005】

このような問題に対して、正極、硫化物系固体電解質膜および負極からなる発電要素を、封止剤により封止した固体型電池が知られている。例えば、特許文献 1 においては、発電要素を、高温硬化型樹脂を用いて封止した全固体型リチウム電池が開示されている。この全固体リチウム型電池は、封止剤を用いて発電要素を保護するため、空気中の水分の浸入により硫化物系固体電解質膜が劣化することを防止できるという利点を有する。しかしながら、充放電等の際に Li^+ イオンが正極－負極間を移動することにより生じる発電要素の体積変化（膨張収縮）が起こると、高温硬化型樹脂により形成された封止部分にクラックが発生する場合があります、その間隙から空気中の水分が浸入し、硫化物系固体電解質膜の劣化が生じるという問題があった。

40

【0006】

【特許文献 1】特開平 6－275247 号公報

【特許文献 2】特開平 8－287889 号公報

【特許文献 3】特開平 10－74496 号公報

50

【特許文献4】特開平6-267593号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、封止部分にクラック等が生じることを防止でき、水分の浸入による硫化物系固体電解質膜の劣化を抑制できる固体型電池を提供することを主目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明においては、正極層、硫化物系固体電解質膜および負極層がこの順に積層された発電要素と、上記発電要素を収納する電池ケースと、上記電池ケース内で上記発電要素を浸漬させ、上記発電要素に接触し、かつ、上記硫化物系固体電解質膜と反応しない性質を有する流動性封止剤と、を有することを特徴とする固体型電池を提供する。

【0009】

本発明によれば、流動性封止剤に発電要素を浸漬させて封止を行うことにより、水分の浸入による硫化物系固体電解質膜の劣化を抑制することができる。また、流動性を有する封止剤を用いるため、充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、その体積変化に柔軟に対応することができる。

【0010】

上記発明においては、上記流動性封止剤が、疎水性液体であることが好ましい。空気中の水分が、硫化物系固体電解質膜と接触することを抑制することができるからである。

【0011】

上記発明においては、上記疎水性液体が、流動パラフィンであることが好ましい。疎水性が高く、硫化物系固体電解質膜と直接反応しないからである。

【0012】

上記発明においては、上記発電要素が、中間集電体を介して複数積層されていることが好ましい。より実用的な固体型電池とすることができるからである。

【0013】

上記発明においては、上記電池ケースが、開放型電池ケースであることが好ましい。充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、内部圧力の急激な変化を緩和することができるからである。

【0014】

上記発明においては、上記電池ケースが、密閉型電池ケースであることが好ましい。空気中の水分が、電池内部に浸入することを防止できるからである。

【0015】

上記発明においては、上記流動性封止剤を攪拌する攪拌手段を有することが好ましい。例えば流動性封止剤を介して発電要素の加熱または冷却を行う際に、容易に温度の均一化を図ることができるからである。

【0016】

上記発明においては、上記攪拌手段が、上記流動性封止剤を、上記電池ケースに連結された外部経路を通じて循環させる手段であることが好ましい。より効率的に流動性封止剤を攪拌することができるからである。

【0017】

上記発明においては、上記流動性封止剤を加熱または冷却する温度調整手段を有することが好ましい。流動性封止剤を介して発電要素の温度調整を行うことにより、最適な温度条件で充放電等ができ、発電効率を向上させることができるからである。

【0018】

上記発明においては、上記発電要素が、上記電池ケースの底面側に、気泡を逃すガイド

10

20

30

40

50

手段を有することが好ましい。ガイド手段を設けることにより、発電要素を流動性封止剤に浸漬させる際に、電池ケースの底面付近で気泡が残留することを抑制することができるからである。

【発明の効果】

【0019】

本発明においては、充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、封止部分にクラック等が生じることを防止でき、水分の浸入による硫化物系固体電解質膜の劣化を抑制できるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

10

本発明の固体型電池について、以下詳細に説明する。

【0021】

本発明の固体型電池は、正極層、硫化物系固体電解質膜および負極層がこの順に積層された発電要素と、上記発電要素を収納する電池ケースと、上記電池ケース内で上記発電要素を浸漬させ、かつ、上記硫化物系固体電解質膜と反応しない性質を有する流動性封止剤と、を有することを特徴とするものである。

【0022】

本発明によれば、流動性封止剤に発電要素を浸漬させて封止を行うことにより、水分の浸入による硫化物系固体電解質膜の劣化を抑制することができる。また、流動性を有する封止剤を用いるため、充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、その体積変化に柔軟に対応することができる。また、本発明においては、流動性を有する封止剤を用いるため、発電要素と電池ケースとの間を完全に埋めることができ、高いシール性を発揮することができる。

20

【0023】

さらに、本発明においては、流動性を有する封止剤を用いるため、封止剤自体を攪拌したり、循環させたりすることができる。そのため、後述するように、流動性封止剤を介して発電要素の加熱または冷却を行う際に、容易に温度の均一化を図ることができ、発電効率を向上させることができる。また、従来の高温硬化型樹脂の封止剤は、封止時の加工性および成形性が悪いという問題、熱硬化工程が必須であるためその際の取扱いが難しいという問題、高温処理が必須であるため耐熱性を有する材料しか使用できないという問題があった。これに対して、本発明においては、流動性封止剤を用いることにより、これらの問題を全て解決することができる。

30

【0024】

次に、本発明の固体型電池について図面を用いて説明する。図1は、本発明の固体型電池の一例を示す概略断面図である。図1に示される固体型電池は、 LiCoO_2 等の正極活物質を含有する正極層1と、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックス等の硫化物系固体電解質膜2と、 In 箔からなる負極層3と、 SUS からなる集電体4（正極集電体4aおよび負極集電体4b）とを有する発電要素5を備えるものである。さらに、発電要素5は、通気孔を有する開放型の電池ケース6に収納され、流動パラフィンからなる流動性封止剤7で封止されている。また、電気の取り出しは、正極集電体4aおよび負極集電体4bに接続された取り出し電極8（正極側取り出し電極8aおよび負極側取り出し電極8b）により行う。

40

【0025】

図2は、本発明の固体型電池の他の例を示す概略断面図である。図2に示すように、本発明における電池ケース6は、密閉型であっても良い。なお、密閉型の電池ケース6として、例えばアルミニウム製のラミネートパック用電池ケースを用いることができる。

以下、本発明の固体型電池について、固体型電池の部材と、固体型電池の構成とに分けて説明する。

【0026】

1. 固体型電池の部材について

50

本発明の固体型電池の部材について説明する。本発明の固体型電池は、少なくとも、発電要素、電池ケースおよび流動性封止剤を有し、さらに通常は、電気を取り出すための取り出し電極を有する。

【0027】

(1) 流動性封止剤

まず、本発明に用いられる流動性封止剤について説明する。本発明に用いられる流動性封止剤は、電池ケース内で発電要素を封止し、硫化物系固体電解質膜と反応しない性質を有するものである。本発明において「硫化物系固体電解質膜と反応しない」とは、硫化物系固体電解質膜との反応で硫化水素等が発生せず、硫化物系固体電解質膜の機能を実質的に劣化させないことをいう。また、本発明に用いられる流動性封止剤は流動性を有するものである。10
「流動性を有する」とは、固体または気体ではないことをいい、充放電等に伴う発電要素の体積変化に柔軟に追従できることをいう。従って、本発明における流動性封止剤には、通常の液体（有機溶媒）の他に、ゾル、ゲル、エマルジョン等の分散系も含まれる。また、本発明における流動性封止剤には、通常、絶縁性に優れた材料が用いられる。

以下、本発明に用いられる流動性封止剤について、電池ケースが開放型である場合と、電池ケースが密閉型である場合とに分けて説明する。

【0028】

(i) 電池ケースが開放型である場合

電池ケースが開放型である場合、上述した図1に示すように、流動性封止剤は大気（空気）と接することになる。そのため、流動性封止剤の疎水性は高いことが好ましい。より具体的には、流動性封止剤が疎水性液体であることが好ましい。空気中の水分が、硫化物系固体電解質膜と接触することを抑制することができるからである。20

【0029】

本発明においては、流動性封止剤に含まれる水分量は少ないことが好ましい。具体的には100ppm以下、中でも50ppm以下、特に30ppm以下であることが好ましい。流動性封止剤に含まれる水分量が多すぎると、硫化物系固体電解質膜の劣化が進みやすいからである。

【0030】

流動性封止剤の水（水蒸気）に対する溶解度としては、例えば、25℃、1atmの条件下で、例えば1%（w/w）以下、中でも0.5%（w/w）以下、特に0.1%（w/w）以下であることが好ましい。また、一般的に、対象物の疎水性を表す指標として、n-オクタノールおよび水の混合溶媒に対する、流動性封止剤の分配係数を用いて評価する方法がある。本発明においては、流動性封止剤の $\text{Log } P_{ow}$ が、例えば0以上、中でも1以上、特に2以上であることが好ましい。30

【0031】

上記疎水性液体としては、例えば鎖式飽和炭化水素、環式飽和炭化水素、無極性液体等を挙げることができる。

【0032】

上記鎖式飽和炭化水素は、流動性を有するものであれば、直鎖構造を有するものであっても良く、分岐構造を有するものであっても良い。さらに、流動性封止剤は、流動性を有するものであれば、鎖式飽和炭化水素の単体であっても良く、複数の鎖式飽和炭化水素の混合物であっても良い。40

【0033】

鎖式飽和炭化水素の単体としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカンおよびドデカン等を挙げることができる。一方、複数の鎖式飽和炭化水素の混合物としては、例えば流動パラフィン等を挙げることができる。なお、流動パラフィンとは、一般的に、炭素数20以上の鎖式飽和炭化水素の混合物であり、かつ、常温で液体であるものの総称をいう。本発明においては、疎水性液体が流動パラフィンであることが好ましい。

【0034】

また、上記環式飽和炭化水素としては、具体的にはシクロアルカンを挙げることができる。シクロアルカンとしては、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、およびシクロオクタン等を挙げることができる。

また、上記無極性液体としては、例えばベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフランおよび塩化メチル等を挙げることができる。

なお、本発明においては、ゾル、ゲル、エマルジョン等の分散系の流動性封止剤を使用することもできる。

【0035】

(ii) 電池ケースが密閉型である場合

電池ケースが密閉型である場合、上述した図2に示すように、流動性封止剤は基本的には大気（空気）と接しない。そのため、流動性封止剤の種類は、硫化物系固体電解質膜と反応しない性質を有するものであれば特に限定されるものではない。中でも、本発明においては、流動性封止剤の疎水性が高いことが好ましく、より具体的には、流動性封止剤が疎水性液体であることが好ましい。例えば正極層等に空気が残存している場合であっても、容易に除去することができ、水分が硫化物系固体電解質膜と接触することを抑制することができるからである。なお、疎水性液体の種類等については、上述した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0036】

(2) 発電要素

次に、本発明に用いられる発電要素について説明する。本発明に用いられる発電要素は、正極層、硫化物系固体電解質膜および負極層がこの順に積層されたものである。さらに通常は、正極層および負極層の集電を行う正極集電体および負極集電体が配置される。

【0037】

なお、本発明の固体型電池は、上述した流動性封止剤を用いることに大きな特徴を有するものである。そのため、固体型電池におけるイオン伝導体の種類は、特に限定されるものではないが、中でもLiイオンであることが好ましい。すなわち、本発明の固体型電池は、全固体型リチウム電池であることが好ましい。エネルギー密度が高い電池とすることができるからである。また、本発明の固体型電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。例えば車載用電池として有用だからである。以下、発電要素の材料等について、リチウム電池の場合を中心にして説明する。

【0038】

本発明に用いられる硫化物系固体電解質膜としては、硫黄成分を含有し、イオン伝導性を有し、かつ、空気中の水分と反応して硫化水素を発生させるものであれば特に限定されるものではない。硫化物系固体電解質膜の材料としては、具体的には、Li、S、および第三成分Aを有するものを挙げることができる。第三成分Aとしては、例えばP、Ge、B、Si、I、Al、GaおよびAsからなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。硫化物系固体電解質膜としては、具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiGe}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等を挙げることができ、中でも $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ が好ましい。イオン伝導度が高い固体電解質膜を得ることができるからである。

【0039】

硫化物系固体電解質の製造方法としては、例えば、Li、S、および第三成分Aを含んだ原料に対して、遊星型ボールミルでガラス化させる方法、または熔融急冷でガラス化させる方法等を挙げることができる。なお、硫化物系固体電解質の製造の際に、性能向上を目的として、熱処理を行っても良い。また、硫化物系固体電解質を成膜する方法としては、例えば、硫化物系固体電解質を一軸圧縮成形によりペレット化する方法等を挙げることができる。硫化物系固体電解質膜の膜厚としては、特に限定されるものではないが、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であり、中でも $0.1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0040】

本発明に用いられる正極層は、一般的な固体型電池に用いられる正極層と同様のものを用いることができる。上記正極層は、少なくとも正極活物質を有する。上記正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等を挙げることができ、中でも LiCoO_2 が好ましい。また、上記正極層は、導電性を向上させるために、導電化材を含有していても良い。上記導電化材としては、例えばアセチレンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。

【0041】

上記正極層の膜厚としては、特に限定されるものではないが、通常 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内である。また、上記正極層の形成方法としては、例えば、上記の正極活物質等の粉体を圧縮成形する方法等を挙げることができる。また、上記正極層は、通常、正極層の集電を行う正極集電体を有する。上記正極集電体の材料としては、例えばSUS等を挙げることができ、上記正極集電体の形状としては、例えば箔状およびメッシュ状等を挙げることができる。

10

【0042】

本発明に用いられる負極層は、一般的な固体型電池に用いられる負極層と同様のものを用いることができる。上記負極層は、少なくとも負極活物質を有する。上記負極活物質としては、例えば金属系活物質およびカーボン系活物質を挙げることができる。上記金属系活物質としては、例えばIn、Al、Si、Sn等を挙げることができ、中でもInが好ましい。また、上記金属系活物質は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の無機酸化物系活物質であっても良い。一方、上記カーボン系活物質としては、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、ソフトカーボン等を挙げることができる。

20

【0043】

また、本発明に用いられる負極層は、金属系活物質の金属膜であっても良く、金属系活物質またはカーボン系活物質の粉体を圧縮成形したものであっても良い。金属系活物質の金属膜としては、具体的には、上記金属系活物質の金属箔、めっき箔、蒸着箔等を挙げることができ、中でも金属系活物質の金属箔が好ましい。また、例えば、金属系活物質の粉体を圧縮成形して負極層を形成する場合は、導電性を向上させるために、導電化材を添加しても良い。上記導電化材としては、例えばアセチレンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。

30

【0044】

上記負極層の膜厚としては、特に限定されるものではないが、通常 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内である。また、上記負極層は、通常、負極層の集電を行う負極集電体を有する。上記負極集電体の材料としては、例えばSUS等を挙げることができ、上記負極集電体の形状としては、例えば箔状およびメッシュ状等を挙げることができる。

【0045】

(3) 電池ケース

次に、本発明に用いられる電池ケースについて説明する。本発明に用いられる電池ケースは、発電要素および流動性封止剤を収納するものである。本発明に用いられる電池ケースは、大気と流動性封止剤とが接触可能な開放型電池ケースであっても良く、接触不可能な密閉型電池ケースであっても良い。

40

【0046】

上記電池ケースとしては、発電要素および流動性封止剤を収納することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ラミネートパック用の電池ケース、コインセル用の電池ケース、通気孔を有する空気電池用の電池ケース等を挙げることができる。電池ケースの材料等については、一般的な電池ケースに用いられる材料と同様である。

【0047】

(4) その他の部材

50

本発明の固体型電池は、上述した部材の他に、通常、集電体に接続された取り出し電極を有する。取り出し電極の形状は、例えば箔状およびリード状等を挙げることができる。また、後述するように、本発明の固体型電池は、中間集電体、攪拌手段、温度調整手段、ガイド手段等を有していても良い。

【0048】

2. 固体型電池の構成について

次に、本発明の固体型電池の構成について説明する。本発明においては、電池ケースの内部に発電要素を配置し、発電要素が浸漬するように、流動性封止剤で封止を行う。これにより、硫化物系固体電解質膜が大気中の空気等と接触することを防止することができる。

10

【0049】

本発明においては、上記発電要素が、中間集電体を介して複数積層されていることが好ましい。より実用的な固体型電池とすることができるからである。具体的には、図3に示すように、正極層1、硫化物系固体電解質膜2および負極層3がこの順に積層された発電要素が、中間集電体4cを介して複数積層されているバイポーラ構造の固体型電池を挙げることができる。この場合、積層される発電要素の数は、例えば1個以上が好ましく、中でも2個以上がより好ましく、10個以上がさらに好ましく、50個以上が特に好ましい。一方、積層される発電要素の数は、通常100個以下である。

【0050】

本発明においては、電池ケースが、開放型電池ケースであることが好ましい。充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、内部圧力の急激な変化を緩和することができるからである。具体的には、上述した図1に示すように、通気孔を有する電池ケース6を備えた固体型電池を挙げることができる。また、開放型電池ケースを用いた固体型電池においては、通気孔の径は小さいことが好ましい。流動性封止剤の揮発を抑制することができるからである。通気孔の径としては、内部圧力の急激な変化を緩和できれば特に限定されるものではない。

20

【0051】

本発明においては、電池ケースが、密閉型電池ケースであることが好ましい。空気中の水分が、電池内部に浸入することを防止できるからである。さらに、流動性封止剤の揮発も防止することができる。具体的には、上述した図2に示すように、密閉型の電池ケース6を備えた固体型電池を挙げることができる。また、密閉型電池ケースを用いた固体型電池は、内部圧力調整手段をさらに有していることが好ましい。充放電等に伴う発電要素の体積変化が生じた場合であっても、内部圧力の急激な変化を緩和することができるからである。

30

【0052】

内部圧力調整手段としては、具体的には、図4(a)に示すように、仕切り板11およびバネ12を用いる手段を挙げることができる。例えば発電要素が膨張する際には、仕切り板11が流動性封止剤7により押され、バネ12が縮むことにより、内部圧力の急激な増加が緩和される。一方、発電要素が収縮する際には、バネ12が伸び、仕切り板11が流動性封止剤7を押すことにより、内部圧力の急激な低下が緩和される。一方、図4(b)に示すように、密閉型の電池ケース6の内部に、水分を含まない不活性ガス13を封入して、不活性ガス13を介して内部圧力の調整を行っても良い。この場合、流動性封止剤が内部圧力調整手段と接触しないので、流動性封止剤の汚染を防止できるという利点を有する。また、別の内部圧力調整手段としては、例えば、仕切り板およびバネの代わりに樹脂製の風船等を設ける手段、および電池ケース自体に伸縮性のある材料を用いる手段を挙げることができる。

40

【0053】

本発明の固体型電池は、流動性封止剤を攪拌する攪拌手段を有することが好ましい。例えば流動性封止剤を介して発電要素の加熱または冷却を行う際に、容易に温度の均一化を図ることができるからである。従来の封止剤は、流動性を有しない固体の樹脂等が用いら

50

れていたため、封止剤を介して発電要素の加熱または冷却を行っても、温度にムラが生じるという問題があった。これに対して、本発明においては、流動性封止剤を攪拌することにより、均一に発電要素の温度を調整することができ、発電効率を向上させることができる。

【0054】

上記攪拌手段としては、流動性封止剤を攪拌できる手段であれば特に限定されるものではないが、例えば、流動性封止剤を、電池ケースに連結された外部経路を通じて循環させる手段等を挙げることができる。具体的には、図5に示すように、流動性封止剤7を電池ケース6に連結された外部経路13を介して循環させる手段を挙げることができる。本発明においては、外部経路13に、流動性封止剤を循環させる液循環手段（例えばモーター等）が配置されていても良い。また、図5に示される固体型電池においては、電池ケース6の内部の流動性封止剤7は発電要素により加熱されて上昇し、逆に、外部経路13の内部の流動性封止剤7は自然冷却により下降する。そのため、特に液循環手段を設けなくても、比重の差を利用して緩やかに流動性封止剤を循環させることは可能である。また、上記攪拌手段の別の例としては、電池ケースの内部に、スクリュウ等を設置する手段を挙げることができる。

10

【0055】

本発明の固体型電池は、流動性封止剤を加熱または冷却する温度調整手段を有することが好ましい。流動性封止剤を介して発電要素の温度調整を行うことにより、最適な温度条件で充放電等ができ、発電効率を向上させることができるからである。また、流動性封止剤は発電要素に直接接触しているため、効率良く発電要素の温度調整を行うことができるという利点を有する。流動性封止剤を加熱・冷却する方法としては、例えば、電池ケースを介して流動性封止剤を加熱・冷却する方法、電池ケースの内部に温度調整用の管を設置し、そこに熱媒・冷媒を通して流動性封止剤を加熱・冷却する方法、および、上述した外部経路を通じて流動性封止剤を加熱・冷却する方法等を挙げることができる。なお、車載用の固体型電池の場合は、例えばラジエータを介して流動性封止剤を冷却しても良い。特に、本発明の固体型電池は、温度調整手段と、上述した攪拌手段とを有していることが好ましい。流動性を有する封止剤を用いた利点を十分に活かすことができるからである。

20

【0056】

本発明においては、発電要素が、電池ケースの底面側に、気泡を逃すガイド手段を有することが好ましい。ガイド手段を設けることにより、発電要素を流動性封止剤に浸漬させる際に、電池ケースの底面付近で気泡が残留することを抑制することができるからである。具体的には、図6に示すように、発電要素5が、電池ケース6の底面側に取り出し電極8bを介して、ガイド手段14を有するもの等を挙げることができる。これにより、気泡15が電池ケース6の底面付近で気泡が残留することを抑制することができる。上記ガイド手段形状としては、例えば、逆三角形等を挙げることができる。また、集電体や取り出し電極の表面に溝を形成し、ガイド手段としても良い。

30

【0057】

本発明においては、電池ケースが、一部に取り出し電極を組み込んだものであっても良い。流動性封止剤の漏洩を防止できるからである。具体的には、図7に示すように、電池ケース6が、一部に取り出し電極8a、8bを組み込んだもの等を挙げることができる。上述した図2に示すような固体型電池では、取り出し電極8a、8bが電池ケース6を貫通するように配置されるため、貫通部を樹脂等で封止したとしても、樹脂等の劣化により、貫通部から流動性封止剤が漏洩する可能性がある。これに対して、図7に示すような固体型電池では、貫通部の封止が不要になるため、流動性封止剤の漏洩を確実に防止することができる。

40

【0058】

本発明の固体型電池は、流動性封止剤の水分量を低下させる脱水手段を有していても良い。脱水手段を設けることにより、硫化物系固体電解質膜の劣化をさらに防止することができる。脱水手段としては、例えば、電池ケースの内部に、脱水剤を配置する方法等を挙

50

げることができる。脱水剤としては、吸水性を有し、流動性封止剤に悪影響を与えないものであれば特に限定されるものではなく、一般的な脱水剤を用いることができる。具体的には、シリカゲルおよびモルキュラーシーブ等を挙げることができる。

【0059】

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】

【0060】

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。

10

〔実施例1〕

不活性ガス雰囲気中で、発電要素を作製した。まず、正極活物質として LiCoO_2 、負極活物質として In 箔（厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を用意した。次に、 Li_2S （日本化学工業製）および P_2S_5 （アルドリッチ製）を遊星型ボールミルで粉碎混合することにより、硫化物系固体電解質としての $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を形成した。次に、プレス機を用意し、負極活物質（ In 箔）を置き 0.6 t/cm^2 でプレスし、その上に硫化物系固体電解質（ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ）を添加し 1.2 t/cm^2 でプレスし、その上に正極活物質（ LiCoO_2 ）を添加し 5 t/cm^2 でプレスし、負極層／硫化物系固体電解質膜／正極層の積層体を得た。さらに、この積層体の両面を、集電体（ SUS 、厚さ 10 mm ）で挟持し、発電要素を得た。

20

【0061】

次に、不活性ガス雰囲気中で、 2 L のデシケーターに 600 mL の流動パラフィンを入れ、上記の発電要素を完全に浸漬させた後、デシケーターのコックを開き、デシケーター内を大気雰囲気に置換し、コックを閉じた。このようにして、固体型電池を得た。

【0062】

〔比較例1〕

流動パラフィンを用いなかった以外は、実施例1と同様にして固体型電池を得た。

【0063】

〔評価〕

（1）硫化水素濃度の時間依存性

30

実施例1および比較例1で得られた固体型電池について、デシケーターのコックを閉じた状態で放置し、デシケーター内の硫化水素濃度の時間依存性を評価した。硫化水素濃度の測定には、ガスバスターライト（ GBL-HS 、アズワン社製）を用い、デシケーター内を大気雰囲気に置換した時から、 10 分後、 1 日後、 2 日後、 10 日後に測定を行った。その結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

	10 min	1 day	2 days	10 days
実施例1	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
比較例1	19 ppm	31 ppm	63 ppm	—

40

【0065】

表1から明らかなように、実施例1の固体型電池では、 10 日経過した後であっても、硫化水素は全く確認されなかった。一方、比較例1の固体型電池では、デシケーター内を大気雰囲気に置換した直後から、硫化水素の発生が確認された。

【0066】

（2）内部抵抗の変化

実施例1および比較例1で得られた固体型電池について、内部抵抗の変化を評価した。内部抵抗には交流インピーダンス法を用い、以下の条件で測定を行った。

50

周波数範囲：10 MHz～0.1 Hz

電圧振幅：5 mV

装置：Sollatron社製、1260型インピーダンスアナライザー

なお、ここでは、デシケーター内を大気雰囲気中に置換する前の段階での抵抗（初期抵抗）と、置換から2日経過した後の段階での抵抗（大気暴露2日後の抵抗）とを測定した。その結果を図8および表2に示す。

【0067】

【表2】

	初期抵抗(Ω)	大気暴露2日後の抵抗(Ω)
実施例1	119	119
比較例1	130	281

10

【0068】

表2から明らかなように、実施例1の固体型電池では、初期抵抗と、大気暴露2日後の抵抗とは変わらず、経時的な劣化は確認されなかった。一方、比較例1の固体型電池では、内部抵抗が大幅に増加した。これは、空気中の水分により、硫化物系固体電解質膜の劣化が生じたためであると考えられる。

【0069】

20

(3) 充放電容量の測定

実施例1で得られた固体型電池の充放電容量を測定した。充放電の条件を以下に示す。

電流密度：127 μA/cm²

充放電の切替条件

(1) 充電：3.59 Vにて充電終了

(2) 放電：2 Vにて放電終了

その結果を図9に示す。図9に示されているように、実施例1で得られた固体型電池は、LiCoO₂に対して、100 mAh/gの以上の充放電容量を有することが確認された。

このことから、発電要素を流動性封止剤（流動パラフィン）に浸漬した状態であっても、二次電池として機能することが確認された。

30

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の固体型電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の固体型電池の他の例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の固体型電池の他の例を示す概略断面図である。

【図4】本発明における内部圧力調整手段を説明する説明図である。

【図5】本発明における外部経路を説明する説明図である。

【図6】本発明におけるガイド手段を説明する説明図である。

【図7】本発明に用いられる電池ケースを説明する説明図である。

40

【図8】実施例1および比較例1の交流インピーダンス測定の結果である。

【図9】実施例1の充放電容量測定の結果である。

【符号の説明】

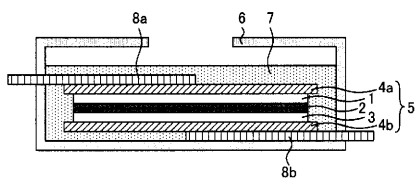
【0071】

- 1 … 正極層
- 2 … 硫化物系固体電解質膜
- 3 … 負極層
- 4 … 集電体
- 5 … 発電要素
- 6 … 電池ケース

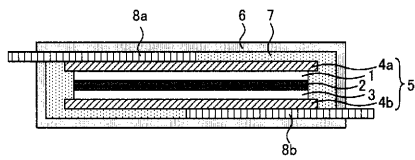
50

- 7 … 流動性封止剤
8 … 取り出し電極

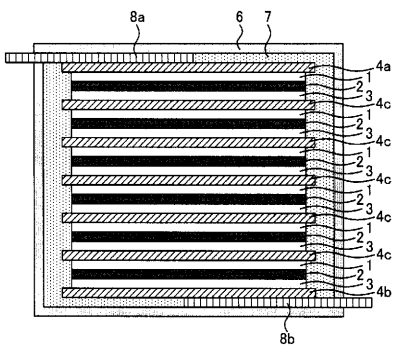
【図 1】



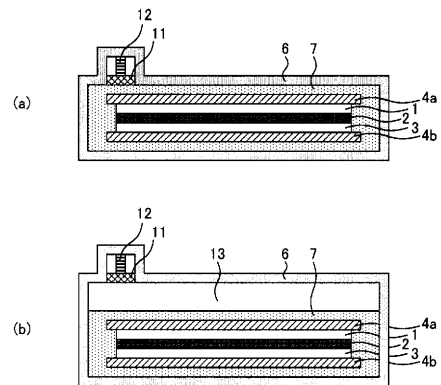
【図 2】



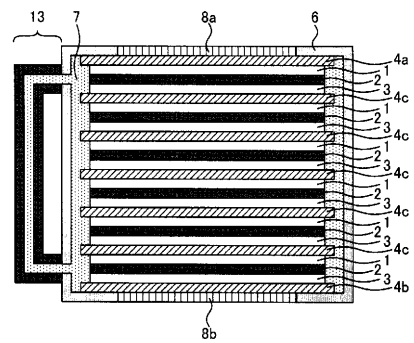
【図 3】



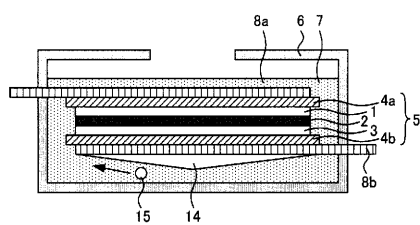
【図 4】



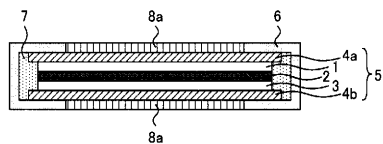
【図 5】



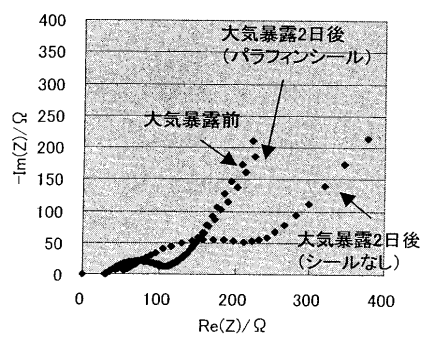
【図 6】



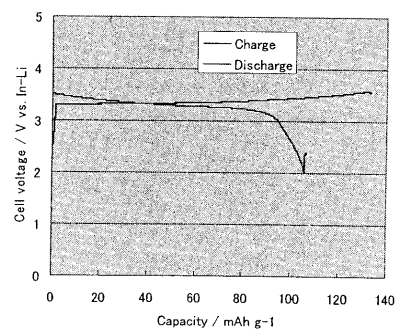
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/12 (2006.01) H 0 1 M 2/12 Z

(72)発明者 小谷 幸成
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開平06-275247 (JP, A)
特開2007-080733 (JP, A)
特開2000-100473 (JP, A)
特開2005-005163 (JP, A)
特開2003-346924 (JP, A)
特開2000-260411 (JP, A)
特開2006-351326 (JP, A)
特開2003-092092 (JP, A)
特開平11-339800 (JP, A)
特開平08-138635 (JP, A)
特開2000-100471 (JP, A)
特開2005-019134 (JP, A)
特開2005-302698 (JP, A)
特開平09-326264 (JP, A)
特表2001-506055 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 2/00-2/08, 6/00-6/22, 10/05-10/0587, 10/36-10/39, 10/50-10/54